

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0175392

(43) 공개일자 2024년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 2/44 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/67 (2006.01) C08F 112/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)

C07C 253/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0075279

(22) 출원일자 2023년06월13일

심사청구일자 2023년06월13일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

홍성철

서울특별시 강남구 선릉로 120, 13동 301호

라마 무티 아파

서울특별시 광진구 군자로 121, 229호

이가람

경기도 부천시 지봉로 153, 103호

(74) 대리인

이수열

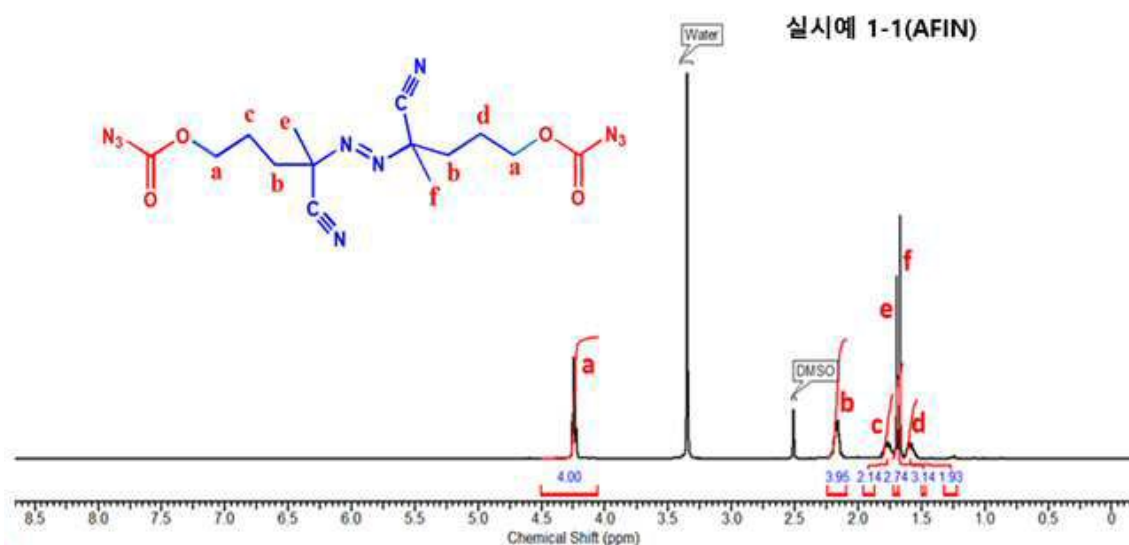
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자 및 그의 제조방법

(57) 요약

아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자 및 그의 제조방법이 개시된다. 상기 개시제는 아지도 포르메이트 기를 포함하고, 이를 사용해 아지도 포르메이트기를 포함하는 고분자를 용이하게 제조할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C07C 255/67 (2013.01)

C08F 112/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711187858

과제번호 2022R1A2C1009063

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 Azidoformate 기반 고효율 무촉매 C-H 결합 삽입을 통한 고분자 “중합 후 개질” 플

랫폼 기술의 고부가가치응용

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366497

과제번호 2020R1A6A1A03043435

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 하이브리드재료응용연구소

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2020.06.01 ~ 2024.02.29

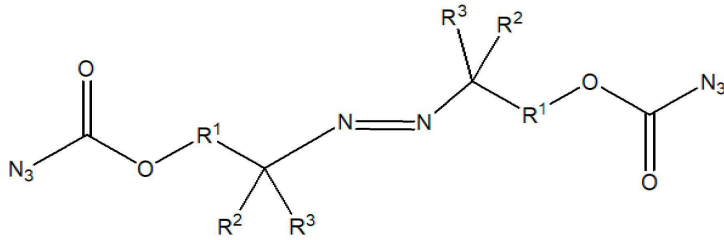
명세서

청구범위

청구항 1

구조식 1로 표시되는 개시제:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 은 각각 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 C1 내지 C5 알킬기이고,

R^3 는 각각 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN인 것을 특징으로 하는 개시제.

청구항 3

제2항에 있어서,

R^1 은 각각 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,

R^3 는 각각 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN인 것을 특징으로 하는 개시제.

청구항 4

제3항에 있어서,

R^1 은 각각 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,

R^3 는 각각 -CN인 것을 특징으로 하는 개시제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 개시제가 고분자 중합의 라디칼 개시제로 사용되는 것을 특징으로 하는 개시제.

청구항 6

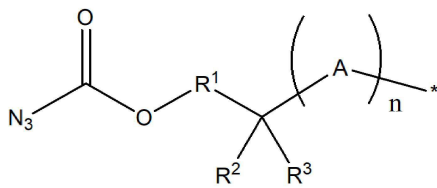
제1항에 따른 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조되고, 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 극성 고분자가 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 극성 고분자:

[구조식 2]



상기 구조식 2에서,

R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

n은 반복단위의 반복수이고,

상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체이고,

상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴

프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐 말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

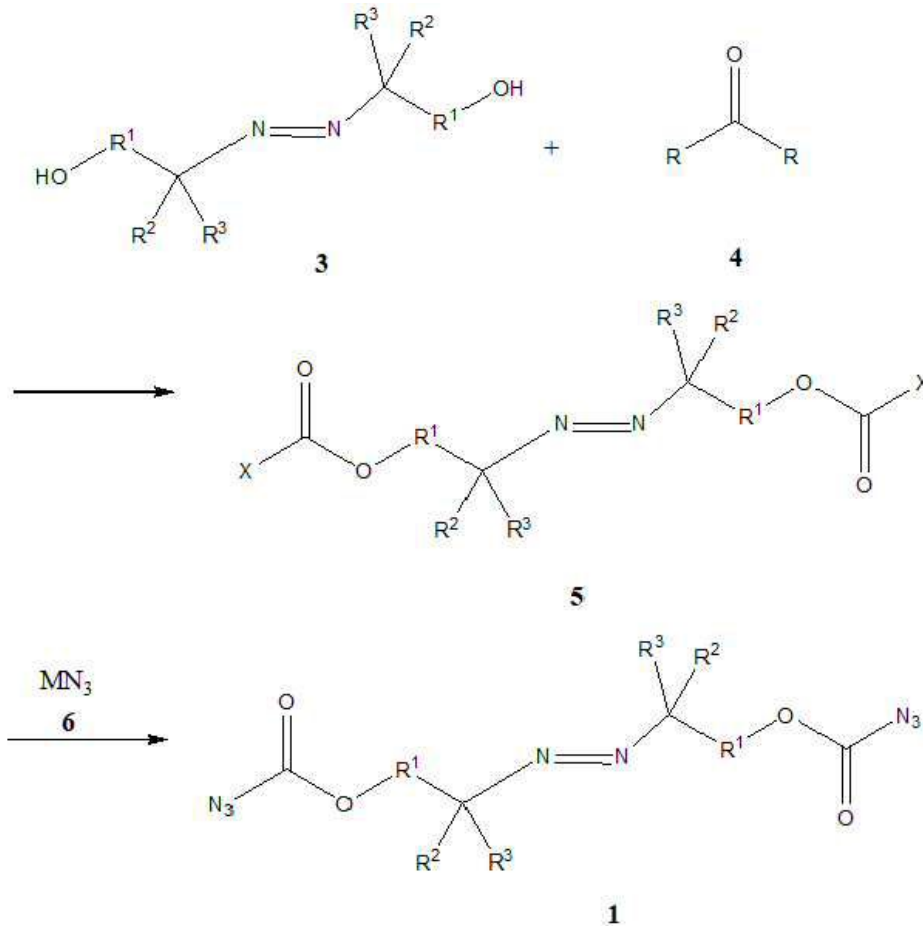
청구항 9

(a) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 구조식 5로 표시되는 화합물과 구조식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시켜 구조식 1로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를

포함하는 개시제의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

R은 OCF₃, OCCl₃, OCB₃, Cl, 또는 OR⁰이고,

R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

X는 F, Cl, Br, I, 또는 OR^0 이고,

R^0 는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

M은 Li, Na 또는 K이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

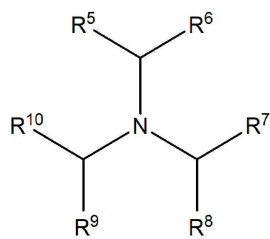
단계(a)의 제1 반응물이 3차 아민을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 3차 아민이 구조식 8로 표시되는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법:

[구조식 8]



구조식 8에서,

R^5 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5 알킬기인 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

단계(a)가

(a-1) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및

(a-2) 상기 혼합물에 3차 아민을 혼합한 상기 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

단계(a)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

단계(b)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 15

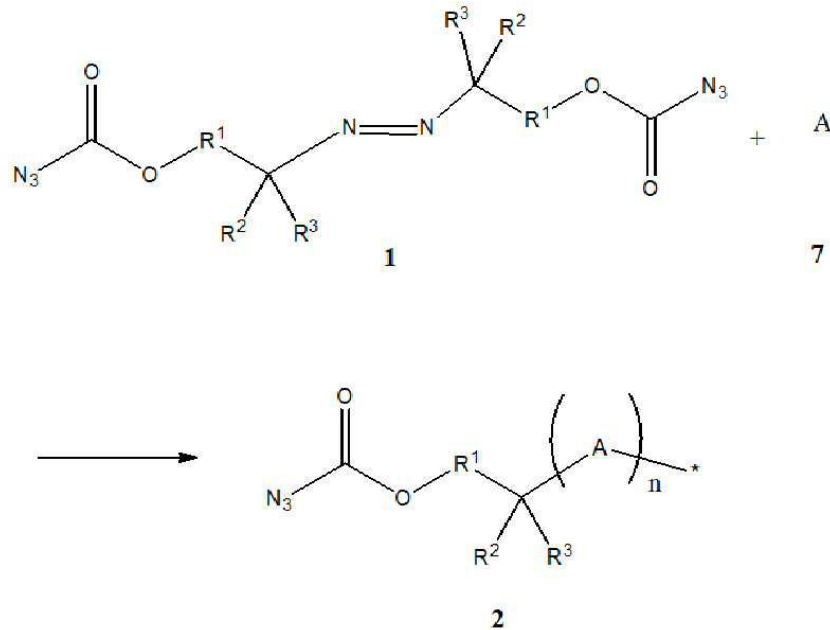
제9항에 있어서,

단계(a)의 반응 용매 및 단계(b)의 반응 용매가 각각 극성 비양성자성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 개시제의 제조방법.

청구항 16

반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 화합물과 구조식 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 2로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자의 제조방법:

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

n은 반복단위의 반복수이다.

상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol이다.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 반응이 -20 내지 120 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터

터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 최근 세계 고분자 생산량의 55%를 차지할 정도로 넓은 범위에서 사용되는 상업적 고분자로서 대표적으로 polyethylene(PE), polypropylene(PP), ethylene-propylene(EPR) 및 ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM rubber) 등을 예로 들 수 있다. 폴리올레핀의 뛰어난 화학적 안정성과 넓은 범위의 기계적 물성, 낮은 단가는 가공 또는 재활용을 용이하게 하여 타이어, 컨테이너, 호스, 범퍼 등에 사용되고 있다. 그러나 폴리올레핀은 사슬이 탄화수소로 이루어진 대표적 비극성 고분자로서, 상용화제, 접착제 등 다른 물질과의 상호작용이 중요한 분야에서의 사용이 제한된다. 이에 따라, 극성 사슬 또는 기능성기를 폴리올레핀에 도입하여 모재의 특성을 유지함과 동시에 새롭고 가치 있는 특성을 부여하는 개질 기술은 오랜 기간 활발히 연구되어 왔다.

[0003] 폴리올레핀 개질 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있으며, 그 중 첫 번째 방법은 올레핀 단량체와 극성 단량체간의 직접 공중합(direct copolymerization)이다. 이 방법의 경우, 지글러-나타 촉매 등을 이용한 배위 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 극성기들이 중심금속의 배위위치를 방해하게 되어 공중합이 쉽지 않으며, 라디칼 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 생성된 중합체가 가지형 분자구조를 함유하여 상대적으로 낮은 용융온도 및 낮은 결정성을 가진다는 한계점을 갖는다.

[0004] 두 번째 방법은 기 합성된 폴리올레핀을 개질 대상으로 하여 기능성기를 부여하는 중합후 개질방법이다. 이는 기능화된 폴리올레핀의 상업적 합성을 위해 최근 가장 많이 활용되는 방법으로, 벌크상태에서 개질이 가능하다는 점과 도입될 기능성기의 양과 종류를 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 중합 후 개질방법에서 가장 많이 이용되는 접근법 중 하나는 자유 라디칼과 고분자 주사슬의 C-H bond와의 반응이다. 자유 라디칼은 주로 peroxide의 개시반응으로 H abstraction이 일어나면서 형성되며 대부분의 경우 maleic anhydride가 첨가되어 anhydride 기능화된 고분자 사슬을 생성한다. 하지만 이 방법은 crosslinking이나 degradation과 같은 의도치 않은 부반응을 동반한다는 부작용을 가진다.

[0005] 따라서, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀 개질에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

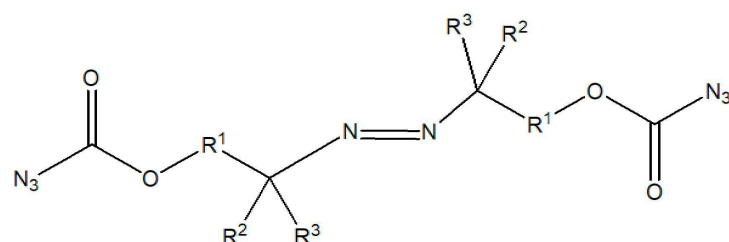
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있는 고분자 및 이를 제조하기 위한 개시제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

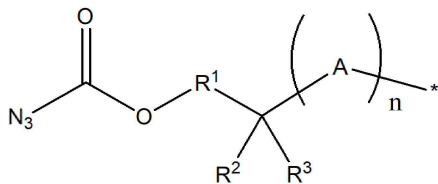
[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구조식 1로 표시되는 개시제가 제공된다:

[0008] [구조식 1]



[0009]

- [0010] 상기 구조식 1에서,
- [0011] R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,
- [0012] R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,
- [0013] R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.
- [0014] 또한, R^1 은 각각 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,
- [0015] R^2 는 각각 C1 내지 C5 알킬기이고,
- [0016] R^3 는 각각 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.
- [0017] 또한, R^1 은 각각 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,
- [0018] R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,
- [0019] R^3 는 각각 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN이다.
- [0020] 또한, R^1 은 각각 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,
- [0021] R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,
- [0022] R^3 는 각각 -CN이다.
- [0023] 또한, 상기 개시제가 고분자 중합의 라디칼 개시제로 사용될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 상기 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조되고, 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자가 제공된다.
- [0025] 또한, 상기 극성 고분자가 구조식 2로 표시될 수 있다:
- [0026] [구조식 2]

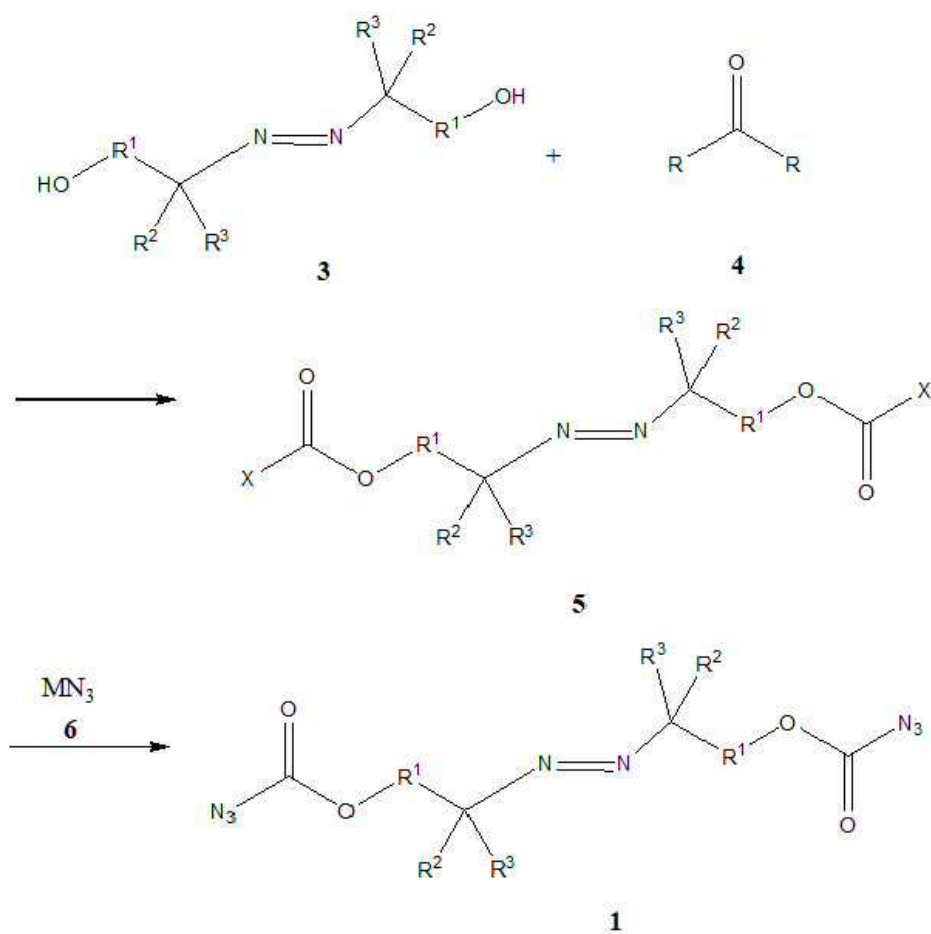


- [0027]
- [0028] 상기 구조식 2에서,
- [0029] R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,
- [0030] R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,
- [0031] R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,
- [0032] A는 극성 단량체이고,
- [0033] n은 반복단위의 반복수이고,
- [0034] 상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol이다.
- [0035] 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체이고, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트,

이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠술포산, p-비닐벤젠술포산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

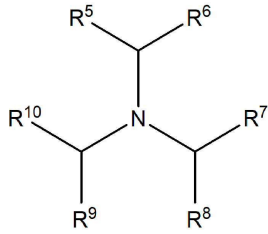
[0036] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 구조식 5로 표시되는 화합물과 구조식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시켜 구조식 1로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법이 제공된다:

[0037] [반응식 1]



- [0038]
- [0039] 상기 반응식 1에서,
- [0040] R은 OCF₃, OCCl₃, OCB₃, Cl, 또는 OR⁰이고,
- [0041] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,
- [0042] R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,
- [0043] R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,
- [0044] R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,
- [0045] X는 F, Cl, Br, I, 또는 OR⁰이고,
- [0046] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,
- [0047] M은 Li, Na 또는 K이다.
- [0048] 또한, 단계(a)의 제1 반응물이 3차 아민을 추가로 포함할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 3차 아민이 구조식 8로 표시될 수 있다:

[0050] [구조식 8]



[0051]

[0052] 구조식 8에서,

[0053] R⁵ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5 알킬기이다.

[0054] 또한, 단계(a)가 (a-1) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 (a-2) 상기 혼합물에 3차 아민을 혼합한 상기 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

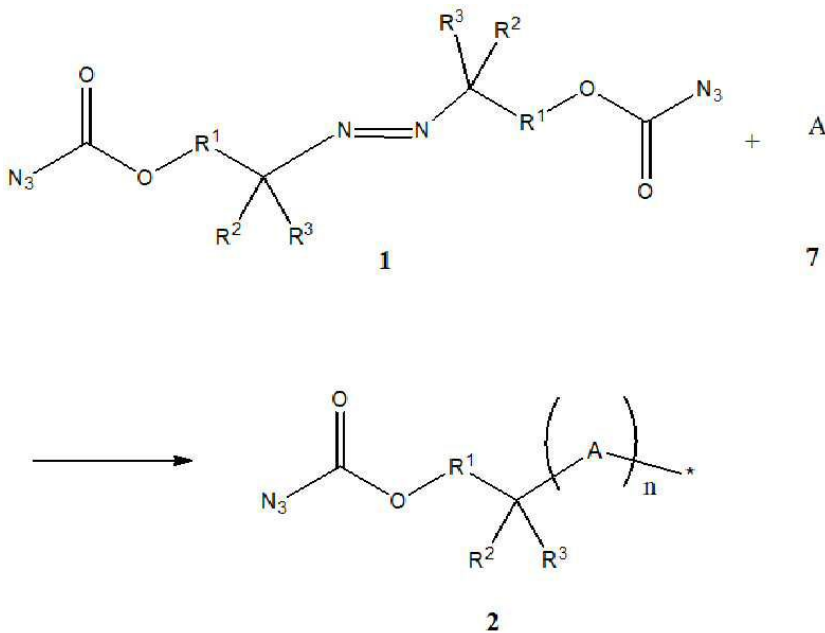
[0055] 또한, 단계(a)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있다.

[0056] 또한, 단계(b)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있다.

[0057] 또한, 단계(a)의 반응 용매 및 단계(b)의 반응 용매가 각각 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 화합물과 구조식 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 2로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자의 제조방법이 제공된다:

[0059] [반응식 2]



[0060]

[0061] 상기 반응식 2에서,

[0062] R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0063] R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0064] R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0065] A는 극성 단량체이고,

- [0066] n은 반복단위의 반복수이고,
- [0067] 상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol이다.
- [0068] 또한, 상기 반응이 -20 내지 120 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0071] 본 발명의 개시제는 -20 내지 120 °C에서 azo group의 분해를 통해 단량체를 중합하여 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 개시제의 자유 라디칼(free radical) 중합법을 통해 합성한 고분자는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 포함함으로써 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기가 광화학적 또는 열적 에너지에 의해 분해되어 질소 기체가 빠져나가면서 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrene이 고분자 주사슬의 C-H 결합과 반응할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0073] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함이므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.
- 도 1a는 실시예 1-1(AFIN)의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 1b는 실시예 1-1(AFIN)의 ¹³C-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 1c는 실시예 1-1(AFIN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 1d는 실시예 1-1(AFIN)의 FT-ICR MS 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 1e는 실시예 1-1(AFIN)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2a는 AFIN을 개시제로 사용한 자유 라디칼 중합법으로 중합한 실시예 2-1(AFPS)와 AIBN을 개시제로 사용한 자유 라디칼 중합법으로 중합한 비교예 1-1(PSAIBN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2b는 실시예 1-1(AFIN) 및 비교예 1-1(PSAIBN)의 몰비에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.
- 도 2c는 실시예 2-1(AFPS)의 ¹H-NMR integration 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 2-1(AFPS)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0075] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0076] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0077] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구

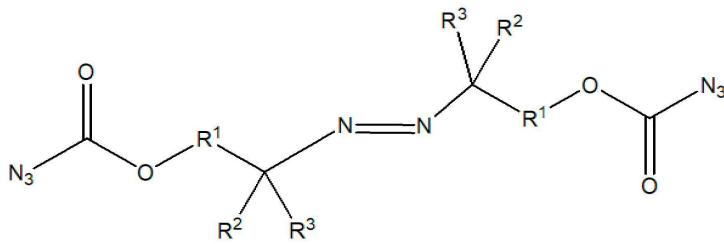
성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0078] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0079] 이하, 본 발명의 아지도 포르메이트 기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자 및 그의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0080] 본 발명은, 구조식 1로 표시되는 개시제를 제공한다:

[0081] [구조식 1]



[0082]

상기 구조식 1에서,

[0083]

R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0084]

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0085]

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.

[0086]

또한, R^1 은 각각 C1 내지 C7의 알킬렌기이고,

[0087]

R^2 는 각각 C1 내지 C5 알킬기이고,

[0088]

R^3 는 각각 C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이다.

[0089]

또한, R^1 은 각각 C2 내지 C6의 알킬렌기이고,

[0090]

R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,

[0091]

R^3 는 각각 C1 내지 C3 알킬기 또는 -CN이다.

[0092]

또한, R^1 은 각각 C3 내지 C5의 알킬렌기이고,

[0093]

R^2 는 각각 C1 내지 C3 알킬기이고,

[0094]

R^3 는 각각 -CN이다.

[0095]

또한, 상기 개시제가 고분자 중합의 라디칼 개시제로 사용될 수 있다.

[0096]

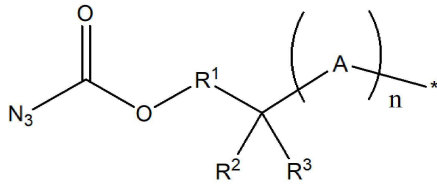
본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 상기 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조되고, 아지도 포르메이트 (azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제공한다.

[0097]

또한, 상기 극성 고분자가 구조식 2로 표시될 수 있다:

[0098]

[0099] [구조식 2]



[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

[0109]

[0110]

상기 구조식 2에서,

R^1 은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

R^2 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

R^3 는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

A는 극성 단량체이고,

n은 반복단위의 반복수이고,

상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol일 수 있고, 보다 바람직하게는 5,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다.

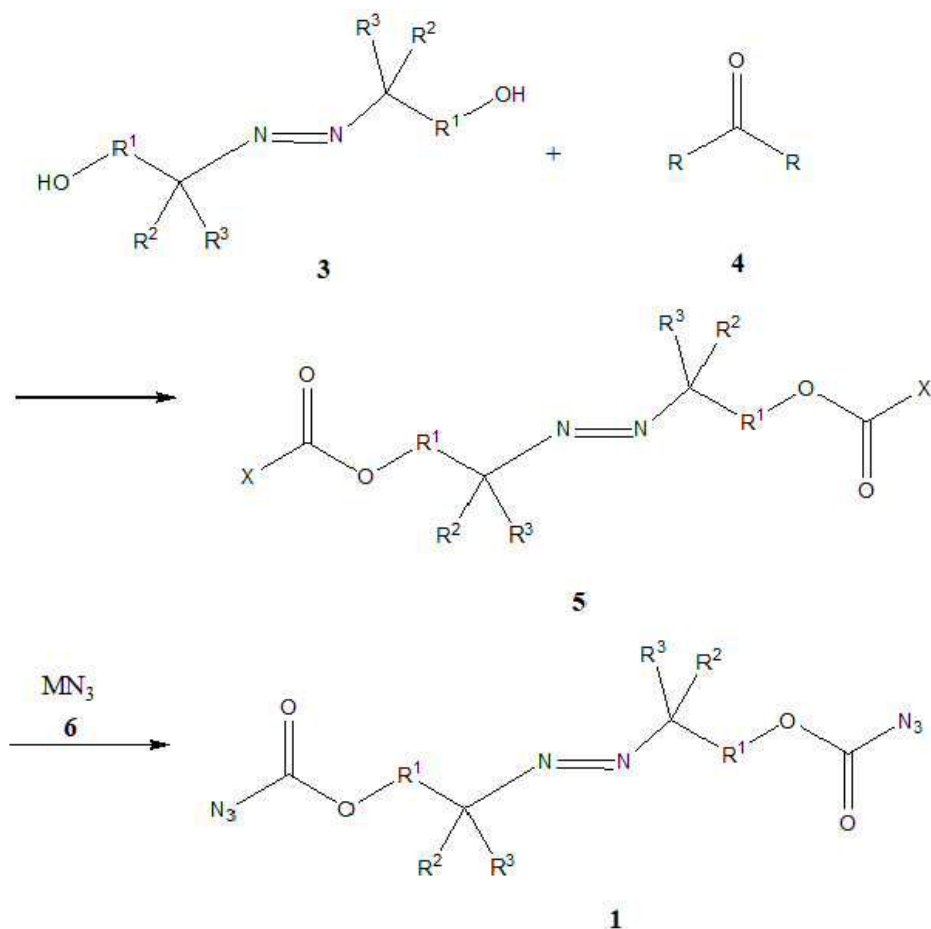
여기서 *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체이고, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명은 (a) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 구조식 5로 표시되는 화합물과

구조식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시켜 구조식 1로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법을 제공한다:

[0111] [반응식 1]



[0112]

[0113] 상기 반응식 1에서,

[0114] R은 OCF₃, OCCl₃, OCB₃, Cl, 또는 OR⁰이고,

[0115] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

[0116] R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0117] R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0118] R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0119] X는 F, Cl, Br, I, 또는 OR⁰이고,

[0120] R⁰는 C1 내지 C3 알킬기 또는 C6 내지 C14 아릴기이고,

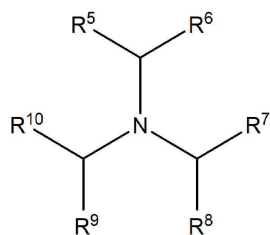
[0121] M은 Li, Na 또는 K이다.

[0122] 또한, 단계(a)의 제1 반응물이 3차 아민을 추가로 포함할 수 있다.

[0123] 여기서, 3차 아민은 해당 반응의 촉매로 사용되며, 반응물인 OH기의 반응성을 증가시킴과 동시에 반응으로 나오는 HCl을 중화하여 정반응 쪽으로 반응을 촉진할 수 있다.

[0124] 또한, 상기 3차 아민이 구조식 8로 표시될 수 있다:

[0125] [구조식 8]



[0126]

[0127] 구조식 8에서,

[0128] R^5 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5 알킬기이다.

[0129] 또한, 단계(a)가 (a-1) 반응식 1에 따라 구조식 3으로 표시되는 화합물과 구조식 4로 표시되는 화합물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 (a-2) 상기 혼합물에 3차 아민을 혼합한 상기 제1 반응물을 반응시켜 구조식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0130] 또한, 단계(a)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 0 °C에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -50 °C 미만에서 수행되는 경우 반응이 너무 느릴 수 있어 바람직하지 않고, 100 °C를 초과하여 수행되는 경우 반응 조성물이 기화하거나 반응이 너무 빠를 수 있어 바람직하지 않다.

[0131] 또한, 단계(b)의 반응이 -50 내지 100 °C에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 0 °C에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -50 °C 미만에서 수행되는 경우 반응이 너무 느릴 수 있어 바람직하지 않고, 100 °C를 초과하여 수행되는 경우 반응 조성물이 기화하거나 반응이 너무 빠를 수 있어 바람직하지 않다.

[0132] 또한, 단계(a)의 반응 용매 및 단계(b)의 반응 용매가 각각 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0133] 또한, 단계(a)의 반응 용매가 $CHCl_3$ 및 CH_2Cl_2 를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0134] 또한, 단계(b)의 반응 용매가 아세톤, $C_4H_{10}O$, CH_2Cl_2 , hexane 및 ethyl acetate를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0135] 또한, 단계(b)에서 구조식 5로 표시되는 화합물과 구조식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 제2 반응물을 반응시킨 후, (c) hexane과 ethyl acetate가 혼합된 전개액을 이용하여 크로마토그래피를 통해 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0136] 상기 단계(c)에서 hexane과 ethyl acetate가 혼합된 비율이 0.1:10 내지 5:10, 바람직하게는 1:10, 더욱 바람직하게는 2:10일 수 있다.

[0137] 또한, (d) 단계(c)의 결과물에 단계(b)의 반응 용매를 넣고 반응시키고 단계(a)의 반응 용매로 추출하여 구조식 1로 표시되는 개시제를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

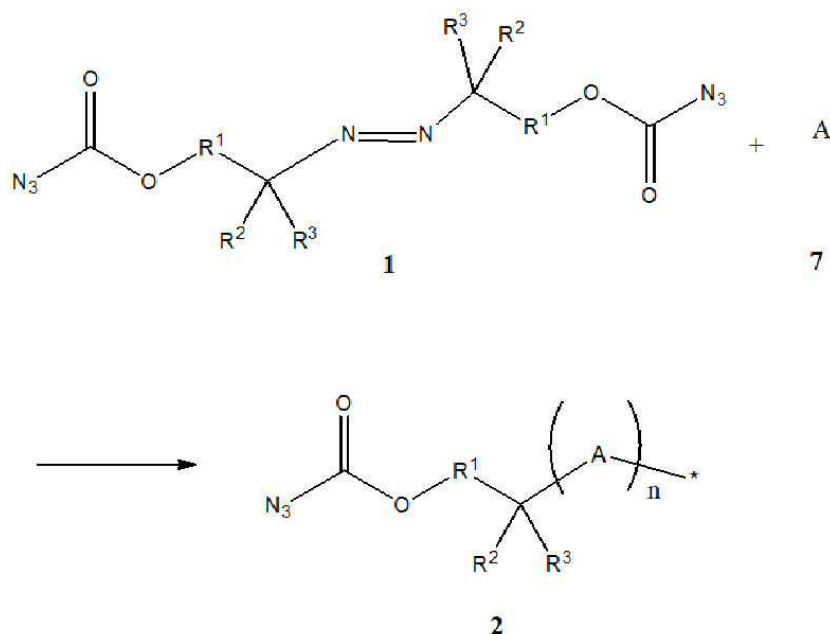
[0138] 상기 (a) 내지 (d) 단계 중 하나 이상의 단계에서 반응 후 흡습제로 수분을 제거할 수 있고, 반응 용매를 증발시켜 제거할 수 있다.

[0139] 상기 흡습제는 $MgSO_4$ 를 포함할 수 있다.

[0140] 상기 증발은 바람직하게는 rotary evaporator로 수행할 수 있다.

[0141] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 화합물과 구조식 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 2로 표시되는 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 아지도 포르메이트 기를 말단으로 갖는 극성 고분자의 제조방법을 제공한다:

[0142] [반응식 2]



[0143]

[0144] 상기 반응식 2에서,

[0145] R¹은 각각 원자가 결합 또는 C1 내지 C9의 알킬렌기이고,

[0146] R²는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0147] R³는 각각 수소 원자, C1 내지 C5 알킬기 또는 -CN이고,

[0148] A는 극성 단량체이고,

[0149] n은 반복단위의 반복수이고,

[0150] 상기 고분자 화합물의 수평균 분자량은 500 내지 1,000,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol 일 수 있고, 보다 바람직하게는 5,000 내지 30,000 g/mol 일 수 있다.

[0151] 여기서 *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

[0152] 또한, 상기 반응이 -20 내지 120 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 60 내지 90 ℃, 더욱 바람직하게는 75 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -20 ℃ 미만인 경우, 상기 개시제의 azo group이 분해되지 않아 고분자를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않고, 120 ℃를 초과하여 수행되는 경우 상기 개시제의 azidoformate기가 분해되어 부반응을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.

[0153] 상세하게는, 상기 개시제가 상기 온도 범위에서 azo group의 분해로 인한 라디칼(radical)을 생성하고, 상기 고분자가 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)에 의해 제조될 수 있다.

[0154] 또한, 상기 반응의 용매가 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.

[0155] 또한, 상기 반응의 용매가 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0156] 또한, 상기 단계에 의해 제조된 고분자를 용매로 희석하고 침전시켜 미반응물을 제거할 수 있다.

[0157] 상기 희석은 테트라하이드로퓨란(THF)를 이용하여 수행될 수 있다.

[0158] 상기 침전은 알코올류, 바람직하게는 methanol을 이용하여 수행될 수 있다.

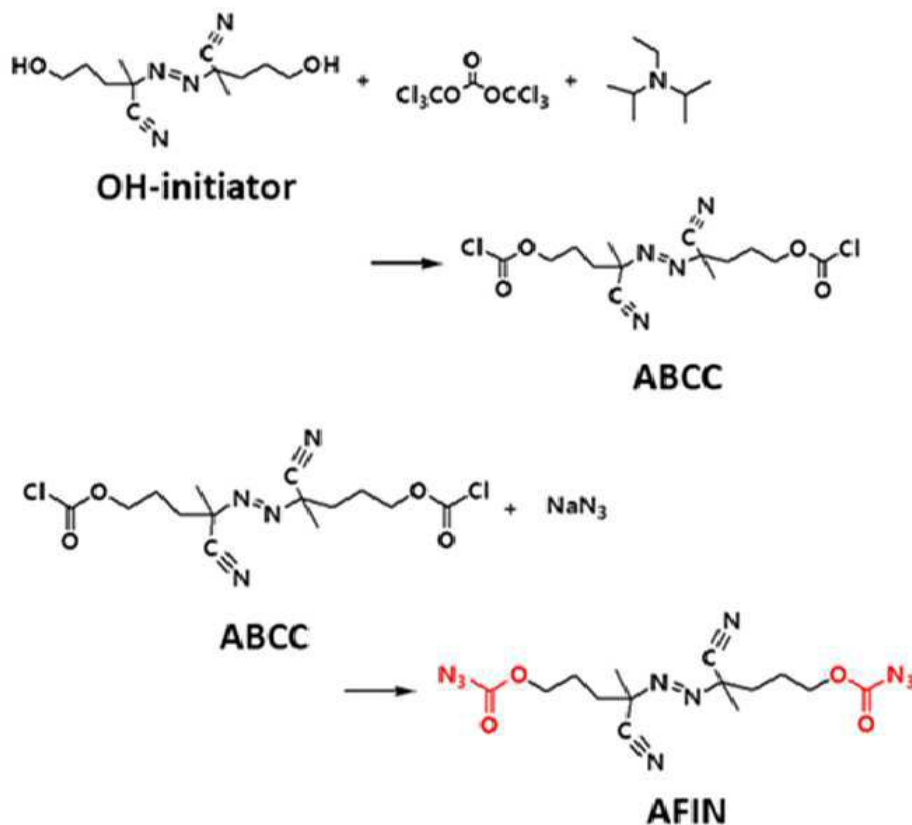
[0159] [실시예]

[0160] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0161] 실시예 1-1: 양 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖는 개시제(AFIN) 제조

[0162] 중간 생성물인 5,5'-Diazene-1,2-diylbis(5-cyanoethyl chloroformate) (ABCC)을 만들기 위해 250 mL 둥근 플라스크에 2,2-(Diazene-1,2-diyl)bis(5-hydroxy-2-methylpentanenitrile) (6.06 g)과 dichloromethane (25 mL)을 넣어준 후 triphosgene solution (7.12 g in 20 mL dichloromethane)을 넣고 0 °C에서 20 분 동안 교반하였다. N, N -diisopropylethylamine (6.20 g)을 해당 반응물에 천천히 적하하고 0 °C에서 10 시간 동안 반응하였다. 반응 후 Ice deionized water을 넣어 반응을 종료시킨 후 dichloromethane을 넣어 회석을 시킨 다음 결과물을 dichloromethane으로 추출하였다. MgSO₄로 수분을 제거한 후, rotary evaporator를 사용해 dichloromethane을 증발시키고 hexane/ethyl acetate (2:10) 비율의 전개액을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제과정을 거쳐 노란색 액체의 ABCC를 수득하였다.

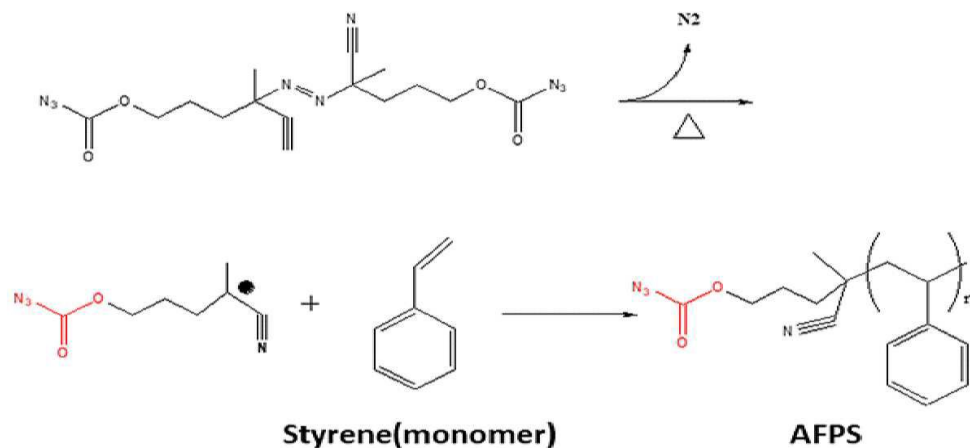
[0163] AFIN을 합성하기 위해 ABCC (5.28 g)에 acetone (65 mL)을 넣고 녹여준 후 sodium azide solution(2.79 g in 30 mL deionized water)을 넣고 0 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 acetone을 rotary evaporator로 증발시켜 제거하고 deionized water (200 mL)와 diethyl ether (250 mL)를 넣어주고 결과물을 diethyl ether로 추출하였다. MgSO₄로 수분을 제거한 후, rotary evaporator를 사용해 diethyl ether를 증발시키고, 최종적으로 노란색 액체의 AFIN을 수득하였다.



[0164]

[0165] 실시예 2-1: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지는 고분자(AFPS) 제조

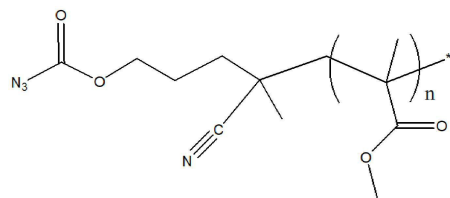
[0166] 실시예 1-1에 따라 제조된 AFIN을 이용해 아지도 포르메이트(azidoformate) 기가 말단에 존재하는 고분자를 제조하였다. 모델 고분자로 polystyrene을 선정하였다. AFIN을 이용한 polystyrene(AFPS) 합성은 다음과 같이 진행되었다. Styrene (10 g), AFIN (0.47 g), DMSO (15 ml)를 250 ml 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30분간 진행하였다. 75 °C로 가열된 oil bath에서 9시간 동안 반응을 진행하였다. 결과물을 THF로 회석한 뒤 methanol에 침전시켜 미반응물을 제거하여, 최종적으로 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖는 고분자(AFPS)를 제조하였다.



실시예 2-2: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지는 고분자(AFPMA) 제조

스티렌(Styrene) 30 g을 사용한 것 대신에 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate) 30 g을 사용하고, 중합 용매를 DMSO 40 mL 대신에 DMF 40 mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-1와 동일한 방법으로 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지는 고분자(AFPMA)를 제조하였고, 이는 아래 구조식 2-1로 표시될 수 있다.

[구조식 2-1]



상기 구조식 2-1에서,

n은 반복단위의 반복수이고,

상기 구조식 2-1에서, *는 수소 원자, C1 내지 C5의 알킬기, C1 내지 C5의 알콕시기 또는 라디칼 중합을 종결하기 위해 첨가한 라디칼 중합 종결제에 의해 생성된 것일 수 있으며 상기 라디칼 중합 종결제는 생성된 고분자의 물성을 해치지 않는 한 제한없이 사용될 수 있다.

비교예 1: 말단에 아지도 포르메이트기를 포함하지 않는 개시제(AIBN)

아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 포함하지 않는 2,2'-azobis-isobutyronitrile(AIBN)을 비교예 1로 사용하였다.

비교예 1-1: 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 가지지 않는 고분자 폴리스티렌(PSAIBN) 제조

2,2 '-azobis-isobutyronitrile(AIBN) 개시제(비교예 1)를 사용하여 말단기를 갖지 않는 polystyrene 또한 자유 라디칼 중합법으로 합성하였다. AIBN을 이용한 polystyrene(PSAIBN) 합성은 다음과 같이 진행되었다. Styrene (15 g), AIBN (0.295 g), DMSO (20 ml)를 250 ml 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30분간 진행하였다. 75 ℃로 가열된 oil bath에서 12시간 동안 자석 교반기에서 반응을 진행하였다. 반응물을 THF로 희석한 뒤 methanol에 침전하여 미반응물을 제거하여, 최종적으로 말단에 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 갖지 않는 폴리스티렌(PSAIBN)을 제조하였다.

아래 표 1은 실시예 1-1, 2-1, 2-2, 비교예 1 및 비교예 1-1에 따른 개시제와 그를 이용해 제조된 고분자를 정리하여 나타낸 것이다.

표 1

구분	개시제	고분자
실시예 1-1	AFIN	-
실시예 2-1	AFIN	AFPS

실시예 2-2	AFIN	AFPMMA
비교예 1	AIBN	-
비교예 1-1	AIBN	PSAIBN

[0181] [시험예]

[0182] 시험예 1: 개시제(AFIN) 특성 분석

[0183] 시험예 1-1: 개시제(AFIN) 합성 확인

[0184] 도 1a는 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)의 ^1H -NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1b는 실시예 1-1(AFIN)의 ^{13}C -NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1c는 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1d는 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)의 FT-ICR MS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0185] 도 1a 및 도 1b를 참고하면, AFIN에 해당하는 chemical shift의 위치 및 proton peak의 적분값, split pattern 이 예상과 일치하는 것을 확인하였다.

[0186] 도 1c를 참고하면, 2412 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ stretch bond에 해당하는 peak, 2139 cm^{-1} 에서 $\text{N}=\text{N}(\text{azide})$ stretch bond에 해당하는 peak, 1731 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ stretch bond에 해당하는 peak를 확인하였다.

[0187] 도 1d를 참고하면, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 에 해당하는 peak를 확인함으로써 개시제(AFIN)의 이론적 분자량 390.1513 g/mol 과 일치하는 실험값을 얻었다.

[0188] 따라서, 실시예 1-1에 따라 개시제(AFIN)가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0189] 시험예 1-2: 개시제(AFIN)의 열적 거동 확인

[0190] 도 1e는 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0191] 도 1e를 참고하면, 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)는 azo group이 분해되는 peak가 70 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나고 azidoformate의 azide 기가 분해되는 peak는 110 내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나 두 개의 흡열 peak를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 시험예 2: 고분자(AFPS)에서 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기 확인

[0193] 시험예 2-1: 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기 확인

[0194] 도 2a는 AFIN을 개시제로 사용한 자유 라디칼 중합법으로 중합한 실시예 2-1(AFPS)와 AIBN을 개시제로 사용한 자유 라디칼 중합법으로 중합한 비교예 1-1(PSAIBN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0195] 도 2a를 참고하면, 비교예 1-1(PSAIBN)와 달리 실시예 2-1(AFPS)의 IR spectrum에서 $\text{N}=\text{N}(\text{azide})$ peak를 2134 cm^{-1} 부근에서 확인할 수 있다. 이를 통해 아지도 포르메이트(azidoformate) 작용기를 말단으로 하는 구조의 폴리스티렌(polystyrene)이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었으며, GPC 측정을 통해 합성한 AFPS가 $12,000 (\pm 700)\text{ g/mol}$ 의 수평균 분자량을 가짐을 확인하였다.

[0196] 시험예 2-2: 말단의 아지도 포르메이트(azidoformate) 기의 함유량 확인(말단 기능화도)

[0197] 합성한 AFPS이 말단으로 아지도 포르메이트(azidoformate)를 얼마나 함유하고 있는지 확인하기 위해 말단 기능화도를 계산하였다. AFPS의 styrene unit 몰수 대비 말단 아지도 포르메이트(azidoformate) 기의 몰수 비율에 대한 calibration curve를 제작하기 위해 PSAIBN과 아지도 포르메이트(azidoformate) 기의 말단기와 유사한 구조를 가진 AFIN을 표준물질로 사용하였으며, 2134 cm^{-1} 에서의 azide peak와 698 cm^{-1} 에서의 C-H out-of-plane bending vibration peak(styrene unit의 특성픽)를 통해 두 물질의 함량에 따른 FT-IR peak의 크기 비를 계산하여 구성한 calibration curve를 나타내었다.

[0198] 도 2b는 실시예 1-1(AFIN) 및 비교예 1-1(PSAIBN)의 몰비에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.

[0199] 도 2b를 참조하면, 이론적으로 chain-end functionality가 100 %일 때의 X값 (calibration curve의 x축, 모든

고분자 사슬이 말단기를 가진다고 가정했을 때의 말단 1개당 붙어 있어야하는 styrene unit 몰수)과 실제 실험 값 X'(합성한 AFPS이 실제 가지고 있는 말단 1개당 붙어있는 styrene unit 몰수)를 비교하여 계산한 결과, 해당 FT-IR calibration curve에 의해 계산된 말단 기능화도는 $57.59\% \pm 3.87\%$ 가 나왔다. 따라서 합성한 AFPS(실시예 2-1)은 평균 60 %의 chain-end functionality를 가지는 것을 확인하였다.

[0200] 도 2c는 실시예 2-1(AFPS)의 $^1\text{H-NMR}$ integration 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0201] 도 2c를 참조하면 $^1\text{H-NMR}$ 의 integration을 통해서 아지도 포르메이트(azidoformate) 기 1개당 styrene unit의 수를 계산하여 나온 값과 GPC를 통해 계산한 중합도 값을 나누어 구한 말단 기능화도는 64.6%로, FT-IR로 구한 값과 상대적으로 유사하였다.

[0202] 이를 통해 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 포함하는 개시제 존재 하에서 아지도 포르메이트(azidoformate) 기를 말단에 포함하는 극성 기능성 고분자의 합성 가능함을 확인하였으며, 그 기능화도는 약 ~60%였다.

[0203] 시험예 3: 고분자(AFPS)의 열적 거동 분석

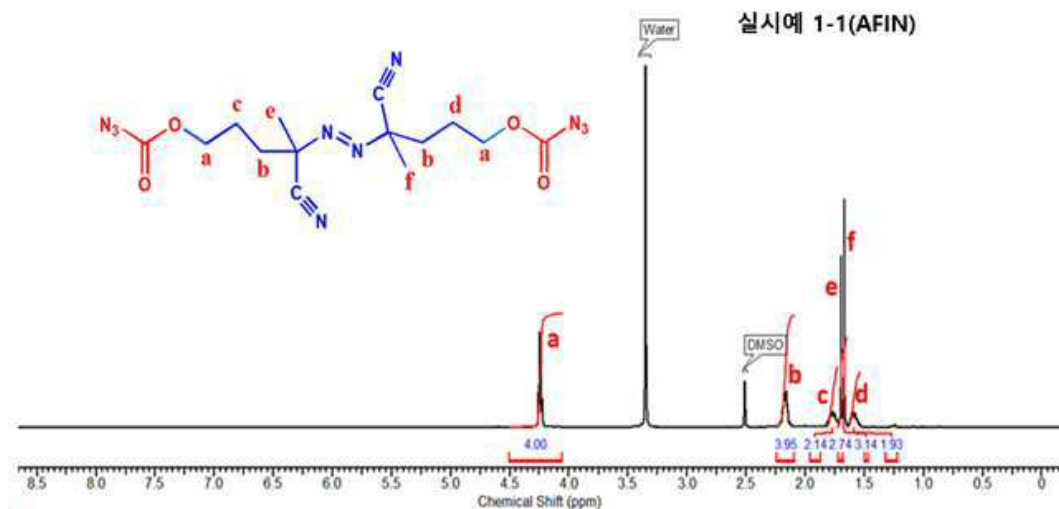
[0204] 도 3은 실시예 2-1에 따라 제조된 고분자(AFPS)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0205] 도 3을 참고하면, 실시예 1-1에 따라 제조된 개시제(AFIN)의 DSC 측정 결과와 유사한 범위인 110 내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 아지도 포르메이트(azidoformate) 기의 분해에 해당되는 흡열 peak를 확인할 수 있다.

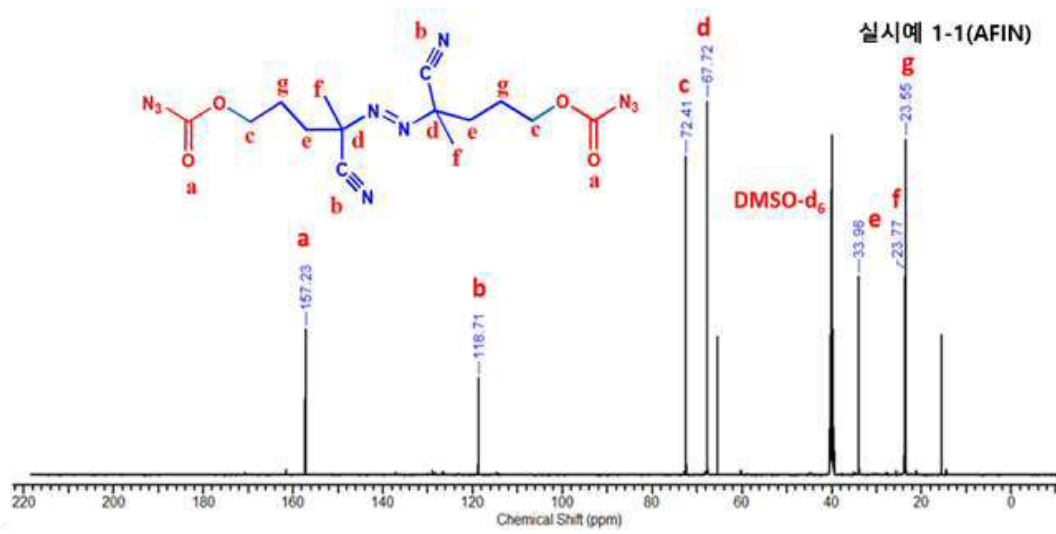
[0206] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

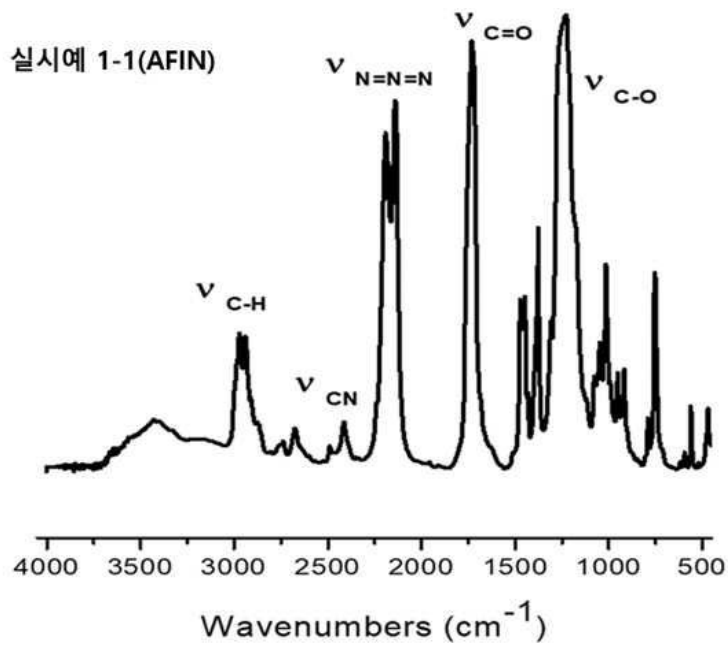
도면 1a



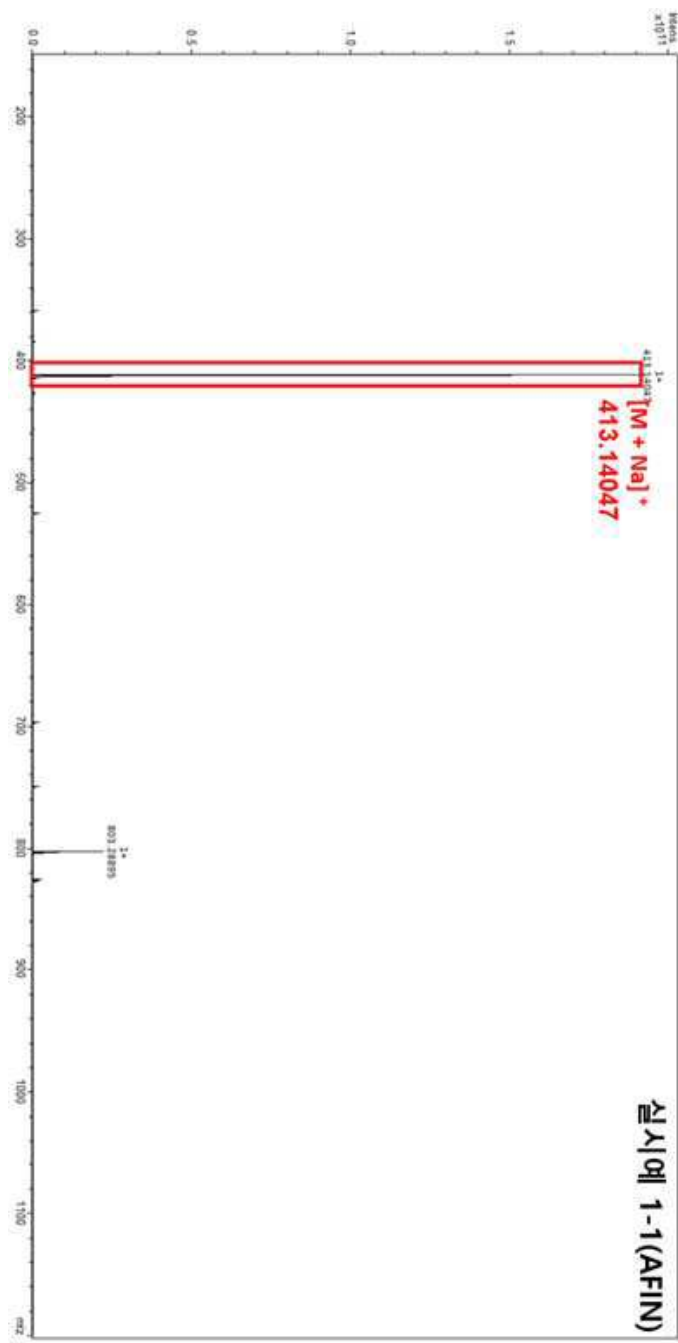
도면1b



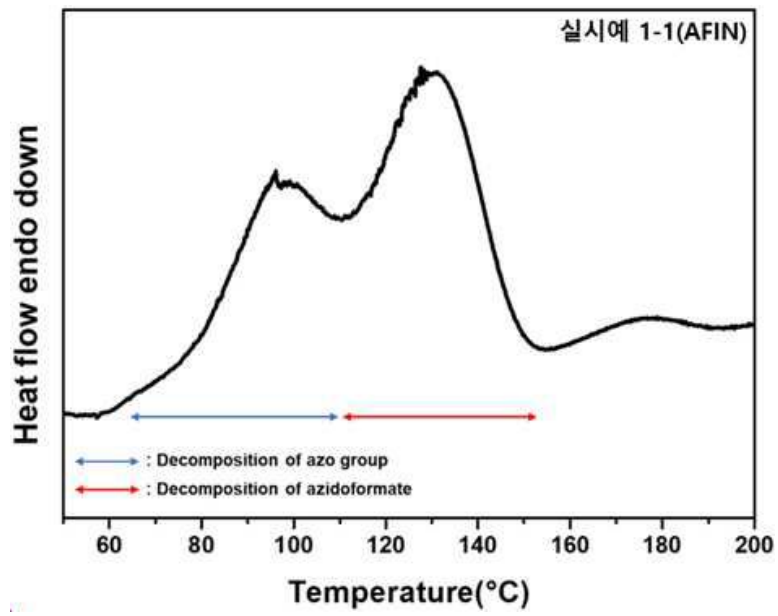
도면1c



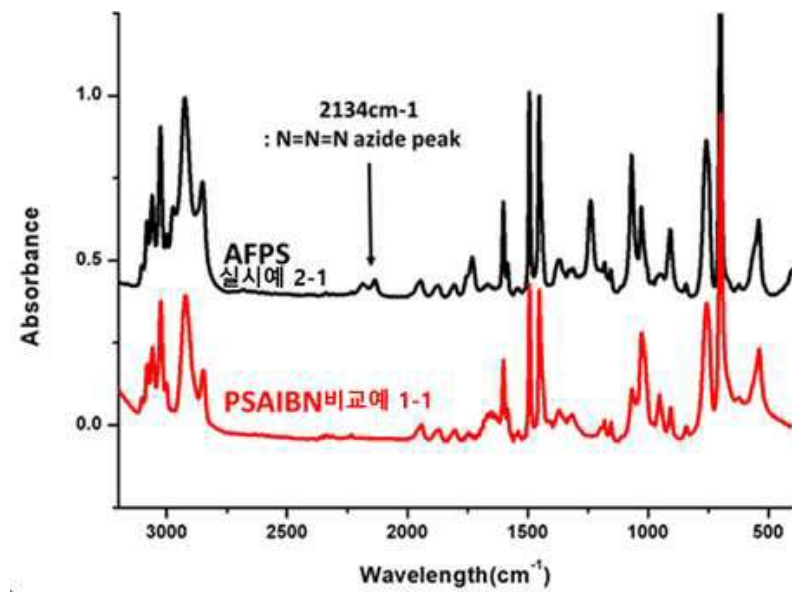
도면1d



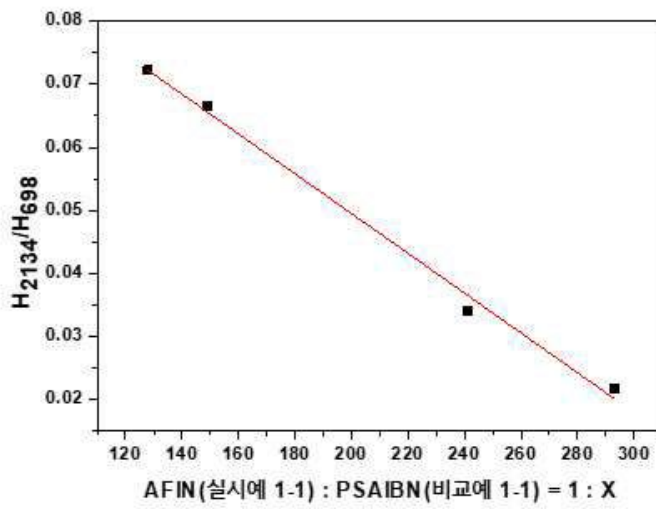
도면1e



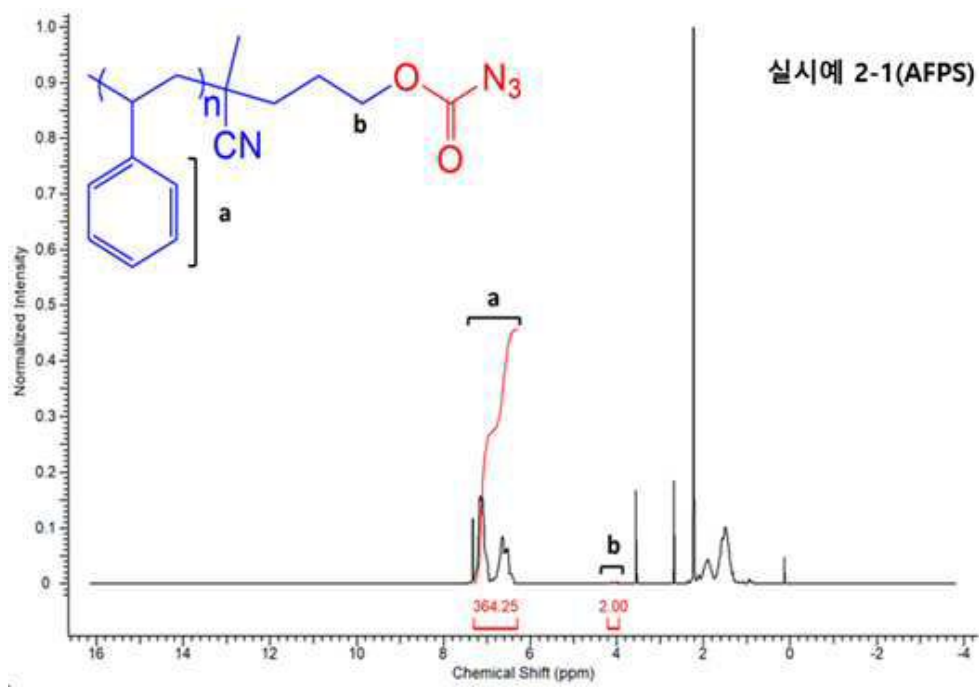
도면2a



도면2b



도면2c



도면3

