

규칙적으로 배열된 새로운 지방족 에스테르계 디올의 합성과 중합

이 수 홍·한 양 규†·김 응 렬·임 승 순*

한양대학교 화학과, *한양대학교 섬유공학과

(1997년 7월 25일 접수)

Synthesis and Polymerization of New Sequentially Ordered Aliphatic Ester Diol

Soo-Hong Lee, Yang-Kyoo Han[†], Eng Ryul Kim, and Seung Soon Im*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 25, 1997)

요약: 촉매인 stannous octoate 존재 하에서 glycolide 또는 lactide를 개시제인 ethylene glycol (EG), 1,4-butanediol (BD), 1,6-hexanediol (HD)로 개환반응시켜 6가지 종류의 새로운 지방족 에스테르계 diol을 합성하였다. 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol은 용매 내에서 linear form의 형태 이성질체 구조와 ring form의 형태 이성질체 구조가 공존함을 발견하였다. Ring/linear 구조를 갖는 diol의 농도비는 사용된 개시제의 사슬의 길이가 증가함에 따라 0/100 (EG), 25/75 (BD), 49/51 (HD) 비율로 증가하는 경향을 관찰하였다. 합성된 diol들을 기존의 지방족 dicarboxylic acid 또는 dicarboxylic dichloride와 중합시켜, 분자 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 중합체의 고유 점도 (η_{inh})는 0.1~0.4 dL/g이었다. 중합체의 열적 거동을 DSC로 분석한 결과, T_g 는 -35~10 °C 사이 값을 보였다. 또한, TGA로부터 중합체들의 열적 안정성을 조사한 결과, 10% 무게 손실의 온도는 약 270~345 °C 사이의 값을 보였고, 550 °C에서의 char 수율은 5~10%로 나타났다. 중합체들의 열적 성질을 비교한 결과 사용된 diol 단량체 내에 도입된 메틸렌기의 사슬 길이가 증가할수록 (EG→BD→HD) T_g 는 감소하는 반면, 열적 안정성이 증가하는 경향을 보였다.

ABSTRACT: Six kinds of new aliphatic ester diols were synthesized by the ring opening reaction of glycolide (or lactide) with aliphatic diols such as ethylene glycol (EG), 1,4-butanediol (BD) and 1,6-hexanediol (HD), as initiators, in the presence of stannous octoate catalyst. It was found that the prepared aliphatic ester diols coexisted on two conformational isomers of linear and ring forms in a solvent. The ratio of the concentration of ring form to linear one in the diol compounds increased in order of 0/100 (EG), 25/75 (BD), and 49/51 (HD) as the length of the methylene linkage of the diol used as an initiator increased. The diols were polymerized with conventional aliphatic dicarboxylic acids, such as succinic acid, adipic acid and suberic acid, or the corresponding acid chlorides to produce new sequentially ordered aliphatic polyesters. The resulting polymers had inherent viscosity in the range of 0.1-0.4 dL/g in chloroform at 25 °C. According to the results of DSC, their glass transition temperatures (T_g) ranged from -35 to 10 °C. From TGA thermograms, the sequentially ordered aliphatic polyesters were observed to show relatively good thermal stability. The temperature of 10% weight loss was in the range of 270~345 °C and all the polymers showed char yields of 5~10% at 550 °C under a nitrogen atmosphere. The higher the length of the methylene linkage incorporated into the diol increased, the lower the T_g decreased and the better the thermal stability showed.

Keywords: aliphatic ester diol, conformational isomers, sequentially ordered polyesters, melt polymerization.

서 론

환경 오염이 사회 문제로 대두됨에 따라 최근 분해성 고분자에 대한 관심이 높아지면서 여러 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 분해성 고분자는 생·광 분해성 고분자와 생체 분해성 고분자로 나눌 수 있다. 생·광 분해성 고분자는 일회용 포장재로 주로 사용되는 기존의 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌 등의 플라스틱에 전분과 같은 천연물이나¹ 광분해를 촉진시키는 금속계 광개시제를² 블렌드시켜 제조한다. 그러나, 이들 재료는 완전히 분해되지 못하며, 분해성을 증가시키면 분해성 고분자의 기계적 물성이 감소되는 단점이 있다.

한편, 손상된 생체의 치유를 돕는데 이용되는 생체 분해성 고분자는 생체내에서 사용되므로 생체 적합성, 저독성, 완전 흡수성, 적절한 강도, 가공성과 멸균성 등 여러 가지 다양한 조건이 요구된다.³ 이러한 요구조건에 비교적 잘 부합되는 고분자로서는 polyglycolide (PG) 또는 polylactide (PL)들이 주로 이용되며, 중합방법으로는 glycolic acid (혹은 lactic acid)의 축합반응 또는 금속 촉매하에서 glycolide (혹은 lactide)의 개환중합 반응이 잘 알려져 있다. 특히, 이들중 개환중합 반응이 고분자량의 중합체 제조에 유리하며,⁴ 금속중합 촉매로는 FDA에 승인을 받은 stannous octoate (Sn-oct)가 주로 사용된다.⁵ 따라서 개환중합에 의해 얻어진 PG, PL의 호모중합체 또는 PG/PL 공중합체와 같은 생체분해성 고분자들은 수술용 봉합사,⁶ 골절접합재 (bond-plate),⁷ 또는 약물전달용 매트릭스 수지로서⁸ 각각 이용되고 있다. 이들 재료들의 분해특성 및 기계적 물성은 중합체의 분자량 및 공중합체의 구조와 조성비에 의존한다. 즉 PG, PL 등의 지방족 폴리에스테르의 분해는 주로 가수 분해에 의해 진행되며,⁹ 비결정성 영역에서 먼저 에스터기의 분해가 시작된 다음 결정성 영역으로 진행된다고 알려져 있다.¹⁰ 이외에 분해 특성을 좌우하는 것은 화학 구조, 결정화도, 유리전이온도, 사슬의 유연성, 분자량 분포, 분자량 등의 중합체의 구조와 종류에 관련된 것과 온도, pH, 방사선 조사 등¹¹ 외부적 조건에 의한 것으로 나눌 수 있다. 특히 이들 인자들 중 화학구조와 분자량은 지방족 폴리에스테르의 분해성질에 제일 큰 영향을 준다

고 알려져 있다.^{12,13} 그러나, 이들 고분자는 친수성그룹이 없어 생체 조직과의 친화력 또는 생체 분해도가 떨어지는 단점이 있다. 이외에 이들 재료를 생체내에 사용할 때 물성이 저하되는 근본적인 문제점을 가지고 있다.¹⁴ 따라서 재료의 친수성을 증가시키기 위하여 poly(ethylene oxide) 등과 같은 친수성 고분자와 블렌드시켜 사용한다.^{15,16} 한편, 재료의 물성을 증가시키기 위해서 용융방사 혹은 용액방사와 같은 가공방법의 전환을 통해 높은 결정화도와 배향도를 갖는 재료를 얻어내고 있으며,¹⁷ 또한 pentaerythritol을 개시제로 높은 분자량을 갖는 star형 고분자를 제조하여 저온가공의 특성을 갖도록 유도하고 있다.¹⁸ 이런 방법은 중합체 구조 자체를 변환시키는 방법이다.

그러나, 지금까지 개발된 수술용 봉합사 및 골절접합재 재료들을 분자 구조적 측면으로 볼 때, glycolide (GL), lactide (LT), amide 또는 ortho-ester 등의 여러 가지 단량체들의 구조가 무질서하게 배열된 random copolymer들이 대부분이며 이들 중합체의 구조와 물성간의 상관관계가 정확하게 밝혀지지 않았다. 따라서, 기존의 단량체들의 구조가 중합체 내에 규칙적으로 배열된 새로운 구조의 지방족 폴리에스테르들을 합성하고, 이들 중합체의 열적 거동, 분해 특성 및 물성에 미치는 분자 구조의 영향을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 EG, BD, HD의 양말단에 GL과 LT의 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 diol을 합성하였다. 이러한 diol을 succinic acid (SA), adipic acid (AA), suberic acid (SBA)와 용융중합 혹은 succinyl chloride (SC), adipoyl chloride (AC)와 용액 중합을 통해 중합체 내에 GL과 LT의 구조가 일정하게 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르를 합성하였다. 또한, 이들 중합체들의 열적 성질을 조사하였다.

실 험

시약. 개시제로 사용된 EG (99.8%), BD (99%), HD (99%)은 Aldrich사의 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. GL과 LT도 IR 및 ¹H-NMR을 통해 구조 확인 후 그대로 사용하였다. SA, AA, SBA는 acetone으로 재결정하여 사용하였으며, SC는 사용전

에 분별 증류하여 즉시 사용하였다. AC (99%)는 Aldrich사의 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 촉매로 사용되는 Sn-oct (95%)는 Sigma사의 시약을, antimony oxide (Sb_2O_3)는 99% Aldrich 시약을 정제없이 사용하였다. 반응시 용매로 사용된 tetrahydrofuran (THF)은 sodium과 benzophenone 존재하에서 증류하여 사용하였으며, pyridine은 CaH_2 로 용매내에 존재하는 수분을 제거한 후 증류하여 사용하였다. 이 밖에 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

분석. FT-IR은 Brucker사 IFS 48 spectrophotometer을 이용하여 고체 시료는 KBr pellet, 액체 또는 점성있는 물질은 NaCl plate를 사용하여 측정하였다. FT-NMR (Gemini Varian-300)을 사용하여, 합성한 새로운 지방족 에스테르 diol 및 중합체의 구조를 분석하였다. 용매로는 중수소화 클로로포름 ($CDCl_3$)을 사용하였다. GC (도남 system DS-6200)는 10% Carbowax-20M/chromosorb W, capillary column을 사용하여 합성된 새로운 diol이 단일 물질임을 확인하였다. 중합체의 고유점도는 Cannon-Fenske형 점도계를 사용하여 25 °C에서 클로로포름 용액에서 측정하였다. 합성된 중합체의 열적 성질은 Polymer Laboratories 사의 DL-DSC (승온속도 10 °C/min) 및 TGA 1000 Plus (승온속도 20 °C/min)를 사용하여 질소 분위기하에서 측정하였다.

새로운 지방족 에스테르계 Diol의 합성.

용융반응: BD 1.75 g (0.0194 mol), GL 4.51 g (0.0389 mol)을 100 mL 2구 둥근 플라스크에 넣은 후 Sn-oct 0.031 g (0.078 mmol)를 첨가한 다음 플라스크를 100 °C로 예열된 실리콘 기름 중탕에 넣고 질소 분위기하에서 교반하면서 5시간 반응시켰다. 반응 후 클로로포름을 반응물에 넣고 교반하여 녹인 다음 용해되지 않은 흰색 침전물을 여과하여 제거하였다. 여과된 클로로포름 용액에 약 2g의 무수 황산 마그네슘을 첨가하여 20분 동안 교반하여 용액 내에 남아있는 수분을 제거하였다. 이것을 회전식 증발기로 클로로포름 용매를 제거한 후 30 °C의 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 새로운 지방족 에스테르계 BD/GL diol (BGD)을 합성하였다.

개시제로서 EG와 HD를 사용한 경우에 있어서도

위와 동일한 조건으로 반응시켜 새로운 diol들로서 EG/GL diol (EGD)와 HD/GL diol (HGD)를 제조하였다. 한편, LT와 BD (또는 EG, HD)에 의한 새로운 지방족 에스테르계 BD/LT diol의 합성 조건은 반응 온도가 140 °C일 뿐 그 밖의 반응 조건은 GL의 조건과 동일하였다.

용액반응. BD 4.08 g (0.045 mol)와 정제된 THF 60 mL를 250 mL 3구 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹였다. 이 용액에 GL 11.05 g (0.095 mol), Sn-oct 0.077 g (0.19 mmol)이 들어 있는 THF 50 mL를 적하 깔대기를 통하여 가한 다음, 98시간 동안 환류, 교반하면서 반응시켰다. 반응이 종료된 반응물을 여과한 다음 약 2g 무수 황산 마그네슘을 넣고 20분 동안 교반하여 소량의 수분을 제거하였다. 여과된 THF 용액을 회전식 증발기로 용매를 제거한 다음 얻은 점성 액체를 30 °C의 진공 오븐에서 완전히 건조하여 새로운 지방족 BD/GL diol을 합성하였다.

또한 EG 또는 HD의 GL과의 반응도 위와 동일한 방법으로 진행하였다.

EG/GL Diol: IR (NaCl Plate) 1100 (C-O), 1180 (O=C-O), 1427 (H-C-H), 1753 (C=O), 2959 (alC-H), 3423 cm^{-1} (O-H); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 3.83 (2H, s, (OH)), 4.30 (4H, s, $(CH_2)OCO$), 4.30 (4H, s, $OCO(CH_2)OH$), 4.75 (4H, s, $OCO(CH_2)OCO$).

EG/LT Diol: IR (NaCl Plate) 1131 (C-O), 1192 (O=C-O), 1454 (H-C-H), 1750 (C=O), 2990 (alC-H), 3480 cm^{-1} (O-H); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.35-1.60 (12H, m, $(CH_3)_2$), 3.42 (2H, s, (OH)), 4.25 (2H, q, (CH)), 4.33 (4H, s, (CH_2)), 5.15 (2H, q, (CH)).

BD/GL Diol: IR (NaCl Plate) 1105 (C-O), 1197 (O=C-O), 1429 (H-C-H), 1747 (C=O), 2960 (alC-H), 3469 cm^{-1} (O-H); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.73 (4H, s, (CH_2)), 2.78 (2H, t, (OH)), 4.22 (4H, s, (CH_2)), 4.29 (4H, d, (CH_2)), 4.72 (2Ha', s, (CH_2)), 4.83 (2Ha', s, (CH_2)).

BD/LT Diol: IR (NaCl Plate) 1130 (C-O), 1196 (O=C-O), 1453 (H-C-H), 1745 (C=O), 2987 (alC-H), 3475 cm^{-1} (O-H); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ

1.35-1.60 (12H, m, (CH₃)₂), 1.70 (4H, t, (CH₂)), 3.55 (2H, s, (OH)), 4.15 (4H, t, (CH₂)), 4.35 (2H, q, (CH)), 5.15 (2H, q, (CH)).

HD/GL Diol: IR (NaCl Plate) 1100 (C-O), 1179 (O=C-O), 1426 (H-C-H), 1750 (C=O), 2940 (alC-H), 3468 cm⁻¹ (O-H); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.39 (4H, t, (CH₂)), 1.68 (4H, t, (CH₂)), 2.63 (2H, t, (OH)), 4.21 (4H, t, (CH₂)), 4.31 (4H, d, (CH₂)), 4.72 (2Ha, s, (CH₂)), 4.85 (2Ha', s, (CH₂)); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 25 ((CH₂)₂CH₂), 28 (CH₂(CH₂)), 60 ((CH₂)OCO), 61 (OCO(CH₂)OH), 65 (OCO(CH₂)OCO), 167 (HO(COO)) 174 (CH₂(OCO)CH₂).

HD/LT Diol: IR (NaCl Plate) 1131 (C-O), 1205 (O=C-O), 1455 (H-C-H), 1743 (C=O), 2939 (alC-H), 3466 cm⁻¹ (O-H); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.35-1.50 (12H, m, (CH₃)₂), 1.59 (4H, t, (CH₂)), 1.65 (2H, t, (CH₂)), 3.05 (2H, s, (OH)), 4.15 (4H, t, (CH₂)), 4.35(2H, q, (CH)), 5.15 (2H, q, (CH)).

새로운 지방족 폴리에스테르의 합성.

용액중합: 유리 앰플 10 mL에 합성한 BD/GL diol 을 0.86 g (2.76 mmol), AA 0.42 g (2.76 mmol), 촉매로서 Sb₂O₃ 2.4 mg (0.0081 mmol)을 넣었다. 170 °C로 예열된 실리콘 기름 중탕에 앰플을 완전히 담그고 고체 시료가 녹은 것을 확인한 후, 진공 펌프로 단계적 감압 (200 torr, 6시간→120 torr, 6시간→60 torr, 6시간→7 torr, 6시간→0.2 torr, 12시간→0.1 torr, 12시간) 하에서 교반하면서 48시간 동안 중합반응을 시켰다. 중합 후 갈색으로 얻어진 중합체에 반응하지 않고 남아 있는 단량체는 메탄올 (5 mL×5회 이상)로 세척하여 제거하였다. 여기에 클로로포름을 첨가하여 중합체를 완전히 녹인 후 여과한 다음, 중합용액을 15 mL 정도로 농축한 뒤 150 mL의 메탄올로 중합체를 침전시켰다. 얻어진 중합체를 메탄올 (5 mL×5회 이상)로 세척한 뒤 50 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 완전히 건조하여 새로운 지방족 폴리에스테르를 얻었다. EG/GL diol 및 HD/GL diol과 AA의 중합반응도 위와 동일한 방법으로 중합시켜 새로운 지방족 폴리에스테르 중합체를 얻었다. 한편, SA와 SBA의 경우도 위와 동일한 방법

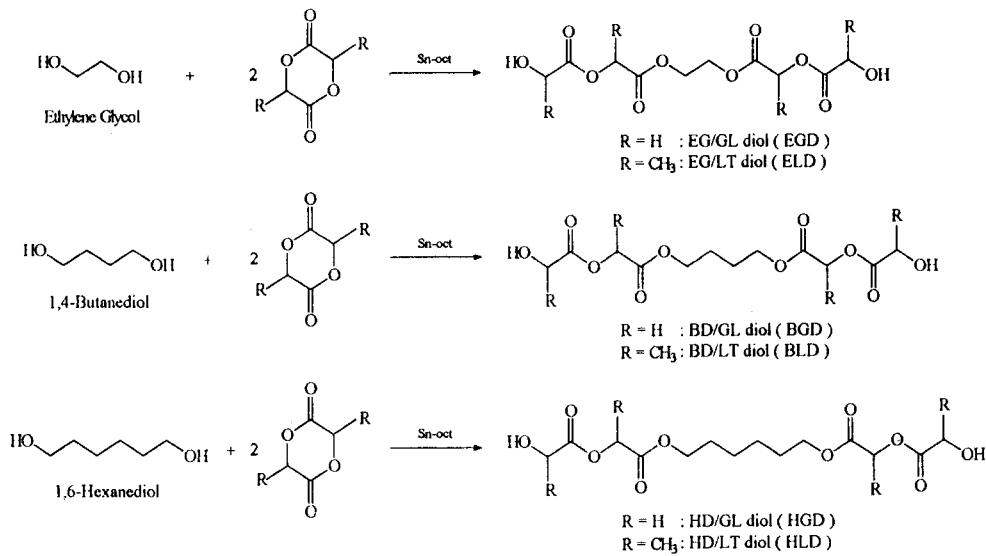
으로 중합반응을 수행하였다.

또한 각각에 대해 반응시간을 달리하여 중합하였고, 고유 점성도가 비교적 높은 HD/GL diol과 AA로 합성된 중합체를 선택한 후 촉매인 Sb₂O₃의 양을 변화시키면서 중합하여 중합 최적 조건을 조사하였다.

용액중합: BD/GL 0.88 g (2.74 mmol)와 정제된 무수 피리딘 70 mL를 100 mL 3구 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 교반하여 완전히 녹인 후, AC 0.40 mL (2.73 mmol)를 첨가하였다. 이 용액을 80 °C로 예열된 실리콘 기름 중탕에서 교반하면서 24시간 동안 중합반응을 시켰다. 중합 후 용액을 여과하고 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 methylene chloride (MC) 70 mL를 첨가하여 중합체를 녹였다. 이 용액에 물을 넣고 세척 (70 mL×3회)하여 반응하지 않은 AC를 제거하였다. 분리된 MC층에 남아 있는 소량의 수분을 MgSO₄로 제거하였다. 이후 중합용액을 15 mL 정도로 농축시켜 150 mL의 에틸에테르로 중합체를 침전시켰다. 얻어진 중합체를 에틸에테르 (5 mL×5회 이상)로 세척한 뒤 50 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 완전히 건조하여 새로운 지방족 폴리에스테르를 얻었다. EG/GL diol과 HD/GL diol에 대해서도 위와 동일한 방법으로 AC와 중합시켜 중합체를 얻었다. 한편, SC의 경우도 위와 동일한 방법으로 중합반응을 수행하였다.

결과 및 고찰

새로운 지방족 에스테르계 Diol의 합성. 분자 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르를 합성하기 위하여 단량체인 GL 또는 LT를 개시체인 EG, BD, HD와 개환반응에 의해 개시체의 양말단에 GL과 LT가 도입된 6종류의 새로운 지방족 에스테르계 diol을 합성하였다 (Scheme 1). Fig. 1(a)은 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol중 하나인 GL과 개시체인 EG로부터 합성된 EG/GL diol의 IR 스펙트럼이다. GL의 에스테르기에서 나타나는 1767 cm⁻¹ 부근의 강한 흡수띠가 반응 후 1751 cm⁻¹로 이동하였으며, GL에서는 볼 수 없었던 OH기가 3480 cm⁻¹에서 폭넓게 나타났다. 이것은 고리형 GL의 에스테르기가 개시체로 사용된 EG의 OH기에 의해 개환되어 선형의 EG/GL diol로 전환되었다는 것을 의미한다.



Scheme 1. Synthesis of sequentially ordered aliphatic ester diols.

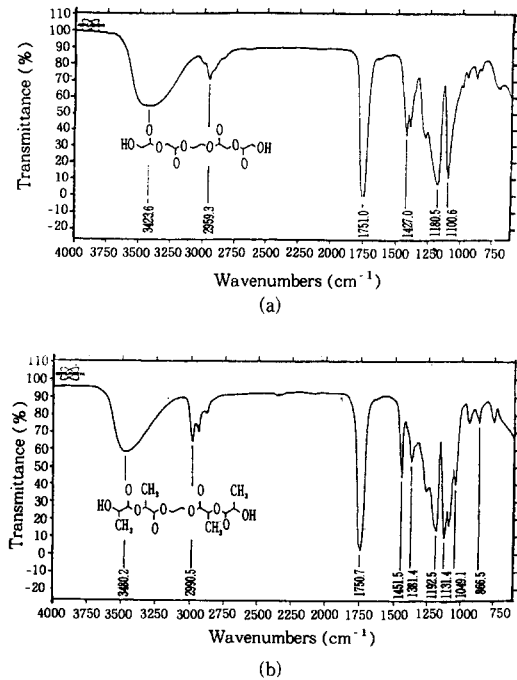


Figure 1. IR spectra of EG/GL diol and EG/LT diol.

다. 이외에 BD/GL diol 및 HD/GL diol의 경우도 EG/GL diol과 같은 경향을 보였다.

한편, GL대신 LT를 사용한 경우, LT 단량체에서

나타나는 고리형 에스테르의 특성 피크인 1770 cm^{-1} 가 개시제인 EG, BD, HD에 의해 개환되어 1750 cm^{-1} (Fig. 1(b)), $1745, 1743 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 2는 GL을 개시체로서 사용한 EG, BD, HD로 개환시켜 얻은 3가지의 새로운 지방족 에스테르계 diol들의 NMR 스펙트럼이다. 단량체인 GL에서의 에스테르 사이의 메틸렌 피크($-\text{CH}_2-$)가 5.0 ppm에서 나타나지만, EG/GL diol (Fig. 2(a))에서는 4.70 ppm (a)에서 보인다. 이런 사실은 고리형의 GL이 개환되었음을 뒷받침한다.

한편, EG/GL diol (A), BD/GL diol (B), HD/GL diol (C)의 NMR 스펙트럼을 비교할 때, 합성된 새로운 지방족 에스테르계 BD/GL 및 HD/GL diol들 내의 에스테르기 사이의 메틸렌 수소는 EG/GL diol의 것과는 달리 4.70 ppm (Ha)과 4.85 ppm (Ha')으로 분리되어 나타났다. 이런 사실은 BD/GL diol과 HD/GL diol 내에 존재하는 메틸렌기의 수소가 서로 다른 환경에 놓여 있는 것을 의미한다. 즉, 개시제로 사용된 diol의 사슬이 EG, BD, HD 순으로 길어질수록 Ha' 수소의 피크가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 합성된 diol에 도입된 메틸렌기의 사슬이 길어짐에 따라 메틸렌기가 결합된 탄소-탄소 단일 결합의 회전이 자유로워진다. 따라서 에스테르

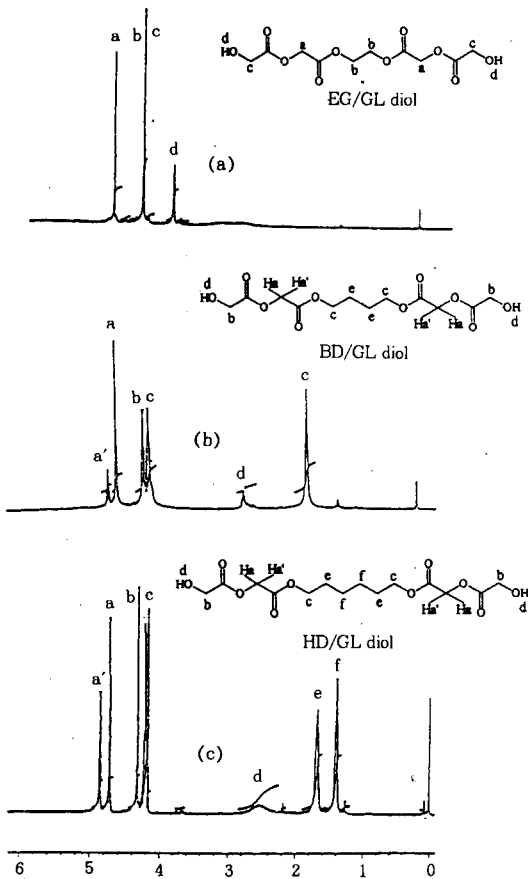


Figure 2. ¹H-NMR spectra of EG/GL(a), BD/GL(b) and HD/GL(c) diol.

기 사이의 메틸렌기 수소가 Scheme 3에서 제시된 linear form (Ha)과 ring form (Ha')으로 용매속에서 공존하여 NMR 스펙트럼에서 분리되어 나타난다고 생각된다.

이에 대한 근거로 일반적인 알코올은 D₂O를 첨가하면 -OH의 수소가 D로 완전히 치환되지 않으나, BD/GL diol (Fig. 3(a))의 NMR 용매에 D₂O를 첨가하였을 때, Scheme 2에 제시한 -OH기(H_d)의 수소가 완전히 deuterium으로 치환되어 2.7 ppm의 피크가 사라짐을 볼 수 있다 (Fig. 3(b)). 또한 -OH기 옆에 있는 메틸렌기의 수소(H_b, Fig. 3(a))가 -OH기에 의해 coupling될 때 나타나는 doublet 피크(4.35 ppm)가 singlet 피크(Fig. 3(a))로 바뀐다는 사실은 Scheme 2의 6-membered ring form이 존재함

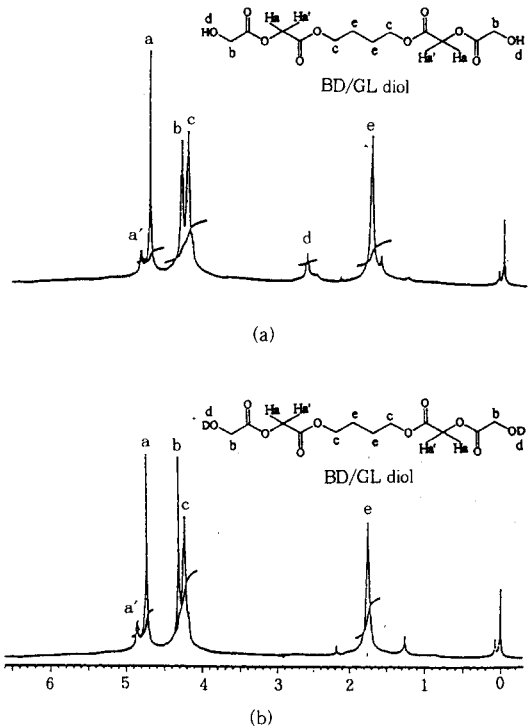
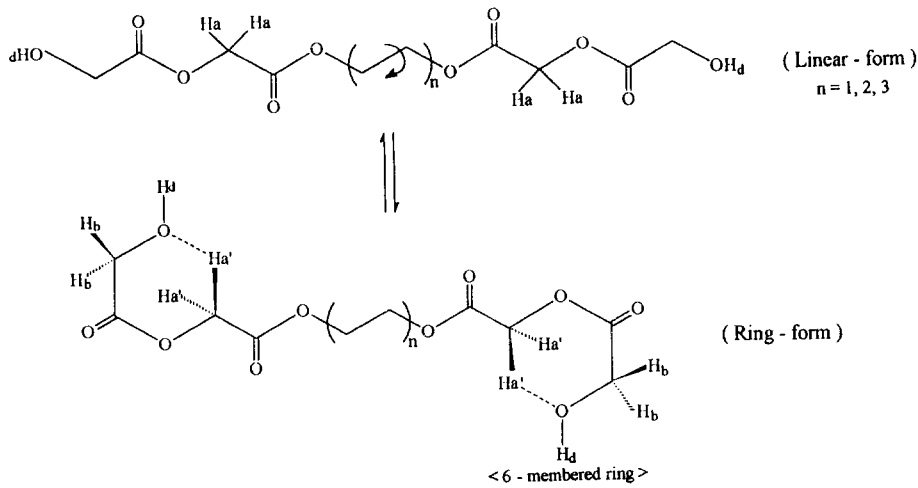


Figure 3. ¹H-NMR spectra of BD/GL diol in CDCl₃(a) or D₂O(b) solvents.

을 뒷받침한다.

이런 현상은 HD/GL diol의 ¹³C-NMR에서 EG/GL diol에서는 볼 수 없는 ring form일 때 존재하는 에스테르기의 탄소 피크 (Fig. 6(a)의 6번 탄소)가 167 ppm 부근에서 나타나는 사실로도 확인된다. 또한 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol들의 기체크로마토그래피 결과로부터 단일 물질임을 확인할 수 있었다.

이러한 사실들을 종합해 볼 때, 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol들은 용매속에서 linear form의 일부가 보다 안정한 ring form으로 전환된다고 결론지을 수 있다. 이들 ring/linear form의 비율은 ¹H-NMR (Fig. 3) 스펙트럼에서 4.85 ppm (Ha')과 4.70 ppm (Ha)의 수소 피크의 integration 비로부터 계산하여 Table 1에 나타내었다. 즉, 개시제로서 EG, BD, HD를 사용하였을 때, 메틸렌기의 수가 증가할수록 탄소-탄소 결합의 회전이 자유로워 합성된 새로운 diol의 ring form의 농도가 0%에서 49%



Scheme 2. Ring-formation of sequentially ordered aliphatic ester diols.

Table 1. Synthesis of Sequentially Ordered Aliphatic Ester Diols

diol	yield (%)		conformational structure (%) ^c	
	solution reaction ^a	melt reaction ^b	ring-form	linear-form
EGD	21	45	none	100
BGD	42	93	25	75
HGD	30	98	49	51

^a Solvent, THF; reaction time, 96 h; refluxing temp., 65 °C; catalyst, stannous-octoate (0.2 mol%).

^b Reaction temp., 100 °C (for glycolide), 140 °C (for lactide); reaction time, 5 h; catalyst, stannous-octoate (0.2 mol%).

^c Measured from the integration ratio of hydrogens Ha and Ha' in ¹H-NMR spectra.

로 증가함을 관찰하였다.

한편, 개시제인 EG, BD, HD와 LT로부터 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol은 GL로부터 유도된 diol과 달리, LT내에 존재하는 메틸기의 입체적 장애 때문에 ring form이 전혀 존재하지 않음을 ¹H-NMR (Fig. 4) 스펙트럼에서 확인하였다.

새로운 폴리에스테르의 합성. 분자 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르는 합성된 지방족 에스테르계 diol과 SA, AA, SBA와 같은 기존의 알려진 지방족 카르복실산과 또는 지방족 카르복실산 클로라이드를 축합 중합시켜 얻었다 (Scheme 3). 중합체는 용융 중합법 또는 용액 중합법에 의해 제조되었다.

Fig. 5는 BD/GL diol을 AA (또는 AC)와 용융

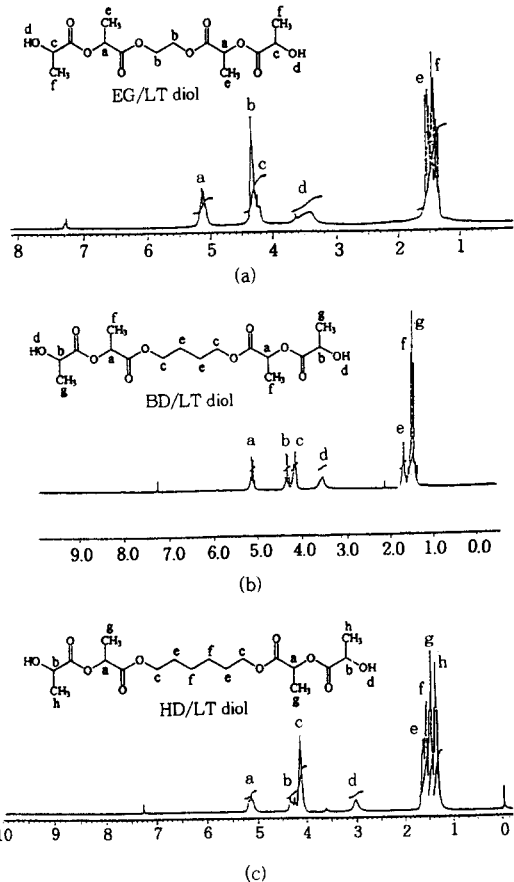
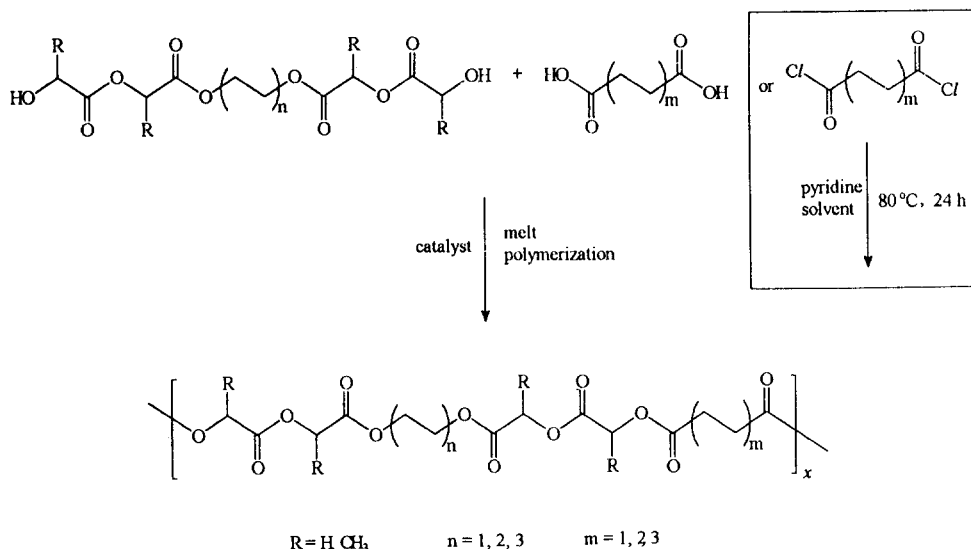


Figure 4. ¹H-NMR spectra of EG/LT(a), BD/LT(b) and HD/LT(c) diol.



Scheme 3. Synthesis of sequentially ordered aliphatic polyesters.

중합 (또는 용액중합)시켜 합성한 새로운 폴리에스테르 중합체의 IR 스펙트럼이다. 합성된 새로운 지방족 에스테르계 diol의 경우 (Fig. 1 참조)와 비교해 볼 때 2900 cm^{-1} 에서 aliphatic C-H 흡수띠의 강도가 상승함을 볼 수 있는데, 이것은 dicarboxylic acid로 사용된 AA 또는 AC의 메틸렌기가 중합체 내에 도입되어 메틸렌기의 농도가 증가함을 의미한다. 또한 용융중합에 의해 얻은 중합체의 경우 말단기인 -OH 기 ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$)의 강도와 aliphatic C-H 기 ($2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$)의 강도를 비교할 때 -OH가 상대적으로 낮음을 볼 수 있다 (Fig. 5(a)). 그러나, 용액 중합법에 의해 제조된 중합체의 경우 말단에 도입된 -OH기의 강도가 용융 중합법에 의해 얻은 중합체보다 상대적으로 큼을 볼 수 있다 (Fig. 5(b)). 이것은 용액 중합법에 의해 합성된 중합체의 분자량이 용융 중합법에 의해 얻은 것보다 낮기 때문으로 생각된다.

한편, Fig. 6은 HD/GL diol과 AA (용융 중합법) 혹은 AC (용액 중합법)로부터 얻어진 새로운 지방족 폴리에스테르들의 ^{13}C -NMR 스펙트럼들이다. 중합반응을 통해 diol의 탄소 피크 위치가 61 ppm에서 65 ppm로 이동되었음을 확인하였다. 이것은 중합 반응에 의해 diol의 양말에 존재하는 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 가 $-\text{CH}_2\text{-COO-}$ 로 전환되어 down field로 이동함을 의미한다. 또한 단량체들의 탄소 위치가 용융중합 (Fig. 6

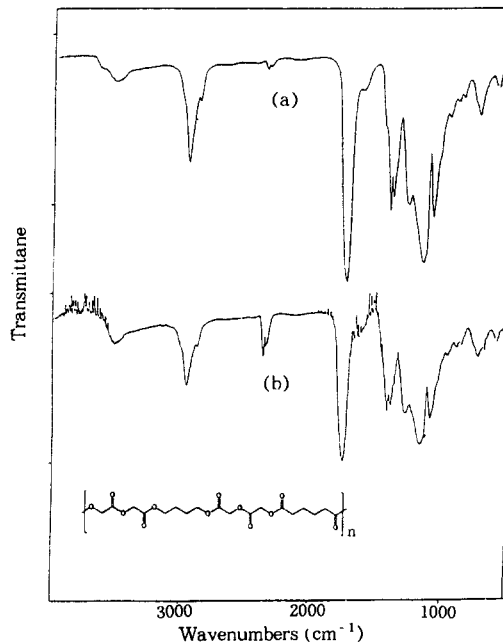


Figure 5. IR spectra of BD/GL/AA polyester(a) and BD/GL/AC polyester(b).

(b))이나 용액중합 (Fig. 6(c))에서 얻은 중합체 내에 거의 동일하게 나타난다는 사실은 고분자 사슬 내에 도입된 단량체의 구조 배열이 고분자 사슬에 일정하게 배열되었음을 뜻한다.

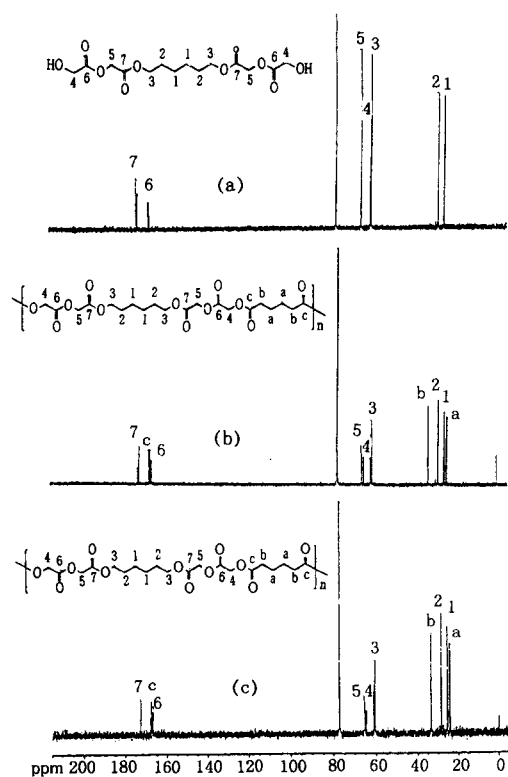


Figure 6. ¹³C-NMR spectra of HD/GL diol(a), HD/GL/AA polyester(b) and HD/GL/AC polyester(c).

일반적으로 diol과 diacid를 200 °C 이상의 고온에서 용융중합시켜 폴리에스테르를 제조하는 경우 transesterification이 수반되기 때문에 분자 구조가 규칙적으로 배열된 폴리에스테르를 제조할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 분자 구조가 규칙적으로 배열된 지방족 폴리에스테르를 얻기 위하여 용융 축합중합 반응을 170 및 180 °C에서 수행하였다. 그 결과 분자 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 에스테르계 diol의 구조가 합성된 폴리에스테르의 고분자 사슬에 구조 배열의 파괴없이 그대로 도입할 수 있었다. 또한 70 °C에서 diol과 acid dichloride를 피리딘 용매 속에서 용액중합시켜 얻은 중합체의 구조를 비교한 결과, 용융중합시켜 합성한 것과 동일함을 확인하였다.

Table 2는 분자 구조가 규칙적으로 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르의 중합 조건과 결과이다. 합성된 중합체의 중합 전환율과 분자량 점도는 비교적 높

Table 2. Conversion and Viscosity of New Aliphatic Polyesters

polymer	diol	diacid ^a (dichloride)		conversion(%)		η_{inh} (dL/g) ^d	
		melt	solution	melt ^b	solution ^c	melt	solution
P-1	EGD	SA	SC	37	10	0.11	0.11
P-2	BGD	SA	SC	40	9	0.31	0.10
P-3	HGD	SA	SC	56	-	0.16	-
P-4	EGD	AA	AC	39	39	0.15	0.10
P-5	BGD	AA	AC	68	9	0.21	0.11
P-6	HGD	AA	AC	12	11	0.31	0.13
P-7	EGD	SBA	SBC	39	-	0.10	-
P-8	BGD	SBA	SBC	52	-	0.16	-
P-9	HGD	SBA	SBC	44	-	0.33	-

^a SA: succinic acid; AA: adipic acid; SBA: suberic acid; SC: succinyl chloride; AC: adipoyl chloride; SBC: suberyl chloride.

^b Melt polymerization was carried out in vacuo at 170 °C for 48 h in the presence of Sb₂O₃ catalyst(3 mol% vs. monomer).

^c Solution polymerization was carried out at 80 °C for 24 h in pyridine.

^d Inherent viscosity was measured in CHCl₃ (0.5 g/dL) at 25 °C.

지 않았다. 그러나, 용융중합 방법이 용액중합 방법보다 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 있었다. 또한 개시제로서 EG, BD, HD를 사용할 경우, 개시제 내에 도입된 메틸렌기의 수가 증가할수록 합성된 중합체의 점도가 증가하였다. 이것은 중합체 내의 단량체의 길이 길어지고 동시에 중합체 사슬들 사이의 수소 결합이 증가되기 때문으로 생각된다.

이외에 촉매 농도에 따른 분자량의 효과를 조사한 결과, 촉매량이 단량체의 농도에 대해 1.5 mol%일 때 가장 높은 분자량을 갖는 중합체를 얻을 수 있었다.

새로운 지방족 폴리에스테르의 열적 성질, 합성한 새로운 지방족 폴리에스테르들의 열적 거동 및 열적 안정성을 DSC 및 TGA 열곡선으로부터 조사하였다. Fig. 7은 용융중합과 용액중합에 의해 얻어진 새로운 지방족 폴리에스테르의 대표적인 DSC 및 TGA 열곡선들이다. 이들 결과를 Table 3에 요약하였다. 즉, 용융중합에 의해 얻어진 중합체의 경우 -35~10 °C 사이의 매우 낮은 T_g 값을 보였으며, T_m 은 약 40~50 °C로 측정되었다. 또한 EG, BD, HD로부터 중합 제조된 중합체들은 메틸렌기의 수가 증가할수록 T_g 가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 메틸렌기의 증가에 따라 고분자 사슬의 유연성이 증가되기 때문이라 생각된다.

Table 3. Thermal Behavior and Stability of Sequentially Ordered Aliphatic Polyesters

polymer	T_g (°C) ^a		T_m (°C) ^a		temp. of 10% wt. loss ^b (°C)		temp. of inflection point ^b (°C)		char wt.% at 550 °C	
	melt	solution	melt	solution	melt	solution	melt	solution	melt	solution
P-1	10	6	*	*	265	270	280	309	2	2
P-2	-9	-10	40	*	317	278	328	311	1	5
P-3	-20	-	49	-	308	272	345	331	1	3
P-4	-14	-11	-	*	304	275	321	349	11	5
P-5	-24	-18	40	*	308	270	331	325	8	5
P-6	-28	-	47	-	322	345	343	358	7	7
P-7	-24	-	40	-	295	-	314	-	9	-
P-8	-30	-	50	-	320	-	331	-	11	-
P-9	-35	-	48	-	331	-	372	-	9	-

^a T_g and T_m were measured by DSC at heating rate of 10 °C/min under N₂ atmosphere.

^b Thermal stability was measured by TGA at heating rate of 20 °C/min under N₂ atmosphere.

* T_m was not detected on DSC curves.

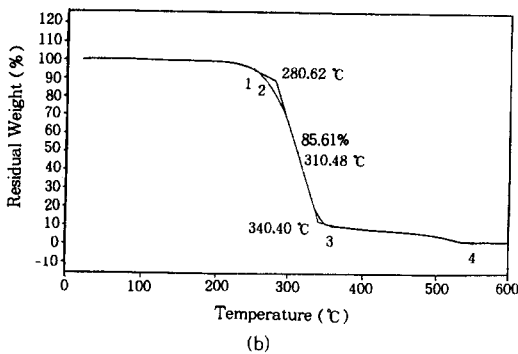
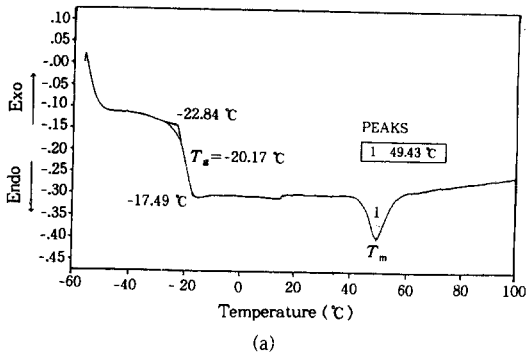


Figure 7. DSC (a; P-3) and TGA (b; P-1) thermograms of sequentially ordered aliphatic polyesters.

한편, 용액중합의 경우 얻어진 중합체의 T_m 이 대부분 측정되지 않았다. 이것은 중합체의 분자량이 너무 낮아서 결정화가 잘 일어나지 않기 때문으로 생각

된다.

한편 중합체들의 열적 안정성을 비교한 결과, 사용된 diol의 메틸렌기의 수가 증가할수록 (EG→BD→HD), 10% 무게 감소 (약 270~345 °C) 및 분해 변곡 온도 (약 300~360 °C)가 증가하는 경향을 보였다. 이런 현상은 중합사슬 내에 존재하는 메틸렌기의 길이가 길수록, 중합체 사슬들 사이의 수소 결합이 증가하기 때문이며, 지방족 폴리에스테르에서 나타나는 일반적인 경향이다.^{12,13} 이것은 Table 3에 보여진 중합체의 용융온도가 사용된 디올의 메틸렌기의 길이가 증가할수록 증가하는 사실로부터 뒷받침된다. 한편 합성된 새로운 지방족 폴리에스테르는 분해 변곡 온도 구간에서 중합체 내에 도입된 에스테르기의 분해가 시작됨을 알 수 있다.

결론

1. 새로운 지방족 에스테르계 diol을 합성한 후, 이들의 구조를 IR, NMR 분석을 통해 확인하였다. 에스테르계 diol은 개시제의 메틸렌기가 증가할수록 (EG→BD→HD) 용매 속에서 두가지 종류의 형태 이성질체를 가지며, linear 구조의 형태 이성질체에 대한 ring 구조의 형태 이성질체의 농도 비가 증가하는 새로운 현상을 발견하였다.

2. 합성된 에스테르계 diol의 단량체와 기존의 지방족 카르복실산 (SA, AA, SBA)을 사용해 규칙적으로 분자 구조가 배열된 새로운 지방족 폴리에스테르

르를 용융중합과 용액중합 방법으로 합성하였다.

3. 중합반응은 중합온도가 170 °C, 중합시간은 72 시간, 촉매량은 단량체에 대해 1.5 mol%일 때, 가장 높은 분자량을 갖는 새로운 지방족 중합체를 얻었다.

4. 중합체의 열적 특성을 조사한 결과, 용융반응이 용액반응보다 높은 열적 안정성을 가짐을 확인하였다. 제조된 중합체의 경우 개시제의 메틸렌기가 증가할수록, T_g 는 낮고, 분자량은 높고, 열분해 온도는 높은 경향을 보였다. 이외에 중합반응은 용융중합이 용액중합보다 중합체의 전환율 및 분자량이 높게 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 한국과학기술원 기능성 고분자 신소재 연구센터의 연구지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

- G. J. L. Griffin, U. S. Patent, 4, 983, 651 (1991).
- U. S. Patent, 4, 939, 194 (1990).
- Y. H. Kim, S. H. Kim, and K. D. Ann, *Polymer Science and Technology*, **7(2)**, 140 (1996).
- S. H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, *Polym. Prep.*, **24**, 6 (1983).
- D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
- R. S. Bezwada, A. W. Hunter, and S. W. Shalaby, U. S. Patent, 4, 994, 074 (1991).
- D. C. Tunc, *Encyclo. Med. Devices & Instrum.*, **1**, 322 (1988).
- G. Crotts and T. G. Park, *J. Controlled Release*, **35**, 91 (1995).
- D. F. Williams, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1233 (1982).
- S. H. Kim, K. D. Ahn, and Y. H. Kim, *Polymer Science and Technology*, **7(2)**, 140 (1996).
- C. C. Chu, L. Zhan, and L. D. Coyne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1275 (1995).
- S. J. Huang, M. Bitritto, K. W. Leong, J. Pavlisko, M. Rioby, and J. R. Knox, *Adv. Chem. Ser.*, **169**, 205 (1978).
- Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
- R. K. Kulkarni, E. G. Moore, A. F. Hegyeli, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169 (1971).
- Y. Jun Du, P. J. Lemstra, A. T. Nijenhuis, Huub A. M. van Aert, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 2124 (1995).
- W. M. Stevel, M. J. K. Anokone, P. J. Dijkstra, and J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3687 (1995).
- W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, and G. Brinke, *Macromolecules*, **23**, 634 (1990).
- S. H. Kim, Y. K. Han, K. D. Ahn, Y. H. Kim, and T. Chang, *Makromol. Chem.*, **194**, 3229 (1993).