

## Hydroxy-terminated Poly(propylene carbonate)의 합성

정 성 미 · 문 정 열 · 박 대 원 · 박 상 욱 · 이 진 국\*

부산대학교 화학공학과, \*부산대학교 고분자공학과  
(1997년 12월 11일 접수, 1998년 1월 24일 채택)

### Synthesis of Hydroxy-terminated Poly(propylene carbonate)

S. M. Jung, J. Y. Moon, D. W. Park, S. W. Park, and J. K. Lee\*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Dept. of Polymer Science and Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received December 11, 1997, Accepted January 24, 1998)

**요 약 :** 본 연구는 metal alkoxide, 크라운에테르, 4급 onium염 등을 촉매로 사용하여 프로필렌카보네이트(PC)와 알콜 개시제로부터 hydroxy-terminated poly(propylene carbonate) (HTPPC)를 합성하는데 관한 것이다. 촉매의 종류와 골격구조, 알콜의 종류와 농도, 그리고 용매가 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. Metal alkoxide의 Lewis acidity가 크고 alkoxide 음이온의 친핵성이 클수록 높은 반응활성을 나타내었다. Metal alkoxide와 크라운에테르의 혼합촉매는 metal alkoxide 단독 촉매보다 높은 프로필렌 카보네이트 전환율을 보였고, 4급 onium염 촉매의 경우 양이온의 크기가 크고 음이온의 친핵성이 클수록 높은 활성을 나타내었다. 또한 용매의 극성이 높고 [PC]/[Initiator]의 농도 비가 낮을수록 HTPPC의 수율이 높게 나타났다.

**Abstract :** The synthesis of hydroxy-terminated poly(propylene carbonate)(HTPPC) was performed by the reaction of propylene carbonate(PC) with alcohol initiator using metal alkoxides, crown ethers and quaternary onium salts as catalysts. The effects of catalyst structure, types and concentration of alcohol, and solvents were investigated. Among the alkoxide catalysts tested, the ones with higher Lewis acidity and with more nucleophilic alkoxide anion showed higher catalytic activity. Mixed catalysts of metal alkoxide and crown ether showed higher conversion of PC than metal alkoxide alone. Quaternary onium salts of bulky cation exhibited higher catalytic activity. High polar solvent showed higher yield of HTPPC and the yield increased with the decrease of [PC]/[Initiator] ratio.

### 1. 서 론

지구 온난화 현상에 대한 관심이 고조되면서 이산화탄소를 카보네이트 화합물의 원료로 사용하는 연구가 활발히 수행되고 있다 [1]. 최근에는 Kuran 등[2]이 상이동 촉매를 사용하여 상압하에서 여러 가지의 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>를 반응시켜 5원환 carbonate를 합성하였다. 5원환 carbonate를 원료물질로 사용한 대표적인 기능성 고분자로는 poly(alkylene carbonate)가 있는데 5원환 carbonate는 개환반응이 어려우므로 poly(alkylene carbonate)의 합성에 관한 연구는 주로 5~50기압의 고압공정에서 수행되었다[1, 3].

이산화탄소와 에폭사이드로부터 폴리카보네이트를 합성하는 반응은 오래전부터 실시되었는데 1969년 Inoue 등[4~6]은 유기금속계 특히 diethylzinc(ZnEt<sub>2</sub>)계 촉매와 organozinc계 촉매를 사용하여 propylene oxide와 이산화탄소를 공중합시켜 고분자량의 poly(propylene carbonate)를 처음으로 합성하여 보고하였다. 이후 이들 연구진은 계속적인 연구를 통하여 oxirane의 1치환 및 2치환 유도체와 이산화탄소를 공중합시킴으로써 poly(alkylene carbonate)를 합성하였다. 한편 organozinc계 촉매에 비하여 중합개시능은 다소 떨어지지만 organomagnessium계 촉매와 organoaluminium계 촉매 등도 역시 oxirane 및 그의 유도체와 이산화탄소를 공중합시켜 poly-carbonate를 합성하는 데 효과적이라는 연구보고도 있다[7, 8]. 그러나 반응조건은 압력이 20~50 기압으로 높았고 반응시간도 70시간이상으로 아주 길었다.

1985년 Inoue 등[9]은 aluminum porphyrin-quaternary ammonium salt 촉매계를 사용하여 poly(alkylene carbonate)를 합성하였으며, Soga 등[10~12]도 ZnO나 Zn(OH)<sub>2</sub>와 여러 가지 biscarboxylic acid로부터 생성된 비교적 저가이면서 좋은 촉매의 활성을 가지는 글루타린산과 같은  $\alpha, \omega$ -biscarboxylic acid의 아연염을 촉매로 사용하고, 20~30기압, 80°C 조건에서 poly(alkylene carbonate)를 합성하는 기술을 소개하였다. 특히 최근 유럽특허[13]에서는 alcohol류의 개시제와 4급 onium염 촉매를 사용하여 cyclic carbonate를 개환반응시켜서 hydroxy-terminated poly(alkylene carbonate) (HTPPC)를 합성하는 방법이 제시되었다. 그러나 이 특허에서는 주로 실험적인 합성방법의 기술만 소개되어 있을 뿐이다. 이와 같이 poly(alkylene carbonate)의 합성에 관한 대부분의 연구는 주로 고압에서 수행되었고 대부분 실험방법의 제시나 수율에 관한 결과만을 보고되어 있을 뿐이고 촉매의 양이온과 음이온의 구조나 용매의 종류, 반응물의 조성비 등 반응조건이 HTPPC의 합성에 미치는 상세한 영향에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 논문에서는 저자들이 이전에 수행한 이산화탄소와 에폭사이드로부터의 5원환 carbonate 합성 연구[14-16]를 바탕으로 propylene carbonate(PC)와 알콜로부터 HTPPC를 합성하는 반응에 대하여 촉매의 종류, 촉매의 구조, 개시제의 종류와 몰비, 용매 등이 PC의 전환율과 HTPPC의 분자량에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 촉매는 다음과 같다: Potassium *tert*-butoxide(PTB, Fluka), sodium *tert*-butoxide(STB, Fluka), lithium *tert*-butoxide(LTB, Fluka), potassium ethoxide(PE, Fluka), 18-crown-6(Sigma), dicyclohexyl-18-crown-6(Sigma), dibenzo-18-crown-6(Sigma), 15-crown-5(Sigma), tetrabutylammoniumtoluidine sulfate(TBATS, Aldrich), tetrabutylammonium acetate(TBAA, Aldrich), tripyridiumtetrafluoro borate(TPTFB, Aldrich). 이 촉매들과 개시제인 butanol(Junsei), dodecanol (Junsei), 2-ethylhexanol (Junsei), 1,4-butandiol(BD, Junsei), 1,6-hexandiol(HD, Junsei), 용매인 1,4-dioxane(Junsei), butylacetate(Junsei), DMSO(Junsei), 그리고 5원환 carbonate인 propylene carbonate(PC, Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다.

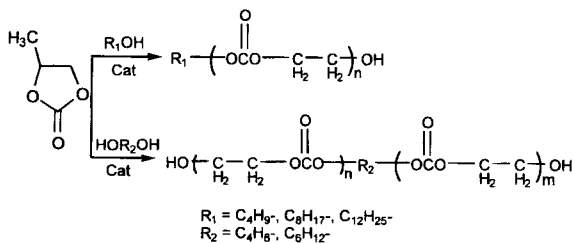
Hydroxy-terminated poly(propylene carbonate)(HTPPC)의 합성 반응은 교반기, 냉각장치, 질소주입구 및 온도계가 부착된 200 mL pyrex 반응기에 반응물인 propylene carbonate(PC)와 개시제인 butanol을 각각 0.1 mol, 0.05 mol씩 주입한 후 0.005 mol의 촉매를 넣고 상온에서 질소를 주입시켜 질소 분위기로 만든 다음 110°C에서 24시간 동안 중합시켰다. 교반을 시작하면서 반응을 실시하여 일정한 시간마다 시료를 채취하여 분석을 실시하였다. 중합이 완결된 후 반응기를 상온으로 식히고 증류수로 중합체를 회수하고 감압증류하에서 미반응물과 촉매, 그리고 증류수를 완전히 제거한 후 얻은 생성물을 진공 오븐에서 충분히 건조시켰다.

반응물인 propylene carbonate(PC)의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP5890A)에서 실시하였고 이때 사용한 컬럼은 HP-17 capillary를 사용하였다. 생성물의 구조확인을 위해 FT-IR(Mattson Polaris)와 <sup>13</sup>C-NMR(Jeol PMX-60 SI, TMS를 내부표준물로 사용)을 사용하였으며, 이때 용매로는 CDCl<sub>3</sub>를 사용하였다. 분자량 분포는 GPC(Waters 510)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Hydroxy-terminated poly(propylene carbonate)의 합성

프로필렌 카보네이트를 촉매 존재하에 개시제인 알콜에 의한 개환반응으로 hydroxy-terminated poly(propylene carbonate)(HTPPC)를 합성할 수 있으며 반응식은 다음과 같다.



질소 분위기하에서 PTB와 18-crown-6의 혼합촉매를 사용하여 0.1 mol의 PC와 0.05 mol의 butanol을 24시간 반응시킨 후 반응기에서 채취한 액체시료에 대한 FT-IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1745 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 ν<sub>C=O</sub>의 linear carbonyl band와 3500 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 ν<sub>OH</sub>의 피크가 관찰되고 있어서 HTPPC가 합성되었음을 알 수 있다. 한편 HTPPC의 구조를 좀더 정확하게 확인하기 위하여 <sup>13</sup>C-NMR 분석을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

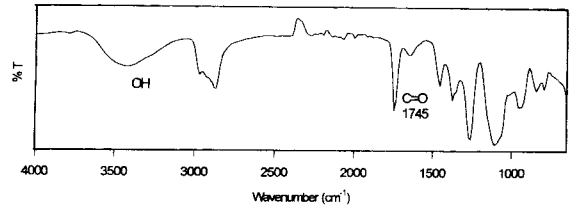


Fig. 1. FT-IR spectrum of HTPPC.

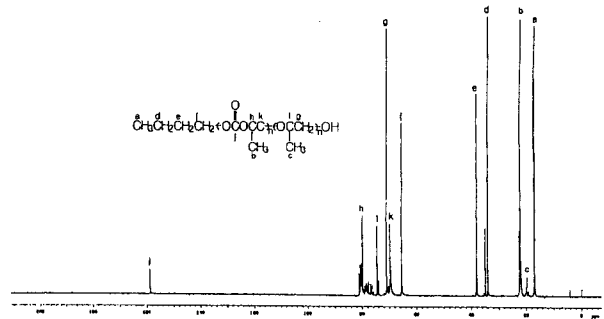


Fig. 2. <sup>13</sup>C-NMR spectra of HTPPC.

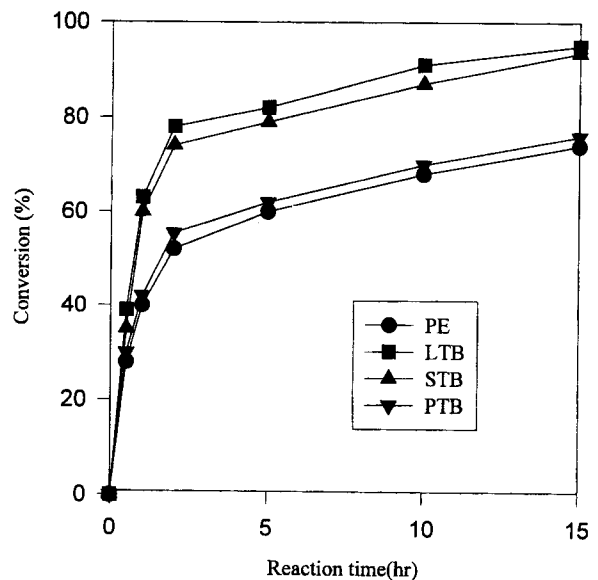


Fig. 3. Conversion profile of PC with various metal alkoxide catalysts at 110°C ([PC]=0.1 mol, [Butanol]=0.1 mol, [Cat.]=0.5 mmol).

3.2. 촉매의 영향

3.2.1. Metal alkoxide 촉매의 영향

PC의 개환중합에 대해서 metal alkoxide가 촉매활성에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 lithium *t*-butoxide(LTB), sodium *t*-butoxide(STB), potassium *t*-butoxide(PTB), potassium ethoxide(PE)를 사용하여 실험한 다음 시간에 따른 propylene carbonate의 전화를 변화할 Fig. 3에 나타내었다. 이 실험에서 metal cation의 종류에 따른 촉매의 활성을 관찰하기 위해서는 LTB, STB, PTB의 세가지 촉매를 비교하였고, alkoxide의 구조에 따른 촉매의 활성을 관찰하기 위해서는 PTB와 PE를 비교하였다. 동일한 *t*-butoxide에 양이온을 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>로 변화시켜 실험한 결과 촉매활

Table 1. Effect of Metal Alkoxide Structure on the Molecular Weight of HTPPC

Catalyst	$\bar{M}_w$
Potassium <i>tert</i> -butoxide	680
Sodium <i>tert</i> -butoxide	2270
Lithium <i>tert</i> -butoxide	3930
Potassium ethoxide	1100

Reaction Condition : [PC]=0.1mol, [Butanol]=0.1mol, [cat.]=0.5mmol, T=110°C, reaction time=24hr

성은 LTB > STB > PTB의 순서로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 금속 양이온의 Lewis acidity 순서와 일치하고 있는데 metal cation의 Lewis acidity가 강할수록 metal cation이 propylene carbonate로부터 전자를 끌어당기는(electron-withdrawing) 능력이 증가하여 PC의 개환반응이 더욱 쉽게 활성화되기 때문인 것으로 판단된다.

또한 본 반응은 개환중합의 메카니즘으로 볼때 음이온 중합에 해당되므로 alcoholate 형태의 음이온으로부터 개시된 단량체는 그 말단기에 활성 site인 음이온이 생성되며 계속적으로 단량체의 공격에 의해 고분자로 중합되는 메카니즘을 가지게 된다. 생성된 음이온 활성 site 주위에는 양이온이 자유이온 형태나 counter cation 형태로 존재하게 되며 그 양이온의 크기는 중합도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[17]. 본 연구의 경우에는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>가 counter cation으로 작용하므로 Li<sup>+</sup>와 같이 양이온의 크기가 작을수록 개환중합반응에 참여하는 단량체의 음이온 활성 site로의 접근이 용이하므로 높은 반응활성을 나타내고 고분자량의 HTPPC가 생성될 것으로 예상된다. Metal alkoxide의 구조에 따른 HTPPC의 분자량을 Table 1에 나타내었다. HTPPC의 분자량은 metal alkoxide 촉매의 구조에 따른 반응활성의 경향과 같음을 알 수 있었다.

한편 금속 양이온을 potassium으로 고정시키고 음이온을 ethoxide와 *t*-butoxide로 변화하여 실험한 결과 PTB가 PE보다 더 높은 활성을 보였다. 이는 *t*-butylcarbonium ion이 ethylcarbonium ion보다 친핵성이 크기 때문에 개시제인 alcohol로부터 본 반응의 개시 물질인 alcoholate형 음이온의 생성을 증가시키므로 PC의 개환반응의 활성이 증가하는 것으로 판단되어 진다.

### 3.2.2. Metal alkoxide와 crown ether의 혼합촉매

혼합촉매가 촉매활성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 앞서 실험한 metal alkoxide 단독촉매와 metal alkoxide와 여러 가지 crown ether와의 혼합촉매를 사용한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PTB 단독촉매를 사용한 경우보다 PTB+crown ether의 혼합촉매를 사용하였을 경우가 높은 촉매활성을 나타냄을 알 수 있었다. Metal alkoxide와 crown ether를 함께 촉매로 사용한 경우에 나타나는 수율의 향상은 crown ether가 metal의 양이온과 착염을 형성하여 alkoxide 음이온의 활동을 원활하게 해주기 때문이라 판단된다[1].

혼합 촉매의 구조에 따른 영향을 관찰하기 위해 metal alkoxide는 PTB로 고정하고 crown ether를 15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, dicyclohexyl-18-crown-6로 변화시켜 사용하여 실험한 결과에서 propylene carbonate의 전하율은 PTB+15-crown-5 < PTB+Dicyclohexyl-18-crown-6 < PTB+18-crown-6 < PTB+Dibenzo-18-crown-6의 순서로 증가하였다. 이것은 crown ether가 구조적으로 안정할수록 metal cation과 더욱 안정한 착염을 형성하여 음이온의 활성을 증가시키기 때문으로 판단된다.

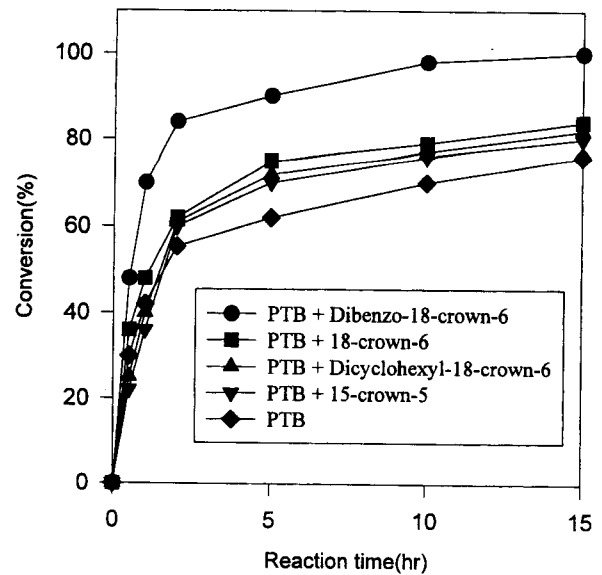


Fig. 4. Conversion profile of PC with various mixed catalysts at 110°C ([PC]=0.1 mol, [Butanol]=0.1 mol, [PTB]= 0.25 mmol, [Crown ether]=0.5 mmol).

Dibenzo-18-crown-6의 경우에는 18-crown-6의 구조와는 달리 양측의 benzene ring의 공명현상으로 인해 구조적으로 아주 안정하여 metal cation과 안정한 착염을 형성하여 음이온의 활성을 증가시키므로 높은 촉매활성을 나타내었다. 그러나 dicyclohexyl-18-crown-6는 dibenzo-18-crown-6의 평면구조와는 달리 chair form 구조를 가지므로 입체적 영향을 받아 metal cation과 착염을 형성하기가 어려우므로 낮은 촉매활성을 나타내는 것으로 판단된다.

한편 metal cation과 crown ether가 착염을 형성할 때는 metal cation의 직경과 crown ether의 cavity의 크기가 비슷하여야만 안정한 착염을 형성한다. 대표적인 metal cation인 K<sup>+</sup>은 그 크기가 2.66Å이므로 cavity의 직경이 2.6~3.2Å인 18-crown-6와 안정한 착염을 형성하고, Na<sup>+</sup>(1.94Å)은 15-crown-5(1.7~2.2Å)와 안정한 착염을 형성하며 Li<sup>+</sup>(1.36Å)은 12-crown-4(1.2~1.5Å)와 안정한 착염을 형성하는 것으로 보고 되어 있다[1]. 그러므로 PTB+15-crown-5 혼합촉매 보다 PTB+18-crown-6 촉매의 경우가 crown ether와 K<sup>+</sup>간의 착염형성이 활발하여 HTPPC 합성에서 높은 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있었다.

### 3.2.3. 4급염 촉매

4급염 촉매가 촉매활성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 촉매 tetrabutylammonium toluidine sulfate(TBATS), tetrabutylammonium acetate(TBAA), tripyridinium tetrafluoro borate(TPTFB)를 사용하여 HTPPC 합성 실험을 수행한 결과 시간에 따른 PC의 전하율을 Fig. 5에 나타내었다. 4급염 촉매의 활성은 TBATS < TBAA < TPTFB의 순서로 증가하였다. TPTFB 촉매와 같이 음이온의 친핵성이 큰 4급염 촉매의 경우 반응활성이 가장 높게 나타났는데 이는 촉매의 음이온의 친핵성이 증가할수록 개시제와 쉽게 반응하여 개시제인 알콜의 반응성을 증가시켜 PC 개환반응의 활성이 증가하는 것으로 판단되어 진다. 또한 4급 암모늄염의 양이온의 골격구조도 반응활성에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 양이온의 크기가 클수록 짝음이온과의 거리가 멀기 때문에 음이온의 활성화가 쉬운 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 본 실험의 경우에 나타난 활성의 순서는 양이온의 골격구조 크기와 음이온의 친핵성과 일치

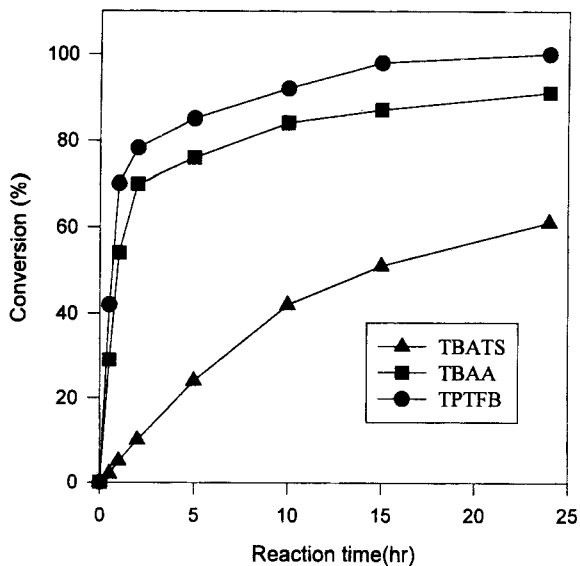


Fig. 5. Conversion profile of PC with various quaternary salt catalysts at 110°C ([PC]=0.1 mol, [Butanol]=0.1 mol, [Cat.]=0.5 mmol).

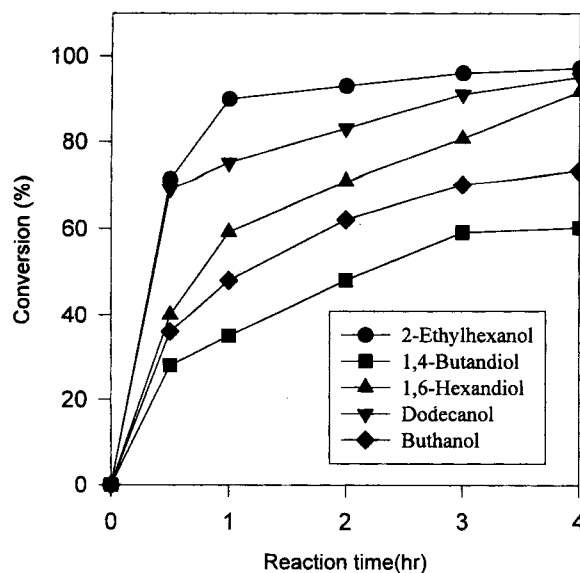


Fig. 6. Effects of initiator structure on the conversion of PC at 110°C ([PC]=0.1 mol, [Alcohol]=0.1 mol, [PTB]=0.25 mmol, [18-C-6]=0.25 mmol).

Table 2. Effects of Quaternary Onium Salt on the Molecular Weight of HTPPC

Catalyst	M <sub>w</sub>
Tetrabutylammoniumtoluidine sulfate	270
Tetrabutylammonium acetate	3760
Tripyridiumtetrafluoro borate	3850

Reaction Condition : [PC]=0.1mol, [Butanol]=0.1mol, [cat.]=0.5mmol, T=110°C, reaction time=24 hr

함을 알 수 있다. 한편 4급염 촉매의 종류에 따른 HTPPC의 분자량을 Table 2에 나타내었다. HTPPC의 분자량은 촉매의 구조에 따른 반응활성의 경향과 같음을 알 수 있었다.

### 3.3. 개시제의 영향

#### 3.3.1. 개시제의 종류에 대한 영향

본 반응에서는 PC 개환반응을 촉진시키기 위해 개시제를 사용하였다. 개시제의 영향을 고찰하기 위해 mono-hydric alcohol인 butanol, dodecanol, 2-ethylhexanol과 diol인 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol을 사용한 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 개시제에 대한 반응 활성은 1,4-butandiol < 1,6-hexandiol < butanol < dodecanol < 2-ethylhexanol의 순서로 증가하였다.

Mono-hydric alcohol의 경우에는 butanol보다 dodecanol이 더 반응활성이 높았고, 또한 diol의 경우에는 1,6-hexandiol이 1,4-butandiol 보다 높은 반응활성을 보였다. 이것은 dodecanol과 같이 개시제로 사용되어진 알콜의 알킬기가 크면 hydroxy기와 알킬기의 결합력의 크기가 작고 또한 hydroxy기의 산소원자와 수소원자의 결합력 또한 크게 감소하므로 개시활성 상태인 alcoholate 음이온의 생성이 원활하기 때문으로 판단된다. 이와 마찬가지로 mono-hydric alcohol과 diol의 경우에는 diol이 mono-hydric alcohol보다 반응활성이 낮는데 이는 diol의 경우 mono-hydric alcohol보다 hydroxy기 하나에 대한 알킬기의 크기가 작으므로 앞에서 진술한 바와 같이 개시활성 상태인 alcoholate 음이온의 생성이 쉽지 않

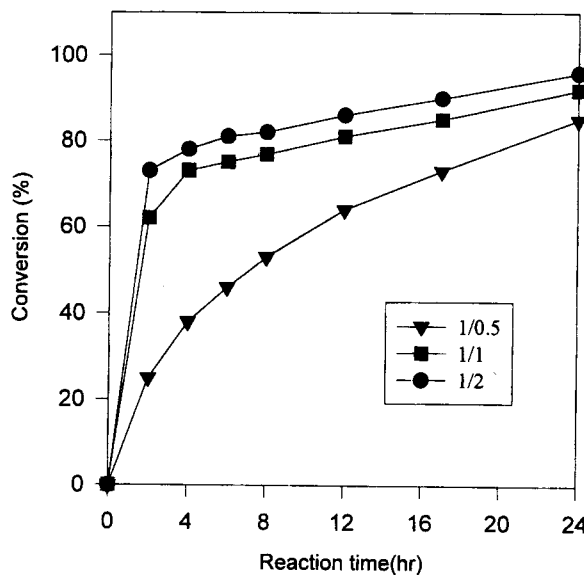


Fig. 7. Effects of [PC]/[Initiator] ratio on the conversion of PC at 110°C ([PC]=0.1 mol, [PTB]=0.25 mmol, [18-C-6]=0.25 mmol).

때문인 것으로 생각된다.

#### 3.3.2. 개시제의 몰비에 대한 영향

개시제와 PC의 몰비에 대한 영향을 고찰하기 위해 PC와 반응촉진제인 butanol의 몰비를 1:0.5, 1:1, 1:2로 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PC와 개시제의 상대 몰비가 증가할수록 반응활성이 증가함을 알 수 있었다. 이는 반응촉진제가 많을수록 개시제의 산소원자의 친핵성공격이 증가하여 PC의 개환반응이 잘 진행되기 때문인 것으로 판단되어진다. 한편 PC와 개시제의 몰비에 따른 HTPPC의 분자량을 Table 3에 나타내었다. HTPPC의 분자량은 개시제의 양이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 개시제인 butanol로 PC가 부가반응을 하므로 알콜의 양이 적을수록 부

Table 3. Effects of [PC]/[Butanol] Ratio on the Molecular Weight of HTPPC

Molar ratio of [PC]/[Butanol]	$\bar{M}_w$
1 : 0.5	2890
1 : 1	940
1 : 2	490

Reaction Condition : [PC]=0.1mol, Catalyst=PTB(0.25mmol)+18-C-6 (0.25mmol), T=110°C, reaction time=24hr

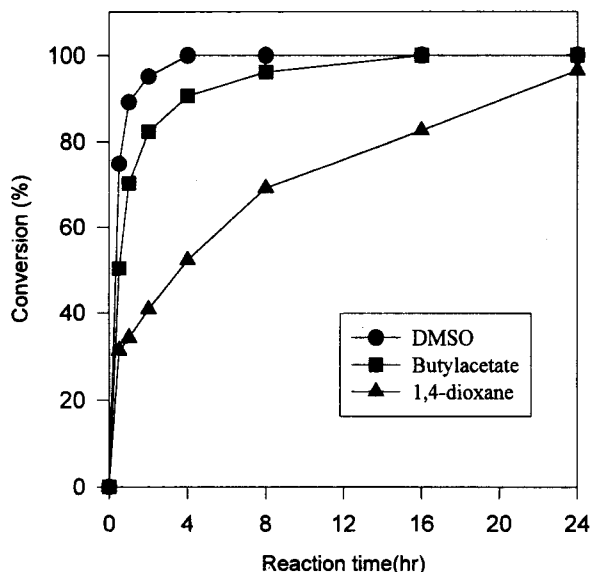


Fig. 8. Effects of solvent on the conversion of PC at 110°C ([PC]=0.1 mol, [Butanol]=0.1 mol, [PTB]=0.25 mmol, [18-C-6]=0.25 mmol).

가되는 PC의 양이 증가하므로 분자량 분포도 좁고 분자량이 증가하는 것으로 판단된다.

### 3.4. 용매의 영향

개시제와 PC와의 반응에 의해 HTPPC를 합성하는 반응에 대한 용매의 영향을 고찰하기 위하여 극성이 높은 비양성자성 용매인 DMSO, 극성이 낮은 1,4-dioxane와 butylacetate의 세 가지 용매에 대한 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 본 실험의 촉매로는 PTB+18-crown-6 혼합촉매를 사용하였다. 극성이 높은 비양성자성 용매인 DMSO가 극성이 낮은 1,4-dioxane, butylacetate 보다 높은 반응 활성을 보임을 알 수 있었다. 이는 극성이 높은 비양성자성 용매가 음으로 하진된 원자의 비공유전자쌍이 강력하게 금속 양이온을 용매화하여 금속 양이온과 alkoxide 음이온 간의 거리를 멀게하여 결합력이 약해지므로 alkoxide 음이온의 활동이 원활하게 하여 성장반응 단계에 존재하게 되는 counter cation인 금속 양이온과의 강력한 solvation에 의해 음이온 개환중합의 활성부분인 말단의 음이온으로 PC의 접근이 용이하게 되기 때문으로 판단된다.

## 4. 결 론

개시제와 촉매를 이용하여 propylene carbonate(PC)의 개환반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 5원환 구조의 PC와 알콜계 개시제의 반응에 metal alkoxide 또는 metal alkoxide와 crown ether의 혼합물, 4급 onium염을 각각 촉매로 사용한 결과 상압에서 높은 수율로 hydroxy-terminated poly(propylene carbonate)를 합성할 수 있었다.

2) Metal alkoxide 촉매는 Lewis acidity가 클수록 또한 alkoxide anion의 친핵성이 클수록 촉매활성이 증가하였다. Metal alkoxide와 crown ether계 양이온 치환촉매를 혼합하여 사용한 경우에는 metal alkoxide 단독 촉매보다 훨씬 높은 촉매활성을 나타내었다. 또한 crown ether의 구조가 안정하여 금속 양이온과 강한 착염을 형성할 수 있는 것이 높은 활성을 보였다. 한편 4급염 촉매는 음이온의 친핵성이 크고 양이온의 골격구조가 클수록 높은 촉매활성을 나타내었다.

3) 개시제로 사용한 알콜의 알킬기수가 클수록 반응활성이 증가하였고, diol보다는 mono-hydric alcohol의 반응성이 높게 나타났다. PC에 대한 개시제의 몰비가 클수록 반응활성이 증가하였고 반면에 분자량은 감소하였다. 그리고 반응에 사용된 용매의 극성이 클수록 높은 반응활성을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단(특정기초연구 97-05022-05-01-3)의 연구비를 지원받아 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. M. Starks, C. L. Liotta and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis," Chapman & Hall, N. Y.(1994).
2. N. Kihara and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 2765(1993).
3. N. Kihara, N. Hara and T. Endo., *J. Org. Chem.*, **58**, 6198 (1993).
4. S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **155**, 61(1972).
5. M. Kobayashi, S. Inoue, M. Koinuma, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2383(1973).
6. S. Inoue, *Progr. Polym. Sci. Japan*, **8**, 1(1975).
7. S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *Polym. J.*, **2**, 220-224 (1971).
8. S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **143**, 97(1971).
9. T. Aida and S. Inoue, *Macromol.*, **19**, 8-13(1986).
10. Y. Hino, Y. Yoshida and S. Inoue, *Polym. J.*, **16**, 159(1984).
11. H. Koinuma and H. Hirai, *Makromol. Chem.*, **178**, 1283 (1997).
12. L. Vogadanis and W. Hoitz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 543(1986).
13. EP. 93-119220.7(1993).
14. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang, C. S. Ha and J. K. Lee, *Energy Conv. & Management*, **38**, S449(1997).
15. J. Y. Moon, J. G. Yang, S. M. Jung, D. W. Park and J. K. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**, 315(1997).
16. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang and J. K. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng.*, **7**, 26(1996).
17. J. E. McGrath, "Ring-Opening Polymerization", ACS Symposium Series 286, Washington(1985).