

이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합을 통한 저분자량 폴리(프로필렌 카보네이트)-폴리(에틸렌 글리콜) 블록 공중합체의 합성

이상환, Anish Cyriac, 전종엽, 이분열*

아주대학교 분자과학기술학과
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5

(2011년 7월 14일 접수; 2011년 9월 7일 채택)

Synthesis of Low Molecular-weight Poly (Propylene Carbonate)-Poly (Ethylene Glycol) Block Copolymers through CO₂/Propylene Oxide Copolymerization

Sang Hwan Lee, Anish Cyriac, Jong Yeob Jeon, and Bun Yeoul Lee*

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University
San 5, Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

(Received for review July 14, 2011; Accepted September 7, 2011)

요 약

이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합을 통하여 고분자 사슬 내에 친수성기와 소수성기가 공존하는 저분자량의 블록 공중합체를 합성하였다. 고효성의 촉매를 사용한 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합 반응에 단말기로 -OH기를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)을 분자량 조절제로 투입하여 블록 공중합체를 합성하였다. 단말기 한쪽 끝에만 -OH기를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)를 투입하였을 때는 PEG-*block*-PPC (폴리(프로필렌 카보네이트)) 다이블록 공중합체가 얻어지고, 단말기 양쪽 끝 모두 -OH기를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)를 투입하였을 때는 PPC-*block*-PEG-*block*-PPC 트리블록 공중합체가 얻어진다. 제조된 블록 공중합체는 ¹H-NMR 스펙트럼을 통하여 구조 분석을 하였고 GPC를 통하여 분자량을 측정하였다.

주제어 : 이산화탄소, 프로필렌 옥사이드, 공중합, 폴리(프로필렌 카보네이트), 폴리(에틸렌 글리콜), 블록 공중합체

Abstract : We synthesized low molecular-weight polymers bearing hydrophobic and hydrophilic parts in a chain through CO₂/propylene oxide copolymerization. When hydrophilic poly (ethylene glycol) bearing -OH group (s) at the end group (s) was added as a chain transfer agent in the CO₂/propylene oxide copolymerization catalyzed by a highly active catalyst, block polymers were formed. If poly (ethylene glycol) (PEG) bearing -OH group only at an end was fed, PEG-*block*-PPC diblock copolymer was obtained. When PEG bearing -OH group at both ends was fed, PPC-*block*-PEG-*block*-PPC triblock copolymer was obtained. We confirmed formation of block copolymers by ¹H-NMR spectroscopy and GPC studies.

Keywords : Carbon dioxide, Propylene oxide, Copolymerization, Poly (propylene carbonate), Poly (ethylene glycol), Block copolymer

1. 서 론

산업화 이후 인간의 기본 활동은 온실가스를 대기권으로 배출하고 있다. 이러한 온실가스의 증가는 기후변화를 유발할 것으로 예상된다. 이 온실가스를 대표하는 물질이 이산화탄소이며, 이산화탄소는 화석연료가 에너지 생산에 사용될 때 매우 많은 양이 발생한다. 현재 인류는 화석연료에 대한 의존성이 심하여 석유자원의 고갈에 따른 석유값의 폭등은

차량운행뿐 아니라 산업 전반에 걸쳐 큰 영향력을 행사한다. 유난히 석유 의존도가 높은 고분자 산업에서 이산화탄소/에폭사이드 공중합은 학문적, 그리고 산업적인 면에서 많은 관심이 기울어지고 있다[1-6].

이산화탄소는 화학적으로 매우 안정하며 무색, 무취에 독성이 없다. 그리고 저렴한 가격과 더불어 비교적 용이한 입계 조건의 장점 등을 가지고 있다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 유기물의 추출 또는 세정이 활발히 연구 되고 있다. 이산화탄소는 비극성 성질을 보이므로 이러한 용도에 일정 한계를 가지고 있고 이를 극복하기 위하여 초임계 이산화탄소에서 계면활성제 역할을 할 수 있는 신물질에 대한 수요가 매우

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bunyeoul@ajou.ac.kr

이 논문은 한국연구재단 지정 중점연구소, 아주대학교 분자과학기술 연구센터 특집으로 투고되었습니다.

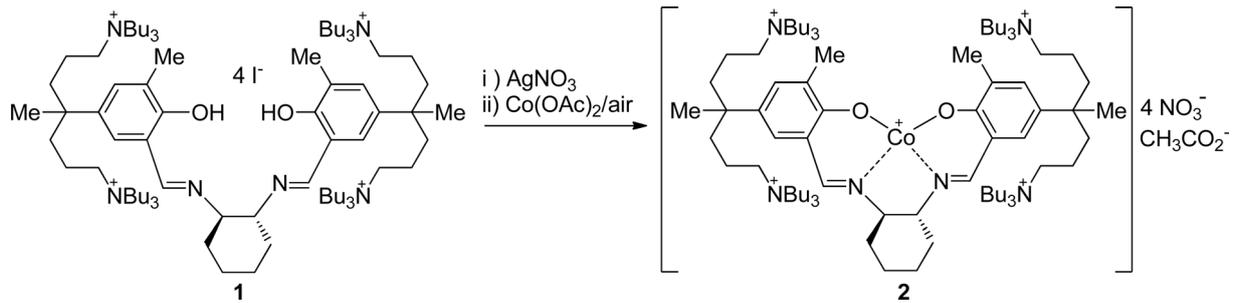


Figure 1. Structure of highly active catalyst for CO₂/PO copolymerization[13].

크다[7,8]. 계면활성제 역할을 할 수 있는 물질로 이산화탄소에 대한 친화성이 큰 사슬과 극성 용매인 물에 대한 친화성이 큰 사슬로 구성된 블록 공중합체를 생각할 수 있다. 물에 대한 친화성이 큰 고분자 사슬로 대표적인 것은 폴리(에틸렌 글리콜) (poly (ethylene glycol), PEG)가 있고 이산화탄소에 대한 친화성이 큰 고분자로 이산화탄소로부터 제조된 폴리(프로필렌 카보네이트) (poly(propylene carbonate), PPC)를 고려할 수 있다. 이러한 고려 하에 PEG와 PPC로 구성된 저분자량의 블록공중합체 합성을 시도하였다.

이산화탄소와 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO)를 공중합하여 PPC를 제조할 수 있는 고효율 촉매가 최근 개발되었다(Figure 1). 이 촉매는 salen-류의 코발트 3가 화합물로 4개의 4차 암모늄염이 salen-류의 리간드에 묶여있는 것이 특징이다. 이때 이민의 질소 원자들은 중심금속원자에 배위하지 않으며 대신 4차 암모늄염의 카운터 음이온이 코발트에 배위되어 있는 것이 촉매의 구조적인 특징이며, 이 특징으로 말미암아 고효율이 구현되는 것이 규명되었다[9-11]. 처음 개발된 촉매는 암모늄염의 카운터 음이온이 2,4-다이나이트로페놀레이트 음이온이었다. 2,4-다이나이트로페놀레이트 음이온은 폭발성이 있어 많은 양으로 제조하여 사용하는데 부담이 있고, 또 이 음이온을 포함한 코발트 화합물은 대량 생산에 문제점이 있었다. 최근에 2,4-다이나이트로페놀레이트 음이온 대신에 나이트레이트 음이온을 가진 촉매(2)를 개발하였다. 이 촉매는 대량으로 제조할 수 있다[12]. 또한 이 촉매는 히드록실기 또는 카복시산 화합물과 같은 분자량 조절제의 존재 하에서도 높은 활성을 구현하는 장점이 있다[13].

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

이산화탄소 가스(99.999% 순도)는 30 바의 압력으로 3A-분자체(molecular sieve)가 들어있는 컬럼에 저장하여 건조시켰다. 프로필렌 옥사이드(TCI, >99.0%)는 CaH₂ (Sigma-Aldrich, 95%) 존재 하에 교반하여 물을 제거한 후 진공 하에 저장 플라스크로 액화시켜 옮겨 담아 드라이 박스에서 사용하였다. 분자량 조절제(Chain transfer agent)로 사용한 PEG는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. ¹H-NMR (400 MHz)은 Varian사의 Mercury Plus 400모델을 사용하였으며, gel permeation chro-

matography (GPC)는 Waters사의 Millennium 모델로 35 °C의 THF에서 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 촉매 합성

촉매 합성은 문헌의 방법에 따라 합성하였다. 드라이 박스 안에서 화합물 1 (0.302 g, 0.166 mmol), AgNO₃ (0.113 g, 0.665 mmol), 에탄올(5 mL)를 플라스크에 넣고 밤새도록 빠르게 교반하였다. AgI가 침전으로 생성되며, 이것은 셀라이트를 이용하여 여과하여 제거하였다. 진공펌프를 이용하여 용매를 제거하면 노란색의 고체가 남게 되는데, 이것을 CH₂Cl₂ (3 mL)에 녹인 후 다시 여과하여 잔존하는 AgI를 완벽하게 제거하였다. 여과액에 코발트 아세테이트(0.029 g, 0.166 mmol)를 넣어준 뒤 분자체(0.350 g) 존재 하에 공기 중에서 하루 동안 교반하였다. 용액을 셀라이트로 여과 한 후 용매를 감압하여 완전히 제거해주어 짙은 갈색의 파우더(2)가 정량으로 얻어졌다[13].

2.2.2. 중합 방법

드라이 박스 안에서 고압 반응기에 상기 제조한 촉매 2 (15 mg, 8.95 μmol), PO (10.4 g, 179 mmol) 및 PEG (2.0 g, Table 1의 엔트리 1)를 넣고 조립하였다. 이산화탄소 기체를 30 바의 압력으로 채우고, 75 °C 항온조에 반응기를 위치시켰다. 60분 뒤에 반응기 안의 용액 온도가 약 73 °C에 이르고, 압력이 떨어지기 시작하였다. 중합 반응은 압력이 빠지기 시작한 시점 후 1시간 동안 수행하였고 그 동안 총 7~8 바의 압력이 떨어지는 것이 관찰되었다. 반응기를 얼음조에 위치시켜 상온으로 식히고, 이산화탄소 가스를 천천히 제거하였다. 반응기를 열고 얻어진 고분자 용액을 실리카 겔을 포함하는 컬럼을 통과시켜 촉매를 제거하여 무색의 고분자 용액을 얻었다. 비반응의 프로필렌 옥사이드를 회전증발기로 제거하여 무색의 투명 고체를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEG-block-PPC 다이블록 공중합체

촉매 2를 이용하여 이산화탄소와 PO의 공중합을 수행할 때 추가로 -OH 또는 -COOH를 포함하는 단분자 또는 고분자를

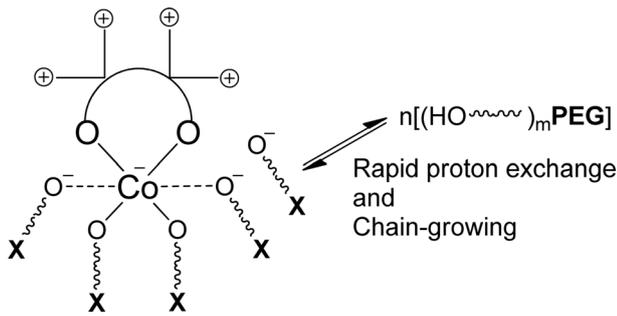


Figure 2. Chain growing process in the feeding of PEG-OH.

추가로 투입하면 고분자 사슬은 촉매 2가 포함하는 4개의 나이트레이트 음이온 및 1개의 아세이트 음이온으로부터 성장할 뿐 아니라 첨가한 -OH 또는 -COOH로부터도 동일한 속도로 성장한다. 이때 투입한 -OH 또는 -COOH를 포함하는 단분자 또는 고분자 화합물을 분자량 조절제(chain transfer agent)라고 하고 이러한 중합 반응을 “immortal polymerization”라고 한다. Figure 2는 중합이 일어나는 동안에 촉매 분자 주위에서 일어나는 현상을 간단히 묘사한 것이다. 고분자 사슬의 성장은 촉매 분자가 초기 포함한 음이온에 의하여 시작된다. 성장하는 사슬은 단말기 끝에 음이온을 갖게 되며 이 음이온은 4차 암모늄 양이온에 쿨롬 인력에 의하여 붙들리게 된다. 이때 -OH 또는 -COOH를 포함하는 분자량 조절제가 존재하면, 성장하는 고분자 사슬 말단의 음이온이 -OH 또는 -COOH을 포함하는 분자량 조절제와 양성자 교환 반응을 하게 된다. 양성자 교환 반응이 일어나면 분자량 조절제의 -OH 또는 -COOH로부터 사슬 성장이 시작되고 성장하던 고분자 사슬은 단말기 끝에 -OH기를 갖는 상태가 되고 이 상태가 되면 고분자 사슬 성장은 일시 멈춘다. 양성자 교환 반응은 가역적으로 일어나고 또한 고분자 성장 속도에 비해 매우 빠른 반응이다. 결론적으로 고분자 사슬은 촉매가 포함하는 음이온과 분자량 조절제가 포함하는 -OH 또는 -COOH로부터 동일한 속도로 성장하게 된다[12,13].

분자량 조절제로 한쪽 단말기에만 -OH기를 가진 저분자량의 PEG ($M_n = 350, 550, 750$)를 투입하여 이산화탄소/PO 공중합을 수행하여 PEG-block-PPC 공중합체를 합성하였다(Table 1, equation 1). 촉매 2의 가장 큰 장점은 적은 양을 투입했을 때, 즉 [PO]/[2] 비가 클 경우에도 고효성을 보이는 것이다. 분자량 조절제를 투입하지 않았을 때, [PO]/[2] 비가 100,000인 조건에서 1시간 공중합하여 전환수(Turnover number, TON) 15,000의 활성을 구현하였다. 이때 PO의 전환율은 15%로 낮은 수준이다. 상기 조건에서 중합하였을 때 분자량이 30만 수준인 분자량이 큰 고분자가 생성되고 결국 점도가 매우 높은 용액이 얻어져 전환율을 더 높이는 것은 교반의 문제로 수월

하지 않다. 본 실험에서는 분자량이 작은 고분자가 얻어지고 따라서 점도에 의한 교반 불가능의 문제가 작아 촉매를 많이 투입하여 PO 전환율을 높일 수 있다. 본 실험에서는 [PO]/[2] 비가 20,000이고 [-OH]/[2] 비가 300~1,280인 조건에서 공중합 반응을 1시간 수행하여 PO 전환율 11~43%를 달성하였다. 이때 얻어진 TOF는 2,200~8,600 h^{-1} 로 분자량 조절제를 투입하지 않았을 때 달성한 TOF 15,000 h^{-1} 보다 낮았는데 그 이유는 친수성이 강한 PEG 안에 포함되어 있는 물이 촉매 독으로 작용하기 때문이라고 추측된다.

이산화탄소/PO 공중합 반응에서 고리 화합물인 프로필렌 카보네이트가 부반응물로 5~13% 생성되었다. 이 부반응물은 100~120 °C 진공 오븐에서 건조 시 제거가 되었다. 폴리(프로필렌 카보네이트)의 수지로서의 가장 큰 약점은 쉽게 고리 화합물인 프로필렌 카보네이트로 분해되는 것이다. 열 가공 시 또는 상온에서 몇 달 보관하면 고분자물이 단분자인 프로필렌 카보네이트로 전환된다는 보고가 있었고 이는 수지로서 용도 개발을 불가능하게 하는 주요 원인이었다. 그러나, 최근에 이 열분해가 주로 수지 안에 남아 있는 촉매 잔사 때문이라는 결과가 보고되었었다[14]. 즉, 촉매 잔사를 완벽하게 제거하면 상기 열분해 문제가 심하게 드러나지 않았다. 촉매 2의 가장 큰 장점 중 하나는 중합 반응 후 촉매 잔사를 실리카 겔 패드를 통과시켜 완벽하게 제거할 수 있는 것이다. 본 실험에서도 공중합 반응 후 중합 용액을 실리카 패드로 통과시켰을 때 촉매가 완전히 제거되어 무색의 용액이 얻어졌고, 이 여과 용액으로 분리된 고분자 물은 열안정성을 보여 주어 150 °C 오븐에서 2시간 보관하였을 때 단분자인 프로필렌 카보네이트가 생성되지 않았다.

분자량 조절제 존재 하에 공중합 반응을 수행하면 상기 기술한 바와 같이 고분자 사슬이 투입한 모든 -OH와 촉매 2가 포함하는 5개의 음이온으로부터 균일하게 성장한다(equation 1). 이때 각 단위체로부터 성장한 폴리(프로필렌 카보네이트) 사슬의 무게는 ' $M_n = \{TON \times 102.13\} / \{[-OH]/[2] + 5\}$ '의 관계식을 만족한다. 관계식에서 볼 수 있듯이 분자량 조절제를 많이 투입하여 [-OH] 양이 많아질수록 성장한 폴리(프로필렌 카보네이트) 블록의 분자량이 작아지는 것을 볼 수 있다(Table 1). 또한 동일한 질량의 PEG-OH를 투입하여도 분자량이 작은 것을 투입하면 [-OH] 양이 많아져 폴리(프로필렌 카보네이트) 블록의 질량이 작아지는 것을 볼 수 있다(엔트리 3, 5 그리고 엔트리 4, 7). 고분자 사슬이 각 성장 단위체로부터 균일하게 동일 속도로 성장하여 분자량의 다분산도(M_w/M_n)은 1.1 미만으로 매우 좁은 결과를 볼 수 있다. Table 1에 보면 GPC에 의해서 측정된 다이블록 공중합체의 분자량과 상기 계산식에 의하여 계산된 다이블록 공중합체의 분자량(계산된 PPC 블록의 M_n + 투입된 PEG의 M_n)을 비교해 보면 약간 차이

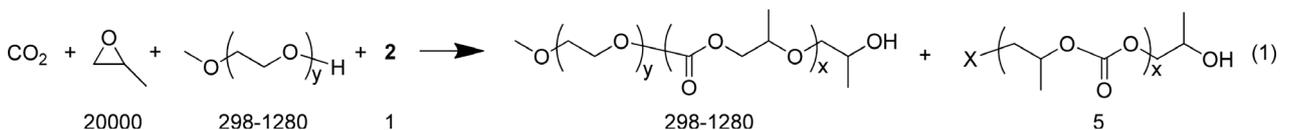


Table 1. CO₂/PO copolymerization results of PEG-*block*-PPC diblock copolymers by feeding various PEG-OH as a chain transfer agent^a

Entry	<i>M_n</i> of PEG ^b	[PEG]/[Cat]	TON	Selectivity ^c	GPC measured <i>M_n</i> ^d	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Calculated <i>M_n</i> of PPC block ^e
1	350	640	7900	94	2900	1.08	1300
2	350	798	8000	94	2400	1.09	1000
3	350	958	8600	93	2100	1.09	900
4	350	1280	6400	87	1600	1.09	500
5	550	610	7700	95	3500	1.08	1300
6	550	711	6800	92	2900	1.08	1000
7	550	813	5700	94	2800	1.08	700
8	750	298	5500	94	5500	1.07	1900
9	750	372	2200	89	3900	1.09	600

^aPolymerization condition: PO (10.4 g, 180 mmol), 2 (3.0 mg, 1.8 μmol, [PO]/[2] = 20,000, CO₂ (30 bar), temperature (75 °C), time (60 min). ^b*M_n* of PEG is provided by Aldrich. ^cSelectivity for the PPC over the cyclic propylene carbonate in % units. ^dDetermined on GPC using a polystyrene standard. ^eCalculated from an equation of '*M_n* = {TON × 102.13} / {[OH]/[2] + 5}'

가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 투입한 분자량 조절제가 정확한 단분자가 아니고 분산성을 갖는 고분자 물질인 이유로 계산된 [-OH] 양이 정확하지 않기 때문이라고 볼 수 있다. 또한 GPC에서 측정된 분자량은 폴리스티렌을 표준물질로 사용하기 때문에 상기 관계식에 의하여 얻어진 절대 분자량과는 차이가 날 수 밖에 없다[13].

생성된 고분자를 ¹H-NMR을 통하여 분석하였다(Figure 3). Figure 3(A)는 순수한 PPC의 ¹H-NMR 스펙트럼이고 Figure 3(B)는 제조된 다이블록 공중합체의 스펙트럼이다. 5.0 ppm의 시그널은 PPC 블록의 -CHMe 양성자로 해석이 되고 4.0~

4.2 ppm 시그널은 PPC 블록의 -CH₂- 양성자로 해석된다. 3.6~3.8 ppm의 시그널은 PEG 블록의 -CH₂- 양성자이고 3.4 ppm의 날카로운 시그널은 PEG 말단의 -OCH₃ 양성자로 해석할 수 있다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 PPC 블록의 시그널(4.0~5.2 ppm)의 적분값과 PEG 블록의 시그널(3.4~3.8 ppm)의 적분값으로부터 계산된 PPC 블록의 분자량은 상기 계산식에 의하여 계산된 PPC 블록의 절대 분자량 값과 거의 일치하였다.

Figure 4는 분자량(*M_n*) 750의 PEG-OH 자체(A 커브)와 이를 분자량 조절제로 양을 달리하여 투입하여 제조된 PEG-PPC 블록공중합체의 GPC 커브를 보여 준다(B 커브, [-OH]/[2] = 298; C 커브, [-OH]/[2] = 372). 제조된 블록 공중합체의 커브(B와 C)에서 투입한 분자량 조절제에 의한 커브가 전혀 관찰되지 않은 것으로 보아 투입한 모든 PEG-OH로 부터 PPC 사슬이 성장하여 블록 공중합체가 생성된 것을 확인할 수 있다. 또한 첨가된 PEG의 양이 증가할수록 분자량이 작아진 결과를 볼 수 있다.

3.2. PPC-*block*-PEG-*block*-PPC 삼중 블록 공중합체

분자량 조절제로 양쪽 단말기에 -OH기를 가진 저분자량의 PEG (*M_n* = 200, 300, 400)를 투입하여 이산화탄소/PO 공중합을 수행하여 PPC-*block*-PEG-*block*-PPC 공중합체를 합성하였다(Table 2, equation 2). 다이블록 공중합체 제조 조건과 유사하게 [PO]/[2] 비가 20,000이고 [-OH]/[2] 비가 744~3360인 조건에서 공중합 반응을 1시간 수행하였다. 이때 얻어진 TOF는 1,800~6,100 h⁻¹로 분자량 조절제를 투입하지 않았을 때 달성한 TOF 15,000 h⁻¹보다 낮는데 이 또한 친수성이 강한 PEG 안에 포함되어 있는 물이 촉매 독으로 작용하기 때문이라고 추측된다. 투입한 분자량 조절제의 양쪽 단말기 끝에 모두 히드록실기를 가지고 있고 이 히드록실기로부터 고분자 사슬이 균일하게 성장하는 이유로 제조된 고분자는 양쪽 PPC의 길이가 같은 PPC-*block*-PEG-*block*-PPC 삼중 블록 공중합체이다(equation 2).

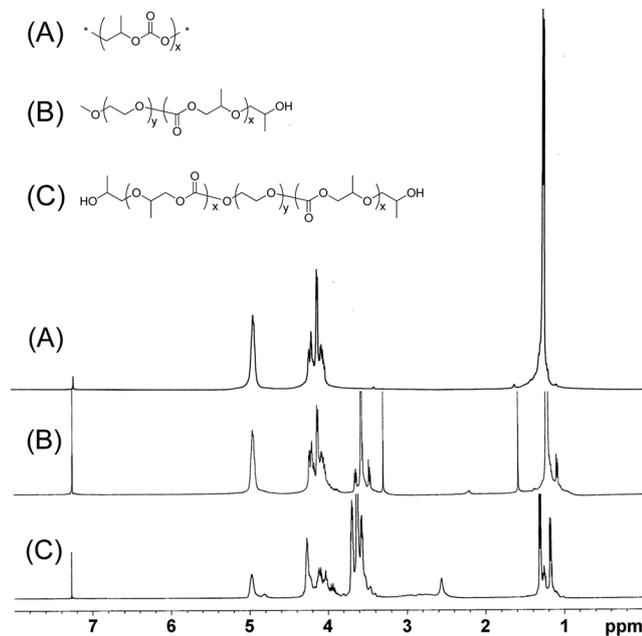


Figure 3. ¹H-NMR spectra of PPC (A), PEG-*block*-PPC (entry 1 in Table 1) (B), and PPC-*block*-PEG-*block*-PPC (entry 1 in Table 2) (C).

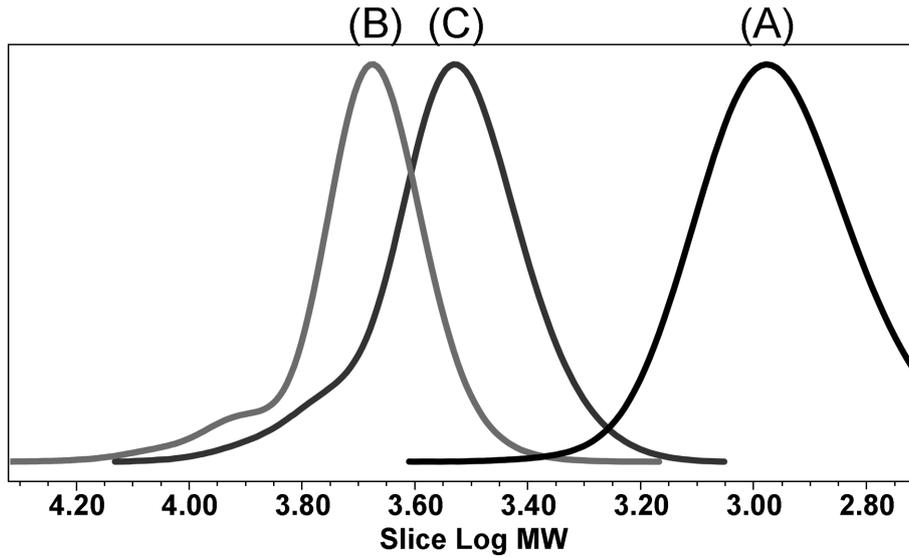


Figure 4. GPC curves of PEG-OH ($M_n = 750$) (A), PEG-*block*-PPC (entry 8 in Table 1) (B), and PEG-*block*-PPC (entry 9 in Table 1) (C).

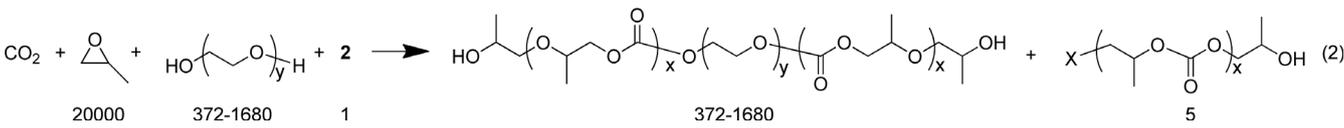


Table 2. CO₂/PO copolymerization results of PEG-*block*-PPC-*block*-PEG triblock copolymers by feeding various HO-PEG-OH as a chain transfer agent

Entry	M_n of PEG ^b	[PEG]/[Cat]	TON	Selectivity ^c	GPC measured M_n ^d	M_w/M_n	Calculated M_n of PPC block ^e
1	200	838	5000	87	1600	1.07	300
2	200	1120	5000	87	1300	1.09	230
3	200	1680	2200	82	1100	1.09	70
4	300	372	6100	81	3700	1.07	830
5	300	559	2500	75	2800	1.06	230
6	300	745	1800	50	1300	1.12	120
7	400	419	5300	95	4400	1.06	640
8	400	559	5100	88	2900	1.06	460
9	400	698	1900	83	2000	1.09	140

^aPolymerization condition: PO (10.4 g, 180 mmol), 2 (3.0 mg, 1.8 μmol, [PO]/[2] = 20,000, CO₂ (30 bar), temperature (75 °C), time (60 min).
^b M_n of PEG is provided by Aldrich. ^cSelectivity for the PPC over the cyclic propylene carbonate in % units. ^dDetermined on GPC using a polystyrene standard. ^eCalculated from an equation of ' $M_n = \{TON \times 102.13\} / \{[-OH]/[2] + 5\}$ '

본 삼중 블록 공중합체 제조에서 각 단말기의 -OH로부터 성장한 PPC 사슬의 무게는 ' $M_n = \{TON \times 102.13\} / \{[-OH]/[2] + 5\}$ '의 관계식으로부터 계산될 수 있다. Table 2에 보면 GPC에 의해서 측정된 삼중 블록 공중합체의 분자량이 상기 계산식에 의하여 얻어진 분자량을 통해 계산된 삼중 블록 공중합체의 분자량(계산된 PPC 블록의 $M_n \times 2$ + 투입된 PEG의 M_n)과 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 상기 다이블록 공중합체에서 기술한 바와 동일한 이유로 추론된다. 즉, 투입한 분자량 조절제가 정확한 단분자가 아니고 분산성을 갖는 고분

자 물질인 이유로 계산된 [-OH] 양이 정확하지 않기 때문이라고 볼 수 있고 또한 GPC 측정에서 폴리스티렌을 표준물질로 사용하였기 때문이라고 볼 수 있다[13]. 고분자 사슬이 각 성장 단위체로부터 균일한 속도로 성장하였기 때문에 분자량의 다분산도(M_w/M_n)은 1.1 미만으로 매우 좁았다. ¹H-NMR 스펙트럼은 다이블록 공중합체 스펙트럼과 별반 차이가 없었고(Figure 3(C)) 시그널의 적분값을 통하여 계산된 PPC 블록의 분자량은 상기 계산식을 통하여 계산된 절대 분자량과 잘 일치하였다.

4. 결론

단말기 한쪽 끝에만 -OH기를 갖는 PEG와 단말기 양쪽 끝 모두 -OH기를 갖는 PEG를 분자량 조절제로 사용하여 이산화탄소/프로필렌 옥사이드 공중합을 수행하여 PEG-*block*-PPC 다이블록 공중합체와 PPC-*block*-PEG-*block*-PPC 삼중 블록 공중합체를 합성하여 ¹H-NMR과 GPC를 통해 분석하였다. PPC 블록의 크기는 투입한 PEG가 포함하는 -OH 양과 얻어진 TON에 의하여 $M_n = \{TON \times 102.13\} / \{-OH\} / [2] + 5$ 관계식으로 정밀 조절된다. 투입한 PEG가 포함하는 -OH양은 투입한 PEG의 양 및 PEG의 분자량으로 계산된다. PPC 사슬이 투입한 PEG가 포함하는 -OH로부터 균일하게 성장하는 이유로 분자량의 다분산도는 1.1 미만으로 매우 좁았고 또한 삼중 블록 공중합체의 경우 양쪽의 PPC 블록 크기는 동일하다. 분자량이 작은 PEG를 투입하였고 또한 성장한 PPC 길이를 작게 하기 위하여 노력하였다. PEG 블록은 친수성 성질을 가지고 PPC 블록은 소수성 성질을 가지므로 본 실험을 통하여 제조된 저분자량의 다이블록 공중합체 또는 삼중 블록 공중합체는 친환경 계면 활성제로 사용될 가능성이 있다.

감사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2011-0022978).

참고문헌

- Coates, G. W., and Moore, D. R., "Discrete Metal-based Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**(48), 6618-6639 (2004).
- Darensbourg, D. J., "Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂," *Chem. Rev.*, **107**(6), 2388-2410 (2007).
- Kember, M. R., Buchard, A., and Williams, C. K., "Catalysts for CO₂/epoxide Copolymerisation," *Chem. Commun.*, **47**(1), 141-163 (2011).
- Luinstra, G. A., "Poly(Propylene Carbonate), Old Copolymers of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with New Interests: Catalysis and Material Properties," *Polym. Rev.*, **48**(1), 192-219 (2008).
- Ren, W.-M., Zhang, X., Liu, Y., Li, J.-F., Wang, H., and Lu, X.-B., "Highly Active, Bifunctional Co(III)-Salen Catalyst for Alternating Copolymerization of CO₂ with Cyclohexene Oxide and Terpolymerization with Aliphatic Epoxides," *Macromolecules*, **43**(3), 1396-1402 (2010).
- Vagin, S. I., Reichardt, R., Klaus, S., and Rieger, B., "Conformationally Flexible Dimeric Salphen Complexes for Bifunctional Catalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(41), 14367-14369 (2010).
- Pack, J. W., and Lee, Y. W., "Clean Technologies using Surfactant for Supercritical Carbon dioxide," *Clean Technology*, **10**(3), 149-158 (2004).
- Koh, M., Yoo, J., Park, K., Kim, H., and Kim, H., "Microemulsions in Supercritical Carbon Dioxide Utilizing Nonionic Surfactants," *Clean Technology*, **10**(4), 221-228 (2004).
- Noh, E. K., Na, S. J., Sudevan, S., Kim S.-W., and Lee, B. Y., "Two Components in a Molecule: Highly Efficient and Thermally Robust Catalytic System for CO₂/Epoxide Copolymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(29), 8082-8083 (2007).
- Sudevan, S., Min, J. K., Seong, J. E., Na, S. J., and Lee, B. Y., "A Highly Active and Recyclable Catalytic System for CO₂/Propylene Oxide Copolymerization," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**(38), 7306-7309 (2008).
- Na, S. J., Sudevan, S., Cyriac, A., Kim, B. E., Yoo, J., Kang, Y. K., Han, S. J., Lee, C., and Lee B. Y., "Elucidation of the Structure of a Highly Active Catalytic System for CO₂/Epoxide Copolymerization: A salen-Cobaltate Complex of an Unusual Binding Mode," *Inorg. Chem.*, **48**(21), 10455-10465 (2009).
- Min, J., Seong, J. E., Na, S. J., Cyriac, A., and Lee, B. Y., "Efficient Synthesis of a Highly Active Catalyst for CO₂/Epoxide Copolymerization," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(3), 745-748 (2009).
- Cyriac, A., Lee, S. H., Varghese, J. K., Park, E. S., Park, J. H., and Lee, B. Y., "Immortal CO₂/Propylene Oxide Copolymerization: Precise Control of Molecular Weight and Architecture of Various Block Copolymers," *Macromolecules*, **43**(18), 7398-7401 (2010).
- Varghese, J. K., Na, S. J., Park, J. H., Woo, D., Yang, I., and Lee, B. Y., "Thermal and Weathering Degradation of Poly(Propylene Carbonate)," *Polym. Degrad. Stab.*, **95**(6), 1039-1044 (2010).