

## Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)

### ■ Non-Toxic Catalysts for Ring-Opening Polymerization of $\epsilon$ -caprolactone

본 연구 IP에서는  $\epsilon$ -caprolactone의 중합에 이용되는 다양한 유기금속촉매들 중에서 특히 독성이 없는 친환경 특성을 가지고 있는 촉매들과 관련한 최근 연구 결과에 대하여 알아보고자 한다. 폴리카프로락톤은 우수한 기계적 성질과 다른 고분자들과 잘 섞이는 성질을 가지고 있기 때문에 생분해성 고분자로서 중요한 고분자라고 할 수 있다. 폴리카프로락톤의 합성에 있어서 가장 많이 이용된 촉매는 Sn(Oct)<sub>2</sub> 촉매이다. 그러나 본 촉매의 경우에는 매우 높은 온도와 압력을 필요로 하고, 또한 독성을 가지고 있다는 단점이 있다. 따라서 최근에 독성이 없고 온화한 조건에서 높은 활성을 나타내는 신규의 유기금속촉매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그리고 2000년대 초반까지 희토류나 알루미늄 금속을 포함하는 유기금속촉매에 대한 연구가 많이 이루어 졌지만 최근에는 전세계적으로 Green Chemistry에 대한 관심이 높아지면서 철을 포함하는 유기금속촉매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 따라서 2014년에 독일의 Schiller그룹에서 발표한 연구 결과에 대하여 살펴보고자 한다. (그림 1)

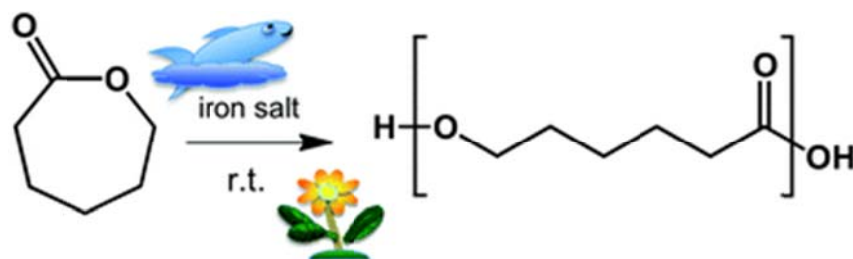


그림 1 Fe(III) 촉매를 이용한  $\epsilon$ -caprolactone의 중합.

Schiller 그룹은 상업적으로 쉽게 구입할 수 있는 다양한 철 화합물( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ )을 이용하여 상온에서 카프로락톤의 중합에 높은 활성을 보이는 촉매계에 대한 연구결과를 발표하였다. 촉매, 다양한 중합 조건 및 중합 결과를 표 1에 나타내었다. 본 연구의 목적은 인간의 몸과 관련이 있는 제약 소재나 화장품 분야에 이용할 수 있는 생분해성 고분자를 효과적이고 친환경적으로 합성하고자 하는데 있다. 따라서 다음 네 가지의 조건에 초점을 맞추었다. 첫째로 촉매는 독성이 없어야 하고, 우리 몸과 생리학적으로 적합한 것이어야 하고, 둘째로 촉매는 상업적으로 쉽게 얻을 수 있어야 하며, 셋째로 생성된 중합 후 고분자 내에 잔존

하는 촉매의 양이 매우 적어야 하고, 중합 시에 유기 용매를 사용하지 않아야 한다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 세 가지의 촉매를 선택하였고, 성공적으로 다양한 조건 하에서 카프로락톤을 높은 수율로 얻을 수 있었다.

표 1. FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 촉매를 이용한 ε-caprolactone의 중합 결과

Catalyst	Initiator	[Cl] <sub>0</sub> [Cat] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> ratio	t (h) <sup>a</sup>	Yield (%)	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3b</sup>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3b</sup>	D
Iron(III) chloride	BnOH	200 : 1 : 5	2	93	7.15	4.30	1.66
Iron(III) chloride	H <sub>2</sub> O	200 : 1 : 5	1.7	93	8.78	6.22	1.48
Iron(III) chloride	i-PrOH	200 : 1 : 5	2	94	11.60	8.95	1.30
Iron(III) chloride	2-Allyl phenol	200 : 1 : 5	2	92	23.15	15.38	1.52
Iron(III) chloride	BnOH	400 : 1 : 5	1.6	85	9.29	6.78	1.53
Iron(III) chloride	H <sub>2</sub> O	400 : 1 : 5	2	93	6.0	4.17	1.75
Iron(III) chloride	i-PrOH	400 : 1 : 5	2.3	93	10.22	7.31	1.62
Iron(III) chloride	2-Allyl phenol	400 : 1 : 5	1.8	79	15.8	12.2	1.47
Iron(III) chloride	BnOH	1200 : 1 : 5	21	88	11.58	8.96	1.31
Iron(III) chloride	H <sub>2</sub> O	1200 : 1 : 5	19	91	8.36	5.22	1.61
Iron(III) chloride	i-PrOH	1200 : 1 : 5	18	82	10.76	7.58	1.40
Iron(III) chloride	2-Allyl phenol	1200 : 1 : 5	18.5	87	11.03	7.88	1.41
Iron(III) bromide	BnOH	200 : 1 : 5	84	69	4.87	3.45	1.98
Iron(III) bromide	H <sub>2</sub> O	200 : 1 : 5	79	94	4.30	2.45	1.96
Iron(III) bromide	i-PrOH	200 : 1 : 5	72	80	8.38	5.83	1.46
Iron(III) bromide	2-Allyl phenol	200 : 1 : 5	93	55	10.03	5.53	1.77
Iron(III) bromide	BnOH	400 : 1 : 5	120	66	10.12	6.73	1.57
Iron(III) bromide	H <sub>2</sub> O	400 : 1 : 5	37.5	81	8.75	5.66	1.55
Iron(III) bromide	i-PrOH	400 : 1 : 5	174	68	8.94	6.89	1.43
Iron(III) bromide	2-Allyl phenol	400 : 1 : 5	48	78	14.78	8.66	1.62
Iron(III) bromide	BnOH	1200 : 1 : 5	151	60	3.63	2.64	1.39
Iron(III) bromide	H <sub>2</sub> O	1200 : 1 : 5	108	44	3.91	2.71	1.48
Iron(III) bromide	i-PrOH	1200 : 1 : 5	138	77	4.19	2.80	1.52
Iron(III) bromide	2-Allyl phenol	1200 : 1 : 5	136	40	2.23	1.41	1.59
Iron(III) perchlorate	BnOH	200 : 1 : 5	1	47	9.35	4.69	2.10
Iron(III) perchlorate	H <sub>2</sub> O	200 : 1 : 5	0.6	91	9.41	4.74	2.10
Iron(III) perchlorate	i-PrOH	200 : 1 : 5	0.8	84	8.3	5.15	1.63
Iron(III) perchlorate	2-Allyl phenol	200 : 1 : 5	0.8	81	10.95	7.10	1.52
Iron(III) perchlorate	BnOH	400 : 1 : 5	1.8	99	10.65	6.14	1.82
Iron(III) perchlorate	H <sub>2</sub> O	400 : 1 : 5	1.0	97	10.97	5.54	1.96
Iron(III) perchlorate	i-PrOH	400 : 1 : 5	1.5	87	8.42	5.67	1.57
Iron(III) perchlorate	2-Allyl phenol	400 : 1 : 5	2	94	13.26	7.19	1.82
Iron(III) perchlorate	BnOH	1200 : 1 : 5	8.7	91	14.81	8.65	1.74
Iron(III) perchlorate	H <sub>2</sub> O	1200 : 1 : 5	1.5	84	15.26	10.19	1.56
Iron(III) perchlorate	i-PrOH	1200 : 1 : 5	19.5	92	17.47	12.05	1.88
Iron(III) perchlorate	2-Allyl phenol	1200 : 1 : 5	7.8	95	20.43	11.38	1.88

<sup>a</sup> Time of polymerization: the used time until the reaction becomes a solid. <sup>b</sup> Measured by GPC with polystyrene (PS) as the standard at 25 °C in CHCl<sub>3</sub>.

세 촉매에 대한 다양한 조건 하에서 얻은 폴리카프로락톤의 분자량에 대한 비교를 그림 2-4에 나타내었다. 세 촉매 중에서 가장 높은 폴리카프로락톤의 분자량(M<sub>w</sub> = 23,000)을 얻은 촉매는 FeCl<sub>3</sub> 촉매로 나타났으며, 2-Allyl phenol을 개시제로 사용하였을 때, 얻을 수 있었다. 다른 촉매들의 경우에도 역시 개시제를 2-Allyl phenol로 사용하였을 때 가장 높은 분자량을 가진 폴리카프로락톤이 합성됨을 확인할 수 있었다.

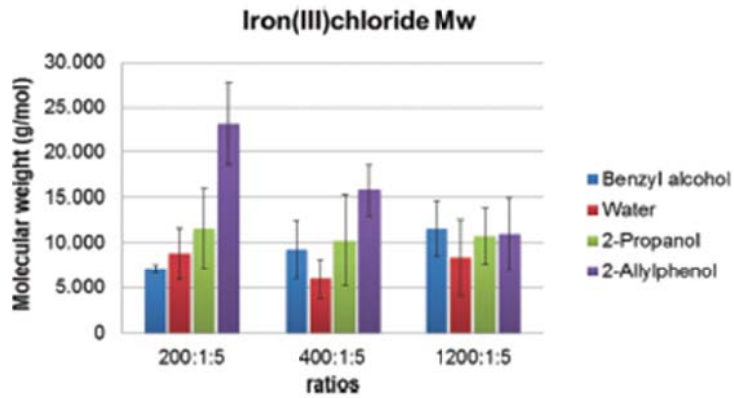


그림 2 다양한 조건 하에서 FeCl<sub>3</sub> 촉매를 이용한 ε-caprolactone의 중합 결과.

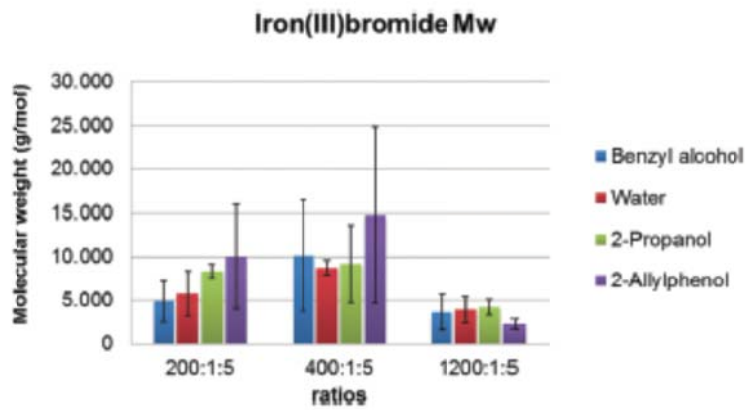


그림 3 다양한 조건 하에서 FeBr<sub>3</sub> 촉매를 이용한 ε-caprolactone의 중합 결과.

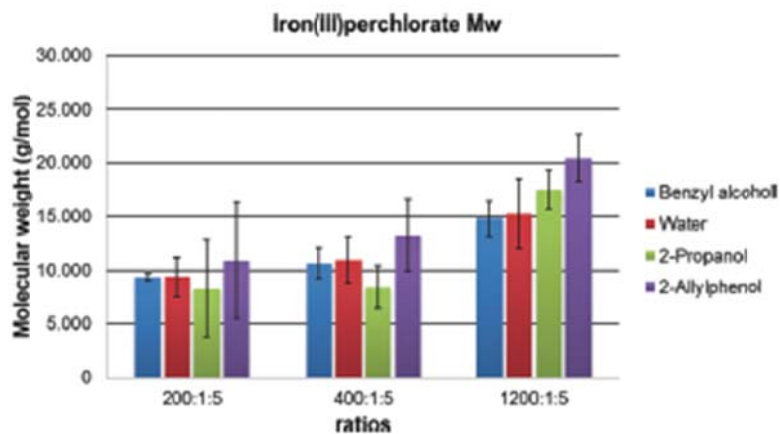


그림 4 다양한 조건 하에서 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 촉매를 이용한 ε-caprolactone의 중합 결과.

그리고 촉매와 개시제의 비율 변화에 따른 각 촉매들이 합성한 폴리카프로락톤들의 분자량 변화는 그림 5에 나타내었다. FeCl<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 촉매와 개시제

의 비율과 관계없이 거의 일정한 분자량을 가지는 폴리카프로락톤이 생성되었고, FeBr<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 개시제의 비율이 매우 커지게 되면 분자량은 낮아지는 경향을 보인 반면에 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 개시제의 양이 증가함에 따라 생성되는 폴리카프로락톤의 분자량이 높아지는 경향을 보였다.

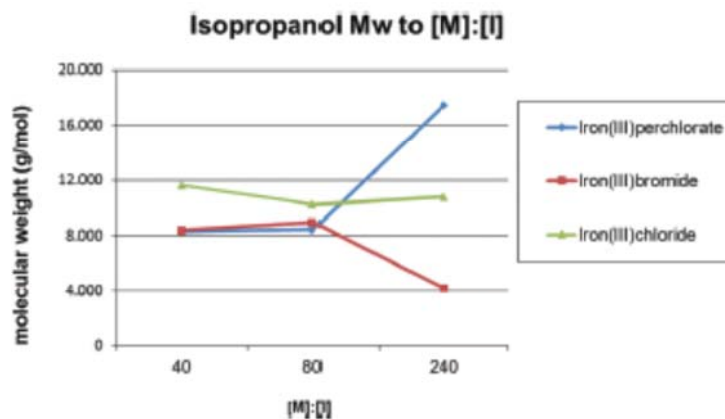


그림 5 각 철 촉매와 개시제의 비율 변화에 따른 폴리카프로락톤의 분자량 변화.

마지막으로 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 촉매의 중합 시간에 따라 생성된 폴리카프로락톤의 분자량 변화 추이에 대한 결과를 그림 6에 나타내었다. 중합 시간이 증가함에 따라 living character로 분자량이 증가하는 결과는 아니지만, 전체적으로 선형의 증가 경향을 보이는 것으로 나타났다.

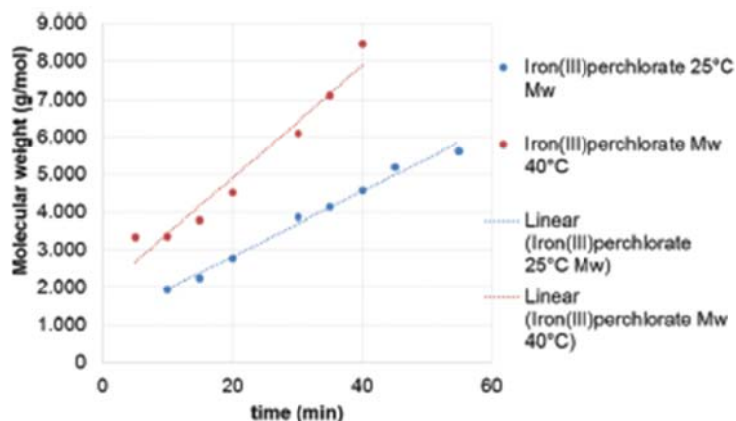


그림 6 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 촉매의 중합 시간에 따른 폴리카프로락톤의 분자량 변화 곡선.