Polymer(Korea), Vol. 39, No. 2, pp. 235-239 (2015)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.2.235

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

폴리카보네이트 용융중합 초기의 촉매기반 에스터 교환반응 동력학

정주연*,**・이지목*・홍성권**・이진국***・정현민****・김용석*,*****,†

*한국화학연구원, **충남대학교, ***롯데케미칼, ****금오공과대학교, *****과학기술연합대학원대학교

(2014년 5월 30일 접수, 2014년 10월 16일 수정, 2014년 10월 20일 채택)

Catalyzed Transesterification Kinetics in Early Stage of Polycarbonate Melt Polymerization

Ju Yeon Jung*,, Ji Mok Lee*, Sung Kwon Hong**, Jin Kuk Lee***, Hyun Min Jung****, and Yong Seok Kim*,*****,†**

**Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Gajeongro 141, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea*

***Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daehakro 99, Yusung-go, Daejeon 305-764, Korea*

****Lotte Chemical, Gajeongbuk-ro, Yuseong, Daejeon 305-726, Korea*

*****Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro (yangho-dong), Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea*

******Chemical Conversions Materials, University of Science & Technology, Gajeonro, Yuseong, Daejeon 305-764, Korea*

(Received May 30, 2014; Revised October 16, 2014; Accepted October 20, 2014)

초록: 본 연구에서는 디올 단량체로서 바이오 유래 isosorbide 및 bisphenol A가 적용된 폴리카보네이트의 단일 및 공중합체를 얻기 위한 촉매로서 LiOH, $Cu(acac)_2$ 및 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate를 각각 적용하여 용융중합 초기 단계에서 에스터 교환반응의 동력학 분석을 실시하여 촉매활성도를 비교하였다. 단일 중합의 경우, $Cu(acac)_2$가 가장 큰 촉매활성도를 나타내었으나, 서로 다른 두 가지 디올 단량체가 적용된 용융 공중합의 경우에는 촉매의 적용 메커니즘 및 단량체의 화학구조에 의존하여 LiOH의 촉매활성이 가장 큼을 확인하였다. 이러한 연구결과는 최근 관심이 집중된 바이오 유래 친환경 폴리카보네이트용 촉매선정에 활용 가능함을 제시한다.

Abstract: In this work, we evaluated catalytic activity of LiOH, $Cu(acac)_2$ and *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate in the early stage of the melt transesterification of isosorbide and bisphenol A as diol monomers and diphenylcarbonate for the melt polymerizaiton of polycarbonate. $Cu(acac)_2$ proved to be the most active catalyst for homopolymerization process, while the catalytic activity of LiOH was higher than the others in case of melt copolymerization depending on the catalytic mechanism and chemical structure of catalyst. We suggested that evaluation of catalytic activity can be used for selection of catalyst system in bio-based copolymerization of polycarbonate.

Keywords: polycarbonate, melt polymerization, transesterification, catalyst.

서 론

대표적인 내열 투명 고분자 소재인 폴리카보네이트(PC) 수지는 높은 열 안정성과 우수한 기계적 강도 및 광투과성 등과 같은 특성으로 전자부품 하우징, 자동차용 소재뿐 아니라 광학소재 등 다양한 산업분야에 널리 사용되는 엔지니어링 플라스틱이다.[1,2]

PC는 단량체 bisphenol A(BPA) 기반 카보네이트 기능기를 바탕으로 앞서 언급한 열적, 기계적, 및 광학적 우수성이 발현되지만,[3] BPA는 에스트로겐과 비슷한 구조를 가지고 있으므로 환경호르몬 영향을 나타내는 대표적인 물질로 알려지고 있다.[4] 이러한 영향으로 PC의 대체재에 대한 요구가 증가되고 있고, 이를 해결하기 위하여 최근 BPA 기반의 PC의 물성 및 광학 특성을 유지하면서 BPA로 유발되는 생체 독성 문제를 해결하고자 하는 연구개발 방향의 일환으로 바이오 유래 단량체를 활용한 새로운 PC 중합에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[5]

BPA 대체 단량체 후보로서 isosorbide는 glucose로부터 탈수 과정으로 거쳐 생성되는 대표적인 바이오 유래 디올 단량

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yongskim@krict.re.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

체이다.[4,6,7] Isosorbide는 벤젠고리를 포함하고 있지 않으나 bicyclic 2차 알콜 구조를 포함하여 BPA에 필적할 수 있는 강직성이 있으며, 인체에 무해하며,[5] 이로부터 중합되는 PC는 친환경적일뿐 아니라 기계적, 열적 광학적 성질이 BPA 기반 PC와 동등한 것으로 알려져 있다.[4]

Isosorbide 기반의 PC 역시 기존 BPA 기반 PC 중합법에 바탕을 두어 크게 용액중합, 계면중합 그리고 용융중합법 3가지로 나뉘어 제조될 수 있다. 이 중 용액중합과 계면중합은 포스젠과 염소처리한 용매가 사용되므로 제조 프로세스의 환경안전과 관리문제가 따른다. 반면에 용융중합은 포스젠과 유기용매를 사용하지 않는 장점이 있다.

폴리카보네이트 각각 단량체의 용융중합의 반응식은 Figure 1에 나타내었다.

용융중합에서는 촉매 하에 단량체인 디올 화합물과 diphenyl carbonate(DPC)의 에스터 교환반응(transesterification)을 통해 PC가 중합된다. 이 중합법에서 높은 분자량을 갖는 PC를 생성하기 위해서는 촉매 선택이 중요하며, 촉매에 따라 초기 중합속도가 달라지므로 초기 중합속도를 측정하여 촉매를 선택하는 것이 매우 중요하다. Losev 등과[8] Turska 등은[9] 촉매인 zinc oxide를 사용하여 PC 용융중합의 중합도를 연구한 바 있으며, Choi 등은 촉매인 lithium hydroxide mono-hydrate를 사용하여 반응 중합 시 DPC의 손실의 영향과 PC 중합도를 조사한 바 있다.[10,11]

PC의 단량체로서 천연물 유래 isosorbide는 방향족 알코올인 BPA와는 화학 구조적 큰 차이가 있으므로 기존의 촉매시스템과 대비되는 촉매 활성도에 대한 연구가 요구된다. 이에 대한 접근으로 본 연구에서는 PC의 중합 초기에는 에스터 교환반응이 주가 된다는 점에 착안하여 에스터 교환반응의 촉매로서 Ignatov 등의 논문을 참고하여[12] 각 촉매로서 서로 다른 반응기작을 가지는 LiOH, $Cu(acac)_2$ 및 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate를 선정하고, PC의 용융 중합시 에스터 교환반응에 의해 발생하는 부산물인 페놀의 농도를 가스

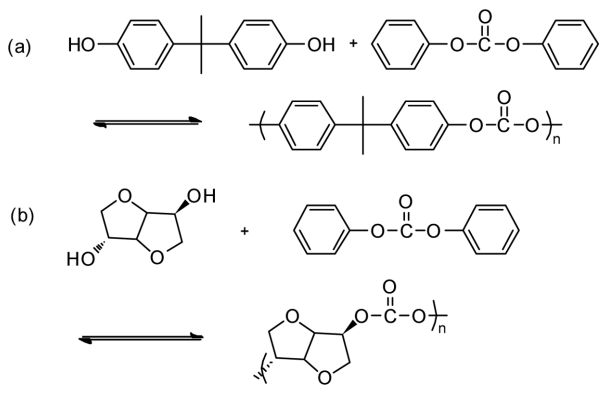

Figure 1. Polymerization of (a) BPA and DPC; (b) isosorbide and DPC.

크로마토그래피(GC)를 사용하여 측정하고, 이를 이용하여 적용된 서로 다른 종류의 촉매 활성도를 정량화하였다. 또한 이를 바탕으로 isosorbide 기반 단일중합 및 공중합에 대한 촉매의 영향을 평가하였다.

실 험

사용 시약 및 기기. 실험에 사용된 단량체인 BPA, DPC 및 isosorbide는 롯데케미칼에서 제공하였고, 정제 없이 사용하였다. 4-chloro-3-methylphenol(4C3M)(99%), copper(II) acetyl acetonate[$Cu(acac)_2$](97%), lithium hydroxide(LiOH)(98%)는 Sigma aldrich에서 구입하였고, *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate는 Strem chemicals에서 구입하여 사용하였다.

실험 결과를 측정하는 gas chromatography(GC) 기기는 Thermo scientific사의 Focus GC(fused silica capillary column 30 m×0.25 mm×0.25 μm)를 사용하였다.

PC 중합 동력학. PC 용융 중합 시 촉매의 농도가 일정하고 그 농도가 반응물보다 현저히 낮을 경우 BPA와 DPC의 에스터 교환반응은 2차 반응이며, 에스터 교환반응은 촉매 하에 페닐 카보네이트기와 하이드록시기 사이에서 일어난다.

동력학식은 Ignatov 등의 논문에서[12] k'(effective reaction rate constant) 식 (1)

$$k't = [P]/([A]^2{}_0 - [P][A]_0) \quad (1)$$

과 촉매 활성도(catalyst reactivity), k

$$k = k'/[\mathrm{Cat}] \ (\mathrm{mL^2/mol^2 min}) \quad (2)$$

를 참고하였다.

표준검정선 작도. PC는 중합 시 축합반응으로 페놀이 생성된다. 여기에서 생성되는 페놀의 양을 GC로 정량 분석하여, 본 연구에 사용된 촉매의 활성도를 측정하였다. PC 초기 중합반응의 일부분인 에스터 교환반응을 통하여 생성된 페놀의 양을 정량하기 위하여 내부 표준물질(internal standard)로서 4C3M를 선정하고, 검량선을 작성하기 위해 페놀 2.5 g과 내부 표준물질(4C3M) 2.5 g을 아세톤 20 g에 녹여 표준물질 용액을 제조하고, 이 용액을 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 wt%로 희석하여 GC를 측정하였다.

촉매용액 제조. PC 중합에 사용된 촉매용액은 $Cu(acac)_2$와 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate 각각 0.1 g을 111.34 mL의 tetrahydrofuran(THF)에 용해하고, LiOH는 0.1 g을 125.48 mL의 에탄올에 용해하여 사용하였다.

BPA/DPC(BD-PC) 중합. Condenser 및 자석교반기가 장착된 100 mL 3-neck round bottom flask에 BPA 22.8 g(0.1 mol)과 DPC 21.4 g(0.1 mol)를 투입하고, 질소 기류 하에서 교반속도 350 rpm으로, 온도는 시료들이 완전히 용융되는

165 ℃까지 승온하여 1시간 동안 유지한다. THF에 녹인 촉매 $Cu(acac)_2$ 1.39 mL(55 ppm)를 계량 후 용융혼합물에 투입하고, 각각 10분, 30분, 50분, 70분, 90분, 120분, 150분, 180분에 반응물에서 glass syringe를 이용하여 각각 100 μL를 분취하여 20 mL vial에 넣고 0 ℃에서 반응을 종료한다. 동일한 실험방법을 적용하여 촉매 농도 55 ppm으로 LiOH는 1.57 mL, *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate는 1.39 mL를 적용하여 실험하였다.

Isosorbide/DPC(ID-PC) 중합. 상기 BD-PC 같은 실험 장치에 isosorbide 14.6 g(0.1 mol)과 DPC 21.4 g(0.1 mol)를 투입한다. 단량체 용융 후 THF에 녹인 촉매 $Cu(acac)_2$ 1.39 mL (56 ppm)를 투입하고, 상기 방법과 마찬가지 방법으로 시료를 분취한다. 동일한 실험방법을 적용하여 촉매를 달리하여 실험을 진행하였다. 촉매 농도 56 ppm으로 LiOH는 1.04 mL, *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate는 0.93 mL을 적용하여 실험하였다.

BPA/Isosorbide/DPC(BID-PC) 중합. 상기 BD-PC 같은 실험 장치에 isosorbide 7.3 g(0.05 mol), BPA 11.4 g(0.05 mol)과 DPC 21.4 g(0.1 mol)를 적용하였다. 단량체 용융 후 THF에 녹인 촉매 $Cu(acac)_2$ 1.39 mL(55 ppm)를 투입하고, 상기 방법과 마찬가지 방법으로 시료를 분취한다. 동일한 실험방법을 적용하고 촉매를 달리하여 실험을 진행하였다. 촉매 농도 55 ppm으로 LiOH는 1.57 mL, *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate는 1.39 mL을 사용하여 실험하였다.

GC Sampling. 100 μL의 반응물이 담겨있는 20 mL vial에 내부 표준물질인 4C3M 0.05 g, 아세톤을 9.85 g을 넣은 후 30분 동안 교반하였다.

결과 및 토론

표준검정선 작도. GC에서 본 연구에서 내부 표준물질로서 선택한 4C3M의 머무름 시간(retention time)은 효과적으로 반응 부산물로 생성되는 페놀과 확연히 구별됨을 확인할 수 있었다. 또한 표준물질에 함유된 페놀 및 4C3M의 농도가 0.1에서 0.5 wt%로 증가함에 따라 각각의 면적비도 비례하여 증가함을 확인하였고, 페놀과 4C3M의 면적비가 1.3:1.0인 것을 확인하였다. 이를 초기 중합반응에서 생성되는 페놀의 양을 정량하기 위한 기준으로 삼았다.

촉매에 따른 PC 초기 중합도. BPA/DPC 단량체 적용(BD-PC) 용융중합반응에 있어, 각각 촉매를 55 ppm 사용하였을 때 시간에 따른 서로 다른 에스터 교환반응 결과로 $[P]/([A]^2_0-[P][A]_0)$값을 Figure 2에 도시하였다. 위 그래프에서 촉매의 종류에 따른 현격한 촉매의 활성도 차이를 확인할 수 있었다. $Cu(acac)_2$의 경우, 시간에 대한 $[P]/([A]^2_0-[P][A]_0)$의 값은 초기 80분까지는 서서히 증가하고, 이후 일정한 값에 도달하였다. 반면, 대표적인 알칼리 금속 히드록시 계(alkaline metal hydroxide)인 LiOH인 경우에는 반응 10분 이내에 빠른 에스터 교환반응 평형에 도달하였다. 그리고 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate 경우 앞서 $Cu(acac)_2$와 LiOH 촉매와는 상이하게 반응시간에 따라 에스터 교환반응이 지속적으로 진행되는 결과를 보였다.

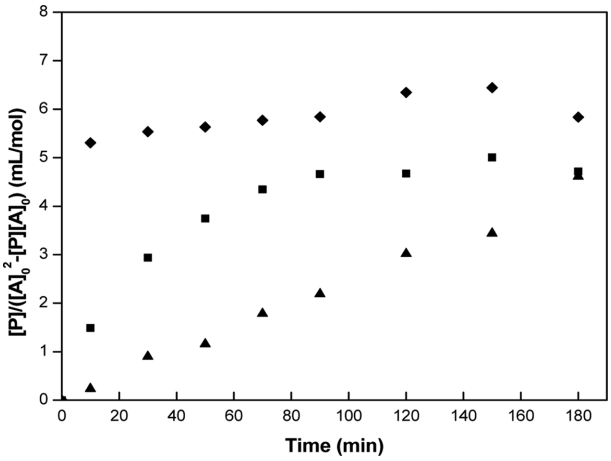

Figure 2. Kinetic curve for the melt transesterification of BD-PC catalyzed by (■) $Cu(acac)_2$ (c=55 ppm), (◆) LiOH(c=55 ppm), (▲) *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate(c=55 ppm).

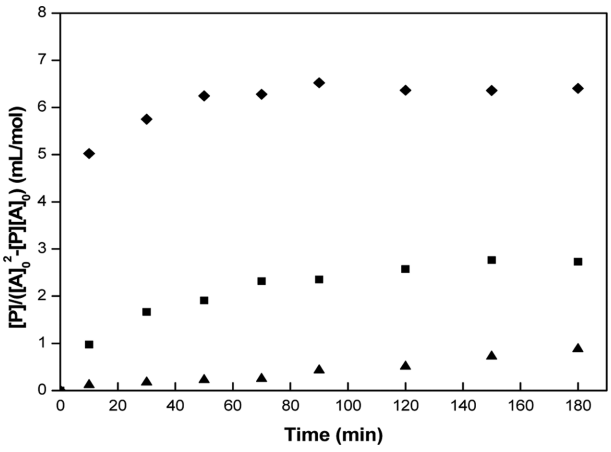

Figure 3. Kinetic curve for the melt transesterification of ID-PC catalyzed by (■) $Cu(acac)_2$ (c=56 ppm), (◆) LiOH(c=56 ppm), (▲) *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate(c=56 ppm).

Figure 2로부터 유효 반응속도상수 k를 계산한 결과 55 ppm의 촉매 적용 시 $Cu(acac)_2$, LiOH 및 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate의 경우 각각 74.8, 599.2 및 26.5×10^{-3} mL/mol·min으로 LiOH인 경우에 상대적으로 매우 큰 활성도를 나타내었다. 사용된 단위 몰농도 당 촉매의 활성도 k는 각각 619.8, 437.4 및 168.8×10^{-9} mL^2/mol^2×min으로 $Cu(acac)_2$의 경우가 가장 크고 LiOH 및 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate의 순으로 촉매 활성도가 감소함을 확인하였다.[3]

PC 중합의 바이오 유래 단량체로서 isosorbide 및 DPC를

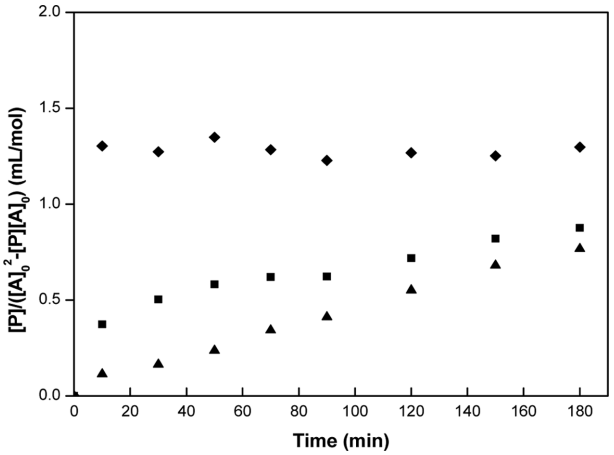

Figure 4. Kinetic curve for the melt transesterification of BID-PC catalyzed by (■) $Cu(acac)_2$ (c=55 ppm), (◆) LiOH(c=55 ppm), (▲) *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate(c=55 ppm).

적용한 실험의 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 서로 다른 세 가지의 촉매를 사용했을 때 기본적인 경향은 디올로서 bisphenol A를 사용한 경우와 유사하였다. 그러나 BPA기반 PC에 비하여 상대적으로 낮은 촉매 활성도를 나타내었다.

Figure 4에는 디올 단량체로서 isosorbide 및 BPA를 1:1의 몰비로 초기 공중합한 결과를 나타내었다. 전체적인 경향은 앞선 단일중합과 유사한 패턴을 보였지만 촉매 활성도에 있어서, LiOH가 가장 높은 것으로 나타났다.

Table 1에 종합된 k' 및 k 값을 바탕으로 BPA와 isosorbide 각각의 중합실험에서 3종의 대표적인 에스터 교환반응 촉매의 반응 경향을 해석해 볼 수 있다. 우선 BPA 대비 isosorbide를 단량체로 한 중합실험에서 모두 낮아진 k 값을 확인할 수 있는데 이는 bicyclic 2차 알코올 구조인 isosorbide의 친핵체로서 작용이 BPA 대비 저하됨을 나타낸다. 일반적으로 알칼리금속 알콕시의 반응에서는 BPA로부터 형성되는 페녹시(phenoxy)보다 지방족 1차 알콕시(aliphatic primary alkoxy)의 반응성이 우세한 것으로 여겨지나 isosorbide의 2차 알코올 구조 및 bicyclic의 입체장애가 큰 구조에서는 이러한 경향과는 달리 낮아진 반응성을 나타내는 것으로 여겨진다.[13] 특히 단순한 알콕시 반응을 일으키는 LiOH 촉매 대비 Sn계 촉매에서 반응성 저하가 현저하게 나타났는데 이는 에스터 교환 반응에서 카르보닐 산소에 배위하면서 Sn에 결합된 알콕시기로 친핵반응을 일으키는 Sn계 촉매의 특성상 isosorbide 구조에 기인한 반응성 저하가 두드러지는 결과를 설명할 수 있다.[14-16]

$Cu(acac)_2$의 경우는 Sn계 촉매 대비 반응성 감소가 크지 않는 결과를 보이는데 이는 Cu계 촉매가 에스터 교환반응에서 알콕시 메커니즘이 아닌, 카르보닐 산소에 배위하고 중성의 알코올이 카르보닐 탄소에 친핵체로 작용하는 전이금속 촉매의 일반적인 경향을 따르는 결과라 해석된다.[17] 즉 Cu 촉매는 배위를 통해 카르보닐 탄소의 반응성만 높이고 친핵체로 작용하는 알코올은 구속되지 않고 카르보닐 탄소에 접근이 가능하므로 isosorbide의 입체적인 구조에 기인한 반응성 저하가 Sn계 촉매 대비 영향을 덜 받는 결과로 나타나게 된다.

BPA/isosorbide/DPC 공중합 시스템에서는 LiOH의 촉매활성도가 가장 큰 것으로 확인되었다. LiOH 및 Sn계 촉매에서는 각각 isosorbide 단일중합 대비 큰 차이를 나타내지 않았으나 $Cu(acac)_2$의 경우 급격한 반응성 감소를 나타내고 있다. LiOH 와 Sn계 촉매에서 형성되는 알콕사이드의 농도가 일정하게 유지되면서, 반응성이 저하된 isosorbide의 알콕시기에 의한 반응성에만 제한을 받는 상황이지만 Cu계 촉매는 반응 중반 이후 페놀 대비 상대적으로 낮아지는 isosorbide의 농도에 의한 영향이 크게 나타는 결과로 사료된다.

결과적으로 촉매에 따른 반응성 차이가 큰 BPA/isosorbide를 단량체로 적용하는 공중합에서는 LiOH를 촉매로 적용하는 알콕시 메커니즘이 공중합체 형성에 가장 유리한 방법으로 제시 가능함을 확인하였다.

Table 1. Catalyst Activity of the Melt Transesterification in Early Stage by Different Catalysts

Melt polymerization system		k'	k
		10^{-3} mL/mol·min	10^{-9} mL^2/mol^2·min
BPA/DPC (BD-PC)	$Cu(acac)_2$	74.8	619.8
	LiOH	599.2	437.4
	n-$BuSnO_2HH_2O$	26.5	168.8
Isosorbide/DPC (ID-PC)	$Cu(acac)_2$	32.2	203.2
	LiOH	344.8	191.6
	n-$BuSnO_2HH_2O$	4.6	22.5
BPA/Isosorbide/DPC (BID-PC)	$Cu(acac)_2$	5.9	43.1
	LiOH	198.7	127.8
	n-$BuSnO_2HH_2O$	4.0	22.5

결 론

바이오 유래 isosorbide 및 BPA 기반 PC 초기 중합에서 대표적인 에스터 교환반응 촉매인 $Cu(acac)_2$, LiOH 및 *n*-butyltin hydroxide oxide hydrate가 적용된 촉매 활성도 *k*를 측정하였다. 단일 중합인 BPA/DPC 및 isosorbide/DPC에서의 경우 $Cu(acac)_2$의 촉매활성도가 가장 높은 것으로 나타났으나 공중합 시스템인 BPA/isosorbide/DPC의 경우 상대적으로 Cu계 촉매의 급격한 촉매활성도 저하가 관찰되었으며, 이로 인해 LiOH의 촉매활성도가 가장 큰 결과를 얻었다. 이는 전이금속 촉매의 전형적인 결과로서 반응 중반 이후 상대적으로 낮아지는 isosorbide 농도의 영향이 크기 때문으로 판단된다. 따라서 서로 다른 화학적 구조를 가지는 디올 단량체의 공중합에 있어, 촉매의 반응 메커니즘을 고려한 촉매의 선택이 매우 중요하다는 결론을 확보하였다. 특히 상업적인 의미로서 바이오 유래 디올 단량체를 함유한 PC 공중합 경우, 중합 초기단계에서 반응동력학 연구를 통하여 적합한 촉매를 선택하는 방법이 매유 유효함을 확인하였다. 현재 고진공 용융중합을 통한 고분자량 바이오 유래 PC 수지 및 촉매 안정성에 관한 연구가 진행 중이다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 산업융합원천기술개발사업(10045051) 및 한국화학연구원 주요사업(KK-1402-D0) 지원으로 수행되었으므로 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. B. K. Jang and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 419 (2004).
2. B. A. J. Noordover, D. Haveman, R. Duchateau, R. A. T. M. van Benthem, and C. E. Koning, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 1450 (2011).
3. M. Udea, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1877 (2004).
4. A. M. Nelson and T. E. Long, *Polym. Int.*, **61**, 1485 (2012).
5. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. S. Loupe, and J. P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 578 (2010).
6. Q. Li, W. Zhu, C. Li, G. Guan, D. Zhang, Y. Xiao, and L. Zheng, *J. Polym. Sci.*, **51**, 1387 (2013).
7. S. Chatti, G. Schwarz, and H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **39**, 9064 (2006).
8. I. P. Losev, O. V. Smirnova, and Ya. V. Smurnova, *Vysokomol. Soed.*, **5**, 57 (1963).
9. E. Turska and A. M. Wrohbel, *Polymer*, **11**, 408 (1970).
10. S. N. Hersh and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1033 (1990).
11. Y. Kim and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 747 (1993).
12. V. N. Ignatov, V. Tartari, C. Carraro, R. Pippa, G. Nadali, C. Berti, and M. Fiorini, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1941 (2001).
13. S. Rana, J. J. Barlow, and K. L. Matta, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5007 (1981).
14. R. C. Poller and S. P. Retout, *J. Organomet. Chem.*, **173**, c7 (1979).
15. F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Murari, and V. Paeealacqua, *Polymer*, **22**, 799 (1981).
16. J. Otera, N. Dan-oh, and H. Nozaki, *J. Org. Chem.*, **56**, 5307 (1991).
17. M. Kubota, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 146 (1979).