

단신

저온특성을 갖는 이온전도성 고분자의 합성 연구 :

II. 비정형 폴리에스테르의 합성 및 분석

황승식 · 조창기†

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원

(1999년 11월 23일 접수)

Synthesis of Ion Conducting Polymer Having Low Temperature Characteristics :

II. Synthesis and Characterization of Amorphous Polyester

Seung S. Hwang and Chang G. Cho†

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials
and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†e-mail : cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received November 23, 1999)

요약: 분자량이 각각 500, 1000, 2500인 비정형 polyether와 sebacoyl chloride로부터 분자량이 약 8000~15000 정도인 지방족 폴리에스테르 공중합체를 합성하였으며, ¹H-NMR과 FT-IR을 이용하여 구조와 조성을 분석, 확인하였다. 합성된 폴리에스테르의 경우, 3가지 시료 모두 결정은 관찰되지 않았으며 사용된 polyether의 분자량에 관계없이 유리전이온도가 약 -77 °C인 완전한 비정형 물질을 얻을 수 있었다. 반면에 poly(ethylene glycol) (PEG)을 이용한 경우는 사용한 PEG의 분자량이 증가함에 따라 공중합체의 융점과 결정화도가 증가함을 알 수 있었다. 분자량이 200과 400인 PEG를 이용한 경우에는 약 -71 °C 정도의 유리전이온도를 보였으며, 융점은 -42.4 °C와 -22.4 °C에서 관찰되었다. 그러나 분자량이 1000인 PEG를 이용한 경우에는 융점이 23.0 °C로 나타났다. 또한 사용된 PEG의 분자량이 증가할수록 공중합체의 결정화도는 8.8%, 16.2%와 46.7%로 증가하였다.

ABSTRACT: A series of amorphous polyesters were synthesized from amorphous polyether and sebacoyl chloride. The structure and composition of the obtained aliphatic polyester were confirmed by ¹H-NMR and FT-IR. The number average molecular weights (M_n) of the obtained polymer were ranging from 8000 ~ 15000. These polyesters showed no crystallinity and their glass transition temperatures (T_g) were around -77 °C. For comparison, aliphatic polyesters were also synthesized from poly(ethylene glycol) (PEG) with M_n of 200, 400, and 1000. As the M_n of PEG increased, the melting point of the obtained polyester increased, and the crystallinity of the obtained polyester increased showing 8.8%, 16.2%, and 46.7%, respectively.

Keywords: poly(ethylene glycol), amorphous, polyester, polyether, crystallinity.

서 론

폴리에틸렌옥사이드(PEO)는 이온전도성을 갖는 고분자 전해질 재료로서 많이 연구되고 있는데^{1,2} 분자량이 어느 이상 되는 직쇄형 PEO는 결정성이 높기 때문에 이온전도성이 좋지 않다. 따라서 결정성을 파괴하기 위해서 여러 가지 방법이 시도되고 있으며 그 예로, PEO를 유리전이온도가 낮은 고분자와 블렌드하는 방법,^{3,4} 저분자량 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 비정형 고분자의 결사슬에 부착하는 방법,⁵⁻⁸ 그리고 PEO를 공중합하여 주쇄의 규칙성을 제거하는 방법^{9,10} 등이 많이 사용되고 있다.

이 중 세번째 방법은 PEO의 결정성을 없앨 수 있다는 점에서 큰 관심의 대상이 되어오고 있으며 이 방법으로 얻어진 여러 가지 형태의 공중합물이 보고되고 있다. 대표적인 예가 저분자량의 PEG (예 $M_n=200$)와 디클로로메탄을 반응시켜 분자량이 6~10만 정도 되는 고무상 비정형 PEO를 합성한 예가 보고되고 있으며 이를 이용한 물질의 이온전도성은 상당히 좋은 것으로 보고 있다.⁹ 사용되는 저분자량 PEG의 분자량이 200일 경우 얻어진 PEO 공중합물의 결정화도는 25 °C에서 15%, 결정용융온도 (T_m)는 -9 °C, T_g 는 -60 °C이며 출발 PEG의 분자량이 600일 경우에는 결정화도가 0 °C에서 25%, T_m 은 26 °C가 된다고 알려져 있다.¹⁰

이러한 접근 방법 외에도 PEG를 폴리우레탄,¹¹ 실리콘,¹² 폴리에스테르¹³ 등과 같은 결합으로 연결시키면 PEG의 결정화도가 작아지게 된다는 보고가 있는데 이를 이용하면 전도성 고분자에 응용할 수도 있다. 예로 에틸렌글리콜과 디클로로메탄을 반응시켜 교대공중합체를 합성하고 이를 이용하여 폴리우레탄을 합성하였을 경우 소프트세그먼트의 T_m 이 낮은 온도에서 관찰된다는 보고가 있다.¹¹ 그리고 또 한 예로 PEG를 sebacoyl chloride와 반응시켜 폴리에스테르를 합성하면 PEG의 분자량이 작을 경우 비정형 고분자를 얻을 수 있다는 보고가 있는데¹³ 이 경우 $LiClO_4$ 를 첨가하면 유리전이온도가 약 -35~-20 °C 정도가 되는 고분자 전해질을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 물론 이 경우에는 사용하는 PEG의 분자량이 증가하면 공중합체의 결정화도가 증가하게 된다.

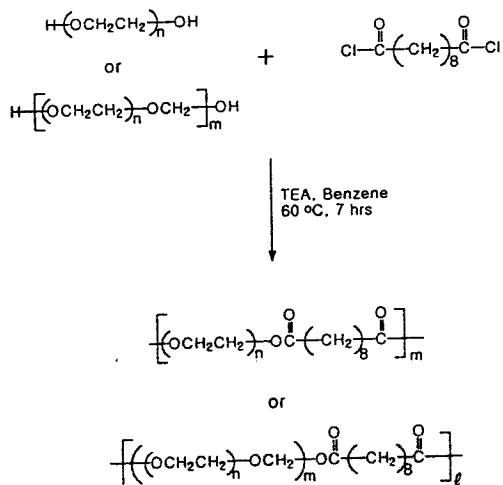
본 연구는 분자량이 약 1000~10000 정도인 비정

형 PEO를 합성하고 이것을 이용한 후반응을 통하여 저온특성이 우수한 이온전도성 고분자를 얻는 것을 목표로 하는 일련의 연구 중 하나이다. 앞선 연구에서는¹⁴ PEG를 methylene 단위로 연결하여 폴리에스테르 구조를 갖는 비정형 PEO 공중합체를 합성하는 것에 대하여 보고를 하였으며, 본 연구에서는 이렇게 합성된 비정형 PEO 공중합체를 이용하여 폴리에스테르를 합성하고 이들의 열적 성질에 관하여 연구하였다. 비교를 위하여 PEG 단일중합체를 포함하는 폴리에스테르도 연구되었다.

실 험

시약 및 재료. 분자량이 각각 200, 400, 1000인 poly(ethylene glycol) (각각 PEG 200, PEG 400, PEG 1000, Shinyo Chemical Co.)은 60 °C에서 교반을 하면서 진공으로 수분을 제거하여 사용하였다. 용매로 사용한 벤젠 (Matsuno Chemical Co.)은 황산으로 세척한 후 증류수로 다시 세척하고 sodium carbonate (Na_2CO_3 , Junsei Chemical Co.)로 수분을 제거한 후 calcium hydride (CaH_2 , Aldrich Chemical Co.)하에서 증류하여 사용하였다. 폴리에스테르 합성에 사용한 sebacoyl chloride (Farco Chemical Supplies)는 감압 증류하여 사용하였으며, triethylamine (TEA, Junsei Chemical Co.)은 구입한 상태로 사용하였다.

폴리에스테르의 합성. 2구 플라스크에 0.05 mole의 PEG 200과 0.05 mole의 sebacoyl chloride, 그리고 용매로 벤젠 30 mL 및 부산물 제거제로 triethylamine을 넣고 60 °C에서 7시간 동안 축중합을 하였다 (Scheme 1). 반응 후 혼합물 중에 존재하는 triethylamine salt (TEA·HCl)는 유리필터로 걸러 제거하였으며, 감압하에서 용매를 제거한 후 최종 생성물을 얻었다. 이와 같은 방법으로 각각 PEG 400과 PEG 1000의 폴리에스테르를 합성하였다. 여기서 얻어진 폴리에스테르는 이하에서 각각 PES 200, PES 400, PES 1000이라 약하기로 한다. 또한 유사한 방법에 의하여 비정형 polyether로부터 폴리에스테르를 합성하였는데, 이 때 사용된 비정형 polyether는 전보에서¹⁴ 보고된 바와 같이 PEG 200과 CH_2Cl_2 를 반응시켜 얻어진 절대 분자량 500,



Scheme 1. Synthesis of polyester containing poly-(ethylene glycol) or polyether copolymer.

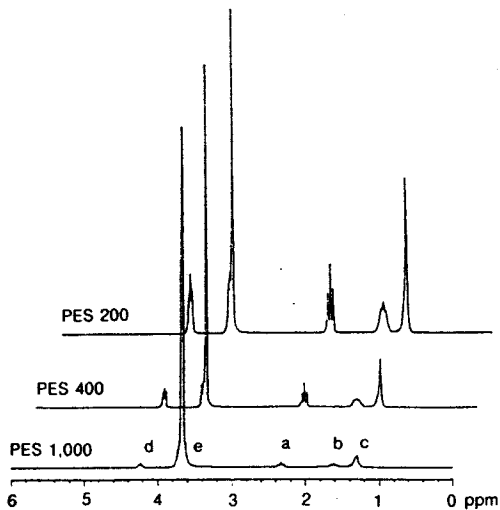


Figure 1. ^1H -NMR spectra of polyester copolymers prepared from PEG($M_n=200, 400$, and 1000).

1000, 2500의 것을 사용하였다. 여기서 얻어진 폴리 에스테르는 이하에서 각각 APES 500, APES 1000, APES 2500이라 약하기로 한다.

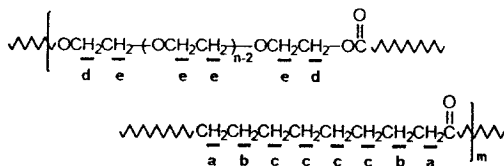
공중합체의 분석. 공중합체의 조성 및 구조 분석을 위해 Varian Gemini 200 MHz 핵자기 공명기 (NMR)를 이용하였으며, 용매로 CDCl_3 를 사용하였다. PEG를 함유하는 폴리에스테르 공중합체내에 결

합된 에테르기와 에스테르기를 확인하기 위해 KBr pellet 상태로 하여 FT-IR (Prospect FT-IR, Midac co.)로 흡수피크를 확인하였다. Shimadzu LC-6A GPC를 이용하여 THF를 용매로 사용하여 공중합체의 분자량을 측정하였다. Polystyrene standards를 사용하여 GPC 곡선을 보정하였다. 열적 성질은 differential scanning calorimetry (DSC)에 의하여 측정되었으며 intercooler가 부착된 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 사용하여 He 기체 분위기하에서 측정하였다. 시료를 알루미늄팬에 넣고 70 °C에서 용융시킨 후 -500 °C/min로 -85 °C까지 급냉시킨 다음, -85~70 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 유리전이온도, 용점, 결정화온도, 그리고 결정화도 (X_c)를 측정하였다. 공중합체의 결정화도는 순수 PEG 결정의 열융량과¹⁵ 비교하여 계산하였다.

결과 및 고찰

PEG를 함유하는 폴리에스테르 공중합체의 합성. PEG로부터 얻어진 PES 200, PES 400, 그리고 PES 1000 폴리에스테르 공중합체의 GPC에 의한 수평균 분자량은 각각, 약 10000, 13000, 그리고 11000으로 측정되었으며, polydispersity index가 약 1.5~1.7의 범위로 나타났다. 또한 비정형 polyether를 이용하여 합성된 APES 500, APES 1000, 그리고 APES 2500 폴리에스테르 공중합체의 GPC에 의한 수평균 분자량은 각각, 약 8000, 15000, 그리고 9000으로 측정되었으며, polydispersity index가 약 1.5~1.6의 범위로 나타났다.

PEG와 sebacoyl chloride를 이용하여 합성한 PES 공중합체의 구조와 조성을 확인하기 위해 ^1H -NMR spectra를 Figure 1에 나타내었으며, 각 공명 피크에 해당하는 수소원자를 아래의 PES 구조에 나타내었다.



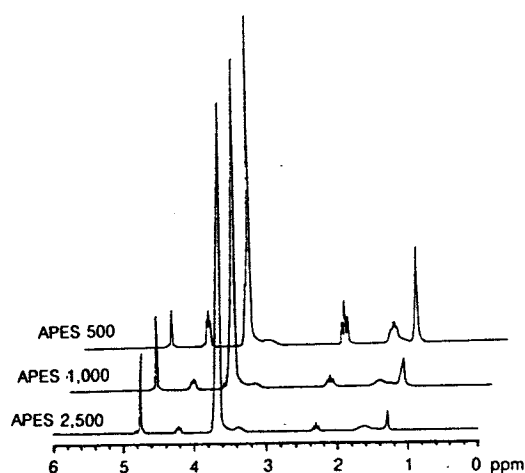


Figure 2. ^1H -NMR spectra of polyester copolymers prepared from polyether copolymers ($M_n=500$, 1000 and 2500)

여기에서 보듯이 PEG를 이용하여 합성된 폴리에스테르 공중합체내의 carbonyl기에 인접한 octamethylene 단위내의 methylene proton은 $\delta=2.32$ ppm에서 triplet으로 피크가 나타났고, β -methylene proton은 $\delta=1.61$ ppm에서 피크를 확인하였다. 나머지 methylene proton은 $\delta=1.30$ ppm에서 관찰되었다. Ester unit에 인접한 PEO의 EO unit 안의 끝에 있는 methylene proton은 $\delta=4.22$ ppm에서 triplet으로 피크가 나타났고, 반면 EO unit 안의 나머지 methylene proton은 $\delta=3.65$ ppm에서 관찰되었다. 공중합체 조성에 따른 각 피크의 적분비가 이론적으로 $1.0:1.0:2.0:1.0:(n-1)$ (n :EO 단위의 개수)의 비율인데 Table 1에 나타난 공중합체의 조성비와 같이 그 조성비가 거의 일치하는 것으로 나타나 폴리에스테르 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

또한 Figure 2에서 보듯이 비정형 polyether 공중합체로 합성된 폴리에스테르 공중합체에서는 폴리에스테르 공중합체에 도입된 oxymethylene proton 피크가 $\delta=4.72$ ppm에서 확인되었으며, 앞의 Figure 1에서 나타난 모든 피크들이 관찰되어 예상했던 구조의 폴리에스테르 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. 폴리에스테르의 합성은 FT-IR에 의해서도 확인되었는데, C-O-C 단일결합의 에테르기의 흡수

Table 1. The Compositional Ratio of Polyester Copolymers by ^1H NMR

polymer	polyol ^a	n ^b	ratio of composition				
			a	b	c	d	e
theoretical ratio			1.00	1.00	2.00	1.00	n-1
PES 200	PEG 200	4.5	1.00	1.00	1.98	0.990	3.34
PES 400	PEG 400	8.7	1.00	1.00	1.92	0.930	7.80
PES 1000	PEG 1000	22.3	1.00	0.920	2.00	0.800	24.2

^a Used polyols. ^b The number of EO unit.

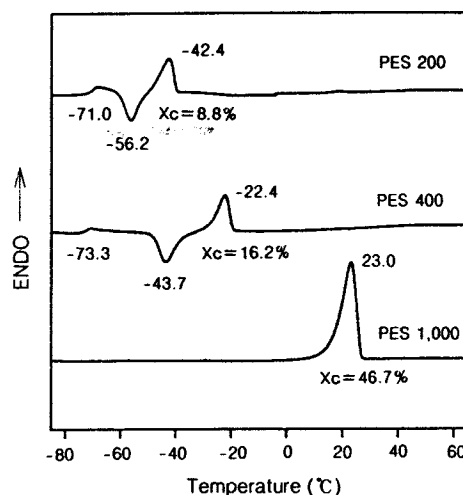


Figure 3. DSC thermograms of polyester copolymers prepared from PEG 200, 400 and 1000.

피크를 1330 cm^{-1} 부근에서 확인하였으며, 에스테르 단위를 형성하는 C=O 이중결합의 carbonyl기의 흡수피크를 1730 cm^{-1} 부근에서 확인하여 공중합체가 형성되었음을 알 수 있었다.

폴리에스테르 공중합체의 열적 성질. PEG로부터 합성된 PES 공중합체의 DSC 곡선을 Figure 3에 나타내었는데, 그림에 각각 유리전이온도, 냉결정화온도, 용점, 결정화온도, 및 결정화도를 표시하였다. 여기에서 보듯이 PEG 200과 PEG 400을 이용하여 합성한 폴리에스테르 공중합체 (PES 200, PES 400)의 경우, 유리전이온도가 약 $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 매우 낮은 온도에서 나타났으며, 냉결정화온도는 각각 $-56.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $-43.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다. 또한 용점은 각각 $-42.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $-22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 저온의 값을 보였으며, 결정화도는 각각 8.8%와 16.2%의 매우 낮은 값을 보여주고 있다. 이

때 결정화도는 고분자 전체가 PEO라고 가정했을 때의 결정화도로 실제 PEO 분절(segment)의 결정화도와는 차이가 있을 수 있다. PEG 1000을 이용하여 합성한 PES 1000은 유리전이온도와 냉결정화온도는 보이지 않으며 용점이 23.0 °C로 매우 높았다. 결정화도 역시 46.7%의 높은 값을 보여주고 있다. 이때 냉결정화온도가 관찰되지 않는 것은 고분자의 결정화가 빠르게 진행되는 -60 ~ -40 °C 부근에서의 DSC 급냉속도가 고분자의 결정화속도보다 느리기 때문으로 사료된다. 그리고 PES 200에서 PES 1000으로 가면서 전체 고분자 중 포함되는 PEO의 함량이 높아지게 되기 때문에 폴리에스테르의 성질이 PEG 단일중합체와 거의 유사하게 된다. 이 때문에 결정화도가 높아지게 되고 결정화속도는 빠르게 된다고 생각할 수 있다. 한편 사용된 PEG의 분자량이 증가함에 생성된 폴리에스테르의 결정화도가 증가하는 현상은 이미 보고된 다른 연구자들의¹³ 관찰과 동일한 결과를 보여주고 있다.

비정형 polyether로부터 합성된 APES 공중합체의 DSC 곡선을 Figure 4에 나타내었는데, 그림에 각각의 유리전이온도를 표시하였다. 여기에서는 사용한 polyether 공중합체의 분자량에 관계없이 -78.9 ~ -76.3 °C의 매우 낮은 유리전이온도를 보여주고 있으며, 용점은 나타나지 않아 완전한 비정형의 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. APES 500의 경우 DSC 곡선에서 약 -40 °C 부근을 자세히 살펴보면 결정화 피크로 생각될 수 있는 흡열피크가 아주 작게 나타나고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 sebacoyl segment로부터 야기되는 것이 아닌가 추측된다. 언급된 바와 같이 합성에 사용된 비정형 polyether의 분자량이 작아질수록 공중합체 중에서 차지하는 sebacoyl segment의 무게 분율이 증가하게 되며, 합성에 사용된 PEG 200이나 비정형 polyether가 모두 -75 °C 이하의 T_g 를 갖는 비정형 물질이라는 점과, PES 200이 결정화도 8.8%를 갖는다는 점을 고려해 보면 sebacoyl 자체의 결정화 능력에 의하여 결정성이 나타난다고 유추할 수 있다. 전보에서 관찰된 것과 같이 PEG 200으로 합성된 비정형 polyether에서는 분자량이 증가하면 결정성이 관찰되는데, 본 연구에서 합성된 sebacoyl 폴리에스테르의 경우는 결정성이 없는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 어느 정

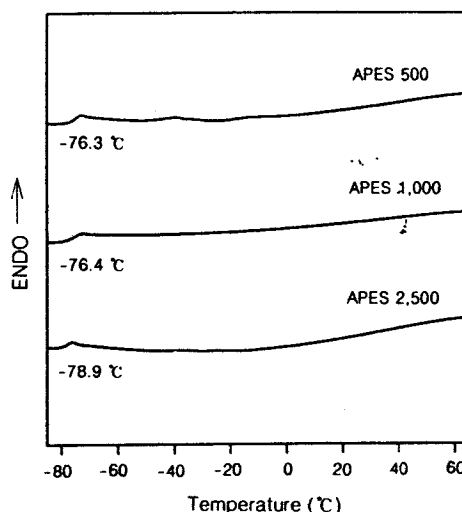


Figure 4. DSC thermograms of polyester copolymers prepared from polyether copolymers.

도 이상의 분자량을 가지는 비정형 polyether를 사용하여 폴리에스테르를 합성하면 sebacoyl 분절의 결정화 현상을 거의 다 제거할 수 있으며, 이러한 접근 방법은 폴리에스테르 이외의 다른 중합체에도 적용될 수 있음을 짐작할 수 있다.

결론

저온특성이 우수한 이온전도성 고분자를 얻기 위하여 분자량이 각각 500, 1000, 2500인 비정형 polyether와 sebacoyl chloride로부터 분자량이 약 8000 ~ 15000 정도인 폴리에스테르가 합성되었으며 이들의 열적성질이 측정되었다. 비교 연구를 위하여 각각 PEG 200, PEG 400, 및 PEG 1000으로부터 분자량이 약 10000 ~ 13000인 폴리에스테르가 합성되었다. PEG를 이용하여 합성된 폴리에스테르 공중합체의 열분석에서 PEG 200과 400을 이용한 경우에는 약 -71 °C 정도의 유리전이온도를 보였으며, 용점은 -42.4 °C와 -22.4 °C로 매우 낮은 온도를 나타냈다. 그러나 PEG 1000을 이용한 경우에는 유리전이온도의 관찰이 어려웠으며 용점은 23.0 °C로 나타났다. 또한 공중합체의 결정화도는 PEG의 분자량이 증가할수록 8.8%, 16.2%와 46.7%로 증가하였다. 이에 반하여 polyether 공중합체를 이용하여 합성된

폴리에스테르의 경우, 3가지 시료 모두 결정은 관찰되지 않았으며 유리전이온도가 약 -77°C 인 완전한 비정형 물질을 얻었다. 이로부터 비정형 polyether를 사용하여 sebacoyl계 폴리에스테르를 합성하면 얻어지는 고분자가 비정형으로 됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. Derro, in "2nd Int. Symp. Polymer Electrolytes", ed. B. Scosati, p. 433, Elsevier Applied Science, New York, 1990.
2. D. W. Kim, J. K. Park, and M. S. Gong, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1323 (1995).
3. R. D. A. Paulmer and A. R. Kulkarni, *Polym. Int.*, **38**, 165 (1995).
4. D. W. Kim, J. K. Park, H. W. Rhee, and H. D. Kim, *Polym. J.*, **26**, 993 (1994).
5. J. A. Subramony and A. R. Kulkarni, *Mat. Sci. and Eng.*, **B22**, 206 (1994).
6. P. M. Blonski, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
7. J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
8. D. W. Kim, J. K. Park, M. S. Gang, and H. Y. Song, *Polym. Eng. and Sci.*, **34**, 1350 (1994).
9. J. R. Craven, C. V. Nicholas, R. Webster, D. J. Wilson, R. H. Mobbs, G. A. Morris, F. Heatley, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.*, **19**, 509 (1987).
10. J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Makr. Chem., Rapid Comm.*, **7**, 81 (1986).
11. J. B. Kim, Y. H. Choi, and J. G. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 280 (1996).
12. D. Fish, I. M. Khan, and J. Smid, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 115 (1986).
13. D. W. Kim, J. S. Song, and J. K. Park, *Electrochimica Acta*, **40**, 1697 (1995).
14. S. S. Hwang and C. G. Cho, *Polymer(Korea)*, **24**, 133 (2000).
15. J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.