

이중금속시안염 촉매에 의한 폴리에스테르 폴리올 제조 및 이를 이용한 폴리우레탄의 물성

김인기, 서현숙, 하창식, 박대원, 김 일*

부산대학교 응용화학공학부
609-735 부산시 금정구 장전동 산30

(2008년 2월 18일 접수; 2008년 3월 12일 채택)

Synthesis of Polyester Polyols by Using Double Metal Cyanide Catalyst and Physical Properties of Polyurethanes Produced by the Polyols

In Ki Kim, Hyun Sook Seo, Chang-Sik Ha, Dae-Won Park, and Il Kim*

Division of Chemical Engineering, Pusan National University
San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received for review February 18, 2008; Revision accepted March 12, 2008)

요 약

폴리올 주 사슬에 에스테르기를 도입하기 위한 방법으로 산화프로필렌 (propylene oxide, PO)과 무수 프탈산(phthalic anhydride, PA)의 공중합을 이중금속 시안염 촉매 존재 하에서 수행하였다. 이중금속 시안염 촉매는 이 공중합에 매우 효율적인 촉매임을 알 수 있었으며, 이 공중합에 대한 반응성비는 변형 Kelen-Tüdös 식을 이용하여 구한 결과 $r_1(\text{PA}) = 0$, $r_2(\text{PO}) = 0.248$ 이었다. 주 사슬에 함유되어 있는 PA의 함량이 1.0, 2.1, 7.52, 11.42 mol%인 4가지 폴리올 시료를 이용하여 경질부 함량이 19 wt%인 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. PA의 함량이 증가할수록 신율은 낮아졌으며, 인장강도와 인장탄성율은 증가하는 경향을 보였다. PO와 PA를 공중합 하여 폴리올에 도입되는 PA의 함량을 조절함으로써 결과적으로 폴리우레탄의 물성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 산화프로필렌, 무수 프탈산, 공중합, 이중금속 시안염 촉매, 폴리올, 폴리우레탄

Abstract : Copolymerizations of propylene oxide (PO) and phthalic anhydride (PA) have been performed in the presence of double metal cyanide (DMC) catalyst as a means of incorporating ester groups in the polyol backbone. DMC catalyst was effective for the copolymerization and the reactivity ratios measured by modified Kelen-Tüdös equation were $r_1(\text{PA}) = 0$ and $r_2(\text{PO}) = 0.248$. Four different polyol samples containing 1.0, 2.1, 7.52, and 11.42 mol% of PA unit were utilized for the synthesis of thermoplastic polyurethanes of their hard segments of 19 wt%. As the incorporated amount of PA increases, the elongation of the resulting polyurethane decreases and the tensile strength and the tensile modulus increase. The modulation of the incorporated amount of PA into polyol backbone was proven to be a feasible way to tune the physical properties of polyurethanes.

Key words : Propylene oxide, Phthalic anhydride, Copolymerization, Double metal cyanide catalyst, Polyols, Polyurethanes

10m correspondence should be addressed.
: ilkim@pusan.ac.kr

1. 서론

폴리올은 분자 내에 수산기(-OH)을 2개 이상 가진 물질로 폴리우레탄의 주원료로 사용되는 중요한 원료이다. 폴리올은 가지고 있는 작용기의 종류에 따라 에스테르폴리올(에스테르기 함유)과 에테르폴리올(에테르기 함유)로 크게 분류된다. 에스테르폴리올은 다가 산(아디프산, 세바신산, 프탈산, trimellitic acid 등)과 다가 알코올(에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨 등)의 축중합 반응에 의해 제조된다. 즉, 폴리올을 제조하고 이를 다시 축중합시키는 두 단계의 반응으로 구성된다.

이와 같이 제조된 폴리올은 폴리우레탄의 최종 용도에 따라 구별되어 사용되고 있다. 예를 들어, 경질 발포체(foam)인 단열재 용도에서는 프탈산 계의 폴리에스테르 폴리올이 많이 사용되며, 탄성체 등의 비발포체 분야의 용도에서는 아디프산 계의 폴리에스테르 폴리올이 대부분 사용된다. 프탈산은 벤젠을 함유하여 아디프산보다 경성이 커지고, 반면 아디프산은 분자구조가 유연하여 폴리우레탄에서 연성의 특성을 부여한다. 또한 프탈산은 방향족 성분 함유로 인해 난연성이 요구되는 용도에 많이 사용되고 있다[1].

폴리에테르 폴리올은 폴리우레탄 용도에서 경질 발포체, 연질 발포체, 비발포체등 다방면에서 사용되고 있다. 폴리에테르 폴리올의 제조는 현재 대부분 KOH 등 간단한 염기촉매 하에서 활성수소를 가지고 있는 개시제 존재 하에서 에폭시 단량체(산화에틸렌, 산화프로필렌 등)를 개환중합하여 제조하고 있다. 폴리에테르 폴리올 제조 시 KOH를 촉매로 사용할 경우 경제적이고 또한 여러 에폭시 단량체의 중합에 사용할 수 있고, 폴리올 제품으로부터 촉매를 쉽게 제거할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 개환중합 과정에서 이성질화 등 다른 부반응을 활발히 진행시키는 촉매로도 작용하여 폴리올 말단에 수산기 대신에 알켄기를 갖는 소위 모놀(monol)을 형성시키는 치명적인 단점이 있다[2-8]. 이렇게 형성된 알릴 알코올(allyl alcohol)은 작용기를 1개 가진(mono-functional) 개시제로 작용하게 되며, 이러한 부반응은 폴리올의 분자량이 커짐에 따라 더욱 활발해져 폴리올의 평균 작용기는 2이하로 감소되고 분자량분포도 넓어지게 되어 결과적으로 이를 원료로 사용하는 폴리우레탄의 물성을 크게 저하시키는 원인이 된다. 또한 KOH를 촉매로 사용할 경우 무수 프탈산(phthalic anhydride, PA), 무수 말레인산(maleic anhydride, MA) 등과 같은 고리형 산 무수물과 에폭시 단량체의 공중합반응에서 촉매부가단계에서 생성되는 물이 고리형 산 무수물의 개환을 유도할 수 있으며, 결과적으로 형성되는 유리산이 K와 염을 생성하여 공중합 반응속도를 현저히 느리게 하거나 반응 자체를 불가능하게 하는 단점이 있다.

KOH와 같은 염기촉매의 단점을 해결하기 위해 에폭시 단량체와 고리형 산 무수물을 음이온 및 양이온 공중합에 의해 해결하려는 시도가 보고되었다[9-11]. 음이온 중합에 의해 제조된 공중합체는 양이온중합에 의한 것보다 높은 분자량과 높은 교대중합 경향성을 보였다[12]. 지난 40년간 산 무수물과

산화프로필렌 등 에폭시계 단량체를 개환공중합시키기 위해 이에틸아연[13], 에틸아연 화합물 ROZnEt[14], AlR_3 [15], $Mg(OEt)_2$ [16], Fe-Al- α, α' -dipyridyl[17] 등의 유기금속촉매 및 희토류 금속촉매[18] 등이 연구되었으나, 매우 순수한 비활성분위기를 요하고, 촉매의 활성도 낮아 상업적으로 큰 관심을 끌지 못하였다.

본 연구에서는 산화프로필렌의 개환중합에 사용하기 위하여 개발된 소위 이중금속 시안염(double metal cyanide; DMC) 촉매[2-8]를 사용하여 산화프로필렌과 PA를 개환공중합하여 폴리에스테르폴리올을 제조하였다. 이 공정은 종래의 KOH 촉매를 사용하는 공정이 중합 후 촉매 잔사를 없애기 위해 복잡한 공정을 필요로 한데 비하여, 고효율성으로 극히 소량의 촉매를 사용하기 때문에 촉매 잔사를 제거하는 공정을 생략할 수 있어 공정의 단계를 줄일 수 있고, 어떤 용매도 사용하지 않는 청정공정이다. 따라서 공중합에 성공할 경우 폴리우레탄의 물성을 요구에 맞게 조절할 수 있는 원료를 용이하게 공급할 수 있다는 점에서 상업적으로 중요하다. 이와 같은 점을 보이기 위해 PA를 함유한 폴리에스테르 폴리올과 PA를 함유하지 않는 폴리에테르계 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 탄성체를 제조하고 이들의 기계적 물성을 비교하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 시약 및 재료

중합 급 PA는 애경유화(주)의 제품을 정제 없이 사용하였으며, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, *p*-methyl diphenyl diisocyanate (*p*-MDI), potassium hexacyanocobaltate [$K_3(Co(CN)_6)_2$], 염화아연 ($ZnCl_2$), tertiary butyl alcohol (tBuOH), dibutyltindilaurate, dimethyl formamide (DMF)는 Aldrich사 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 폴리프로필렌글리콜 (PPG, 분자량 = 750)과 산화프로필렌(propylene oxide, PO)은 (주)SKC에서 제공 받아 그대로 사용하였다.

2.2. 폴리올 제조

PO와 PA의 공중합은 1리터 고압 반응기 (Parr사 제품)을 이용하여 반응온도 115°C에서 개시제로 작용기가 2개인 PPG-750을 사용하여 수행하였다. 반응기에 개시제를 70 g, 문헌[2-8]에 따라 제조된 DMC촉매 [조성식: $ZnB_{2.3}Cl_{1.0}[Co(CN)_6]_{1.0} \cdot 2.0 [tBuOH \cdot 1.0 H_2O]$] 0.1 g과 정해진 양의 PA를 먼저 투입하였다. 질소 하에서 혼합물을 105°C까지 승온한 후 4시간 동안 진공 하에서 혼합물에 함유되어 있는 수분을 제거시켰다. 공중합의 시작을 위해 최초로 10 g의 PO를 주입시킨 후(이 때 반응 압력은 10 psig), 촉매의 활성화로 인한 압력강하가 감지되면 더 이상의 압력강하가 10 psig 이하로 일어나지 않도록 연속하여 PO를 주입하였다. 교반의 편의를 위해 PO의 투입 양이 400 g이 되면 반응을 중지시켰다. 투명한 액상의 폴리올이 얻어졌으며, 이러한 반회분식 반응에서 공중합 반응속도 측정을 위해 전자저울과 아날로그-디지털 전환기가 연결된 컴퓨터를 이용하여 PO의 투입량을 기록하였다. 이러

한 공중합반응에 의해 에테르기를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있다.

2.3. 폴리우레탄의 제조

폴리우레탄의 제조는 폴리올, *p*-MDI, 사슬확장제(chain extender)를 동시에 투입, 반응시키는 one-shot법으로 합성하였다[1]. 이소시아네이트(-NCO) 당량/수산기(-OH) 당량을 1.05로 맞추고, *p*-MDI와 사슬 확장제의 함량을 19 wt%가 되게 하였다. 질소 투입구, 콘덴서가 부착된 3구 플라스크에 폴리올, 사슬확장제인 1,4-butandiol을 투입, 균일하게 혼합한 후 소량의 DMF에 녹인 *p*-MDI를 서서히 투입하였다. 초기 반응온도를 50°C이하로 유지한 후 30분간 서서히 80°C까지 승온시켰다. 80°C에서 2시간 반응 후 촉매로 dibutyltindilaurate를 총 원료량에 대해 0.1 wt%를 넣고, 80°C에서 3시간 반응시켰다. 반응 후 예상 최종 폴리우레탄 고형분의 0.5 wt%에 해당하는 메탄올을 투입하여 80°C에서 1시간 더 반응시켜 미반응 이소시아네이트 기를 제거하였다. 최종 폴리우레탄은 고형분이 30 wt%가 되게 DMF로 조절하였다.

2.4. 분석

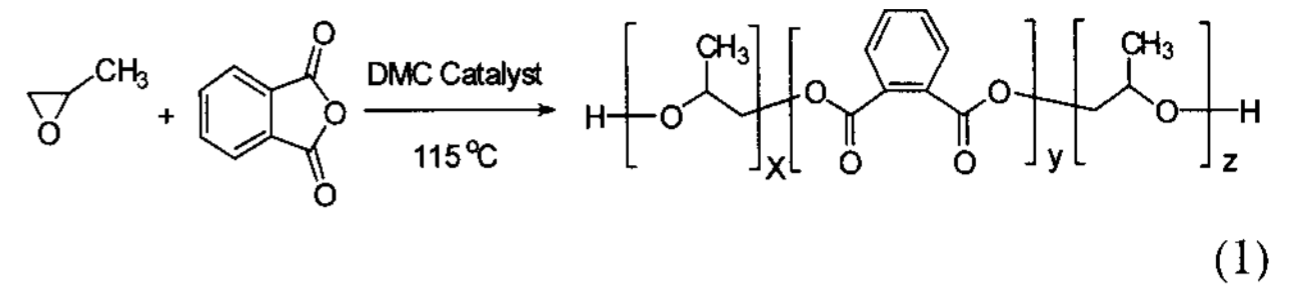
수산기(OH value)는 시료 고분자 1 g 중의 -OH에 상응하는 KOH의 당량으로 정의되며, JIS K1525 시험분석법으로 측정하였다. 분자량 분포는 tetrahydrofuran (THF)을 용매로 사용하여 25°C에서 10^4 , 10^3 , 500 Å 컬럼을 장착한 겔 투과크로마토그래피(Waters Model 150)로 측정하였다. 검정 곡선은 분자량분포가 좁은 폴리스티렌 표준시료를 이용하여 제작하였다. 적외선(IR) 분광분석은 Shimadzu IRPrestige-21 spectrophotometer를 이용하여 행하였다(1 cm^{-1} 의 분해능에서 32번 스캔). 핵자기공명(NMR) 분광분석은 Varian 300 spectrometer(300 MHz)로 클로로포름 용매에서 측정하였고, 폴리올의 점도는 60°C에서 Brookfield 점도계(Model DVIII, Brookfield Instrument)를 사용하여 측정하였으며, spindle no. 31을 사용하였다. 인장강도와 신율은 Instron IX series를 사용하여 5회 측정 평균값으로 구하였다. 인장강도와 신율을 위한 시편은 중합이 끝난 폴리우레탄 용액을 유리판 위에 일정두께로 도포한 후 80°C에서 4~5시간 건조시켜 필름을 만들었다. 필름의 두께는 0.12~0.2 mm로 JIS K7311시험분석법상의 덤벨(dumbbell) 모양으로 시편을 제작하였다. 시편은 폭이 5 mm, 게이지 길이가 20 mm이며, 크로스헤드 속도는 100 mm/min로 하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. DMC 촉매를 이용한 PO와 PA의 공중합

문헌[6-8]에 따라 제조한 조성이 $\text{ZnB}_{2.3}\text{Cl}_{1.0}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{1.0} \cdot 2.0\text{ BuOH} \cdot 1.0\text{ H}_2\text{O}$ 인 DMC 촉매를 이용하여 PO(propylene oxide, PO)와 PA를 115°C에서 공중합하였다. PA/PO의 반응 초기 몰비를 0.0315, 0.0625, 0.125, 0.25로 하여 각각 공중합을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. PO와

PA의 공중합에 대한 일반 식은 식(1)과 같이 표현할 수 있다.



본 연구에서 수행한 공중합은 PO 단량체와 PA 공단량체를 한꺼번에 투입하여 공중합하는 회분식방법이 아니고, 정해진 양의 PA를 미리 반응기에 투입한 후 PO를 연속투입하는 반회분식으로 진행되는 특징이 있다. PA의 경우 단일중합(homopolymerization)이 불가능하며, 반응성이 PO에 비하여 떨어질 것이므로 PO 단위가 연속으로 몇 개 부가된 후 첨가량에 따라 PA가 부가되는 비율이 달라질 것으로 예상된다. PA가 부가된 후에는 다시 PA가 부가될 수 없어 PO가 부가될 것이므로 PO와 PA의 공중합체는 불완전하지만 교호 공중합체가 되는 경향이 있다.

Figure 1에 나타낸 중합속도 곡선을 살펴보면, 반응초기에는 PO의 소비량이 크지 않다. 이는 비균질 DMC 촉매에 있는 모든 활성점이 활성화되지 않았기 때문이며, 완전히 활성화된 후에는 중합속도가 급격히 빨라짐을 알 수 있다. 일반적으로 PA의 투입량이 증가할수록 반응속도는 느려져, 400 g의 PO가 투입될 때까지 걸리는 시간이 PA/PO의 몰 비가 0.0315, 0.0625, 0.125, 0.25일 때 각각 180, 250, 280, 420분으로 점점 길어졌다. PO가 부가된 후 PO가 다시 부가되는 것 보다, PA가 부가된 후 PO가 부가되는 것이 어렵다는 것을 입증하는 결과라 할 수 있다. 또한 DMC 촉매가 PO와 PA의 개환

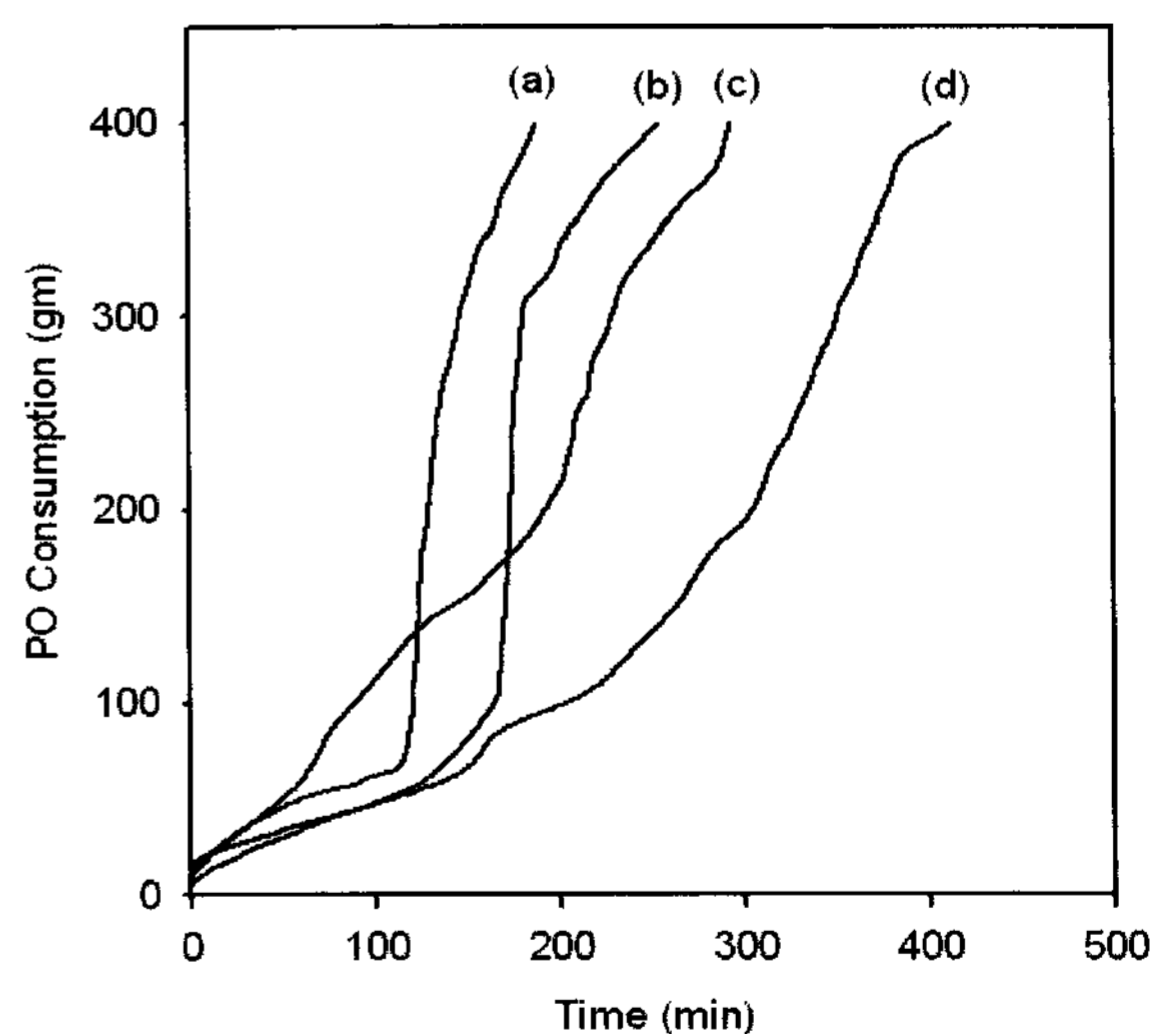


Figure 1. Propylene oxide (PO) consumption versus time curves in PO/phthalic anhydride (PA) copolymerizations in different [PA]/[PO] feed ratios of: (a) 0.25, (b) 0.125, (c) 0.0625, and (d) 0.0315. Polymerization conditions: temperature = 115°C, PPG starter = 70 g, and catalyst = 0.1 g.

Table 1. Copolymerization results of propylene oxide (PO) and phthalic anhydride (PA) in the presence of double metal cyanide catalyst^a

[PA]/[PO] in feed	[PA]/[PO] in copolymer ^b	M _n ^c	MWD ^c	OH Value ^d
0.250	0.129	3100	1.40	25.30
0.125	0.082	4200	1.20	24.29
0.0625	0.022	4600	1.30	23.64
0.0315	0.011	4000	1.12	22.76

^a Polymerization conditions: temperature = 115 °C, PPG starter = 70 g, and catalyst = 0.1 g (0.4 mmol Zn).

^b Measured by ¹H NMR.

^c Measured by Waters 150 gel permeation chromatography operated at 25 °C with tetrahydrofuran solvent and calibrated using polystyrene standards.

^d Total hydroxyl value measured by titration method according to JIS K1525.

공중합에 사용할 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

제조된 폴리올을 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과 이중 모드(bimodal) 피크(peak)를 보였다. 즉, 분자량이 매우 큰 부분이 소량 함유되어 있었다. 이 부분은 메탄올/물의 몰 비를 60/40으로 한 용매를 사용하여 컬럼크로마토그래피로 쉽게 분리할 수 있었다. 정제된 폴리올의 GPC분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 JIS K1525 시험분석법으로 측정된 수산기(OH value)도 함께 정리하였다. 수평균분자량(M_n)은 3000 - 4000으로 PA/PO 몰 비에 따른 뚜렷한 경향성은 보이지 않았으며, 분자량분포는 1.12 - 1.40으로 매우 좁게 나타난 것으로 보아 폴리올 조성 분포가 상당히 균일함을 알 수 있다. 또한 수산기는 PA의 함량이 증가할수록 크게 나타났다.

공중합된 에테르와 에스테르기를 동시에 함유하고 있는 폴리올의 IR 스펙트럼을 Figure 2에 보여주고 있다. 에테르 결합과 에스테르 결합의 존재는 1100 cm⁻¹와 1727, 1262 및 1167 cm⁻¹에서 각각 확인할 수 있으며, 3462 cm⁻¹로부터 수산기의 존재를 확인할 수 있다. 또한 PA의 페닐기의 특성을 나

타내는 피크를 3068 cm⁻¹와 1599 cm⁻¹ 및 700 - 900 cm⁻¹로부터 확인할 수 있다.

공중합된 폴리올에 함유되어 있는 PA의 함량은 ¹H NMR 분석을 이용하여 측정할 수 있다. PA/PO 몰 비를 0.0625로 하여 제조한 폴리올의 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 3에 나타냈다. 우선 위의 IR 분석 결과와 ¹H NMR 분석 결과로부터 PA 단량체의 존재를 암시하는 카르복시산 등의 피크를 관찰할 수 없었다. 이는 반응이 원하는 대로 진행되어 카르복실기가 사슬 말단에 위치하는 부반응이 일어나지 않은 것으로 보인다. 페닐기에 있는 수소의 양과 메틸기에 있는 수소의 양을 적분하여 폴리올에 함유되어 있는 PA와 PO의 몰 비를 얻을 수 있으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 예상대로 반응물 중에 PA의 함량이 증가할수록 공중합된 폴리올에 함유되어 있는 PA의 함량이 증가하였으며, 반응물 중 PA/PO 몰 비가 0.25일 때 폴리올 중 PA/PO 몰 비는 0.13이었다.

PA와 PO의 반응성비는 변형 Kelen-Tüdös 식[19]을 이용하여 구할 수 있었다. 변형 Kelen-Tüdös 식은 식 (2)로 나타낸다.

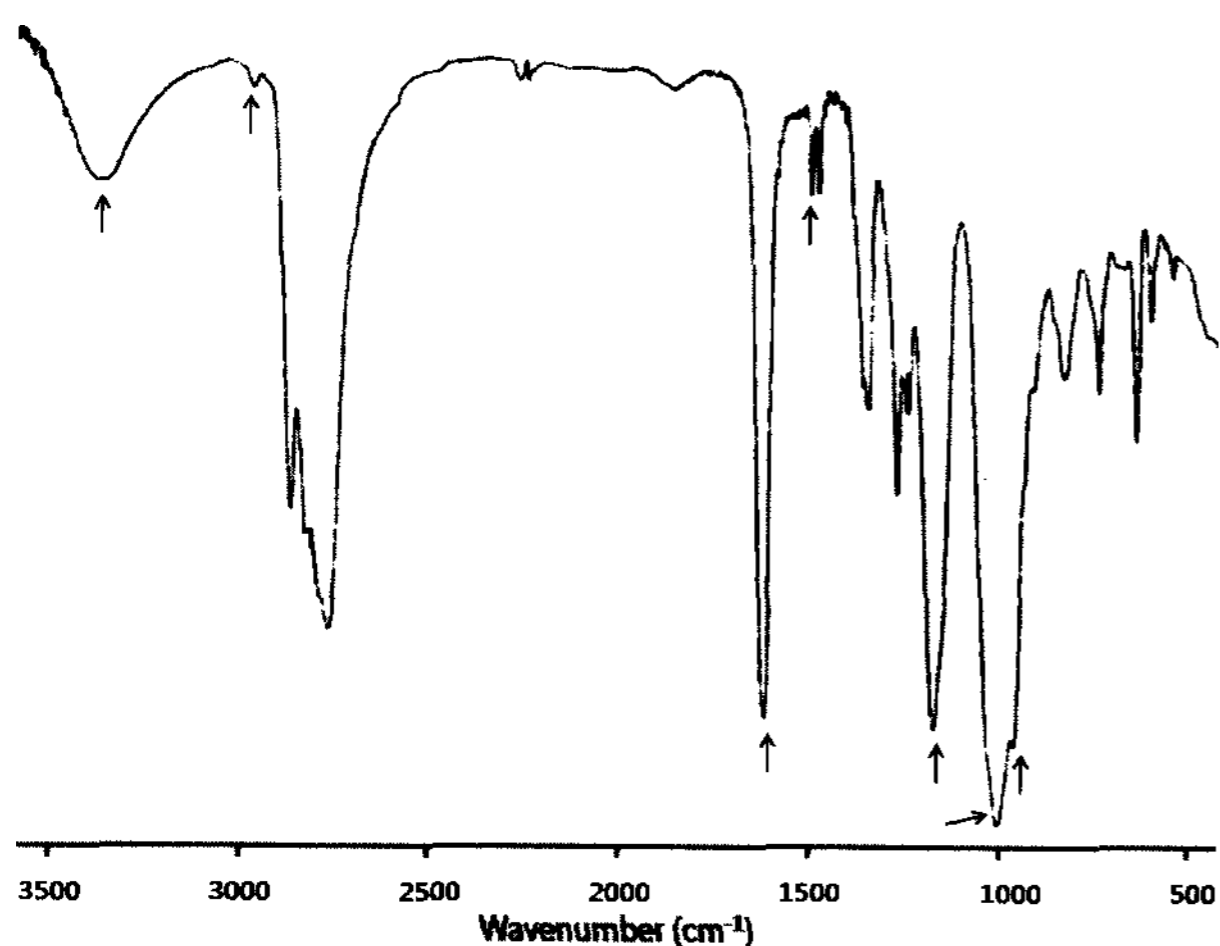


Figure 2. IR spectrum of the copolymer obtained at a molar feed ratio of propylene oxid/phthalic anhydride = 0.0625.

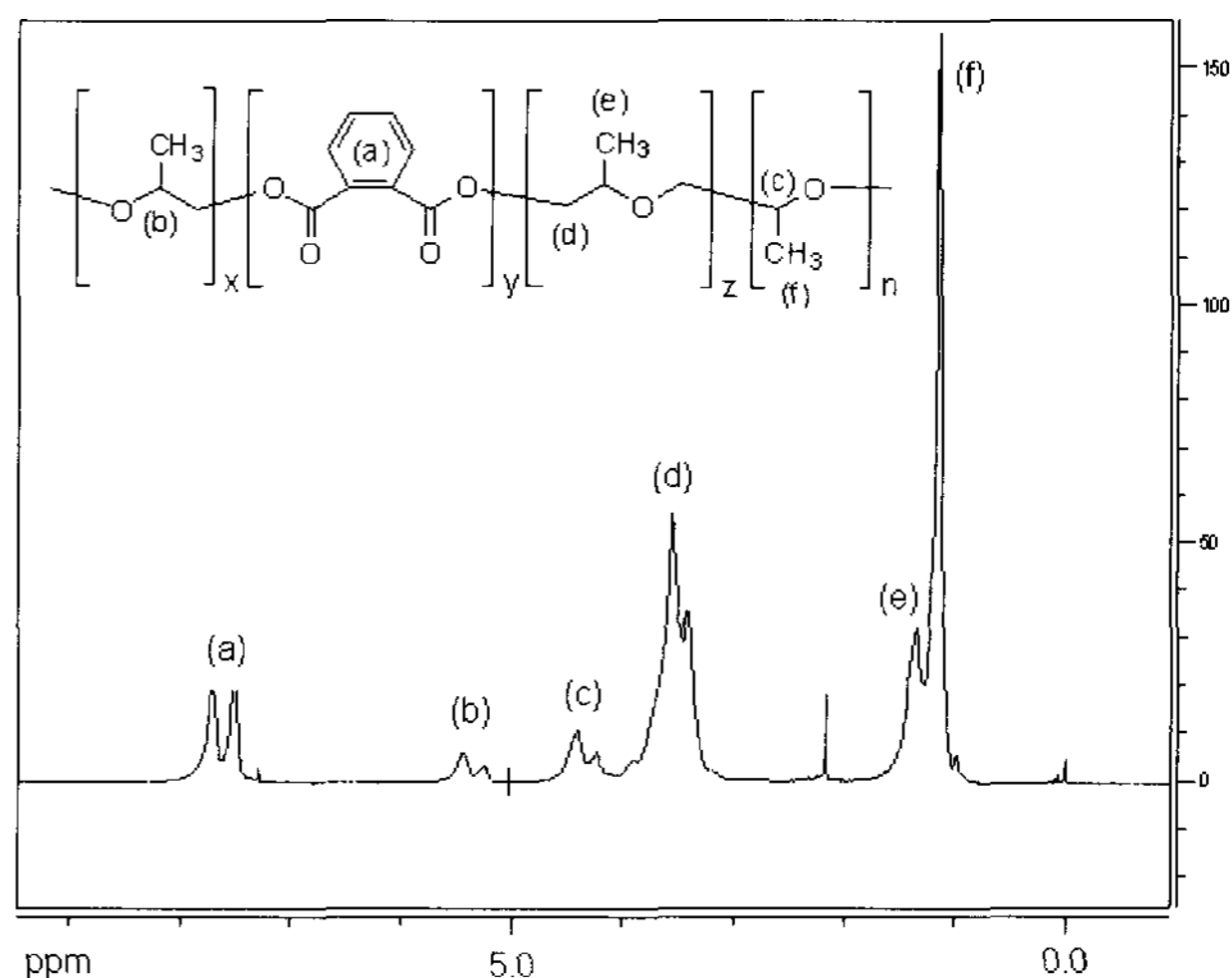


Figure 3. ¹H NMR spectrum of the copolymer obtained at a molar feed ratio of propylene oxid/phthalic anhydride = 0.0625.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2)$$

여기에서 $\eta = \frac{G}{\alpha+F}$, $\xi = \frac{F}{\alpha+F}$ 이며, $\alpha = (F_{\max} \times F_{\min})^{1/2}$ 이다.

또한 $G = \frac{Y-1}{Z}$, $F = \frac{Y}{Z^2}$ 이며, 다시 $Z = \frac{\log(1-\xi_1)}{\log(1-\xi_2)}$, $\xi_2 = \frac{W(\mu+X)}{(\mu+X)}$, $\xi_1 = \frac{\xi_2 Y}{X}$ 이다. X 와 Y 는 단량체 1(PA)과 단량체 2(PO)의 각각 반응물과 공중합체에서의 몰 비이고, W 는 중량전환율, μ 는 PO/PA의 분자량 비이다. X , Y , 및 W 는 Table 1에서 구할 수 있다. PA의 경우 단일 중합이 불가능하므로[20] $r_1(\text{PA}) = 0$ 이 되고, 위의 변형 Kelen-Tüdös 식은 다음과 같이 단순화시킬 수 있다.

$$\eta = \frac{r_2}{\alpha} (\xi - 1) \quad (3)$$

η 는 ξ 와 선형 관계이기 때문에 η 는 ξ 의 플롯의 기울기로부터 $r_2(\text{PO})$ 값이 0.248이 됨을 알 수 있었다.

3.2. 폴리우레탄의 제조와 물성

에테르 연결부와 에스테르 연결부를 동시에 가지며, 각각의 비율이 서로 다른(Table 1) 기능화도가 2인 폴리올을 이용하여 폴리우레탄을 제조하였다. 제조한 폴리올, p-MDI, 사슬확장제인 1,4-butandiol을 동시에 주입, 반응시키는 one-shot법으로 합성하였다. 이 때 폴리우레탄의 경질부(hard segment)가 되는 p-MDI와 사슬 확장제의 함량을 19 wt%가 되도록 하였으며,

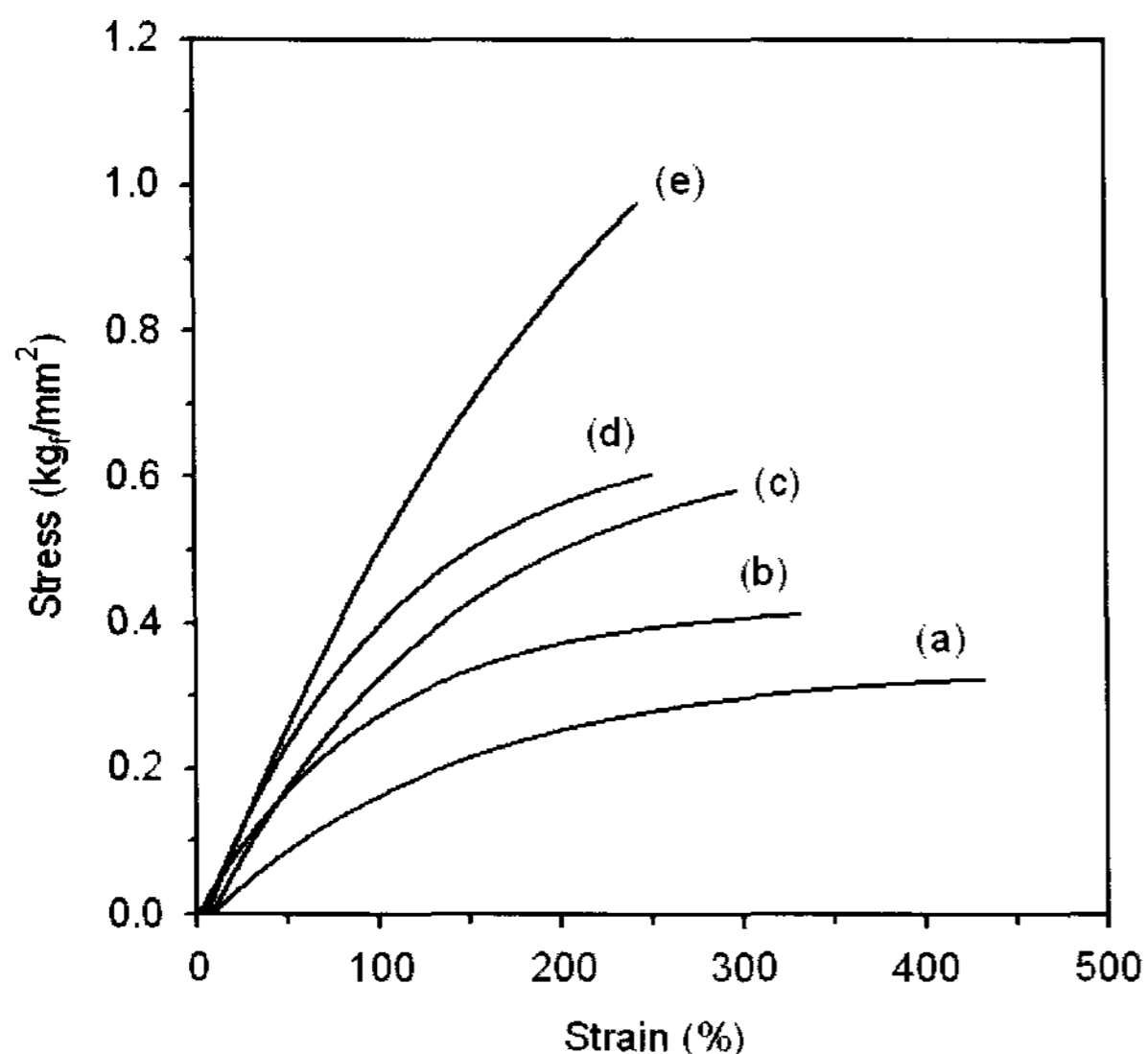


Figure 4. Stress-strain curves of polyurethane elastomer films of hard segment content of 19 wt%. The polyol samples utilized for the preparation of the polyurethanes were copolymerized in different phthalic anhydride/propylene oxide feed ratios of: (a) 0.0, (b) 0.0315, (c) 0.0625, (d) 0.125, and (e) 0.25.

이소시아네이트(-NCO) 당량/수산기(-OH) 당량을 1.05로 맞추어 80°C에서 반응한 결과 열가소성 폴리우레탄을 제조할 수 있었다. 경질부의 함량을 19 wt%로 조절하였으나, 주 사슬에 부가되는 PA도 페닐 고리를 함유하고 있어 경질부 역할을 할 것으로 예상된다. 제조된 폴리우레탄을 표준규격에 맞도록 필름으로 성형하여 물성을 조사하였다. Figure 4에 폴리우레탄의 인장-응력 곡선을 나타냈다.

PA가 전혀 함유되지 않은 순수한 폴리메르 폴리올로 제조한 폴리우레탄의 경우(Figure 4(a)) 연성이 강하고 신율이 432%로 큰 폴리우레탄이 얻어졌다. 폴리올에 함유되어 있는 PA의 양이 증가할수록 신율은 감소하는 경향을 보였다. 즉, PA의 함량이 1.0, 2.1, 7.52, 11.42 mol%일 때 신율은 각각 331, 297, 250, 243%로 작아졌다. 그러나 인장강도는 이와 반대로 PA의 함량이 증가할수록 커지는 경향을 보였으며, 인장탄성률도 커지는 경향을 보였다. Figure 4의 결과에서 알 수 있듯이 폴리우레탄의 최종 용도에 어울리는 물성을 얻기 위해서 본 연구에서와 같이 PA의 부가량을 조절하는 것이 간편한 방법일 수 있음을 알 수 있다. 즉, DMC 촉매는 PO와 산 무수물과의 공중합에 매우 유용할 뿐만 아니라 공중합 과정에 어떤 유기 용매도 사용하지 않는 청정공정이기도 하다.

폴리우레탄의 물성을 공중합 된 폴리올의 물성을 조절하여 튜닝 할 수 있는 방법론을 개발하기 위하여 PO와 공중합 할 수 있는 공단량체를 PA 뿐만 아니라 다른 화학구조의 다양한 산 무수물과 중합 하여 이를 폴리우레탄의 제조에 이용하는 연구는 계속 진행 중이며, 그 결과는 곧 발표할 예정이다.

4. 결 론

PO 등 에폭시 단량체의 개환중합을 위해 최근 개발된 DMC 촉매를 이용하여 PO와 PA의 개환공중합 연구를 수행하였다. DMC 촉매는 PO/PA 공중합에 효과적임을 알 수 있었으며, 폴리올 주 사슬에 에스테르기 단위를 부가시키는 유용한 방법임을 알 수 있었다. PO/PA 공중합에 대한 반응성비를 변형 Kelen-Tüdös 식을 이용하여 구한 결과 $r_1(\text{PA}) = 0$, $r_2(\text{PO}) = 0.248$ 이었다. 주 사슬에 PO의 부가에 의한 에테르기와 PA의 부가에 의한 에스테르기를 함유하고 있는 기능화도가 2인 폴리올을 이용하여 경질부가 19 wt%인 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. PA의 함량이 증가할수록 신율은 감소되고, 인장강도와 인장탄성율은 커짐을 알 수 있었다. 즉, 간단한 PO/PA 공중합에 의해 물성이 다른 폴리올을 제조할 수 있고, 이를 폴리우레탄의 제조에 이용하면 폴리우레탄의 물성을 튜닝할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구를 위해 연구비를 지원해주신 MOST와 KOSEF의 NCRC 프로그램(R15-2006-022-01001-0)과 Brain Korea 21에 감사 드립니다. 또한 초미세화학공정연구센터(CUPS)에도 감사 드립니다.

참고문헌

- Oertel, G., Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties., Hanser Gardner Publications, Hamburg, 1994.
- Kim, I., Ahn, J.-T., Ha, C. S., Yang, C.-S., and Park, I. H., "Polymerization of Propylene Oxide by Using Double Metal Cyanide Catalysts and the Application to Polyurethane Elastomer," *Polymer*, **44**(11), 3417-3428 (2003).
- Kim, I., Ahn, J.-T., Lee, S.-H., Ha, C.-S., and Park, D.-W., "Preparation of Multi-metal Cyanide Catalysts and Ring-opening Polymerization of Propylene Oxide," *Catal. Today*, **93-95**, 511-516 (2004).
- Kim, I., and Byun, S. H., "Ring-opening Polymerizations of Propylene Oxide by Double Metal Cyanide Catalysts Prepared with ZnX_2 ($X = F, Cl, Br, \text{ or } I$)," *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **43**(19), 4393-4404 (2005).
- Kim, I., Yi, M. J., Lee, K. J., Park, D.-W., Kim, B. U., and Ha, C.-S., "Aliphatic Polycarbonate Synthesis by Copolymerization of Carbon Dioxide with Epoxides over Double Metal Cyanide Catalysts Prepared by Using ZnX_2 ($X=F, Cl, Br, I$)," *Catal. Today*, **111**(3-4), 292-296 (2006).
- Kim, I., Anas, K., Lee, S. H., Ha, C.-S., and Park, D.-W., "Tuning of the Activity and Induction Period of Double Metal Cyanide Catalyzed Ring-opening Polymerizations of Propylene Oxide by Using Ionic Liquids," *Catal. Today*, **131**(1-4), 541-547 (2008).
- Byun, S. H., Seo, H. S., Lee, S. H., Ha, C.-S., and Kim, I., "Zn(II)-Co(III)-Fe(III) Multi-metal Cyanide Complexes as Highly Active Catalysts for Ring-opening Polymerization of Propylene Oxide," *Macromol. Res.*, **15**(5), 393-395 (2007).
- Lee, S. H., Baek, S. T., Anas, K., Ha, C.-S., Park, D.-W., Lee, J. W., and Kim, I., "Tuning of Activity, Induction Period and Polymer Properties of Double Metal Cyanide Catalyzed Ring-opening Polymerizations of Propylene Oxide by Using Quaternary Ammonium Salts," *Polymer*, **48**(15), 4361-4367 (2007).
- Fischer, R. F., "Polyesters from Epoxides and Anhydrides," *J. Polym. Sci.*, **44**, 155-172 (1960).
- Schwenk, E., Gulbins, K., Roth, M., Benzing, G., Maysenhoelder, R., and Hamann, K., "Synthesis of Polyesters from Dicarboxylic Acid Anhydrides and Epoxides or Cyclic Carbonates of Diols," *Makromol. Chem.*, **51**, 53-69 (1962).
- Habermeier, J., Reichert, K. H., and Hamann, K., "Cationic Copolymerization of Cyclic Anhydrides with Cyclic Ethers," *J. Polym. Sci.*, **16**, 2131-2141 (1967).
- Hilt, A., Reichert, K. H., and Hamann, K., "Synthesis of Polyesters by Copolymerization of Dicarboxylic Anhydrides and Cyclic Ethers," *Makromol. Chem.*, **101**, 246-270 (1967).
- Inoue, S., Kitamura, K., and Tsuruta, T., "Alternating Copolymerization of Phthalic Anhydride and Propylene Oxide by Dialkylzinc," *Makromol. Chem.*, **126**, 250-265 (1969).
- Kuran, W., and Nieslochowski, A., "Investigations on Organozinc Catalysts for the Maleic Anhydride-Propylene Oxide Copolymerization," *Polym. Bull.*, **2**(6), 411-426 (1980).
- Hsieh, H.L., "Terpolymerization of Cyclic Ethers with Cyclic Anhydride," *J. Macromol. Sci. Chem.*, **7**(7), 1526-1537 (1973).
- Takenouchi, S., Takasu, A., Inai, Y., and Hirabayashi, T., "Effects of Geometrical Difference of Unsaturated Aliphatic Polyesters on Their Biodegradability II. Isomerization of Poly(maleic anhydride-co-propylene oxide) in the Presence of Morpholine," *Polym. J.*, **34**(1), 36-42 (2002).
- Fang, J. H. and Zhang, Z. Y., "Ring-opening Copolymerization of Maleic Anhydride and Propylene Oxide by Fe-Al α, α' -Dipyrryl Catalyst," *Acta Polym. Sinica.*, **2**, 254-256 (2001).
- Fang, J. H., Chen, X. H., Zhang, Y. F., and Shen, Z. Q., "Ring-opening Copolymerization of Maleic Anhydride and Propylene Oxide by Rare Earth Metal Compounds," *Chinese J. Catal.*, **15**, 45-51 (1994).
- Tüdös, F., Kelen, T., and Földes-Berezhnykh, T., "Reactivity Ratios and Sequence Determination of Acrylonitrile/Hexyl Methacrylate Copolymers by One and Two Dimensional NMR Spectroscopy," *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**(8), 1513-1540 (1976).
- Odian, G., Principles of Polymerization, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, p277.