(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0105944
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 2/04* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/222 (2013.01)
C08F 2/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0188443
(22) 출원일자 2022년12월29일
심사청구일자 2022년12월29일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조계용
부산 남구 용소로 45
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 6 항

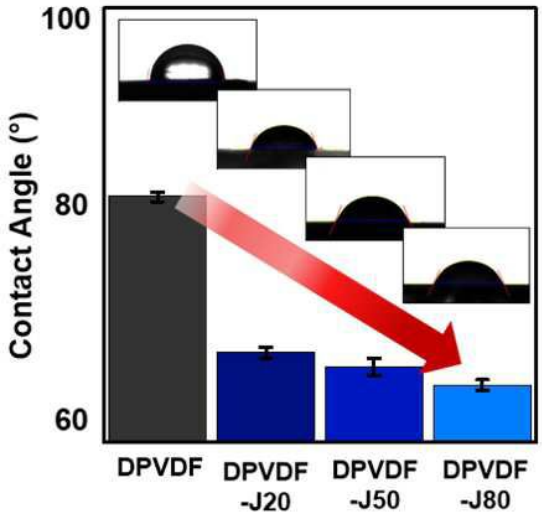
(54) 발명의 명칭 **친수성이 향상된, 개질된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 친수성이 향상된, 개질된 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 계 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 소수성의 PVDF 계 고분자에 친수성기를 부여하여 종래의 불소계 고분자의 물성을 유지하면서 친수성을 가질 수 있는 신규한 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

상기 공중합체는 간단한 조건에서 합성이 가능하며, 불소계 고분자의 물성적 특성을 유지하면서 친수성이 부여되어 다양한 분야에 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C08F 8/00 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179557
과제번호 20010846
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 바이러스 제거용 나노여과급 바이오 여과모듈 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 (주)에코니티
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711156125
과제번호 2020M3H4A3106354
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 반도체/전자산업 유해물질 제거용 반응형 나노복합필터 소재 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

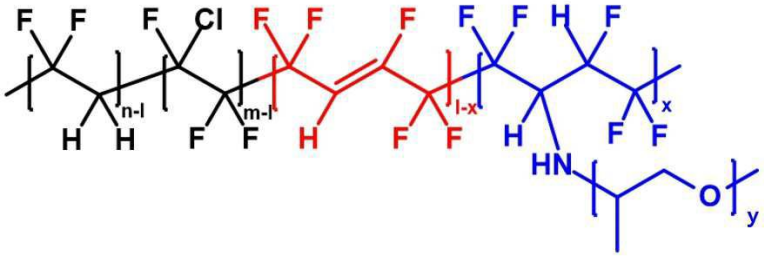
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 공중합체:

<화학식 1>



상기 식에서,

m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택되고,

l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택되며,

x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택되고,

y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서 선택됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체는,

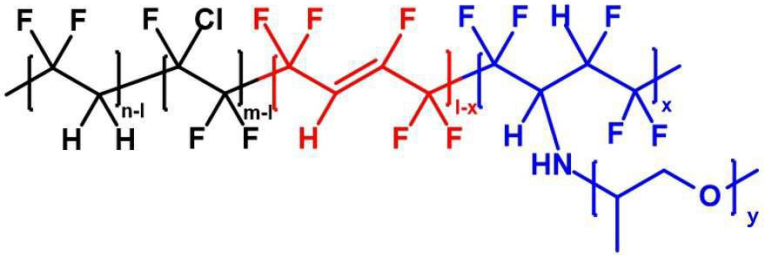
폴리비닐리덴 플루오라이드 계 고분자의 물성을 유지하면서, 친수성이 향상된 것을 특징으로 하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체.

청구항 3

폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 탈염화수소화하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Double-bond contained Polyvinylidene fluoride, DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계; 및

상기 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 친수성 단분자, 올리고머 또는 고분자에서 선택되는 하나 이상의 유기체로 개질하는 단계;를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 공중합체의 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서,

m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택되고,

l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택되며,

x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택되고,

y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서 선택됨.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 DPVDF계 고분자를 합성하는 단계는,

디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF)를 용매로, 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)을 촉매로 하여, 10 내지 120℃의 온도에서 10분 내지 240시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 합성된 DPVDF계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계는,

상기 합성된 DPVDF계 고분자의 이중 결합과 상기 유기체가 1 : (0.1 내지 100)의 몰 비로 첨가되어 마이클 첨가 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 합성된 DPVDF계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계는,

10 내지 120℃의 반응 온도로 질소 또는 아르곤의 비활성기체로 충진된 상태에서 10분 내지 240시간 동안 교반하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 친수성이 향상된, 개질된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소수성의 PVDF 계 고분자에 친수성기를 부여하여 종래의 불소계 고분자의 물성을 유지하면서 친수성을 확보할 수 있는 신규 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전 세계적으로 급속한 도시화, 인구 증가 및 기후 변화에 따른 물의 수요와 공급의 불균형으로 인해 물 산업의 경제, 사회, 환경적 중요성은 더욱 증가하고 있다. 이러한 물 산업은 크게 해당 분야에 따라 사용되는 분리막의 종류가 상이하다. 주로 물리적, 화학적 안정성이 매우 우수한 고분자 소재가 사용되고 있으나, 이들 고분자들의 소수성인 성질 때문에 친수성을 부여하는 다양한 방법들이 연구되고 있다.

[0004] 불소계 고분자는 여러 환경에서도 구조가 쉽게 변하지 않아 내약품성 및 우수한 특성으로 차세대 핵심 소재로 주목받고 있으나, 구조를 바꾸기 어려운 점은 다양하게 사용될 수 있는 범용성을 저해하는 요인으로 작용한다.

[0005] 그 중, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 막은 열적, 화학적 안정성과 기계적 물성이 우수하여 하수, 폐수 및 정수 처리에 사용되는 정밀여과 (microfiltration)와 한외여과 (ultrafiltration)용 분리막으로서 산업적으로 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, 본질적으로 PVDF는 소수성이 강해 수투과도 (water permeability)가 매우 낮고, 유기물과 콜로이드성 물질의 처리 시 막 오염 (membrane fouling)이 쉽게 발생하여 막 세정주기가 빨라지며, 더불어 막 수명이 짧아져 빈번한 막모듈 교체로 운전비용의 상승을 초래하는 문제점을 가진다.

[0006] 이러한 이유로 PVDF 고분자에 친수성 첨가제를 도입하여 막의 친수화와 유연성을 향상시키는 방법을 사용하고 있으나, 이러한 방법은 첨가제가 누출되거나, 또는 PVDF와 첨가제의 혼화성 (miscibility)이 낮아 분산이 잘 이루어지지 않아 기대한 만큼의 친수성 및 내오염성 향상에 이르지 않으며, 이와 더불어 기계적 물성을 크게 떨어뜨리는 원인이 되기도 한다.

[0007] 이에, 보다 효과적으로 소수성 불소계 고분자의 친수성을 향상시킬 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

[0008]

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2014-0008115호 (2014년01월21일 공개)

발명의 내용

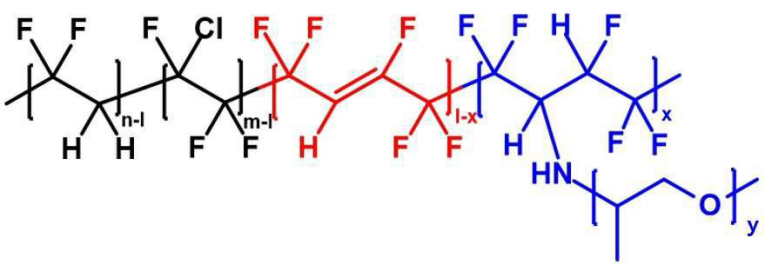
해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 친수성이 향상된 불소계 고분자 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체를 제공한다:

[0013] <화학식 1>



[0014]

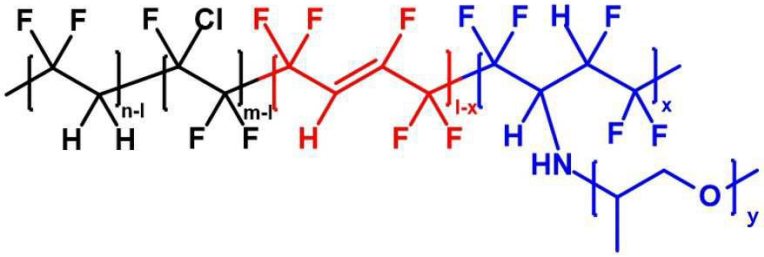
[0015] 상기 식에서, m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있고, l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있으며, x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있고, y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서

선택될 수 있다.

[0016] 상기 공중합체는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자의 물성을 유지하면서, 친수성이 향상된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 탈염화수소화하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Double-bond contained Polyvinylidene fluoride, DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계; 및 상기 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 친수성 단분자, 올리고머 또는 고분자에서 선택되는 하나 이상의 유기체로 개질하는 단계;를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 제조방법을 제공한다:

[0018] <화학식 1>



[0019]

[0020] 상기 식에서, m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있고, l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있으며, x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있고, y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서 선택될 수 있다.

[0021] 상기 DPVDF계 고분자를 합성하는 단계는, 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF)를 용매로, 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)을 촉매로 하여, 10 내지 120℃의 온도에서 10분 내지 240시간 동안 수행될 수 있다.

[0022] 상기 합성된 DPVDF계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계는, 상기 합성된 DPVDF계 고분자의 이중 결합과 상기 유기체가 1 : (0.1 내지 100)의 몰 비로 첨가되어 마이클 첨가 반응이 수행될 수 있다.

[0023] 상기 합성된 DPVDF계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계는, 10 내지 120℃의 반응 온도로 질소 또는 아르곤의 비활성기체로 충진된 상태에서 10분 내지 240시간 동안 교반하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 기존 PVDF와 달리, 비닐기로 이루어진 고분자에 친수성 기능기를 부여한 것으로, 간단한 조건에서 합성이 가능하며, 안정적으로 고분자의 개질이 가능하다.

[0026] 본 발명에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 불소계 고분자를 기반으로 친수성기를 함유함으로써 PVDF 고유의 물성적 특성을 가지면서 친수성이 부여되어 별도의 친수성 첨가제를 필요로 하지 않는다.

[0027] 더불어, 본 발명에 따른 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 조절 가능한 친수성을 기반으로 기존 PVDF가 가지고 있던 범용성을 효과적으로 발휘할 수 있으며, 나아가 수처리용 분리막, 배터리 막 등에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석 결과이다.

도 2는 상기 PVDF의 NMR 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제프아민 개질된 DPVDF (DPVDF-J) 공중합체의 NMR 분석 결과이다.

도 4는 상기 DPVDF-J의 FT-IR 분석 결과이다.

도 5는 상기 DPVDF-J의 접촉각 분석 결과이다.

도 6은 상기 DPVDF-J의 용해도 분석 결과이다.

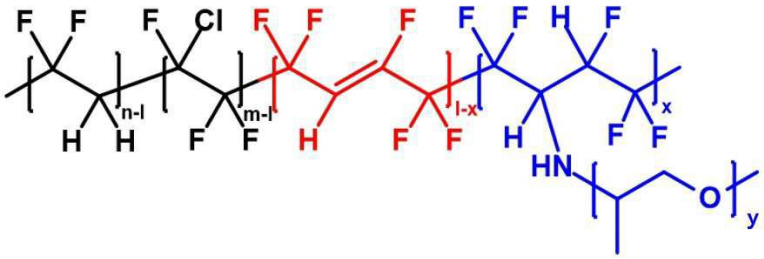
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0032] 본 발명자는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 기반으로 비닐기를 도입한 고분자를 합성한 후, 간단한 방법으로 친수성기를 공중합시켜 제조하였고, 이에 따라 제조된 공중합체가 향상된 친수성을 가짐을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0034] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 공중합체를 제공한다:

[0035] <화학식 1>



[0036]

[0037] 상기 식에서, m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있고, l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있으며, x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있고, y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서 선택될 수 있다.

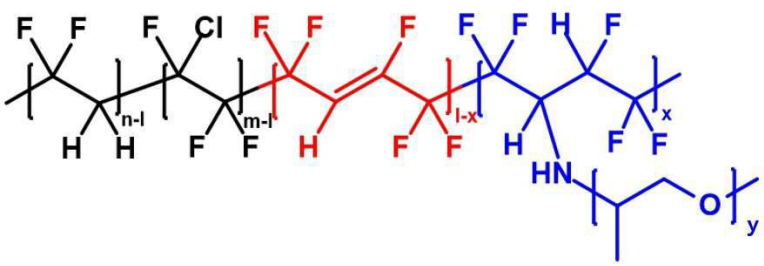
[0038] 상기 공중합체는, 불소계 고분자인 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자의 물성, 예를 들어 우수한 내열성, 내화학성, 기계적 특성 등을 유지하면서, 친수성이 향상된 것일 수 있다.

[0039] 상기 공중합체는, 친수기의 함량 조절에 따라 수용성일 수 있다. 보다 구체적으로는, x가 100 이상일 때 수용일 수 있으나, 친수성 기능기의 형태 및 종류에 따라 달라질 수 있어, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 반면, 상기 공중합체는 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF), 아세톤, 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 메틸에틸케톤 (methylethylketone, MEK) 또는 N-메틸피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에서 우수한 용해도를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명은 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 탈염화수소화하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Double-bond contained Polyvinylidene fluoride, DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계; 및 상기 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 친수성 단분자, 올리고머 또는 고분자에서 선택되는 하나 이상의 유기체로 개질하는 단계;를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 공중합체의 제조방법을 제공한다:

[0043] <화학식 1>



[0044]

[0045] 상기 식에서, m 과 n은 각각 1 내지 10,000 범위의 정수에서 선택될 수 있고, l은 m과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있으며, x는 l과 같거나 작은 값의 정수에서 선택될 수 있고, y는 1 내지 1,000 범위의 정수에서 선택될 수 있다.

[0046] 상기 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 합성하는 단계는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 탈염화수소화함으로써 수행될 수 있다.

[0047] 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 이의 공중합체를 포함할 수 있고, 바람직하게는 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE)을 포함하는 공중합체일 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌 [poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-CTFE)] 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 상기 DPVDF계 고분자를 합성하는 단계는, 디메틸포름아미드 (DMF), 테트라하이드로퓨란 (THF), 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP)에서 선택된 하나 이상의 용매로, 아민기(amine group)를 포함하는 유기 촉매, 바람직하게는 3차 아민기를 포함하는 유기 촉매, 예를 들어 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)을 촉매로 하여, 10 내지 120℃의 온도, 보다 바람직하게는 40 내지 60℃의 온도에서 10분 내지 240시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 이중 결합, 즉 비닐기를 포함하는 물질을 합성함으로써, 가교 및 추가적인 개질을 가능하게 하여, 이후 친수성기의 도입이 유리하다.

[0051] 상기 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 친수성 단분자, 올리고머 또는 고분자에서 선택되는 하나 이상의 유기체로 개질하는 단계는, 상기 DPVDF 및 아민을 포함하는 친수성 유기체를 첨가하여 마이클 첨가 반응 (Michael addition reaction)이 진행됨으로써 수행될 수 있다.

[0052] 상기 합성된 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계에서 사용하는 상기 고분자는 아민기(amine group, $-NH_2$)로 끝나는 친수성 단분자, 올리고머 또는 고분자 중에서 선택될 수 있고, 상기 친수성 유기체는 아민기(amine group, -NH 또는 $-NH_2$)를 포함하고 추가적으로 친수성 기능기인 하이드록실기 (-OH), 엑시드기 (-COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$) 등을 포함하는 모든 단분자를 포함하고, 올리고머 또는 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등이 바람직하나 이에 제한되지 않으며, 이온성 고분자를 포함할 수 있으며, 보다 상세하게는 양이온성 고분자로는 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(PDMAEMA), 폴리다이에틸아미노에틸메타아크릴레이트(PDEAEMA) 또는 폴리데틸피롤리딘메타아그릴레이트(PEP) 등이 있으며, 음이온성 고분자로는 폴리(아크릴산)(PAA), 폴리(설포네이트스티렌)(SPS), 폴리(메타크릴산)(PMA) 또는 폴리(타이오펜아세트산)(PTAA) 등이 있으며, 상기의 양이온성 또는 음이온성 고분자에 음이온성 또는 양이온성 작용기를 도입한 양쪽성 이온 고분자 또한 사용할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용된 제프아민 (Jeffamine) 또한 불소계 고분자에 친수성을 부여할 수 있는 친수성기로 작용할 수 있다.

[0054] 상기 합성된 DPVDF계 고분자의 이중 결합과 상기 유기체는 1 : (0.1 내지 100)의 몰 비로, 바람직하게는 1 : (0.1 내지 2)의 몰 비로 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 상기 합성된 DPVDF계 고분자를 상기 유기체로 개질하는 단계는, 10 내지 120℃의 반응 온도로 질소 또는 아르곤의 비활성기체로 충진된 상태에서 10분 내지 240시간 동안 교반하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

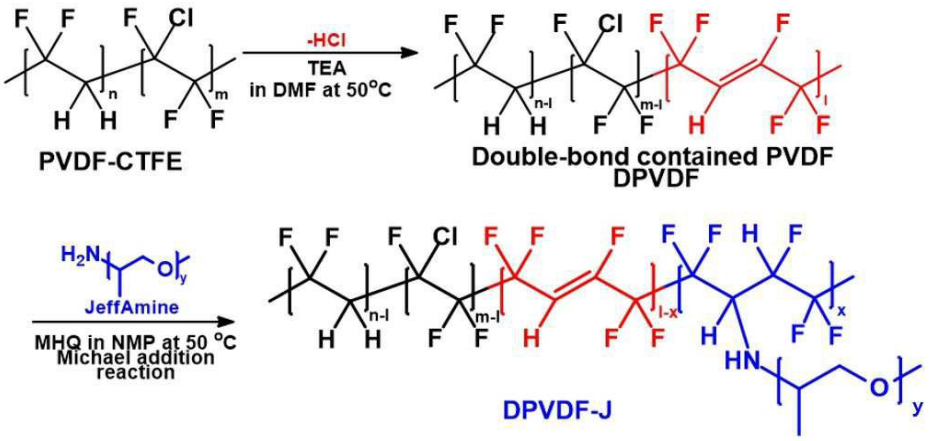
[0057] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0059] **<실시예 1> 친수성의 DPVDF-J 공중합체 제조**

[0060] 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 먼저, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)계 고분자를 탈염화수소화하여 이

중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Double-bond contained Polyvinylidene fluoride, DPVDF)계 고분자를 합성하였고, 이를 제프아민으로 개질함으로써 친수성의 DPVDF-J 공중합체를 제조하였다.

[0061] <반응식 1>



[0062]

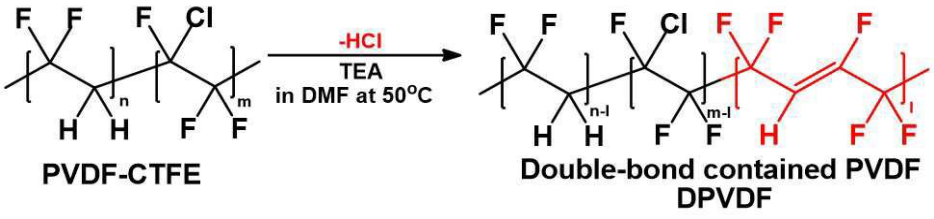
[0063] 보다 상세하게는, 아래와 같다.

[0065] **1-1. DPVDF 합성**

[0066] 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌 [poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), P(VDF-CTFE)](Solef 32008/1001)을 탈염화수소화하여 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)를 합성하였다.

[0067] 상기 P(VDF-CTFE)는 분자량 (M_w)이 405,000 이고, 비닐리덴 플루오라이드 (VDF) : 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE)이 86 (mol %) : 14 (mol %) 비로 조성되며, 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF)를 용매로, 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)을 촉매로 하여, 50℃의 반응 온도에서 4일 동안 반응시켰다.

[0068] <반응식 2>



[0069]

[0071] 하기 표 1은 DPVDF 합성 조건을 나타낸 것이다.

표 1

[0072]

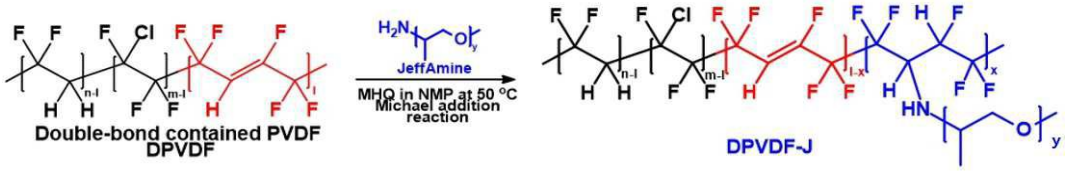
Sample	Reaction Time (h)	Solvent (ml)	Catalyst ([Et_3N]/[PVDF-CTFE])	$M_{w,GPC}$	M_n/M_w	DB per (mole %)	Conversion (%)
PVDF-CTFE	-	-	-	480K	1.99	-	-
DPVDF	96	10	4000	626K	2.29	14.1	96

[0074] **1-2. 마이클 첨가 반응 (Michael addition)으로 제프아민 (Jeffamine) 개질된 DPVDF-J 합성**

[0075] 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 이중 결합을 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (DPVDF)와 N-메틸피롤리

돈 (NMP) 용액을 10/90 (w/w) 중량비로 하여 아르곤 흐름 하에서 고분자가 완전히 용해되도록 4시간 동안 400 rpm의 속도로 교반하였다. 이어서 해당 용액에 제프아민 (Jeffamine)을 [Vinyl group] : [Jeffamine] = 1 : 1의 비율이 되도록 첨가하여 80℃의 아르곤 흐름 하에서 4일 동안 400 rpm 속도로 교반하여 DPVDF-J 공중합체를 형성하였다. 생성된 DPVDF-J 고분자 용액은 증류수 (H_2O)에 침전하여 정제한 후, 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 용해하여 H_2O로 재침전하는 과정을 3번 반복하였다. 이후 24시간 동안 진공상태에서 동결건조시켰다.

[0076] <반응식 3>

[0077] 

[0079] **1-3. Jeffamine 조건에 따른 DPVDF-J 합성**

[0080] 하기 표 2와 같은 조건으로 Jeffamine 개질된 DPVDF-J를 합성하였다.

표 2

Sample	PVTD	Solvent	반응 온도	Jeff amine	Vinyl : Amine	반응 시간 (h)	Conversion (%)
DPVDF-20J				0.25g	1 : 0.2		20%
DPVDF-50J	1g	NMP 10ml	80°C	0.67g	1 : 0.5	24	50%
DPVDF-80J				1.25g	1 : 1		80%

[0081] $$* \text{Jeffamine (mass)} = \text{amine (mol)} \times \text{Jeffamine } M_n = \frac{\text{PVDF(mass)} \times \text{Jeffamine Mn(600)} \times 0.3}{\text{Vinyl(Mw)}}$$

[0083] **<실험예 1> DPVDF의 특성 분석**

[0084] 하기 실시예 1-1에 따라 합성된 DPVDF의 특성을 분석하였다.

[0085] 도 1을 참조하면, 겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC)를 이용하여 용출 부피에 따른 수 평균 분자량(M_n), 중량 평균 분자량 (M_w) 및 다분산지수 (poly dispersity index, PDI)를 확인할 수 있다.

[0086] 도 2을 참조하면, ^{1}H-NMR 분석을 통해 비닐 (vinyl) peak의 증가를 확인함으로써, PVDF-CTFE 공중합체가 유효하게 DPVDF로 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0088] **<실험예 2> DPVDF-J 공중합체의 특성 분석**

[0089] 하기 실시예 1-2에 따라 합성된 DPVDF-J의 특성을 분석하였다.

[0090] 도 3을 참조하면, ^{1}H-NMR 분석을 통해 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide, PPO) peak의 증가 및 비닐 (vinyl) peak 감소를 확인함으로써, DPVDF-J 공중합체가 유효하게 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0091] 또한, 도 4를 참조하면, FT-IR 분석을 통해 C-F peak 대비 C-O, C-H, N-H peak의 증가를 확인함으로써, DPVDF-J 공중합체가 유효하게 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0093] 하기 표 3은 DPVDF 합성 전 후 및, Jeffamine 개질에 따른 계산 분자량 ($M_{w,cal}$), 측정된 분자량 ($M_{w,gpc}$), 분자량 분포도 (M_w/M_n) 값을 나타낸 것이다.

표 3

Sample	Weight % of Jeffamin	$M_{w,cal}$	$M_{w,gpc}$	M_w/M_n
PVDF	0	-	540K	2.21
PVDF-CTFE	0	-	480K	1.99
DPVDF	0	-	626K	2.29
DPVDF-J20	11.7	700k	490k	2.10
DPVDF-J50	29.4	840k	300k	2.00
DPVDF-J80	40.0	980k	290k	2.03

[0094]

[0096] **<실험예 3> DPVDF-J 공중합체의 친수성 분석**

[0097] 슬라이드 글라스 위에 10 wt% DMF 용매의 고분자 용액을 건조하여 제조된 필름에 대하여 수접촉각을 통하여 친수성을 분석하였으며, 10회에 걸쳐서 각 고분자 필름의 친수성을 분석하였다.

[0098] 그 결과, 도 5를 참조하면, Jeffamine 개질 후 더 낮은 접촉각을 보여, 친수성이 증가된 것을 확인할 수 있다. 즉, 친수성 고분자로 개질함에 따라서 수 접촉각이 감소하는 것을 확인하였으며, 도입량이 증가함에 따라서 상대적으로 많아진 친수성 고분자로 인해 친수성의 증가를 확인할 수 있다.

[0100] **<실험예 4> DPVDF-J 공중합체의 용해도 분석**

[0101] 하기 표 4는 본 실험예에 따라 여러 가지 용매에서 DPVDF-J 공중합체 (용매 내 3 wt%)의 용해도를 분석한 결과이다. 용해도는 각 고분자를 각 10g의 용액에 0.3g 씩 투입한 후 50℃ 조건하에서 하루 이상을 방치한 후, 해당 용액을 통하여 확인하였다.

표 4

<table>
<tr><th rowspan="2">Sample</th><th colspan="7">Solubility</th></tr>
<tr><th>Water (10.2')</th><th>Methanol (5.1')</th><th>THF (4')</th><th>Acetone (5.1')</th><th>MEK (4.7)</th><th>DMF (6.4')</th><th>Aceto nitrile (0.46)</th></tr>
<tr><td>DPVDF</td><td rowspan="4">Insoluble</td><td>Insoluble</td><td rowspan="4" colspan="3">Soluble</td><td rowspan="4">Partially soluble</td></tr>
<tr><td>DPVDF-J20</td><td rowspan="3">Partially soluble</td></tr>
<tr><td>DPVDF-J50</td></tr>
<tr><td>DPVDF-J80</td></tr>
</table>

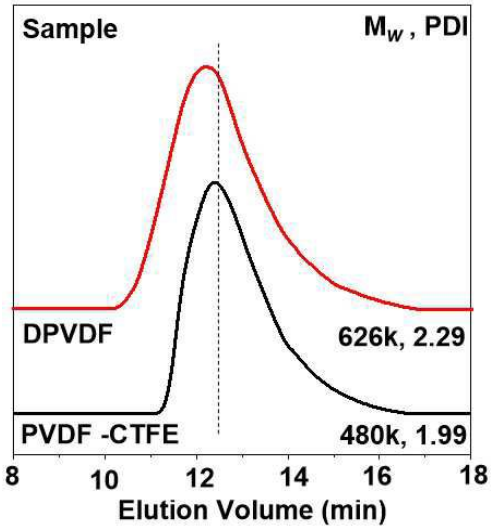
[0102]

[0104] 도 6 및 상기 표 4를 참조하면, 물에 대해서는 전혀 용해되지 않는 반면, THF, 아세톤, DMF, MEK, NMP 에서는 우수한 용해도를 나타내었다. 친수성 고분자를 통한 개질 이후에는 높아진 친수성을 기반으로 메탄올(methanol)을 포함하는 알콜성 용매에도 높은 팽윤 현상 및 부분적으로 녹는 현상을 확인하였다.

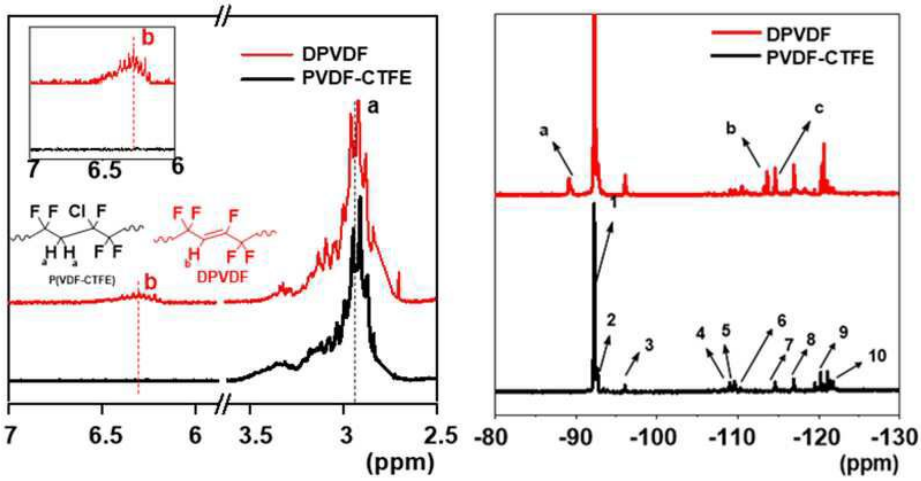
[0106] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

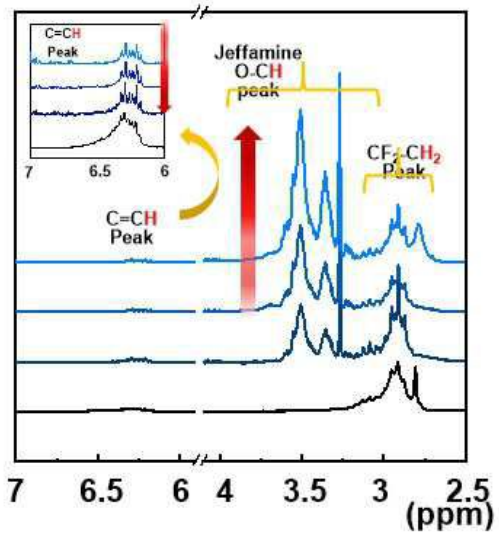
도면1



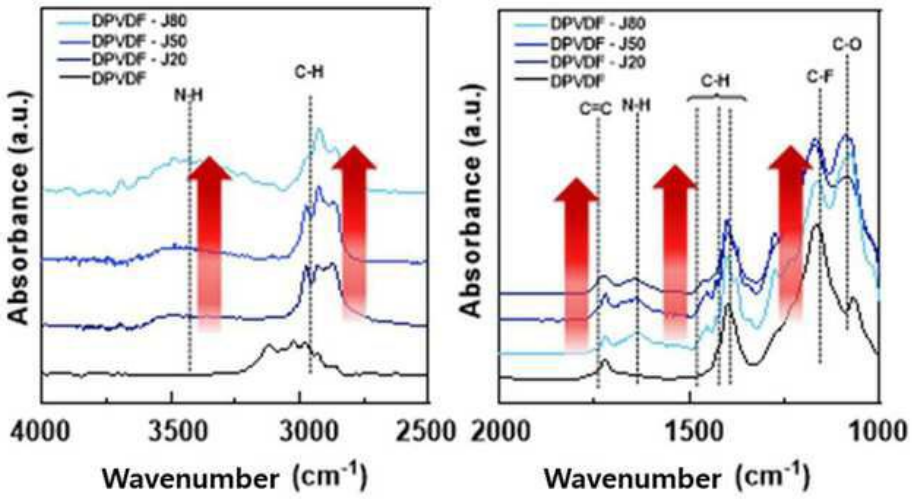
도면2



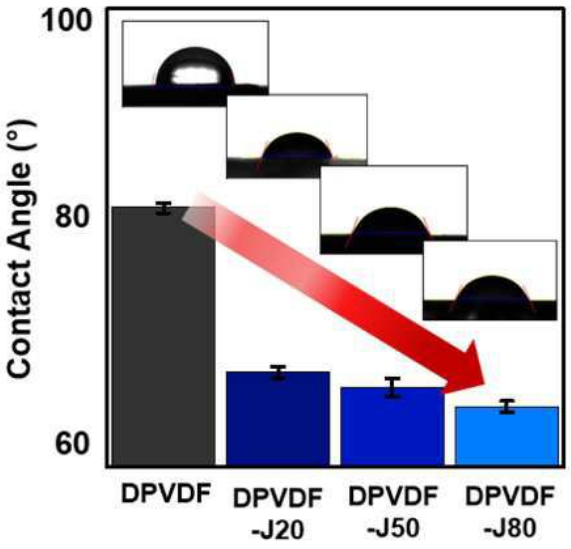
도면3


C=CH
Peak
7
6.5
6
Jeffamine
O-CH
peak
CF2-CH2
Peak
C=CH
Peak
7
6.5
6
4
3.5
3
2.5
(ppm)

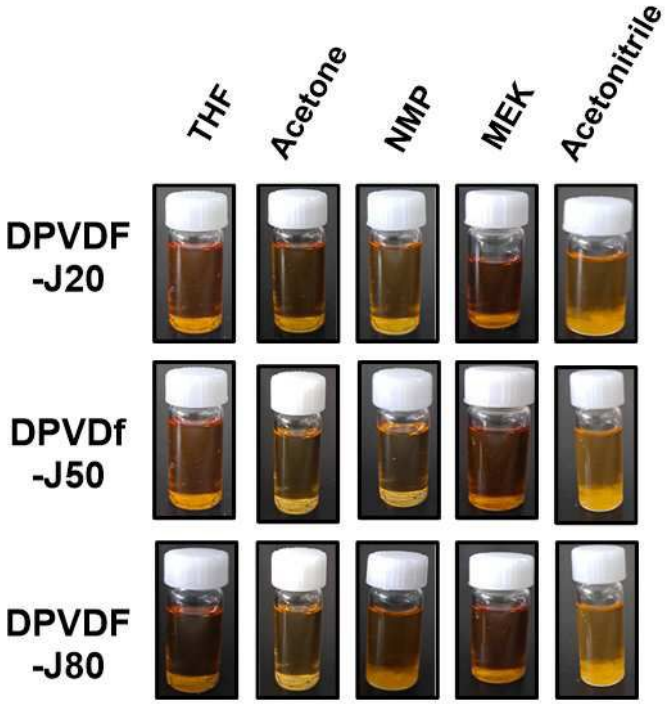
도면4


DPVDF - J80
DPVDF - J50
DPVDF - J20
DPVDF
N-H
C-H
Absorbance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
Wavenumber (cm-1)
DPVDF - J80
DPVDF - J50
DPVDF - J20
DPVDF
C=C
N-H
C-H
C-F
C-O
Absorbance (a.u.)
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

도면5


100
80
60
Contact Angle (°)
DPVDF
DPVDF -J20
DPVDF -J50
DPVDF -J80

도면6


THF
Acetone
NMP
MEK
Acetonitrile
DPVDF
-J20
DPVDf
-J50
DPVDF
-J80