

염화수소기체를 리용한 클로로메틸스티롤-디비닐벤졸 공중합물의 합성

최진아, 백학룡

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

킬레트흡착수지는 금속의 선택흡착, 화학반응촉매 등 많은 분야에서 리용되고있다.[1, 3]

지난 시기 킬레트흡착수지합성에서 매우 중요한 반응인 스티롤-디비닐벤졸공중합물의 클로로메틸화반응은 클로로메틸메틸에테르나 디클로로메틸에테르를 리용[2]하였는데 이 물질들은 수입에 의존하고 불안정하며 발암성물질이므로 취급하기 어렵다.

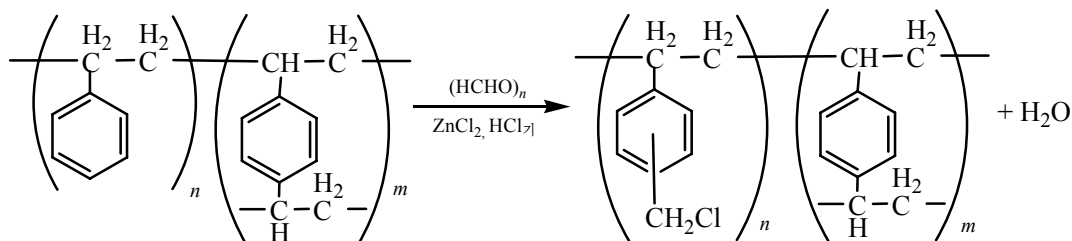
최근에는 시약들을 1개의 반응기에 순차적으로 넣어 직접 클로로메틸화하는것이 하나의 추세로 되고있다.[4, 5]

우리는 무수염화아연촉매와 염화수소기체를 리용한 스티롤-디비닐벤졸공중합물의 클로로메틸화반응의 최적조건을 확립하였다.

실험 방법

시약으로는 스티롤-디비닐벤졸공중합물(디비닐벤졸함량 6%, 립도 0.52mm), 파라포름알데히드(88%), 무수염화아연(분석순), 1, 2-디클로로에탄(분석순)을, 기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하였다.

스티롤-디비닐벤졸공중합물의 클로로메틸화반응식은 다음과 같다.



교반기, 온도계, 환류랭각기가 달린 3구플라스크에 스티롤-디비닐벤졸공중합물 30g, 디클로로에탄 200mL를 넣고 30min동안 부풀기를 진행한 다음 교반하면서 파라포름알데히드 15g, 무수염화아연 22.5g을 30min동안 천천히 첨가하였다. 다음 교반하면서 30~35℃에서 5h 동안 염화수소기체(소금에 짙은 류산을 적하하고 짙은 류산에 통과시켜 물기를 제거한것)를 불어넣으면서 반응시켰다. 반응기가 염화수소기체로 충분히 포화되면 온도를 40℃까지 올

리고 10h동안 반응시켰다.

반응후 적당한 량의 증류수를 넣고 30min동안 교반한 다음 흡인려과하였다. 증류수로 여러번 세척하고 60°C에서 건조시킨 다음 염소함량을 적정법으로 결정하였다.

적외선흡수스펙트르분석법으로 생성물의 구조를 확인하였다.

실험결과 및 해석

반응온도의 영향 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비 1 : 2, 촉매량(ZnCl_2) 스티롤-디비닐벤졸공중합물질량의 75%, 반응시간 10h일 때 반응온도에 따르는 염소함량변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높을수록 염소함량이 많아지다가 40°C에서 최대가 되며 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 온도가 높아질 때 클로로메틸화반응속도가 빨라지는것과 동시에 부반응이 심하게 일어나 고분자들사이에 메틸렌다리가 형성되어 클로로메틸기가 소모되는것과 관련된다.

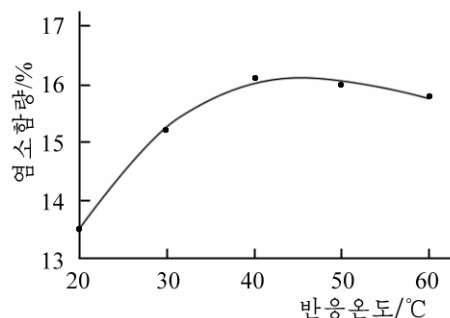


그림 1. 온도에 따르는 염소함량변화

반응시간의 영향 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비 1 : 2, 촉매(ZnCl_2)량 스티롤-디비닐벤졸공중합물질량의 75%, 반응온도 40°C일 때 반응시간에 따르는 염소함량변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 염소함량이 많아지다가 10h후에는 변화가 거의 없었다.

물질량비의 영향 촉매(ZnCl_2)량 스티롤-디비닐벤졸공중합물질량의 75%, 반응온도 40°C, 반응시간 10h일 때 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비에 따르는 염소함량변화는 그림 3과 같다.

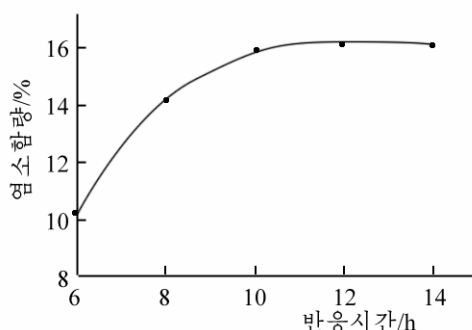


그림 2. 반응시간에 따르는 염소함량변화

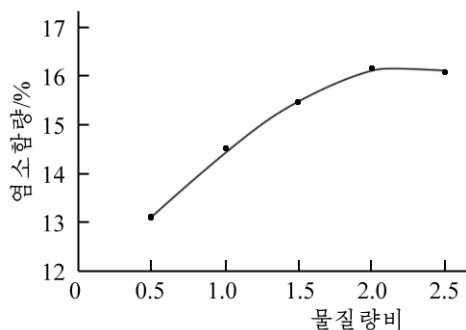


그림 3. 물질량비에 따르는 염소함량변화

그림 3에서 보는바와 같이 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비가 커짐에 따라 염소함량이 많아지다가 2이상에서는 변화가 거의 없었다.

촉매량의 영향 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비 1 : 2, 반응 온도 40°C, 반응시간 10h일 때 촉매량에 따르는 염소함량변화는 그림 4와 같다.

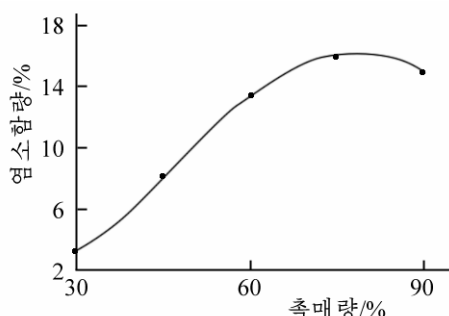


그림 4. 촉매량에 따르는 염소함량변화

그림 4에서 보는바와 같이 촉매량이 스티롤-디비닐벤졸공중합물질량의 75%일 때 염소함량이 최대로 된다. 이것은 75%이상에서 고분자들사이에 메틸렌다리가 형성되는 부반응이 우세하게 일어나기때문이다.

구조분석 합성한 클로로메틸스티롤-디비닐벤졸공중합물의 적외선스펙트르를 측정하였다.

826cm⁻¹에서 *p*-디치환벤졸고리에서의 C-H면 외변각진동에 해당하는 흡수띠가, 671cm⁻¹에서 C-Cl 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 265cm⁻¹에서 *p*-디치환벤졸고리에서의 C-H면내변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 분석결과 클로로메틸화반응이 정확히 진행되었다는것을 알수 있다.

맺 는 말

클로로메틸스티롤-디비닐벤졸공중합물합성의 최적조건은 스티롤-디비닐벤졸공중합물과 파라포름알데히드의 물질량비 1 : 2, 촉매(ZnCl₂)량 스티롤-디비닐벤졸공중합물질량의 75%, 반응온도 40°C, 반응시간 10h이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 2, 69, 주체101(2012).
- [2] 신영림; 화학과 화학공업, 3, 39, 주체99(2010).
- [3] Niyazi Bicak et al.; European Polymer Journal, 43, 4719, 2007.
- [4] J. M. Shah et al.; Archives of Applied Science Research, 6, 88, 2014.
- [5] 马平等; 广东化工, 11, 209, 2011.

주체105(2016)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Chloromethylated Styrene-Divinylbenzene Copolymer using Hydrochloride Gas

Choe Jin A, Paek Hak Ryoung

We chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer by HCl and HCHO_(n) without using chloromethylmethyleter. The optimal conditions of synthesis are as follows: the molar ratio of copolymer and HCHO_(n) is 1 : 2, the mass ratio of copolymers and catalyst(ZnCl₂) is 1 : 0.75, the reaction temperature is 40°C and the reaction time is 10h.

Key words: chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer, HCHO_(n)