



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월14일

(11) 등록번호 10-1559959

(24) 등록일자 2015년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 49/784 (2006.01) *C08G 65/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0143918
 (22) 출원일자 2013년11월25일
 심사청구일자 2013년11월25일
 (65) 공개번호 10-2015-0060022
 (43) 공개일자 2015년06월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110066614 A
 KR1020130015016 A
 KR101159729 B1
 KR100753454 B1

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
김태호
 대전광역시 유성구 노은동로 219, 308동 1201호
 (지족동)
홍영택
 대전광역시 유성구 용산2로 30, 107동 303호 (용
 산동, 경남아너스빌1단지)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 5 항

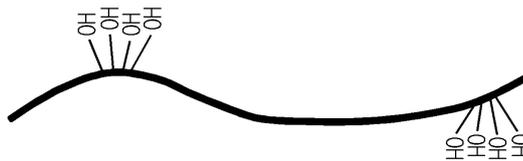
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **다수의 기능기를 가지는 방향족 단량체와 이 단량체를 이용하여 제조된 중합체**

(57) 요약

본 발명의 방향족 화합물은 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조로 이러한 전자 주개인 알콕시기가 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 페닐링과 별도의 페닐구조에 도입되어 있으며 할로젠기를 포함하는 페닐링에는 전자 끌개인 케톤기가 연결되어 있기 때문에 중합을 위한 단량체의 할로젠기가 높은 반응성을 유지할 수 있는 특징이 있고, 이러한 할로젠기의 반응성을 이용하여 중합체, 공중합체 및 블록공중합체의 제조가 가능하며, 제조 후 후처리에 의하여 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 포함된 다수의 밀집된 기능기를 활용한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입에 유리하다. 이러한 다수의 기능기를 가지는 방향족 단량체와 이를 활용한 제어된 분자구조를 가지는 고분자는 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가지는 장점이 있고 이를 바탕으로 다양한 분야의 기능성 고분자 소재로 응용이 가능하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이장용

대전광역시 동구 대전로 872, 504호 (삼성동, 맑은미소아파트)

유덕만

경기도 안산시 단원구 평화안길 21, 201호 (고잔동)

김석제

대전광역시 대덕구 대청로64번길 63, 305동 503호 (신탄진동, 한신새여울아파트)

정명수

대전광역시 대덕구 대덕대로1470번길 55, 101동 6011호 (목상동, 다사랑아파트)

한재희

인천광역시 계양구 봉오대로743번길 8, 106동 1503호 (작전동, 현대1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1307-B1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 플렉서블 슈퍼캐퍼스터용 전극 및 전해질 소재개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

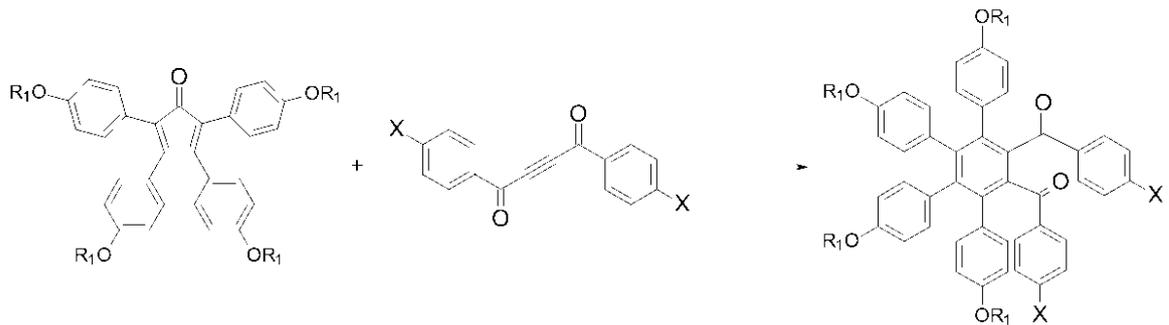
청구항 1

삭제

청구항 2

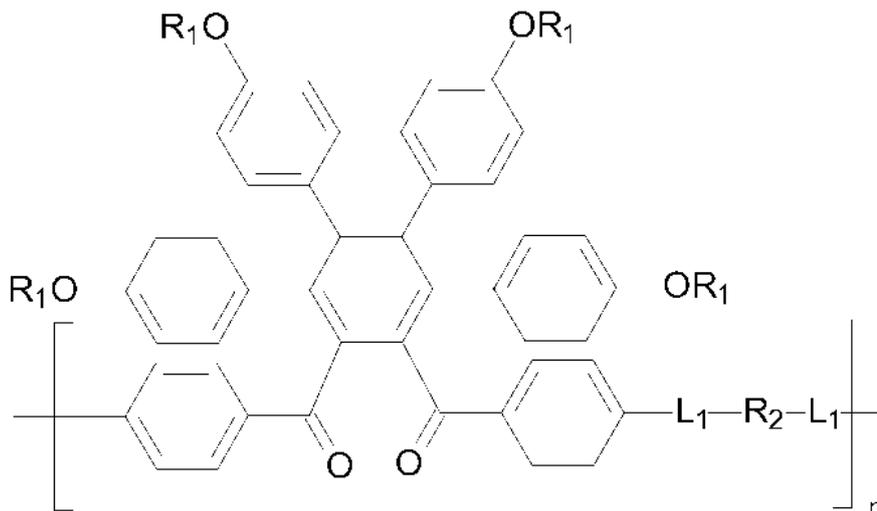
하기의 반응식 1-1에 따른 방향족 단량체 제조단계; 및

<반응식 1-1>



상기 반응식 1-1에 따라 제조된 방향족 단량체와 하기 화학식 2의 구조를 가지는 중합체를 형성할 수 있는 아릴렌 에테르 또는 아릴렌 에테르 술폰화합물을 반응시키는 중합체 제조 단계;를 포함하는 중합체 반복 단위 내에 밀집된 다수의 기능기를 가지는 중합체의 제조방법.

<화학식 2>



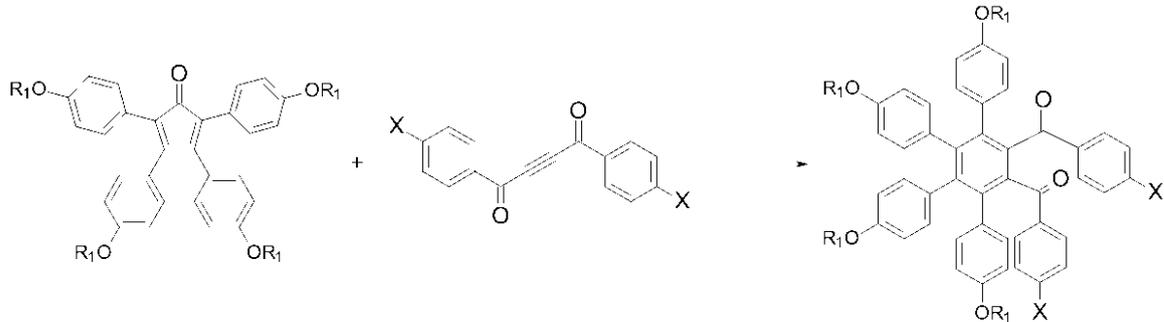
단, 상기 반응식 1에서 R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 화학식 2에서, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁은 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는

비치환된 C6-C20의 아틸렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

청구항 3

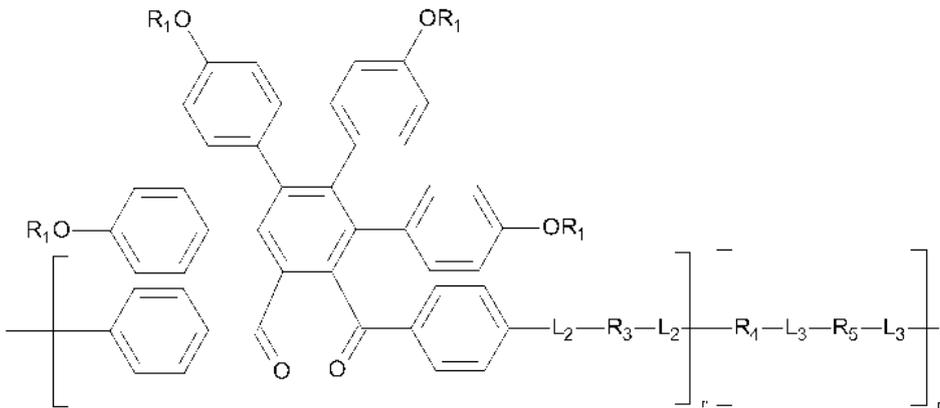
하기의 반응식 1-1에 따른 방향족 단량체 제조단계; 및

<반응식 1-1>



상기 반응식 1-1에 따라 제조된 방향족 단량체와 하기 화학식 3의 구조를 가지는 중합체를 형성할 수 있는 아틸렌 에테르 또는 아틸렌 에테르 술폰화합물을 반응시키는 중합체 제조 단계;를 포함하는 중합체 반복 단위 내에 밀집된 다수의 기능기를 가지는 중합체의 제조방법.

<화학식 3>

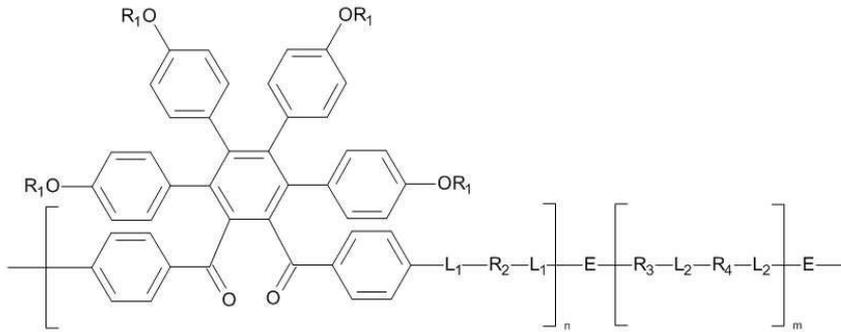


단, 상기 반응식 1에서 R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 화학식 3에서, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₃, R₄, R₅는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아틸렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

청구항 4

하기 화학식 4로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 블록공중합체.

<화학식 4>



화학식 4 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁과 L₂는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, R₃, R₄는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

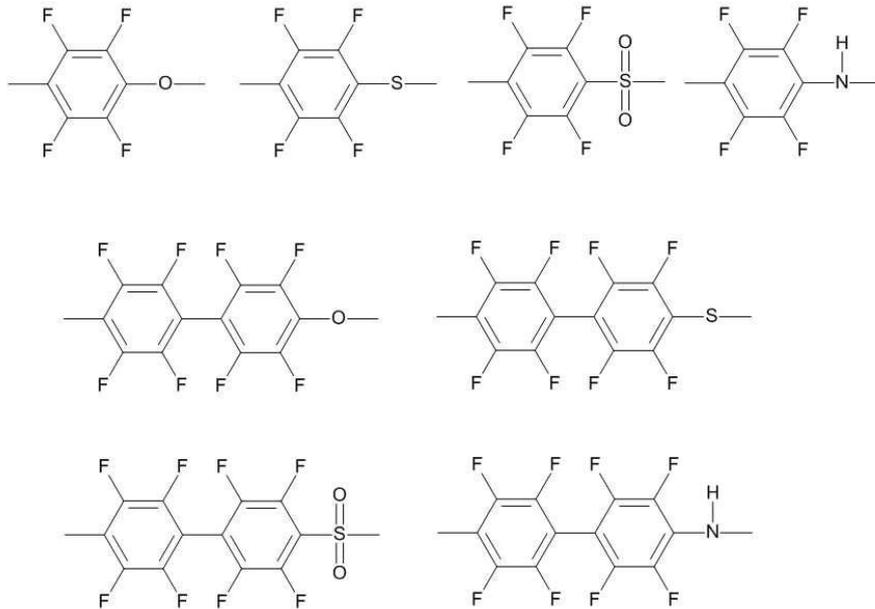
청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 화학식 4의 L₁-R₂-L₁로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R₃-L₂-R₄-L₂로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

<화학식 5>



발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 방향족 화합물의 분자구조 내에 다수의 기능성기를 가지는 단량체 및 이를 이용하여 제조되는 중합체, 공중합체 및 블록공중합체에 대한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지며 별도의 페닐기에 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 단량체와 이를 이용하여 제조되는 중합체에 관한 것으로, 이러한 다수의 기능기와 이를 활용한 제어된 분자구조의 중합체는 다양한 분야의 기능성 소재로 응용이 가능하고 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가진다.

배경 기술

[0002]

종래부터 분자구조 내에 기능성 기를 갖는 중합체는 그 기능성 기의 반응 특성을 이용하여 예를 들면, 수지성형체, 도료, 점접착제, 수지 접착제 및 가교제 등의 분야에서 폭넓게 이용되고 있고, 이러한 중합체의 분자구조 내에 도입되는 대표적인 기능기인 하이드록시기는 그 반응성을 이용하여 더욱 다양한 형태로 고성능화하는 것이 가능하여 폭넓게 이용되고 있을 뿐만 아니라 최근 들어 이러한 하이드록시기와 같은 친수성기는 이온 전도성과 관련된 전지나 슈퍼커패시터 등의 분야에서 많은 관심을 받고 있다.

[0003]

고분자 수지 내에 하이드록시기를 도입하기 위해서는 산 등에 의하여 떼어낼 수 있는 보호그룹을 가지는 알콕시기를 가지는 단량체를 제조하고 이를 중합한 후 중합체 내의 알콕시기를 하이드록시기로 전환하여 직접 사용하거나 또는 추가적인 화학반응을 통하여 원하는 특정 화학구조로 전환하거나, 분지된 형태의 그래프트 고분자(graft polymer) 제조 및 고분자간 가교반응을 통하여 원하는 수준의 가교도가 조절된 고분자를 제조할 수 있는데, 이와 관련된 종래기술로는 블록킹된 폴리하이드록시스티렌 수지의 제조방법에 관한 것인 한국 공개특허 제 2001-0043388호와 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol: PVA)계 열가소성 중합체와 이를 활용한 그래프트 공중합체에 대한 것인 한국 등록특허 제0286285호가 있다.

[0004]

한편, 기능성기를 가지는 고분자 주쇄의 화학구조의 측면에서는 방향족 구조를 포함하는 고분자가 화학적, 열적, 기계적 강도가 우수하여 다양한 분야에서 그 활용도가 매우 높은 소재로 주목을 받고 있는데, 특히 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰과이드케톤 등의 고분자를 주쇄로 가지는 고분자는 내산화성, 내열수성이나 내열성, 또는 인성 등의 기계적 성질이 우수하고, 술폰화한 후 술폰산기의 회합성이 우수하여 프로톤 전도성이 요구되는 1차 전지용 전해질, 2차 전지용 전해질, 연료전지용 전해질, 표시소자, 각종 센서, 신호전달 매체, 고체 콘덴서, 이온교환막 등에 유용하게 사용되는 소재이다.

[0005] 따라서, 폴리아릴렌에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰아이드케톤 등의 방향족 주쇄를 가지며 다수의 하이드록시기와 같은 추가적인 기능성기를 가지는 고분자 소재는 그 활용범위가 매우 넓다고 할 수 있는데, 일반적으로 방향족 주쇄를 가지는 고분자를 제조하고 후속 반응에 의하여 기능성기를 부여하는 방법은 방향족 고분자의 특성상 사용되는 용매 등의 제한으로 도입되는 기능성기의 함량이 낮을 뿐만 아니라 도입되는 기능성기의 분포 등 미세구조의 제어가 실질적으로 어려워 그 한계가 있으므로 다양한 구조의 기능성기를 가지는 방향족 단량체를 제조하고 이를 고분자로 제조하는 기술 개발이 필요하다.

[0006] 그러나, 기능성기를 포함하는 방향족 단량체를 이용하여 고분자의 중합체를 얻는 중합반응에 있어서 중합을 위한 반응기의 반응성에 방향족 치환기의 전자주개(electron donating) 및 전자끌개(electron withdrawing) 효과 뿐만 아니라 치환기의 입체적 장애(steric hindrance)를 고려해서 기능성 방향족 단량체를 설계하여야 하는 문제점이 있을 뿐만 아니라 기존의 기능성 단량체에는 보통 1 내지 2개의 기능기가 도입되어 있는 형태로 중합체를 형성하더라도 단위구조 내에 도입 가능한 기능기가 1 내지 2개로 제한될 수밖에 없을 뿐만 아니라 기능성기를 활용한 치환반응의 반응성이 낮으며, 다수의 기능성기가 밀집된 구조의 고분자 성형체를 제조함에 있어서도 별도의 분자구조 제어 및 상분리 등의 후속공정의 제어가 필수적이어서 효과적인 미세구조의 제어가 곤란한 단점이 있다.

[0007] 따라서, 내산화성, 내열수성이나 내열성, 또는 인성 등의 기계적 성질을 부여할 수 있는 방향족 주쇄 구조에 밀집된 기능성기를 부여함과 동시에 다양한 용매에 대한 적절한 용해도를 부여하여 필름 등 성형체의 제조시 가공성을 높일 수 있는 비방향족 구조가 포함된 중합체, 공중합체 및 블록공중합체는 중합체 그 자체로서의 활용도가 높을 뿐만 아니라 밀집된 추가적인 기능성기를 활용한 추가적인 화학반응을 통하여 원하는 특정 화학구조를 도입하거나 분지된 형태의 그래프트 고분자(graft polymer)를 제조하거나 및 가교제를 활용한 고분자간 가교반응을 통하여 원하는 수준의 가교도가 조절된 고분자를 제조할 수 있는 단량체 및 중합체 개발의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 일 측면은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 4개의 메톡시기를 함유하는 방향족 단량체와 이로부터 중합되어 분자구조 내에 밀집된 4개의 메톡시기 또는 하이드록시기를 가지는 중합체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 중합체의 반복단위 내에 최대 4개의 밀집된 반응기를 포함함으로써 이러한 중합체를 후속 반응의 전구체로 활용 시 국부적으로 높은 함량의 치환체가 도입될 수 있는 반응성 고분자를 제공하고 이러한 치환체의 반응성을 이용한 다양한 분야에 활용하는데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면은 주쇄에 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰아이드케톤 등의 방향족 고리구조를 포함함으로써 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가지면서도 높은 반응성을 가지고, 다양한 용매에 대한 적절한 용해도를 부여하여 필름 등 성형체의 제조 시 가공성을 높일 수 있는 비방향족 구조의 주쇄를 포함하는 공중합체, 블록공중합체 등의 고분자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 방향족 화합물은 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조로 이러한 전자 주개인 알콕시기가 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 페닐링과 별도의 페닐구조에 도입되어 있으며 할로젠기를 포함하는 페닐링에는 전자 끌개인 케톤기가 연결되어 있기 때문에 중합을 위한 단량체의 할로젠기가 높은 반응성을 유지할 수 있다.

[0012] 기존의 기능성 단량체에는 보통 1 내지 2개의 기능기가 도입되어 있는 형태로 중합체를 형성하더라도 단위구조 내에 기능기의 도입이 1 내지 2개로 제한될 수밖에 없는 한계가 있으나, 본 발명의 단량체는 중합 후 후처리하면 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 포함된 다수의 밀집된 기능기를 활용한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입이 가능하다.

[0013] 또한, 반복 단위 내에 4개의 기능기가 존재함에 따라 랜덤공중합체 또는 블록공중합체 등의 제어된 분자구조를 바탕으로 원하는 기능기 또는 치환구조를 좁은 영역에 집중적으로 도입시키는 차별화된 분자구조의 구현이 가능하다.

[0014] 또한, 4개의 기능기를 테트라페닐벤젠구조의 페닐기에 각각 분리시켜 위치시키기 때문에, 다수의 기능기를 활용

한 치환반응 등에서 입체적 장애(steric hinderance)에 의한 반응성 저하 또는 도입 치환기 수 감소의 문제점이 없는 개선이 가능하다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 방향족 단량체는 다수의 기능성기를 포함하고 있고 중합을 위한 반응성기의 반응성이 높아서 효과적인 중합체의 제조가 가능하며, 이러한 단량체를 이용하여 제조된 중합체, 공중합체 및 블록공중합체는 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 다수의 밀집된 기능기를 후처리에 의한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입이 가능하여 제어된 분자구조를 바탕으로 원하는 기능기 또는 치환구조를 좁은 영역에 집중적으로 도입시키는 차별화된 분자구조의 구현이 가능하여 다양한 분야의 기능성 소재로 응용이 가능한 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 종래 기술의 반응성 고분자의 분자 내 기능성 기의 분포를 나타낸 개념도 이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 반응성 고분자의 분자 내 기능성 기의 분포를 나타낸 개념도 이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 반응성 단량체의 ¹H NMR이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 ¹H NMR이다.
- 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 ¹H NMR이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.
- 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.
- 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

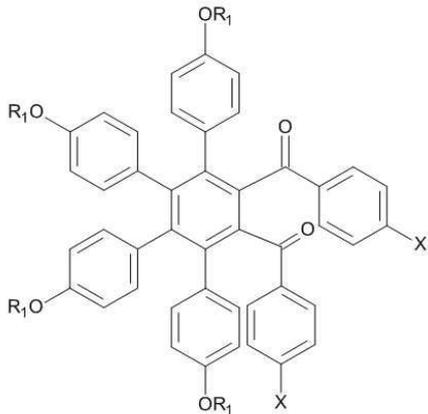
[0017] 이하 본 발명의 일 구현 예에 따른 단량체, 상기 단량체를 이용한 중합체, 랜덤공중합체 및 블록공중합체의 제조방법 및 제조된 중합체의 물성에 대하여 설명한다.

[0018] 기능성기를 포함하는 방향족 단량체를 이용하여 고분자의 중합체를 얻는 중합반응에 있어서 중합을 위한 반응기의 반응성에 방향족 치환기의 전자주개(electron donating) 및 전자끌개(electron withdrawing) 효과뿐만 아니라 치환기의 입체적 장애(steric hindrance)를 고려해서 기능성 방향족 단량체를 설계하여야 한다.

[0019] 이러한 점을 고려한 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조로 이러한 전자 주개인 알콕시기가 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 페닐링과 별도의 페닐구조에 도입되어 있으며 할로젠기를 포함하는 페닐링에는 전자 끌개인 케톤기가 연결되어 있는 구조로 중합을 위한 단량체의 할로젠기가 높은 반응성을 유지할 수 있는 구조로 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

[0020]

<화학식 1>



[0021]

[0022]

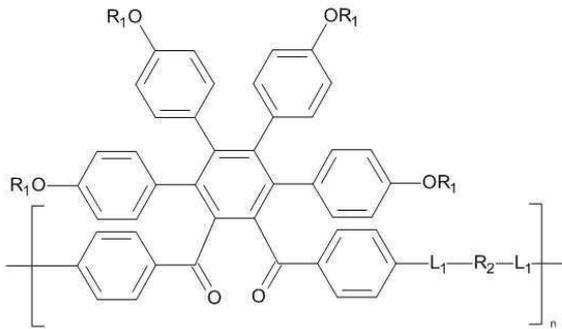
화학식 1 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[0023]

본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 갖는다.

[0024]

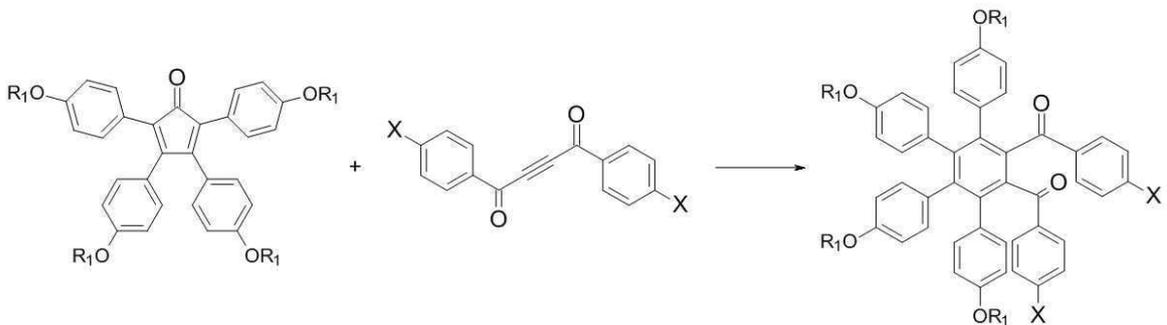
<화학식 2>



[0025]

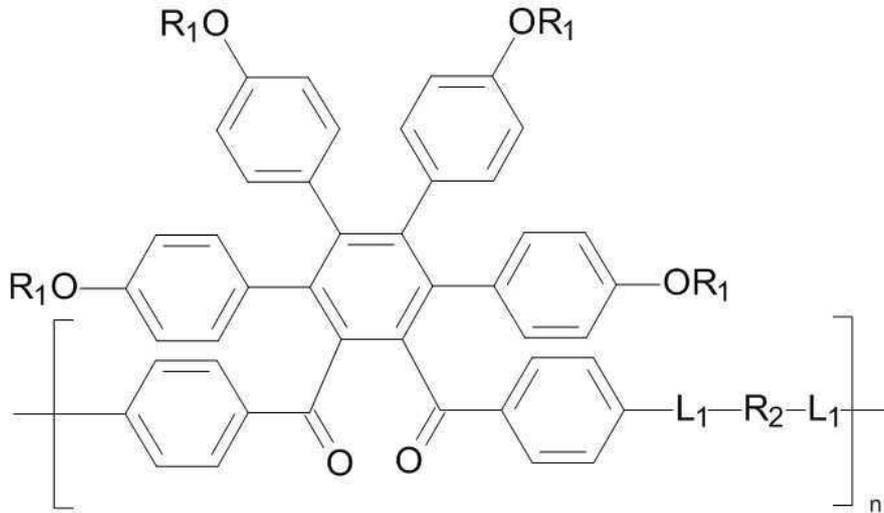
본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기의 반응식 1-1에 따른 방향족 단량체 제조단계; 및

<반응식 1-1>



상기 반응식 1-1에 따라 제조된 방향족 단량체와 하기 화학식 2의 구조를 가지는 중합체를 형성할 수 있는 아릴렌 에테르 또는 아릴렌 에테르 술폰화합물을 반응시키는 중합체 제조 단계;를 포함하는 중합체 반복 단위 내에 밀집된 다수의 기능기를 가지는 중합체의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

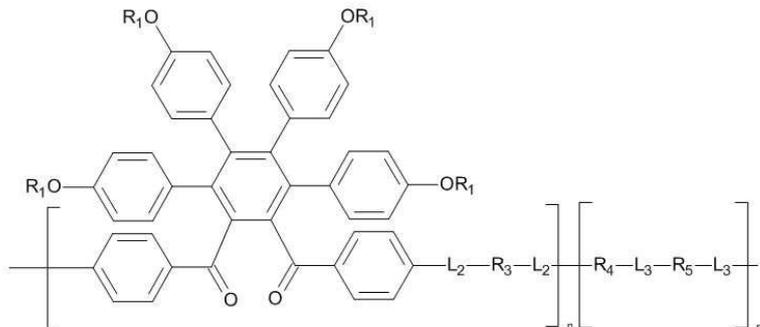
<화학식 2>



단, 상기 반응식 1에서 R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 화학식 2에서, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁은 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0026]

<화학식 3>



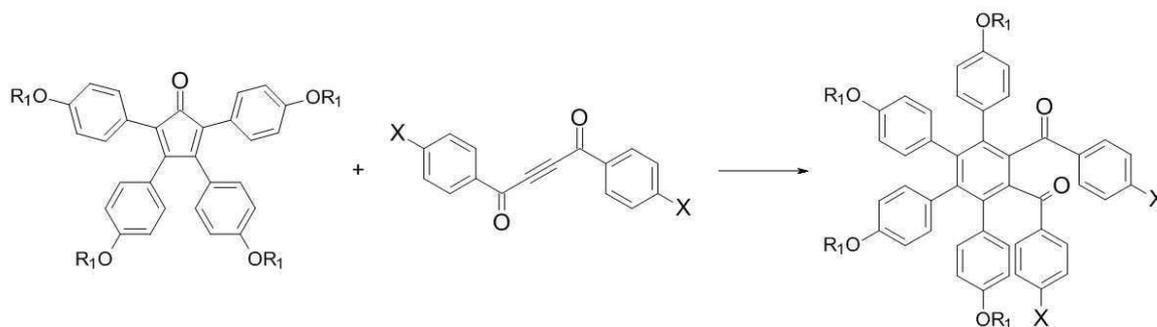
[0027]

[0028]

상기 화학식 2 또는 화학식 3 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂, R₃, R₄, R₅는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다

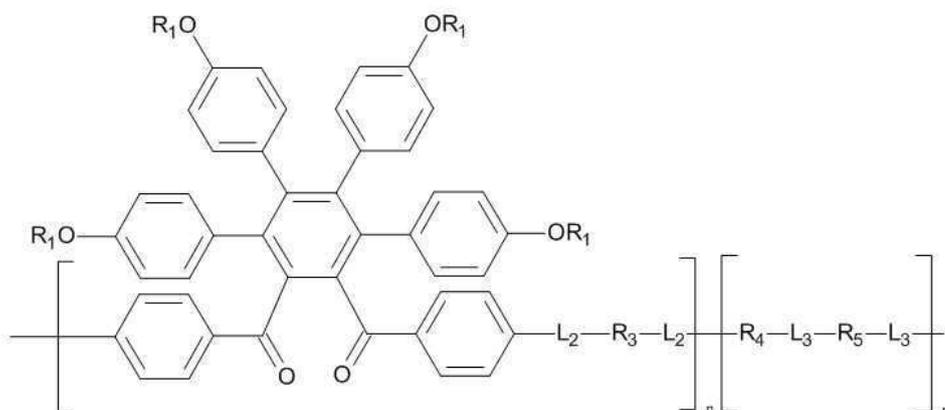
본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기의 반응식 1-1에 따른 방향족 단량체 제조단계; 및

<반응식 1-1>



상기 반응식 1-1에 따라 제조된 방향족 단량체와 하기 화학식 3의 구조를 가지는 중합체를 형성할 수 있는 아릴렌 에테르 또는 아릴렌 에테르 술폰화합물을 반응시키는 중합체 제조 단계;를 포함하는 중합체 반복 단위 내에 밀집된 다수의 기능기를 가지는 중합체의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

<화학식 3>

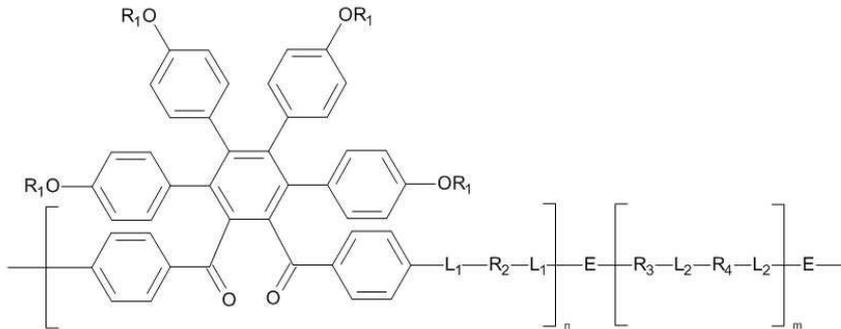


단, 상기 반응식 1에서 R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 화학식 3에서, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₃, R₄, R₅는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0029] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 L₁-R₂-L₁, L₂-R₃-L₂, R₄-L₃-R₅-L₃로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[0030] 본 발명의 일 측면에 따른 블록공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 중합반복단위를 포함한다.

[0031] <화학식 4>



[0032]

[0033]

화학식 4 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁과 L₂는 연결기로 O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂, R₃, R₄는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[0034]

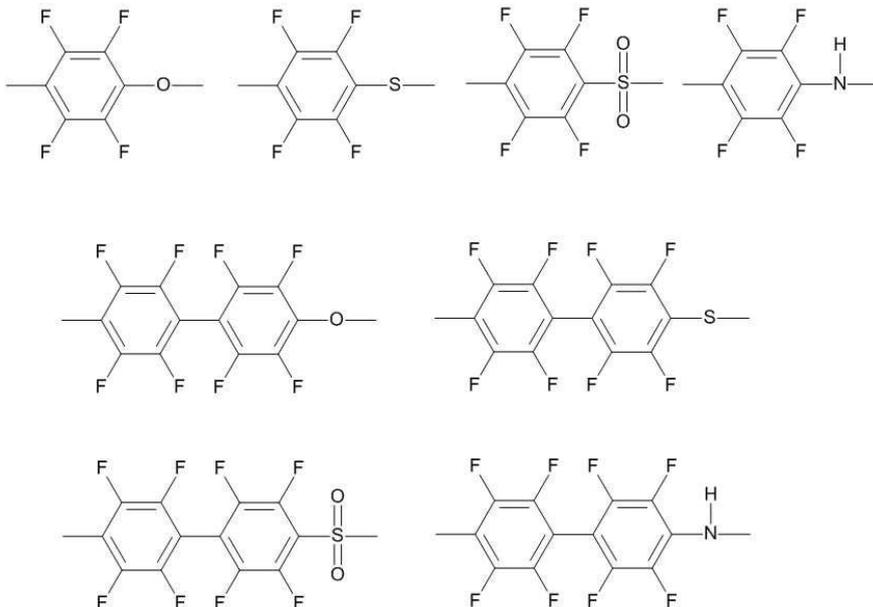
더욱 바람직하게 화학식 4의 L₁-R₂-L₁로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R₃-L₂-R₄-L₂로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[0035]

본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[0036]

<화학식 5>

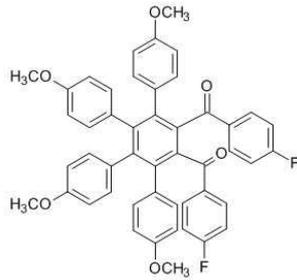


[0037]

[0038]

더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 하기 화학식 6의 구조를 갖는다. 하기 화학식 6의 단량체는 화학식 1의 방향족 단량체 중 R₁이 메틸기이고 X가 불소 원자인 것이다.

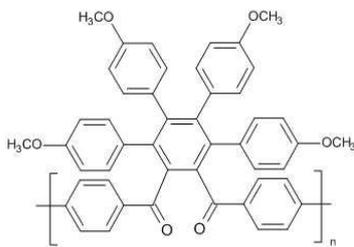
[0039] <화학식 6>



[0040]

[0041] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 7의 구조를 갖는다. 하기 화학식 7의 중합체는 상기 화학식 6의 단량체를 Pd 촉매의 존재하에 스즈키 크로스 커플링 반응 등에 의하여 제조될 수 있다.

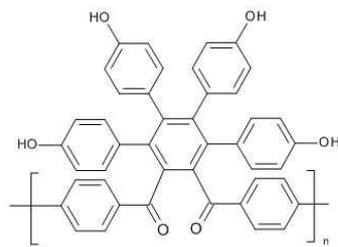
[0042] <화학식 7>



[0043]

[0044] 보다 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 8의 구조를 갖는다. 이는 화학식 7에 기재된 중합체를 BBr₃용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

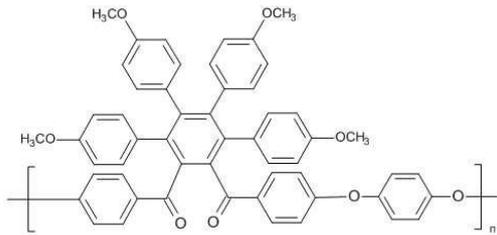
[0045] <화학식 8>



[0046]

[0047] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 9의 구조를 갖는다. 하기 화학식 9의 중합체는 화학식 6의 단량체와 하이드로퀴논(hydroquinone)의 반응을 통하여 제조된다.

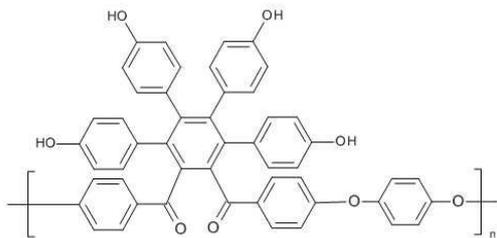
[0048] <화학식 9>



[0049]

[0050] 보다 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 10의 구조를 갖는다. 이는 화학식 9에 기재된 중합체를 BBr₃용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

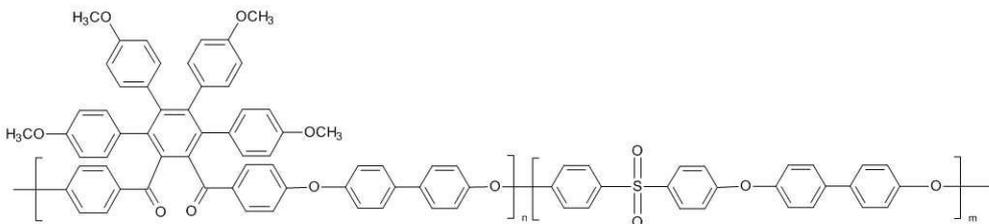
[0051] <화학식 10>



[0052]

[0053] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 11의 구조를 갖는다. 하기 화학식 11의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4-디플로로-디페닐술폰 및 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된다.

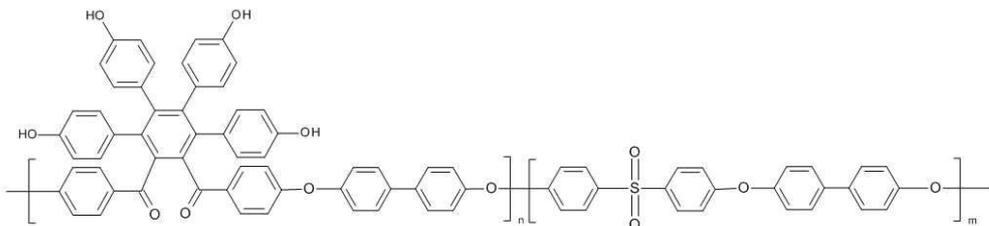
[0054] <화학식 11>



[0055]

[0056] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 12의 구조를 갖는다. 이는 화학식 11에 기재된 중합체를 BBr₃용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

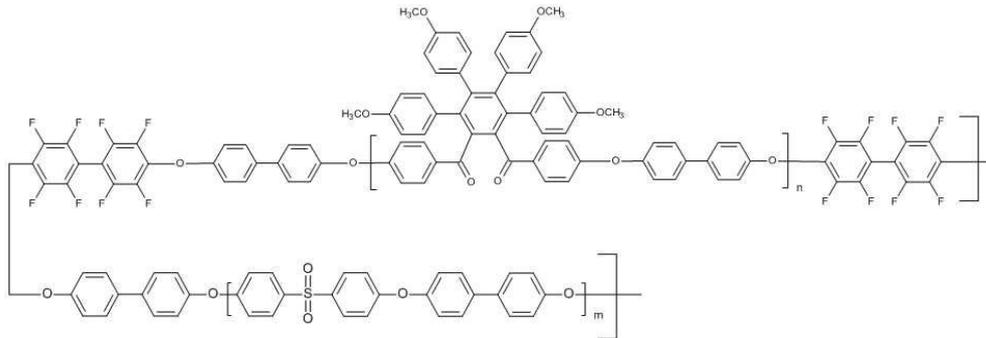
[0057] <화학식 12>



[0058]

[0059] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 13의 구조를 갖는다. 하기 화학식 13의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된 단위 중합체의 말단을 테카플루로오바이페닐로 캡핑한 후 이를 폴리페닐에테르 단위 중합체와 반응을 통하여 제조된 블록 중합체이다.

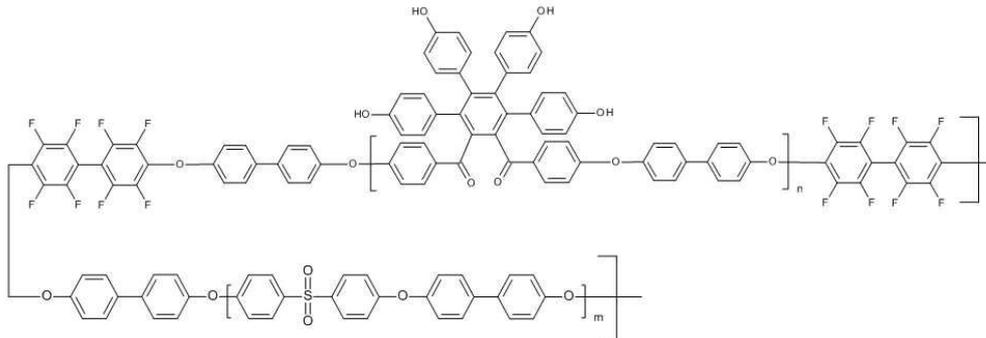
[0060] <화학식 13>



[0061]

[0062] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 14의 구조를 갖는다. 이는 화학식 13에 기재된 중합체를 BBr₃용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[0063] <화학식 14>



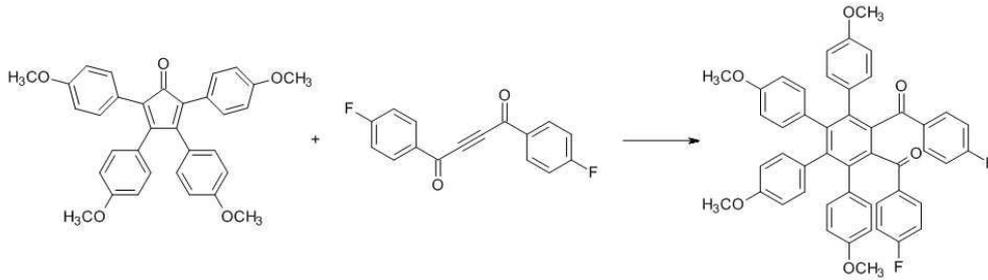
[0064]

[0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 실시예 1: 단량체의 제조

[0067] 하기 반응식 1의 방법에 의하여 단량체를 제조하는 방법을 설명한다.

[0068] <반응식 1>



[0069]

[0070]

단량체 제조를 위한 반응물질 중 하나인 테트라키스(4-메톡시페닐)-2,4-시클로펜타디엔온(tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,4-cyclopentadienone: 이하 TMPC라 한다.)은 Chem. Eur. J. 2011, 17, 11216-11222에 기재된 방법을 참조하여 제조하였다. TMPC 10 g(19.82 mmol)과 1,2-비스(4-플루오로벤조일)아세틸렌(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)acetylene, 이하 BFBA라 한다) 5.356 g(19.82 mmol)을 아르곤 환경, 상온에서 디페닐에테르(diphenyl ether) 90 g에 녹인 후 1시간 동안 300 °C까지 승온 한 후 2 내지 3시간 반응하였고, 반응 후 반응용액의 온도를 100 °C까지 냉각하고 메탄올 1L에 침전시켜 침전물을 여과하고 이를 여러 번 메탄올로 세척, 건조 후에 톨루엔에서 재결정하여 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene)을 얻었으며 그 ¹H NMR의 결과를 도 3에 나타내었다.

[0071]

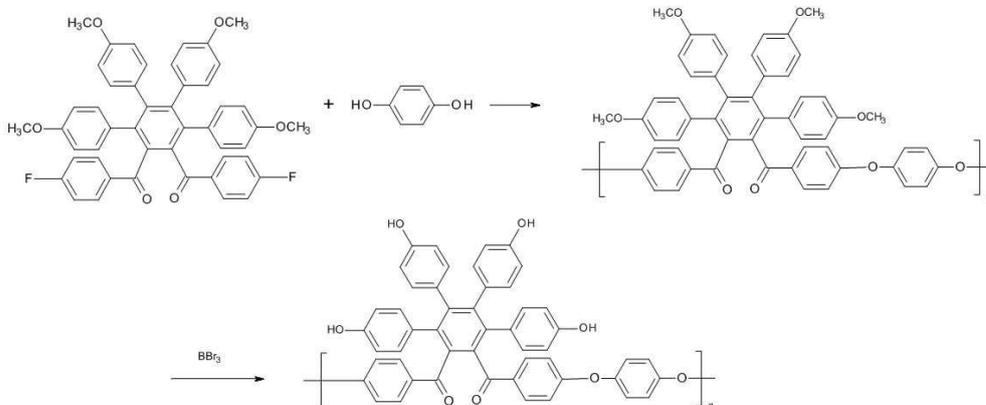
실시예 2: 중합체 1(PHPK-OCH₃) 및 중합체 2(PHPK-OH)의 제조

[0072]

하기 반응식 2의 방법에 의하여 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[0073]

<반응식 2>



[0074]

[0075]

먼저, 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 던스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 4.0 g(5.3563 mmol)과 하이드로퀴논(hydroquinone) 0.5898 g(5.3563 mmol)을 무수 탄산칼륨(anhydrous potassium carbonate; K₂CO₃ 0.8884 g, 6.4275 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 제조하였다.

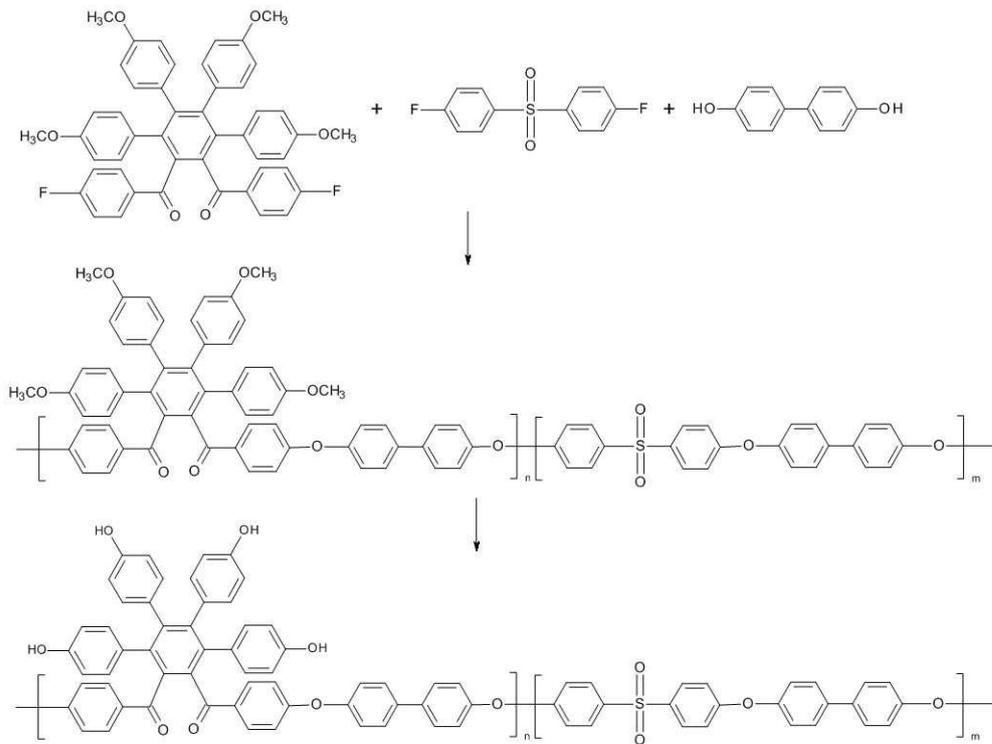
[0076] 제조된 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 이용한 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0077] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PHPK-OCH₃ 1.0 g을 무수 클로로포름 50 ml에 녹이고 25 ml의 BBr₃용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 건조하고 수세하여 중합체 2(PHPK-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 1(PHPK-OCH₃) 및 중합체 2(PHPK-OH)의 ¹H NMR의 결과를 도 4에 나타내었다.

[0078] 실시예 3: 중합체 3(PH/D-3-OCH₃) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 제조

[0079] 하기 반응식 3의 방법에 의하여 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[0080] <반응식 3>



[0081]

[0082] 먼저, 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluoro benzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 0.5 g(0.6695 mmol)과 4,4디플로로-디페닐술폰(4,4-difluorodiphenylsulfone) 5.5041 g(21.648 mmol) 및 4,4바이페놀(biphenol) 4.1558 g (22.318 mmol)을 무수 K₂CO₃(anhydrous potassium carbonate; 3.7014 g, 26.781 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 제조하였다.

[0083] 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 이용한 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0084] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PPK-OCH₃ 8.0g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 12 ml의 BBr₃용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 4(PH/D-3-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH₃) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 ¹H NMR의 결과를 도 5에 나타내었다.

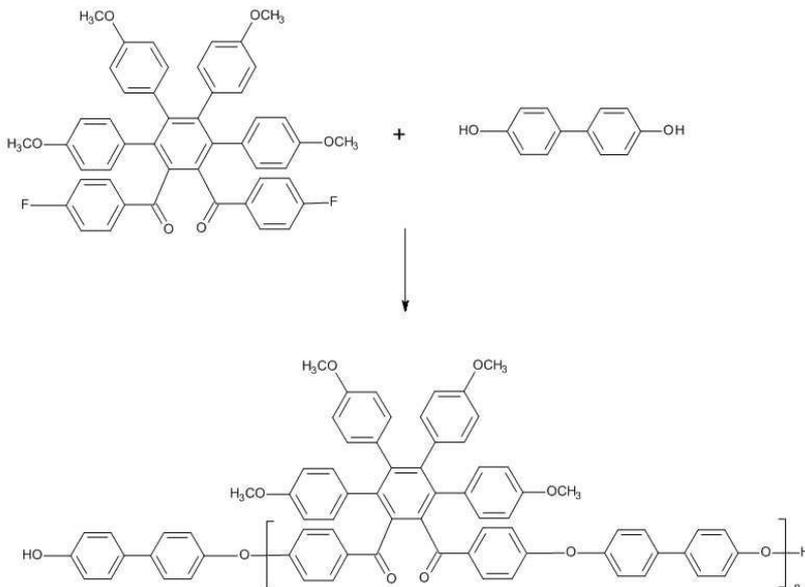
[0085] 실시예 4: 중합체 5(BP/PH-OCH₃) 및 중합체 6(BP/PH-OH)의 제조

[0086] 본 발명에 따른 단위 중합체는 이를 제조하는 단량체의 몰 비에 따라 분자량을 달리할 수 있다. 따라서 목표 분자량을 설정하여 이에 따라 반응물의 사용량을 결정한다. 본 발명에서는 목표 분자량을 10 kg/mol로 설정하고 합성을 진행하였다.

[0087] 실시예 4-1: HPK-OCH₃기반 단위 중합체의 제조

[0088] 하기 반응식 4의 방법에 의하여 HPK-OCH₃기반 단위중합체를 제조하는 방법을 설명한다. 먼저 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 던스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2,-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 7.8614 g(10.526 mmol)과 4,4바이페놀(biphenol) 2.1386 g (11.484 mmol)을 무수 K₂CO₃(anhydrous potassium carbonate; 2.1386 g, (12.632 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C 로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켰다.

[0089] <반응식 4>



[0090]

[0091] 실시예 4-2: 단위 중합체의 말단에 케핑단위 도입

[0092] 상기 실시예 4-1에서 제조한 단위 중합체의 안정성을 향상시키고 축합반응에 대한 반응성을 향상시키기 위하여

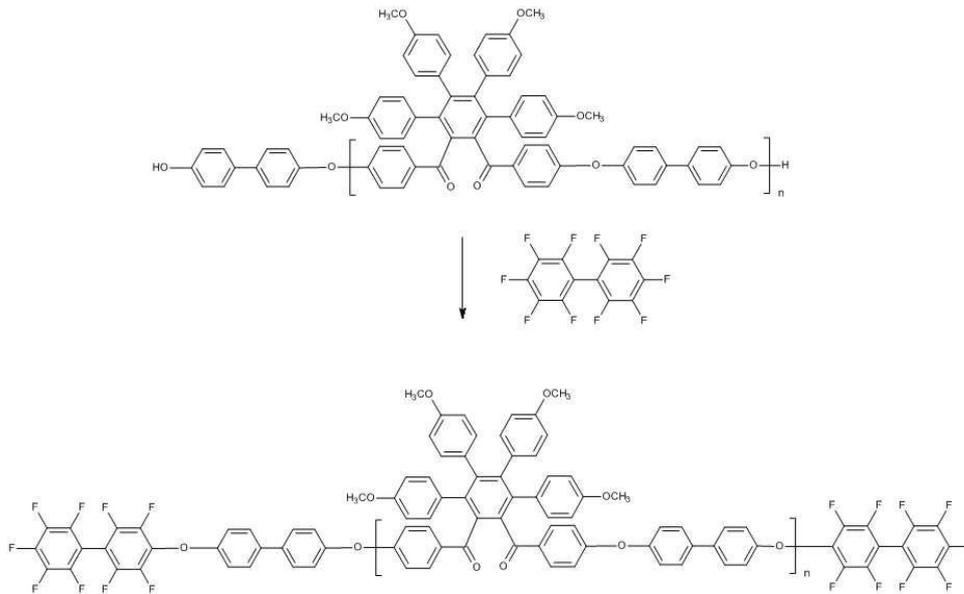
히드록시를 말단에 포함하는 캡핑 단위를 상기 단위 중합체의 양말단에 도입하였다.

[0093]

하기 반응식 5의 방법에 의하여 단위 중합체의 말단에 케핑단위 도입하는 방법을 설명한다. 상기 실시예 4-1의 반응 혼합용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 2.0046 g(6 mmol)의 데카플루오로바이페닐(decapluorobiphenyl; DFBP)을 첨가하고 다시 서서히 80 °C로 온도를 높여 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 °C에서 24시간 동안 감압건조하여 PH-OCH₃을 획득하였다.

[0094]

<반응식 5>



[0095]

[0096]

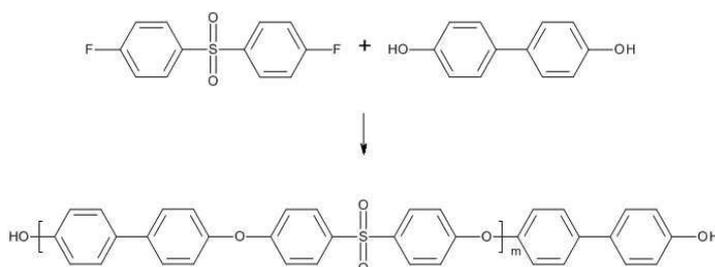
실시예 4-3: 단위 중합체로서 폴리페닐에테르 유도체의 제조

[0097]

폴리페닐에테르 유도체의 분자량 또한 이를 제조하는 단량체의 몰 비에 따라 조절할 수 있다. 따라서, 목표 분자량을 설정하여 이에 따라 반응물의 사용량을 결정한다. 본 발명에서는 목표 분자량을 10 kg/mol로 설정하고 합성을 진행하였다. 하기 반응식 6의 방법에 의하여 폴리페닐에테르 유도체의 제조방법을 설명한다. 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 던스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화하였다. 4.3255 g(23.229 mmol)의 4,4-바이페놀(biphenol), 5.6745 g(22.318 mmol)의 4,4'-디플루오로페닐 술폰(4,4'-difluorodiphenyl sulfone; DFDPS)을 K₂CO₃(3.8526 g, 27.875 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드와 톨루엔의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 폴리페닐에테르 유도체를 제조하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 °C에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[0098]

<반응식 6>



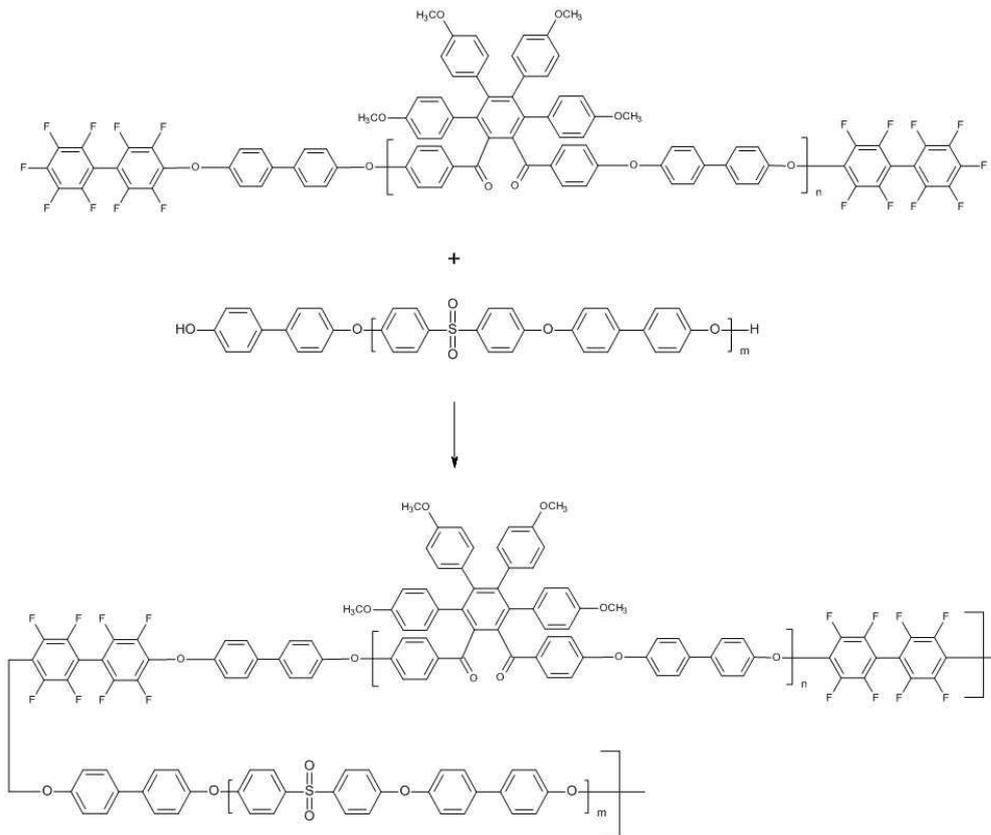
[0099]

[0100] 실시예 4-4: 중합체 5(블록공중합체)의 제조(BP/PH-OCH₃)

[0101] 상기 실시예 4-2에 따라 제조한 양말단에 캡핑 단위를 포함하는 중합체와 상기 실시예 4-3에 따라 제조한 중합체를 축합시켜 블록 공중합체를 제조하였다. 하기 반응식 7의 방법에 의하여 중합체 5를 제조하는 방법을 설명한다.

[0102] 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 딥스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화하였다. 상기 실시예 4-3에서 제조한 폴리페닐에테르 유도체와 K₂CO₃(0.0967 g, 0.7 mmol)을 투입하고 디메틸아세트아미드와 사이클로헥산의 혼합용매(v/v=1.6/1)를 첨가하여 80 °C에서 1시간 동안 교반시키면서 상기 화합물들을 용해시켰다. 용해가 완료되면 혼합용액의 온도를 135 °C까지 상승시켜 사이클로헥산을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 상기 실시예 4-2을 통해 제조한 양말단에 캡핑 단위를 포함하는 중합체를 첨가하고 80 °C까지 온도를 서서히 상승시켜 점도가 증가할 때까지 반응을 유지하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제된 공중합체로 수득하였다. 이후 120 °C에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[0103] <반응식 7>



[0104]

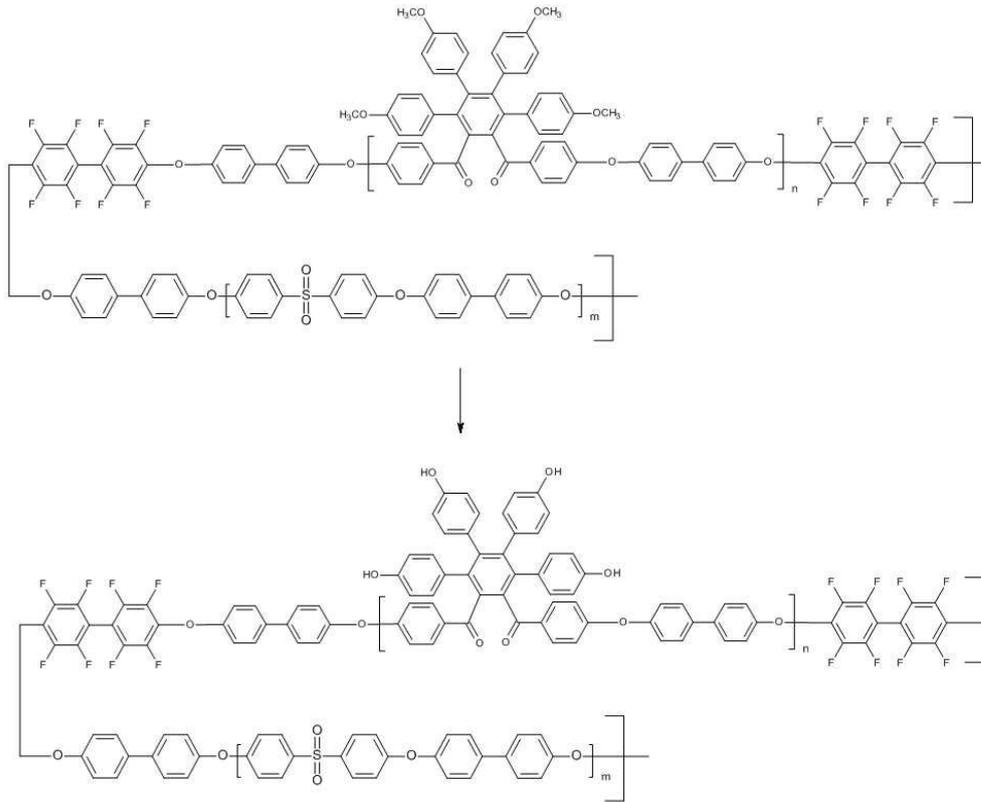
[0105] 실시예 4-5: 중합체 6의 제조(BP/PH-OH)

[0106] 제조된 중합체 5(BP/PH-OCH₃)을 이용한 중합체 6(BP/PH-OH)를 제조하는 방법은 하기 반응식 8에 의하여 설명되며 다음과 같다.

[0107] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 중합체 5(BP/PH-OCH₃) 8.0 g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 122 ml의 BBr₃용액(1.0M

methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 6(BP/PH-OH)를 얻었다.

[0108] <반응식 8>



[0109]

[0110] <물성 평가>

[0111] 1. 중합체의 고유점도 측정

[0112] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 고유점도 측정 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 고유점도의 측정은 중합체를 NMP에 5 mg/ml의 농도로 용해시킨 후, 제조된 용액을 캐논-우베로드 점도계를 이용하여 25 °C에서 측정하였다.

표 1

[0113]

	중합체	점도(dl/g)
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH ₃)	1.95
	중합체 2(PHPK-OH)	2.78
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH ₃)	2.46
	중합체 4(PH/D-3-OH)	2.65

[0114] 2. 중합체의 용해도 측정

[0115] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 용매에 따른 용해도 측정결과를 다음의 표 2에 나타내었다.

표 2

	중합체	메탄올	물	클로로포름	DMSO	NMP
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH ₃)	X	X	0	0	0
	중합체 2(PHPK-OH)	0	X	X	0	0
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH ₃)	X	X	0	0	0
	중합체 4(PH/D-3-OH)	X	X	X		0

[0117] 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 같이 분자구조 내에 메톡시기를 포함하는 경우 클로로포름과 같은 무극성 유기용매와 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP)와 같은 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)에 우수한 용해도를 보이거나, 물과 알코올에는 녹지 않았다.

[0118] 분자구조 내에 4개의 하이드록시기를 포함하는 중합체 2(PHPK-OH)는 DMSO, NMP와 같은 극성 비양자성 용매에 우수한 용해도를 보이고 메탄올에 용해되었다.

[0119] 중합체 4(PH/D-3-OH)는 분자구조 내에 4개의 하이드록시기를 포함하는 공중합체로 NMP에 우수한 용해도를 보였다.

[0120] 3. 중합체의 열적 안정성 측정(TGA 실험)

[0121] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 열안정성은 열중량분석기(TGA)를 이용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 50 내지 800 °C 범위에서 승온에 따른 질량감소를 관찰함으로써 평가하였다.

[0122] 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 2(PHPK-OH)의 TGA 분석결과는 도 6에 나타내었고, 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 중합체 4(PH/D-3-OH)의 TGA 분석결과는 도 7에 나타내었다. 열안정성 분석결과 중합체 1 내지 중합체 4 모두 400 °C 까지 열분해가 일어나지 않는 높은 열안정성을 가짐을 알 수 있었다. 다만 중합체 2의 초반 질량감소는 충분히 건조되지 않은 잔류 수분 및 유기용매에 의하여 질량감소인 것으로 해석된다.

[0123] 4. 중합체의 유리전이온도 측정(DSC 실험)

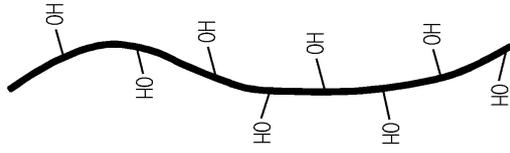
[0124] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 유리전이온도 측정은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 100 내지 400 °C 범위에서 분석을 하였고 그 결과는 도 8 내지 9과 같으며 측정된 유리전이온도 결과는 표 3에 정리하였다.

표 3

	중합체	유리전이온도(Tg, °C)
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH ₃)	256
	중합체 2(PHPK-OH)	254
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH ₃)	244
	중합체 4(PH/D-3-OH)	249

도면

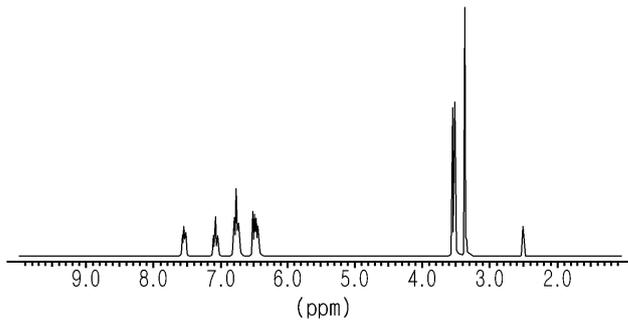
도면1



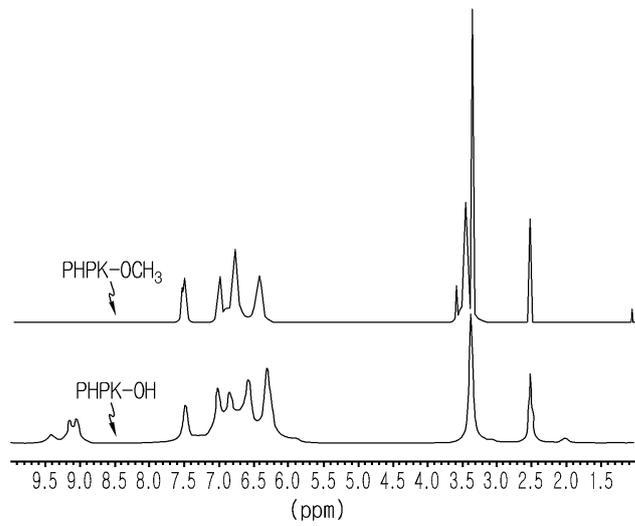
도면2



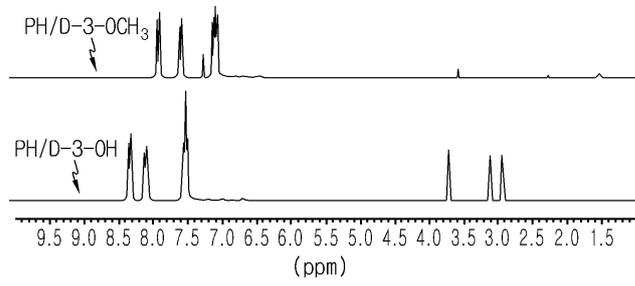
도면3



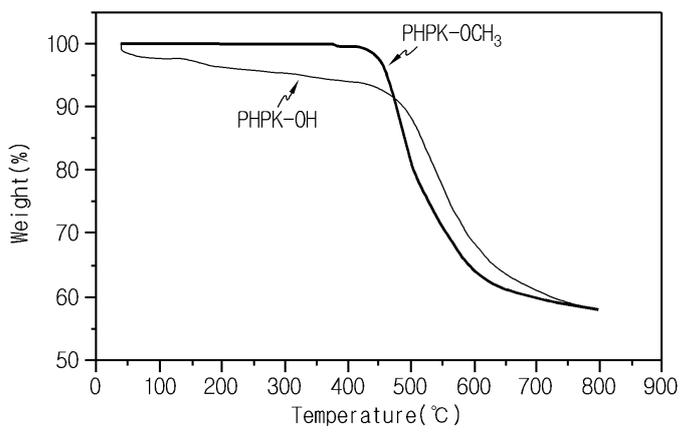
도면4



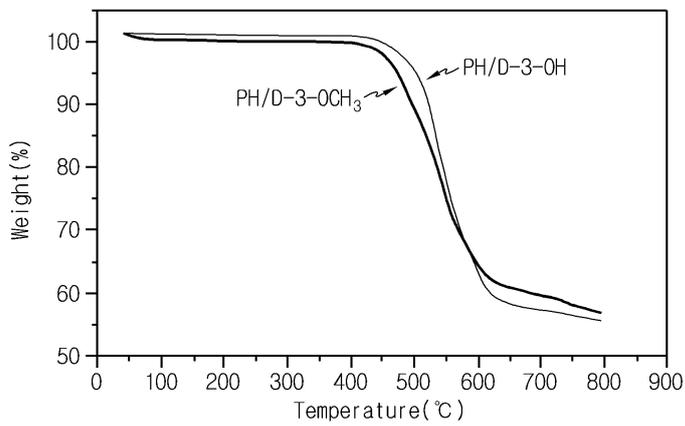
도면5



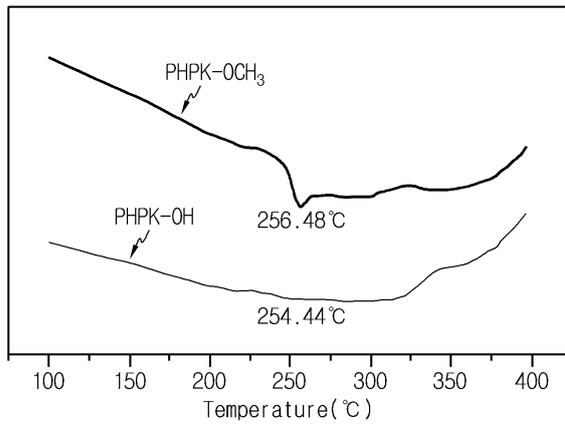
도면6



도면7



도면8



도면9

