(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0109866
(43) 공개일자 2013년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/34 (2006.01) *C08F 220/36* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0031973
(22) 출원일자 2012년03월28일
심사청구일자 2012년03월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(주)헵스켐
경기도 안산시 단원구 첨단로267번길 3, 시화공단6바 505 (성곡동)
(72) 발명자
이범재
대전광역시 서구 월평동 누리아파트 115동 806호
이혜림
충청북도 충주시 용산동 1632번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

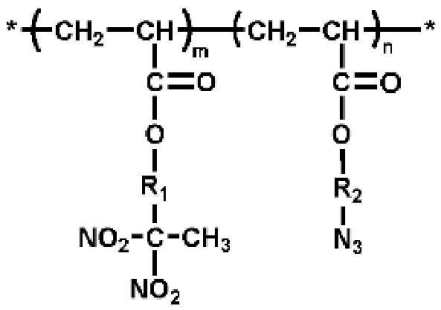
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **2,2-디니트로프로필 아크릴레이트와 3-아지도프로필 아크릴레이트의 공중합체 합성**

(57) 요 약

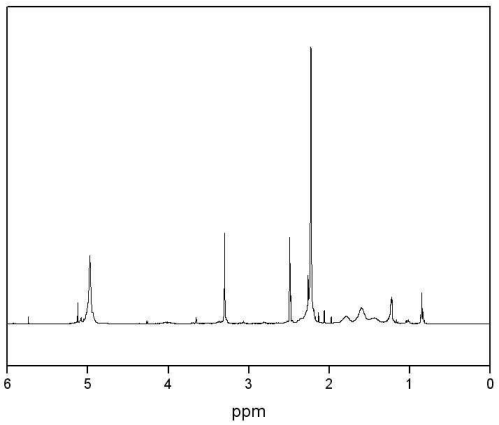
본 발명은 하기 화학식 1의 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 공중합체인 폴리아크릴계 고분자를 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 또는 R_2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10}인 알킬렌이며, m, n은 1 내지 1,000,000이다.)

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김형석

경기도 수원시 권선구 금곡동 648번지 엘지빌리지 아파트 104동 903호

김진석

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38 신성월드컵 패밀리아파트 105동 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

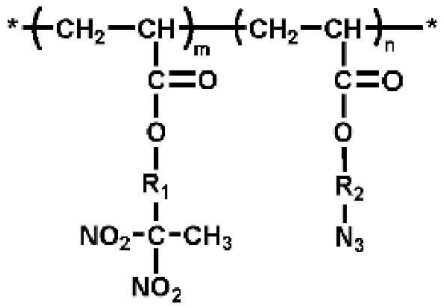
과제고유번호	2009-0940
부처명	국방부
연구사업명	민군겸용 기술사업
연구과제명	고에너지 둔감성 복합화약의 결합제로 사용할 수 있는 고에너지 선폴리머와 블록공중합체의 설계 및 합성
주관기관	(주)헵스켐
연구기간	2009.06.24 ~ 2012.06.23

특허청구의 범위

청구항 1

하기 하학식 1로 표시되는, 니트로기를 갖는 아크릴 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴 단량체의 공중합체인 폴리아크릴계 고분자.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 또는 R_2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10}인 알킬렌이며, m, n은 1 내지 1,000,000이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

이때, 상기 공중합체는 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 중량비가 1:99 내지 99:1 인 폴리아크릴계 고분자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로 표시되는 분산도(Mw/Mn)가 1.0 내지 1.5인 폴리아크릴계 고분자.

청구항 4

a) 니트로기를 갖는 아크릴 단량체, 아지드기를 갖는 아크릴 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 반응 용매와 혼합 후 중합 반응시켜 고분자 용액을 얻는 단계,

b) 상기 고분자 용액을 침전 용매에 방울 적하하여 침전물을 생성하는 단계,

c) 상기 침전물을 건조하는 단계

를 포함하는 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 개시제는 2,2′-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethyl valeronitrile)), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)), 테트라젠(tetrazene), 아조비스(메틸프로피오나미다인)다이하이드로클로라이드(azobis(methylpropionamidine) dihydrochloride), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 사슬이동제는 시아노메틸 도데실 트리티오카보네이트, 2-도데실티오카보노티오일티오-2-메틸프로파노익산, 2-사이노-2-프로필도데실 트리티오카보네이트 또는 4-시아노-4-도데실 설파닐티오카보닐설파닐 펜타노익산 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 용매는 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란 또는 아세톤 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 중합반응은 비활성 기체 분위기, 20~60℃에서 수행되는 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

청구항 9

제 4항에 있어서,

침전 용매는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산, 디클로로메탄 또는 클로로포름 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 폴리아크릴계 고분자의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 니트로기를 포함하는 폴리아크릴계 선형고분자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 니트로기를 함유하는 고분자는 연소 시 고에너지를 방출하므로 복합화약이나 추진제 등에서 고에너지 결합제로 이용되고 있다.

[0003] 고충전 복합재료(highly filled composite material)인 복합화약(PBX : plastic bonded explosive)은 주요 구성요소로 입상 화약과 고분자 물질을 조합한 복합물질로서, 고분자물질은 복합화약의 성형성 및 치수 안정성을 부여하는 역할과 동시에 외부 자극에 대하여 둔감하게 하는 역할을 한다. 이때, 고분자 물질은 단독 또는 가소제와 함께 사용되며, 화약입자들을 결합시킨다는 의미에서 결합제라고 일컫는다.

[0004] 1960년대 복합화약이 개발된 이래, 결합제는 주로 비활성 고분자 물질로서 폴리부타디엔, 폴리에스터, 폴리에테르를 모체로 하는 폴리우레탄을 사용되어 왔는데, 이러한 비활성 결합제는 함량을 높일수록 충격흡수성이 높아져 복합화약의 안정성은 향상되지만 복합화약의 성능은 감소하게 된다. 이를 극복하기 위하여 유연성과 분해열이 높은 에너지 함유 결합제를 개발되었다. 비활성 결합제 대신에 동일 조성비의 에너지 함유 결합제를 사용하면 복합화약의 성능을 증가시킬 수 있으며, 비활성 결합제 적용 복합화약과 동일한 수준의 성능을 갖도록 에너지함유 결합제를 사용하면 결합제의 조성 비율이 크게 높아지게 되어 복합화약은 더욱 유연한 성질을 갖게 됨으로써 복합화약의 성능을 증대시키거나 또는 감도를 저하시킬 수 있다.

[0005] 1980년대에 대표적인 에너지 함유 결합제로 대두되던 poly(glycidyl nitrate), poly(glycidyl azide), poly(3-nitratomethyl-3-methyl oxethane) 등이 복합 화약의 성능을 향상시키는 결합제로 주목을 받았지만, C-O-N bond 또는 $-N_3$ bond의 결합에너지가 C-C bond 및 C-N bond 결합에너지의 60% 정도로 작기 때문에 열 및 충격 등의 자극에 매우 민감하여 이를 사용한 복합화약은 무기체계 적용에 제한을 받는 단점을 갖는다. 따라서 나이트레이트기 및 아지드기보다 더욱 둔감한 니트로기를 함유한 결합제의 개발이 이루어지고 있다.

[0006] 미 육군연구소에서 디니트로프로필 아크릴레이트(DNPA; dinitropropyl acrylate) 고분자를 결합제로 한 복합화약 조성이 개시되었고, 미 해군에서 poly(DNPA)와 HMX(cyclo-1,3,5,7-tetramethylene-2,4,6,8-tetranitramine)과 혼합하여 결합제로 사용할 수 있음을 보여주었다. 상기 DNPA는 현재 합성이 가능한 아크릴계 단량체 중에 화학적, 열적 안정성 및 성능이 우수한 에너지 함유 단량체이다. 또한, DNPA/F 가소제의 제조공정 중 중간단계에서 얻어지는 디니트로프로필알콜을 DNPA의 원료물질로 사용할 수 있어 합성공정이 비교적 용이하다.

이러한 점들로부터 니트로기를 함유한 DNPA고분자는 에너지 함유 결합제로서의 가능성이 다시 대두되고 있다.

[0007] 한국공개특허 2003-0087342호에서는 2,2-디니트로프로필 아크릴레이트(DNPA; dinitropropyl acrylate) 단량체를 가지고, 2,2-디니트로부틸 아크릴레이트(2,2-dinitrobutyl acrylate)와의 공중합체 합성이 개시되었으나, 라디칼 중합 또는 개환 중합에 의하여 생성된 고분자 중합법은 분자 서열이 불규칙하여 복합화약 내에서 분자화약을 효율적으로 고정시키지 못하여 복합화약의 감도를 민감하게 한다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2003-0087342호(2003.11.14)

(특허문헌 0002) 미국등록특허 제4,050,968호(1977.09.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 정밀제어가 가능한 리빙 라디칼 중합반응을 이용하여 부반응을 억제할 수 있어 공정이 단순하고, 결합제로 사용가능성이 있고 경제성이 뛰어난 니트로기를 포함하는 폴리아크릴계 선형고분자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

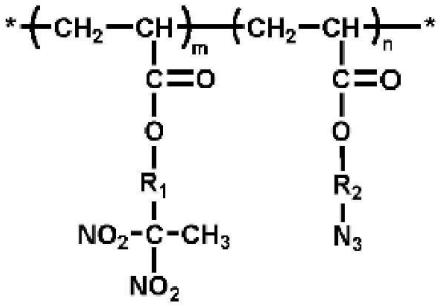
[0010] 또한, 본 발명은 분자화약을 효율적으로 고정시켜 폭발성능을 획기적으로 향상시키면서 동시에 화약의 민감도를 둔감시킬 수 있어 성능 및 감도를 임의대로 조절하여 복합화약의 성능 증대를 실현시킬 수 있는 결합제로 사용가능한 폴리아크릴계 선형고분자를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은

[0012] 하기 화학식 1로 표시되는, 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 공중합체인 폴리아크릴계 고분자를 제공한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] (상기 화학식 1에서, R_1 또는 R_2는 각각 독립적으로 C1 내지 C10인 알킬렌이며, m, n은 1 내지 1,000,000이다.)

[0016] 이때, 상기 공중합체는 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 비가 0.1:0.99 내지 0.99:0.1 인 것으로, 단량체의 비는 목적에 따라 조성을 달리할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다. 또한, 바람직하게는 상기 공중합체는 단량체로 2,2-디나이트로프로필아크릴레이트 및 3-아지도프로필 아크릴레이트을 포함한다.

[0017] 상기 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체로 니트로기를 갖는 메타아크릴계 단량체를 포함한다. 상기 단량체의 합성은 합성된 니트로 알코올과 아크릴산 또는 메타아크릴산을 반응시켜 최종 단량체를 얻을 수 있으며, 다양한 니트로기를 포함하는 알코올을 사용하여 다양한 니트로기를 포함한 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를 합성할 수 있다. 이용 가능한 니트로 알코올은 2-nitro-1-ethanol, 2-nitro-1-propanol, 2-nitro-1-

butanol, 3-nitro-1-butanol, 2-methyl-2-nitropropanol, 2,2-dinitro-1-propanol, 2,2-dinitro-1-butanol 및 이들 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 상기 니트로 알코올과 아크릴산(혹은 메타아크릴산)을 에스터화 반응을 통해 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를 합성하여 중합에 이용할 수 있으며, 바람직하게는 합성이 용이하고 활용성이 우수한 2,2-디니트로프로필 아크릴레이트(2,2-dinitropropyl acrylate; DNPA)을 사용하는 것이 좋다.

[0018] 상기 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계)의 합성은 합성된 아지도 알코올과 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride)(혹은 메타아크릴로일 클로라이드)를 에스터화 반응을 통해 최종 단량체를 얻을 수 있으며, 다양한 아지도 알코올을 사용하여 다양한 아지도기를 포함한 아크릴계(혹은 메타아크릴계) 단량체를 합성할 수 있다. 이용 가능한 아지도 알코올은 2-azido-1-ethanol, 3-azido-1-propanol, 4-azido-1-propanol, 5-azido-1-propanol 및 이들 혼합물 중에서 선택된다. 상기 아지도 알코올과 아크릴로일 클로라이드(혹은 메타 아크릴로일 클로라이드)을 에스터화 반응을 통해 아지도기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를 합성하여 중합에 이용할 수 있으며, 바람직하게는 3-azidopropyl acrylate(AzPA)인 것이 좋다.

[0019] 상기 공중합체는 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로 표시되는 분산도(Mw/Mn)가 1.0 내지 1.5인 것을 특징으로 한다. 상기 분산도는 리빙라디칼중합(controlled/living radical polymerization)을 통해 합성된 고분자가 좁은 분자량 분포값을 가지다는 것을 나타내는 결과로, 상기 범위를 벗어나면 리빙특성을 벗어날 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 a) 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체, 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 반응 용매와 혼합 후 중합 반응시켜 고분자 용액을 얻는 단계, b) 상기 고분자 용액을 침전 용매에 방울적하하여 침전물을 생성하는 단계, c) 상기 침전물을 건조하는 단계를 포함하는 폴리아크릴계 고분자 의 제조방법을 제공한다.

[0021] 상기 개시제는 2,2′-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethyl valeronitrile)), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)), 테트라젠(tetrazene), 아조비스(메틸프로피오나미다인)다이하이드로클로라이드(azobis(methylpropionamidine) dihydrochloride), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 사슬이동제는 시아노메틸도데실 트리티오카보네이트(cyanomethyl dodecyl trithiocarbonate; CDTC), 2-도데실티오카보노티오일티오-2-메틸프로파노익산(2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid; DDMAT), 2-사이노-2-프로필도데실 트리티오카보네이트(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate; CPDT) 또는 4-시아노-4-도데실 설파닐티오카보닐설파닐 펜타노익산(4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid; CDSPA) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 용매는 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란 또는 아세톤 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 중합반응은 비활성 기체 분위기 하, 20~60℃에서 실시되는 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 침전 용매는 극성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하며, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산, 디클로로메탄 또는 클로로포름 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 공중합체인 폴리아크릴계 선형고분자는 니트로기를 함유하고 있어서 복합화약의 결합제로 사용가능하며, 결합제로 사용시 복합화약의 성능을 증대시키고 민감도를 둔감하게 할 수 있는 이점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 리빙 라디칼 중합법을 이용하여 고분자 연쇄의 서열을 정밀 제어할 수 있으며, 구조를 임의로 조절하여 기존의 단순한 자유 라디칼 중합이나 개환중합에 의하여 생성된 복합화약용 결합제가 분자 서열이 불규칙하여 복합화약 내에서 분자화약을 효율적으로 고정시키지 못하는 문제점을 해결할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 결합제의 제조방법은 부반응을 억제할 수 있어 공정이 단순하고 생산성을 향상시킬 수 있어 경제성이 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 Poly(2,2-dinitropropyl acrylate-co-3-azidopropyl acrylate)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼 그래프를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 Poly(2,2-dinitropropyl acrylate-co-3-azidopropyl acrylate)의 FT-IR 스펙트럼 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 다른 Poly(2,2-dinitropropyl acrylate-co-3-azidopropyl acrylate)의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

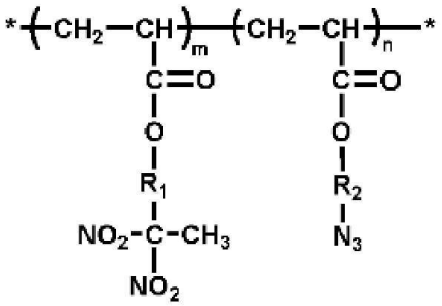
[0030] 이하는 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0031] 본 발명에 따른 폴리아크릴계 고분자형 결합제는 고분자 측쇄에 -CO_2R'에서 R'를 에너지성기로 치환 또는 도입시킴으로써 에너지 성능을 극대화할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 고분자는 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체를 분자량, 분자량 분포 및 관능도를 제어할 수 있는 리빙 라디칼 중합방법 중 래프트 중합법(RAFT; reversible addition-fragmentation chain transfer)을 이용하여 공중합체 반응시켜 합성한 것으로, 종래 자유 라디칼 중합을 이용한 poly(2,2-dinitropropyl acrylate)가 말단기 조절 및 블록공중합체를 합성에 어려운 점을 해결할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 폴리아크릴계 선형고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0034] [화학식 1]

[0035] 

[0036] (상기 화학식 1에서, R_1 또는 R_2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10}인 알킬렌이며, m, n은 1 내지 1,000,000이다.)

[0037] 상기 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체로 니트로기를 갖는 메타아크릴계 단량체를 포함한다. 상기 단량체의 합성은 합성된 니트로 알코올과 아크릴산 또는 메타아크릴산을 반응시켜 최종 단량체를 얻을 수 있으며, 다양한 니트로기를 포함하는 알코올을 사용하여 다양한 니트로기를 포함한 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를 합성할 수 있다. 이용 가능한 니트로 알코올은2-nitro-1-ethanol, 2-nitro-1-propanol, 2-nitro-1-butanol, 3-nitro-1-butanol, 2-methyl-2-nitropropanol, 2,2-dinitro-1-propanol, 2,2-dinitro-1-butanol 및 이들 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 상기 니트로 알코올과 아크릴산(혹은 메타아크릴산)을 에스터화 반응을 통해 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를 합성하여 중합에 이용할 수 있으며, 바람직하게는 합성이 용이하고 활용성이 우수한 2,2-디니트로프로필 아크릴레이트(2,2-dinitropropyl acrylate; DNPA)을 사용하는 것이 좋다.

[0038] 상기 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계)의 합성은 합성된 아지도 알코올과 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride)(혹은 메타아크릴로일 클로라이드)를 에스터화 반응을 통해 최종 단량체를 얻을 수 있으며, 다양한 아지도 알코올을 사용하여 다양한 아지도기를 포함한 아크릴계(혹은 메타아크릴계) 단량체를 합성할 수 있다. 이용 가능한 아지도 알코올은 2-azido-1-ethanol, 3-azido-1-propanol, 4-azido-1-propanol, 5-azido-1-propanol 및 이들 혼합물 중에서 선택된다. 상기 아지도 알코올과 아크릴로일 클로라이드(혹은 메타 아크릴로일 클로라이드)을 에스터화 반응을 통해 아지도기를 갖는 아크릴계 단량체(혹은 메타아크릴계 단량체)를

합성하여 중합에 이용할 수 있으며, 바람직하게는 3-azidopropyl acrylate(AzPA)인 것이 좋다.

[0039] 본 발명은 a) 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체, 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 반응 용매와 혼합 후 중합 반응시켜 고분자 용액을 얻는 단계, b) 상기 고분자 용액을 침전 용매에 방울 적하하여 침전물을 생성하는 단계, c) 상기 침전물을 건조하는 단계를 포함하는 폴리아크릴계 고분자 결합제의 제조방법을 제공한다.

[0040] 상기 개시제는 아조비스계 개시제를 사용하는 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 좋다. 2,2′-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethyl valeronitrile)), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)), 테트라젠(tetrazene), 아조비스(메틸프로피오나미다인)다이하이드로클로라이드(azobis(methylpropionamidine) dihydrochloride), 아조비스(시아노발레릭 엑시드)(azobis(cyanovaleric acid)) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 개시제는 저온이나 상온에서 반감기가 짧아 아지드기를 포함하는 단량체의 아지드기가 이중결합과 고리화되는 부반응이 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 좁은 분자량 분포도를 가지는 공중합체를 얻을 수 있다.

[0041] 상기 사슬이동제는 정밀제어가 가능한 고에너지 선형고분자를 제조하기 위한 래프트 반응에 참여하는 래프트 시약인 것으로서, 시아노메틸도데실 트리티오카보네이트(cyanomethyl dodecyl trithiocarbonate; CDTC), 2-도데실티오카보노티오일티오-2-메틸프로파노익산(2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid; DDMAT), 2-사이노-2-프로필도데실 트리티오카보네이트(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate; CPDT) 또는 4-시아노-4-도데실 설파닐티오카보닐설파닐 펜타노익산(4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid; CDSPA) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0042] 상기 용매는 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 아세톤 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 가장 바람직하게는 에틸아세테이트가 좋다.

[0043] 상기 a) 단계에서 중합반응은 래프트 중합반응으로 반응기 내 극히 낮은 라디칼의 농도로 인하여 산소 제거가 반드시 필요하다. 이에 진공에서 동결 융해(freeze-vacuum-thaw) 공정 등을 실시하여 산소를 제거하는 것이 바람직하며, 반응기 내 산소를 제거할 수 있는 방법이라면 이에 한정되지 않는다. 이후, 상기 중합반응은 비활성 기체 분위기 하, 20~60℃에서 실시되는 것을 특징으로 한다. 이때, 비활성 기체는 헬륨 또는 아르곤 중에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0044] a) 단계의 중합반응은 4~12 시간동안 반응시키는 것이 바람직하며, 액체 질소를 이용하여 반응기의 온도를 급냉시켜 반응을 종료시켜 본 발명에 따른 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체 및 아지드기를 갖는 아크릴계 단량체의 공중합체를 수득한다. 이때, 반응기 내의 생성물의 점도가 증가하므로 소량의 용매, 바람직하게 아세톤을 이용하여 점도를 낮춘다.

[0045] 다음으로 b) 단계를 수행한다. 침전 용매는 극성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하며, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산, 디클로로메탄 또는 클로로포름 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0046] 이때, 침전 용매는 1회 이상, 보다 바람직하게는 2회 이상 나누어 침전 공정을 수행하는 것이 좋고, 1차 침전 용매로는 극성이 높은 용매를, 다음으로는 1차 침전보다 낮은 낮은 극성 용매를 사용하는 것을 특징으로 한다. 일양태로, 1차 침전은 메탄올을, 2차 침전은 노말 헥산을 사용하는 것이 좋다. 이는 극성인 니트로기를 갖는 아크릴계 단량체로 인하여 고분자와 단량체 간의 분리를 용이하기 위한 것이다.

[0047] 본 발명에 따른 상기 제조방법으로 제조된 공중합체는 수평균 분자량이 1.0×10^4 g/mol 내지 5.0×10^4 g/mol 이다.

[0048] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] 하기 분석은 NMR(JNM-AL400(JEOL Ltd.사), 분석조건 9.4 Tesla, 400MHz), ATR(iD5 ZnSe ATR for Nicolet iS5 FT-IR(Thermo Scientific)) 및 TGA(TGA/DSC 1 (Mettler-Toledo사), 분석조건 25℃~600℃, 5℃/min)를 이용하였다.

[0050] (제조예 1) DNPA(2,2-dinitropropyl acrylate)의 합성

[0051] 반응기로 1L 3구 둥근 플라스크에 2,2-dinitropropyl alcohol 77.3(0.5mol), 아크릴산 36.5g(0.55 mol), 중합인산(poly(phosphoric acid)) 150g과 하이드로퀴논 2.0g(0.018 mol) 및 에틸렌디클로라이드 150ml를 넣은 후 항온조에서 온도를 70℃로 고정하고 18시간동안 반응물을 격렬한 교반과 함께 환류시켰다. 반응이 완료한 다음 상온에서 상층의 에틸렌디클로라이드 용액층을 따라 내고 메틸렌클로라이드로 중합인산 용액층을 격렬한 교반과 함께 수차례 씻어내었다. 수득된 유기층을 묽은 수산화나트륨 수용액으로 수용액층의 색깔이 무색이 될 때까지 세척하였다. 이후 포화소금물과 증류수로 유기층에 남아있는 수산화나트륨을 제거하였으며, 무수황산마그네슘으로 유기층을 건조시켰다. 건조된 유기층 중의 메틸렌클로라이드와 에틸렌디클로라이드를 제거한 뒤, 남은 유기층에 적당량의 구리분말을 넣고 8 mmhg 및 100℃의 조건하에서 감압증류하여 66.3g(0.33mol, 수율 66%)의 DNPA를 얻었다.

[0052] (제조예 2) AzPA(3-azidopropyl acrylate)의 합성

[0053] 반응기로 500ml 3구 둥근 플라스크에 3-아지도-1-프로판올 25.3g(0.25mol), 트라이에틸아민 31.37g(0.31mol) 및 메틸렌클로라이드 150ml을 넣고, 반응기의 입구를 고무마개로 막은 뒤 질소기체를 30분동안 흘려보냈다. Ice-water bath를 이용하여 반응기 온도를 4℃ 이하로 낮춘 다음 아크릴로일클로라이드 26.25g(0.29 mol)를 주사기를 이용하여 반응기 안에 방울방울 적하하여 첨가한 후 1시간 동안 교반 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 합성이 다 끝난 뒤, 메틸렌클로라이드 100ml를 더 첨가하였다. 유기층을 분별 깔대기를 이용하여 염산수용액(0.2N, 2×100ml) ,증류수(2×100ml), 수산화나트륨수용액(4wt, 1×200ml), 증류수(4×100ml) 순으로 세척하였다. 세척 후 용기용매 층만 얻어 낸 후 메틸렌클로라이드를 제거하였다. 이후 무수황산마스네슘을 이용하여 건조한 뒤 75℃에서 감압증류하여 18.6g(0.12mol)의 AzPA를 얻었다.

[0054] (실시예 1)

[0055] 50 ml 둥근 플라스크 내에 제조예에서 수득한 DNPA(2,2-dinitropropyl acrylate)(2.592 g, 0.0127 mol), AzPA(3-azidopropyl acrylate)(0.217 g, 0.0014mol), 시아노메틸 도데실 트리티오카보네이트(CDTC)(Aldirch사)(0.0448 g, 0.000141 mol) 및 2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethyl valeronitrile)(Waco사, V-70)(0.0217 g, 0.0000706 mol)를 에틸아세테이트 2.2 ml에 넣어 아르곤 가스 분위기 하 40℃에서 6 시간동안 교반하였다. 이후, 반응이 끝난 용액을 상온에서 메탄올과 노말 헥산을 이용하여 침점물을 얻었다. 침전물을 2시간 동안 건조시켜 70%수율로 공중합체를 얻었다.

[0056] 상기 공중합체는 ^{1}H-NMR 분석 결과, DNPA와 AzPA의 조성비는 71:14(0.835:0.165) 이며, 수평균분자량은 13,000g/mol, H-NMR 스펙트럼을 통해 계산된 평균분자량은 17,000g/mol이였다.

[0057] (실시예 2)

[0058] 50 ml 둥근 플라스크 내에 제조예에서 수득한 DNPA(13.024 g, 0.0638 mol), AzPA(0.479 g, 0.00309 mol), DDMAT(2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid)(0.141 g, 0.000386 mol), V-70(0.0397 g, 0.000129mol) 및 에틸아세테이트 10.4 ml를 첨가하여 아르곤 가스 분위기 하 40℃에서 10 시간동안 교반하였다. 이후, 반응이 끝난 용액을 상온에서 메탄올과 노말 헥산을 이용하여 침점물을 얻었다. 침전물을 2시간 동안 건조시켜 65%수율로 공중합체를 얻었다.

[0059] 상기 공중합체는 ^{1}H-NMR 분석 결과, DNPA와 AzPA의 조성비는 100:10(0.909:0.091)이며, 수평균분자량은 17,000g/mol, H-NMR 스펙트럼을 통해 계산된 평균분자량은 23,000g/mol이였다.

[0060] (실시예 3)

[0061] 100 ml 둥근 플라스크 내에 제조예에서 수득한 DNPA(18.413 g, 0.0902 mol), AzPA(0.599 g, 0.00386mol), DDMAT(2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid)(0.462 g, 0.00127 mol), V-70(0.13 g, 0.000422 mol) 및 에틸아세테이트 19 ml를 첨가하여 아르곤 가스 분위기 하 40℃에서 6시간동안 교반하였다.

이후, 반응이 끝난 용액을 상온에서 메탄올과 노말 헥산을 이용하여 침점물을 얻었다. 침전물을 2시간 동안 건조시켜 90%수율로 공중합체를 얻었다.

[0062] 상기 공중합체는 ^{1}H-NMR 분석 결과, DNPA와 AzPA의 조성비는 65:3.75(0.945:0.055)이며, 수평균분자량은 11,200g/mol, H-NMR 스펙트럼을 통해 계산된 평균분자량은 14,200g/mol이였다.

[0063] 상기 제조방법으로 제조된 Poly(2,2-dinitropropyl acrylate-co-3-azidopropyl acrylate) 공중합체 내에 존재하는 피크는 하기와 같이 확인이 가능했다.

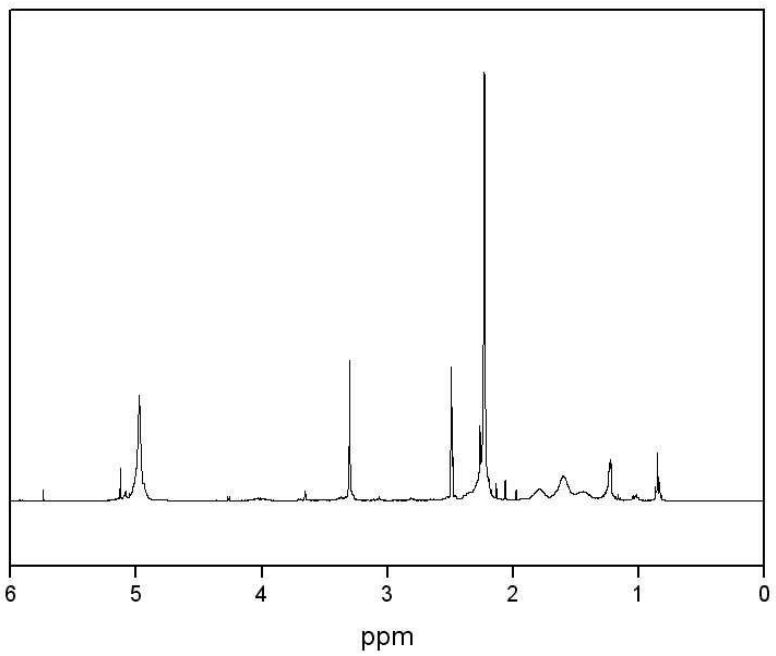
[0064] ^{1}H-NMR(DMSO δ, ppm): 1.36~1.92 (-CH_2-CH-, DNPA), 2.16~2.40 (-CH-CH2-, CH3-C-, DNPA), 4.92~5.08 (-O-CH_2-C, DNPA), 3.96~4.10(-CH_2-CH_2-CH_2-, AzPA).

[0065] 합성된 poly(DNPA-co-AzPA)의 FTIR 스펙트럼 결과를 통해 1750cm^{-1}부근에서 카보닐기 피크를, 1570cm^{-1}과 1320~1340cm^{-1}에서 니트로기의 피크를, 2100cm^{-1}에서 아자이드 피크를 확인 할 수 있었다.

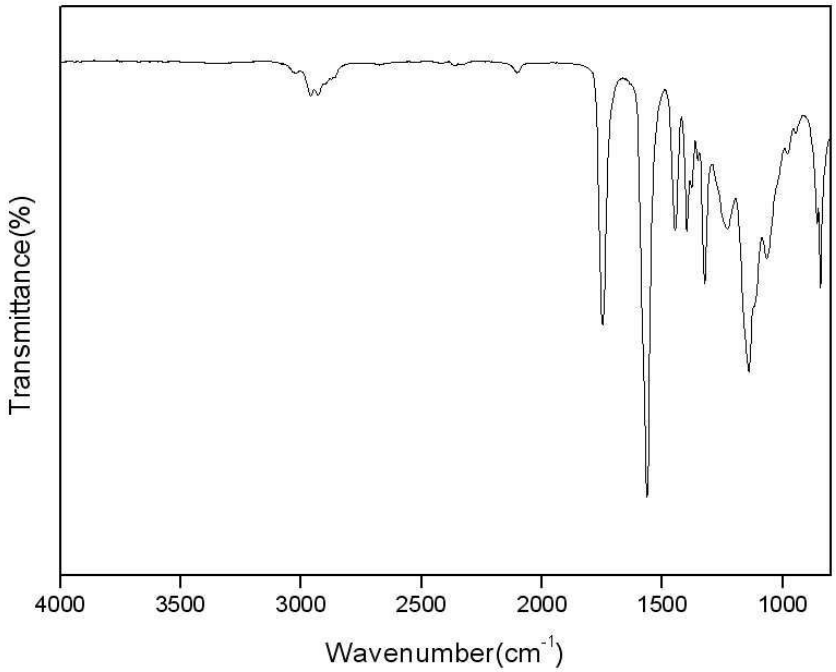
[0066] 합성된 poly(DNPA-co-AzPA)의 TGA 분석을 통해 열적 특성을 확인하였다. Poly(DNPA)는 250℃ 부근에서 분해되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

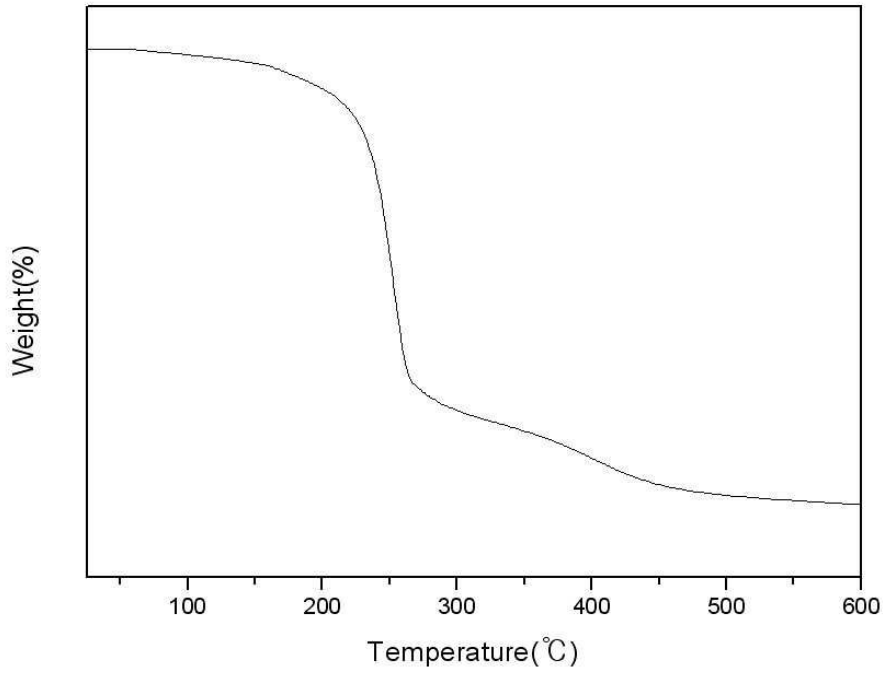
도면1



도면2


Transmittance(%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber(cm-1)

도면3


Weight(%)
100
200
300
400
500
600
Temperature(℃)