

# Poly(styrene carbonate)의 합성

이윤배\*, 류근걸\*\*, 이종권\*\*, 이미영\*\*\*, 성시창\*, 신은정\*  
 순천향대학교 화학공학과\*, 신소재공학과\*\*, 유전공학과\*\*\*  
 e-mail : ybchem@sch.ac.kr, kraten@sch.ac.kr, jklee@sch.ac.kr,  
 miyoung@sch.ac.kr, frei-sc@hanmail.net, shinej8100@sch.ac.kr

## Synthesis of Poly(styrene carbonate)

Yoon Bae Lee\*, Kunkul Ryoo\*\*, Jongkwon Lee\*\*, Miyoung Lee\*\*\*  
 Sichang Sung\*, Eunjung Shin\*

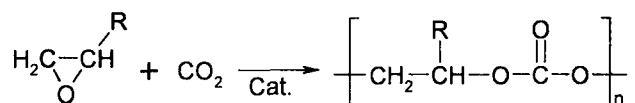
Dept of Chemical Engineering\*, Dept of Materials Engineering\*\*, Dept of  
 Genetic Engineering\*\*\*, Soonchunhyang University

### 요 약

최근 지구의 온난화를 가속시키고 있는 온실가스(Greenhouse gas) 가운데 하나인 CO<sub>2</sub>와 Styrene Oxide를 Methylene chloride에서 Zinc Glutarate를 촉매로 하여 800-1000psi, 75 °C에서 반응시켜 Poly(styrenecarbonate)(PSC)를 합성하였다. 합성된 고분자는 FT-IR과 H-NMR, C-NMR로 분석하였다.

### 1. 서론

일반적으로 반응성이 풍부한 여러 가지의 에폭사이드(Epoxyde)와 이산화탄소를 이용하여 공중합체인 Poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성할 수 있다 (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of Poly(alkylene carbonate).

1968년 일본의 이노우에 박사에 의하여 이산화탄소와 에폭사이드를 이용한 공중합체에 관한 연구가 시작되었다. 이노우에 박사의 연구 시작 이후 일본에서는 이에 관련된 연구가 꾸준히 진행되고 있으며 이와 관련된 많은 논문이 보고되었다. 특히 촉매에 대한 연구나 입체 특이성을 가진 에폭사이드를 이용한 중합체 합성에 괄목할만한 성과를 이루었다. PAC의 상업적 연구는 미국에서 처음으로 Shell Co.와 일본 카바이드가 주도하였으나 80년대 들어서 이

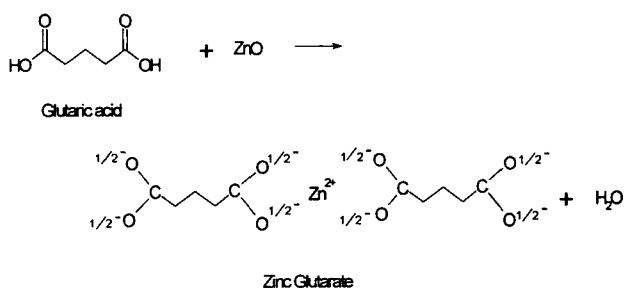
산화탄소를 생산하고 있는 Air Product & Chemical Co.가 이들의 특허를 인수하여 연구를 주도하였고 80년대 중반 이후에는 에폭사이드를 생산하는 ARCO Chemical Co.와 함께 공동연구를 진행하게 되었다. 일본에서 Mitsui가 이 연구에 가담함으로써 80년대 말까지 괄목할만한 연구의 진전을 이룩하였다. 이때 주로 개발하려던 것은 Ceramic binder(Air Product & Chemical Co.)나 Lost-foam Casting에 사용할 Foam(Arco Chemical Co.)이었다. 그러나 여러 가지 여건으로 아직 상업화에 이르지 못하고 있으나 여러 연구기관에서 PAC의 장점을 이용한 새로운 소재의 개발에 목적을 두고 있다.

### 2. 실험

#### 2.1 촉매의 제조

본 연구의 PAC 합성에 사용한 촉매의 제조는 촉매입자의 크기를 일정하게 하기 위하여 막자사발에 시료를 분쇄한 zinc oxide 40.69 g(0.50mole)과 glutaric acid 66.05 g(0.50 mol)을 넣고 barrett

distilling receiver를 플라스크에 연결한 후 receiver 쪽에 toluene을 흘리면서 플라스크에 반응물이 충분히 잠길 정도까지 넣는다. 그 위에 reflux condenser를 설치하고 약 140 °C로 환류시킨다. 이 촉매의 반응은 1:1 축합 반응이므로 H<sub>2</sub>O가 발생하여 receiver 쪽으로 모이게 된다. H<sub>2</sub>O가 이론적인 계산량인 9mL의 90%이상이 나오면 receiver의 toluene과 H<sub>2</sub>O를 제거하고 이를 감압 건조기로 옮기어 140 °C, 50mmHg에서 감압 건조한 후 진공 오븐에서 72 시간 건조한 하여 용매(toluene)를 완전히 제거한 후 건조기로 옮기어 120°C에서 10일정도 건조시켜 사용하였다.



Scheme 2. Synthesis of Zinc glutarate.

## 2.2 중합반응

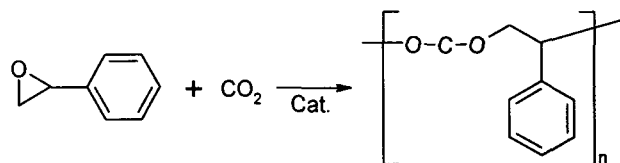
### 2.2.1 Epoxide의 정제

styrene oxide 250 mL를 1-neck round bottom flask에 150 mL 넣고 시약에 존재할지 모르는 수분의 제거를 위해 CaH<sub>2</sub>를 1~2 g 넣은 후 heating mantle을 이용하여 약 1시간정도 환류시켜 증류한다.

### 2.2.2 중합반응

500 mL 반응기에 위와 같이 정제된 styrene oxide 57 g(0.47 mol), 촉매인 zinc glutarate 10 g, 100 mL의 methylene chloride를 반응기내에 수분이 없도록 하기 위하여 질소 분위기 하에서 반응기에 넣고 반응기를 밀봉시킨다. 반응기 밀봉 전에 diethyl zinc를 1~3ml 정도 넣어 반응기내에 존재하는 H<sub>2</sub>O를 완전히 제거시켰다. 이 경우 diethyl zinc가 H<sub>2</sub>O를 만나면서 생성되는 ZnO는 촉매로서 작용할 수 있는 효과가 있다. 밀봉된 반응기내에 이산화탄소를 400 psi 충전시키고 약 10분 정도 교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 한다. 이를

다시 세 번 정도 반복하여 용액 속에 이산화탄소가 충분히 녹아 들어가게 한다. 마지막에는 약 500 psi 정도로 충전한 후 75 °C로 가열하여 12시간 이상 반응시킨다. 이때 반응기내의 압력은 800~1000 psi 정도를 유지하게 된다. 반응이 완료되면 약 압력이 50~70 psi 정도가 감소되는 것을 관찰할 수 있다.



Scheme 3. Synthesis of Poly(styrene carbonate).

## 2.2.3 반응물의 정제

반응이 완료되면 반응기를 상온까지 냉각시키고 hood 안에서 이산화탄소와 그 외의 가스를 배출시킨다. 생성물을 methylene chloride에 녹여 회수한 후 일차적으로 glass filter를 이용하여 촉매를 제거한다. 녹아 있는 촉매를 제거하기 위하여 반응물을 분별깔대기로 옮긴 후 0.1M HCl로 씻어 준다. 촉매를 제거한 후 MC을 다른 분별깔대기로 옮긴 후 포화 NaHCO<sub>3</sub>으로 세척시킨 후 무수 MgSO<sub>4</sub>로 남아있는 수분을 제거한다. Vacuum rota-evaporator를 이용하여 MC를 제거한 후 과량의 methanol에 함침시켜 공중합체를 회수한다. 회수된 고분자는 40°C의 vacuum drying oven에서 잘 말린 후 분석하였다.<sup>25,26,31</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PSC의 FT-IR 분석

FT-IR을 통하여 분석한 결과 3000cm<sup>-1</sup>에서의 peak는 C-H를 나타내며, 1750cm<sup>-1</sup>에서의 peak는 C=O를 나타내고, 1250cm<sup>-1</sup>에서의 peak는 O=C-O를 나타냄으로써 Polycarbonate임을 확인할 수 있었다. (Fig. 1)

### 3.2 PSC의 <sup>1</sup>H-NMR 분석

<sup>1</sup>H-NMR로 분석한 결과 δ 4.2 ppm은 methylene(CH<sub>2</sub>), δ 5.8 ppm은 methine(CH), δ 7.3 ppm은 Aromatic-H를 나타냄으로써 PSC임을 확인하였다. (Fig. 2)

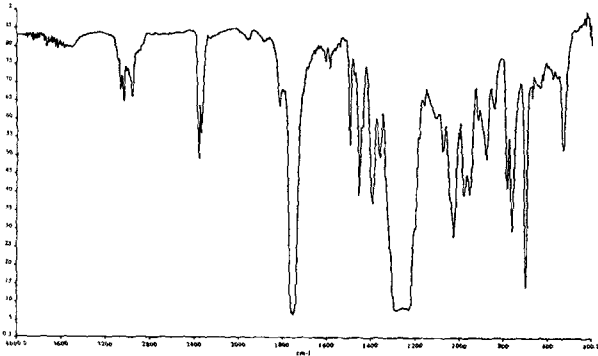


Fig. 1. FT-IR of Poly(styrene carbonate).

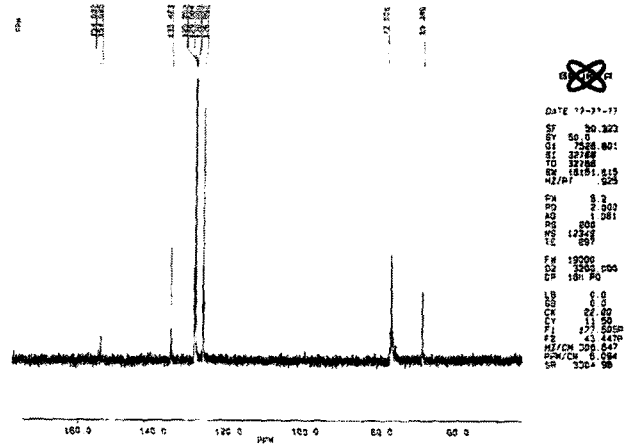


Fig 3. <sup>13</sup>C-NMR of Poly(styrene carbonate).

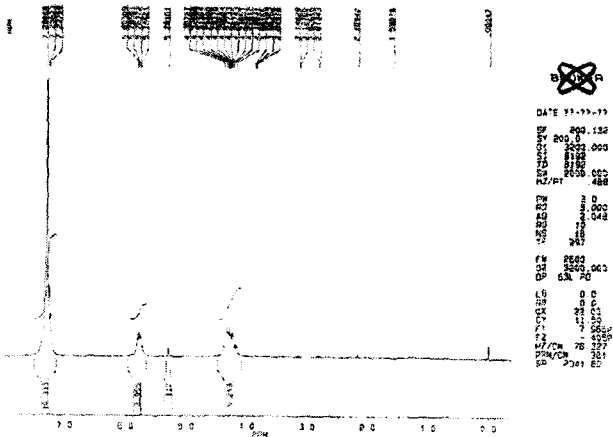


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR of Poly(styrene carbonate).

감사의 글

본 연구는 한국과학기술기획평가원 국가지정연구실 (과제번호 : M10302000029-04J0000-01410) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 이 연구를 위하여 방학 중에도 수고한 구대철, 양경렬, 이하나에게도 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Super, K. Parks, E. Beckman, "Carbon Dioxide Chemistry", J. Paul and C.M. Pradier, Cambridge, London 1994.
2. S. Inoue, H. Koinuma, *Makromol, Chem*, **130**, 210 1969.
5. Y. B. Lee, *J. Soonchunhyang Univ.* **16** 999-1002, 1993.
6. Y. B. Lee, *J. Polymer(Korera)*, **19** 35-39, 1995.
7. Y. B. Lee and J. H. Choi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 813-822 1996.
8. Y. B. Lee and S. K. Kim, and S. C. Shin, *J. of Korean Ind. & Eng.Chem.*, **11**, 195-198 1999.
9. E.J Beckman, *Polym.Prep*, **44**, 734 2003.

3.3 PSC의 <sup>13</sup>C-NMR 분석

<sup>13</sup>C-NMR로 분석한 결과 δ 70 ppm은 methylene(CH<sub>2</sub>), δ 78 ppm은 methine(CH), δ 120~140 ppm은 Aromatic-C, δ 160 ppm은 Carbonyl C를 나타냄으로써 PSC임을 확인하였다. (Fig. 3)

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소의 제거방법의 하나로 실험실 내에서 직접 CO<sub>2</sub>와 Epoxide(styrene)를 고압 반응기에서 반응하여 Poly(styrene carbonate)를 합성하였고, 합성한 고분자물질은 FT-IR과 H-NMR, C-NMR로 분석하여 Poly(styrene carbonate)임을 확인하였다.