

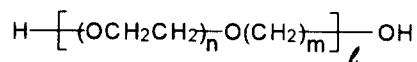
Oxyalkylene Linked Poly(oxyethylene) Copolymer의 합성 및 분석

황승식, 조창기

한양대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

Poly(ethylene glycol)(PEG)는 고결정성의 친수성 고분자이며 많은 무기염의 용매이고, 그 용액은 이온 전도체이다. 그러나 상온에서 PEG의 전도도는 고분자의 결정화 능력에 의해 방해 받는다. PEG는 고 결정성의 친수성 고분자이며 높은 분자량($M_n=10,000\sim 20,000$)의 경우 결정화도가 약 80% 이상으로써 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 같은 물질과 공중합시 PEG의 높은 결정화도에 의해 상용되지 않고 서로 상분리되는 것으로 알려져 있다. PEG의 결정화도를 낮추는 방법으로는 PEG 주쇄의 유용한 특성은 그대로 유지하되 oxyethylene sequence의 길이를 제한함으로써, 주로 comb-shaped의 고분자 형태로 합성하여 결정화 능력을 감소시키는 방법이 연구되어왔다. 한층 더 발전된 모델로는 PEG 주쇄 안에 다른 unit를 도입하는 것으로써 PEG의 oxyethylene sequence를 제한된 길이의 선형 고분자로 합성하는 것이 있다. 본 연구는 후자에 속하는 것으로 분자량이 다른 PEG 및 diol을 출발물질로 이용하여 다양한 linking agent로 사용하여 PEG 주쇄의 화학적 특성은 그대로 유지하면서 결정화도가 최대한 감소되는 선형의 비정형 고분자를 합성하는 것으로 그 구조는 다음과 같은 양말단에 -OH기가 존재하는 비대칭성 단위 구조를 갖는 교대 공중합체 형태의 polyol으로써 이것은 산과 염기에 대하여 안정한 직쇄형 폴리테르 구조를 갖는다.



이 구조는 가능한한 PEG 주쇄의 화학적 특성을 그대로 유지하는 것으로 알려져 있다. 따라서 oxymethylene unit가 random하게 PEG 주쇄를 따라 분포한다면 긴 oxyethylene sequence는 존재하지 않게 되고 결정화도와 녹는점을 최대한으로 감소시킬 수 있게 된다. 위 구조의 고분자는 기계적 성질이 우수하면서 저온 전도성 및 상온에서의 이온 전도성이 우수한 전도체가 된다. 또한 후반응을 통하여 폴리우레탄, 실리케이트, 폴리에스테르 등 여러 가지 유용한 형태의 열가소성 수지 또는 가교체로 변형될 수 있기 때문에 원하는 기계적 물성, 이온 전도성, 저온 특성 등을 갖는 이온 전도체로 전환될 수 있다.

2. 실험

2-1. Copolymer의 합성

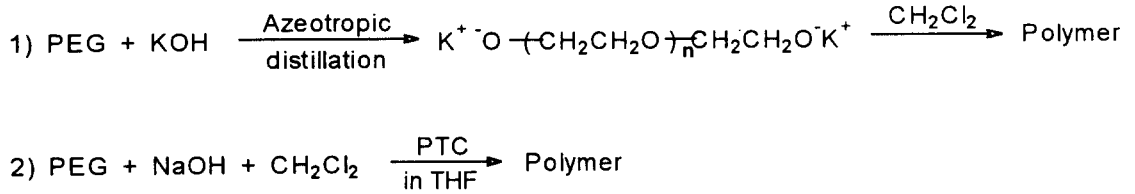


Fig. 1. Two types of Reaction Schemes

2-1-1. Azeotropic distillation을 이용한 H₂O의 제거 방법으로서의 합성

KOH를 물에 용해시킨 뒤 PEG (Mn=200, 400)를 3구 플라스크에 넣고 질소 기류하 상온에서 30분간 서로 섞어준 다음 benzene를 넣고 azeotropic distillation을 이용하여 물을 완전히 제거한 후 다양한 linking agent(CH₂Cl₂, CH₂Br₂, CH₂I₂, Br(CH₂)₃Br)을 투입하여 각각의 조건에 맞추어 강력한 교반하에서 중합하였다.

2-1-2. Phase transfer catalyst를 이용한 합성

NaOH와 PEG (Mn=200, 400), diethylene glycol(DEG)과 tetraethylene glycol(TEG)을 THF에 녹인 후 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로써 tetrabutylammonium bromide ([CH₃(CH₂)₃]₄NBr)를 넣은 후 위에서 사용한 다양한 linking agent를 넣고 각각의 조건에 맞춰 강력한 교반하에서 중합하였다. Copolymer의 분리는 반응 종료 후 혼합물은 HCl로 중화시킨 후 THF에 용해시켜 생성된 부반응물인 염을 유리필터로 걸러 제거한 후 evaporator를 이용하여 용매인 THF를 제거하고 증류수로 여러번 세척한 후 감압하에서 물을 제거한 후 60°C에서 진공 건조하여 최종 공중합물을 분리하였다.

2-2. 분석

2-2-1. End-group analysis와 GPC에 의한 수평균 분자량의 측정

얻어진 고분자의 말단의 -OH기를 확인하기 위해 IR분석을 하였으며, 수평균 분자량을 측정하기 위해 말단기 분석법과 GPC를 이용하였다. 말단기 분석법은 고분자 주쇄 말단의 -OH기를 (CH₃)₂CO를 사용하여 acetylation 시킨 후 표준용액으로 NaOH와 지시약으로 페놀프탈레인을 이용하여 적정하여 -OH기의 농도를 측정하여 얻어진 고분자의 수평균 분자량을 결정하는 방법을 택하였다. Shimadzu LC-6A GPC를 이용하여 용매로는 THF를 사용하여 수평균 분자량을 측정하였다.

2-2-2. $^1\text{H-NMR}$ 로 공중합물 조성 분석

Varian Gemini 200-MHz 핵자기 공명기(NMR)을 이용하여 용매로 CDCl_3 를 사용하여 공중합체의 조성을 분석하였다.

2-2-3. 적외선분광분석

FT-IR(Prospect FT-IR, Midac co.)로 시료를 막자사발을 이용하여 KBr pellet 형태로 만들어 흡수 peak를 측정하였다.

2-2-4. 열적성질의 측정

열적성질은 intracooler가 부착된 DSC(Perkin-Elmer, DSC-7)를 사용하여 He 기체하에서 측정하였다. 공중합체 시료 $10.00 \pm 0.1\text{mg}$ 을 알루미늄팬에 넣고 용융시킨 후 $-500^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 급냉시켜 비결정성 상태로 만들어 $-100 \sim 60^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켜 유리전이온도(T_g), 융점(T_m)과 결정화도를 구하였다. 공중합체의 결정화도는 순수 PEG 결정의 ΔH_f (215.664 J/g)과 비교하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. End-group analysis와 GPC에 의한 수평균 분자량의 측정

생성된 고분자 주쇄 말단의 $-\text{OH}$ 기의 농도를 말단기 분석에 의해 측정함으로써 합성된 고분자의 수평균 분자량을 측정하였으며, 또한 GPC curve는 각각 다른 분자량의 PEG series ($M_n=200, 400, 600, 1,000, 2,000$)와 polystyrene standard를 이용하여 보정하였다. 얻어진 중합체들은 출발 물질인 PEG ($M_n=200, 400$), DEG와 TEG에 비하여 분자량 증가가 확인되었고, 그 분자량의 범위는 $1,000 \sim 9,000$ 정도였다. 말단의 $-\text{OH}$ 기 농도 적정에 의한 분자량과 GPC에 의해 얻어진 분자량은 서로 거의 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 공중합체의 말단에 $-\text{OH}$ 기가 존재함을 확인하였다.

3-2. $^1\text{H-NMR}$ 로 공중합물 조성 분석

PEG control에서 oxyethylene sequence의 proton은 $3.30 \sim 3.40\text{ppm}$ 에서 peak가 나타났고, 말단의 $-\text{OH}$ 기의 proton은 3.75ppm 에서 peak가 나타났다. 공중합체의 경우는 oxyethylene sequence의 proton은 $3.60 \sim 3.70\text{ppm}$ 에서 peak가 나타났고, PEG 주쇄인 oxyethylene sequence와 연결된 oxymethylene의 proton은 4.74ppm 에서 peak를 확인하였다. 그러나 말단의 $-\text{OH}$ 기의 proton은 shift되어 oxyethylene sequence와 겹쳐 $3.60 \sim 3.70\text{ppm}$ 에서 나왔다. 따라서 oxymethylene group이 oxyethylene sequence와 결합되어 공중합체를 형성함을 확인하였다.

3-3. 적외선분광분석

공중합체의 말단에 존재할 것으로 예상했던 -OH기의 흡수 peak를 3500cm^{-1} 부근에서 확인하였다. 따라서 공중합체 말단의 -OH기의 존재를 다시 한번 확인하였다.

3-4. 열적성질의 측정

DSC로 측정한 공중합체의 녹는점은 10°C 이하로 나타났으며, 결정화도는 최저 15% 정도로 감소되었음을 확인하였다. 공중합체의 녹는점이 저온으로써 공중합체가 상온에서는 비정형 상태로 녹아있음을 알 수 있었다.

4. 결론

PEG ($M_n=200, 400$), DEG와 TEG는 oxyalkylene linked chain을 형성하기 위해 KOH 또는 NaOH 존재하에서 다양한 linking agent(CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 , $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$)와 반응하였다. NMR을 통하여 PEG의 oxyethylene sequenece에 oxyalkylene unit가 도입되었음을 확인하였다. 또한 생성된 고분자 주쇄 말단의 -OH기의 농도를 말단기 분석에 의해 측정함으로써 또한 GPC를 이용하여 합성된 고분자의 수평균 분자량을 측정하여 얻어진 공중합체들이 출발 물질인 PEG ($M_n=200, 400$), DEG와 TEG에 비하여 분자량 증가를 확인하였다. 공중합체의 분자량 범위는 1,000~9,000 정도였다. 말단의 -OH기 농도 적정에 의한 분자량과 GPC에 의해 얻어진 분자량은 서로 거의 일치하는 것으로 나타났다. 또한 IR spectrum에서 3500cm^{-1} 에서 양말단에 존재하는 -OH기의 흡수 피크를 확인하였다. 따라서 얻어진 고분자가 양말단에 -OH기를 형성하는 것을 알 수 있었다. DSC를 이용한 열분석에 의해 합성된 고분자의 녹는점이 약 -10°C 정도로 나타났으며, 결정화도는 최저 15%정도로 감소되었음을 확인하였다. 따라서 얻어진 고분자는 상온에서 비정형 상태로 존재함을 알 수 있다. 다양한 linking agent에 의한 반응성 정도에서는 CH_2Cl_2 를 사용하였을 때 가장 높은 분자량을 보임을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

참고문헌

1. N. V. Christian, W. J. David, and B. Colin, *Brit. Polym. J.*, **20**, 289 (1988)
2. C. R. John, et. al. *Brit. Polym. J.*, **19**, 509 (1987)
3. C. R. John, M. H. Richard, B. Colin, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 81 (1986)
4. J. -B. Kim, Y. -H. Choi, and J. G. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 280 (1996)

Table. 1. Azeotropic Distillation을 이용한 H₂O의 제거 방법

Polymer	Feed (mole ratio)			rxn time (hrs)	rxn temp. (°C)	Mn by End-group Analysis	Mn by GPC
	PEG400	KOH	CH ₂ Cl ₂				
1	1.0	2.0	0.5	24	30	669	689
2	1.0	2.0	1.0	48	30	1,205	1,212
3	1.0	2.0	1.0	48	30	1,252	1,093
4	1.0	2.0	2.0	48	30	1,677	1,710
5	1.0	2.0	3.0	48	30	1,572	1,693
6	1.0	2.0	4.0	48	30	1,762	1,791

Table. 2. Phase transfer catalyst를 이용한 중합

Polymer	Diols	Feed (mole ratio)				rxn time (hrs)	rxn temp. (°C)	Mn by End-group Analysis
		diol	NaOH	Linking Agent				
				CH ₂ Cl ₂	Br(CH ₂) ₃ Br			
7	PEG 200	1.0	2.0	1.0		40	40	8,314
8	PEG 200	1.0	2.0	2.0		40	40	1,075
9	PEG 200	1.0	2.4	2.0		40	40	2,407
10	PEG 400	1.0	2.4	2.0		24	40	1,233
11	PEG 400	1.0	2.4		2.0	24	60	715
12	TEG	1.0	2.4	2.0		40	40	1,404
13	TEG	1.0	2.4		2.0	24	60	724
14	TEG	1.0	2.0	1.0		40	40	903
15	DEG	1.0	2.4	2.0		48	40	882
16	DEG	1.0	2.0	1.0		40	40	491