

고리 카보네이트 화합물인 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-one의 새로운 합성

이 윤 배*

Synthesis of a Cyclic Carbonate, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-one

Yoon-Bae, Lee*

요 약 cyclic carbonate 가운데 하나인 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one가 poly(butylene carbonate)의 열분해에 의하여 합성되었다. poly(butylene carbonate)는 1,2-Epoxybutane과 이산화탄소로 합성되어졌다. 합성된 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one는 GC-Mass를 이용하여 분석 확인되었다. 이러한 새로운 합성법은 cyclic carbonate 계의 합성에 새로운 정보를 제안할 수 있다.

Abstract Butylene carbonate(4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one), one of the cyclic carbonate was synthesized by the thermal degradation of poly(butylene carbonate). The poly(butylene carbonate) was made from 1,2-Epoxybutane and carbon dioxide which is one of the main green house gas. The prepared cyclic carbonate was identified by GC-Mass. This synthetic method is an alternative way to prepare cyclic carbonates.

Key Words : 1,2-Epoxybutane, poly(butylene carbonate), butylene carbonate 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one

1. 서 론

지구 온난화를 일으키는 온실 가스 가운데 하나인 이산화탄소를 이용하려는 연구는 지속적으로 진행되고 있다[1,2]. 이러한 것 가운데 에폭시드와 이산화탄소를 반응시켜 고분자를 만들 수 있고, 그 고분자의 열분해를 통한 cyclic carbonates도 여러 가지로 활용될 가능성을 가진 물질이다.

이산화탄소와 에폭시드를 이용하여 poly(alkylene carbonate)를 만드는 것은 일본의 이노우에 교수가 시작한 이래 여러 팀의 연구가 진행되었다[3,4]. 본 연구실에서도 여러 가지 poly(alkylene carbonate)를 합성하여 이의 성질을 보고한 바 있다[5-8]. 이 고분자는 이미 기존에 활용되고 있는 방향족 polycarbonate와는 달리 열에 취약한 점이 실제 활용에 걸림돌로 지적되어 왔다.

최근 이러한 취약한 열적 성질을 장점으로 활용하여 쉽게 분해되는 생분해성, 열분해성 소재로 활용하려는 연구가 진행되고 있다[11]. 이 poly(alkylene carbonate)는 공기 중에서 비교적 낮은 온도에서 완벽하게 분해되어 탄소 잔류물을 남기지 않는다고 보고되어 있으며,

이 과정에서 cyclic carbonate를 만들 수 있는 것으로 생각된다.

일반적으로 cyclic carbonate는 에폭시드와 이산화탄소를 사차 암모늄염을 촉매로 하여 높은 압력에서 직접 반응하여 제조한다. 이중 간단한 Ethylene carbonate나 Propylene carbonate는 년 간 수만 톤씩 생산되어 공업적으로 여러 가지 용매로 활용되고 있으나 Butylene carbonate는 아직 공업적 생산에 이르지 못하고 있는 실정이다.

Butylene carbonate는 분자량이 116.12g/mol 로 실온에서 맑은 액상의 용액이다. 그리고 용융점이 -50°C, 끓는점이 250°C인 상온에서 안정한 물질로 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one, 1,2-butylene carbonate등과 같은 이름으로 알려져 있다.

이 물질의 용도로는 독성이 낮고 생분해성이 높으며 끓는점이 높아 반응의 기준물질이나 특정물질로 이용, 농업용 용매, 잉크, 발색제, 무염제, 공업용 직물(Polyacrylonitrile 섬유)의 용매 염료의 촉매로 사용, 연료에 첨가하여 윤활유나 수력유체와 같은 역할, Polyurethane의 성분으로 사용된다. 또한 클리너나 비인더의 성분으로 Polycarbonate와 Polyester 탄성체의 제품에 사용되며 이산화탄소, 황산의 분리나 산업용 충전 oil 내의 aromatic의 정제, 리튬이온 재충전 배터리의 전해질

*순천향대학교 공과대학 화학공학과
E-mail : ybchem@sch.ac.kr

Table 1. Glass Transition Temperature of CO₂ Copolymers with Various Epoxides

epoxide	T _g °C
1-Butene oxide	16
Cyclohexene oxide	125
Cyclopentene oxide	96
1-dodecene oxide	-18
Ethylene oxide	25
1-hexene oxide	-7
Propylene oxide	40

의 성분 등으로 사용될 수 있다. 특히 ethylene carbonate, vinylene carbonate, 그리고 propylene carbonate 등 cyclic carbonate가 리튬이온 배터리의 전해질로 사용 되는 것에 대한 연구가 최근 증가하고 있다[12,13].

본 연구에서는 에폭시드와 이산화탄소를 이용하여 Poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성하고 이를 열분해 하여 cyclic carbonate를 합성하는 방법을 고안하였다. 이러한 방법은 환경오염의 주범인 이산화탄소를 효과적으로 이용할 수 있는 고분자합성법으로 비교적 방법이 간단하고, 크게 복잡한 장치를 요구하지도 않을 뿐 만 아니라 PAC를 재활용하여 환경오염의 문제를 해결하는 방안으로도 유용한 방법이 될 것으로 기대된다.

또한 열분해 메커니즘을 규명함으로써 이 고분자의 안정화 연구에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 1,2-Epoxybutane, glutaric acid, diethyl zinc는 미국 Aldrich사 제품을 탄산가스는 대성가스에서, Zinc oxide, methylene chloride, methanol, toluene, magnesium sulfate는 국산 제품을 사용하였다. 수분을 제거하기 위하여 1,2-Epoxybutane는 calcium hydride를 이용하여 증류하였고, 탄산가스는 molecular sieve(4A)를 통과시켜 건조하였다. methylene chloride 역시 molecular sieve 상에서 건조된 것을 사용하였다. Zinc Oxide는 상품으로 얻어진 것을 그대로 사용하였다. 반응은 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하여 수행하였으며, GC-Mass는 Shimadzu사의 GC-MS/QP5050A를 이용하여 기록하였다.

2.1 촉매의 제조

8.1g의 Zinc oxide와 13.2g의 glutaric acid를 200 mL의 toluene에 현탁시켜 130°C 에서 4시간 환류 시키면서 수분 제거 트랩을 이용하여 물을 제거하였다. 약 1.8mL의 물을 제거한 후 감압 하에서 나머지 toluene을 제거하여 완전히 말리고 진공 건조기내에서 3-5 일 정도 건조하여 촉매를 제조하고 이를 중합에 사용하였다.

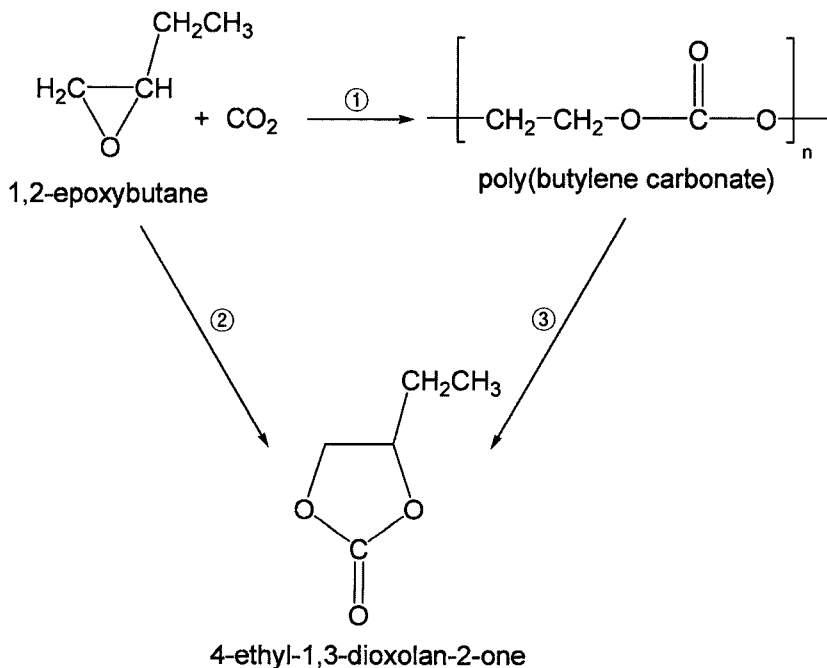


Fig. 1. Synthetic Route of Poly(alkylene carbonate) and Cyclic Carbonate.

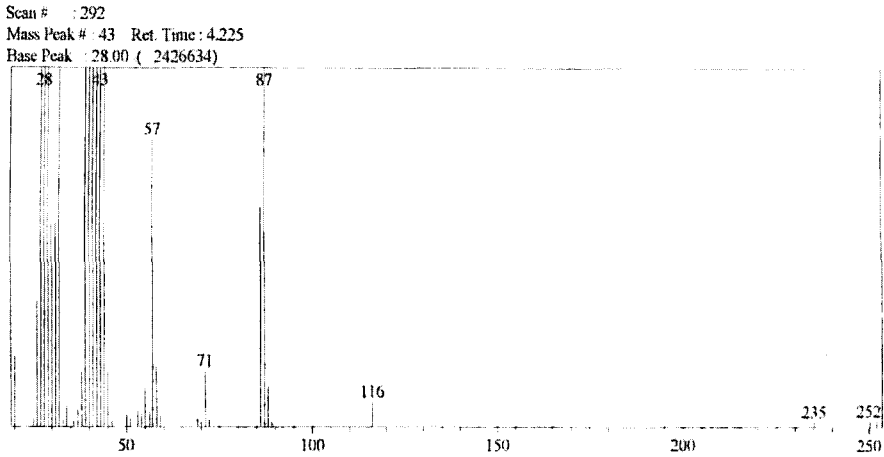


Fig. 2. GC-Mass Spectrum of 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one.

2.2 poly(butylene carbonate)(PBC)의 합성

고분자의 합성은 우선 하루 전날 예비 조작으로 촉매 속의 수분이 완전히 제거되도록 하기 위해 유리반응기에 촉매 10g을 넣고 오븐에 넣어 두고, 1,2-Epoxybutane는 질소를 불어주면서 끓는점에서 환류 시킨다. 촉매를 넣은 유리반응기를 오븐에서 꺼내어 데시케이터에서 상온까지 냉각 시킨 후 질소를 불어주면서 미리 수분이 제거된 1,2-Epoxybutane를 30mL (0.4 mol)을 압력반응기에 넣고 molecular sieve를 넣어 잘 건조시킨 methylene chloride 100mL 정도를 넣는다. 그리고 반응기 밀봉 전에 반응기내에 존재할지 모르는 수분을 제거하기 위하여 3mL의 diethyl zinc를 넣은 후 반응기를 밀봉시켰다. 공기가 유입되지 않게 반응기를 완전히 밀봉한 후 반응기를 교반을 시키며 이산화탄소를 580psi까지 여러 번 주입시키고 반응기에 가열기를 부착시켜 상온에서 75°C에서 반응을 유지시켰다. 이후 12시간 이상 반응을 지속시켰다. 반응기를 상온정도까지 냉각시킨 후에 미 반응 이산화탄소를 배출시켜 반응기내 압력이 완전히 제거시킨다. 생성된 고분자를 methylene chloride로 녹여 분별깔때기에 옮기고, 생성

물 속에 존재하고 있는 촉매를 HCl 용액으로 완전히 제거시켜 주었다. methylene chloride층에 무수 MgSO₄를 넣어 수분을 제거시키고, methylene chloride를 완전히 제거시켜 고분자를 얻고 이를 다시 methylene chloride에 녹인 후 methanol에 침전시켜 침전되는 것만을 얻어 잘 건조시킨다.

2.3 열분해

생성된 고분자(poly(butylene carbonate))를 증류 장치에 5g 정도 넣고, 질소를 계속 불어 넣어주며, heating mantle를 이용하여 220°C로 가열하였다. 분해된 생성물은 냉각기를 통하여 증류하여 -30°C 이하의 냉각조에서 회수하여 poly(butylene carbonate)를 얻었으며, 이를 GC-Mass를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

열 분해된 Poly(butylene carbonate)의 생성물인 butylene carbonate(4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one)를 확인하기 위해서 GC-Mass를 분석한 결과는 Fig. 2와 같다.

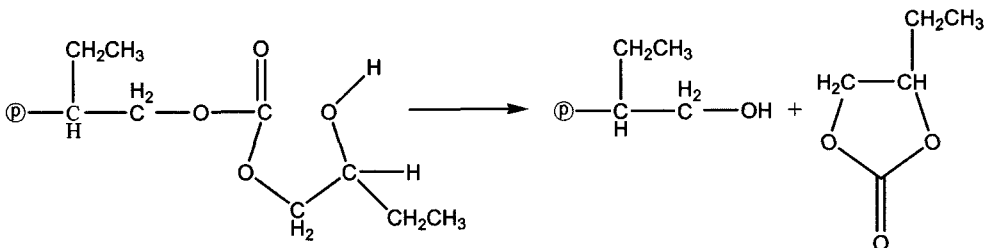


Fig. 3. Degradation Mechanism of PAC.

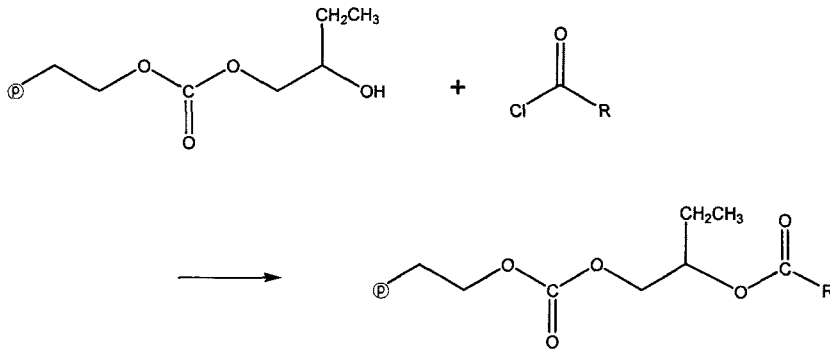


Fig. 4. End-capping of PAC.

$m/e=87$. ($C_3O_3H_3$)는 cyclic carbonate의 구조로써 분자 이온에서 ethyl 기가 떨어져 나간 파편으로 사료되며, $m/e=116$. $C_5O_3H_8$ 은 분자이온을 나타내어 주고 있어 cyclic carbonate가 합성되었음을 확인할 수 있다.

열분해에 의하여 이러한 고리 화합물이 형성되는 것은 열분해 반응에서 자주 관찰되는 현상이다. Poly (butylene carbonate)의 사슬의 끝에서 hydroxyl 기(-OH)가 인접 carbonyl 기의 carbonyl 탄소를 공격하여 고분자 사슬이 끊어지면서서 독특한 고리형태를 만들어내는 ‘unzipping’에 의한 분해반응이 주로 일어난다고 생각된다.

이와 같은 고리형 분해 생성물의 확인으로부터 Fig. 3에서 보이는 분해 메커니즘을 제시하였다. 이와 같은 메커니즘에 의하여 이 고분자가 비교적 낮은 온도에서도 분해가 일어난다고 생각된다.

이 고분자를 가공에 있어서도 비교적 낮은 온도에서도 분자량의 저하가 일어나 물성이 아주 취약해지는 현상이 관찰되었다. 이를 방지하기 위하여 고분자의 말단기-OH를 ester기와 같은 작용기로 봉쇄하는 소위 “end-capping”를 시도하면 안정화시킬 수 있을 것으로 생각된다(Fig. 4).

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 고온고압 상태에서 고분자를 합성하고, 합성한 고분자를 무산소 상태의 열분해를 이용하여 유사단량체인 고리형 화합물을 합성하였다. 이 합성은 열분해를 통하여 새로운 유기 화합물을 제조할 수 있어 고분자의 재활용 분야에도 새로운 방법이 될 수 있을 것으로 기대된다. 아울러 이와 같은 5각형 고리 화합물이 생성되는 메커니즘을 제시하였다. 이 같은 열분해는 고분자 말단의 OH기가 인접 카보네이트의 탄소를 공격함으로써 촉발되는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업(류근걸 ; M1030200002904J000001400)지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] M. Super, K. Parks, E. Beckman, “Carbon Dioxide Chemistry”, J. Paul and C.M. Pradier, Cambridge, London 1994.
- [2] B. Eliason, “Carbon Dioxide Chemistry”, ed. J. Paul and C. M. Pradier, P5, Atheneum Press 1994.
- [3] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsurute, Poly Lett, 7, 287 1969.
- [4] 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. Chemistry, 11, 195-198 1999.
- [9] E. J Beckman, Polym.Prep, 44, 734 2003.
- [10] D. Moor, S. D. Allen, and G. W. Coate, Polym.Prep., 44, 735 2003.
- [11] Y. B. Lee and M. L. Cannarsa, ARCO Chemical Co. Internal Report 1989.
- [12] Y.-K. Han, S. U. Lee, J. H. Ok, J. J. Cho, and H. J. Kim, Chem. Phys. Lett., 360, 359-355 2002.
- [13] H. J. Santner, K. C. Moller, M. Winter, and J. O. Besenhard, 3rd ABA (Advanced Battery and Accumulators) Report, 20-1 2002.