



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0030949
(43) 공개일자 2012년03월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C08F\ 210/00$ (2006.01) $C08F\ 218/08$ (2006.01)
 $C08F\ 220/10$ (2006.01) $C08F\ 255/00$ (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0093776
 (22) 출원일자 2011년09월18일
 심사청구일자 2011년09월18일
 (30) 우선권주장
 1020100092570 2010년09월20일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
 (72) 발명자
 홍성철
 서울특별시 송파구 올림픽로 99, 154동 1301호 (잠실동, 잠실엘스)
 (74) 대리인
 이수열</p> |
|--|---|

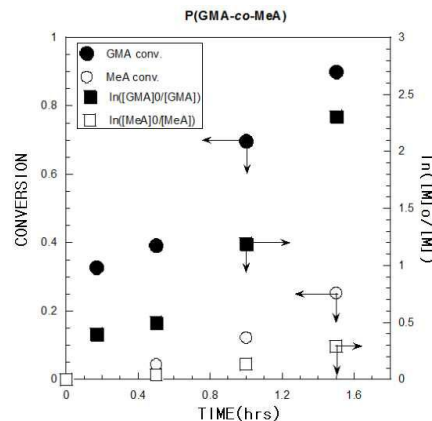
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 가역적 첨가-분열 연쇄이동법을 이용한 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 준비하는 단계; 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제와 라디칼 개시제를 사용하여 가역적 첨가-분열 연쇄이동법으로 비닐계 단량체를 질소 또는 18족 원소 분위기 하에서 교반하면서 중합하여 비닐계 중합체를 합성하는 단계; 및, 상기 합성된 비닐계 중합체를 올레핀계 중합체에 그래프팅하는 단계;를 포함하는, 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 간단한 제조단계를 통하여 다양한 구조와 물성을 갖는 올레핀계 분절 공중합체를 합성할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

트리티오카보네이트계 사슬이동제 (chain transfer agent)를 준비하는 단계;

상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제와 라디칼 개시제를 사용하여 가역적 첨가-분절 연쇄이동법(RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer)으로 비닐계 단량체를 질소 또는 18족 원소 분위기 하에서 교반하면서 중합하여 비닐계 중합체를 합성하는 단계; 및,

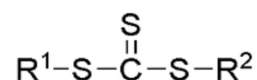
상기 합성된 비닐계 중합체를 올레핀계 중합체에 그래프팅하는 단계;

를 포함하는, 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{18}$ 알킬기, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, $C_6\sim C_{50}$ 헤테로 아릴기, $C_5\sim C_{34}$ 알킬환기, $C_5\sim C_{34}$ 포화 또는 불포화 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 방향족 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 헤테로시클릭기, $C_1\sim C_{18}$ 알킬티오기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, 또는 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기일 수 있으며,

상기 $C_1\sim C_{18}$ 알킬기, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, $C_6\sim C_{50}$ 헤테로 아릴기, $C_5\sim C_{34}$ 알킬환기, $C_5\sim C_{34}$ 포화 또는 불포화 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 방향족 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 헤테로시클릭기, $C_1\sim C_{18}$ 알킬티오기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, 또는 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기는 각각 독립적으로 수소, 에폭시기, 히드록시기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, 아실기, 아실옥시기, 카르복시기 및 그의 염, 술폰산기 및 그의 염, $C_1\sim C_{18}$ 알킬카르보닐옥시기, 이소시아네이트기, 시아노기, 실릴기, 할로기 및 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

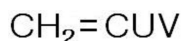
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제는 디벤질 트리티오카보네이트(dibenzyl trithiocarbonate, DBTTC)인 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, U는 수소, 할로젠, 히드록시, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시, 아릴옥시(OR'), 카르복시, 아실옥시, 아로일옥시(O_2CR'), 알콕시-카르보닐 및 아릴옥시-카르보닐(CO_2R') 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있는 $C_1\sim C_4$ 알킬이며,

V는 수소, R', CO_2H , CO_2R' , COR' , CN, $CONH_2$, $CONHR'$, $CONR'_2$, O_2CR' , OR' 및 할로젠 중에서 선택되며,

여기서, 상기 R'는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₈ 알킬, C₂~C₁₈ 알케닐, C₆~C₅₀ 아릴, C₄~C₃₂ 헤테로시클릴, C₆~C₅₀ 아릴알킬, 및 C₆~C₅₀ 알킬아릴(alkylaryl) 중에서 선택되며, 상기 C₁~C₁₈ 알킬, C₂~C₁₈ 알케닐, C₆~C₅₀ 아릴, C₄~C₃₂ 헤테로시클릴, C₆~C₅₀ 아릴알킬 및 C₆~C₅₀ 알킬아릴(alkylaryl)은 각각 독립적으로 에폭시기, 히드록시기, C₁~C₁₈ 알콕시기, C₆~C₅₀ 아틸기, 아실기, 아실옥시기, 카복시기 및 그의 염, 술폰산기 및 그의 염, C₁~C₁₈ 알킬카르보닐옥시기, 이소시아네이트기, 시아노기, 실릴기, 할로기 및 C₂~C₃₆ 디알킬아미노기 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산, 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-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산, 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, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 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, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 관능화 메타크릴레이트, 아크릴레이트 및 스티렌; 및

이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 합성된 비닐계 중합체는 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리메타아크릴산 및 그 염, 폴리아크릴로니트릴로, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 올레핀계 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 그래프팅하는 단계는 상기 올레핀계 중합체에 반응성 라디칼 사이트를 생성시키는 라디칼 생성제의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 라디칼 생성제 및 상기 합성된 비닐계 중합체의 양을 조절함으로써, 수득되는 올레핀계 분절 공중합체 중에 그래프팅되는 비닐계 중합체 사슬의 개수 및 그래프팅 효율을 조절하는 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 그래프팅하는 단계는 용매 중에서 용액상으로 수행되는 것을 특징으로 하는 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 그래프팅하는 단계는 용융상으로 수행되는 것을 특징으로 하는 올레핀계 공중합체의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법으로 제조된 올레핀계 분절 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 가역적 첨가-분절 연쇄이동 (RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer) 방법을 통한 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 상기 가역적 첨가-분절 연쇄이동 방법에서 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 사용하여 비닐계 중합체를 합성함으로써, 올레핀계 중합체에 용이하게 그래프팅 시키는 것이 가능한 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자의 분자 구조를 제어하여 고분자의 화학적, 물리적 성질을 조절하는 연구는 고분자 화학의 가장 중요한 과제 중의 하나이다. 고분자 사슬은 그 구성성분에 의하여 단일 중합체와 공중합체로 구분되며, 사슬간의 연결 형태에 따라서도 다양하게 구분된다. 이들 구성 성분과 분자구조의 변환은 고분자의 화학적, 물리적 성질의 변화를 수반하게 되므로 적절한 고분자의 합성을 통하여 다양한 성질을 갖는 고분자를 얻을 수 있다. 기존의 고분자 구조를 개질하는 연구가 의미 있는 것은 기존 고분자 구조를 개질함으로써 기존 고분자의 성질과는 다른 특이한 성질을 발현하기 때문이며, 이러한 성질들은 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 산업적으로 가장 많이 쓰이고 있는 올레핀 고분자 사슬에 하이드록시기나 카르보닐기를 치환시키므로 친수성을 띄거나 극성을 띄게 하는 것을 들 수 있다. 이때 사슬 중 개질되는 비율이나 양이 원래 개질 목적을 이루는데 중요한 척도가 된다. 만일 개질 정도가 높지 않지 않을 때는 원래 고분자의 물성은 크게 바뀌지 않는다. 그러나 물성 외에 불용성이었던 물질과 상용성이나 접착성이 개선되는 효과 등을 볼 수 있다. 또한 선형 고분자 물질의 가교는 고분자의 점도, 유리전이온도 등을 변화시킨다.

[0003] 이종 고분자 성분의 결합은 주로 서로 보완적인 성질을 가진 성분을 결합하는 데에 초점이 맞추어져 있으며, 기존의 고분자 사슬과 이종고분자를 화학적으로 결합하는 형식은 블록공중합체와 그래프트 공중합체가 있다. 블록공중합체는 사슬말단에 이종단량체를 중합시키는 방법을 사용하는데, 리빙중합법이 많이 이용된다. 그래프트 공중합체는 사슬의 반복단위에 개시점을 이용하여 이종 중합체를 중합하거나(*grafting-from*), 이종고분자와 주쇄의 작용기를 이용하여 주쇄에 이종고분자사슬을 만드는 방법(*grafting-onto*) 등을 이용한다.

[0004] 올레핀 고분자의 경우 오래 전부터 개질에 대한 연구가 이루어져 왔다. 그래프트 공중합체에 대한 연구로는 주

로 극성 고분자를 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체(EPDM) 등에 그래프팅시키는 연구가 진행되었다. 올레핀 고분자를 개질하여 그래프팅 공중합체를 제조하는 방법은 주로 퍼옥사이드로 올레핀 고분자의 사슬 내의 수소를 제거하여 개시한 뒤 이중 고분자를 중합하여 제조한다. 그러나 올레핀 고분자 사슬의 개시효율이 낮고 개시된 사슬끼리의 결합으로 원하는 구조의 그래프팅 공중합체를 얻기 어렵다. 이에 효과적으로 이중 고분자를 그래프팅시키는 연구가 필요하다.

[0005] 최근 고분자의 중합반응을 잘 제어하여 설계한 구조의 고분자를 합성할 수 있는 장점이 있는 리빙 라디칼 중합법 (controlled/"living" radical polymerization, CRP) 을 이용한 올레핀 고분자, 디엔 고분자 등의 개질이 연구되고 있다. 일반적인 라디칼 중합은 분자량이 일정하지 않고 분자의 크기가 넓은 분포를 갖는다. 최근 많이 연구되고 있는 리빙 라디칼 중합법은 중합반응 중 연쇄이동이나 정지반응을 제어하여 분자량과 분자량 분포의 조절, 고분자 사슬의 구조설계 및 작용기 도입, 공중합체 조성의 제어 등에 용이하여 재료의 고기능화, 고성능화 및 고분자 신소재 창출에 많이 응용되고 있다.

[0006] 그러나, 아직까지 가역적 첨가-분절 연쇄이동(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) 방법을 응용하여 효율적이고 간단하게 올레핀계 분절 공중합체를 제조하는 구체적인 방법은 아직 제시되지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 제조되는 올레핀계 분절 공중합체 중의 그래프팅 사슬의 길이 및 수뿐만 아니라 그래프팅 효율의 조절이 가능한 올레핀계 분절 공중합체의 신규 제조 방법을 개발하여, 중합체 개질을 위한 새로운 리빙 라디칼 중합의 기술 플랫폼을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제1 측면은, 트리티오카보네이트계 사슬이동제 (chain transfer agent)를 준비하는 단계; 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제와 라디칼 개시제를 사용하여 가역적 첨가-분절 연쇄이동법(RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer)으로 비닐계 단량체를 질소 또는 18족 원소 분위기 하에서 교반하면서 중합하여 비닐계 중합체를 합성하는 단계; 및, 상기 합성된 비닐계 중합체를 올레핀계 중합체에 그래프팅하는 단계;를 포함하는, 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명의 제2 측면은, 전술한 제조 방법으로 제조된 올레핀계 분절 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원에 따른 제조 방법에 따르면, 간단한 2단계 반응에 의하여 성공적으로 올레핀계 분절 공중합체를 용이하게 합성할 수 있다.

[0011] 또한, 본원에 따른 제조 방법에 따르면, 라디칼 생성제 및 그래프팅되는 비닐계 중합체의 양을 조절함으로써, 수득되는 올레핀계 분절 공중합체 중의 그래프팅 사슬의 길이 및 수뿐만 아니라 그래프팅 효율의 조절이 가능하다.

[0012] 따라서, 본원에 따른 제조 방법을 사용하여, 다양한 분자구조와 그에 따라 개선된 물성을 가지고 넓은 응용성을 가지는 올레핀계 분절 공중합체의 합성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 GMA와 MeA의 중합과정에 따른 고분자로의 전환율을 나타낸 도면이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 P(GMA-co-MeA)의 ¹H-NMR 분석결과를 나타내는 스펙트럼이고,
 도 3은 본 발명에서 사용한 HDPE와 P(nBA)의 FT-IR 분석결과를 나타내는 스펙트럼이며,
 도 4는 본 발명에서 사용한 HDPE와 P(nBA)를 물리적으로 혼합한 후 P(nBA)의 함량에 따른 피크의 높이의 비를 계산하여 표현된 보정곡선을 나타낸 그래프이고,

도 5는 본 발명에서 사용한 HDPE와 P(GMA-co-MeA)를 물리적으로 혼합하여 P(GMA-co-MeA)의 함량에 따른 피크 높이의 비를 계산하여 표현된 보정곡선을 나타낸 그래프이며,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 DCP의 투입량을 변화시켜 얻은 생성물의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0015] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0016] 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, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 본원에서 사용된 "분절(segmented) 공중합체"라는 표현은 서로 다른 고분자 분절들이 포함된 공중합체를 의미하는 것으로서, 그래프트(graft) 공중합체 및 블록(block) 공중합체를 포함하는 의미로 해석되어야 한다. 다만, 보다 바람직하게는 그래프트 공중합체를 의미하는 것으로 해석될 수 있을 것이다.

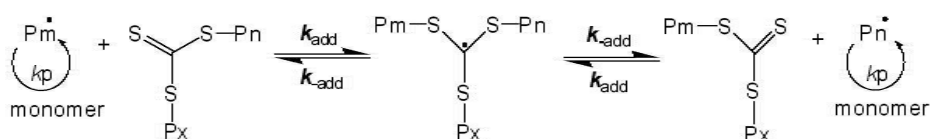
[0018] 본 발명의 제 1 측면은, 트리티오카보네이트계 사슬이동제(chain transfer agent)를 준비하는 단계(제1단계); 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제와 라디칼 개시제를 사용하여 가역적 첨가-분절 연쇄이동법(RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer)으로 비닐계 단량체를 질소 또는 18족 원소 분위기 하에서 교반하면서 중합하여 비닐계 중합체를 합성하는 단계(제2단계); 및, 상기 합성된 비닐계 중합체를 올레핀계 중합체에 그래프팅하는 단계(제3단계);를 포함하는, 올레핀계 분절 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 상기 제1단계는 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 준비하는 단계이다. 상기 제1단계인 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 준비하는 단계는 상품화된 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 구매하는 단계 또는/및 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 합성하는 단계를 포함한다. 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제는 판매되는 상품을 구입하여 준비할 수 있으며, 필요한 경우 합성하여 준비할 수도 있다.

[0020] 상기 제2단계는 올레핀계 중합체에 원하는 특성을 도입하기 위하여 그래프트되는 중합체를 제조하는 단계로서, 통상적인 디티오에스테르(dithioester) 사슬이동제 대신에 트리티오카보네이트 구조를 가진 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 사용하여 그래프트되는 중합체를 합성하는 것을 특징으로 하며, 이러한 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 사용하여 중합을 수행함으로써 생성되는 중합체 내에 트리티오카보네이트 구조(unit)가 포함되며, 이렇게 생성된 중합체를 이용하여 상기 제3단계의 그래프팅을 수행할 수 있다.

[0021] 전술한 바와 같이, 상기 제2단계는 트리티오카보네이트계 사슬이동제를 사용하여 가역적 첨가-분절 연쇄이동법(RAFT)으로 비닐계 단량체를 중합하여 비닐계 중합체를 합성하는 단계로서 개략적인 반응은 아래 반응식 1과 같다.

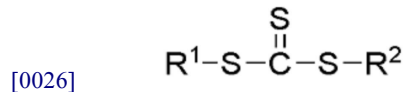
[0022] [반응식 1]



[0023]

[0024] 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제는 분자 내에 트리티오카보네이트 구조를 가지고 있으며 RAFT 중합 반응에서 사슬이동제로서 사용될 수 있는 화합물을 말하며, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] [화학식 1]



[0027] 상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{18}$ 알킬기, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, $C_6\sim C_{50}$ 헤테로 아릴기, $C_5\sim C_{34}$ 알킬환기, $C_5\sim C_{34}$ 포화 또는 불포화 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 방향족 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 헤테로시클릭기, $C_1\sim C_{18}$ 알킬티오기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, 또는 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기일 수 있으며,

[0028] 상기 $C_1\sim C_{18}$ 알킬기, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, $C_6\sim C_{50}$ 헤테로 아릴기, $C_5\sim C_{34}$ 알킬환기, $C_5\sim C_{34}$ 포화 또는 불포화 카르보시클릭 고리기, $C_5\sim C_{34}$ 방향족 카르보시클릭기, $C_5\sim C_{34}$ 헤테로시클릭 고리기기, $C_1\sim C_{18}$ 알킬티오기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, 또는 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기는 각각 독립적으로 수소, 에폭시기, 히드록시기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, 아실기, 아실옥시기, 카르복시기 및 그의 염, 술폰산기 및 그의 염, $C_1\sim C_{18}$ 알킬카르보닐옥시기, 이소시아네이토기, 시아노기, 실릴기, 할로기 및 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

[0029] 또한, 상기 $C_1\sim C_{18}$ 알킬은 더욱 바람직하게는 $C_1\sim C_6$ 알킬일 수 있으며, 상기 $C_5\sim C_{34}$ 카르보시클릭 고리 또는 $C_5\sim C_{34}$ 헤테로시클릭 고리는 더욱 바람직하게는 $C_5\sim C_{14}$ 헤테로시클릭 고리일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 올레핀계 분질공중합체의 제조방법에 있어서, 상기 트리티오카보네이트계 사슬이동제는 더욱 바람직하게는 디벤질 트리티오카보네이트(dibenzyl trithiocarbonate, DBTTC)일 수 있다.

[0031] 상기 비닐계 단량체(vinyllic monomer)는 자유 라디칼 중합이 가능한 비닐계 단량체로서, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] [화학식 2]



[0034] 상기 화학식 2에서, U는 수소, 할로젠, 히드록시, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시, 아릴옥시(OR'), 카르복시, 아실옥시, 아로일옥시(O_2CR'), 알콕시-카르보닐 및 아릴옥시-카르보닐(CO_2R') 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있는 $C_1\sim C_4$ 알킬이며,

[0035] V는 수소, R' , CO_2H , CO_2R' , COR' , CN , $CONH_2$, $CONHR'$, $CONR'_2$, O_2CR' , OR' 및 할로젠 중에서 선택되며,

[0036] 여기서, 상기 R' 는 각각 독립적으로 수소, $C_1\sim C_{18}$ 알킬, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐, $C_6\sim C_{50}$ 아릴, $C_4\sim C_{32}$ 헤테로시클릴, $C_6\sim C_{50}$ 아릴알킬, 및 $C_6\sim C_{50}$ 알킬아릴(alkylaryl) 중에서 선택되며, 상기 $C_1\sim C_{18}$ 알킬, $C_2\sim C_{18}$ 알케닐, $C_6\sim C_{50}$ 아릴, $C_4\sim C_{32}$ 헤테로시클릴, $C_6\sim C_{50}$ 아릴알킬 및 $C_6\sim C_{50}$ 알킬아릴(alkylaryl)은 각각 독립적으로 에폭시기, 히드록시기, $C_1\sim C_{18}$ 알콕시기, $C_6\sim C_{50}$ 아릴기, 아실기, 아실옥시기, 카르복시기 및 그의 염, 술폰산기 및 그의 염, $C_1\sim C_{18}$ 알킬카르보닐옥시기, 이소시아네이토기, 시아노기, 실릴기, 할로기 및 $C_2\sim C_{36}$ 디알킬아미노기 중에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비닐계 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산, 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-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌

글리콜 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, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 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, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 관능화 메타크릴레이트, 아크릴레이트 및 스티렌; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비닐계 단량체의 중합으로 합성되는 비닐계 중합체는 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리메타아크릴산 및 그 염, 폴리아크릴로니트릴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 또한, 상기 제2단계에서 전술한 트리티오카보네이트계 사슬이동제 및 비닐계 단량체 이외에 라디칼 개시제(radical initiator)를 첨가할 수 있으며, 상기 라디칼 개시제는 비닐계 단량체의 중합을 개시할 수 있고 RAFT 중합에 통상적으로 사용되는 라디칼 개시제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0040] 상기 라디칼 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 디쿠밀 퍼옥시드(DCP), 디아실 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 디tert-부틸 퍼옥시드, 퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 퍼에스테르, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 아세틸아세톤 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, 케톤 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 메틸이소부틸 케톤 퍼옥시드, 시클로헥산 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시이소프로필카르보네이트, 2,5-비스(2-에틸 헥사노일 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 1,1-비스-(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, 디(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,2'-아조비스(2-아미노디프로판) 디히드로클로라이드, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥시드, 디옥타노일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘) 디(2-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, 4,4'-아조비스(시아노펜탄산) 디(4-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트 또는 상기 언급한 라디칼 개시제들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 제3단계에서는, 올레핀계 중합체 및 전술한 제2단계에서 합성된 비닐계 중합체를 반응시킴으로써, 상기 비닐계 중합체를 상기 올레핀계 중합체의 사슬에 그래프팅 시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 제3단계에서는 상기 올레핀계 중합체에 반응성 라디칼 사이트를 생성시키는 라디칼 생성제의 존재 하에서 반응시킬 수 있다.

[0042] 상기 라디칼 생성제의 존재하에서 상기 올레핀계 중합체 및 상기 합성된 비닐계 중합체를 반응시키면, 상기 올레핀계 중합체에 생성된 라디칼로 인하여 트리티오카보네이트 구조를 포함하고 있는 상기 비닐계 중합체가 사슬이동제의 역할을 하며 상기 올레핀계 중합체에 그래프팅된다.

[0043] 여기서 상기 라디칼 생성제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 디쿠밀 퍼옥시드(DCP), 디아실 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 디tert-부틸 퍼옥시드, 퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네

이트, 퍼에스테르, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 아세틸아세톤 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, 케톤 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 메틸이소부틸 케톤 퍼옥시드, 시클로헥사논 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시 이소프로필카르보네이트, 2,5-비스(2-에틸 헥사노일 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 1,1-비스-(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스 (tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이 트, 디(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디히드 로클로라이드, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥시드, 디옥타노일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 2,2'-아조비 스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘) 디(2-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2,2'-아 조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, 4,4'-아조비스(시아노펜탄산) 디 (4-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트 또는 상기 언급한 라디칼 생성제들의 혼합물이 사용될 수 있으 며, 상기 올레핀계 중합체에 반응성 라디칼 사이트를 생성시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0044] 상기 올레핀 중합체는 올레핀 단량체의 중합으로 생성되는 중합체로서 단일중합체 및 공중합체를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 올레핀 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체(EPDM), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러 버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타 디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제 한되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명에 따르면, 상기 라디칼 생성제 및 상기 합성된 비닐계 중합체의 양을 조절함으로써, 수득되는 올레핀계 분절 공중합체 중에 그래프트되는 비닐계 중합체 사슬의 개수 및 그래프팅 효율을 조절할 수 있는 올레핀계 분 절 공중합체의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0046] 상기 제3단계는, 용매 중에서 용액상으로 수행할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용매는 예컨대 자일렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 다양한 유기용매를 용매로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 제3 단계는, 용매를 사용하지 않고 용융상으로 수행하는 것도 가능하며 용매를 사용하는 방법보다 보다 경 제적이고 환경친화적이다.

[0047] 본 발명의 제2측면은, 전술한 제조 방법으로 제조된 올레핀계 분절 공중합체를 제공한다. 전술한 제조 방법에 의하여, 산업적으로 많이 이용되고 있는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스 티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 등의 올레핀계 중합체에 비닐계 중합체가 그래프트된 공중합체의 제공이 가능하며, 목적하는 개 선된 물성을 갖는 중합체로의 개질이 가능하여 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 제조방법은 상기 라디칼 생성제 및 상기 합성된 비닐계 중합체의 양을 조절함으로써, 수득되는 올레 핀계 분절 공중합체 중에 그래프트되는 비닐계 중합체 사슬의 개수 및 그래프팅 효율을 조절할 수 있다.

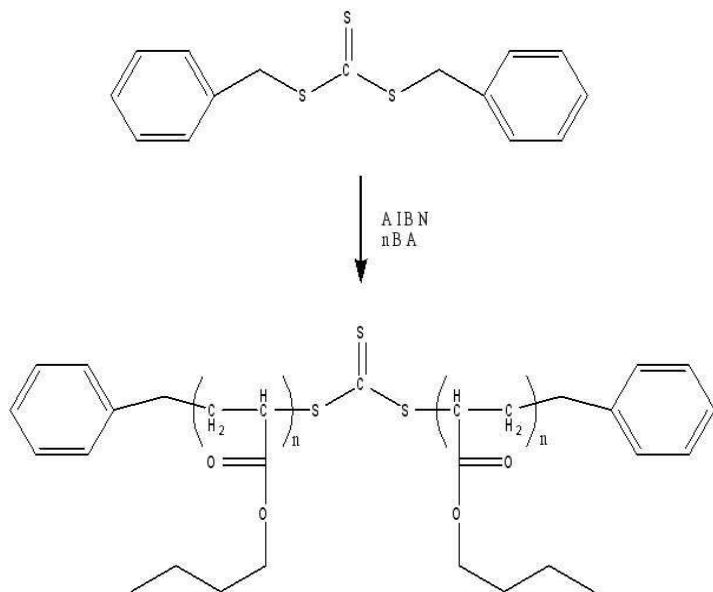
[0049] 이하 본 발명의 구성을 아래의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 이에 제한되는 것은 아니 다.

[0050] [실시예]

[0051] <시약>

- [0052] 올레핀 중합체로서 고밀도폴리에틸렌 (HDPE)은 호남석유화학의 HDPE 2200J ($M_n = 24,700$ g/mol, $M_w/M_n = 5.59$)을 사용하였다. 사슬이동제로서 디벤질트리티오카보네이트 (DBTTC)는 Arkema로부터 구득하였다. n-부틸아크릴레이트 (nBA, 99.5wt%, Aldrich), 글리시딜메타크릴레이트 (GMA, 97.0wt%, Aldrich), 메틸아크릴레이트 (MeA, 99.5wt%, Aldrich)는 사용 전에 CaH_2 하에서 진공 증류하였다. 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN, 98wt%, 삼전화학), 디쿠밀퍼옥사이드 (DCP, 99.0wt%, Aldrich), 톨루엔 (99.5wt%, Aldrich), 자일렌 (98wt%, 삼전화학), 아세톤 (95wt%, 삼전화학), 테트라하이드로푸란 (THF, 98wt%, 삼전화학), 메탄올 (99.5wt%, 삼전화학) 및 아니솔 (99wt%, Aldrich)은 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0053] <분석 방법>
- [0054] 겔투과크로마토그래피 (GPC) 분석
- [0055] GPC는 RI-디텍터와 UV-디텍터 (RID-10A, SPD-20AV, Shimadzu) 및 세 가지 칼럼 (Styragel HR 5, 4, 2)을 사용하였다. 분자량은 폴리스티렌 표준물질 (standards)로 보정하였으며, 오븐 온도 40℃, 펌프 압력 5 MPa, 유속 1.0 mL/min의 조건에서 HPLC THF를 용매로 사용한 시료를 40 μ L 주입함으로써 분자량을 측정할 수 있었다.
- [0056] 기체크로마토그래피 (GC) 분석
- [0057] GC (GC-2010, Shimadzu)의 칼럼은 VB-WAX (길이 30m, 내경 0.32mm ID, 필름두께 0.25 μ m)을 사용하였고, 칼럼의 측정조건은 온도 40℃, 평형시간 (equilibration time) 1.5분이었다. 디텍터는 FID1으로 온도 250℃, 인젝션 모드는 스플릿 (split), 샘플링 시간은 1 분이며, 압력 48.3 kPa, 토탈 플로우 (total flow) 83.8 mL/min, 퍼지 플로우 (purge flow) 3.0 mL/min, 칼럼 플로우 (column flow) 1.58 mL/min의 상태에서 순도 99.99 %의 N_2 , H_2 , 공기 (air)를 사용하였다. 기체 플로우 (Gas flow)의 조건은 $N_2 = 30$ mL/min, $H_2 = 40$ mL/min, 그리고 공기 400 mL/min이었다.
- [0058] FT-IR 및 1H -NMR 분석
- [0059] 푸리에 변환 적외선 분광 (FT-IR)은 Thermo Nicolet 380으로 분석하였다. FT-IR의 시편 제조는 그래프팅 고분자의 경우 THF에 용해한 시료를 KBr 윈도우 (KBr window) 위에 떨어뜨린 뒤, 진공 오븐에서 12 시간 이상 건조하여 제조하였고, PE의 경우 핫프레스 (hot press)를 이용하여 필름을 제조하였다. 1H -NMR 분광은 500 MHz Bruker advance spectrometer로 측정하였다. 사용한 용매는 $CDCl_3$ 이며, TMS (tetramethylsilane)에 의한 피크를 표준피크로 사용하였다.
- [0060] DSC 분석
- [0061] 시차주사열량계 분석 (DSC)은 PERKIN ELMER의 DSC 7으로 분석하였다. 40℃에서 160℃까지 10 °C/min의 속도로 1차 승온과정을 통해 해당 시편이 가진 열이력을 제거해 주었으며 2차 승온과정을 통해 고분자의 녹는점 및 결정화도를 측정하였다.
- [0062] 1. DBTTC를 이용한 Poly(n-butyl acrylate) (P(nBA))의 중합
- [0063] nBA는 아크릴레이트 계열의 단량체로서 DBTTC를 이용한 단독중합이 가능하다. 중합 반응은 250mL의 Schlenk 플라스크를 사용하였다. 반응온도는 온도조절이 가능한 히터 상의 오일 배스 (oil bath)를 이용하여 온도를 유지하였으며, 반응기 내의 질소 분위기를 유지하였다. P(nBA)를 중합하기 위한 일반적인 실험 절차는 다음과 같았다.
- [0064] nBA (200 mL, 1.40 mol), AIBN (0.23g, 1.4×10^{-3} mol), DBTTC (1.7 mL, 7.0×10^{-3} mol), 톨루엔 (nBA 기준 50 % v/v), 아니솔 (nBA 기준 5 % v/v, 중합반응 진행의 GC 모니터링을 위한 표준물질로서 첨가됨)을 Schlenk 플라스크에 자석 교반기와 함께 넣고 질소상태를 유지하였다 ($[nBA]:[AIBN]:[DBTTC] = 1,000:1:5$). 60분간 nitrogen bubbling을 통해 산소를 제거하였으며, 70℃에서 350rpm으로 교반하여 중합하였다. 결과물을 톨루엔에 희석시킨 후 메탄올과 물의 1:1 부피비의 혼합물에 3회 침전하여 미반응 단량체를 제거하였고, 60℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 중합반응 중에 샘플을 채취하여 고분자의 전환율, 이론분자량, 그리고 분자량 분포도를 측정하였다. P(nBA)가 생성되는 과정을 반응식 2에 간략히 나타내었다.

[0065] [반응식 2]



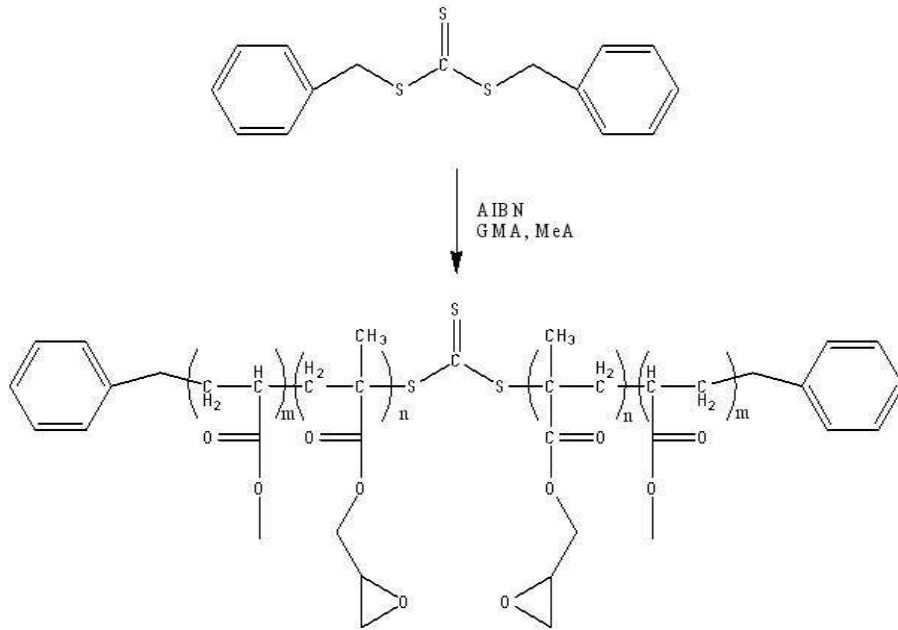
[0066]

[0067] 2. DBTTC를 이용한 Poly(glycidyl methacrylate-co-methyl acrylate) (P(GMA-co-MeA))의 중합

[0068] GMA는 메타크릴레이트 계열의 단량체로서 DBTTC를 이용한 단독중합이 불가하므로 MeA를 공단량체로 첨가하여 공중합을 시도하였다. 중합 반응은 1,000 mL의 Schlenk 플라스크를 사용하였다. 반응온도는 온도조절이 가능한 히터 상의 오일 배스 (oil bath)를 이용하여 온도를 유지하였으며, 반응기 내의 질소 분위기를 유지하였다. P(GMA-co-MeA)를 중합하기 위한 일반적인 실험 절차는 다음과 같았다.

[0069] GMA (100 mL, 0.75 mol), MeA (34 mL, 0.38 mol), AIBN (0.93g, 5.6×10^{-3} mol), DBTTC (4.3 mL, 1.7×10^{-2} mol), 아니솔 (GMA와 MeA를 더한 양을 기준으로 10% v/v, 중합반응 진행의 GC 모니터링을 위한 표준물질로서 첨가됨), 톨루엔 (GMA와 MeA를 더한 양을 기준으로 100 v/v%)을 Schlenk 플라스크에 자석 교반기와 함께 넣고 질소 상태를 유지하였다 ([GMA]:[MeA]:[AIBN]:[DBTTC] = 44:22:0.33:1). 60 분간 nitrogen bubbling 사이클을 통해 산소를 제거하였으며, 60°C에서 350 rpm으로 교반하여 중합하였다. 결과물을 THF에 녹인 후 메탄올을 사용해 침전하여 미반응 단량체를 제거하였고, 60°C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조하였다. 중합반응 중에 0, 0.17, 0.5, 1 및 1.5 시간 간격으로 샘플을 채취하였고, 이를 GC, GPC를 사용하여 단량체의 고분자로의 전환율 및 수평균분자량, 이론 분자량 그리고 분자량 분포도를 측정하였다. P(GMA-co-MeA)가 합성되는 과정을 반응식 3에 간략히 나타내었다.

[0070] [반응식 3]

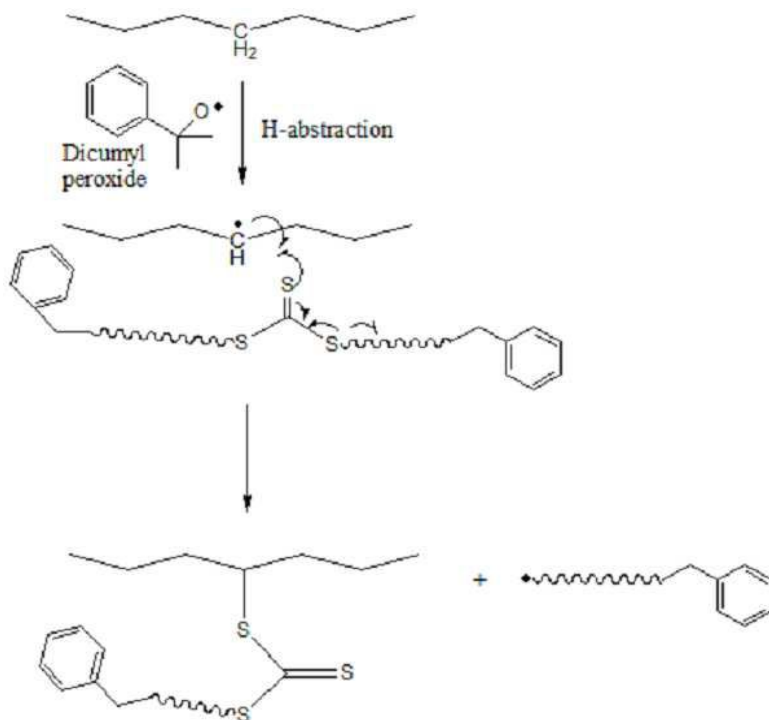


[0071]

[0072] 3. P(nBA)의 “그래프팅 온투 (grafting-onto)” 반응에 의한 그래프트 공중합체의 합성 (HDPE-g-P(nBA))

[0073] 용융반응을 통하여 그래프트 공중합체를 제조하기 위하여 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plastograph)를 이용하였다. 반응에 의한 일반적인 그래프팅 과정을 반응식 4에 나타내었다.

[0074] [반응식 4]



[0075]

[0076] 일반적인 실험 절차는 다음과 같았다. HDPE (30g, 1.2×10^{-3} mol) 및 제조된 P(nBA)를 인터널 믹서 안에 넣고 135℃로 승온 시킨 후 rotor의 속도를 30rpm으로 하여 반죽하였다. 5 분간 섞어준 후 DCP를 넣고 180분간 반응 시켰다. 반응 시간은 DCP의 반감 시간 (135℃에서 75분)을 고려하여 충분히 분해할 수 있는 시간으로 선정하였다. 반응 후 미반응한 P(nBA)를 제거하기 위하여 반응물을 130℃의 자일렌에 녹인 후 과량의 메탄올에 침전하였다. 결과물을 50℃의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하고 FT-IR 분석을 시행하였다. 각각의 실험조건은 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

	HDPE (g)	P(nBA) (g)	DCP (g)	T (℃)	time (min)
EB1	30	10	0.03	135	180
EB2	30	10	0.05	135	180
EB3	30	10	0.09	135	180
EB4	30	10	0.15	135	180

4. P(GMA-co-MeA)의 “그래프팅 온투 (grafting-onto)” 반응에 의한 그래프트 공중합체의 합성 (HDPE-g-P(GMA-co-MeA))

용융 반응을 통하여 그래프트 공중합체를 제조하기 위하여 인터널 믹서(internal mixer, Brabender Plasticorder)를 이용하였다. 일반적인 실험 절차는 다음과 같았다. 인터널 믹서 안에 HDPE (30 g, 1.2×10^{-3} mol) 및 제조된 P(GMA-co-MeA)를 넣고 150℃로 승온 시킨 후 rotor의 속도를 100 rpm으로 반죽하였다. 5 분간 섞어준 후 DCP를 넣고 30 분간 반응시켰다. 반응 시간은 DCP의 반감 시간 (135℃에서 75 분)을 고려하여 충분히 분해할 수 있는 시간으로 선정하였다. 반응 후 미반응한 P(GMA-co-MeA)를 제거하기 위하여 반응물을 130℃의 자일렌에 녹인 후 과량의 아세톤에 침전하였다. 결과물을 50 ℃의 진공 오븐에서 10 시간 동안 건조하고 FT-IR 분석을 시행하였다. 각각의 실험조건은 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

	HDPE (g)	P(GMA-co-MeA) (g)	DCP (g)	T (℃)	time (min)
EG-1	30	5	0.050	150	30
EG-2	30	10	0.050	150	30
EG-3	30	10	0.030	150	30
EG-4	30	10	0.10	150	30
EG-5	30	10	0.30	150	30

5. 분석 결과

DBTTC를 이용한 P(nBA) 및 P(GMA-co-MeA)의 중합

전술한 바와 같이, 그래프트 공중합체를 “grafting-onto” 반응을 통하여 제조하기 위해 사슬이동제 (RAFT agent)인 DBTTC를 사용하여 그래프트 사슬인 고분자를 중합하였다.

P(nBA)의 경우 중합 시작 24 분 후 중합을 중단하였으며 이 때의 GC를 이용해 구한 이론 분자량 값은 17,600 g/mol 이었으며 GPC를 이용하여 구한 실제 분자량 값은 11,800 g/mol, 분자량 분포도는 1.26 이었다 ([nBA]:[AIBN]:[DBTTC] = 1,000:1:5). 이론 분자량 값을 구하는 식은 아래와 같다.

$$M_{n,th} = M_{DBTTC} + [(nBA의\ 전환율) \times [nBA]_0 / ([DBTTC]_0 + [AIBN]_0 \times (1 - e^{-k_{ini}t}))] \times M_{nBA}$$

여기서 M_{DBTTC} , M_{nBA} , 는 각각 DBTTC, nBA의 분자량이고, $[nBA]_0$, $[DBTTC]_0$, $[AIBN]_0$ 는 각각 nBA 단량체, DBTTC, AIBN의 초기농도이며, $e^{-k_{ini}t}$ 는 AIBN의 분해에 관한 상수 값으로 0.9 L/mol?min이고, t는 중합시간을 나타낸다.

도 1에 GMA와 MeA의 시간에 따른 각 단량체의 고분자로의 전환율을 나타내었다. 반응 초기 GMA 위주로 중합되다 MeA가 중합되기 시작하면서 두 가지 단량체 모두 전환율이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다 ([GMA]:[MeA]:[AIBN]:[DBTTC] = 44:22:0.33:1). 이상의 결과로 중합은 리빙 중합의 성격을 띠며 성공적으로 제조되었음을 확인 할 수 있었다.

도 2는 합성된 P(GMA-co-MeA)를 1H-NMR을 이용해 분석한 그림이다. GMA와 MeA의 특성피크가 각각 잘 나타나 있는 것을 확인 할 수 있으며, 이를 통해 계산한 공중합체의 함량은 공중합체 사슬 1 개에 약 81 개의 GMA와 약 13 개의 MeA에 해당함을 알 수 있다. P(GMA-co-MeA)의 최종 분자량은 12,600 g/mol이며, Mw/Mn은 1.54이다.

[0089] 제조된 P(nBA)의 “그래프팅 온투 (grafting-onto)” 반응에 의한 HDPE-graft-P(nBA)의 합성 (용융 반응)

[0090] 전술한 바와 같이, 사슬이동제 (DBTTC)를 이용하여 중합된 P(nBA)의 트리티오카보네이트 구조를 이용하여 HDPE에 그래프팅 시키는 실험을 시행하였다. 반응을 시키기 위한 장치로서 Brabender Plastograph를 이용하였고, HDPE의 수소를 떼어내기 위해 DCP를 P(nBA)와 넣어 일정한 온도 (135℃)에서 반응시켰다. 각각 조건에서 P(nBA)와 피옥사이드의 양을 변화시키며 그에 따른 결과를 살펴보았다.

[0091] 전술한 반응식 4에서와 같이 피옥사이드의 존재 하에 HDPE와 P(nBA)를 반응시키면 HDPE에 생성된 라디칼로 인해 트리티오카보네이트 구조를 가진 P(nBA)가 사슬이동제 역할을 하여 HDPE에 그래프팅하게 된다. 이 때 트리티오카보네이트 구조를 가진 P(nBA)는 분자량과 분자량분포가 조절된 것으로 1H-NMR 분석방법을 통하여 그래프팅 되었을 때 HDPE 사슬 당 가지화된 P(nBA)의 정량적 분석이 가능하다.

[0092] 도 3에서는 HDPE와 P(nBA)의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 각각의 FT-IR 분석을 통하여 확인한 HDPE (C-H stretches, 1,460 cm^{-1})와 P(nBA) (C=O stretches, 1,730 cm^{-1})의 특성피크를 확인하였다. 도 4에서는 HDPE와 P(nBA)를 물리적으로 혼합한 후 P(nBA)의 함량에 따른 피크의 높이의 비를 계산하여 보정곡선 (calibration curve)으로 표현하였다. 이때 P(nBA)의 함량에 따른 피크 높이의 비가 경향성을 보였으며, 이 곡선을 통하여 결과물의 가지화 정도를 추측하였다. 또한 HDPE에 그래프팅된 P(nBA)의 FT-IR 결과를 바탕으로 정량적 분석하여 그래프팅 효율 (GE)을 계산하여 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0093]	HDPE (g)	P(nBA) (g)	DCP (g)	그래프트 공중합체 내의 P(nBA) 함량 (FT-IR, wt%)	그래프트 공중합체 내의 HDPE 사슬 당 P(nBA) 가지 수 (FT-IR)	그래프팅 효율 (GE) (FT-IR, %)
EB1	30	10	0.03	6.2	0.26	24.8
EB2	30	10	0.05	6.8	0.28	27.2
EB3	30	10	0.09	8.1	0.34	32.4
EB4	30	10	0.15	9.9	0.41	39.6

[0094] 상기 그래프팅 효율 (GE)은 다음의 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0095] [식 1]

[0096] 그래프팅 효율(%)=[graft된 P(nBA)의 중량/반응에 사용된 P(nBA)의 중량]x100

[0097] 상기 식 1에서 반응에 사용된 P(nBA)의 중량은 실험 조성에 의해 결정하였고 그래프팅된 P(nBA)의 중량은 FT-IR의 분석 결과에 의해 결정되었다.

[0098] 상기 표 3에서 나타난 바와 같이, 피옥사이드가 증가하면 HDPE의 사슬 내에 P(nBA)가 가지화 될 수 있는 자리가 많아지고, 그에 따라 P(nBA)가 더 많이 가지화 되었음을 추측할 수 있다.

[0099] 제조된 P(GMA-co-MeA)의 “그래프팅 온투 (grafting-onto)” 반응에 의한 HDPE-graft-P(GMA-co-MeA)의 합성 (용융 반응)

[0100] 전술한대로 DBTTC를 이용해 트리티오카보네이트 구조를 가지는 P(GMA-co-MeA)를 합성한 후 이를 사슬이동제로 사용하여 HDPE에 그래프팅 시키는 실험을 진행하였다. 앞선 실험과 마찬가지로 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plastograph)를 이용하였으며, DCP의 양을 변화시키면서 그에 따른 결과를 살펴보았다.

[0101] 피옥사이드의 존재 하에 HDPE와 P(GMA-co-MeA)를 반응시키면 HDPE에 생성된 라디칼로 인해 트리티오카보네이트 구조를 가진 P(GMA-co-MeA)가 사슬이동제 역할을 하여 HDPE에 그래프팅하게 된다. 이 때 트리티오카보네이트 구조를 가진 P(GMA-co-MeA)는 분자량과 분자량 분포가 조절된 것으로, FT-IR 분석방법을 통해 정량적 분석을 시도하였다.

[0102] 도 5에서는 HDPE와 P(GMA-co-MeA)를 물리적으로 혼합하여 P(GMA-co-MeA)의 함량에 따른 피크 높이비의 경향성을 나타낸 calibration curve를 나타내었으며 그 후 이를 바탕으로 결과물의 가지화 정도를 추측하였다. 도 6에서는 DCP의 투입량을 변화시켜 얻은 생성물의 FT-IR 곡선을 나타내었다. Calibration curve를 바탕으로 정량적 분

석하여 그래프팅 효율 (GE)을 표 4에 나타내었다.

표 4

	HDPE (g)	P(GMA-co-MeA) (g)	DCP (g)	그라프트 공중합 체 내의 P(GMA-co-MeA) 함 량 (FT-IR, wt%)	그라프트 공중합체 내 의 HDPE 사슬 당 P(GMA-co-MeA)가지 수 (FT-IR)	그라프팅 효 율 (GE) (FT-IR, %)
EG-1	30	5	0.050	12.1	0.47	84.7
EG-2	30	10	0.050	22.4	0.88	89.6
EG-3	30	10	0.030	22.6	0.89	90.4
EG-4	30	10	0.10	24.1	0.94	96.4
EG-5	30	10	0.30	10.4	0.41	41.6

상기 표 4에서 나타난 바와 같이, 퍼옥사이드가 증가하면 HDPE의 사슬 내에 P(GMA-co-MeA)가 가지화 될 수 있는 자리가 많아지고, 그로 인하여 P(GMA-co-MeA)가 더 많이 가지화 되었음을 추측할 수 있다. 다만 EG-5에서도 알 수 있듯이 퍼옥사이드의 양이 지나치게 많아지면 HDPE 사슬 내에 라디칼이 많이 생성되어 사슬간의 분해 또는 crosslinking이 발생하게 되어 오히려 효율이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 따라서 적절한 양의 퍼옥사이드를 투입해야 함을 알 수 있다.

표 5에는 시차주사열량계 (DSC)를 이용해 측정한 P(GMA-co-MeA)의 그래프팅 전후 HDPE의 녹는점과 결정화도를 비교한 것이다. 주 사슬의 구조적인 불규칙성 혹은 pendant group의 존재에 따라 녹는점 및 결정화도가 감소할 수 있는데, 결과에서도 알 수 있듯 두 가지 항목이 모두 감소함을 나타내어 HDPE에 P(GMA-co-MeA)의 그래프팅이 성공적으로 발생했으며 기본적인 물성에도 영향을 미쳤음을 추측할 수 있다.

표 5

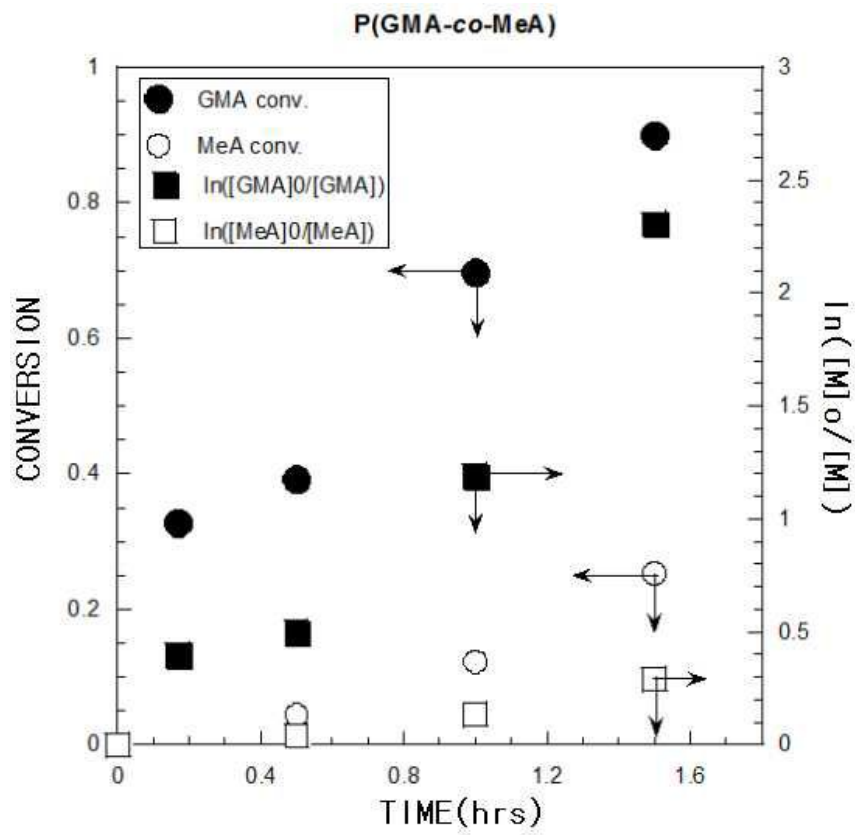
	T _m (°C)	ΔH (J/g)	결정화도
homo HDPE	131.4	208.4	0.737
EG-1	130.5	186.4	0.659

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

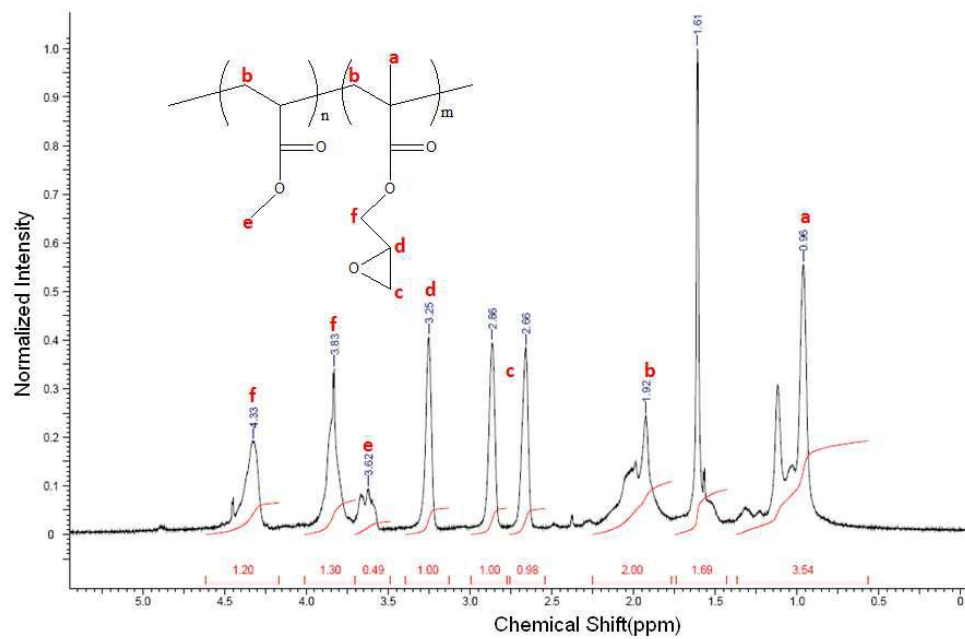
본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

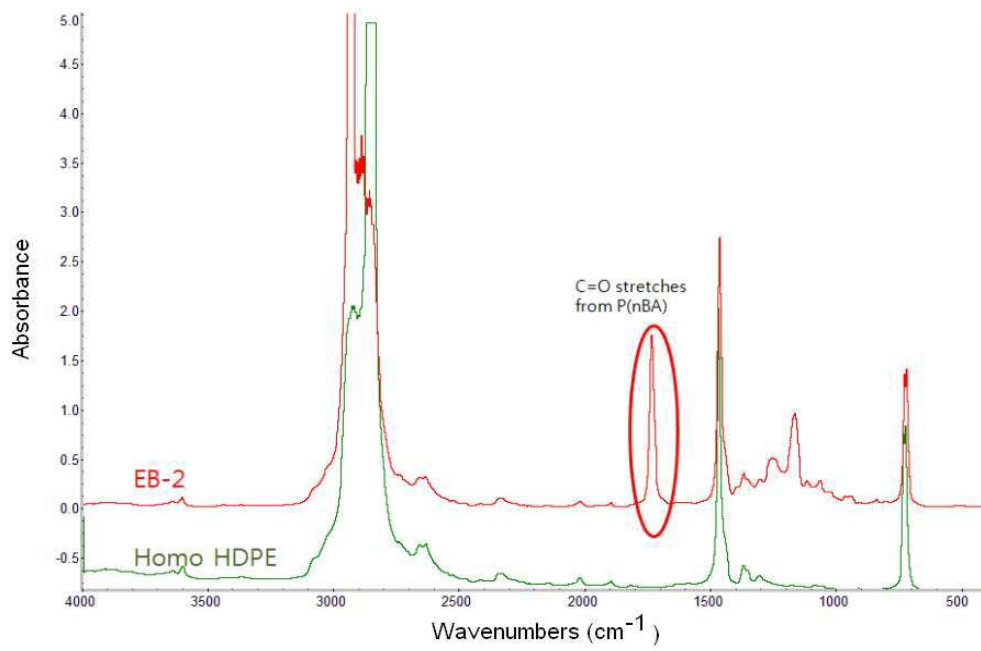
도면1



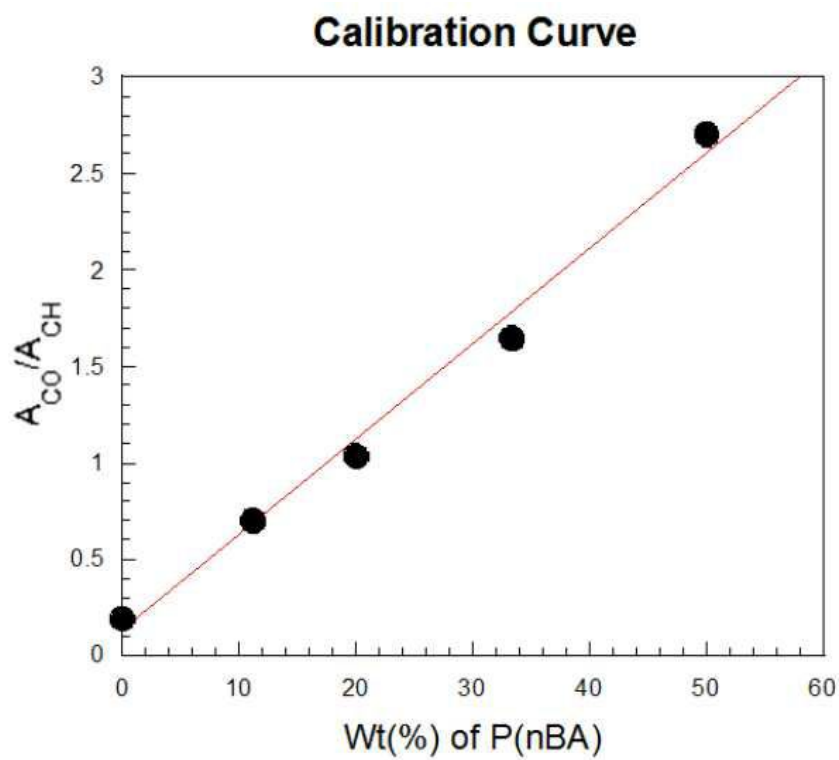
도면2



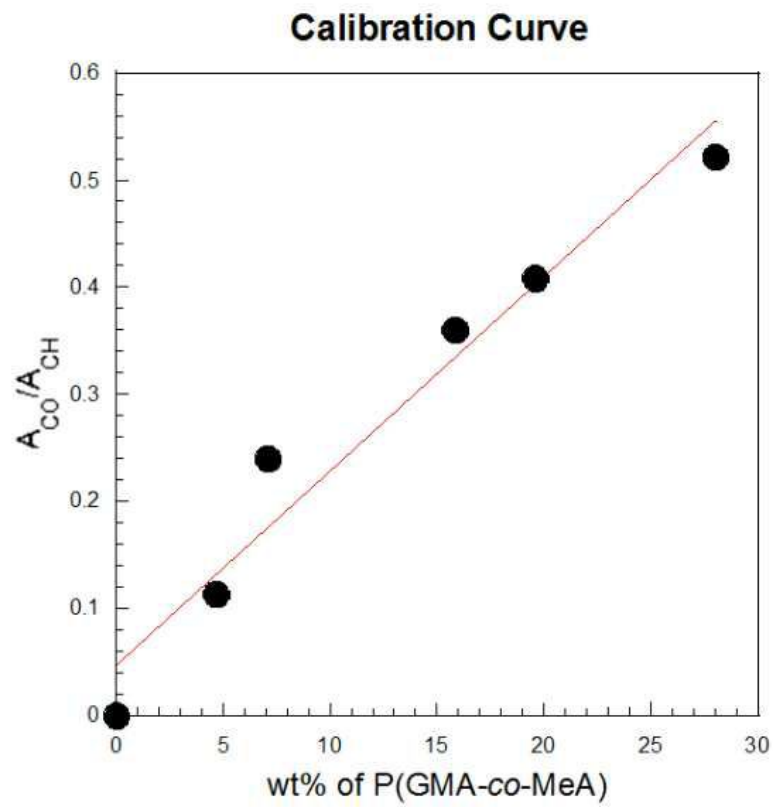
도면3



도면4



도면5



도면6

