

Propylene Oxide와 Cyclohexene Oxide와 CO₂의 삼원 공중합체의 합성

이윤배^{1*}, 성언경², 박희경¹
¹순천향대학교 나노화학공학과
²우일씨앤틱

Synthesis of the Terpolymers of Propylene Oxide, Cyclohexene Oxide, and Carbon dioxide

Yoon Bae Lee^{1*}, Un-Gyung Sung² and Hee Kyong Park¹

¹Nano Chemical Engineering, Soon Chun Hyang University

²Wooil C&Tech

요 약 온실가스 가운데 하나인 이산화탄소를 활용하기 위한 연구의 일환으로 프로필렌옥사이드와 사이클로헥신옥사이드, 그리고 이산화탄소를 원료로 하고 zinc glutarate를 촉매로 하여 여러가지 조성의 삼원공중합체가 합성되었다. 이고분자는 FT-IR, ¹H-NMR, DSC을 이용하여 분석되었고, 이들의 유리전이온도는 poly(alkylene carbonate)의 두성분의 질량비와 일정한 관계를 가지며 Fox식과 비교적 일치함을 확인하였다.

Abstract In order to use carbon dioxide, one of the green house gases, terpolymers have been synthesized from propylene oxide, cyclohexene oxide, and carbon dioxide with zinc glutarate as catalyst. The polymers have been investigated with FT-IR, ¹H-NMR, DSC. The glass transition temperatures of terpolymers are dependent upon mass ratio of the poly(alkylene carbonate) by Fox equation.

Key words : Propylene Oxide, Cyclohexene Oxide, Carbon dioxide, Glass Transition Temperature

1. 서론

지구 온난화의 심각성은 날로 더해 가고 있다. 이에 따라 발생하는 기상이변은 세계의 도처에서 일어나고 있으며 우리의 예상을 훨씬 뛰어 넘고 있다. 이러한 기상이변의 원인은 화석 연료의 무절제한 사용으로 인한 이산화탄소의 증가로 결론지어져 있다. 최근 여러 가지 자료를 보면 지구의 평균기온은 1~2 °C 정도 상승하였으며, 앞으로 2080년까지는 지구의 평균기온이 3°C 이상 높아질 것이고, 해수면도 24 cm 정도 높아질 것이라고 전망을 했다. 이렇게 증가되고 있는 이산화탄소를 감소시키기 위한 사회·경제적인 노력이 다각적으로 진행되고 있으며 이를 위한 국제적인 연대나 노력 또한 점차 강조되고 있는

실정이다. 각 국은 이산화탄소의 양을 감소시키기 위해 반도체 산업의 PFC를 규제하고, 자동차 배기가스 배출량을 규제하기 위해 대체 연료를 개발하는 등 각고의 노력을 기울이고 있다. 만약 앞으로 10년 내에 이산화탄소 배출량을 줄이지 못한다면, 지구를 살릴 수 있는 길은 점점 더 멀어져만 갈 것이다.

이산화탄소를 적게 배출하기 위한 사회·경제적인 노력과 더불어, 배출되는 이산화탄소를 유용한 자원으로 활용하려는 노력 또한 활발하게 진행되고 있다. 그러나 아직 지구 온난화 문제를 해결하기에는 만족할 만한 정도가 아니라고 생각된다. 이산화탄소를 이용하여 여러 가지 유용한 유기화합물이 만들어지고 있으나 지구 기상 이변을 해결할 만한 대량 수요를 창출할 획기적인 방안은 아

*교신저자 : 이윤배(ybchem@sch.ac.kr)

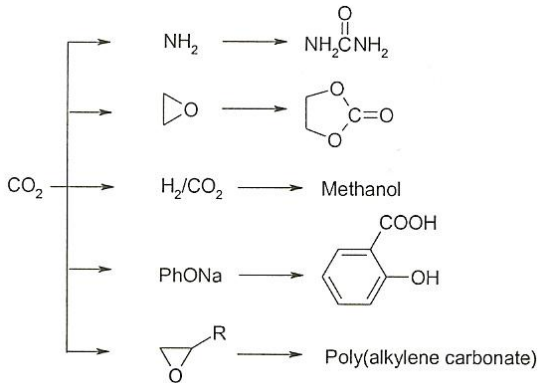
접수일 11년 01월 11일

수정일 (1차 11년 01월 20일, 2차 11년 02월 09일)

계재확정일 11년 02월 10일

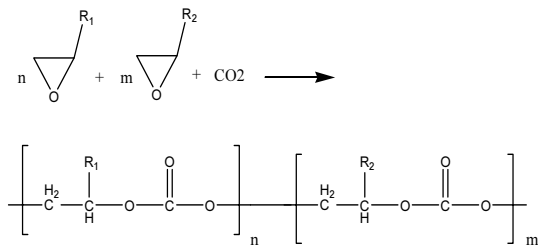
직 개발되지 않았다. 대량 수요 창출을 위하여서는 범용으로 활용될 수 있는 고분자 물질의 개발이 중요하다고 하겠다. [그림1]

이러한 방안의 하나로 epoxide와 반응시켜 여러 가지 poly(alkylene carbonate)(PAC)가 합성되어졌다.[1-2]



[그림 1] 이산화탄소의 공업적 이용

저자와 공동연구자들은 여러 가지 알킬기를 가진 PAC를 합성하여 이고분자 물질의 유리전이 온도를 보고한 바 있다. [표 1][3-7]. 표 1에서 보는 바와 같이 알킬기를 결가지로 가진 PAC는 유리전이온도가 낮아 일반적인 플라스틱으로 활용이 어렵다. 또한 긴 알킬기를 가진 경우 유리전이온도가 아주 낮아지기는 하나, 고무로 활용될 정도로 충분히 낮아지지는 않는다. 유리전이온도를 높이기 위하여 고리형 알킬기를 도입했을 경우, 예상했던 대로 100 °C 근방의 유리전이 온도를 가진 PAC를 만들 수 있었다. 본 연구에서는 이산화탄소와 두 개의 다른 에폭시드를 이용하여 PAC의 삼원공중합체를 만들고 그림 2 유리전이온도와 두 개의 에폭시드의 비율의 상관 관계를 조사하였다.



[그림 2] PAC의 삼원공중합체 합성

[표 1] 여러 가지 epoxide로 만든 PAC의 Tg

Epoxide	Tg(°C)
Ethylene oxide	25
Propylene oxide	40
1-Butene oxide	16
Cyclopentene oxide	96
Cyclohexene oxide	125
1-Hexene oxide	-7
1-Dodecene oxide	-18

2. 실험

2.1 시약 및 장치

본 연구에서 사용된 glutaric acid(99%+), propylene oxide(PO), cyclohexene oxide(CHO), diethylzinc(1.0M solution in hexane)는 Aldrich Chemical Co.의 제품이며, zinc oxide는 Shino Pure Chemical의 제품을 사용하였다. epoxide는 CaH₂를 1~2 g 넣은 후 약 1시간 정도 환류시켜 사용하였다. 이산화탄소는 서진 특수가스(주)의 99.99%+의 고순도용을 사용하였으며 methylene chloride(MC)는 덕산약품 공업주식회사의 제품을 건조한 molecular sieve(4A)에 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였다. 중합 반응에 사용한 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다.

FT-IR은 Perkin Elmer, NMR은 Varian Unity-Inova 300MHz, Bruker 200MHz, DSC는 TA instrument사 DSC 2910을 사용하여 분석하였다.

2.2 촉매의 제조

zinc oxide 0.25 mole (20.34 g)과 glutaric acid 0.5 mole(33.03 g)과 toluene을 넣고 barrett distilling receiver를 이용하여 140 °C로 환류시켜 H₂O를 제거 하였다. H₂O가 이론적인 계산량인 9 ml의 90 %이상 나오면 receiver의 toluene과 H₂O를 제거하고 이를 감압 건조기로 옮기어 용매를 제거한 후 건조기로 옮겨 120 °C에서 3일 이상 건조시켜 사용하였다.

2.3 중합반응

500 mL의 고압반응기에 이렇게 얻어진 PO와 CHO를 표 3의 비율에 따라 넣고, zinc glutarate 3g, 그리고 MC 90 mL을 질소 분위기 하에서 반응기에 넣고 밀봉시킨다. 반응기 밀봉 전에 diethyl zinc를 1~3 ml 정도 넣어 반응기내에 존재하는 H₂O를 완전히 제거시켰다. 밀봉된 반응

기내에 이산화탄소를 600 psi로 충전시키고 약 10분 정도 교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 한다. 이를 세번 반복하여 용액 속에 이산화탄소가 충분히 녹아 들어가게 한다. 압력이 600 psi 정도로 유지되면 85 °C로 가열하여 10시간~16시간 이상 반응시킨다. 이 때 반응기내의 압력은 900~1150 psi 이상으로 유지되었다. 반응이 완결되면 약 50~70 psi 정도가 감소되는 것을 관찰할 수 있다.

반응이 완결되면 반응기를 상온까지 냉각시킨 후 반응기를 열어 이산화탄소를 배출시킨다. 반응 생성물을 여과한 후 남아 있는 촉매를 제거하기 위하여 0.1 N HCl 수용액으로 세척하였다. 용매를 감압증류한 후 methanol에 침전시켜 중합체를 회수하였다. 이를 40 °C의 vacuum drying oven에서 잘 말린 후 FT-IR, H-NMR, DSC를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

합성은 반응기의 압력이 1100 psi이상일 경우가 압력이 낮은 경우 보다 훨씬 더 높은 수율을 보였다. 이로 미루어 이 반응은 초임계 상태에서 잘 진행되는 것으로 생각된다(CO₂의 임계점 31.1 °C, 1070 psi). 초임계상에서 CO₂가 용매 속에 훨씬 더 잘 용해되어 촉매와의 반응이 잘 진행되는 것으로 사료된다.

PO/CHO/CO₂ terpolymer의 대표적인 FT-IR은 그림 4에 보여주고 있다. 1750 cm⁻¹의 피크는 C=O를 신축 진동을 보여주고 있으며 1250 cm⁻¹의 피크는 (O)C-O의 신축 진동을 나타냄으로써 PAC가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

대표적인 ¹H-NMR은 그림 5에 보여주고 있다. δ 2.1 ppm~δ1.2 ppm에서 나오는 피크는 CH₃ (PO)와 CH₂ (CHO)의 H를 나타낸 것이다. δ 5.1ppm ~δ 4.1 ppm에서의 피크로부터 합성된 terpolymer의 PO로부터 합성과 CHO로부터 합성된 비율을 알 수 있다. CH(CHO)가 왼쪽에 있는 피크이다.

합성된 terpolymer의 DSC는 그림 6에 나타내었다. PO/CHO 비율 2:1, 1:1, 1:2 에 따라 유리전이온도(T_g)가 58.03 °C, 70.6 °C, 84.94 °C로 서로 다른 물성치를 가지고 있음을 확인하였다. [표 2].

유리전이 온도를 다른 기존의 PAC와 비교해 보면 cyclopentane이나 cyclohexane과 같이 비교적 딱딱한 고리형 구조가 내재한 경우 높은 유리 전이 온도를 보여주고 있으며 PO와 같이 긴 알킬 사슬을 가진 경우 간단한 경우보다 낮은 온도를 보여준다.

또한 여러 가지 다른 조성에 대한 유리 전이 온도를 측정한 결과 두 개의 homopolymer의 유리전이온도와 일정하게 분포되어 나타남을 보여주었고 이는 Fox식에 의하여 계산된 값과 비교적 일치함을 보여주었다[8].

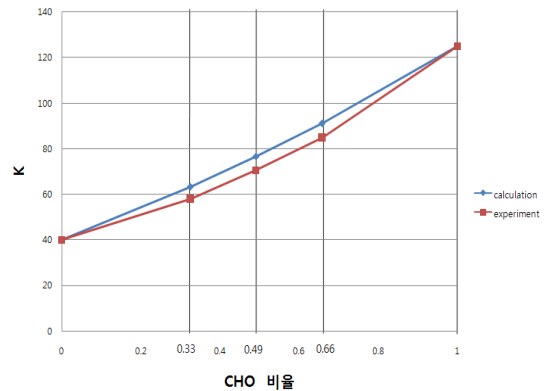
여기에서 m1과 m2는 질량 분율이다.

$$1/T_g = m1/T_{g1} + m2/T_{g2} \tag{1}$$

[표 2] Fox식을 이용해 계산한 T_g

	m1	m2	측정치	계산치
A10	1	0	40	40
A21	0.68	0.33	58.03	63.34
A11	0.51	0.49	70.6	76.63
A12	0.34	0.66	84.94	91.2
A01	0	1	125	125

표 2를 그래프로 표시한 것이 그림 3이다.

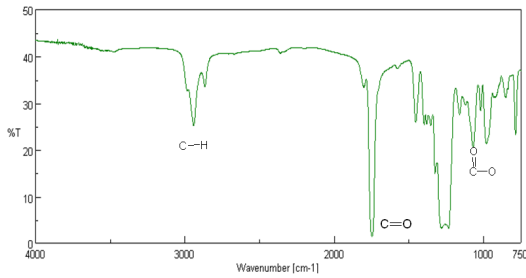


[그림 3] T_g of PO/CHO/CO₂

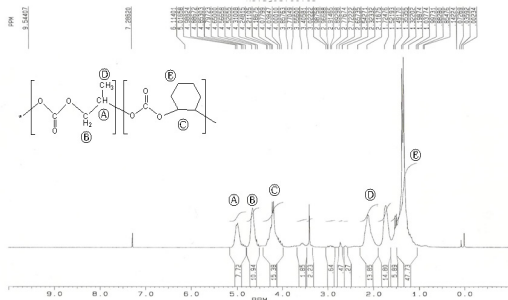
4. 결론

CO₂와 PO와 CHO를 초임계 CO₂ 상의 조건을 이용하여 poly(alkylene carbonate) 삼원공중합체를 합성하였다. 다른 조성을 가진 terpolymer의 유리전이 온도는 두 가지 공중합체의 중간에 질량분율과 관련하여 분포되고 있으며 그 관계는 Fox식과 비교적 일치함을 확인하였다.

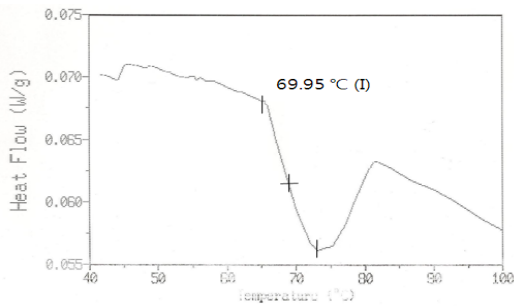
본 논문은 연구년 결과물입니다.



[그림 4] FT-IR of terpolymer of PO/CHO/CO₂ (2:1)



[그림 5] ¹H-NMR of terpolymer of PO/CHO/CO₂



[그림 6] DSC of terpolymer of PO/CHO/CO₂

참고문헌

- [1] S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, "Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide", *PolyLett.* 7, pp 287-292 1969.
- [2] S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, and T.Tsuruta, "Stereochemistry and copolymerization of Carbpn Dioxide with Epoxycyclohexane" *Die Makromolekulare Chemie*, vol 143, pp 97-104 1971.
- [3] 이윤배, "1-Butene Oxide, Clclohexene Oxide와 이산화탄소를 이용한 삼원 공중합체의 합성", *고분자* 19권

1호, pp 35-39, 1995.

- [4] 이윤배, 최정현, "이산화탄소로부터 Poly(alkylene carbonate)의 합성", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 7권 5호, pp 813-822, 1996.
- [5] 이윤배, 김선길, 신상철, 여러 가지 사슬을 가진 "poly(alkylene carbonate)의 합성", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 11권 2호, pp 195-198, 2000.
- [6] 이윤배, 신상철, 신재식, "이산화탄소를 이용한 생분해성 고분자의 합성" *한국산학기술학회논문지*, 5권 6호, pp 521-525 2004.
- [7] 이윤배, 신은정, 유진이, "Poly(styrene carbonate)의 합성과 열분해에 의한 styrene carbonate의 제조", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 19권 1호 pp 133-136 2008.
- [8] T. G. Fox, "Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system", *Bull. Am. Phy. Soc.* 1권 123- 1956.

이 윤 배(Yoon Bae Lee)

[정회원]



- 1971년 2월 : 서울대학교 화학과 (이학사)
- 1987년 5월 : Temple University (Ph.D)
- 1988년 8월 : ARCO Chemical Co.(Senior Research Chemist)
- 1990년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 교수

<관심분야>

이산화탄소 활용, 생분해성 고분자, 전자산업용 신물질 개발

성 언 경(Un Gyung Sung)

[정회원]



- 2007년 2월 : 순천향대학교 나노 화학공학과(공학사)
- 2009년 2월 : 순천향대학교 화학 공학.환경공학과(공학석사)
- 2010년 7월 ~ 현재 : 우일씨엔텍 연구원

<관심분야>

이산화탄소 활용, 신화학품 개발

박 희 경(Hee Kyong Park)

[준회원]



- 2010년 2월 : 순천향대학교 나노 화학공학과(공학사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학.환경공학과(재학 중)

<관심분야>
나노화학공학