Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 759~764 (2001)

고분자 주사슬에 카보네이트 관능기가 도입된 새로운 폴리에틸렌 옥사이드 유도체의 합성 및 분석

최유선 · 차국찬 · 서정인 · 정동준 · 안정호 · 김진환 · 배진영†

성균관대학교 응용화학부, 고분자시스템공학전공

(2001년 6월 13일 접수)

Synthesis and Characterization of Poly(ethylene oxide) Derivatives Containing Carbonate Linkages

You Sun Choi , Gook Chan Cha, Jeung In Seo, Dong June Chung, Jeong Ho Ahn, Jinhwan Kim, and Jin-Young Bae†

College of Applied Chemistry, Dept. of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

jinbae@yurim.skku.ac.kr

(Received June 13, 2001)

요 약 : 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)의 고유한 성질인 결정성을 저하시키기 위하여 카보네이트 관능기가 도입된 새로운 PEO 유도체를 제조하였다. 이를 위하여 다양한 분자량의 폴리에틸렌글리콜 (PEG)과 디메틸카보네이트 (DMC)로부터 에스터 교환반응에 의하여 메틸카보네이트 관능기가 PEG 말단에 존재하는 전구체를 우선 합성하였으며, 촉매로는 황산을 사용하였다. 얻어진 전구체를 이용하여 진공하에서의 축합 반응을 통하여 PEO 주사슬에 카보네이트 관능기가 도입된 새로운 PEO 유도체, poly(ethylene oxide-carbonate)s를 합성하였으며, 이 때 titanium isopropoxide (TiP)를 촉매로 사용하였다. 반응에 이용한 PEG는 수평균 분자량이 200, 400 그리고 600 g/mol인 것을 사용하였으며, 합성된 새로운 유도체의 구조와 조성을 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR로 확인하였으며, 그들의 열적 특성 및 분자량을 DSC, TGA 및 GPC를 이용하여 분석하였다.

ABSTRACT : In order to obtain PEO with reduced crystallinity, novel PEO derivatives containing carbonate linkages in the main chain have been synthesized by the reaction of various molecular weight poly(ethylene glycol)s (PEGs) with dimethyl carbonate (DMC) in the presence of H_2SO_4 to yield methyl carbonate terminated PEGs, followed by condensation reaction under vacuum in the presence of titanium isopropoxide (TiP) catalyst. The number average molecular weight of PEGs used was in the range of 200 and 600 g/mol. The structure and compositions of the resulting polymers were characterized by ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR. Their thermal behavior and molecular weight were characterized by DSC/TGA and GPC, respectively.

Keywords : *poly(ethylene oxide), poly(ethylene glycol), dimethyl carbonate, transesterification, condensation.*

서 론

현재까지 가장 관심을 많이 받아온 리튬 폴리머전지용 전해질 소재인 poly(ethylene oxide) (PEO)계 전해질은 안정한 전기화학적 특성에 반해 PEO의 결정성에 기인하여 10^{-8} S/cm이하의 낮은 이온 전도도를 나타낸다.[1] 이를 개선하기 위하여 여러 가지 방향으로 PEO의 결정성을 저하시키는 연구가 많이 진행

되어 왔으며, 대표적인 방법으로는 block copolymer, comb-type polymer, cross-linked polymer, polymer blend, liquid crystal 등의 개념을 이용하여 PEO를 저 결정성 구조로 변환시키는 것이다.[2,3] 이러한 저결정성 구조로 변환시키기 위하여 PEO 블렌드를 이용한 연구가 많이 이루어지고 있으며,[4,5] 특히 축합계 고분자는 이종의 고분자와 용융온도 이상에서 교환반응을 일으켜 고분자 블렌드를 제조하는 방법이 광범위하게 연구되고 있다. 또한 공중합체를 제조하기 위한 방법으로 각각의 단량체들로부터 직접 공중합하는 방법 혹은 기존의 단독중합체를 용융 에스테르 교환반응시키는 방법이 이용되고 있다.[6,7] 화학 구조와 분자량 분포가 다른 이종 고분자간에 용융 에스테르 교환반응을 실시할 경우 생성 고분자들의 분자량분포와 연쇄상의 서열은 반응시간에 따라 점진적인 변화를 하게 되며, 어느 반응도 이상에서 평형값을 가지게 된다. 폴리에스테르의 용융시에는 하이드록시기 또는 카르복시기 말단이 에스테르기를 공격하여 일어나는 교환반응과 분자 사슬내의 에스테르기간의 직접적인 교환반응이 일어날 수 있다.[8]

주사슬형 PEO를 이용한 전해질의 연구는 위와 같이 PEO의 무정형화 연구가 선행되어야 하는데, 공중합 방법에 의하여 얻어진 무정형의 PEO의 경우 저온에서의 전도성이 아주 우수하다고 보고되고 있다. 이를 위하여 Booth은[9,10] 저분자량의 PEG와 디메틸브로마이드를 공중합시켜 결정성이 아주 낮은 PEO를 합성하였는데, 사용한 PEG에 비하여 알칼리와 디메틸브로마이드를 과량으로 첨가하여 탄성체 상태의 고분자량 물질을 합성하였다. 이들의 연구는 옥시에틸렌 단위와 옥시메틸렌 단위와의 공중합체 형태의 고분자를 통하여 결정성을 낮추는 것으로 주로 분자량이 아주 높은 무정형 PEO의 연구에 국한되어 있다. 한편, 이와 유사한 반응에서 적절한 출발물질 및 반응조건을 이용하면, 분자량이 조절되면서 양 말단 및 고분자 주사슬에 관능기를 갖는 무정형 PEO가 합성될 것으로 기대가 되며, 이들은 여러 가지 형태를 갖는 중합체를 구성하는데 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 무정형 PEO를 제조하기 위한 공중합체 합성방법으로 다양한 분자량의 PEG와 디메틸카보네이트기와의 축합 반응을 통해서 고분자 주사슬에 카보네이트 관능기를 함유한 새로운 PEO유도체를 합성한 후, 다양한 반응조건이 얻어진 고분자의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 중합에 사용한 PEG-200 (분자량: 200 g/mol), PEG-400 (분자량: 400 g/mol), PEG-600 (분자량: 600 g/mol)과 디메틸카보네이트 (DMC), 촉매로 사용된 황산 및 titanium isopropoxide (TiP)는 Aldrich 사에서 구입하였으며, PEG는 미리 60 ℃에서 24시간 동안 진공건조 후 반응에 이용하였다. 정제 과정에 사용한 용매는 모두 1급 시약을 사용하였으며, 필요에 따라 재증류 하였다.

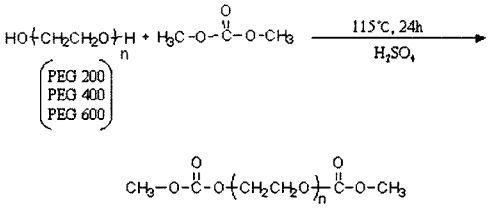
기기. ^{1}H-NMR은 500-MHz, ^{13}C-NMR 분석은 125-MHz Varian Unity Inova Spectrometer를 사용하였고, $CDCl_3$ 용매와 TMS를 기준물질로 하여 분석하였다. 열중량 분석(TGA)은 TA2910을 사용하여 질소기류 하에서 승온 속도 10 ℃/min로 50 ℃에서 400 ℃까지 분석하였다. 시차주사열량분석(DSC)은 TA2910를 사용하였고, heating 및 cooling 속도는 10 ℃/min로 측정하였으며, 이를 이용하여 중합된 PEO 유도체의 결정화도를 계산하였다. 분자량은 gel permeation chromatography (GPC) Waters사의 515LC를 이용하여 폴리스티렌을 보정 물질로 하였으며, 용매로는 THF를 사용하여 측정하였다.

전구체의 합성. 에스터 교환반응에 의해 메틸카보네이트 관능기가 PEG 주사슬 양말단에 존재하는 전구체를 제조하기 위하여 PEG-200 6 g (0.3 mol)을 환류 냉각장치가 설치된 round-bottom flask에 넣고 DMC 12.6 mL (1.2 mol)을 첨가하였다. 용매를 따로 사용하지 않고 DMC 자체가 용매로 쓰인 neat 상태에서의 반응이기 때문에 PEG에 비하여 4 eq.의 DMC를 과량으로 첨가하였다. 촉매로는 황산(trace)을 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 반응온도는 115 ℃로 DMC를 환류시키면서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 약 12시간 정도 반응이 진행되면서 반응물은 엷은 갈색을 나타냈다. 반응이 종결된 후에 환류 냉각기를 제거하고, 미반응 DMC와 부산물인 메탄올을 rotary evaporator로 제거한 후, 이를 다시 50 ℃ 진공 오븐에서 24시간 건조하였으며, 점도가

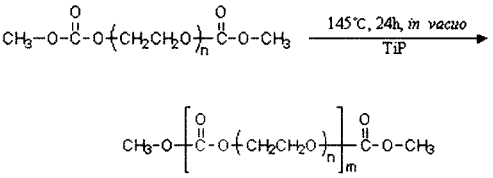
조금 있는 오일 상태의 진한 갈색 전구체를 얻었다. PEG-400 그리고 PEG-600의 전구체를 제조하기 위해서도 이와 같은 반응물의 몰비와 같은 온도 조건에서 실험하였으며, PEG-200으로부터 얻어진 전구체의 수율은 86%였다.

산촉매의 제거. 축합 중합 단계에서 사용되는 금속 촉매인 티타늄 촉매는 산에 의해서 활성도가 떨어지기 때문에 촉매의 활성을 높이기 위하여 전구체의 제조 반응에서 사용되었던 황산 촉매를 제거하였다. 얻어진 전구체들을 소량의 메틸렌클로라이드에 녹인 후, 분액 깔대기에서 증류수를 사용하여 두세번에 걸쳐 세척하였다. 황산이 녹아있는 물층을 버린 후, 반응물이 녹아 있는 메틸렌클로라이드 층을 회수하여 이를 rotary evaporator로 용매를 제거하였으며, 다시 50 ℃ 진공오븐에서 하루 동안 건조하였다.

고분자 합성. 고분자량으로 성장시키고자 하는 두 번째 단계의 반응은 전구체간의 축합 중합에 의한 것이며, 이에 따라 생성되는 부산물은 고진공으로 제거하면서 반응을 진행하였다. 실험 방법으로는 앞에서 제조한 전구체를 둥근바닥 플라스크에 넣은 후, 촉매로 사용한 TiP(trace)를 첨가하여 기름중탕에서 145 ℃, 15시간 동안 고진공 하에서 부산물을 제거하며, poly(ethylene oxide-carbonate)를 합성하였다. 이 때 반응 조건은 고온, 고진공 상태에서 반응물의 증발 가능성을 배제하기 위하여 플라스크 안을 진공 상태로 미리 걸어준 다음 상온에서 145 ℃까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 온도를 올려주었다. 반응 도중 진공호스를 연결한 플라스크 입구에 투명한 액체가 맺혀 있는 것을 확인하였는데, 이는 축합 반응에 의한 부산물인 메탄올이라 사료된다. 약 10시간 정도 반응이 지나면서 반응물의 점도는 교반이 되지 않을 정도로 상당히 증가하는 것을 확인하였다. 본 반응에서 황산 촉매를 제거하지 않은 전구체를 이용하여 반응시킨 poly(ethylene oxide-carbonate)의 수율은 PEG를 기준으로 하여 약 50%였으며, 황산 촉매를 제거한 전구체를 사용하여 중합한 poly(ethylene oxide-carbonate)의 경우에는 수율이 약 20~30%였다. 또한 사용한 PEG의 분자량이 클수록 반응성은 낮았으며, PEG 분자량이 작을수록 얻어진 반응물의 점도는 높아짐을 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of methyl carbonate end-capped PEGs.



Scheme 2. Synthesis of poly(ethylene oxide-carbonate)s.

결과 및 고찰

다양한 분자량의 PEG와 과량의 DMC와의 황산 촉매하에서의 에스터 교환반응에 의하여 메틸카보네이트가 PEG 사슬 양말단에 존재하는 전구체를 제조하였으며 (Scheme 1), 이를 다시 고진공하의 축합 반응을 통하여 고분자 주사슬에 카보네이트 관능기가 도입된 새로운 PEO 유도체를 합성하였다(Scheme 2). PEG-200으로부터 합성된 전구체 및 고분자의 수율은 각각 86%와 54%로 나타났다.

얻어진 반응물은 용해 가능하였으며 $CDCl_3$상에서의 ^1H-NMR과 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 1과 2에 나타내었다. Figure 1(a)는 PEG-200만의 ^1H-NMR 스펙트럼이며, PEG-200 말단의 $-CH_2\underline{C}H_2OH$ 피크가 3.58 ppm에서 나타난 것과 비교하여, Figure 1(b)에서 보는 것처럼 전구체에는 이 피크가 거의 사라졌음을 알 수 있었다. 또한 singlet의 methoxy 피크가 3.67 ppm에서 새로이 나타남으로 보아, 이를 통하여 PEG 말단에 메틸카보네이트 관능기가 end-capped됨을 확인할 수 있었다. Figure 1(b)와 Figure 2(a)의 두 스펙트럼을 비교하면 전구체에서 크게 나타나는 말단의 methoxy 피크가 중합하여 얻어진 새로운 고분자에서는 상당히 감소하였음을 관찰

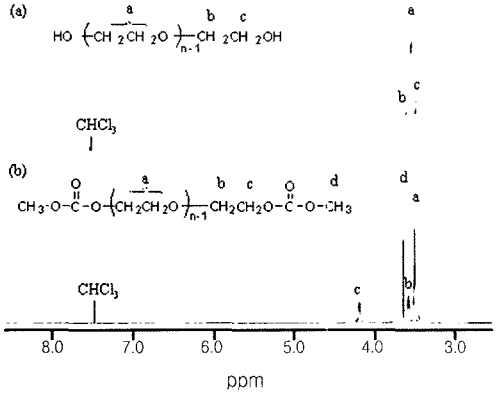


Figure 1. ^{1}H-NMR spectra of (a) PEG-200 and (b) methyl carbonate end-capped PEG-200.

할 수 있었는데, 이는 성장된 주사슬에 비하여 methoxy 말단기의 농도는 상대적으로 작기 때문에 피크의 면적이 상당히 감소한 것으로 확인되었다.

또한 $-CH_2CH_2O-$ 주사슬의 피크 면적이 상대적으로 상당히 증가하였으며, 이를 통하여 주사슬의 반복단위가 크게 증가하였음을 확인하였다. 한편 합성된 PEO 유도체의 말단 및 주사슬에 존재하는 카르보닐기를 확인하기 위하여 ^{13}C-NMR을 이용하여 분석하였으며, Figure 2(b)에서와 같이 카르보닐기의 특성피크가 154 ppm에서 관찰되었다. NMR 분석 결과 PEG 말단에 메틸카보네이트 관능기가 붙어 있는 전구체와 PEO 주사슬에 카보네이트 관능기가 도입된 새로운 PEO 유도체가 합성된 것을 확인하였다.

전구체의 축합 중합 과정에서 사용한 티타늄 촉매의 활성을 높이기 위하여 중합전에 전구체에 존재하는 미량의 황산 촉매를 제거하였으며, 이를 제거하지 않은 반응물과의 분자량을 비교한 결과, 촉매로 쓰인 황산을 제거한 유도체의 분자량이 상당히 많이 증가함을 확인하였다. 이로부터 중합 전에 전구체에 잔존하는 미량의 황산을 철저히 제거함으로써 티타늄 촉매의 활성을 촉진시킴을 알 수 있었으며, 이로써 전구체간의 축합 반응성을 증가시켜 비교적 고분자량의 PEO 유도체를 얻을 수 있었다. Table 1에 나타난 것처럼 PEG-200, PEG-400, PEG-600를 사용한 PEO유도체 모두 황산 촉매를 제거한 경우가 그렇지 않은 경우보다 전환율은 많이 낮았지만, 분자량은 약 2배 이상으로 사슬이 성장하였음을 관찰할 수 있었으

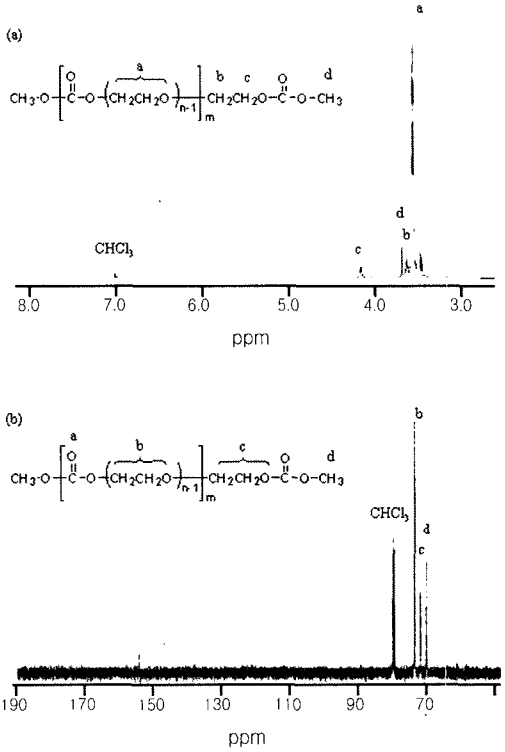
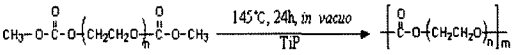


Figure 2. (a) ^{1}H-NMR spectrum and (b) ^{13}C-NMR spectrum of poly(ethylene oxide-carbonate)s.

Table 1. GPC Results and Crystallinity of Poly(ethylene oxide-carbonate)s



PEG used	polymer				
	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$	DP (m)	yield(%)[b]	crystallinity(%)[c]
PEG 200	1439	1.65	6	54	-
PEG 400	1714	1.48	4	58	-
PEG 600	2816	1.30	4	55	-
PEG 200[a]	5081	1.50	22	21	34
PEG 400[a]	2148	1.50	5	18	41
PEG 600[a]	5943	1.40	9	32	31

[a] Removed H_2SO_4 before polymerization

[b] Calculated based on the amount of PEG converted to the polymer

[c] $\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c}$ (ΔH, ΔH_c ; enthalpy of melting for PEO derivatives).

며, 특히 PEG-200의 경우 분자량이 상당히 증가함을 볼 수 있었다. 이는 PEG-200이 다른 PEG에 비하여 옥시 에틸렌 사슬의 길이가 짧아 DMC에 대한

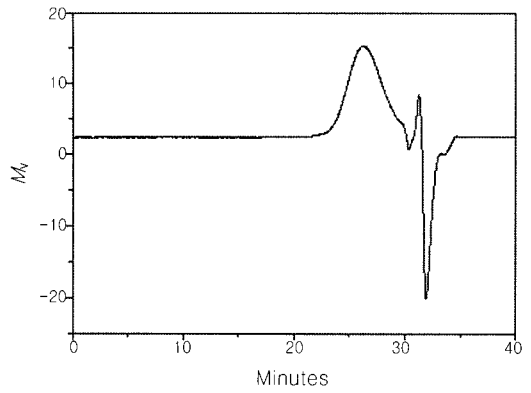


Figure 3. GPC trace of poly(ethylene oxide-carbonate)s with $\overline{M_n}$ = 5800 relative to polystyrene standards.

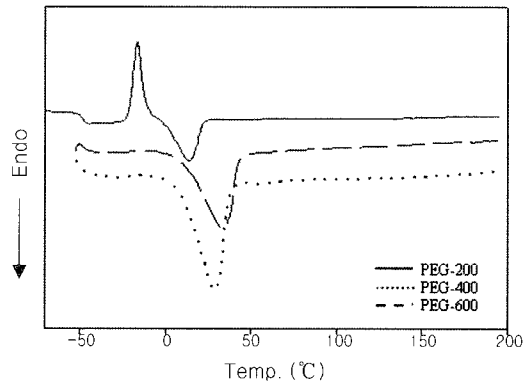


Figure 4. DSC thermograms of poly(ethylene oxide-carbonate)s.

하이드록시기의 반응성이 높기 때문에 대부분의 PEG-200 말단이 메틸카보네이트로 end-capped되었기 때문이며 따라서 높은 축합 반응성을 나타내어 고분자량을 얻은 것으로 사료된다. 황산 촉매의 철저한 제거로 티타늄 촉매의 활성을 높여서 분자량을 상당히 증가시킬 수 있었으나, 산 촉매의 제거 과정에서 여러 번의 세척과정을 거치기 때문에 PEG로부터 얻어진 PEO 유도체의 전환율은 낮은 결과를 얻었다.

Figure 3은 PEG-200을 이용한 poly(ethylene oxide-carbonate)s의 GPC 측정 결과를 나타내었다. 폴리스티렌을 기준물질로 하여 약 25분의 retention time에서 특성 피크가 관찰되었으며, 분자량이 약

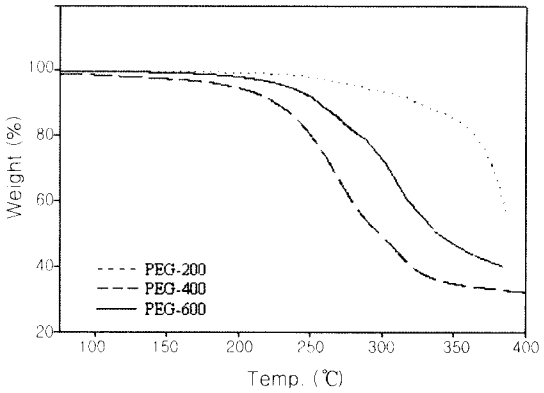


Figure 5. TGA thermograms of poly(ethylene oxide-carbonate)s.

5800 g/mol인 고분자임을 확인하였다. 각각 PEO 유도체의 열적 거동과 열 안정성을 조사하기 위하여 DSC와 TGA를 이용하여 분석하였다. Figure 4에서 나타난 것처럼, PEG-200을 이용하여 합성한 PEO 유도체는 용융온도가 15 ℃에서 나타나고 약 -20 ℃에서 T_c가 관측되었으며 PEG-400 유도체는 25 ℃에서, PEG-600 유도체는 35 ℃에서 각각의 용융온도를 나타냈다. 반응물로 사용된 PEG의 분자량이 증가할수록 얻어진 PEO 유도체의 용융온도는 증가하는 것을 관찰하였다. 각각의 PEO 유도체의 열 안정도를 살펴보기 위하여 열중량 분석(TGA)을 시험하였으며(Figure 5), PEG-200으로부터 얻어진 유도체는 약 280 ℃까지 열적으로 우수한 안정성을 보였으며, 열분해되는 시점도 다른 유도체에 비하여 상당히 안정된 것으로 나타나고 있다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 PEG-200 유도체는 다른 유도체에 비하여 2배 이상 높은 분자량으로 성장할 수 있기 때문에 열적 성질 또한 다른 PEG 유도체에 비하여 높게 나타난 것으로 사료된다. PEG-400 유도체는 약 200 ℃ 정도까지 안정함을 보이는 반면에 PEG-600 유도체는 이보다 약 50 ℃정도 더 높은 250 ℃까지 열적 안정성을 보였으며, 이는 분자량 차이에 의한 것이라 사료된다.

카보네이트기가 도입되지 않은 PEO에 비하여 본 연구에서 중합된 PEO 유도체의 결정화도가 어느 정도 저하되었는지를 알아보기 위하여 100% 결정성인 PEO(ΔH_c= 213.4 J/mol)와 비교하였다. 문헌상에서

분자량이 6000 g/mol인 PEO의 결정화도는 86%이며,[11] 본 연구를 통하여 합성한 새로운 PEO 유도체의 결정화도는 31~41%로 나타났다(Table 1). 따라서 PEO 주사슬에 카보네이트 관능기를 도입함으로써 결정화도 또한 상당히 감소시킨 새로운 PEO 유도체가 합성됨을 확인하였다.

결 론

에스터 교환반응과 축합 반응을 이용하여 PEG로부터 고분자 주사슬에 카보네이트 관능기가 함유된 새로운 PEO 유도체를 합성하였다. 이를 위하여 PEG-200, PEG-400 및 PEG-600과 DMC를 황산 촉매하에서 반응시켜 전구체를 제조하였고, 이 전구체를 이용하여 고진공하에서 티타늄 촉매를 이용한 축합반응을 유도하였다. ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, DSC 및 TGA를 이용하여 그 구조 및 열적 거동을 분석하였으며, 그 결과 PEO 주사슬에 카보네이트 관능기가 함유되어 있음을 확인하였다. 또한 황산 촉매의 철저한 제거를 통하여 티타늄 중합 촉매의 활성을 촉진하였으며, 이에 따라 수율은 비교적 낮지만 반응성을 증가시켜 고분자량의 PEO 유도체를 얻을 수 있었으며, 측정된 결정화도 또한 31~41%로 저결정성 구조로 변화되었음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단 신진교수 연구과제사업(KRF-99-003-E00460)에 의해 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Derro, in "2nd Int. Symp. of Polymer Electrolytes", ed. by Scosati, p. 433, Elsevier Applied Science, New York, 1990.
2. M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, and Y. Choquette, "Electrochemistry of Novel Material", eds. by J. Lipkowsk and P. N. Rodd, VCH, New York, 1994.
3. L. S. Park, J. H. Do, and N. K. Park, *Polymer (Korea)*, **18**, 686 (1994).
4. S. S. Park and S. S. Im, *Polymer (Korea)*, **18**, 686 (1994).
5. Anon. *Res. Disc.*, 807 (1988).
6. E. Andersen and H. G. Zachmann, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
7. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).
8. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2205 (1942).
9. J. M. G. Cowie and A. C. D. Martin, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
10. J. R. Craven, C. V. Nicholas, R. Webster, D. J. Wilson, R. H. Mobbs, G. A. Morris, F. Heatly. C. Booth, and J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.*, **19**, 509 (1987).
11. Y. Tsujita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2733 (1999).