

poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)의 합성과 분석

이시영, 배종석, 김동국*, 임승순
한양대학교 섬유공학과, 한양대학교 화학과*

Synthesis and characterization of poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)

S. Y. Rhee, J. S. Bae, D. K. Kim*, S. S. Im

*Department of Textile and Polymer Engineering
Hanyang University, 17Haengdang-dong, Seongdong-ku, Seoul 133-791, Korea
*Department of chemistry Hanyang University
(e-mail : imss007@hanyang.ac.kr)*

1. 서 론

최근 생분해성 고분자[1]의 유용성은 플라스틱 쓰레기의 처리에 관한 복합적인 문제점의 영향 때문에 많은 주목을 받고 있다. Aliphatic polyester는 생분해가능 혹은 퇴비로 사용가능한 플라스틱 상품[2-4]의 용도로 가장 바람직한 구조를 가진 물질중의 하나이다. 이런 필요성의 대두로 poly(ethylene oxalate)(PEO) 와 poly(butylene succinate)(PBS)[5-9]의 합성에 관해 많은 연구가 있었다. Poly(ethylene oxalate)는 친수성과 비교적 좋은 생분해능을 가지며, repeating unit의 분자량이 낮은 것에 비해 매우 높은 용점(173~178℃)을 가지는 반면 brittle한 성질 때문에 산업용도의 제한을 받는다. PBS와 poly(ethylene succinate)(PES)는 훌륭한 물성을 가지는 생분해성 aliphatic polyester이나, 유연한 구조로 인한 비교적 낮은 용점을 가져 고온이 요구되는 산업용도의 제한을 받는다. 이런 단점들을 극복하기 위하여, PEO의 높은 용점과 PES의 좋은 기계적 물성을 결합할 목적으로 poly(ethylene succinate)를 합성하고 PEO에 succinate 부분을 도입하였다. 또한 poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)와 비교할 목적으로 추가적으로 poly(butylene succinate-co-butylene oxalate)를 합성하였다.

2. 실험

2.1 copolymer의 합성

Esterification은 diethyl oxalate가 열적으로 불안정하기 때문에 140℃와 180℃의 두 단계로 합성되었다. Diethyl oxalate와 ethylene glycol을 과량으로 140℃에서 4시

간 동안 먼저 반응시킨 후, succinic anhydride와 ethylene glycol을 첨가하여 180°C에서 3시간 동안 반응 시켰다. 촉매로는 stannous octoate와 tinchloride를 혼합하여 사용하였다. Polycondensation은 210°C에서 0.8mmHg로 감압하에서 반응시켰다. Poly(butylene succinate-co-butylene oxalate)의 경우에는 220°C에서 반응 시켰고 ethylene glycol 대신 1,4-butandiol을 사용하였다. Copolymer는 CHCl₃에 녹인 후, methyl alcohol을 non-solvent로 침전을 잡아 수세하여 정제하였다. Reaction scheme은 다음과 같다.(Fig.1)

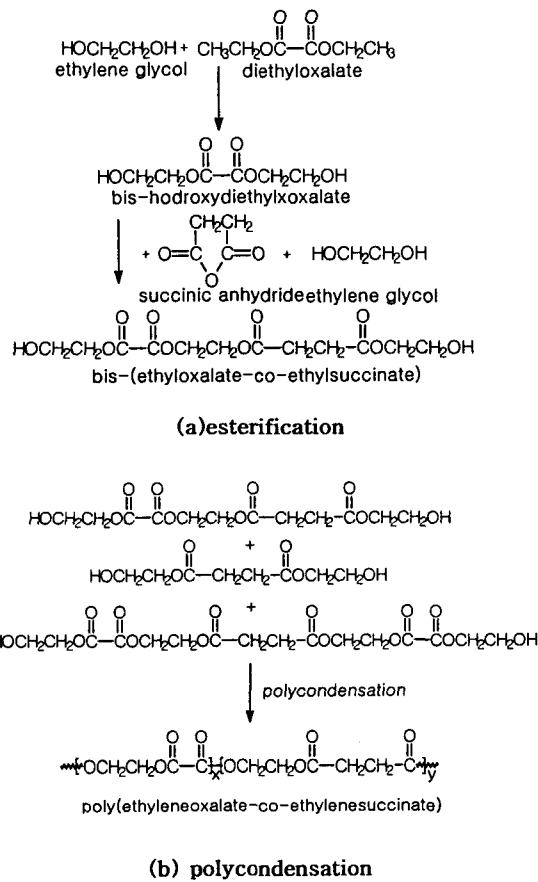


Fig. 1 Reaction scheme of poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)

2.2 Copolyester의 분석

Poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)의 조성은 VXR/Unity-300MHz를 사용하여 ¹H-NMR spectra로 CDCl₃ solution을 만들어 21°C에서 분석하였다. FT-IR 분석은 Nichol 550으로 resolution 1cm⁻¹으로 32번 scan하여 평균하였다. Inherent viscosity(inh)는 Ubbelohde viscometer를 사용하여 1.0g/dL의 CDCl₃ solution을 만들

어 25°C에서 측정하였다. Differential scanning calorimetry(DSC)는 Perkin-Elmer thermal analysis instrument(DSC-7)을 사용하였고, 샘플은 610mg을 채취하여 질소 기류하에서 측정하였다. 샘플을 0°C에서 150°C까지 20°C/min로 승온시킨 후, 150°C에서 3분간 유지시킨 다음 빠른 속도(200°C/min)로 30°C로 냉각시키고, 150°C까지 10°C/min로 승온시켜 second heating scan에서 melting temperature(T_m)와 heat of fusion(ΔH_m)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

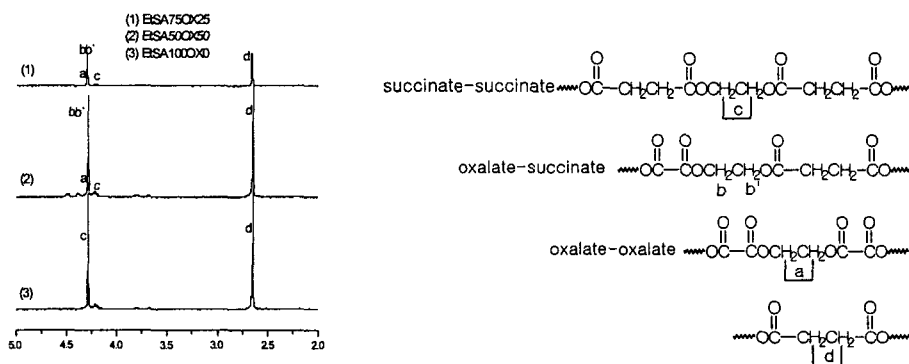


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of poly(ethylene succinate-co-ethylene oxalate)

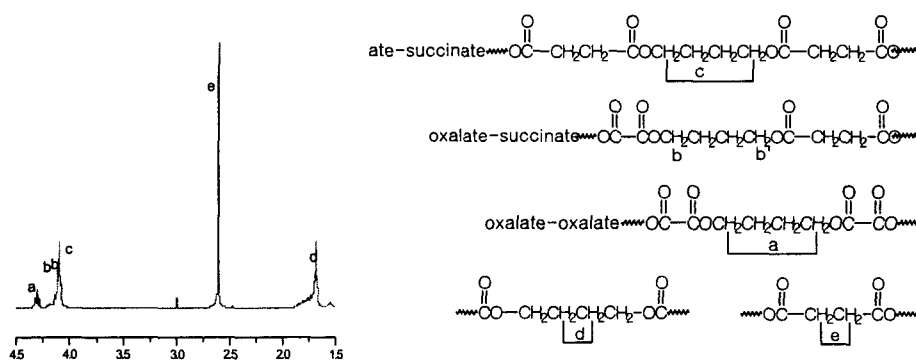


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of poly(butylene succinate-co-butylene oxalate)

Fig. 2에 poly(ethylene oxalate-co-ethylene succinate)의 $^1\text{H-NMR}$ spectra를 수소 원자에 알파벳을 붙여 나타냈다. $H(a) = 4.312\text{ppm}$, $H(b \text{ and } b') = 4.303\text{ppm}$, $H(c) = 4.246\text{ppm}$, and $H(d) = 2.699\text{ppm}$. 조성은 $\{H(a) + H(b) + H(c)\}/2$ to $H(d)$ 의

integral ratio를 구하여 나타냈다. Copolyester는 거의 random copolymer로 보이며, peak(bb')의 면적비가 peak(a and c)의 면적비의 합보다 상당히 큰 것을 볼 수있다.

Fig. 3은 poly(butylene succinate-co-butylene oxalate)의 ¹H-NMR spectra를 나타내고 있다. Peak a, b, b', c는 oxalate 부분과 succinate 부분간의 결합을 보여주고 있다. Fig. 4에서는 succinate의 함량이 많아질수록 융점이 저하함을 볼 수 있다.

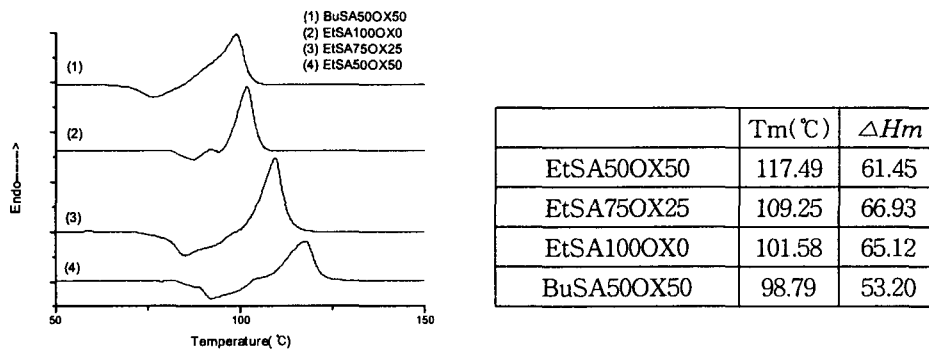


Fig. 4 DSC thermogram of copolyesters

5. 참고문헌

- [1] Lenz, R. W. (1993) *Adv. Polym. Sci.* 107, 1
- [2] Doi, Y. (1990) *Microbial Polyester*; VCH Publishers: New York
- [3] Cox, E. F; Hostettler, F.; Charleston, W. V. (1962) *U.S.Patent* 3,021,309
- [4] Schneider, A. K. (1955) *U.S.Patent* 2,703,316
- [5] Yoo ES.; Im SS. (1999), Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC *Journal of polymer science (Physics)* 37: (13) 1357-1366
- [6] Alksnis, A.; Deme, DZ.; Surna, J. (1977) Synthesis of Oligoesters and Polyesters from Oxlaic Acid and Ethylene Glycol *Journal of polymer science (chemistry)* 15, 1855-1862
- [7] Alksnis, A.; Deme, DZ. (1979) Investigation on Equilibrium of Poly (ethylene oxalate) and 1,4-dioxane-2,3-dione *Journal of polymer science (chemistry)* 17, 2701-2706
- [8] Park SS; Jun HW; Im SS. Kinetics of forming poly(butylene succinate) (PBS) (1998) oligomer in the presence of MBTO catalyst *POLYM ENG SCI* 38: (6) 905-913
- [9] Park SS.; Chae SH.; Im SS. (1998) Transesterification and crystallization behavior of poly (butylene succinate) poly(butylene terephthalate) block copolymers *J POLYM SCI POL CHEM* 36: (1) 147-156