

양이온 개환중합에 의한 폴리알킬렌 옥사이드 코폴리올의 합성과 아지드화 코폴리올의 특성 연구

이재명 · 설양호* · 권정옥* · 진용현** · 노시태[†]

한양대학교 재료화학공학과, *풍원화학(주), **제이캡(주)
(2020년 2월 7일 접수, 2020년 2월 28일 심사, 2020년 4월 8일 채택)

Synthesis of Characterization of Poly(alkylene oxide) Copolyols by Cationic Ring Opening Polymerization and Their Azide Functionalized Copolyols

Jae-Myung Lee, Yang-Ho Seol*, Jung-Ok Kwon*, Yong-Hyun Jin**, and Si-Tae Noh[†]

Department of Material & Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea
*Poongwon Chemical Co, Ltd, Polymer R&D Center, Ansan 15420, Korea
**J-Chem, Hanyang Business Incubator, Ansan 15588, Korea
(Received February 7, 2020; Revised February 28, 2020; Accepted April 8, 2020)

초 록

Oxirane계 단량체의 양이온 개환 공중합반응으로 합성되는 ECH (epichlorohydrin) 기반 copolyol (PECH copolyol)류의 특성에 대한 반응온도, 용매의 종류 및 개시체에 대한 영향을 연구하였다. 공단량체로는 butylene oxide와 hexylene oxide 두 종류의 알킬렌 옥사이드를 사용하였으며, 중합 조건은 methylene chloride (MC) 용매에서 개시체로 diethylene glycol (DEG)를 사용한 조건과 toluene을 용매에서 tripropylene glycol (TPG)를 개시체로 사용한 두 조건으로 진행하였다. 개환 공중합반응에서 active monomer (AM) mechanism 유도를 위해 단량체는 실린지 펌프를 사용해 IMA (increased monomer addition) 방법으로 주입하였고 중합온도는 -5 °C에서 실행하였다. 합성된 epichlorohydrin (ECH) 기반 copolyol인 PECH copolyol은 치환반응으로 ECH unit를 아지드화하여 glycidyl azide계 에너지 함유 copolyol (GAP copolyol)로 전환하였다. 합성된 아지드화 코폴리올은 용매와 개시체의 변화에 대한 영향은 크지 않았으며, 분자량은 아지드화 반응 후 평균 500 증가함으로써 GAP 코폴리올이 설계한 대로 중합되었음을 확인하였다. DSC 분석으로 copolyol류의 조성비 변화에 따른 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)의 변화를 측정하였을 때, 공단량체의 함량이 증가할수록 알킬 사슬의 길이에 의한 영향으로 T_g 와 점도가 모두 감소하는 경향을 보였다. 아지드화 반응과정에서 생성되는 CH_3N_3 의 생성을 원천적으로 방지할 수 있으며, 대규모 공정이 가능할 것으로 기대된다.

Abstract

Poly(epichlorohydrin) copolyol series (PECH copolyols) were synthesized via cationic ring-opening copolymerization (ROCP) of oxirane-based monomers and effects of reaction temperature, solvent type, and initiator were studied. As a comonomer, two types of alkylene oxides were used, and polymerization conditions were conducted both with diethylene glycol (DEG) as an initiator in methylene chloride (MC) solvent and tripropylene glycol (TPG) in toluene solvent. In order to induce the active monomer (AM) mechanism in the ring-opening copolymerization reaction, the monomer was injected by an incremental monomer addition (IMA) method using a syringe pump, and the polymerization was performed at -5 °C. PECH copolyol, a synthesized epichlorohydrin (ECH)-based copolyol, was converted to glycidyl azide-based energy-containing copolyol (GAP copolyol) by azadizing the ECH unit through a substitution reaction. It was confirmed that the synthesized azide copolyol had little effects on changes of the solvent and the initiator. Also, the molecular weight increased 500 after the azide reaction, thereby the GAP copolyol was polymerized as designed. As the content of the comonomer increased, both the T_g and viscosity tended to decrease due to the influence of the alkyl chain length. It is possible to fundamentally prevent CH_3N_3 amount produced in the azide reaction process, and it is expected that a large-scale process could be achievable.

Keywords: Cationic ring opening polymerization, Poly(epichlorohydrin-co-1,2-butylene oxide) copolyol, Poly(epichlorohydrin-co-1,2-hexylene oxide) copolyol, Azidation

[†] Corresponding Author: Hanyang University,
Department of Material & Chemical Engineering, Ansan 15588, Korea
Tel: +82-31-400-5271 e-mail: stnoh@hanyang.ac.kr

1. 서 론

Glycidyl azide계 polymer (GAP)는 분자 구조 내에 아지드(-N₃)기를 포함하고 있어 분해나 연소 시에 다량의 기체를 발생시킬 수 있는 에너

지 함유 고분자 물질 중의 하나이다. 이러한 고에너지 물질은 화포나 로켓 등의 추진제용 에너지 함유 바인더 원료 물질로 이용될 수 있어 오래전부터 연구되어 왔으며, 현재에도 이들 물질의 가공성 향상과 제조공정의 안정성 또는 재활용성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1-4].

GAP은 통상적으로 안정한 ECH 단량체를 개환 중합하여 전구체인 PECH를 합성한 다음 아지드기로 치환하여 합성하거나 아지드기를 포함하는 옥실란계 단량체를 직접 개환 중합으로 합성할 수 있다[5-9]. 두 합성법 모두 장단점을 가지고 있으나 합성 공정에서의 안정성과 경제성 등으로 전자의 경우가 더 많이 실행되고 있다. 최근에는 이들 GAP계 polyol을 원료로 사용하여 에너지 함유 열가소성 탄성체(energetic thermoplastic elastomer, ETPE) 특성을 갖는 친환경적 추진제 바인더로의 활용을 위한 GAP 기반 분절된 폴리우레탄(segmented polyurethane, SPU)에 관한 연구가 많이 진행되고 있다[10-13]. 또한, 2000년도 이후 무기 체계에서의 에너지 함유 발포 추진제의 장점이 알려짐에 따라 GAP을 우레탄 바인더를 이용한 혼합형 추진제를 발포체 형태로 제조하는 연구도 이루어지고 있다[14].

고체 추진제 바인더는 열과 마찰 등에 민감한 다량의 고체 산화제 분말과 혼합되어야 하므로 ETPE의 열적성질과 안정성이 매우 중요하다. 더욱이 GAP의 분자량과 분자량 분포, 작용기수는 ETPE의 기계적 물성 설계에 중요한 인자이며, GAP의 유리전이온도와 분해온도 등은 ETPE의 열적 성질 외에도 추진체의 압출공정에서 용융온도 설계 등 가공물성의 주요 인자가 된다.

따라서 고체 추진체는 상온에서 추진 모터가 작동되는 온도 범위에서 충분한 탄성을 유지하면서 균일 혼합과 압출가공성을 확보하기 위하여 ETPE 바인더의 녹는점 범위는 60~120 °C 범위, 유리전이 온도(glass transition temperature: T_g)는 -40 °C 이하를 나타내야 한다[15-17].

그러나 GAP을 PECH의 치환 반응에 의해서 합성하는 경우 GAP의 특성은 전구체인 PECH의 특성에 의하여 결정되므로 ECH의 중합반응을 제어하거나 변형하는 것은 매우 중요하다. 또 한편으로는 ECH의 중합반응에서 보편적으로 사용되는 용매 MC (methylene chloride)는 PECH에 대하여 우수한 용해력을 나타내나 환경적으로 규제되어야 할 용매이다. 더욱이 PECH의 아지드화 반응 시 용매인 MC와의 치환반응으로 diazidomethan과 같은 반응 부산물이 생성되는데 이는 공정을 설계하는데 있어 위험성을 야기하는 주요 문제점이다. 때문에 이러한 위험성이 배제된 안정적인 공정과정 또는 친환경적인 용매의 활용에 대한 연구가 매우 필요한 실정이다[18-24].

이에 본 연구에서는 ECH와 동일 계열의 oxirane계 공단량체인 알킬렌 옥사이드 2종을 사용하여 양이온 개환 공중합법으로 PECH copolyol을 합성하고 반응용매와 개시제 종류 및 반응조건에 따른 PECH copolyol의 특성 변화에 대한 영향을 검토하였다.

양이온 개환 중합 반응에서 공단량체가 효율적인 중합되기 위해서는 중합반응 기구를 AM (active monomer) 반응기구로 유도하는 것이 매우 중요하다. 이를 위하여 본 연구에서는 저가 알코올과 산 촉매를 사용하여 안정한 개시제 시스템(activated condensates)을 합성한 다음, cyclic oligomer의 생성과 같은 부반응을 억제하기 위하여 OH 양말단의 선형 reactive oligomer의 물질량 대비 단량체의 비율을 낮게 유지하도록 단량체 투입 속도를 정밀 제어하였으며, 또한 고효율의 온도 조절기를 이용하여 중합 반응을 저온반응으로 진행하였다[25-28].

ECH와 oxirane계 공단량체의 조성 변화를 통하여 합성된 코폴리올의 구조분석을 통한 공중합체의 조성 비율과 그에 따른 copolyol 전구체의 분자량 및 분자량 분포의 변화를 관찰하였다. 더불어 이들 전구

체의 아지드화 반응으로 합성된 GAP copolyol에서도 조성 변화에 대한 물리적 특성과 열적 특성의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

단량체인 epichlorohydrin (ECH, Aldrich Co., 99%)과 공단량체인 1,2-butylene oxide (BO, Aldrich Co., 99%) 및 1,2-hexylene oxide (HO, TCG, 99%)는 추가 정제 없이 사용하였다. Boron trifluoride diethyl etherate (BF₃-etherate, Aldrich Co.), sodium azide (NaN₃, Samchun chemical Co., 99%), sodium bicarbonate (NaHCO₃, Samchun chemical Co., 99.0%), magnesium sulfate anhydrous (daejung, 99%, powder)은 시약급을 정제 없이 사용하였으나, 반응 용매로 사용한 methylene chloride (MC, Samchun chemical Co., 99.5%)와 toluene (TOL, Samchun chemical Co., 99.5%) 및 dimethylformamide (DMF, Samchun chemical Co., 99%)는 4 Å molecular sieve를 사용하여 상온에서 7 day 간 건조한 후 사용하였다. 개시제로 사용한 diethylene glycol (DEG, Aldrich Co., > 99%)과 tripropylene glycol (TPG, Aldrich Co., > 99%)은 60 °C, 5 × 10⁻³ torr하에서 6 h 동안 감압, 건조한 후 사용하였다.

반응 진행과정은 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)는 Nicolet Instrument사의 Avator 360 ESP를, 구조분석에 사용한 ¹H-NMR은 Bruker사의 Digital Avance III-400 NMR spectrometer를 사용하였고 용매로는 CDCl₃를 사용하였다. 분자량과 분자량 분포도 측정에는 gel permeation chromatography (GPC)는 Waters 510 (flow rate: 1.0 ml/min, flow temp: 40 °C, standard: polystyrene, flow solvent: THF)를, 열적 특성은 TA Instrument사의 2010 differential scanning calorimetry (DSC-2010)를 이용하여 시료량 8~12 mg을, 액화질소로 -150 °C까지 냉각 후 승온 속도 10 °C/min로 상온까지 측정하였다. Copolyol의 점도는 DVII+pro를 사용하여 25 °C에서 측정하였다.

2.2. PECH copolyol의 합성

BF₃-etherate/DEG 개시제 시스템에 의한 oxirane계 단량체의 개환 중합은 2단계로 진행하였다. 첫 단계에서는 가열장치와 냉각장치 및 주사기 미량 펌프가 장착된 1 L 반응기에 설계된 양의 개시제, diethylene glycol과, 정량의 촉매 BF₃-etherate를 투입한 후 40 °C, 감압 하에서 2 h 동안 diethyl ether를 제거하여 갈색의 중합 개시제 시스템을 제조하였다. 이후 methylene chloride 용매를 투입하고 약 1 h 동안 -5 °C로 온도를 유지시킨 후 AM 반응기구로 중합반응을 유도하기 위하여 단량체 혼합물은 IMA (increased monomer addition) 방법에 따라 실린지 펌프를 사용하여 3.5 × 10² mol/h 속도로 20 h 동안 투입하였다. 단량체 투입이 끝난 후 추가적으로 1 h 동안 반응을 진행하였다. 이후 과량의 sodium bicarbonate 수용액을 첨가하여 반응물을 중화하고 증류수로 세척한 후 MC층을 분리한 다음 magnesium sulfate anhydrous를 첨가하여 건조시켰다. 반응물을 여과한 후 회전식 증류장치(rotary evaporator)에서 용매인 MC를 제거하여 PECH copolyol을 얻었다. Copolyol의 중합과정에서 설계한 단량체 조성 비율을 Table 1에 나타내었다.

BF₃-etherate/TPG 개시제 시스템에 의한 copolyol 중합반응도 동일하게 개시제 시스템 제조와 중합반응 단계 2단계로 진행하였다. 다만, 개시제 시스템 합성에서 개시제로는 tripropylene glycol을, 중합 용매로는 toluene을 사용하였으며, copolyol의 조성 설계 내용은 Table 1에 함께 나타냈다. 이후 중화과정과 정제과정도 동일하게 진행하였다.

Table 1. Recipes for Synthesis of Poly(alkylene oxide) Copolyols according to the Different Initiator System and Solvent at -5 °C

PECH copolyol	[BF ₃ etherate]/[DEG] initiator/MC			PECH copolyol	[BF ₃ -etherate]/TPG initiator/toluene		
	Molar ratio ¹				Molar ratio ¹		
	ECH	BO	HO		ECH	BO	HO
P(ECH9-co-BO1)	0.9	0.1	-	P(ECH9-co-BO1)	0.9	0.1	-
P(ECH7-co-BO3)	0.7	0.3	-	P(ECH7-co-BO3)	0.7	0.3	-
P(ECH5-co-BO5)	0.5	0.5	-	P(ECH5-co-BO5)	0.5	0.5	-
P(ECH3-co-BO7)	0.3	0.7	-	P(ECH3-co-BO7)	0.3	0.7	-
P(ECH1-co-BO9)	0.1	0.9	-	P(ECH1-co-BO9)	0.1	0.9	-
P(ECH9-co-HO1)	0.9	-	0.1	P(ECH9-co-HO1)	0.9	-	0.1
P(ECH7-co-H31)	0.7	-	0.3	P(ECH7-co-H31)	0.7	-	0.3
P(ECH5-co-HO5)	0.5	-	0.5	P(ECH5-co-HO5)	0.5	-	0.5
P(ECH3-co-HO7)	0.3	-	0.7	P(ECH3-co-HO7)	0.3	-	0.7
P(ECH1-co-HO9)	0.1	-	0.9	P(ECH1-co-HO9)	0.1	-	0.9

Reaction condition: Molar ratio of monomer (ECH + BO + HO) = 1, Mol ratio of monomer concentration/initiator system = 1.0, monomer feed ration: 3.5×10^{-2} mol/h, and reaction time: 20 h.

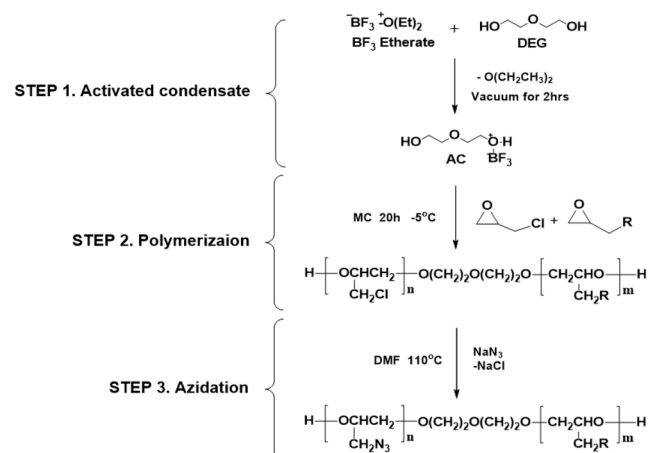


Figure 1. Synthetic procedure for poly(alkylene oxide) copolyol and GAP copolyol by azidation (R = -CH₃ or -CH₂CH₂CH₃).

(Figure 1 참조).

2.3. GAP copolyol의 합성

아지드기를 함유한 GAP copolyol은 앞항에서와 같이 서로 다른 조건에서 합성된 PECH copolyol에 치환반응으로 아지드기를 도입하여 합성하였다. 건조시킨 PECH copolyol 전구체에 계산된 양의 DMF와 전구체 내 ECH의 조성 비율에 해당하는 sodium azide를 첨가하고 교반하면서 반응물의 온도를 110 °C 까지 상승시키면서 치환반응을 진행하였다. PECH copolyol의 치환반응 완결점은 FT-IR을 이용하여 2,100 cm⁻¹에서의 -N₃ 특성 피크 증가와 748 cm⁻¹의 C-Cl 특성 피크의 소멸로 확인하였다. 반응 종료 후 과량의 methylene chloride와 증류수를 사용하여 증분리법으로 DMF를 제거하였다. 반응 생성물이 용해되어 있는 용액에 magnesium sulfate anhydrous를 첨가하고 방치시켜 건조한 후 회전식 증류장치에서 중합 용매를 제거하여 최종 생성물인 GAP copolyol을 얻었다(Figure 1 참조).

3. 결과 및 고찰

3.1. MC 용매/DEG 개시제에 의한 copolyol 합성

3.1.1. 분광분석

ECH와 알킬렌 옥사이드 단량체의 조성비가 7 : 3으로 설계되어 합성된 PECH copolyol과 이 전구체에 치환반응으로 azide기를 도입한 GAP copolyol의 대표적인 적외선 흡수 스펙트럼을 Figure 2에 비교하여 나타냈다. 그림에서 (a)는 butylene oxide계 PECH copolyol과 GAP copolyol의 흡수 스펙트럼이며, (b)는 hexylene oxide계 copolyol의 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다. (a)와 (b) 모두에서 전구체 copolyol의 CH₂-Cl 흡수대가 743 cm⁻¹에서 관찰되고 있으며, 아지드화 반응 후 743 cm⁻¹가 소멸되면서 CH₂-N₃의 특성 흡수대인 2100 cm⁻¹에서 잘 생성되고 있음을 알 수 있다.

Figure 3은 앞에서 기술한 공당량체가 서로 다른 두 copolyol에 대한 ¹H NMR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 3(a)에서 ECH 단량체 구조의 CH₂-Cl기에 근거한 흡수 스펙트럼이 3.6 ppm에서 나타나고 있으며 -OCH₂, -OCH기에 해당하는 흡수는 3.7 ppm에서 나타나고 있다. 또한 butylene oxide의 단량체 구조의 -CH₂-기와 -CH₃기의 흡수대가 0.9와 1.2 ppm에서 나타나며, (b)에서는 hexylene oxide 단량체 구조의 hexyl 기에 해당하는 흡수대가 각각 0.9, 1.3, 1.5 ppm에서 잘 나타나고 있다. 한편 Figure 3(c)와 (d)에서 NaN₃에 의한 치환반응으로 PECH copolyol의 CH₂-Cl기에 해당하는 3.6 ppm의 흡수대가 소멸되었으며 아지드기로 치환된 -CH₂N₃기의 흡수대는 3.3 ppm에 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

특히 Figure 2(a)와 (b) 적외선 분석에서 743 cm⁻¹ 흡수대와 2100 cm⁻¹ 흡수대 크기가 동등하게 나타나고 있으며, Figure 3(a)와 (b)에서도 ¹H NMR 흡수대로부터 계산된 각 PECH copolyol 구조 내의 공당량체 면적 비율도 7 : 3에 근접하게 산출되었다. 또한, Figure 3(c), (d)에서 GAP copolyol 내의 단량체의 조성 비율은 68~71 : 29~32 비율로 나타났다.

따라서 MC 용매 중에서 DEG 개시제에 의한 개환 중합 반응에서 AM 반응기구를 유도하는 경우 ECH 단량체와 알킬렌 옥사이드 공당량체의 구조적 차이와 단량체 몰비율의 변화가 중합반응에 영향을 미

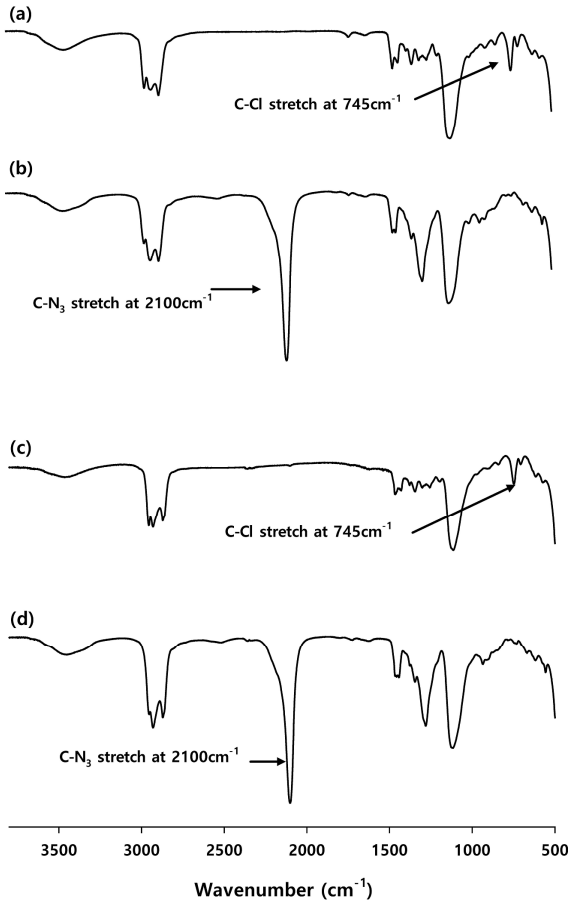


Figure 2. Comparison of FT-IR spectra of PECH copolyols and GAP copolyols synthesized with DEG initiator in MC solvent. (a) P(ECH7-co-BO3), (b) GAP7-co-BO3, (c) P(ECH7-co-HO3) and (d) GAP7-HO3.

치지 않은 것으로 생각할 수 있으며, NaN_3 에 의한 치환반응에서도 PECH copolyol 내 공단량체의 알킬기의 크기 및 공단량체의 조성의 영향은 없는 것으로 생각할 수 있다.

3.1.2. 분자량 분석

Table 1의 조성으로 합성한 두 종류의 PECH copolyol류와 이들을 아지드화 한 GAP copolyol류에 대한 GPC 분석 결과를 나타냈다. 대표적인 조성에 대한 GPC chromatogram을 Figure 4에 나타냈다. Table 2에서 GPC 분석 결과 두 종류의 PECH copolyol들의 분자량 범위는 2.1~2.3 k이며, 아지드화 이후 GAP copolyol의 분자량은 2.5~2.8 k로 증가하였으며 분자량 분포도(PDI) 또한 증가하는 결과를 나타냈다. 전체적으로는 PECH copolyol과 GAP copolyol 모두 분자량과 분자량 분포값은 비교적 균일한 값으로 나타나고 있어 공단량체의 조성이나 분자량 차이가 중합반응에 대한 영향이 적거나 합성 copolyol의 분자량을 작게 설계하였기 때문으로 생각된다. 그러나 Figure 4에서와 같이 동일한 조성을 갖은 두 copolyol의 chromatogram을 비교하는 경우 아지드화 반응 후 GAP copolyol의 분자량 증가를 확인할 수 있고 ECH 함량 비율이 높아질수록 아지드 그룹의 함량도 높아지기 때문에 분자량의 증가 폭이 높게 관찰되었다. 그러나 Figure 4의 chromatogram에서 cyclic oligomer로 생각할 수 있는 저분자량 피크가 관찰되

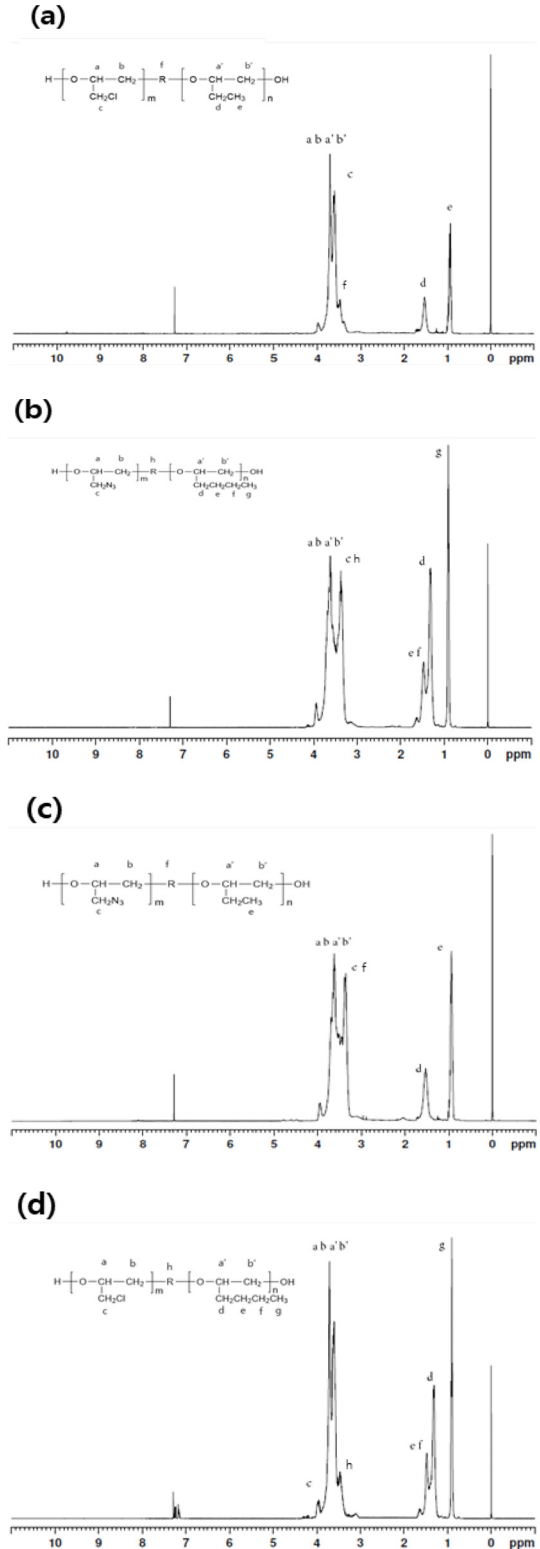


Figure 3. ^1H NMR spectra of PECH copolyols and GAP copolyols synthesized with DEG initiator in MC solvent. (a) P(ECH7-co-BO3), (b) GAP7-co-BO3, (c) P(ECH7-co-HO3) and (d) GAP7-co-HO3.

므로 본 중합반응 조건에서도 미량은 active chain end (ACE) 메커니즘으로 중합이 진행되었다고 생각된다. 이는 SN_2 치환반응을 기본으

Table 2. Molecular Weight Land Polydispersity of PECH Copolyols and GAP Copolyols Synthesized DEG Initiator in MC Solvent

PECH copolyols				GAP copolyols			
Copolyol	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Copolyol	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
P(ECH9-co-BO1)	1,900	2,300	1.27	GAP9-co-BO1	2,300	2,800	1.21
P(ECH7-co-BO3)	1,700	2,100	1.23	GAP7-co-BO3	2,200	2,800	1.30
P(ECH5-co-BO5)	1,800	2,300	1.27	GAP5-co-BO5	2,200	2,800	1.28
P(ECH3-co-BO7)	1,700	2,100	1.21	GAP3-co-BO7	2,100	2,600	1.23
P(ECH1-co-BO9)	2,000	2,300	1.15	GAP1-co-BO9	2,100	2,500	1.19
P(ECH7-co-HO3)	1,700	2,100	1.24	GAP7-co-HO3	2,000	2,500	1.28
P(ECH5-co-HO5)	1,700	2,200	1.25	GAP5-co-HO5	1,900	2,500	1.29

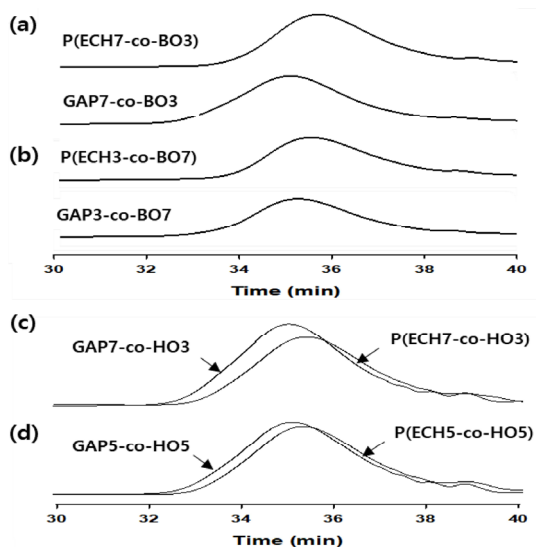


Figure 4. Comparison of GPC chromatograms of PECH copolyols synthesized with DEG initiator in MC solvent and their azide functionalized copolyol, GAP copolyols. (a) P(ECH7-co-BO3) and GAP7-co-HO3, (b) P(ECH3-co-BO7) and GAP3-co-BO7, (c) P(ECH7-co-BO3) and GAP7-co-HO3, (d) P(ECH5-co-HO5) and GAP5-co-HO5.

로 하지만 AM 메커니즘과 달리 고분자의 hydroxyl group이 아닌 단량체의 nucleophile에서 중합이 전개되므로, backbiting에 의한 저분자량 cyclic ether 화합물이 생성되는 주원인이다. 또한 분자량 조절 및 생성물의 재현성 확보가 어렵고, 개시반응이 용이하지 않으며, 원하는 구조의 공중합체를 제조하기 어려운 단점을 갖는 것으로 알려져 있다. 이러한 ACE 메커니즘의 진행을 극소화하고 AM 반응을 유도함으로써, 성공적으로 제어된 공중합체를 합성할 수 있었다.

3.1.3. 열분석

Figure 5에 butylene oxide 공단량체의 조성 비율을 변화시키면서 합성한 PECH polyol의 유리전이 온도 변화와 이들의 copolyol들을 아지드화하여 얻어진 GAP copolyol들의 유리전이 온도 변화를 Fox 식의 계산 값과 비교하여 나타냈다. PECH copolyol의 T_g는 ECH에 비하여 상대적으로 벌기한 구조를 갖는 butylene oxide 공단량체의 함량이 높아질수록 비례적으로 낮아짐을 확인할 수 있으며, butylene oxide 공단량체의 조성 비율이 50% 이상에서는 copolyol의 T_g값이 3 °C 정도 높아지나 전체적으로 Fox equation으로 계산된 예측 값과 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 GAP copolyol의 T_g는 전구체인

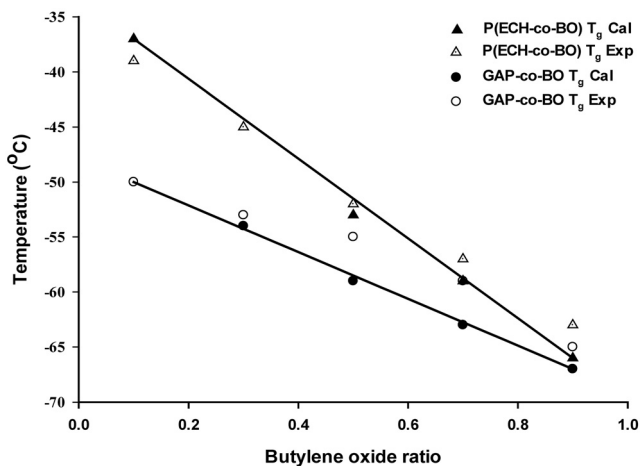


Figure 5. Comparison of Tgs of BO base PECH and GAP copolyols between calculated values and experimental values according to the comonomer mole ratio.

PECH copolyol의 T_g보다 전체적으로 낮아지는 것을 나타내고 있으나 공단량체 조성비에 따라 T_g 저하 폭이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, butylene oxide의 조성 비율이 10%일 때 T_g 저하 폭은 10 °C 이상이나 조성 비율이 90%일 때는 T_g의 차이가 거의 나타나지 않는다. 또한, 아지드화한 GAP copolyol의 T_g에서 계산 값과 실험값의 차이는 낮은 조성 비율에서부터 크게 나타나며 공단량체의 비율이 커짐에 따라 그 편차도 10 °C 정도로 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 PECH copolyol과 GAP copolyol의 유리전이 온도는 공단량체 비율에 따른 극성의 영향을 받으며, 특히 GAP copolyol의 경우 아지드기의 상호 작용이 유리전이 온도에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 유효한 GAP copolyol의 유리전이 온도를 설계하기 위해서는 전구체의 합성단계에서부터 공단량체의 조성 비율을 30% 미만으로 제한하는 것을 고려할 필요가 있다. Figure 6은 hexylene oxide 계 PECH copolyol과 아지드기 치환한 GAP copolyol의 유리전이 온도를 두 조성 비율에 한정하여 나타낸 것이다. GAP copolyol의 T_g가 공단량체의 조성비가 30%에서 50%인 범위에서는 -57 °C에서 -62 °C로 나타나 전구체인 PECH copolyol의 T_g보다 5 °C 정도 낮아지며, 두 종 모두에서 butylene oxide계 GAP copolyol과는 반대로 실측값이 예측 값보다 낮게 나타나고 있으며 그 차이도 크게 나타나고 있다. Butylene oxide와 hexylene oxide의 단일 중합체의 이론적 T_g값은 모두 -71 °C로 차이가 크지 않지만 hexylene oxide계 copolyol의 T_g 저하 폭이 같은 조성의 butylene oxide계 copolyol보다 높게 나타나며 butylene oxide의

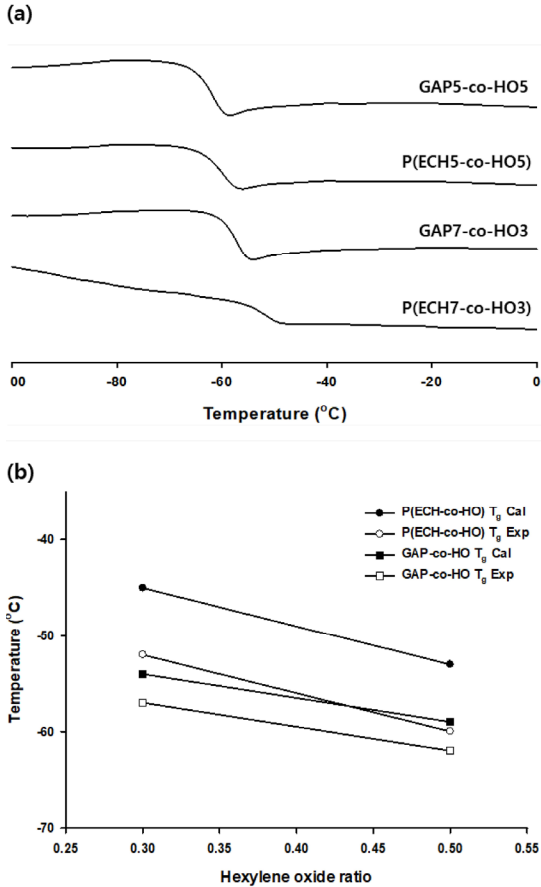


Figure 6. DSC thermograms and T_g data for the HO base PECH and GAP copolyols synthesized with DEG in MC solvent. (a) DSC thermograms of HO base pECH and GAP copolyols, (b) Comparison of T_gs between calculated values and experimental values according to the comonomer mole ratio.

함량 대비 기대 T_g 저하 폭이 큰 것은 두 공단량체의 alkyl chain의 길이 영향으로 해석된다. 따라서 가공물성을 고려한 GAP copolyol의 변성을 위한 공중합을 설계하는 경우 T_g 저하 폭이 큰 긴 alkyl chain을 갖는 공단량체를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

3.1.4. 점도

Figure 7에 공단량체 종류 및 조성 비율에 따른 PECH copolyol과 GAP copolyol의 점성도 변화를 나타냈다. 별키한 alkyl chain을 갖는 hexylene oxide계 copolyol이 더 낮은 점도를 나타내며, 아지드기로 치환된 GAP copolyol이 더 낮은 점성도를 표시하고 있다. 또한, butylene oxide계 copolyol의 경우 조성 비율이 높아지는 경우 copolyol의 점성도 저하 폭은 크게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 DSC 분석 결과에서와 매우 유사한 경향이며 hexylene oxide계 copolyol에서도 동일할 것으로 예측된다.

3.2. Toluene 용매/TPG 개시제에 의한 copolyol 합성

3.2.1. 분광분석

개시제로 TPG를 사용하여 toluene 중에서 Table 1 및 Figure 1에서와 같이 공단량체의 조성비에 따라 합성하고 아지드화 한 copolyol 중 ECH와 공단량체의 비율이 7 : 3인 copolyol 두 종에 대한 적외선 분광

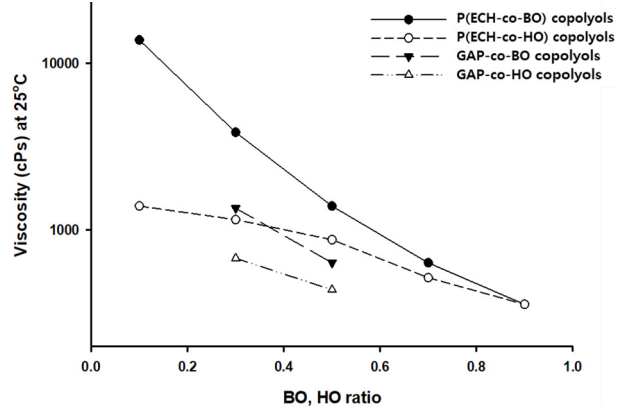


Figure 7. Variation of viscosity according to the comonomer and mole ratio of the PECH and GAP copolyols synthesized in MC solvent.

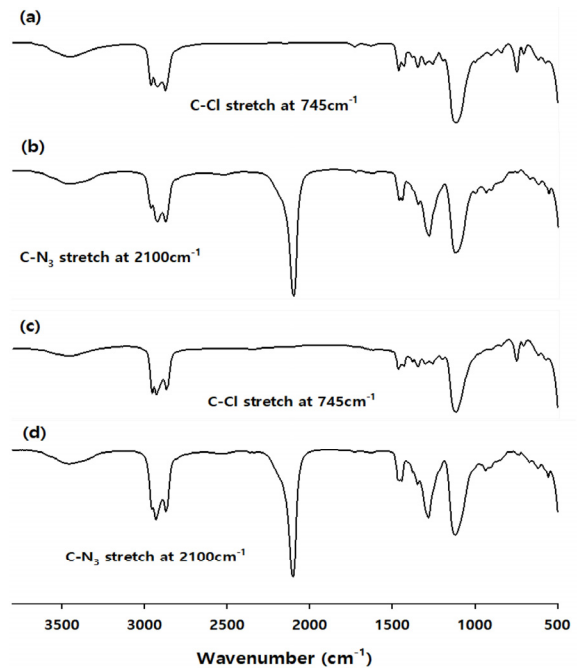


Figure 8. FT-IR spectra of PECH copolyols and GAP copolyols synthesized with TPG initiator in toluene solvent. (a) P(ECH7-co-BO3), (b) GAP7-co-BO3, (c) P(ECH7-co-HO3), and (d) GAP7-co-HO3.

분석 결과를 Figure 8에 나타냈다. 그림에서 (a)는 BO계 PECH copolyol과 아지드기로 치환된 BO계 GAP copolyol의 분광 흡수 스펙트럼이며, (b)는 HO계 PECH copolyol과 GAP copolyol의 스펙트럼이다. (a)와 (b) 모두에서 전구체 copolyol의 CH₂-Cl 흡수대가 743 cm⁻¹에서 관찰되고 있으며, 이지드화 반응 후에는 743 cm⁻¹가 소멸되면서 CH₂-N₃의 특정 흡수대인 2100 cm⁻¹가 잘 나타나고 있어 비극성인 toluene 용매에서도 개환 중합반응이 잘 진행되었음을 알 수 있다. Figures 9와 10은 각각 앞에서 기술한 공단량체가 서로 다른 두 copolyol에 대한 ¹H NMR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. Figures 9(a)와 10(a)에서 ECH 단량체 구조의 CH₂-Cl기에 근거한 흡수 스펙트럼이 모두 3.6 ppm에서 나타나고 있으며 -OCH₂, -OCH기에 해당하는 흡수는 3.7 ppm에서 나타나고 있다. 또한 butylene oxide의 단량체 구조의 -CH₂-기와 -CH₃기의 흡수대가 0.9와 1.2 ppm에서, 그리고 hexylene oxide 단량체

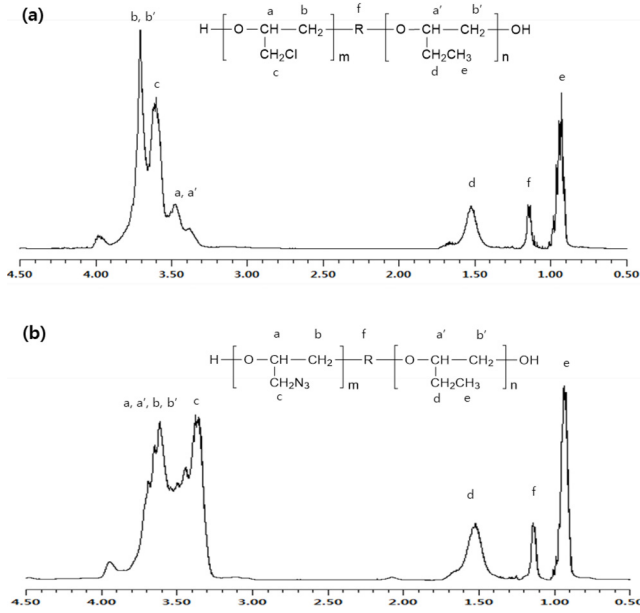


Figure 9. ¹H-NMR spectrum of BO base PECH copolyol and GAP copolyol synthesized with TPG initiator in toluene solvent. (a) P(ECH7-co-BO3) and (b) GAP7-co-BO3.

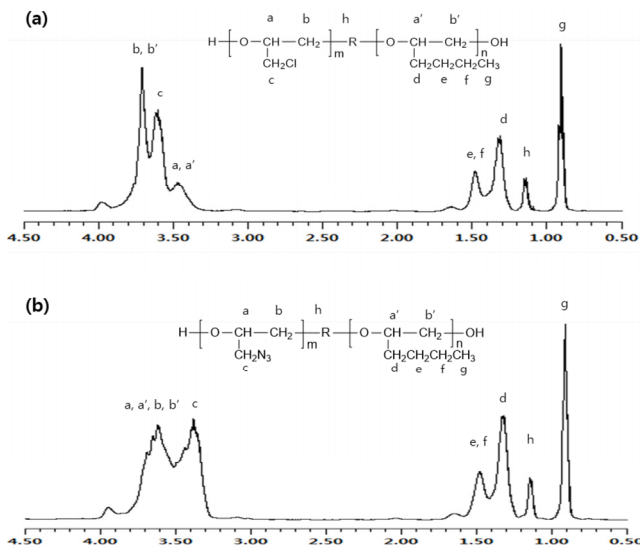


Figure 10. ¹H-NMR spectrum of HO base PECH copolyol and GAP copolyol synthesized with TPG initiator in toluene solvent. (a) P(ECH7-co-HO3) and (b) GAP7-co-HO3.

구조의 hexyl 기에 해당하는 흡수대도 각각 0.9, 1.3, 1.5 ppm에서 정확히 나타나고 있다. 한편 Figures 9(b)와 10(b)에서 NaN₃에 의한 치환 반응으로 CH₂-Cl기에 해당하는 3.6 ppm의 흡수대가 소멸되었으며 대신에 -CH₂N₃기의 흡수대가 3.3 ppm에 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 특히 Figure 8의 적외선 분석에서 743 cm⁻¹ 흡수대와 2100 cm⁻¹ 흡수대 크기가 동등하게 나타나고 있으며, Figures 9(a)와 10(a)에서도 ¹H NMR 흡수대로부터 계산된 각 PECH copolyol 구조 내의 공단량체 면적 비율도 7 : 3에 근접하게 산출되었다. 또한, Figures 9(b)와 10(b)에서 GAP copolyol 내의 단량체의 조성 비율은 66~71 : 29~34 비율로 나

타나 toluene 용매 중에서도 설계 조성비에 근접한 copolyol이 합성되었음을 알 수 있다. 따라서 알킬렌 옥사이드의 개환 중합 반응에서 AM 반응기구를 유도하는 경우 용매의 극성이나 공단량체의 구조적 차이 및 단량체 몰비율의 변화가 중합반응에 영향을 미치지 않은 것으로 생각할 수 있다. 더욱이 비극성 용매를 사용하는 경우 NaN₃에 의한 치환반응과 정제 과정에서 폭발성 CH₃N₃의 생성을 원천적으로 배제할 수 있으므로 GAP polyol이나 copolyol을 큰 용량으로 합성할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2.2. 분자량 분석

Table 3에 toluene 용매 중에서 합성한 두 종류의 PECH copolyol류와 이들을 아지드화 한 GAP copolyol류에 대한 GPC 분석 결과를 나타냈다. GPC 분석 결과 두 종류의 PECH copolyol들의 분자량 범위는 2.1~3.0 k이며, 아지드화 이후 GAP copolyol의 분자량은 2.5~3.6 k로 증가하고 분자량 분포도(PDI)는 1.2~1.4 범위로 나타나 MC 용매 중에서 합성 경우보다 평균 분자량과 분자량 분포 모두가 약간 큰 값으로 나타났다. 또한, Figure 11은 공단량체의 조성비가 7 : 3인 PECH copolyol 두 종류와 그들의 아지드화 반응으로 합성한 GAP copolyol들의 GPC chromatogram을 나타낸 것이다. 전체적으로는 MC 용매 중에서 합성한 경우 유사한 경향을 나타내고 있어 toluene 용매에서도 중합 반응이 용이하게 진행되었음을 알 수 있으나 Figure 4에서와 같이 cyclic oligomer 생각할 수 있는 저분자량 피크가 관찰되므로 toluene 용매 중에서도 일부는 ACE mechanism으로도 중합반응이 진행되었다고 생각된다.

3.2.3. 열분석

Figure 12에 toluene 용매에서 합성한 butylene oxide계 PECH copolyol과 GAP copolyol의 유리전이온도의 변화를 공단량체 조성 비율에 따라 나타냈다. MC 용매에서 합성한 copolyol과 유사한 분자구조를 가지므로 공단량체의 조성 비율에 따른 PECH copolyol과 GAP copolyol의 T_g 변화는 Figure 5와 매우 유사한 경향을 나타내고 있다. 따라서 butylene oxide계 GAP copolyol의 유리전이 온도는 공단량체의 조성 비율 30% 미만에서 설계 값에 근접할 수 있을 것으로 생각된다. Figure 13에 hexylene oxide계 PECH copolyol과 GAP copolyol의 T_g 변화를 전 조성 비율에 따라 비교 표시하였다. 전체적으로 아지드기로 치환에 따라 T_g가 낮아지고, hexylene계 copolyol에서 저하 폭이 더 크게 나타나 Figure 6과 유사한 경향을 나타냈다. 그러나 Figure 13에서 치환반응에 따른 PECH copolyol과 GAP copolyol의 유리전이 온도 차이는 hexylene oxide 공단량체 조성 비율이 증가함에 따라 작아지는 것을 알 수 있으며 조성 비율이 50% 이상인 경우 copolyol의 유리온도 차이는 5 °C 미만인 것을 알 수 있다. 따라서 가공물성이 우수한 GAP copolyol을 설계하는 경우 alkyl chain의 길이의 공단량체 선정과 더불어 공단량체의 임계 조성 비율도 고려해야 할 것으로 생각된다.

3.2.4. 점성도 분석

Figure 14의 공단량체 종류 및 조성 비율에 따른 PECH copolyol과 GAP copolyol의 점성도 변화를 나타냈다. PECH copolyol이나 GAP copolyol 모두 hexylene oxide계 copolyol이 더 낮은 점도를 나타내며, 공단량체의 조성 비율에 따른 유리전이온도 변화와 유사하게 공단량체의 조성 비율이 30% 이상에서는 점도 저하폭이 크게 감소하는 경향을 나타냈다.

Table 3. Molecular Weight and Polydispersity of PECH Copolyols and GAP Copolyols Synthesized with TPG Initiator in Toluene Solvent

PECH copolyols				GAP copolyols			
Copolyol	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Copolyol	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
P(ECH9-co-BO1)	2,300	3,000	1.3	GAP9-co-BO1	2,600	3,600	1.4
P(ECH7-co-BO3)	1,950	2,500	1.26	GAP7-co-BO3	2,200	3,000	1.35
P(ECH5-co-BO5)	2,200	2,900	1.3	GAP5-co-BO5	2,350	3,100	1.32
P(ECH3-co-BO7)	2,300	2,800	1.2	GAP3-co-BO7	2,500	3,100	1.25
P(ECH1-co-BO9)	2,600	3,000	1.16	GAP1-co-BO9	2,800	3,300	1.17
P(ECH9-co-HO1)	2,200	2,900	1.3	GAP9-co-HO1	2,500	3,400	1.36
P(ECH7-co-HO3)	2,000	2,500	1.27	GAP7-co-HO3	2,300	3,000	1.32
P(ECH5-co-HO5)	1,800	2,100	1.16	GAP5-co-HO5	2,000	2,500	1.26
P(ECH3-co-HO7)	2,400	2,900	1.20	GAP3-co-HO7	2,500	3,000	1.2
P(ECH1-co-HO9)	2,600	2,900	1.13	GAP1-co-HO9	2,700	3,100	1.13

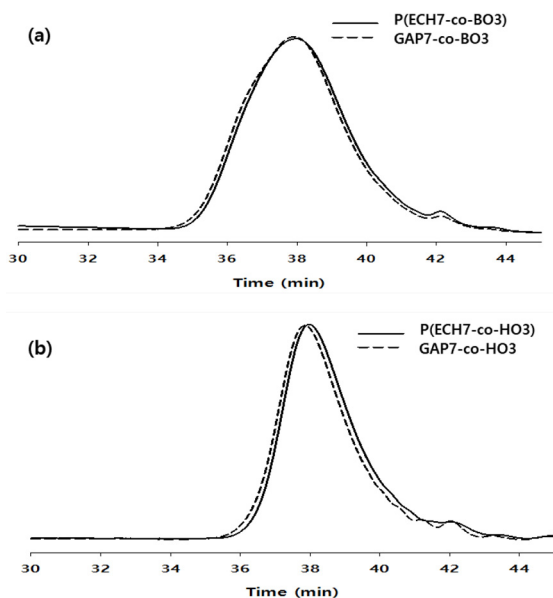


Figure 11. GPC chromatograms of PECH copolyols and GAP copolyols synthesized with TPG initiator in toluene solvent. (a) P(ECH7-co-BO3) and GAP7-co-BO3, (b) P(ECH7-co-HO3) and GAP7-co-HO3.

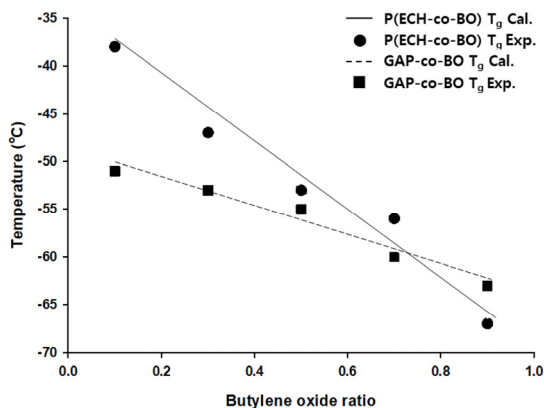
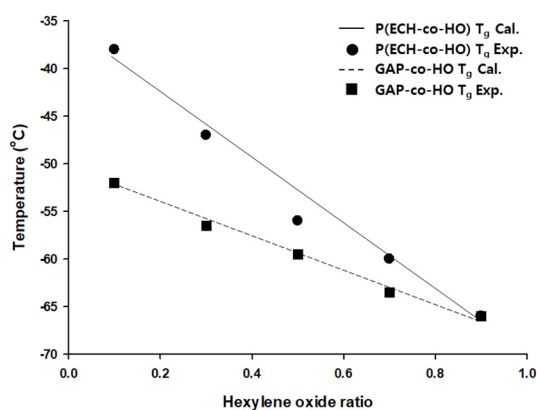
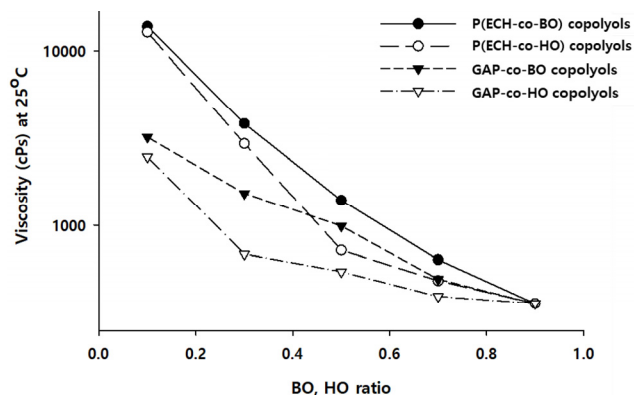
Figure 12. Comparison of T_g s of BO base PECH and GAP copolyols between calculated values and experimental values according to the comonomer mole ratio.Figure 13. Comparison of T_g s of HO base PECH and GAP copolyols between calculated values and experimental values according to the comonomer mole ratio.

Figure 14. Variation of viscosity according to the comonomer and mole ratio of the PECH and GAP copolyols synthesized in toluene solvent.

4. 결 론

양이온 개환중합 반응을 이용하여 ephichorohydrin (ECH)을 기반으로 하여 butylene oxide와 hexylene oxide 두 종류의 alkylene oxide를 공단량체로 사용하여 조성 비율에 따른 PECH copolyol을 합성하고,

치환반응을 이용하여 아지드기를 함유한 GAP copolyol을 합성하였다. oxirane계 단량체의 개환 반응에서 AM 반응기구를 유도하는 조건을 설정하여 용매의 극성 및 개시제의 구조차이와 같은 중합 system의 변화에 따른 중합체 copolyol의 구조와 특성을 비교하였다.

중합반응으로 얻어진 PECH copolyol과 이들의 아지드화물인 GAP copolyol의 분광 분석으로부터 저온에서 단량체 혼합물을 IMA (increased monomer addition) 방법으로 매우 느리게 투입하는 경우 중합 반응에 대한 용매의 극성이나 개시제의 구조의 영향은 나타나지 않았으며 공단량체의 사슬길이에 영향을 미치지 않았다. 더욱이 PECH copolyol과 GAP copolyol 분자량과 분자량 분포 및 조성 분석에서 공단량체의 설계비율이 근접한 copolyol이 얻어져 모든 조성 비율에서 중합반응이 AM 반응기구에 따라 진행되었다고 생각할 수 있었다. 다만 GPC chromatogram으로부터 cyclic oligomer와 같은 저분자량의 물질도 소량 생성되고 있음을 알 수 있었다. 비극성인 toluene 중에서 TPG 개시제로 중합은 copolyol의 분자량이 극성 용매인 MC 용매에서 중합된 것보다 전체적으로 분자량이 조금 크게 나타났으나 GAP copolyol의 유리전이온도와 점성도에서 용매효과를 나타내지 않았다. 따라서 toluene과 같은 비극성 용매 공정을 활용하는 경우 GAP polyol이나 copolyol을 큰 규모로 합성할 수 있으며, 아지드화 반응과정에서 CH_3N_3 의 생성을 원천적으로 방지할 수 있을 것으로 생각된다. 다만, 측쇄를 갖는 알킬렌 옥사이드계 공단량체로부터 GAP copolyol을 합성하는 경우 가공특성이 잘 발휘될 수 있는 측쇄 길이에 따른 공단량체의 조성 비율을 고려할 필요가 있다.

References

- B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhary, and I. K. Varma, Azido polymers - energetic binders for solid rocket propellants, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, **43**(4), 505-545 (2003).
- B. S. Cho and S. T. Noh, Synthesis and thermal properties of ferrocene-modified poly(epichlorohydrin-co-2-(methoxymethyl)oxirane), *Macromol. Res.*, **21**(2), 221-227 (2013).
- A. M. Kawamoto, J. A. S. Holanda, U. Barbieri, G. Polacco, T. Keicher, H. Krause, and M. Kaiser, Synthesis and characterization of glycidyl azide-r-(3,3-bis(azidomethyl)oxetane) copolymers, *Propell. Explos. Pyrot.*, **33**(5), 365-372 (2008).
- E. Diaz, P. Brousseau, G. Ampleman, and R. E. Prud'homme, Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN, *Propell. Explos. Pyrot.*, **28**(3), 101-106 (2003).
- M. B. Frankel, L. R. Grant, and J. E. Flanagan, Historical development of glycidyl azide polymer, *J. Propul. Power*, **8**(3), 560-563 (1992).
- E. J. Vandenberg, Polyethers containing azidomethyl side chains, *US Patent*, 3,645,917 (1972).
- S. P. Ribeiro, D. G. Santiago, and A. D. Vianna, Glycidyl azide polymer (GAP). I. syntheses and characterization, *Polimeros*, **22**(5), 407-413 (2012).
- S. P. Ribeiro, D. G. Santiago, and A. D. Vianna, Glycidyl azide polymer (GAP). II. reaction mechanism, *Polimeros*, **22**(5), 414-421 (2012).
- M. B. Frankel, L. R. Grant, and J. E. Flanagan, Historical development of glycidyl azide polymer, *J. Propul. Power*, **8**(3), 560-563 (1992).
- A. M. Kawamoto, J. I. S. Oliveria, L. C. Rezenda, T. Keicher, and H. Krause, Synthesis and characterization of energetic thermoplastic elastomers for propellants formulations, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, **1**(1), 35-42 (2009).
- B. Barbieri, G. Polacco, and R. Massini, Synthesis of energetic polyethers from halogenated precursors, *Macromol. Symp.*, **234**, 51-58 (2006).
- J. S. Kim, D. K. Kim, J. O. Kweon, J. M. Lee, S. T. Noh, and S. Y. Kim, Effects of annealing temperature on thermal properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(3), 305-313 (2013).
- H. S. Kim, J.-S. You, J. O. Kweon, J. S. Kim, T. S. Lee, S. T. Noh, Y. W. Jang, D. K. Kim, and S. K. Kweon, Phase behaviors of the GAP/PTMG polyurethanes chain extended with 3-azidopropane-1,2-diol, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(4), 377-384 (2010).
- M. J. Bohnlein and H. Krober, Technology of foamed propellants, *Propell. Explos. Pyrot.*, **34**(3), 239-244 (2009).
- X. G. Han, R. A. Shanks, and D. Pavel, The synthesis and thermal properties of polyepichlorohydrin side-chain liquid crystal polymers, *Eur. Polym. J.*, **41**(5), 984-991 (2005).
- M. S. Eroglu, B. Hazer, O. Guven, and B. M. Baysal, Preparation and thermal characterization of block copolymers by macroazobitriles having glycidyl azide and epichlorohydrin moieties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**(12), 2141-2147 (1996).
- T. S. Reddy, J. K. Nair, R. S. Satpute, G. M. Gore, and A. K. Sikder, Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs), *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2365-2368 (2010).
- S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, and S. Slomkowski, Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers, *Prog. Polym. Sci.*, **32**(2), 247-282 (2007).
- K. Al-Kaabi and A. J. Van Reenen, Synthesis of poly(methyl methacrylate-g-glycidyl azide) graft copolymers using N, N-dithiocarbamate-mediated initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**(1), 398-403 (2009).
- S. Carlotti, A. Labbe, V. Rejsek, S. Doutaz, M. Gervais, and A. Deffieux, Living/controlled anionic polymerization and copolymerization of epichlorohydrin with tetraoctylammonium bromide-Triisobutylaluminum initiating systems, *Macromolecules*, **41**(19), 7058-7062 (2008).
- S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, Activated monomer propagation in cationic polymerizations, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 203-220 (1986).
- R. E. Parker and N. S. Isaacs, Mechanisms of epoxide reactions, *Chem. Rev.*, **59**(4), 737-799 (1959).
- D. Guanaes, E. Bittencourt, M. N. Eberlin, and A. A. Sabino, Influence of polymerization conditions on the molecular weight and polydispersity of polyepichlorohydrin, *Eur. Polym. J.*, **43**(5), 2141-2148 (2007).
- B. Antelmann, M. H. Chisholm, S. S. Iyer, J. C. Huffman, D. Navarro-Llobet, M. Pagel, S. J. Simonsick, and W. Q. Zhong, Molecular design of single site catalyst precursors for the ring-opening polymerization of cyclic ethers and esters, *Macromolecules*, **34**(10), 3159-3175 (2001).
- R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, and A. Dworak, Cationic polymerization of glycidol - coexistence of the activated monomer and active chain-end mechanism, *Macromolecules*, **27**(2), 320-322 (1994).
- M. Bednarek, P. Kubisa, and S. Penczek, Coexistence of activated monomer and active chain end mechanisms in cationic copoly-

- merization of tetrahydrofuran with ethylene oxide, *Macromolecules*, **32**(16), 5257-5263 (1999).
27. M. S. Eroglu and O. Guven, Spectroscopic and thermal characterization of poly(glycidyl azide) converted from polyepichlorohydrin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**(9), 1361-1367 (1996).
28. M. Bednarek, T. Biedron, K. Kaluzynski, P. Kubisa, J. Pretula, and S. Penczek, Ring-opening polymerization processes involving activated monomer mechanism. cationic polymerization of cyclic ethers containing hydroxyl groups, *Macromol. Symp.*, **157**, 1-11 (2000).

Authors

- Jae-Myung Lee; M.S., Graduate student, Department of Material & Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea; houhoule@naver.com
- Yang-Ho Seol; M.S., Administrative Manager, Poongwon Chemical Co, Ltd, Polymer R&D center, Ansan 15420, Korea; yhs@poongwon.co.kr
- Jung-Ok Kwon; Ph.D, Director, Poongwon Chemical Co, Ltd, Polymer R&D Center, Ansan 15420, Korea; kjo@poongwon.co.kr
- Yong-Hyun Jin; Ph.D, Representation Director, J-Chem, Hanyang Business Incubator, Ansan 15588, Korea; jinyong@jchem
- Si-Tae Noh; Ph.D, Professor, Department of Material & Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea; stnoh@hanyang.ac.kr