

# 1-Butene Oxide, Cyclohexene Oxide와 이산화탄소를 이용한 삼원 공중합체 합성

이 윤 배  
순천향대학교 화학공학과  
(1994월 10월 24일 접수)

## Preparation of Terpolymers of 1-Butene Oxide, Cyclohexene Oxide, and Carbon Dioxide

Yoon Bae Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Soonchunhyang University, P. O. Box 97, Onyang, Chungnam, 337-745, Korea  
(Received October 24, 1994)

**요 약 :** 일련의 새로운 삼원 공중합체인 폴리알킬렌카보네이트가 1-butene oxide(1BO), cyclohexene oxide(CHO), 그리고 이산화탄소로부터 글루타린산의 아연 염을 촉매로 하여 합성되었다. 수평균 분자량은 대략 40,000~80,000 정도로 기존의 폴리알킬렌카보네이트와 비슷하였으나 수율은 비교적 낮았다. 여러 가지 조성의 삼원 공중합체의 유리 전이 온도는 각각 공중합체 1BO/CO<sub>2</sub> 와 CHO/CO<sub>2</sub> 의 사이에 물분율과 연관하여 분포되고 있음을 보여주었다.

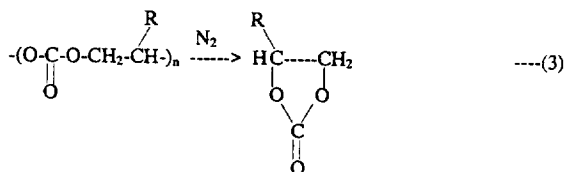
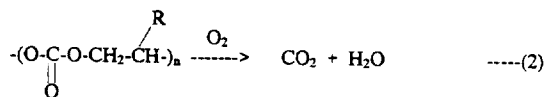
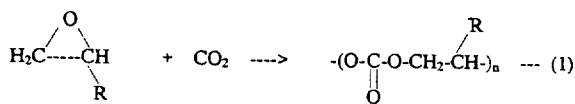
**Abstract :** A new type terpolymer, poly (alkylene carbonate) has prepared from 1-butene oxide(1BO), cyclohexene oxide(CHO), and carbon dioxide with poly(zinc glutarate) as catalyst. The number average molecular weights of the terpolymer were found to be 40,000~80,000 which are similar to those of the known poly(alkylene carbonate). Also glass transition temperatures( $T_g$ ) of the terpolymers with various mole ratio were related with the mole fraction and  $T_g$  of 1BO/CO<sub>2</sub> and HO/CO<sub>2</sub> copolymer by Fox equation.

**Keywords :** poly(alkylene carbonate), 1-butene oxide, cyclohexene oxide, carbon dioxide, zinc glutarate.

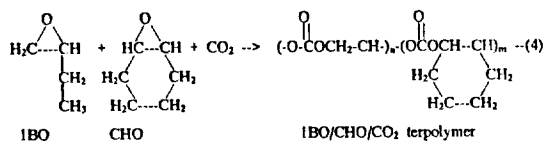
### 서 론

이노우에와 그 공동 연구자<sup>1</sup>에 의하여 에폭시드와 이산화탄소를 이용하여 새로운 지방족 폴리카보네이트의 가능성을 보고한 이래 여러 가지 폴리카보네이트가 보고되었다(식 1).<sup>2~10</sup> 그러나 이 공중합체는 그 구조적 특성(O-CO-O) 때문에 열에 비교적 약하다는 단점을 지니고 있어 그 실용적인 연구가 더 이상 진행되지 못하고 있었다. 그러나 최근 리우 환경 회의 이후 지구 온난화의 주범인 이산화탄소의 제거가 전 지구적인 아주

중요한 문제로 부각되었다. 이에 힘입어 이 고분자 물질의 단점인 열분해 용이성을 활용하여 새로운 소재로 개발하려는 연구가 진행되고 있다. 그것은 열에 의하여 쉽게, 그리고 완벽하게 분해되어 잔유물을 남기지 않는 특성을 활용하여 새로운 ceramic(metal) binder 또는 lost-foam-casting<sup>11</sup>에 활용하려는 것이다. 한 연구 결과<sup>12</sup>에 의하면 고온이며 산소 존재 하에서 이 공중합체는 식(2)와 같이 분해되며, 저온이며 질소 대기 하에서는 식(3)과 같이 분해되고 휘발성이 있는 유사 단량체인 고리형 카보네이트가 생성되고 있음을 보여주고 있다.



그러므로 다양한 물성을 가진 새로운 소재를 개발하기 위하여서는 여러 가지 에폭시드를 이용한 새로운 여러 가지 조성의 공중합체를 만들어 그 물리적 성질을 조사하는 것이 필요한 것이다. 이러한 연구의 일환으로 본 연구에서는 비교적 간단한 에폭시드인 1-butene oxide(1BO), cyclohexene oxide(CHO)와 이산화탄소와의 공중합체(식 4)를 합성하여 그 물리적 성질을 조사하려고 한다.



## 실 험

**시약 및 기구.** 본 실험에 사용된 시약으로 1BO, CHO, glutaric acid는 미국 Aldrich에서, 이산화탄소는 대성 가스에서, 그리고 나머지 시약은 국산 석산약품 제품을 사용하였다. 수분을 제거하기 위하여 1BO와 CHO는 calcium hydride를 이용하여 증류하였고 이산화탄소는 molecular sieve(4A)를 통과시켜 건조하였다. methylene chloride (MC) 역시 molecular sieve 상에서 건조된 것을 사용하였다. ZnO는 상품으로 얻어진 것을 그대로 사용하

였다. 반응은 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하여 수행하였으며 FT-IR은 Bio-Rad사의 Infra-Scan을 이용하여 기록하였다. GPC와 NMR은 ARCO Chemical사에 의뢰하여 측정하였다.

**촉매의 제조 :** 8.1g의 ZnO와 13.2g의 glutaric acid를 200mL의 toluene에 현탁시켜 130°C에서 4시간 환류시키면서 수분 제거 트랩을 이용하여 물을 제거하였다. 약 1.8mL의 물을 제거한 후 감압하에서 나머지 toluene을 제거하여 완전히 말리고 진공 건조기내에서 3~5일 정도 건조하여 증압에 사용하였다.

**고분자 중합반응 :** 30g(0.4mole)의 1BO와 41g(0.4mole)의 CHO, 그리고 10g의 촉매를 100mL의 MC에 섞어 500mL의 고압 반응기에 넣고 이산화탄소를 400psi 충전시킨 후 약 10분간 정도 저어 주어 이산화탄소가 용액 속에 녹아 들어가게 한다. 다시 이산화탄소를 400psi 정도로 충전한 후 80°C로 가열하여 10~16시간 반응시킨다. 이때 압력은 500~600psi 정도 유지된다. 반응이 완결되면 약 50psi 정도 압력이 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 반응물을 MC에 희석시켜 여과하거나 2N HCl 용액으로 씻고 수분을 제거한 후, 감압하에서 전체 용액을 50ml내로 줄여 과량의 methanol에 침전시켜 공중합체를 얻는다. 이렇게 하여 얻은 중합체는 IR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC 등으로 분석하였다.

**Table 1.** Terpolymerization of 1BO/CHO/CO<sub>2</sub>

조 성		수 율		T <sub>g</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Feed <sup>1</sup>	Actual <sup>2</sup>	전체 <sup>3</sup>	촉매비 <sup>4</sup>	°C	× 10 <sup>-3</sup>	× 10 <sup>-3</sup>	
0/00	0/100	26.1	6.5	125	61	500	8.3
10/90	6/94	24.2	6.0	119	51	601	11.8
20/80	10/90	21.5	5.4	113	71	691	9.7
50/50	38/62	22.7	5.7	72	82	480	5.7
80/20	69/31	22.9	5.7	39	56	403	6.6
90/10	83/17	28.1	7.0	24	67	379	5.7
100/0	100/0	14.7	3.9	16	39	349	8.0

<sup>1</sup> 원료의 조성(1BO/CHO).

<sup>2</sup> 고분자내에서의 조성Z(1BO/CHO).

<sup>3</sup> 촉매를 제거한 실제 수율(g).

<sup>4</sup> 촉매 1g당 수율 (g).

**대량제조 :** 5-gallon 고압 반응기를 이용하여 569g(7.9mole)의 IBO, 1987g(20.3mole)의 CHO, 340g의 poly(zinc glutarate)를 41의 MC에 섞어 90°C, 400psi에서 약 8시간 반응시켰다. 반응후 처리 결과 341g(90%의 전환율)의 공중합체를 얻었다.

### 결과 및 고찰

**촉매.** 초기에는 diethylzinc와 같은 유기아연 화합물이 촉매로 사용되었다. 이후 이노우에등은 aluminum porphyrin<sup>13~15</sup> 등을 사용하여 리빙 중합체 연구에 이용하고 있으며 카복시산의 아연화합물도 또한 가능성으로 제안되었다.<sup>10,16,17</sup> 본 연구에서는 이미 실용화 단계에서 사용되고 있는<sup>11</sup> poly(zinc glutarate)를 촉매로 사용하였다. 촉매의 구조를 확인하기 위하여 FTIR를 이용하여 분석하였다. 1550cm<sup>-1</sup>에 있는 흡수 피이크로 미루어 자유 카복실기나 고리형 구조보다는 Bronk와 그 공동연구자<sup>10</sup>가 제안한 Fig. 1와 같은 고분자형의 구조를 가지고 있는 것으로 추측 된다.

IBO와 CHO와 탄산가스의 삼원 공중합체 반응의 결과는 Table 1에 요약되어 있다. 촉매에 대한 수율을 비교하여 보면 기존의 간단한 공중합체인 propylene oxide(PO)/CO<sub>2</sub>(15g/cat.)<sup>11</sup>보다 낮은 값을 보여 주고 있다. 분자량은 30,000에서 70,000정도의 분포를 보여 주고 있어 기존의 PO/CO<sub>2</sub>(57,000)와 큰 차이를 보이지는 않는다. 이는 다른 반응 조건에 영향을 받는 것으로 생각 된다. IR의 분석 결과 1750와 1250cm<sup>-1</sup>에서 강력한 흡수가 있으며 1100cm<sup>-1</sup>의 흡수가 상대적으로 작은 것으로 보아 대부분이 에폭시드와 이산화탄소사이 에 교대 공중합체로 이루어져 있음을 보여 주고 있다. <sup>13</sup>C-NMR스펙트럼을 분석한 결과 60-80ppm 근방에 산소 원자에 인접한 methylene과 methine의 간단한 큰 흡수 피이크들이 관찰되었다. 이로 미루어 이 삼원 공중합체는 두개의 공중합체, IBO/CO<sub>2</sub>와 CHO/CO<sub>2</sub>의 여러개의 멀티블럭공중합체

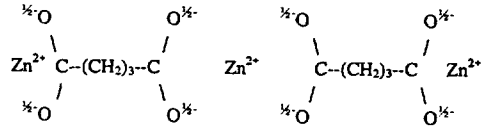


Fig. 1. Possible structure of poly(zinc glutarate).

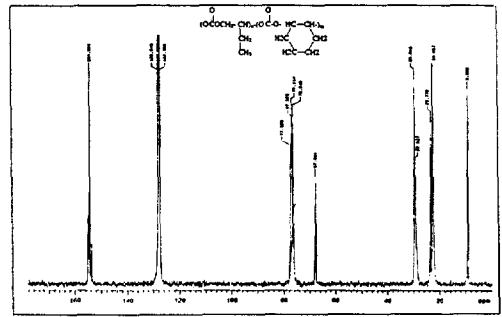


Fig. 2. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of 1BO/CHO/CO<sub>2</sub> terpolymer (solvent; benzene-d<sub>6</sub>).

로 이루어져 있다고 생각 된다. 분자내의 두 에폭시드의 조성의 계산은 <sup>13</sup>C-NMR상의 피이크의 적분비를 이용하여 계산하였다. 삼원 공중합체의 <sup>13</sup>C-NMR에는 60-80ppm 근방에 두개의 큰 피이크를 보여 주고 있다. 68.0ppm의 피이크는 IBO의 methylene(-CH<sub>2</sub>-)에서 연유된 것이며 77-78ppm 근방의 피이크는 IBO의 methine(-CH-)과 와 CHO의 두개의 methine(-CH-)에서 연유 것으로 생각하여 계산하였다.

처음에 넣어준 비보다 고분자내의 CHO의 조성이 높은 것으로 보아 CHO의 반응성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 다른 실험<sup>18,20</sup> 결과와 비교하면 반응성은 다음과 같은 경향성을 갖는다고 생각된다.



이는 입체 장애 효과와 반대되는 결과로써 입체 장애보다는 다른 요인이 더 중요한 역할을 하고 있다고 생각된다. 그것은 알킬기의 전자 공여 성질에 에폭시드의 산소 원자의 전기음성도를 증가시켜 촉매의 아연 원자와 쉽게 배위할 수 있음에 기인하는

것으로 생각된다.

여러 가지 물리적인 성질을 조사하기 위하여 조성 중 하나(30/70)를 골라 다량 제조하기 위한 대량제조를 시도하였다. 이렇게 만들어진 공중합체 유리전이 온도는 96.5°C이었고 분자량  $\bar{M}_n=66,000$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=10.7$ ) 정도 되었다. 이렇게 다분산성이 크게 나타난 것은 반응메카니즘상 이산화탄소와 고분자 끝의 알콕사이드와의 결합이 용이치 않아 사슬 중지 반응이 일어나는 것에 기인하는 것으로 추측된다. 이를 사출 성형하여 기계적 성질을 측정 한 결과는 Table 2와 같다. 이 중합체의 성질은 이미 lost-foam casting에 사용 가능성을 가지고 개발하고 있는 PO/CHO/CO<sub>2</sub>(30/70)와 비교적 유사한 성질을 가지고 있어 이의 대체 용품으로 가능성도 제시되었다.

유리 전이 온도를 다른 기존의 폴리알킬렌카보네이트와 비교하여 보면 cyclopentane이나 cyclohexane과 같이 비교적 딱딱한 고리형 구조가 내재한 경우 높은 유리 전이 온도를 보여 주고 있으며 1BO와 같이 긴 알킬 사슬을 가진 경우 간단한 경우보다 낮은 온도를 보여 준다.

또한 여러 가지 다른 조성에 대한 유리 전이 온도를 측정 한 결과와 Fox식<sup>19</sup>에 의하여 계산된 값

**Table 2.** Mechanical Properties of 1BO/CO<sub>2</sub> Terpolymer

Properties	1BO/CHO	PO/CHO
Flex Modulus, psi	489,000	511,000
Flex Strength, psi	14,200	14,700
Strain @ Break, %	3.8	5.0
Relative Tensile Modulus, psi	295,000	285,000
Tensile Strength @ Yield, psi	7,580	8,230
Elongation @ Yield, %	3.3	3.1
Izod Impact, in-lb	0.38	0.35
Gardener Impact, in-lb	2-5	1.48
Dynatup Impact, in-lb	10	10-30
DTUL, °F, 66 psi	167	190
264 psi	154	174

을 Table 4에 표시하였다. 계산(1)은 Fox식(식 4)를 그대로 사용한 결과이나 실험값과 차이가 많이나 이를 약간 변형하여 (식 5)과 같이 물분율을 이용하여 계산한 것이 계산(2)이다.

이 값은 실험치와 비교적 잘 일치함을 보여 주었다.

$$1/T_g = F_1/T_{g1} + F_2/T_{g2} \dots (4)$$

여기에서 T<sub>g</sub>; copolymer T<sub>g</sub>(K)

T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>; 각 성분으로 이루어진

homopolymer의 T<sub>g</sub>

F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>; 무게 분율

변형된 Fox식은

$$1/T_g = n_1/T_{g1} + n_2/T_{g2} \dots (5)$$

여기에서 T<sub>g</sub>; copolymer T<sub>g</sub>(K)

T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>; 각 성분으로 이루어진

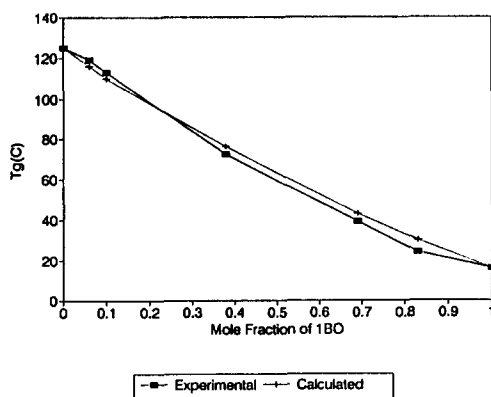
homopolymer의 T<sub>g</sub>

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>; 몰분율

이를 그래프로 표시한 것이 Fig. 3이다.

**Table 3.** Calculation of Glass Transition Temperature

Mole Fraction	Weight Fraction	Experimental	Calc.1	Calc.2
1BO	1BO			
0.00	0.00	125	125	125
0.06	0.03	119	118	116
0.10	0.05	113	113	110
0.22	0.19	97	99	95
0.38	0.22	72	81	76
0.69	0.50	39	46	42
0.83	0.69	24	33	30
1.00	1.00	16	16	16



**Fig. 3.** Glass transition temperature of 1BO/CHO/CO<sub>2</sub>.

## 결 론

(1). 1BO, CHO, 그리고 CO<sub>2</sub>를 이용한 멀티블럭형 삼원공중합체가 합성되었다. 분자량은 기존 PO/CO<sub>2</sub>와 유사하며 이중 한 조성의 물리적, 기계적 성질은 기존의 PO/CHO/CO<sub>2</sub>와 비슷하다.

(2). 여러가지 다른 조성을 가진 삼원공중합체의 유리 전이 온도는 두가지 공중합체의 중간에 몰분율과 관련하여 분포되고 있으며 그 관계는 변형된 Fox식과 비교적 일치하고 있다.

$$1/T_g = n_1/T_{g1} + n_2/T_{g2}$$

**감사의 글** : 실험을 위하여 시간을 할애한 공성식, 조광민, 심재정, 황덕근 제군의 노고에 감사드립니다. 또한 본연구는 한국과학재단의 연구비 지원(KOSEF 911-0307-012-2)에 의하여 이루어 졌습니다. 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci.; Part C. Polym. Lett.*, **7**, 287(1969).
2. S. Inoue and H. Koinuma, *Makromol. Chem.*, **130**, 210(1969).
3. U.S. Patent 3,706,713(December 19, 1972) to Shell.
4. U.S. Patent 3,953,363(April 27, 1976) to Nippon Oil Seal Industry.
5. Y. Yoshida, A. Nishiyama, and S. Inoue, *Polymer J.*, **14**, 327(1982).
6. W. Kuran and P. Gorecki, *Makromol. Chem.*, **184**, 907(1983).
7. T. Gawaguchi, M. Nakano, K. Juni, S. Inoue, and Y. Yoshida, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**(4), 1400(1983).
8. Y. Yoshida, S. Ishi, A. Kawato, T. Yamashida, M. Yano, and S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2913(1988).
9. W. Djumler and H. Kisch, *Chem. Ber.*, **123**, 277(1990).
10. J.M. Bronk and J.S. Riffle, *Polym.*, **35**, 815(1994).
11. Y. B. Lee and M. J. Cannarsa, ARCO Chemical Co. Internal Report, 1989.
12. Chem Systems, Process Evaluation/Research Planning, "Poly(alkylene carbonate)", 87-T-2, (1987).
13. Y. B. Lee, *J. of Soonchunghyang Univ.*, **16**, 999(1993).
14. S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **143**, 97(1971).
15. T. Aida and S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1304(1983).
16. T. Aida, M. Ishihara, and S. Inoue, *Macromolecules*, **19**, 8(1986).
17. Y. hino, Y. Yoshida, and S. Inoue, *Polymer J.*, **16**, 159(1984).
18. L. Chen, H. Chen, and J. Lin, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A24**, 253(1987).
19. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123(1956).
20. S. Inoue, K. Matsumoto, and Y. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **181**, 2287(1980).