

(19)  
(12)

(KR)  
(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
C08G 63/00

(45)  
(11)  
(24)

2002 12 27  
10 - 0365721  
2002 12 10

(21) 10 - 2000 - 0074361  
(22) 2000 12 07

(65) 2002 - 0045065  
(43) 2002 06 19

(73) ( )

91

12 702

9 241 - 11 B03

(72)

103 - 1310

12 702

9 918 340

(74)

:

(54) 가

가

2

가

가

가

1

가

가

, 가

1

1 HBPE ,

2 SSPE

3 a b PVC PVC -

( , PVC ) 가 (hyperstructure - controlled)

가 가

VC) 가 ( , HBPE ) (P

( , SSPE )

PV

C

PVC , , , , ,

가 (physical crosslinks)

, PVC (microcrystallite)

(hierarchy structure)

가 (plasticization process)

가 가 PVC PVC 가 (plasticizer) 가 ,

PVC 가

[2 - ]

( , DOP),

, [2 - ]

가

가

가

, 가 PVC

가

(chain - end motion)

, 가 PVC in - chain motion)

PVC (ma

, 가 가

PVC/가

가 , PVC 가 , PVC 가  
가 , PVC 가 ( , )

가 PVC 가 PVC 가 PVC 가

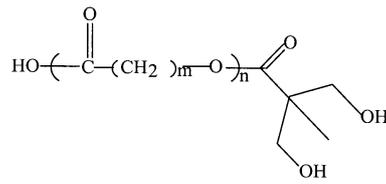
5,385,974 PVC 가 1,500 1,000,000 PVC 가  
가 가 , 가 (chain entanglement)  
가 PVC 가

가 PVC 가 가 PVC 가

가 PVC

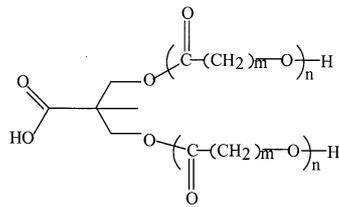
BPE); ) 2 ] 2,2 - ( 가 - 1 - 가 - 2,2 - [ ( (H  
가 (HBPE); 3 ) 4  
(SSPE) , 3 15 PVC 가

1



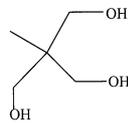
1, m 3 15, n 5 100.

2

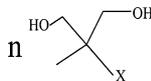


2, m 3 15, n 5 100.

3



4



4, n 3 189, X COOH, Br Cl.

1,000 1,000,000

, HBPE 가 (degree of branching) 0.4 0.8.

, SSPE 가 0.4 0.8.

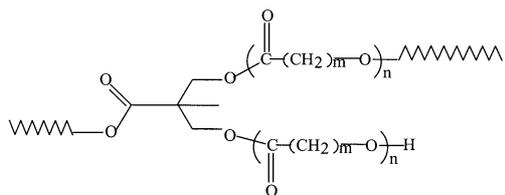


HBPE

2,2- ( 가- ) ( , AB<sub>2</sub> - 2 ) . , 2

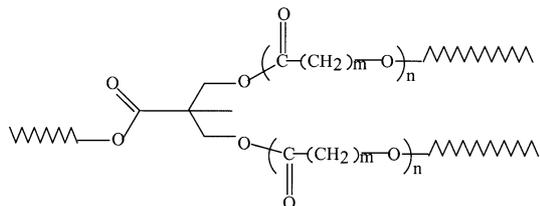
B<sub>2</sub> - 2 AB<sub>2</sub> - 2 HBPE 7 A

7



7 , m 3 15 , n 5 100 .

8



8 , m 3 15 , n 5 100 .

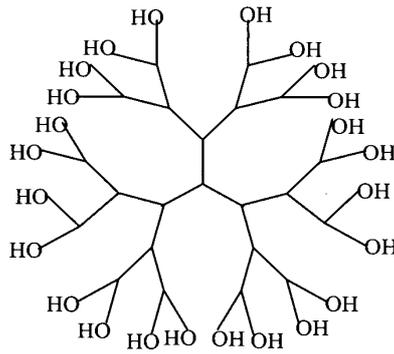
가 가 AB<sub>2</sub> - 2 HBPE 가 가 HBPE 가 가

SSPE SSPE HBPE  
 , Macromolecules 1995, 28. 1698 - 1703 "Hyperbranched Aliphatic Polyesters" (E. Malmstrom, M. Johansson, and A. Hult)  
 - ( , TMP ) 10 9 2 - - 2 - ( ) - 1,3  
 A ) 11 ( , CORE - 1 ) . , bis - MPA  
 TMP , Br, Cl ,  
 bis - MPA n 가 bis - MPA

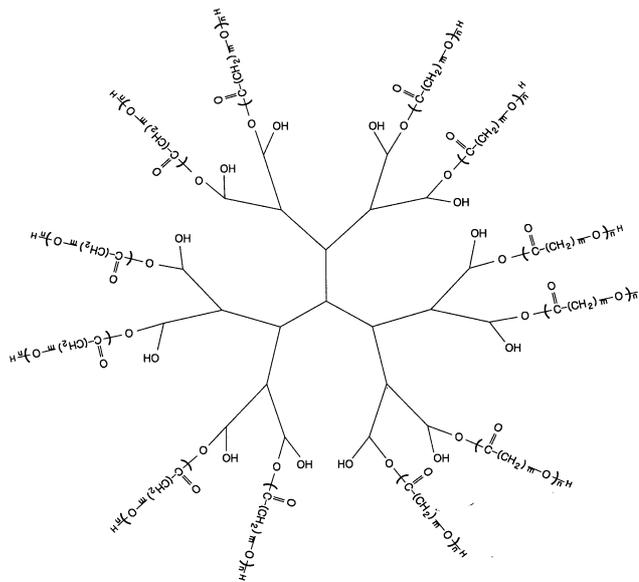
1



11



12



12  $-(C(CH_2)_m-O)_n-H$  , m 3 15 , n 5 100 .

AB<sub>2</sub> - 1 AB<sub>2</sub> - 2 AB<sub>2</sub> ( A , B )  
 HBPE 가 (semi - globular) CORE - 1  
 SSPE (globular)

1 2 HBPE SSPE .

가 1 (2), , HBPE (3) 3 . HBPE 가 (2) . , HBPE (1), (3) . HBPE 3 .

, PVC HBPE 가 PVC PVC 가 PVC 가 . 가

2 (core molecule) 가 (1") , SSPE 1 HBPE 3 (multi - arm molecule) (2") HBPE , 가 1 HBPE . , 가 0.4

. 가 <sup>1</sup>H 가 , 0.8 가 ( <sup>1</sup>H - NMR spectroscopy ) .

가 = [ <sup>1</sup>H - NMR / ( <sup>1</sup>H - NMR + <sup>1</sup>H - NMR ) ]

, HBPE SSPE , 1,000 1,000,000 ,

C PVC 95 20 % . PVC 가 5 80 % , PV

, 가

1 1

- ) 1 AB<sub>2</sub> - 1 AB<sub>2</sub> - 1 . 가 6 (

1) 2,2- ( ) 1) 2,2- ( )

, 3 bis - MPA 25.0g(187mmol), 42.6g(280mmol), -  
 0.69g(4mmol) 100ml , 30%  
 1 1 가 400ml 가 .

25ml 90% 2,2- ( ) .

2) ( ) 2) -

(Dean - Stark trap) 3 2.16g(20mmol),  
 0.41g(4mmol) 20ml 가 3 (azeot  
 ropic distillation) , - 1 가  
 110 24 가 800ml ,  
 - 가 - ( ) .

가 - 가 - ( )  
 , 1 . 1  
 (gel permeation chromatography, GPC)

[ 1 ]

|                         | 가              | (g/mol) |      | (%) |
|-------------------------|----------------|---------|------|-----|
| AB <sub>2</sub> - 1 - a | 5.7g(50mmol)   | 1170    | 1.20 | 79  |
| AB <sub>2</sub> - 1 - b | 11.4g(100mmol) | 1810    | 1.21 | 82  |
| AB <sub>3</sub> - 1 - c | 22.8g(200mmol) | 2795    | 1.31 | 88  |

1 , 가 - 가 - 가 - ( )  
 - ) 가  
 -  
 HBPE ( ) 가 PVC

3) - 가 - ( ) AB<sub>3</sub>) - 가 -  
 ( ) AB<sub>2</sub><sub>2</sub>  
 , 3 2) 5ml 가 - ( ) 5g(1.67mmol)  
 0.45g(2.17mmol) 0.87g(3.33mmol) 1) 2,2 - ( )  
 . 가 0.67g(3.33mmol) 가 12  
 가 - [2,2 - ( )  
 ] ( ) ( 80%).

4) - 가 - [2,2 - ( ) ] ( - )  
 ) AB<sub>4</sub>) - 가 - [2,2 - ( )  
 ] ( - ) ,  
 AB<sub>2</sub><sub>2</sub> - 1 - 1

1) 2,2- ( ) 4g, 10ml 가 - [2,2- ( ) ] ( )  
 10% 0.4g 가 , 가 ,  
 3 가 3 , 24  
 AB<sub>2</sub> - 1 가 ( 88% ).

2) 2

2) 2 AB<sub>2</sub> - 2 AB<sub>2</sub> - 2 가 6 ( )  
 1) 2,2- ( ) 1) 2,2- ( )

3 bis - MPA 9g(67mmol), 4.3g(77mmol) N,N - 50ml  
 100 가 20 1 , 13.8g(  
 80mmol) , 100ml 3 , 200m  
 85% 2,2- ( )

2) 2,2- ( ) ( )  
 2) 2,2- ( ) ( )

(Dean - Stark trap) 3 1) 2,2- ( )  
 2.24g(10mmol), 0.41g(4 mmol)  
 20ml 가 3 (azeotropic distillation) , 2  
 가 800ml 2,2- [ 가 - ( 110 24 ) ]

가 - 2,2- [ 가 - ( ) ]  
 (gel permeation chromatography, GPC)

[ 2 ]

|                         | 가              | (g/mol) |      | (%) |
|-------------------------|----------------|---------|------|-----|
| AB <sub>2</sub> - 2 - a | 5.7g(50mmol)   | 1105    | 1.22 | 82  |
| AB <sub>2</sub> - 2 - b | 11.4g(100mmol) | 1760    | 1.18 | 88  |
| AB <sub>3</sub> - 2 - c | 22.8g(200mmol) | 2815    | 1.21 | 84  |

2) , - 2,2 - [ 가 - ( - ) ] 가 PVC  
 HBPE ( - ) 가 PVC

3) 2,2 - [ 가 - ( - ) ] AB<sub>22</sub> - 2 AB<sub>3</sub>) 2,2 - [ 가 - - 2

1) 2) 2,2 - [ 가 - ( - ) ] 4g,  
 10ml 40ml  
 10% 0.4g , 가 ,  
 가 3 .  
 3 , 24 .  
 가 2  
 AB<sub>2</sub> - 2 ( 92% ).

1) 1  
 HBPE 1 1 1 AB<sub>2</sub> - 1

1) 4 - ( ) 4 - 1)  
 4 - ( ) 4 -

- (Dean - Stark trap) 3 - 4.75g(25mmol)  
 20ml 가 3 -  
 3.05g(25mmol) 가  
 4 - ( ) 4 -  
 ( 88%).

2) AB<sub>2</sub>) AB<sub>22</sub> - 1 HBPE - 1 HBPE  
 , 3 1.0mmol AB<sub>2</sub> - 1 9ml ,  
 1) 4 - ( ) 4 - 48.0mg(0.15mmol)  
 가 . 0.30g(1.50mmol) 가 48  
 HBPE AB<sub>2</sub> HBPE , 가 , ,  
 (Tg) 3 .

가 가 , Acta Polymerica, 1997, 48, 30 " Degree of Branching in Hyperbranched Polymers" (D. Hoelter, A. Burgath, and H. Frey) <sup>1</sup>H (<sup>1</sup>H - NMR spectroscopy)

$$\text{가} = \left[ \frac{\text{<sup>1</sup>H - NMR}}{\text{<sup>1</sup>H - NMR} + \text{<sup>1</sup>H - NMR}} \right]$$

[ 3]

|                         | (g/mol) |      | 가    | Tg( ) | (%) |
|-------------------------|---------|------|------|-------|-----|
| AB <sub>2</sub> - 1 - a | 17780   | 2.57 | 0.60 | - 68  | 89  |
| AB <sub>2</sub> - 1 - b | 15695   | 2.43 | 0.55 | - 61  | 86  |
| AB <sub>2</sub> - 1 - c | 12360   | 2.11 | 0.52 | - 59  | 80  |

2 2

HBPE 2 2 2 AB<sub>2</sub> - 2

[ 4]

|                         | (g/mol) |      | 가    | Tg( ) | (%) |
|-------------------------|---------|------|------|-------|-----|
| AB <sub>2</sub> - 2 - a | 11265   | 2.28 | 0.68 | - 66  | 91  |
| AB <sub>2</sub> - 2 - b | 9120    | 2.05 | 0.61 | - 64  | 87  |
| AB <sub>2</sub> - 2 - c | 8662    | 1.92 | 0.55 | - 61  | 88  |

4 , HBPE Tg가 3 1 HBPE Tg  
1 , AB<sub>2</sub> - 1 AB<sub>2</sub> - 2 HBPE가

3 3

TMP bis - MPA 11 CORE - 1

TMP bis - MPA, bis - MPA 가 3 5  
140 - 가

2 1 bis - MPA 가 ,  
5 3 CORE - 1 2

2 1 CORE - 1 76 ~ 88%  
가 , Tg 5

5 (gel permeat ion chromatography, GPC) , 가 1

[ 5 ]

|              |   | (TMP : bis - MPA) | (g/mol) |      | 가    | Tg( ) | (%) |
|--------------|---|-------------------|---------|------|------|-------|-----|
| CORE - 1 - a | 2 | 1 : 9             | 1410    | 1.36 | 0.91 | 35.0  | 84  |
| CORE - 1 - b | 3 | 1 : 21            | 1917    | 1.40 | 0.88 | 37.7  | 81  |
| CORE - 1 - c | 4 | 1: 45             | 3088    | 1.49 | 0.86 | 42.1  | 77  |

3 3

3 CORE - 1 SSPE

가 6

SSPE

(Dean - Stark trap)

3

3

CORE - 1 - a 14g(1mmol),

0.04g(0.4mmol)

20ml 가

(azeotropic distillation)

가

110

24

가

800ml

SSPE

가

SSPE

6

6

(gel permeation chromatography, GPC)

[ 6 ]

|          | 가               | (g/mol) |      | 가    | Tg( ) | (%) |
|----------|-----------------|---------|------|------|-------|-----|
| SSPE - a | 5.55g(45mmol)   | 1410    | 1.36 | 0.91 | 35.0  | 84  |
| SSPE - b | 7.41g(60mmol)   | 1917    | 1.40 | 0.88 | 37.7  | 81  |
| SSPE - c | 14.82g(120mmol) | 3088    | 1.49 | 0.86 | 42.1  | 77  |

4 4

가

1

HBPE

PVC(

: 20,000,

: 1.

5, Tg: 83 )

PVC

1

HBPE PVC

1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1

50g

가 , 48

24

48

PVC/HBPE

PVC/HBPE

(differential scanning calorimeter, DSC) Tg

7

5 5

2

HBPE

4

PVC/HBPE

Tg

7

6 6

3 , Tg SSPE , 7 . 4 PVC/SSPE

7 7

1 HBPE PVC( , : 20,000, : 1.5, Tg: 83 )  
PVC .

1 HBPE PVC 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1  
50g 1% 가 , 100rpm  
180 7 , PVC/HBPE  
PVC/HBPE (differential scanning calorimeter, DSC) Tg ,  
7 .

8 8

2 , Tg HBPE , 7 . 7 PVC/HBPE

9 9

3 , Tg SSPE , 7 . 7 PVC/SSPE

1 1

4 1 HBPE ( - ) ( 80,000, 44,074 -  
PVC 70 %, ( - ) 30 % 4 PV  
C , Tg 7 .

2 2

가 PVC 가 .  
(DOP) 가 PVC

PVC 100g DOP 60g, 2g, 5g  
, 190 PVC . , PVC DSC Tg  
, 7 .

[ 7 ]

|       |         |         |         |         |         |         |    |     |     |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|-----|-----|
| No.   | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 1  | 2   | PVC |
| Tg( ) | -70 -40 | -70 -40 | -70 -40 | -70 -40 | -70 -40 | -70 -40 | 12 | -50 | 83  |

SSPE PVC 가 7 , 4 9 1 2 HBPE 3  
 가 , 2 가 , 1  
 PVC Tg .  
 1 1  
 ) DOP 가 HBPE 3 SSPE 가 ( -  
 PVC  
 , 4, 6, 1 2 PVC ,  
 (ASTM) D638 - 91 15.5mm  
 LR10K (universal testing machine, UTM) 100N  
 150mm , - 3  
 3 a 4 PVC/HBPE 1 PVC/  
 ( - ) , 2 PVC/DOP  
 (strain - stress curve)  
 , 3 b 6 PVC/SSPE 1 P  
 VC/ ( - ) , 2 PVC/DOP  
 (strain - stress curve)  
 3 a b (ㄱ) PVC/HBPE PVC/SSPE 7 3, (ㄴ) 5 5, (ㄷ) 7 3  
 , ( ) PVC/DOP , ( ) PVC/ ( - )  
 3 , HBPE SSPE PVC 가 가  
 PVC , 가 DOP 가 PVC 가  
 HBPE SSPE PVC  
 5 5 (ㄴ) , 3 7 7 3  
 가 PVC 가 , HBPE SSPE PVC 가  
 2 2  
 1 HBPE 3 SSPE 가 PVC D  
 OP 가 PVC

7, 9 2 PVC (volatility test)  
 (ASTM) D1203 - 89 0.40mm 가 50mm,  
 50mm 120cm<sup>3</sup> 50% 가 20  
 120cm<sup>3</sup>  
 50% 20 가 (W) (W<sub>1</sub>)  
 (W<sub>2</sub>) PVC

$$, \% = [(W_1 - W_2) / W] \times 100$$

8 가 DOP 가 24.8%가  
 HBPE SSPE PVC 가 가 가  
 3 3

DOP 가 2 HBPE 3 SSPE 가 PVC

5, 6 2 PVC (Extractability test)  
 2 가 가 50  
 7 (W<sub>1</sub>) PVC (W<sub>2</sub>) 2 8

8 가 DOP 가 92.4%가  
 HBPE SSPE PVC 가 가 가  
 4 4

DOP 가 1 HBPE 3 SSPE 가 PVC

4, 6 2 PVC (migration test)  
 2 가 PVC , 10psi 가 1mm, 가 70mm, 70mm  
 (W<sub>1</sub>) PVC (W<sub>2</sub>) 2 10 8

[ 8 ]

| 가    | 가 (%) | (%) ) | (%) ) | (%) ) |
|------|-------|-------|-------|-------|
| HBPE | 30    | 0     | 0     | 0     |
|      | 50    | 0     | 0     | 0     |
|      | 70    | 0     | 0     | 0     |
| SSPE | 30    | 0     | 0     | 0     |
|      | 50    | 0     | 0     | 0     |
|      | 70    | 0     | 0     | 0     |
| DOP  | 35    | 24.8  | 92.4  | 5.2   |

5 5

OP 가 2 HBPE 3 SSPE 가 PVC D

[ 9 ]

| 가    | 가 (%) | %   |      |     |
|------|-------|-----|------|-----|
|      |       |     |      |     |
| HBPE | 30    | 0   | 0    | 0   |
|      | 50    | 0   | 0    | 0   |
|      | 70    | 0   | 0    | 0   |
| SSPE | 30    | 0   | 0    | 0   |
|      | 50    | 0   | 0    | 0   |
|      | 70    | 0   | 0    | 0   |
| DOP  | 35    | 5.2 | 14.2 | 1.2 |

9 , 가 DOP , 가 1.2 14.2%가

가 가

가 , PVC HBPE 가 SSPE 가 PVC 가

6 6

DOP 가 1 2 HBPE 3 SSPE 가 PVC (adhesion property)

, 가 4 6 2 PVC (adhesion strength test)

가 0.40mm , 가 가 20mm, 100mm

50 10psi 가 24

(peel test)

90°

가 180

°가 , LR10K (universal testing machine, UTM)

100N

150mm

가 DOP HBPE SSPE 가 2 PVC가 가 4 6 PVC

가 1 2 HBPE PVC 3 SSPE 가 PVC

PVC 가 HBPE PVC SSPE 가 PVC 가 HBPE SSPE PVC 가 PVC

(57)

1.

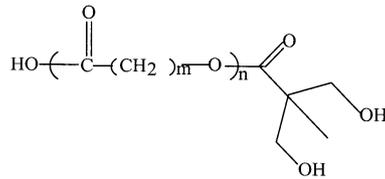
1 가 - 가 - 2,2 - [ ( ) ]

2 가 2,2 - ( 가 - )

3 15 4

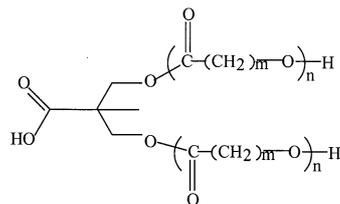
PVC 가

< 1



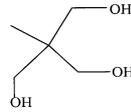
1 , m 3 15 , n 5 100 .

< 2

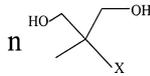


2, m 3 15, n 5 100.

< 3



< 4



4, n 3 189, X COOH, Br Cl.

2.

1, 가 1,000 1,000,000  
PVC 가 .

3.

1, 가 0.4 0.8 PVC  
가 가 .

4.

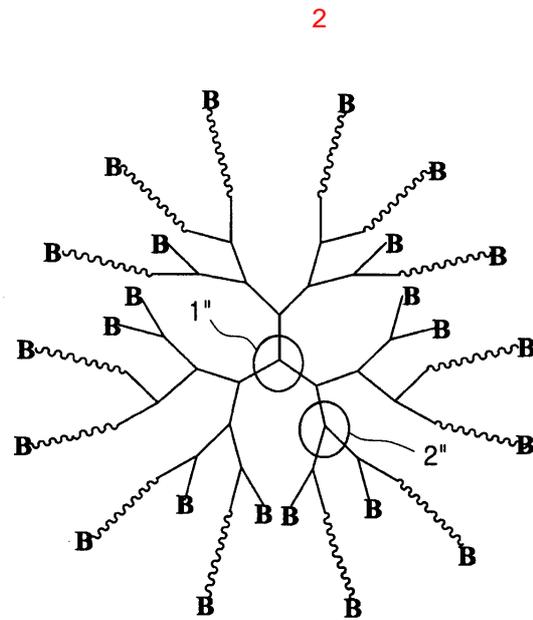
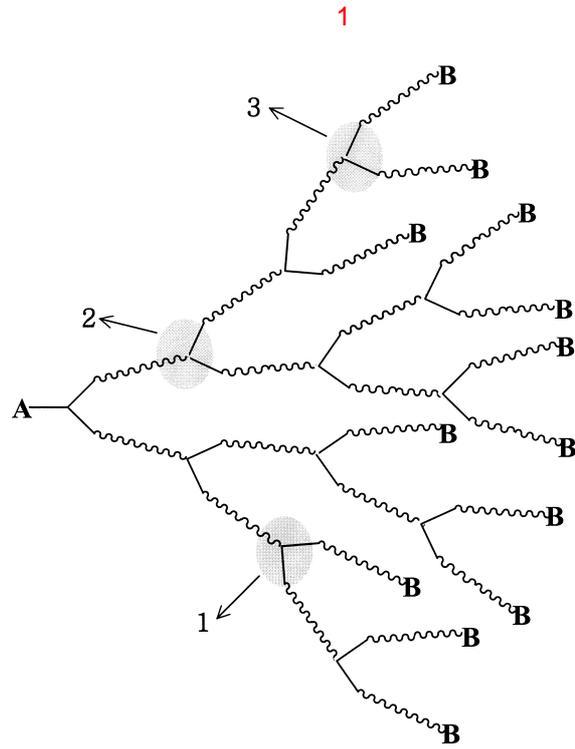
1, 가 0.4 0.8 PVC 가 .

5.

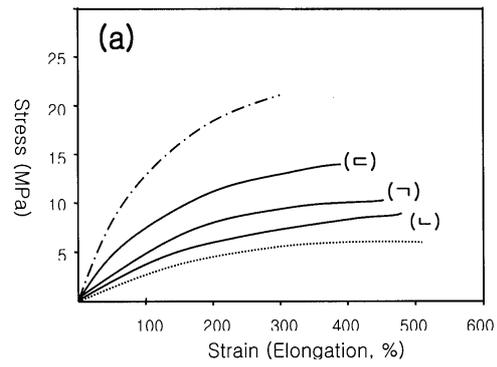
1, - , - , - , - , - , -  
PVC 가 .

6.

1 4 5 80 % PVC  
95 20 % PVC .



3a



3b

