

(19)
(12)

(KR)
(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08G 63/00

(45)
(11)
(24)

2002 12 27
10 - 0365721
2002 12 10

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

(65)
(43)

2002 - 0045065
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

PVC 가 PVC가

(plasticizer) 가

PVC 가

[2 -] 가

(, DOP),

, [2 -] 가

가

가

, 가 PVC

가

(chain - end motion)

, 가 PVC in - chain motion)

PVC

(ma

, 가 가

PVC/가

가 , 가 PVC 가 , PVC 가
 가 , PVC 가 (,)

가 PVC 가 PVC 가 가 PVC

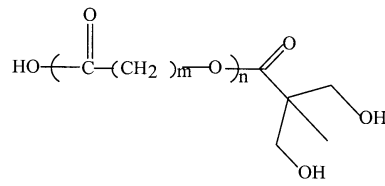
5,385,974 PVC 가 1,500 1,000,000 PVC 가
 가 가 , 가 (chain entanglement)
 가 PVC 가

가 PVC 가 가 PVC 가 ,
 가 PVC 가

가 PVC

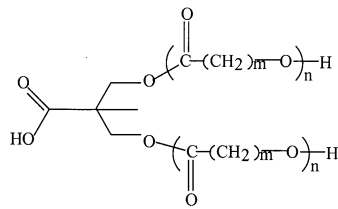
1 - 가 - 가-2,2-[((H
 BPE); 2] 2,2- (가-) 4
 가 (HBPE); 3)
 (SSPE) 3 15 PVC 가

1



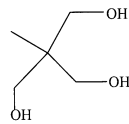
1, m 3 15, n 5 100.

2

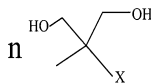


2, m 3 15, n 5 100.

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.

SSPE

5 80 % PVC 95 20 % PVC

PVC 가 PVC

HBPE

가 HBPE 1 2 HBPE

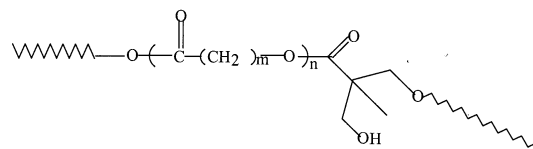
1) 가 -2,2 - [()] (, AB₂ - 1

AB₂ - 1

AB₂ - 1 HBPE

5 가

5



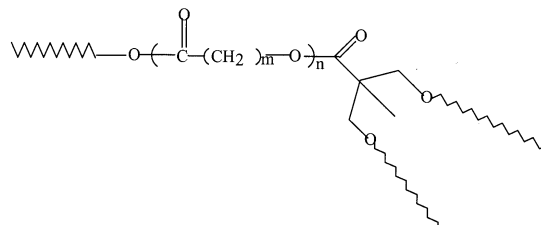
5 , m 3 15 , n 5 100

AB₂ - 1

HBPE

6 가

6



6 , m 3 15 , n 5 100

AB₂ - 1

HBPE

가 가

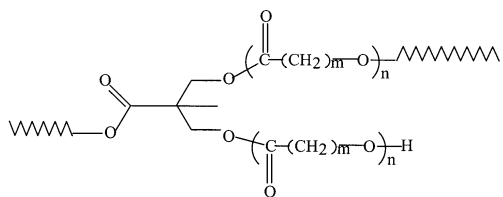
가 가 HBPE

HBPE

2,2- (가-) (, AB₂ - 2) . , 2

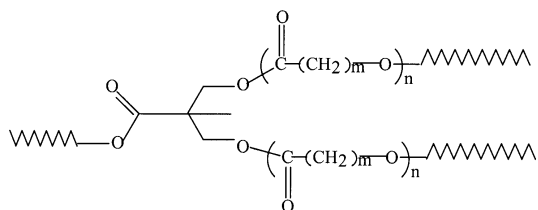
B₂ - 2 AB₂ - 2 HBPE 7 A

7



7 , m 3 15 , n 5 100 .

8



8 , m 3 15 , n 5 100 .

가 가 AB₂ - 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 2,2- () - 1,3
 A) 11 (, CORE - 1) , bis - MPA
 TMP , Br, Cl ,
 bis - MPA n 가 bis - MPA

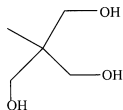
1

$$n = 3 \times (2^m - 1)$$

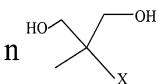
, n bis - MPA , m .
 1 , (m) 1 bis - MPA (n)가 3
 bis - MPA n 189 . 가 6
 bis - MPA n 3, 9, 21, 45, 93, 189 .

, CORE - 1 3 15 , - , - , - , - , - , -
 , , - - - - , - , - , - , - , - , - , -
 . , 가 . 12

9

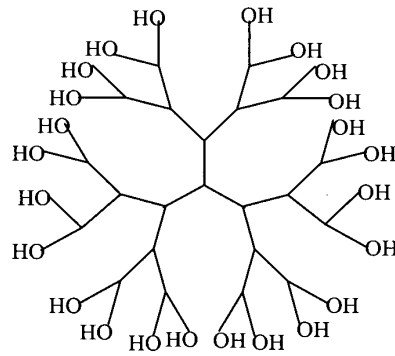


10

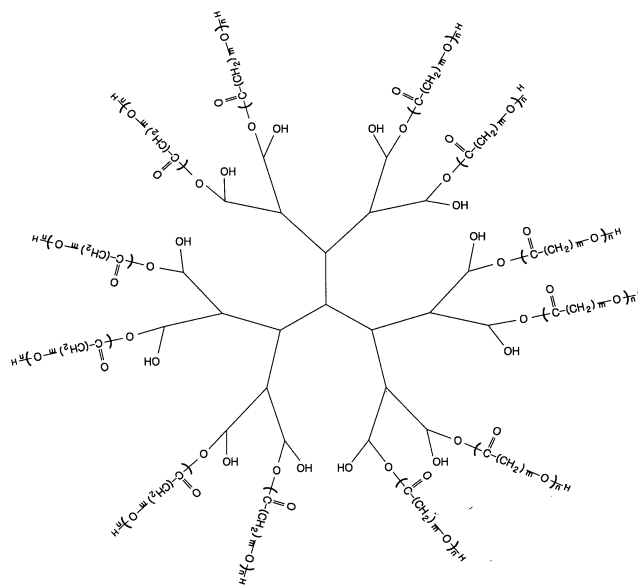


10 , n 3 189 , X COOH, Br Cl .

11



12



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

AB₂ - 1 AB₂ - 2 AB₂ (A , B) CORE - 1
 HBPE 가 (semi - globular) (globular)

1 2 HBPE SSPE .

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

, PVC PVC PVC 가 가 가 .

, HBPE 가 PVC 가 가 .

PVC

2 (core molecule) 가 (1") , SSPE 1 HBPE 3 (2") HBPE , 가 , 가

, 가 가 , 0.8 가 , 가 가 0.4

. 가 ¹H (¹H - NMR spectroscopy) .

가 = [¹H - NMR / (¹H - NMR + ¹H - NMR)] , HBPE SSPE , 1,000 1,000,000 ,

가 , PVC 가 , PV C PVC 95 20 % . 5 80 %

, 가

1 1

-) 1 AB₂ - 1 AB₂ - 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 ₂ - 1 - a	5.7g(50mmol)	1170	1.20	79
AB ₂ - 1 - b	11.4g(100mmol)	1810	1.21	82
AB ₃ - 1 - c	22.8g(200mmol)	2795	1.31	88

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

3) - 가 - () AB₃) - 가 -
 () AB₂₂
 , 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
] () (80%). 가 - [2,2 - ()

4) - 가 - [2,2 - ()] (-)
) AB₄) - 가 - [2,2 - ()
] (-) ,
 AB₂₂ - 1 - 1

1) 2,2- () 4g, 10ml 가 - [2,2- ()] ()
 10% 0.4g 가 , 가 ,
 3 가 3 , 24
 AB₂ - 1 가 (88%).

2) 2

2 AB₂ - 2 가 6 ()
 AB₂ - 2
 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 - (-)]
 2
 (gel permeation chromatography, GPC)

[2]

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

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

3) 2,2 - [가 - (-)] AB₂₂ - 2 AB₃) 2,2 - [가 - - 2

1) 2) 2,2 - [가 - (-)] 4g,
 10ml 40ml
 10% 0.4g , 가 ,
 가 3 .
 3 , 24 .
 가 2
 AB₂ - 2 (92%).

1) 1
 HBPE 1 1 1 AB₂ - 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) AB₂) AB₂₂ - 1 HBPE - 1 HBPE
 , 3 1.0mmol AB₂ - 1 9ml ,
 1) 4 - () 4 - 48.0mg(0.15mmol),
 가 . 0.30g(1.50mmol) 가 48
 HBPE AB₂ HBPE , 가 , ,
 (Tg) 3 .

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

$$가 = [\frac{1H-NMR}{1H-NMR} / \frac{1H-NMR}{1H-NMR} + \frac{1H-NMR}{1H-NMR}]$$

[3]

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

2 2

2 2 2 AB₂ - 2
HBPE

[4]

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

4 , HBPE Tg가 3 1 HBPE Tg
1 , AB₂ - 1 AB₂ - 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)

3

-

6

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

8 8

2 , Tg HBPE , 7 . 7 PVC/HBPE

9 9

3 , Tg SSPE , 7 . 7 PVC/SSPE

1 1

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

2 2

(DOP) 가 가 PVC PVC 가 .

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 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
 가 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 120cm³ 50% 가 20
 120cm³
 50% 20 가 (W) (W₁)
 (W₂) 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 (W₁) PVC (W₂) 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
 (W₁) PVC (W₂) 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.

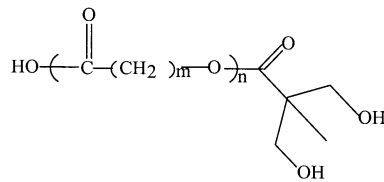
1 - 가 - 가-2,2-[()]

2 가 2,2- (가-) ;

3 3 15 4

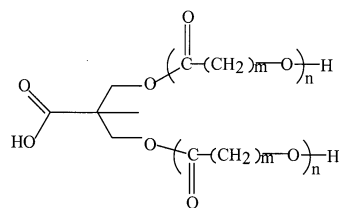
PVC 가

< 1



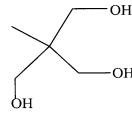
1 , m 3 15 , n 5 100 .

< 2

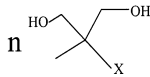


2, m 3 15, n 5 100.

< 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.

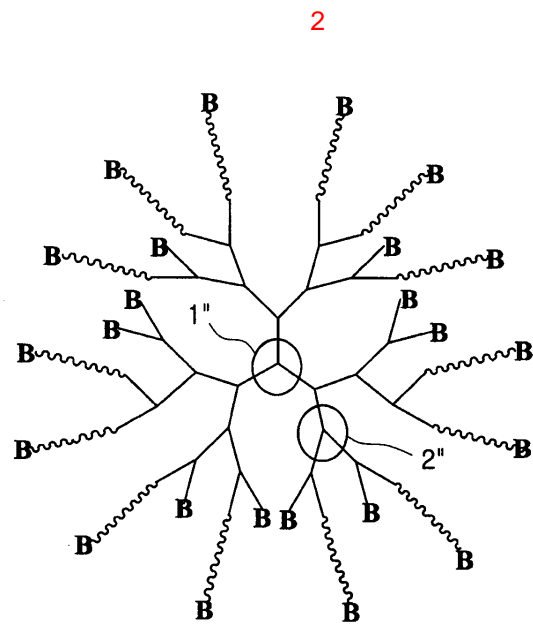
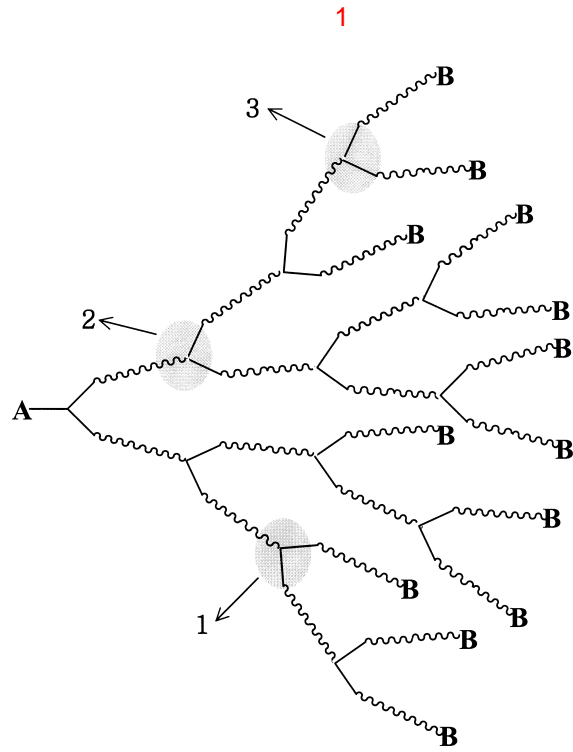
1, 가 0.4 0.8 PVC 가

5.

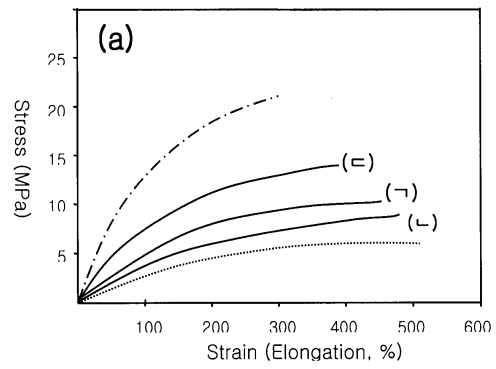
1, - , - , - , - , - , -
PVC 가

6.

1 4 5 80 % PVC
95 20 % PVC



3a



3b

