

Poly(styrene carbonate)의 합성 및 열분해에 의한 styrene carbonate의 제조

이윤배[†] · 신은정 · 유진이

순천향대학교 나노화학공학과
(2007년 10월 16일 접수, 2007년 11월 22일 채택)

Synthesis of Poly(styrene carbonate) and Preparation of Styrene Carbonate by Thermal Degradation

Yoon Bae Lee[†], Eun Jung Shin, and Jin Yi Yoo

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea
(Received October 16, 2007; accepted November 22, 2007)

온실 가스 가운데 하나인 이산화탄소를 줄이기 위한 연구의 일환으로 이산화탄소와 산화 스티렌을 원료로 하고 zinc glutarate를 촉매로 하여 poly(styrene carbonate)를 합성하였다. 여러 가지 분광학적인(FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC-MS) 분석 결과 고대 공중합체임이 확인되었으며, MALDI법에 의하여 분자량(\bar{M}_n)은 5.0×10^4 이며, 유리전이온도는 88 °C이고, 용융점은 240 °C로 밝혀졌다. 이 고분자를 열분해하면 고리형 카보네이트인 styrene carbonate가 생성되는 것도 확인하였다.

In order to decrease carbon dioxide, one of the green house gas, poly(styrene carbonate) has been synthesized from carbon dioxide and styrene oxide with zinc glutarate as a catalyst. The polymer has been identified as an alternating copolymer by spectroscopic analysis, FT-IR, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR. The number average molecular weight (\bar{M}_n) of the polymer is 5.0×10^4 g/mol and the glass transition temperature (T_g) is 88 °C and its melting point (T_m) is 240 °C. The cyclic carbonate, styrene carbonate, has been obtained by thermal degradation of the polymer via the unzipping mechanism.

Keywords: carbon dioxide, zinc glutarate, poly(styrene carbonate), alternating copolymer, styrene carbonate

1. 서 론

요즘의 기상 이변은 우리의 예상을 훨씬 뛰어 넘고 있다. 이러한 이 변은 때와 장소를 가리지 않으며 그 정도나 양태도 예전에 비하여 훨씬 더 강해졌고 다양해졌다. 지구 도처에서 일어나고 있는 이러한 기상 이변의 원인은 화석 연료의 무절제한 사용으로 인한 이산화탄소의 증가로 결론지어져 있다. 이산화탄소를 적게 배출하기 위한 사회·경제적인 노력과 더불어, 배출되는 이산화탄소를 유용한 자원으로 활용하려는 노력 또한 활발하게 진행되고 있다[1]. 그러나 아직 지구 온난화 문제를 해결하기에는 만족할 만한 정도가 아니라고 생각된다.

이산화탄소를 이용하여 여러 가지 유용한 유기화합물이 만들어지고 있다. 암모니아와 반응하여 요소를 제조하는데 가장 많이 사용되고 있으며, 메탄올 제조공정($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)에 약 5% 정도의 이산화탄소가 사용되고 있다.

앞으로 가능성이 있는 응용분야는 이산화탄소와 탄화수소의 환원을 통하여 합성가스를 만들어 여러 가지 제조에 사용하는 방법, 이산화탄소로부터 직접 메탄올을 제조하는 방법($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$), 그리고 간단한 고리 화합물과 공중합체를 만드는 방법이 있다. 이것들 중에서 특히 에폭시드나 aziridine을 이산화탄소를 이용하여

poly(alkylene carbonate) (PAC)나 poly urethane 등을 만들 수 있는 방법들은 오래 전부터 연구되고 있는 분야이다.

이산화탄소와 에폭시드를 이용하여 PAC를 합성하는 법(1)은 일본의 이누우에에 의하여 촉발되었고[2], 이후 여러 가지 촉매 및 분해성에 대한 연구가 뒤를 이었다[3-8]. 초기의 유기 아연화합물에서 시작하여 zinc glutarate와 같은 촉매가 개발되었다[9]. 최근에는 본 연구실을 중심으로 여러 가지 에폭시드와 이산화탄소가 반응하여 다양한 PAC가 합성되어졌다(Table 2)[10-14]. 그러나 이 Table에서 보는 바와 같이 알킬기를 결가지로 가진 PAC는 유리전이온도가 낮아 일반적인 플라스틱으로 활용이 어렵다. 또한 긴 알킬기를 가진 경우 유리전이온도가 아주 낮아지긴 하나, 고무로 활용될 정도로 충분히 낮아지는 않는다. 유리전이온도를 높이기 위하여 고리형 알킬기를 도입했을 경우, 예상했던 대로 100 °C 근방의 유리전이온도를 가진 PAC를 만들 수 있었다. 본 연구에서는 유리전이온도를 높이기 위한 또 하나의 방안으로 방향족을 결가지로 도입하였다.

일반적으로 PAC 고분자의 열적 취약성을 이용하여 이 고분자를 ceramic binder와 같은 분해성 고분자로 주로 활용하고 있다[15]. 이의 활용을 위하여 열 분해성을 조사하고 고리형 카보네이트의 형성도 아울러 점검하였다.

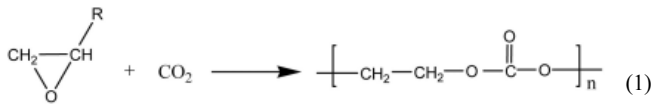
[†] 교신저자(e-mail: ybchem@sch.ac.kr)

Table 1. Industrial Use of Carbon Dioxide

분류	이용 분야 또는 제품
Existed application	냉매, 청량음료, 석유 회수
	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , BaCO ₃
	Urea
	Ethylene carbonate
Potential application	Propylene carbonate
	메탄올(CO + 2H ₂ → CH ₃ OH)에 소량 첨가
	poly(alkylene carbonate)
Potential application	메탄올(CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O)
	CO ₂ + CH ₄ → 2CO + 2H ₂

Table 2. Glass Transition Temperature of CO₂ Copolymers of Various Epoxides

Epoxide	Tg (°C)
Ethylene oxide	25
Propylene oxide	40
1-Butene oxide	16
Cyclopentene oxide	96
Cyclohexene oxide	125
1-Hexene oxide	-7
1-Dodecene oxide	-18



2. 실험

2.1. 시약 및 기기

촉매 제조에 사용된 시약은 미국 Aldrich Chemical Co.의 Glutaric acid 99%+, 일본의 Shino Pure Chemical의 zinc oxide를 잘 건조시켜 사용하였다. 중합반응에 사용된 styrene oxide와 수분제거로 사용한 diethylzinc (1.0 M solution in hexane)는 미국 Aldrich Chemical Co.를, 서진 특수가스의 99.99%+ 고순도 이산화탄소를, 덕산약품공업주식회사의 methylene chloride (MC)를 잘 건조한 molecular sieve (4A)에 통과시켜 수분이 제거된 것을 사용하였다. 그리고 중합반응에 사용한 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다.

분석을 위하여 Perkin Elmer사의 FT-IR을 사용하여 측정하였으며, NMR은 Varian Unity-Inova 300 MHz, Bruker 200 MHz를 이용하였으며 분해물 분석에는 SHIMDZU. CO. Japan의 GCMS-QP5050를 사용하여 분석하였다. 열분석을 위한 TGA는 TA instrument사 TGA 2050, DSC는 TA instrument사 DSC 2910을 사용하여 분석하였다. 합성된 고분자가 THF에 잘 녹지 않아 GPC법에 의한 분자량 측정이 어려워 MALDI법으로 분석하였다.

2.2. 촉매의 제조

zinc oxide 0.25 mole (20.34 g)과 glutaric acid 0.5 mole (33.03 g)를 플라스크에 넣고 barrett distilling receiver를 이용하여 약 140 °C로 환류시키면서 이론적 수분량의 90% 이상을 제거하였다. 이를 감압 건조

기로 옮겨 140 °C, 50 mmHg에서 약 72 h 정도 건조한 후 다시 건조기로 옮겨 120 °C에서 10일 정도 건조시켜 사용하였다.

2.3. Poly(styrene carbonate) (PSC)의 중합반응

CaH₂하에서 증류하여 수분이 완벽하게 제거된 styrene oxide (SO) 75 mL, zinc glutarate 10 g, methylene chloride 100 mL를 질소 분위기 하에서 반응기에 넣고 밀봉시킨다. 반응기 밀봉 전에 diethyl zinc를 1~3 mL 정도 넣어 반응기 내에 존재하는 수분을 완전히 제거시켰다. 밀봉된 반응기 내에 이산화탄소를 500 psi 충전시키고 약 10 min 정도 교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 한다. 이를 다시 세 번 정도 반복하여 용액 속에 이산화탄소가 충분히 녹아 들어가게 한다. 마지막에는 약 600 psi 정도로 충전한 후 75 °C로 가열하여 12 h 이상 반응시킨다. 이때 반응기 내의 압력은 800~1000 psi 정도를 유지하게 된다. 반응이 완결되면 약 50~70 psi 정도가 감소되는 것을 관찰할 수 있다.

반응이 완결되면 반응기를 냉각시키고 반응기 내의 가스를 배출시킨 후, 생성물을 methylene chloride에 녹여 회수한 후 촉매를 여과하여 제거한다. 남아있는 촉매는 0.1 M HCl로 씻어 제거한다. 대부분의 methylene chloride를 감압증류기를 이용하여 제거한 후 과량의 methanol에 이를 함침시켜 공중합체를 회수한다. 이렇게 얻어진 고분자를 40 °C의 진공 건조기에서 잘 말린 후 분석하였다.

PSC

FT-IR : 1750 (C = O), 1250(O = C-O) cm⁻¹

¹H-NMR : δ = 4.2 (methylene (CH₂)), δ = 5.8 (methine (CH)), δ = 7.3 (Aromatic-H) ppm

¹³C-NMR : δ = 70 (methylene (CH₂)), δ = 78 (methine (CH)), δ = 120~140 (Aromatic-C), δ = 160 (Carbonyl C) ppm

MALDI : $\bar{M}_n = 5.0 \times 10^4$

DSC : T_g = 88 °C, T_m = 240 °C

2.4. PSC의 열 분해 반응을 이용한 고리형 styrene carbonate (SC)의 합성

생성된 고분자 PSC를 증류 장치에 5 g 정도 넣고, 질소를 계속 불어 넣어주며 220 °C로 가열하였다. 분해된 생성물은 냉각기를 통하여 증류하여 -30 °C 이하의 냉각조에서 회수하여 액체 생성물을 얻어 GC-Mass를 이용하여 분석하였다.

SC

GC-MS : e/z = 164 (SC의 분자 이온), e/z = 105 (Ph-C-O),

e/z = 90 (Ph-CH), e/z = 78, 65, 51 (방향족 탄화수소의 분해 파편)

3. 결과 및 고찰

여러 가지 분광학적인 자료(FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MALDI, DSC)로 보아 PSC가 거의 완벽하게 교대 공중합체를 이루었음을 확인할 수 있었다. FT-IR의 3000 cm⁻¹에서의 피크는 C-H를 나타내며, 1750 cm⁻¹에서의 피크는 C = O를 나타내고, 1250 cm⁻¹에서의 피크는 O = C-O를 나타낸다. FT-IR의 1100 cm⁻¹에서 polyether기가 거의 보이지 않고, ¹H-NMR, ¹³C-NMR에서 ether기에서 과생되는 수소나 탄소 확인되지 않은 것으로 미루어 볼 때 거의 완벽한 교대 공중합체

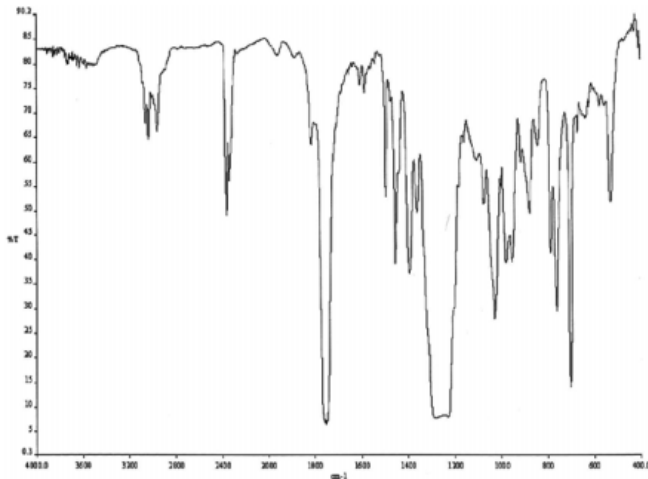
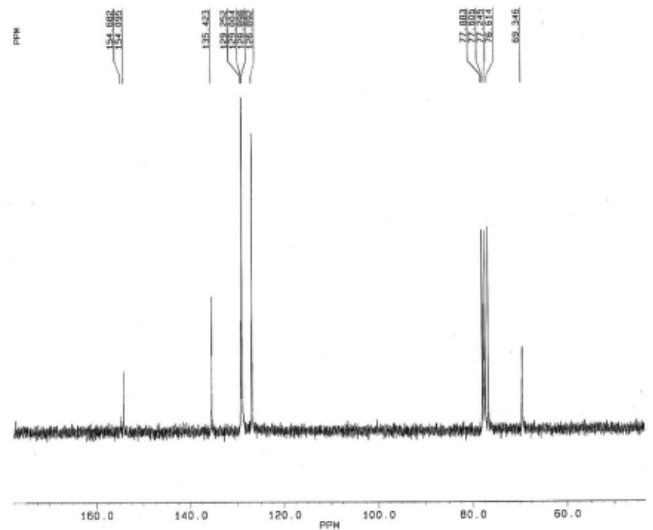
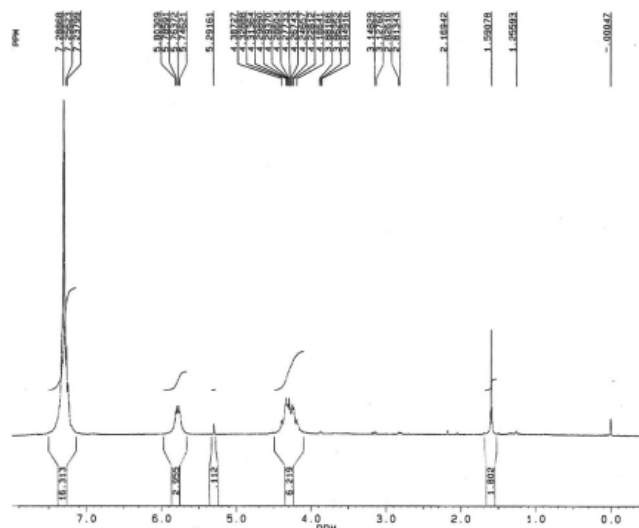


Figure 1. FT-IR spectrum of Poly(styrene carbonate).

Figure 3. ¹³C-NMR spectrum of Poly(styrene carbonate).Figure 2. ¹H-NMR spectrum of Poly(styrene carbonate).

가 만들어졌음을 확인할 수 있었다.

반응성이 다소 낮아진 것은 반응이 진행되는 과정에서 phenylethoxyl 기의 CO₂ 공격시 페닐기의 전자 공여 때문에 산소의 전기 음성도가 감소하여 다소 약하게 진행된 것으로 생각된다. ¹H-NMR에서 δ 4.2 ppm은 methylene (CH₂), δ 5.8 ppm은 methine (CH), δ 7.3 ppm은 Aromatic-H를 나타내고, ¹³C-NMR의 δ 70 ppm은 methylene (CH₂), δ 78 ppm은 methine (CH), δ 120~140 ppm은 Aromatic-C, δ 160 ppm은 Carbonyl C를 나타냄으로써 poly(styrene carbonate)의 구조를 확인하였다.

예상했던 대로 유리전이온도는 상당히 높아졌다. 그러나 고리형 구조는 고분자 주쇄에 가지고 있는 poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) 나 poly(cyclopentene carbonate) (PCPC)에 비하여는 약간 낮은 값을 보여주고 있다. 그러나 이 정도의 높은 온도면 플라스틱의 활용에도 가능할 것으로 기대된다.

고분자의 물리적인 특성은 체인 원자 사이의 원자 상호작용에 의해서 영향을 받게 되는데 고분자의 결정화 능력, 그들의 체인의 유연성, 그리고 극성 그룹의 위치는 상당히 중요하다.

Table 2에서 보듯이, PCPC, PCHC와 같이 사슬 내에 고리구조를 가

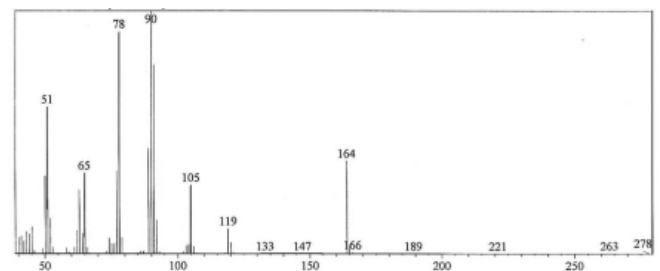


Figure 4. GC-Mass spectrum of cyclic styrene carbonate.

지게 되면 유리전이온도가 현저하게 올라가고, Poly(dodecene carbonate) (PDC), Poly(hexene carbonate) (PHC)와 같이 긴 알킬 사슬을 갖는 경우에는 유리전이온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 사실로 볼 때, 긴 알킬 사슬을 가지는 화합물의 경우에는 thermoplastic elastomer로 사용가능할 것으로 예상된다.

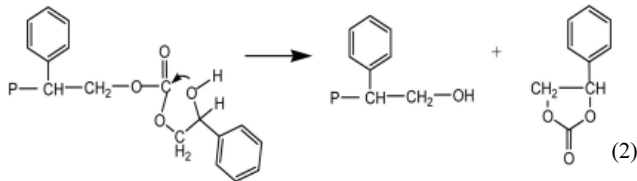
그러나 PDC에서 보는 것과 같이 아주 긴 사슬을 가진 경우임에도 불구하고 유리전이온도는 그렇게 현저하게 낮아지지는 않았다. 유리전이온도가 낮아지는 이유는 긴 사슬을 가진 경우 이 사슬의 유연성 때문에 생기는 자유 부피의 증가 때문이라고 생각이 된다. 이러한 예로 PE가 있는데, 더 많은 가치를 가지고 있는 선형의 경우 T_m이 20~25 °C 정도 감소하는 것을 볼 수 있다.

반대로, 고리형 구조를 주사슬에 가지고 있을 경우에는 유리전이온도가 현저하게 높아지는데 이는 사슬의 유연성의 감소로 인한 형상 때문이라고 말할 수 있다. 이러한 예로 methylene의 경우 입체 규칙성을 유지하고 있어 알킬 그룹의 규칙적인 치환에 의해서 고분자의 T_m을 상승시키는 것을 알 수 있다. 이러한 사실들로 볼 때, 적절한 분자 설계를 통하여 이를 엔지니어링 플라스틱의 개발과 응용에 이용하는 것이 가능성이 있을 것으로 보인다. 또한 간단한 PAC의 경우 유리전이온도가 너무 낮아 가공이 어려울 경우에는, 이들의 삼원 공중합체를 만들 때 유리전이온도가 높아지는 특성을 이용하여 가공의 어려움을 극복할 수도 있을 것이다.

분자량은 적절한 용매를 찾지 못하여 GPC법에 의하여 분석하지 못하고 MALDI법을 이용하여 분석하여 5.0 × 10⁴ (M_n) 정도임을 확인하였다. 초기에 고분자량의 형성에 어려움을 겪어 저분자량의 가능성

을 확인하였으나, 잘 통제된 시스템하에서는 다른 PAC와 같이 적절한 분자량을 얻게 되었다.

일반적으로 Poly(alkylene carbonate)는 열에 아주 약한 분해성 고분자로 알려져 있어 열분해성 고분자로의 활용이 검토되고 있다. 본 연구에서 보이는 바와 같이 poly(styrene carbonate)도 비교적 완벽하게 분해되어 고리형 카보네이트가 형성되는 것을 확인하였다. 이것은 말단 -OH기가 다섯번째 원자인 C = O기의 탄소를 공격하여 고리가 형성되면서 새로운 말단기 -OH를 만들어내고, 이것이 계속적으로 반응하여 지퍼가 풀리는 것과 같은 소위 unzipping에 의한 분해라고 생각된다(2).



4. 결 론

이산화탄소의 제거방법의 하나로 직접 CO₂와 에폭시드(styrene oxide)를 고압반응기에서 반응하여 Poly(styrene carbonate)를 합성하였고, 이를 FT-IR과 ¹H-NMR, ¹³C-NMR로 분석하여 Poly(styrene carbonate)임을 확인하였다. 분자량(\bar{M}_n)은 MALDI로 분석하여 약 5.0×10^4 인 것을 확인하였다. 유리전이온도는 일반 PAC보다 높은 88 °C이고 용융점(T_m) 또한 240 °C로 높았다. 주쇄에 고리를 가진 경우보다는 낮았으나 Phenyl기를 걸가지로 가지고 있는데 기인하는 것으로 생각되었다. 이로 미루어 향후 적절한 분자 설계를 통하여 이를 엔지니어링 플라스틱의 개발과 응용을 위해 기계적 · 물리적 특성을 위한 연구가 필요할 것이라 생각되고, 또한 다른 Poly(alkylene carbonate)와 같이

열분해를 통하여 cyclic carbonate 형태인 styrene carbonate도 합성하여 열분해가 쉽게 일어나는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. W. Park and S. M. Lee, *Chemical Industry & Tech*, **11**, 2 (1993).
2. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Poly Lett.*, **7**, 287 (1969).
3. T. Kawaguchi, M. Nakano, K. Juni, S. Inoue, and Y. Yoshida, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 1400 (1983).
4. A-C. Albertsson, *International Symposium on Biodegradable Polymers.*, 45 (1990).
5. S. J. Huang, *International Symposium on Biodegradable Polymers.*, 47 (1990).
6. M. Dadsetan, E. M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, and J. M. Anderson, *J. Control. Release*, **93**, 259 (2003).
7. Y. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **19**, 35 (1995).
8. Y. T. Hwang, J. H. Jung, M. H. Ree, and H. S. Kim, *Macromolecules*, **36**, 8210 (2003).
9. C. T. Cohen, C. M. Thomas, K. L. Peretti, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *The Royal Society of Chemistry*, 237 (2006).
10. Y. B. Lee and J. H. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 813 (1996).
11. Y. B. Lee, S. K. Kim, and S. C. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 195 (2000).
12. Y. B. Lee, S. C. Shin, and J. S. Shin, *kais*, **5**, 521 (2004).
13. J. S. Kim, M. Ree, S. W. Lee, W. Oh, S. Baek, B. Lee, T. J. Shin, K. J. Kim, B. Kim, and J. Lüning, *J. Catalysis*, **218**, 386 (2003).
14. U. S. Patent 6,617,467 (2003).
15. S. D. Thorat, P. J. Phillips, V. Semenov, and A. Gakh, *Applied Polymer Science*, **89**, 1163 (2003).