

# Poly(styrene carbonate)의 열분해에 의한 고리형 Styrene Carbonate의 합성

유진이, 신은정, 구대철, 이윤배  
순천향대학교 나노화학공학과

e-mail: j19i84n@hanmail.net, shinej8100@sch.ac.kr, kudics@naver.com, ybchem@sch.ac.kr

## Synthesis of Cyclic Styrene Carbonate via Pyrolysis of Poly(styrene carbonate)

JinLi-Yoo, Eun-Jung Shin, Dae-Chul Koo, Yoon-Bae Lee  
Dept of Nano Chemical Engineering

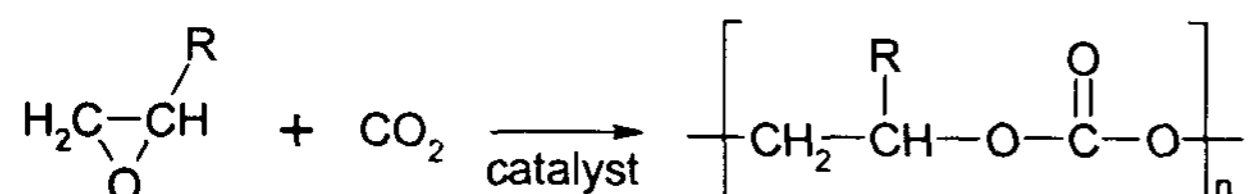
### 요약

지구의 온난화를 가속시키는 주요물질인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 styrene oxide를 Zinc Glutarate를 촉매로 하여 800-1000psi, 750°C에서 반응시켜 합성한 Poly(styrene carbonate)(PSC)를 질소분위기하 750°C에서 열분해하여 고리형 styrene carbonate를 합성하였다. 생성물은 GC-Mass로 분석하여 확인하였다.

### 1. 서론

매년 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 등과 같은 온실 가스(greenhouse gas)가 증가되면서 지구의 온난화가 가속되고 있다. 이렇듯 지구의 온난화가 가속되면서 지구의 자동온도조절 능력은 점점 한계에 도달하고 있는 실정이다. 그래서 현재 모든 나라들은 온실가스 유발 요소 중 최대의 주범인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 감소 방안 마련에 대한 연구가 지속적으로 행해지고 있다. 이러한 연구 중에 에폭사이드(Epoxyde)와 이산화탄소를 반응시켜 만든 고분자의 열분해를 통해 합성된 cyclic carbonates는 여러 가지의 용도로 활용될 가능성을 가진 물질이다.

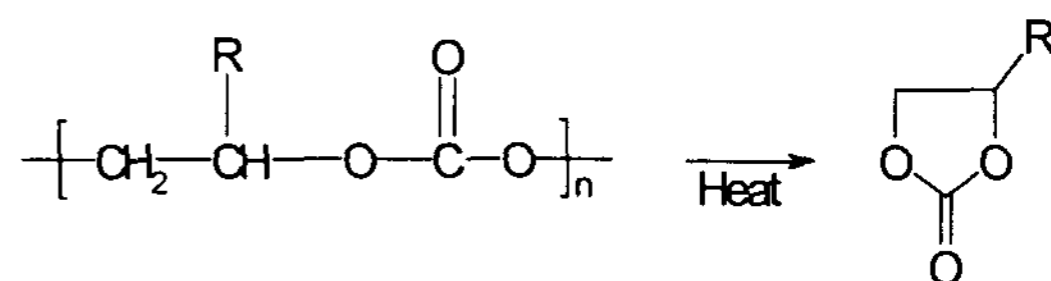
일반적으로 반응성이 풍부한 여러 가지의 에폭사이드와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 이용하여 공중합체인 Poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성할 수 있다. (Scheme 1)



Scheme 1. Synthesis of Poly(alkylene carbonate)

Aromatic carbonate는 가공의 용이성과 열적 성질

이 우수하여 엔지니어링 플라스틱으로 많이 사용되고 있는 것에 비하여 PAC는 방향족 카보네이트보다 낮은 온도에서 분해가 일어나는 취약한 열적 성질을 가지고 있다. 그러나 이러한 취약한 열적 성질을 반대로 활용하면, PAC는 비교적 낮은 온도에서 완벽하게 열 분해된다고 할 수 있다. 이렇게 되면 탄소 잔유물을 남기지 않아 이 과정에서 cyclic carbonate를 만들 수 있다. 이에 열 분해성을 가진 PAC의 메카니즘은 다음과 같다. (Scheme 2)



Scheme 2. 분해 of Poly(alkylene carbonate)

이에 본 연구에서는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 styrene oxide를 이용하여 Poly(styrene carbonate)(PSC)를 합성하고 이를 열분해하여 고리형 styrene carbonate를 합성하는 방법을 고안하였다.

여러 가지 carbonate가 최근에 2차 전지의 전해질 물질로 사용되고 있다. dimethyl carbonate과 같은 일반 카보네이트와 고분자 전해질인 poly(alkylene carbonate)도 이용되고 있다. 최근에는 ethylene carbonate, vinylene carbonate와 같은 여러 가지

cyclic carbonate가 리튬이온 배터리의 전해질로 사용되는 등 차세대 전해질 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.(Fig.1)

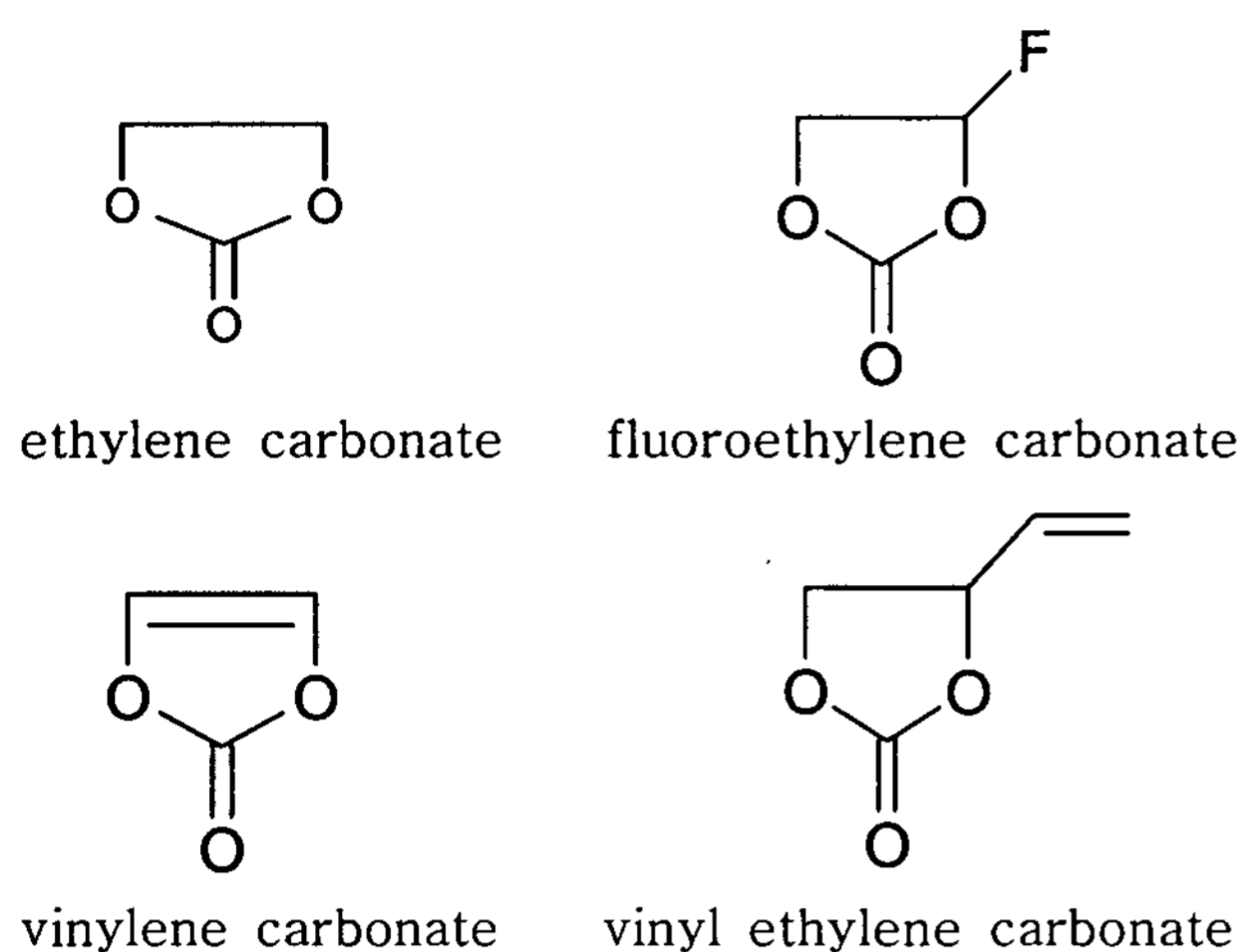


Fig. 1. Various cyclic carbonates for Li-ion battery.

## 2. 실험방법

본 연구에서 PSC 합성에 사용된 시약은 미국 Aldrich Chemical Co.의 Glutaric acid 99%+와 styrene oxide을 사용하였고, 일본의 Shino Pure Chemical의 Zinc oxide를 사용하였으며 덕산 약품공업주식회사의 toluene, Hydrochloride acid, Magnesium sulfate(MgSO<sub>4</sub>)와 Methylene chloride (MC)를 잘 건조한 molecular sieve(4A)에 통과시켜 수분이 제거된 것을 사용하였다. 서진 특수가스의 99.99%+의 고순도 이산화탄소를 사용하고, 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다. 분석기구 GC-Mass는 Shimadzu Co. Japan의 GCMS-QP5050을 사용하여 분석하였다.

### 2.1 중합반응

중합체를 제조하기 위한 촉매 Zinc glutarate는 직접 제조하여 사용하였다. 500ml의 반응기에 위와 같이 CaH<sub>2</sub>에서 정제된 styrene oxide 75ml, 촉매인 zinc glutarate 10g, 100ml의 methylene chloride를 반응기내에 수분이 없도록 하기 위하여 질소 분위기 하에서 반응기에 넣고 반응기를 밀봉시켰다. 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 500psi 충전시키고 약 10분 정도

교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 하였다. 이를 다시 세 번 정도 반복하였다. 반응기를 75℃로 가열하여 12시간 이상 반응시켰다. 이때 반응기내의 압력은 800~1000psi 정도를 유지하였다.

반응이 완결되면 반응기를 상온까지 냉각시키고 미 반응 이산화탄소를 배출시켰다. 생성물을 methylene chloride에 녹여 회수한 후 촉매를 여과하여 제거하고, 남아있는 촉매는 0.1M HCl로 녹여 제거하였다. 반응물이 있는 MC층을 포화 NaHCO<sub>3</sub>으로 세척시킨 후 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 남아있는 수분을 제거하였다. 감압증류하여 MC를 제거한 후 과량의 methanol에 함침시켜 공중합체를 회수하였다. 이를 40℃의 vacuum drying oven에서 말려 다음 분석과 반응에 이용하였다.

### 2.2 열분해

생성된 고분자(Poly(styrene carbonate))를 증류 장치에 5g 정도 넣고, 질소를 계속 불어 넣어주며, heating mantle을 이용하여 220℃로 가열하였다. 분해된 생성물은 냉각기를 통하여 증류하여 -30℃ 이하의 냉각조에서 회수하여 액체 생성물을 얻어 GC-Mass를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

합성된 고분자는 여러 가지 분석을 통하여 분자량 50,000의 polycarbonate임을 확인하고 열분해 반응을 행하였다. 열분해 생성물인 고리형 styrene carbonate를 확인하기 위해서 GC-Mass를 분석한 결과는 Fig. 2와 같다.

e/z 164는 styrene carbonate의 분자 이온 피이크이고, e/z 105는 Ph-C-O, e/z 90은 Ph-CH, e/z 78, 65, 51은 전형적인 방향족 탄화수소의 분해 파편으로 생각된다. 이와 같이 분자 이온 및 그의 분해된 파편들이 보여 주는 것으로 보아 styrene carbonate가 합성된 것으로 생각된다.

일반적으로 Poly(alkylene carbonate)는 열에 아주 약한 분해성 고분자로 알려져 있다. 본 연구에 보이는 바와 같이 poly(styrene carbonate)도 비교적 완벽하게 분해되어 고리형 카보네이트가 형성되는데 이것은 말단 -OH기가 다섯번째 원자인 C=O기의 탄소를 공격하여 고리가 형성되면서 새로운 말단기 -OH를 만들어내고, 이것이 계속적으로 반응하는 지퍼가 풀리는 것과 같은 소위 unzipping에 의한 분해라고 생각된다.(Fig. 3)

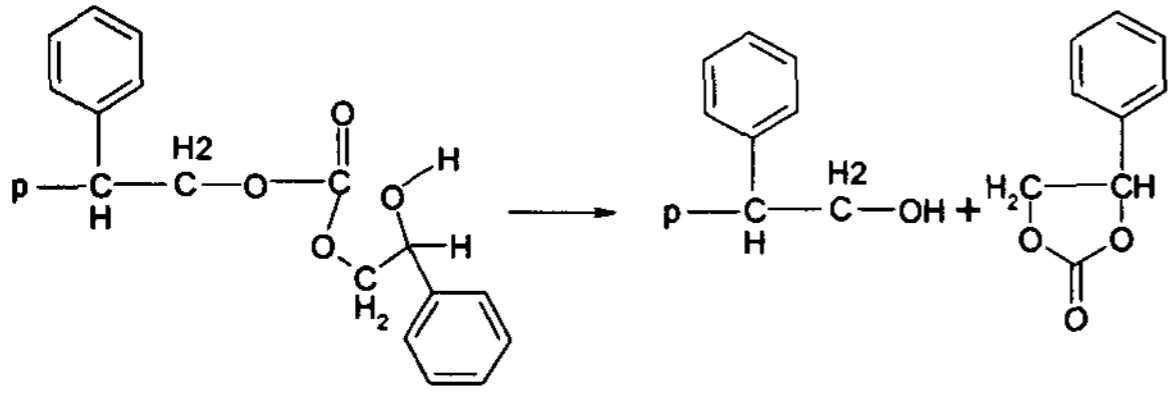


Fig. 3. Unzipping of Poly(styrene carbonate)

#### 4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소의 제거방법의 하나로 실험실 내에서 직접 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 Epoxide (styrene)를 고압반응기에서 반응하여 만든 Poly (styrene carbonate)를 열분해하여, GC-Mass를 통하여 분석하여 cyclic styrene carbonate가 합성된 것을 확인하였다.

#### 참고문헌

[1] M. Aresta and G. Forti, "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", Reidel, Dordrecht(1986).  
 [2] M. Super, K. Parks, E. Beckman, "Carbon Dioxide chemistry", J. Paul and C. M. Pradier, Cambridge, London(1994).  
 [3] B. Eliason, "Carbon Dioxide Chemistry" ed. J. Paul and C. M. Pradier, p5, Atheneum press(1994).  
 [4] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Polym. Lett, 7, 287(1969).

[5] S. Inoue, H. Koinoma, M. Kobayashi, T. Tsuruta, Macromol. Syn. 7, 87-89(1980).  
 [6] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, Polym. J, 13, 407-410(1981).  
 [7] Y. Hino, Y. Yoshida, S. Inoue, Polymer J, 16, 159-163(1984).  
 [8] P. Gorecki and W. Kuran, J. Pol. Sci. Polym. Lett, 23, 299-304(1985).  
 [9] Y. B. Lee, M. J. Cannarsa, ARCO Chemical CO., Internal Report(1989).  
 [10] L. Chen, H. Chen, J. Lin. J., Macromol. Sci-Chem., A24, 253-260(1987).  
 [11] D. Dixon, M. E. Ford, J. Pol. Sci. Polym. Lett, 18,599-602(1987).  
 [12] 이윤배, 최정현, 공업화학, 7권, 813(1996).  
 [13] T. Kawaguchi, M. Nakano 외, Chem. Pharm., Bull 31(4), 1400-1403(1983).  
 [14] 최정현, "이산화탄소를 이용한 분해성 고분자의 합성에 관한 연구", 순천향대학교, 1996.  
 [15] 신상철, "Poly(alkylene carbonate)의 생분해성 연구", 순천향대학교, 2000.  
 [16] 신재식, "Poly(alkylene carbonate)의 분해성에 관한 연구", 순천향대학교, 2002.  
 [17] 김원길, "새로운 Poly(alkylene carbonate)의 합성 및 분해 반응에 관한 연구", 순천향대학교, 2004.  
 [18] 한국산학기술학회논문지 Vol.5, No.5, pp.480-483, 2004.

Scan # : ( 1551 - 1565 )  
 Mass Peak # : 107 Ret. Time : ( 14.410 - 14.531 )  
 Base Peak : 90.10 ( 3311311 )

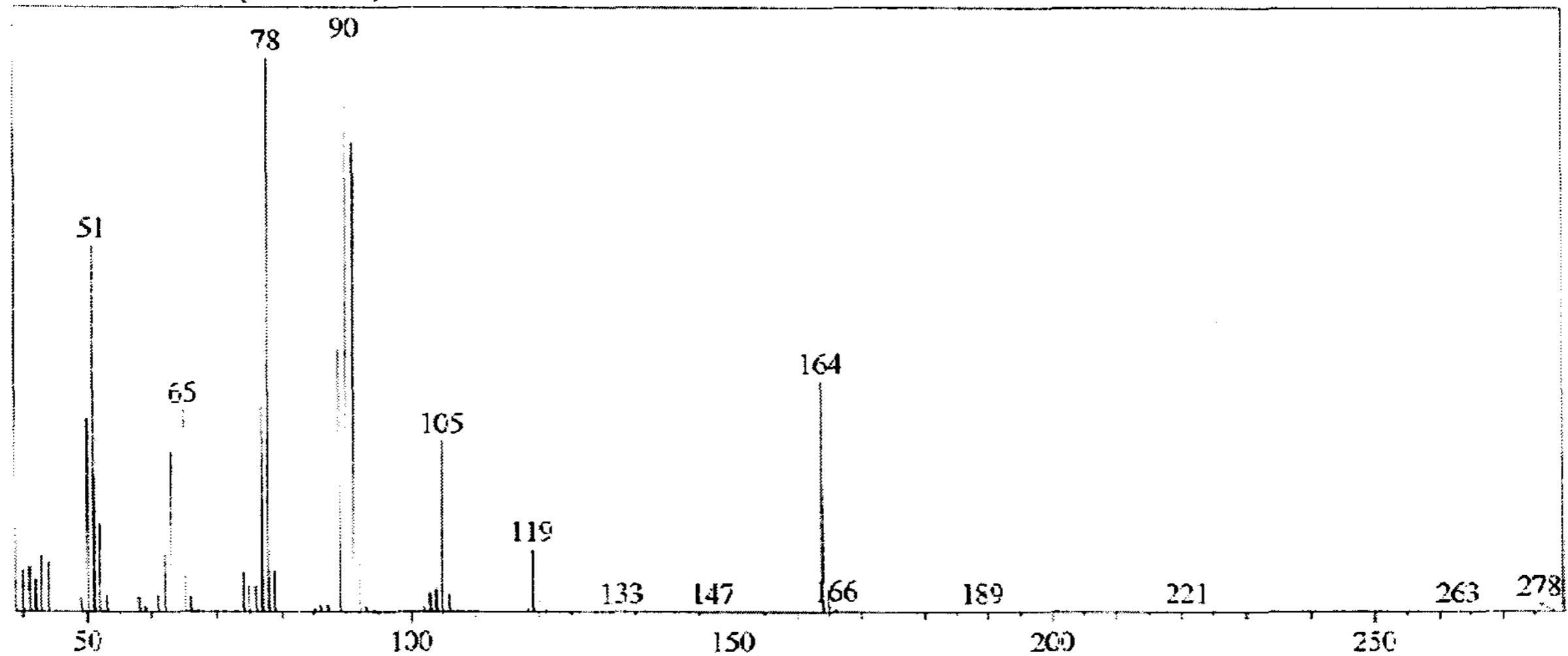


Fig 2. GC-Mass Spectrum of cyclic styrene carbonate