

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0056499 (43) 공개일자 2014년05월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 299/08</i> (2006.01) <i>C08F 220/06</i> (2006.01) <i>C08G 18/06</i> (2006.01) <i>C09D 133/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0119871 (22) 출원일자 2012년10월26일 심사청구일자 2012년10월26일	(71) 출원인 부산대학교 산학협력단 부산광역시 금정구 부산대학교63번길 2 (장전동, 부산대학교) (72) 발명자 박현 부산광역시 금정구 장전2동 산30 부산대학교 전호환 부산광역시 금정구 금강로 503, 롯데캐슬골드 602-2302 (구서동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 김성현

전체 청구항 수 : 총 8 항

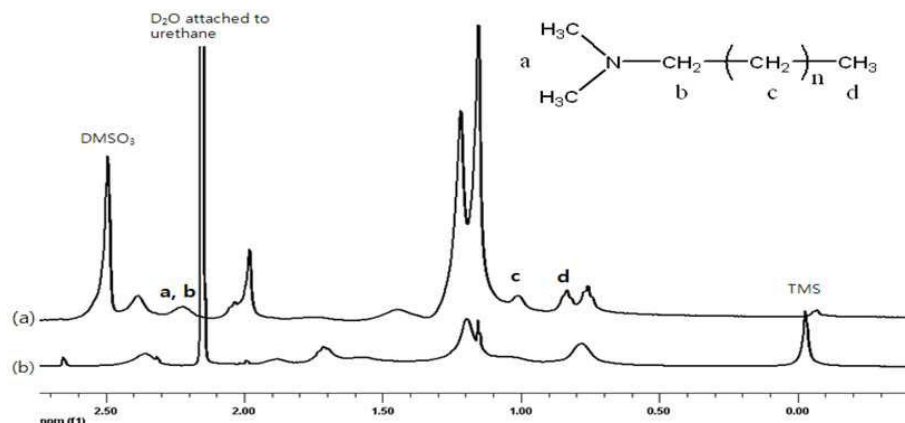
(54) 발명의 명칭 **폴리아크릴산계 블록 공중합체와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자기마모형 도료 조성물**

(57) 요약

본 발명은 폴리아크릴산계 블록 공중합체와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자기마모형 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입된 PAA(polyacrylic acid)-PU(polyurethane)-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체이고, 상기 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 3차 아민이 이온 복합체를 형성함을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자기마모형 도료 조성물에 관한 것이다.

상기 본 발명에 따른 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 원자 이동 라디칼 중합법(ATRP, atom transfer radical polymerization)을 이용하여 제조됨으로써, 방오제로서 3차 아민을 포함하여 우수한 방오성능 및 생분해 특성을 나타내어 친환경적이면서, 폴리우레탄을 분자 구조 내에 도입하여 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있게 된다.

대표도 - 도13



(72) 발명자

조남주

부산광역시 금정구 장전2동 산30 부산대학교

이인원

부산광역시 금정구 장전2동 산30 부산대학교

류승환

부산 사상구 대동로64번길 25, 102동 207호 (학장동, 금강아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003860620120210061002269510038596201202

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 자기마모형(SPC) 수지기반 마찰저항 저감형 방오도료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2012.04.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

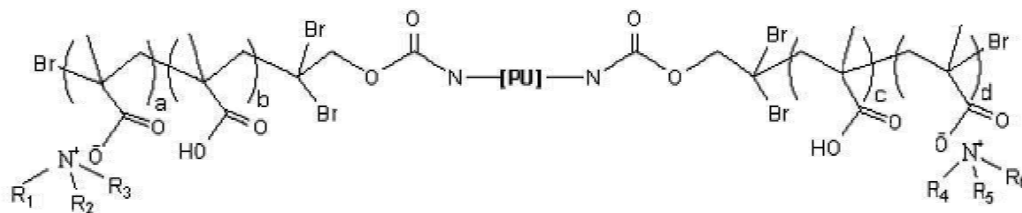
분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입된 PAA(polyacrylic acid)-PU(polyurethane)-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체이고, 상기 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 3차 아민이 이온 복합체를 형성함을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체.

<화학식 1>



(단, PU는 폴리우레탄(Polyurethane); R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 5인 알킬기; a, b, c, d는 각각 1~30인 정수)

청구항 3

폴리우레탄 거대개시제(polyurethane macroinitiator, PUMI)를 합성하는 제1단계;

상기 폴리우레탄 거대개시제와 *t*RA(*tert*-alkyl acrylate)를 원자이동라디칼중합반응에 의해 Poly*t*RA-PU(polyurethane)-Poly*t*RA 블록 공중합체를 합성하는 제2단계;

상기 Poly*t*RA-PU-Poly*t*RA 블록 공중합체로부터 PAA(polyacrylic acid)-PU-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체로 전환시키는 제3단계; 및

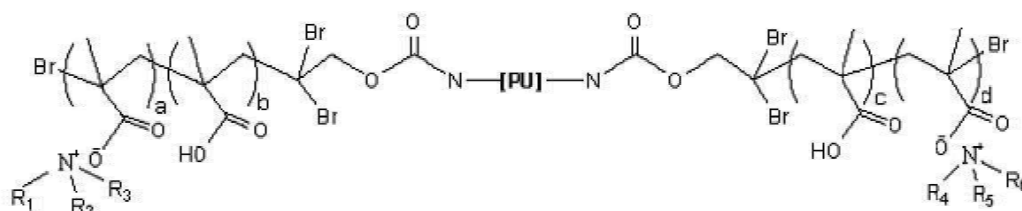
상기 PAA-PU-PAA 블록 공중합체와 3차 아민을 반응시켜 이온복합체를 형성함으로써, 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 합성하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법.

<화학식 1>



(단, PU는 폴리우레탄(Polyurethane); R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 5인 알킬기; a, b, c, d는 각각 1~30인 정수)

청구항 5

제 3 항에 있어서,

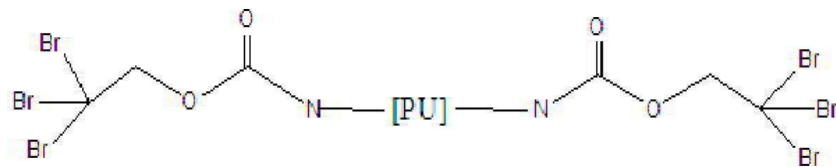
상기 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 단계는, 하나 이상의 폴리올과, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 NCO 말단의 폴리우레탄을 합성한 후, TBE(2,2,2-Tribromoethanol)를 반응시켜 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 것을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 기반의 블록 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 폴리우레탄 거대개시제는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 기반의 자기마모형 블록 공중합체를 제조하는 방법.

<화학식 2>



청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 tRA(*tert*-alkyl acrylate)는 tBA(*tert*-butyl acrylate)인 것을 특징으로 하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기마모형 방오도료 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입되고 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자기마모형 방오도료 조성물에 관한 것으로, 구체적으로 3차 아민과 폴리아크릴산이 이온 복합체를 형성함으로써 3차 아민에 의하여 우수한 방오특성과 생분해 특성을 나타내어 친환경적이면서, 분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입되어 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있는 폴리아크릴산계 블록 공중합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 해수에 침지된 선박 또는 해상 구조물은 해양 유기체들로부터 쉽게 오염이 될 수가 있다. 특히 운항중인 선박의 경우 선속의 감소와 연료의 소비량이 증가하여 경제적인 손실을 야기시키고, 교각이나 정적인 구조물은 오염으로 인해 부식이 가속화되고 강한 파도와 충격 혹은 진동(vibration)으로부터 손상 및 파괴될 위험이 증대된다.

[0003] 이러한 현상을 방지하기 위해서 선체 등의 최외각 표면에 방오 도료를 도포하는데, 방오도료는 도막형성주요소인 수지와, 해양생물의 부착을 방지하고 성장을 억제시키는 방오제(biocides), 도막의 기계적 물성을 향상시키는 안료와 용제 및 첨가제가 포함되어 있다. 방오도료 중 과거에 널리 사용되었던 유기주석을 포함한 SPC수지는 오염방지 기능이 탁월하나, 생태환경적인 문제로 사용금지되어, 최근에는 여러 형태의 유기주석을 함유하지 않

은 친환경 방오도료가 연구되고 있으며 그 예로는 tin-free SPC(self-polishing copolymer), 생분해성 고분자(biodegradable polymer), 도전성 코팅(conductive coating) 및 부착 배출 코팅(fouling release coating)이 있다.

[0004] 이 중에서 실리콘이나 불소를 이용하여 도막의 표면에너지를 낮추어 해양 유기체의 부착을 방지하는 부착 배출 코팅(fouling release coating)은 최근에 그 효력이 입증되고 있기는 하나, 15 노트 이상의 선속에서만 자가세정(self-clean)의 기능을 발휘한다는 단점과 하도 도료인 방식 도료(anticorrosion paints)와 접착력이 낮아 타 이 코팅(tie coating)을 더 필요로하는 한계점이 있다. 반면, tin-free SPC의 경우에는 추가적인 방오제를 포함해야 하나, 하도도료와의 접착력이 좋고, 느린 선체나 정적인 구조물에서도 방오성능을 가질 수 있으며, 원자재의 경제적인 측면에서 우위를 점할 수 있다는 장점이 있어 최근 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 이러한 SPC 수지와 관련해서, 최근에는 구리의 축적성 문제와 기존 방오제에 대한 해양 유기체의 저항성 증가 문제가 대두되고 있어 우수한 방오성능과 생분해 특성을 가지는 친환경 방오제인 3차 아민(tertiary amines)을 이용한 SPC수지에 관한 연구가 보고되고 있다.

[0006] 상기 3차 아민을 고분자 수지에 적용시키기 위해서는 도 1에 나타낸 바와 같이 아크릴산(AA: acrylic acid)와 3차 아민이 이온 복합체를 형성시키 3차 아민을 고분자의 주사슬에 결합시켜야만, 해수와의 pH차이로 인한 이온 교환반응이 유도되어 3차 아민이 해수로 용출됨으로써 실제로 방오 특성을 발휘하게 된다. 그러나 도 2에 나타낸 바와 같이 3차 아민을 이용한 SPC 수지의 경우 해수에 너무 민감하여 도막이 부분적으로 벗겨지는 박리(delamination) 현상이나 부풀어오르는 팽윤(swelling)현상이 발생하는 문제점이 있다.

[0007] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하면서도 3차 아민을 포함하는 SPC 수지에 대하여 연구한 끝에, 원자 이동 라디칼 중합법(ATRP, atom transfer radical polymerization)을 이용하여, 도막의 기계적 물성 및 소수성을 조절할 수 있는 폴리우레탄을 분자 구조 내에 도입하고 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 제조하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명은 분자 구조 내에 폴리우레탄을 도입하고, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 ATRP 중합법을 이용한 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 포함하는 자기마모형 방오도료 조성물을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명은,

[0012] 분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입된 PAA(polyacrylic acid)-PU(polyurethane)-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체이고, 상기 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 3차 아민이 이온 복합체를 형성함을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체에 관한 것이다.

[0013] 또한, 다른 양태로서 본 발명은,

[0014] 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 제1단계;

[0015] 상기 폴리우레탄 거대개시제와 tRA(*tert*-alkyl acrylate)를 원자이동라디칼중합반응에 의해 PolytRA-

PU(polyurethane)-PolytRA 블록 공중합체를 합성하는 제2단계;

[0016] 상기 PolytRA-PU-PolytRA 블록 공중합체로부터 PAA(polyacrylic acid)-PU-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체로 전환시키는 제3단계; 및

[0017] 상기 PAA-PU-PAA 블록 공중합체와 3차 아민을 반응시켜 이온복합체를 형성함으로써, 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 합성하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 또다른 양태로서 본 발명은, 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기마모형 방오도료 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0019] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 원자 이동 라디칼 중합법(ATRP, atom transfer radical polymerization)을 이용하여 제조됨으로써, 방오제로서 3차 아민을 포함하여 우수한 방오성능 및 생분해 특성을 가질 뿐만 아니라, 폴리우레탄을 분자 구조 내에 도입하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 아크릴산(AA)의 3차 아민의 SPC 수지에의 적용 메커니즘을 나타낸 것;
- 도 2는 3차 아민을 이용한 SPC 수지의 물성을 나타내는 사진(① 박리현상(delamination of the coating), ② 팽윤현상(swollen coating))
- 도 3은 tBA의 3차 아민을 포함하는 SPC 수지에의 적용 메커니즘을 나타낸 것;
- 도 4는 폴리우레탄 거대개시제(PUMI)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것;
- 도 5는 폴리우레탄 거대개시제(PUMI)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것;
- 도 6은 100℃에서 ATRP 중합시 발생하는 부 반응을 나타낸 것;
- 도 7은 $\text{PtBA}-b\text{-PU}-b\text{-PtBA}$ ($M_n=9,000$, $M_w/M_n=1.56$)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것;
- 도 8은 $\text{PtBA}-b\text{-PU}-b\text{-PtBA}$ 3-블록 공중합체($M_n=20,000$, $M_w/M_n=1.21$)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것;
- 도 9는 80℃에서 tBA를 ATRP 중합 실시하여 얻은 GPC 결과를 나타낸 것;
- 도 10은 시간에 따른 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 의 그래프를 나타낸 것;
- 도 11은 전환율(conversion)에 따른 M_n 과 PDI의 그래프를 나타낸 것;
- 도 12는 $\text{PtBA}-b\text{-PU}-b\text{-PtBA}$ 블록 공중합체(a), $\text{PAA}-b\text{-PU}-b\text{-PAA}$ 블록 공중합체(b)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것;
- 도 13은 3차 아민을 포함하는 PAA-based SPC의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

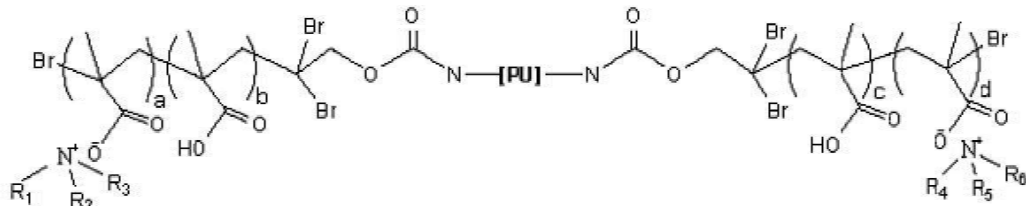
[0021] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0022] 일 양태로서 본 발명은, 분자 구조 내에 폴리우레탄이 도입된 PAA(polyacrylic acid)-PU(polyurethane)-

PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체이고, 상기 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 3차 아민이 이온 복합체를 형성함을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체에 관한 것이다.

[0023] 바람직하게는 상기 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0024] <화학식 1>



[0025]

[0026] (단, PU는 폴리우레탄(Polyurethane); R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 5인 알킬기; a, b, c, d는 각각 1~30인 정수)

[0027] 이러한 본 발명은 3차 아민을 고분자 수지에 적용시키기 위하여 코바인더(cobinder)로서 폴리우레탄(polyurethane)을, 분자 구조 내에 도입함으로써, NCO와 OH의 몰비와 폴리올의 종류에 따라 기계적 물성 및 소수 특성 조절을 용이하게 하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있도록 한 것이다.

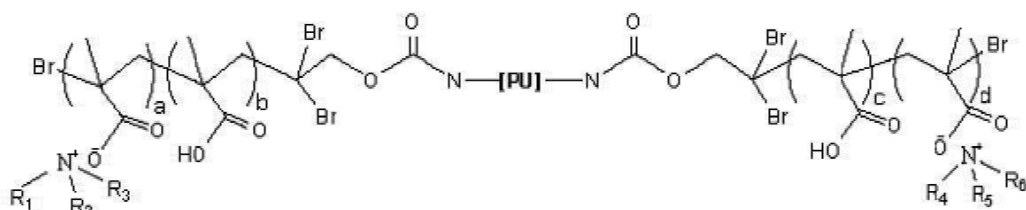
[0028] 또한 상기 폴리우레탄은 자기마모 특성이 발현될 수 있는 아크릴산(AA) 모노머와 선형의 공중합체를 합성하고 아크릴산(AA) 모노머의 함량을 효율적으로 조절하기 위하여, 촉매와 리간드의 선정으로 모노머의 전환율에 따라 분자량이 선형적으로 증가하고 분자량 분포가 점점 감소되는 리빙 프로세스(living process)를 따르는 ATRP 중합에 의하여 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 제조할 수 있게 된다.

[0029] 따라서, 본 발명은 다른 양태로서,

[0030] 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 제1단계; 상기 폴리우레탄 거대개시제와 *t*RA(*tert*-alkyl acrylate)를 원자 이동라디칼중합반응에 의해 Poly*t*RA-PU(polyurethane)-Poly*t*RA 블록 공중합체를 합성하는 제2단계; 상기 Poly*t*RA-PU-Poly*t*RA 블록 공중합체로부터 PAA(polyacrylic acid)-PU-PAA(polyacrylic acid) 블록 공중합체로 전환시키는 제3단계; 및 상기 PAA-PU-PAA 블록 공중합체와 3차 아민을 반응시켜 이온복합체를 형성함으로써, 폴리아크릴산계 블록 공중합체를 합성하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0031] 바람직하게는 상기 폴리아크릴산계 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0032] <화학식 1>



[0033]

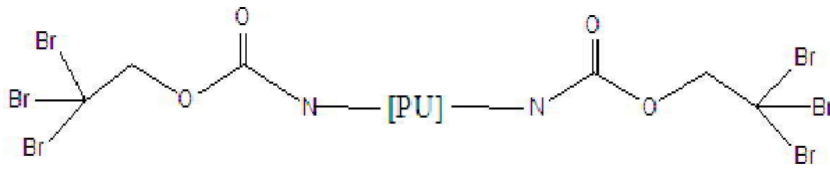
[0034] (단, PU는 폴리우레탄(Polyurethane); R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 5인 알킬기; a, b, c, d는 각각 1~30인 정수)

[0035] 또한 바람직하게는 상기 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 제1단계는, 하나 이상의 폴리올과, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 NCO 말단의 폴리우레탄을 합성한 후, TBE(2,2,2-Tribromoethanol)를 반응시켜 폴리우레탄 거대개시제를 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 이는, ATRP 중합시 질소계 리간드 시스템을 이용할 경우 산기(acid group)가 질소를 프로톤화(protonation)시켜 구리와 리간드의 복합체 형성을 방해하여 ATRP 중합을 바로 실시할 수 없기 때문에, 상기 TBE를 이용하여 폴리우레탄 거대개시제를 먼저 합성하도록 한 것이다.

[0037] 더욱 바람직하게는 상기 폴리우레탄 거대개시제는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0038] <화학식 2>



[0039]

[0040] 또한 바람직하게는 상기 *t*RA(*tert*-alkyl acrylate)는 *t*BA(*tert*-butyl acrylate)인 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명의 3차 아민을 포함하는 폴리아크릴산계 블록 공중합체의 제조방법은, 상기와 같이 폴리우레탄 거대개시제를 먼저 합성한 후, 코바인더로서 폴리우레탄이 분자구조 내에 도입되도록 ATRP 중합반응에 의하여 선형의 블록 공중합체를 합성하고, 모노머 전환에 의하여 *t*RA가 AA로 전환되도록 한 것으로 이는 *t*RA는 가수분해 반응에 의하여 AA로 쉽게 전환될 수 있게 되고(도 3 참고), 상기 AA는 다시 3차 아민과 이온복합체를 형성함으로써 자기마모 특성을 나타낼 수 있게 된다.

[0042] 따라서 또다른 양태로서 본 발명은 상기 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기마모형 방오도로 조성물에 관한 것이다.

[0043] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 하기 실시예는 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐이며, 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] <실시예 1> 폴리우레탄 거대개시제(PUMI)의 제조

[0045] 1. 재료

[0046] 폴리올: Polypropylene glycol [PPG, Mn = 1,000 g/mol, Wako]

[0047] 이소시아네이트: 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate [MDI, Mn = 250.25 g/mol, Aldrich]

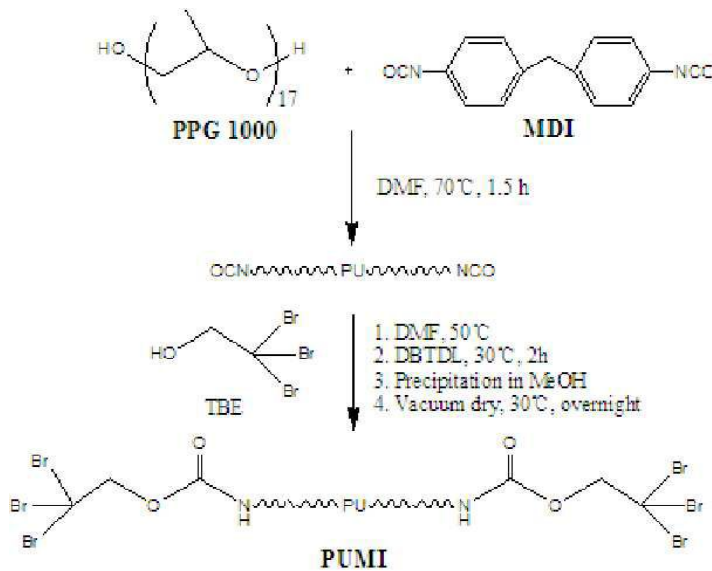
[0048] 용매: N,N-dimethylformamide [DMF, Mn = 92.14 g/mol, Junsei]

[0049] 개시제: 2,2,2-Tribromoethanol [TBE, Mn = 282.76 g/mol, Aldrich]

[0050] 촉매: Dibutyltin dilaurate [DBTDL, Mn = 631.26 g/mol, Aldrich]

[0051] 2. 합성

[0052] 폴리올은 three-neck 라운드 플라스크에서 오일 배스(oil bath)의 온도를 90 ℃ 로 설정하여 3 시간동안 가열·감압하여 정제하였고, 냉장실에 보관되어있는 MDI는 별도의 정제 없이 DMF에 용해시켜 사용하였다. NCO-말단의 폴리우레탄(PU)은 MDI와 PPG의 반응 몰비를 2:1로 계산하여 합성을 진행하였으며 PUMI의 합성과정은 다음과 같다.



[0053]

[0054]

NCO-말단의 폴리우레탄의 합성은 먼저 three-neck 라운드 플라스크에 정제된 PPG를 준비시키고, N_2 가스 분위기 하에서 MDI를 DMF에 용해시켜 한 방울씩 10분간 투여하였다. 30분단위로 역적정을 실시하여 NCO%가 이론적 수치에 도달했을 때 반응조의 온도를 $30^\circ C$ 로 낮추었다. 이어서 TBE를 한 방울씩 5분간 투여하고, DBTDL을 첨가한 뒤에 회전 RPM을 110으로 하여 약 2시간 동안 교반시켜 PUMI를 합성하였다. PUMI의 합성은 30분 단위로 FT-IR 측정을 측정하여 $2270cm^{-1}$ 에서 NCO 피크가 사라졌을 때 반응을 종결시켰다. 반응이 종결되면 얼음물에 반응조를 담그고 메탄올에 3번 반복하여 침전을 잡은 후에 $30^\circ C$ 에서 진공 건조를 실시해주었다.

[0055]

3. 결과

[0056]

3-1. 폴리우레탄 거대개시제(PUMI)의 FT-IR 스펙트럼

[0057]

도 4에 나타낸 바와 같이, $3320cm^{-1}$ 에서 N-H 스트레치 피크(stretch peak)와 $1700cm^{-1}$ 에서 C=O 스트레치 피크로부터 우레탄결합이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 NCO-말단 프리폴리머 단계에서 $2270cm^{-1}$ 부근에서 나타나는 NCO 피크가 사라짐으로써 사슬 말단의 NCO 그룹과 TBE에 존재하는 OH 그룹과의 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

[0058]

3-2. 폴리우레탄 거대개시제(PUMI)의 1H NMR 스펙트럼

[0059]

도 5에 PUMI의 분자 구조와 1H NMR로부터 얻어진 데이터를 비교하여 나타낸 바와 같이 5.0ppm(g)에서 싱글 피크가 나타나는 것으로부터 Br의 치환여부를 확인할 수 있었다. 또한 상기 FT-IR 측정결과로부터 Br이 모두 치환되어 있다는 가정하에, 7.0~7.5ppm(a)의 디이소시아네이트의 벤젠고리의 프로톤 피크와, 5.0ppm (g)에 나타나는 Br 옆의 프로톤 피크의 면적비를 계산하여 PU의 반복단위(x)를 구하고 PUMI의 분자량(3,700g/mol)을 계산할 수 있었으며 a ~ g 까지 PUMI 구조에 대한 1H NMR의 검출 피크가 일치함을 확인할 수 있었다.

[0060]

<실시예 2> PtBA-b-PU-b-PtBA 3-블록 공중합체의 제조

[0061]

1. 재료

[0062]

거대개시제: PU macroinitiator [PUMI, $M_n = 5,100$ g/mol]

[0063]

모노머: tert-Butyl acrylate [tBA, $M_n = 128.17$ g/mol, Aldrich]

[0064]

촉매: Copper(I) bromide [CuBr, $M_n = 99.00$ g/mol, Aldrich]

[0065] 리간드: N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine [PMDETA, Mn = 173.30 g/mol, Aldrich]

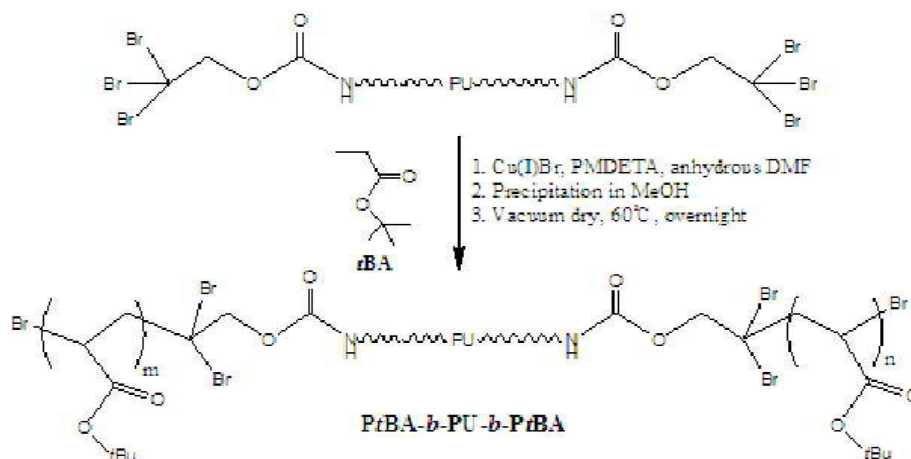
[0066] 용매: Anhydrous N,N-Dimethylformamide [anhydrous DMF, Mn = 92.14 g/mol, Junsei]

[0067] *t*BA는 basic alumina를 이용하여 중합 금지제를 제거시켰고, Cu(I)Br는 아세트산에 24시간동안 교반시킨 뒤에 유리 필터를 이용해 에탄올과 디에틸에테르로 세척하여 정제한 것을 사용하였다. 그리고 리간드로 사용한 PMDETA와 용매인 무수성 DMF는 별도의 정제없이 사용하였다.

[0068] 2. 합성

[0069] 개시제로 사용될 PUMI의 물수를 기준으로 하여 촉매, 리간드의 양을 정량화하였고, 타겟 분자량에 대한 모노머의 전환을 계산하여 모노머의 양을 정량화하였다. 그리고 용매는 모노머에 대하여 25 vol% 값으로 계산한 뒤 투여하였다.

[0070] ATRP 중합은 80℃에서 100분 동안 진행하였고, 합성과정은 다음과 같다.



[0071]

[0072] 액체 시료를 정제하는 방법에는 크게 freeze-pump-thaw (F-P-T) 방식과 bubbling 방식이 존재하는데 본 실험에서는 비교적 정제하기 쉬우며 정제 시간도 상대적으로 짧은 bubbling 방식으로 액체시료 내부에 존재하는 산소를 제거시켜 주었다. 한편 고체 시료인 Cu(I)Br은 two-neck 슈랭크(schlenk) 플라스크에 투입하고 진공상태와 질소상태로의 전환을 3회 반복하여 반응조 내부를 순수한 질소 상태로 만들어 준다. Bubbling을 20~30분 정도 실시한 후에 리간드, 모노머 및 용매에 용해시킨 PUMI순으로 고체시료가 들어있는 two-neck 슈랭크 플라스크에 투입한다. 그리고 이 two-neck 슈랭크 플라스크를 80±5℃의 오일 배스에 넣어주고 20분 단위로 시료를 샘플링하여 GC와 GPC분석을 실시하였다. 반응 종결 후 아세톤으로 생성물을 희석시키고 neutral alumina를 이용해 촉매를 제거한 뒤 메탄올로 생성물을 세척시켜준다. 그리고 얻어진 생성물은 60℃에서 진공 건조시켜준다.

[0073] 3. 결과

[0074] 3-1 α -scission 반응의 억제

[0075] 본 연구에서는 ATRP의 개시제로 Br을 3개 가지고 있는 TBE를 사용하였다. TBE은 동일하게 PUMI를 합성할 수 있는 개시제인 2-hydroxyethyl-2-bromoisobutyryl bromide(HEBIB) 보다 가격이 1/10배 정도로 저렴하며 상업적으로 제품화되어 쉽게 구입 할 수 있으므로 비용적인 측면에서 큰 장점을 가지고 있다. 하지만 TBE을 이용하여 이상적인 ATRP 중합을 진행하기 위해서는 TBE의 첫 번째 Br에서만 라디칼이 생성되어 반응이 진행되어야 한다.

[0076] 이에, 본 실시예에서는 100℃에서 *t*BA를 ATRP 중합시킨 경우 부 반응(side reaction)이 일어남을 확인할 수 있었고(도 6), 그 ¹H NMR 결과는 도 7에 나타내었다.

[0077] 즉, 도 6은 부 반응(side reaction)에 대한 메커니즘을 나타낸 것으로, TBE의 두번째 Br에서 생성된 라디칼로 인하여 3가지의 부 생성물(side product)이 얻어 질 수 있음을 보여준다. 또한 도 7을 참고하면, 이러한 부 반

응으로 생성되는 이중 결합 말단 블록 공중합체(double bond terminated block copolymer)의 Ha와 Hb는 ^1H NMR 분석결과 5.0~6.0 ppm 사이에서 확연하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

[0078] 그러나 *t*BA를 ATRP중합시키는 경우 부 반응이 발생할 경우에는 homo *Pt*BA가 생성되고 이는 차후에 homo PAA로 전환되므로 균일한 자기마모 특성을 위해서는 반드시 제거될 필요성이 있으므로, 본 실시예에서는 상기 부 반응을 최소화할 수 있도록 반응온도를 80℃로 낮추어 *t*BA를 ATRP 중합 실시하였다.

[0079] 반응 온도를 낮추게 되면 하기 아레니우스 식에 의하여 라디칼의 생성되는 속도상수인 k_d (the rate constant for initiation)는 반응온도가 낮아짐에 따라 활성화 에너지(E_d)를 넘는 분자들의 수가 적어져 k_d 값이 낮아지게 되고 radical의 생성속도가 늦어지게 된다.

[0080] $k = Ae^{-E/RT}$ (1-1)

[0081] $\ln k = \ln A - E/RT$ (1-2)

[0082] $\ln k_d = \ln A_d - E_d/RT$ (1-3)

[0083] 따라서, 100℃에서 80℃로 반응온도를 낮춤으로써 TBE의 두 번째 라디칼의 생성속도는 물론 첫 번째 Br의 라디칼 생성속도까지 늦어지게 된다. 하지만 반응온도를 낮출 경우 상대적으로 라디칼 형성이 용이하여 E_d 가 낮은 첫 번째 Br의 라디칼 생성속도에는 그 영향력이 더 적다고 볼 수 있다. 즉, 낮은 온도에서는 첫 번째 Br의 라디칼 생성속도보다 두 번째 라디칼의 생성 속도가 더 늦춰지게 되어 결국 온도를 낮춤에 따라 두 라디칼의 생성속도 차이가 더 커짐으로써 부반응이 억제 되었다고 볼 수 있는 것이다. 반응온도를 더 낮추게 되면 라디칼 생성속도의 차가 더 커질수도 있으나 적절한 중합속도와 부반응이 억제된 결과를 얻기 위해서 80℃로 반응온도를 설정하였다.

[0084] 또한, 용매의 함량(vol %)은 ATRP 중합에서 매우 중요한 요소로써 작용하는데 이는 좁은 분자량 분포를 가지는 폴리머를 합성하기 위해서는 용매의 첨가가 필수적이기 때문이다. 본 실시예에서는 극성 용매인 DMF를 사용하였는데, DMF의 함량이 낮아지면 상대적으로 중합에 관여하는 모노머의 농도가 높아짐에 따라 일반적으로 중합속도는 올라가게 되나, DMF의 함량이 높아지게 되면 중합속도의 감소 및 DMF의 질소와 리간드의 질소가 경쟁적으로 구리와 복합체를 형성하게 되어 중합에 방해가 주게 된다. 이에, 반응온도가 낮아짐에 따라 중합속도가 늦어지는 문제점을 보완하기 위하여 본 실시예에서는 용매의 함량 (vol %)를 80%에서 25%까지 낮추어 실시하였다.

[0085] 즉, 25 vol(%)로 조절함으로써 100분 동안 약 15,000 g/mol 의 분자량 증가라는 적절한 중합속도와 분자량 분포도 1.48에서 1.21까지 낮아지는 리빙 프로세스(living process)를 따르는 결과를 얻을 수 있었다. 도 8에는 이러한 조건하에서 ^1H NMR 결과를 나타내었는 바, 도 8을 참고하면 부 반응의 생성물인 이중 결합 말단 블록 코폴리머의 프로톤 피크가 5.0 ppm과 6.0 ppm 사이에서 약간 나타나기는 했으나 그 면적을 확인하였을 때 상당히 적은 양으로 계산되었으며 부 반응을 충분히 억제 할 수 있는 결과를 얻을 수 있음이 확인되었다.

[0086] 3-2 ATRP 중합을 통한 *Pt*BA-*b*-PU-*b*-*Pt*BA의 합성

[0087] 도 9는 80℃에서 *t*BA를 ATRP 중합 실시하며 20분 간격으로 시료를 채취하여 얻어진 GPC 데이터를 나타낸 것으로, 반응 전체에 걸쳐서 그래프의 시작점과 끝점이 모두 좌측의 저분자량 쪽에서 중합시간이 지남에 따라 우측의 고분자량 쪽으로 이동하는 것을 확인 할 수 있다. 80분 이후에는 전환율이 80%까지 올라감에 따라 반응에 참여하는 모노머의 농도가 줄어들어 반응속도가 떨어지게 되었으며 이 GPC 데이터(분자량(M_n) 및 분자량 분포(PDI))는 하기 표 1에 수치화하여 나타내었다.

표 1

	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
M_n	5,100	8,900	12,900	16,000	19,000	20,000
PDI	1.48	1.33	1.27	1.24	1.22	1.21

[0088]

[0089]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이 중합시간이 지날수록 분자량은 5,100에서 20,000 g/mol 까지 증가하고 분자량 분포는 1.48에서 1.21까지 계속 감소되는 것을 확인할 수가 있으며 이는 현재 PUMI에 대한 ATRP 중합조건이 적합하여 합성이 성공적으로 이루어졌음을 의미하는 것이다.

[0090]

또한 도 10은 반응전체에 걸쳐서 생성되는 라디칼의 농도가 일정함을 보여 준다. 즉, $\ln([M]_0/[M]_t) = k_p[M^*]t$ 에서 우측항의 k_p 는 일정한 상수이므로 t에 따라 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 값이 선형적으로 증가해야 하는 것을 의미하고, 도 5를 참고하면, t에 대하여 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 가 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있는 바, 이로부터 중합이 진행되는 동안 생성되는 라디칼의 농도($[M^*]$)가 거의 일정함을 알 수 있다.

[0091]

또한 도 11은 모노머의 소비량을 나타내는 전환율(conversion)에 대하여 M_n 과 PDI를 나타낸 것으로, 전환율이 증가 할수록 M_n 은 선형적으로 증가하고 PDI는 점점 감소되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 전형적인 living process의 결과로, 이로부터 중합시간에 따른 전환율에 의해서 tBA의 함량을 조절 할 수 있음을 알 수 있다.

[0092]

<실시예 3> PtBA-b-PU-b-PtBA의 PAA-b-PU-b-PAA로의 전환

[0093]

1. 재료

[0094]

폴리머: PtBA-b-PU-b-PtBA tri-block copolymer

[0095]

모노머: Trifluoroacetic acid [TFA, $M_n = 114.02$ g/mol, $d = 1.535$ g/ml, Acros]

[0096]

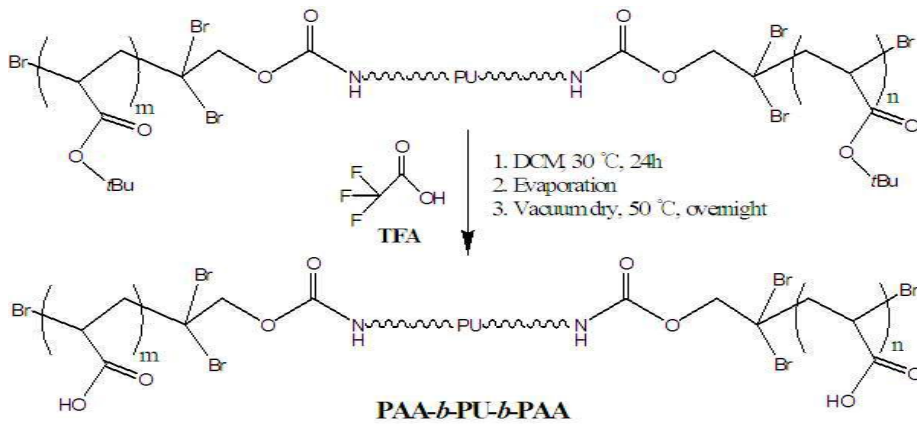
용매: Dichloromethane [DCM, $M_n = 72.11$ g/mol, Junsei]

[0097]

2. 합성

[0098]

하기에 PtBA-b-PU-b-PtBA를 PAA-b-PU-b-PAA로 전환하는 과정을 나타낸 바와 같이, PtBA-b-PU-b-PtBA를 용매인 디클로로메탄(DCM)에 녹인 뒤 two-neck 라운드 플라스크에 넣고 얼음물에 담근다. 이어서 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)를 방울로 10분간 투여한 뒤 30℃ 오일 배스로 옮기고 72시간 교반시켜준다. 반응이 종결되면 DCM: MeOH (10/1 v/v)에 재용해시키고 증발(evaporation)을 실시한 뒤에(3회 반복), 60℃에서 진공 건조를 실시하여 트리플루오로아세트산과 DCM을 제거시켜 준다.



3. 결과

3-1. ^1H NMR 스펙트럼

도 12에는 $PtBA$ - b - PU - b - $PtBA$ 블록 공중합체를 가수분해 반응에 의하여 PAA - b - PU - b - PAA 블록 공중합체로의 전환 유무를 ^1H NMR 분석을 통해 확인한 것이다.

tBA 의 *tert*-butyl group은 ^1H NMR 측정시 1.4 ppm 부근에서 나타나는 바, 도 12에서 확인할 수 있는 바와 같이 $PtBA$ 의 *tert*-butyl group은 PAA 로 전환 후에 사라졌는데 이로부터 $PtBA$ 가 PAA 로 전환되어졌음을 알 수 있다.

<실시예 4> 3차 아민과 이온 복합체의 형성

1. 재료

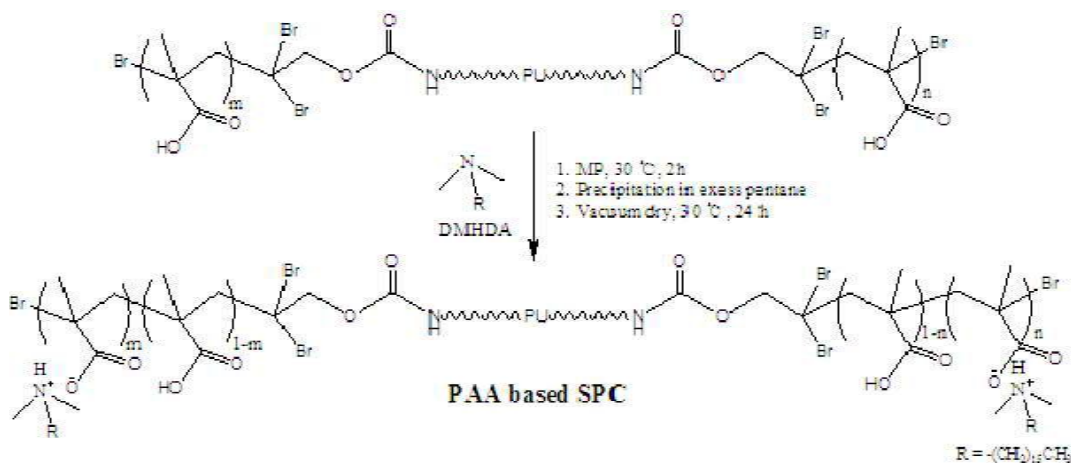
폴리머: PAA - b - PU - b - PAA

3차 아민: N,N -Dimethylhexadecylamine [DMHDA, $M_n = 269.51$ g/mol, TCI]

용매: 1-Methoxy-2-propanol [MP, $M_n = 90.12$, Samchun]

2. 합성

하기에 나타난 바와 같이, PAA - b - PU - b - PAA 에서 PAA 의 작용기(functional group)수를 계산하여 1:1 의 몰비율로 N,N -dimethylhexadecylamine (DMHDA) 를 투여한 뒤 2시간 동안 치환반응 시켜준다. 반응이 종결되면 펜탄으로 침전을 잡은 뒤 30°C에서 24시간 동안 진공 건조를 실시하였다.



[0112] **3. 결과**

[0113] 3-1 3차 아민을 포함하는 PAA 기반의 SPC에 대한 ^1H NMR 스펙트럼

[0114] 3차 아민의 한쪽 알킬기의 길이에 따라 수지의 소수성이 달라지고 도막의 마모속도에 영향을 미치는데 한쪽 알킬기의 길이가 탄소수 8이상일 경우에 방오성능을 발휘할 수 있다. 3차 아민의 함량이 일정 농도까지는 비례해서 방오성능이 향상되지만 과도한 3차 아민의 농도는 초기 방오성능을 강화시키지 못한다. 산기(Acid group)와 1:1의 비율로 3차 아민을 첨가할 경우 가장 효과적인 방오특성을 발휘됨이 실험적으로 확인된 바 있다[C. Bressy et al., European polymer journal 44, 3320-3325, 2008]. 이에 본 실시예에서도 acid group에 대하여 1:1의 비율로 3차 아민을 치환 시켰으며 이로부터 얻어진 ^1H NMR 데이터를 도 13에 나타내었다.

[0115] 도 13을 참고하면, 2.2ppm 부근에 나타나는 피크 (a, b)는 3차 아민의 아민 그룹에 바로 결합해 있는 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 의 프로톤 피크를 나타내며 0.85와 1.1 사이에 있는 두 개의 피크는 나머지 알킬 그룹의 피크를 나타내는 바, 이로부터 3차 아민이 성공적으로 치환되었다고 볼 수 있다.

[0116] 아울러, 상기 실시예 1~3에서 사용되는 측정 장비는 다음과 같다.

[0117] 1) FT-IR spectra (JASCO, FT/IR-460 Plus)

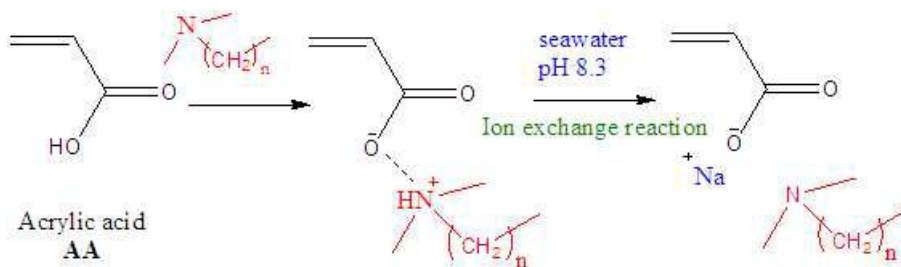
[0118] 2) ^1H NMR spectra (Varian Unity plus 400 spectrometer(400MHZ))

[0119] 3) GPC (Gel Permeation Chromatography)

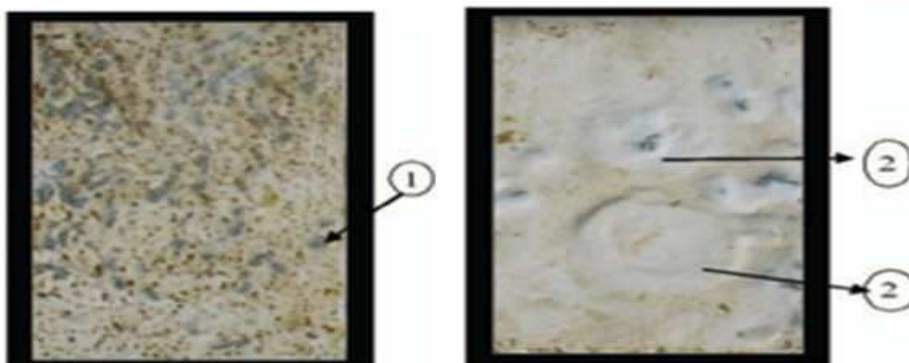
[0120] 4) GC (Gas Chromatography)

도면

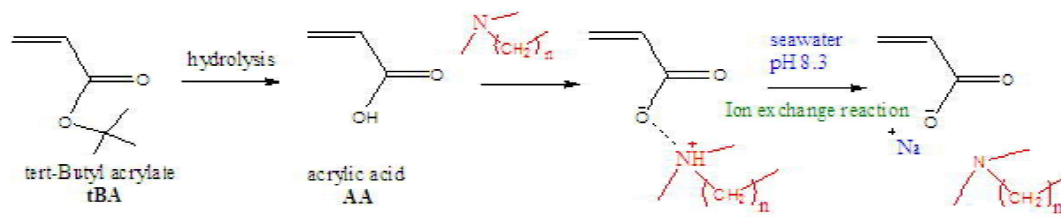
도면1



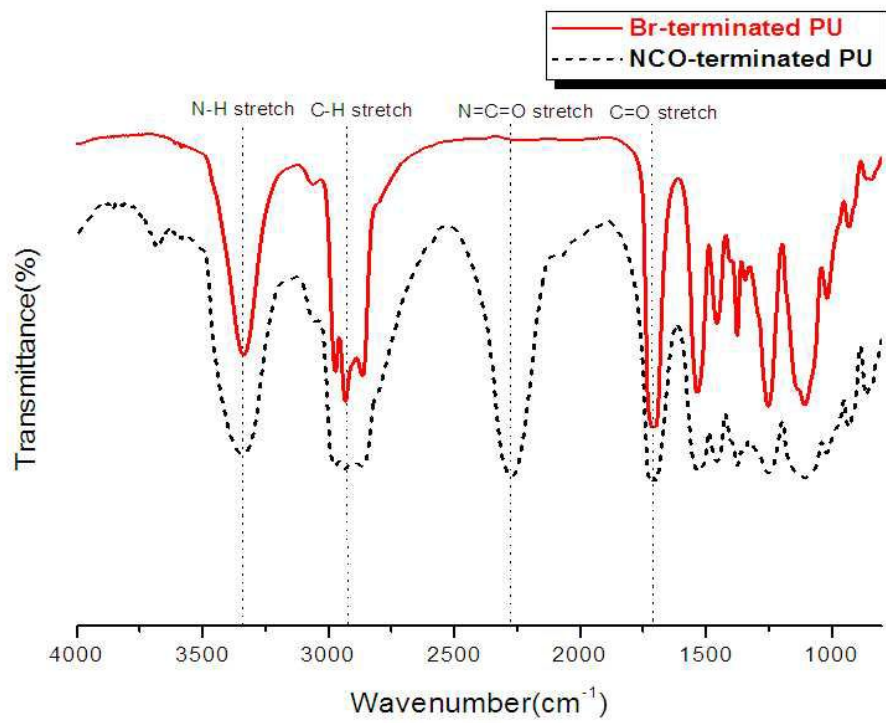
도면2



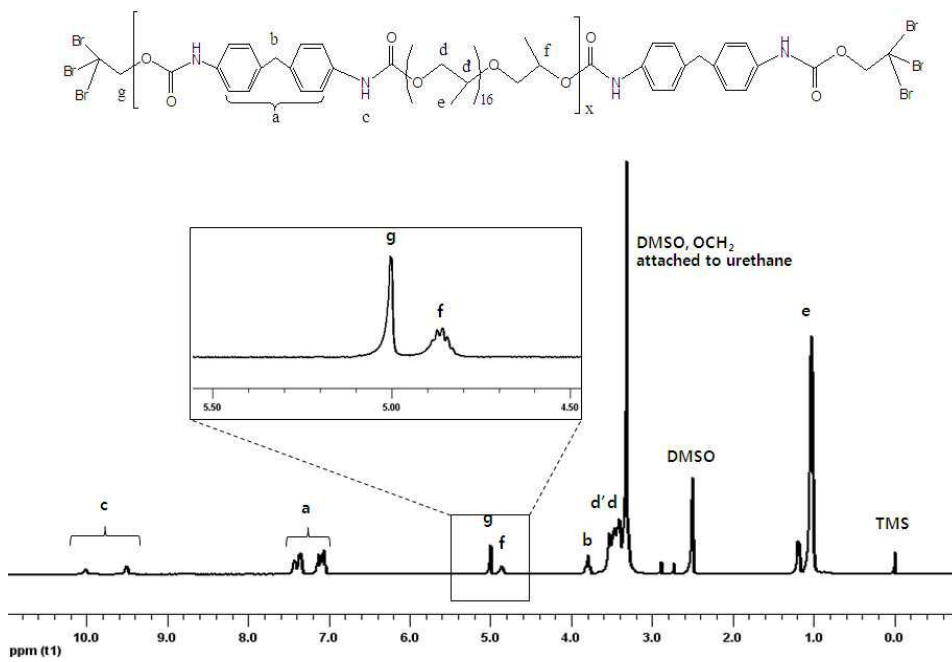
도면3



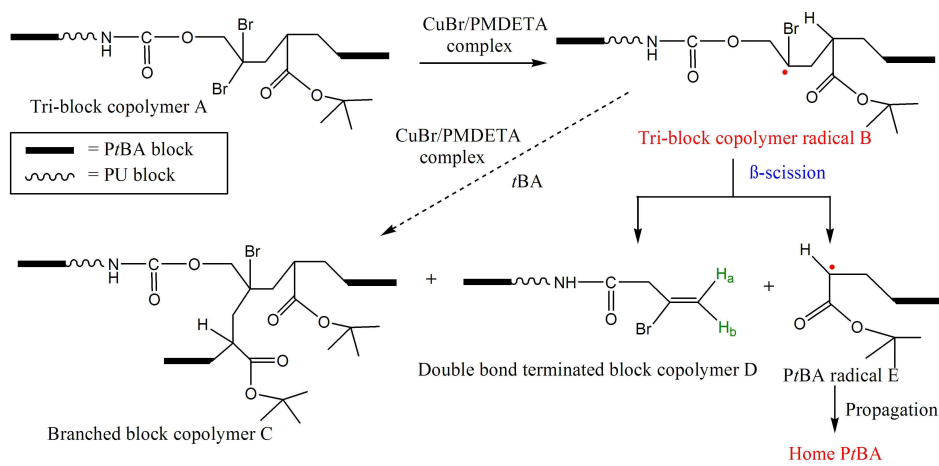
도면4



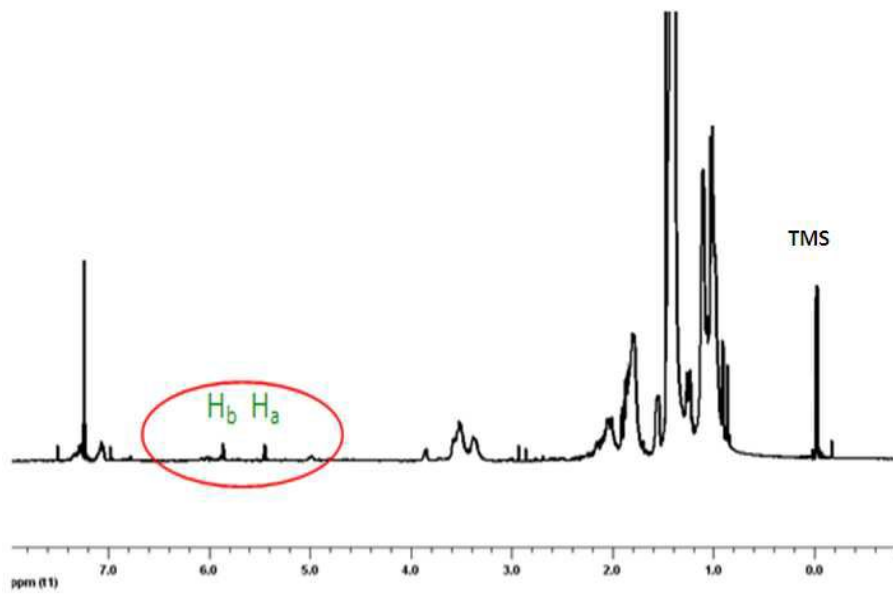
도면5



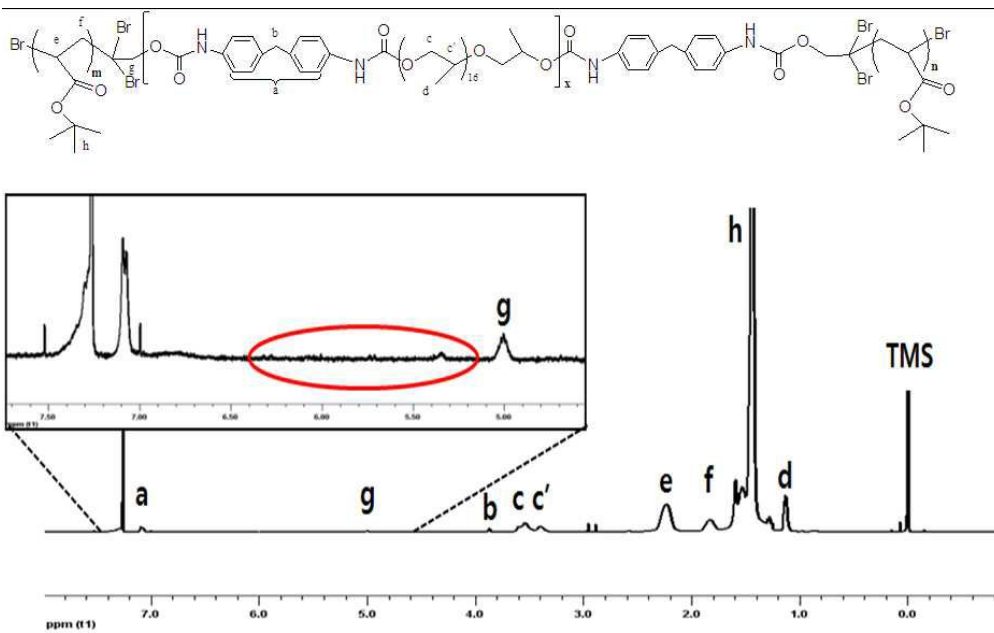
도면6



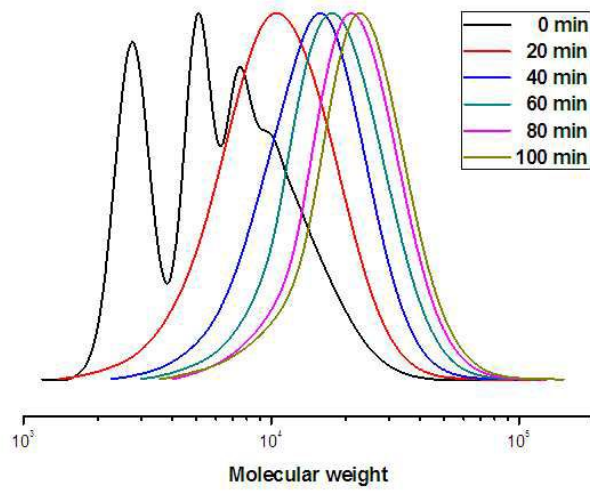
도면7



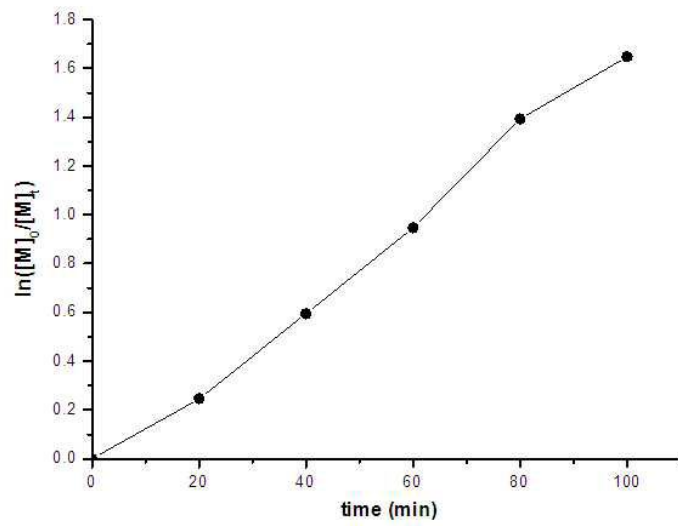
도면8



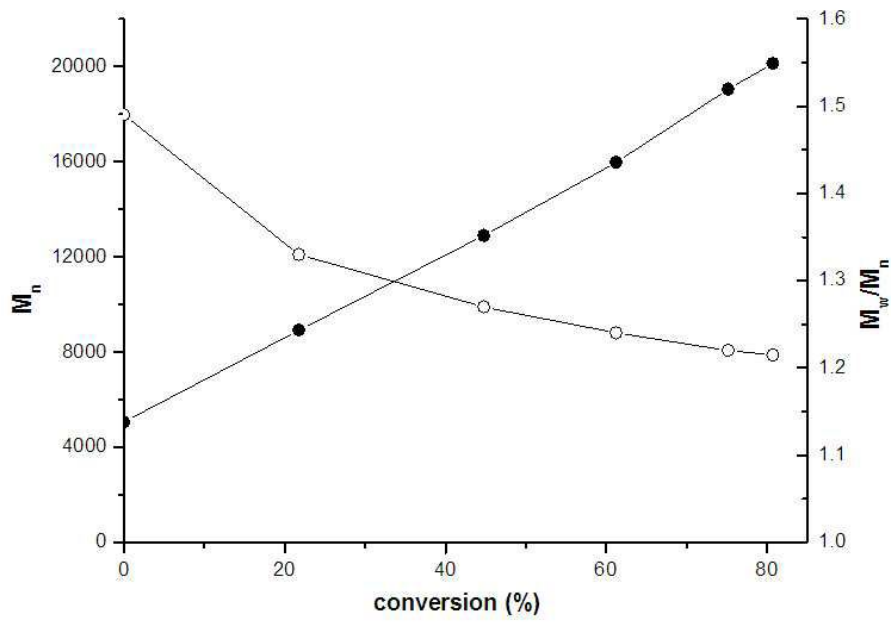
도면9



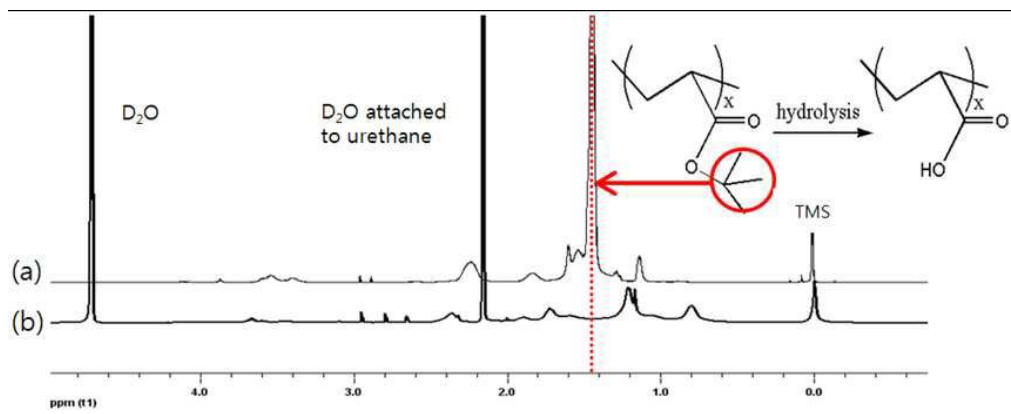
도면10



도면11



도면12



도면13

