

수산화바리움에 의한 글리콜산의 제조

리 경 수

글리콜산은 생분해성고분자재료의 합성원료로서 의료분야와 경제건설의 여러 분야에서 널리 이용되고있으며[1-3] 최근년간 생태환경의 보호와 관련하여 폴리글리콜산(PGA)의 합성과 응용에 대한 연구가 더욱 심화되고있다.

지난 시기 모노클로로초산에 가성소다를 작용시키는 방법으로 글리콜산을 얻었는데[1] 이 방법은 생성물로 생기는 글리콜산과 소금이 모두 물에 대한 풀림도가 큰것으로 하여 분리가 어려웠고 이로 하여 거름률이 떨어지고 순도가 낮았다.

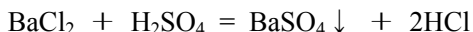
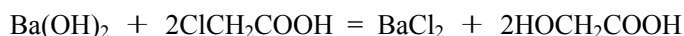
우리는 수산화바리움과 모노클로로초산을 반응시키고 류산으로 앙금앓혀 글리콜산을 제조하였으며 반응과 분리에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다.

실험 방법

기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 2구플라스크(500mL), 직관랭각기, 물분리관, 교반기, 수욕, 수류뿔프, 회전증발기, 샤프레 2조, 피펫틀, 시약으로는 수산화바리움($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 공업순), 수산화나트륨(NaOH , 공업순), 모노클로로초산(ClCH_2COOH , 공업순), 류산(H_2SO_4 , 98%), 에틸알콜(99%)을 이용하였다.

먼저 모노클로로초산(ClCH_2COOH) 40g(0.42mol/L), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 140g(0.44mol/L), 증류수 150mL를 넣고 가열환류시키면서 일정한 시간동안 반응시킨다.

반응방정식을 보면 다음과 같다.



다음 반응물을 식히고 플라스크에 류산(98%) 12mL(0.23mol/L)를 방울방울 천천히 넣어 준다.(흰앙금이 더는 생기지 않을 때까지 저어주면서 첨가) 이때 생긴 흰앙금을 3h이상 방치시킨 다음 흡인려과하고 증류수로 여러번 씻는다.

앙금을 없앤 용액을 회전증발기에서 감압증류한다. 감압증류한 액체에 염산이 남아있는가를 확인하고 염산이 없다고 판정되면 용액을 결정화시켜 려과하고 건조(건조는 반응기에 물분리관을 설치하고 압력 0.04MPa, 질소분위기에서 진행)시킨다. 6h이상 건조시킨 결정을 에틸알콜로 재결정화한다. 모노클로로초산과 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 을 반응시킬 때 반응거름률은 증류하여나온 용액에서 염산의 량을 산염기적정으로 측정하여 평가하였다.

실험결과 및 해석

1) 글리콜산제조에 미치는 인자들의 영향

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 글리콜산의 거름률변화를 보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 글리콜산의 거름률이 증가하다

가 4h후에는 거의 변화가 없었다. 그러므로 반응시간을 4h로 하는것이 합리적이며 이때 글리콜산의 거둬들은 94%정도이다.

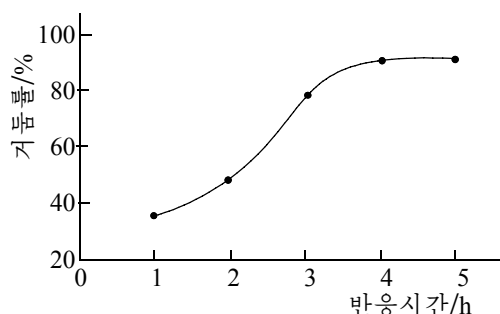


그림 1. 반응시간에 따르는 글리콜산의 거둬들변화

반응온도의 영향 반응시간이 4h일 때 반응온도에 따르는 글리콜산의 거둬들변화는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 글리콜산의 거둬들변화

반응온도/°C	85	90	95	100	120
거둬들/%	84	92	96	97	94

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 증가하는데 따라 글리콜산의 거둬들이 증가하다가 100°C 이상에서 약간 감소하였다. 이것은 모노클로로초산과의 반응이 친핵부가반응물임새로 진행되는데

지나치게 높은 온도에서는 역반응이 일어나는것과 관련된다. 따라서 적합한 반응온도는 95~100°C이다.

감압증류에 미치는 온도의 영향 BaSO₄을 양금으로 앓히고 갈라낸 용액에는 염소음이온과 H⁺, 염산이 존재한다. 이 용액을 회전증발기에서 0.01MPa로 감압하여 온도를 변화시키면서 고찰하였다. 이때 나오는 염산의 양은 산염기적정법으로 측정하여 염산의 증발량으로 평가하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 증가하는데 따라 염산의 증발량도 증가하며(60°C 이하에서는 서서히 증가, 60~75°C까지는 급격히 증가) 75°C이상에서는 거의 변화가 없었다.(리론량의 99%의 염산이 나옴)

글리콜산의 거둬들을 높이기 위하여 55°C 정도에서 물을 충분히 증발시키고 온도를 다시 올려 75°C에서 액체가 더는 나오지 않을 때까지 감압증류시키고 온도를 충분히 식힌 다음 압력을 대기압으로 올리고 일정한 시간 방치시켜 글리콜산을 얻었다.

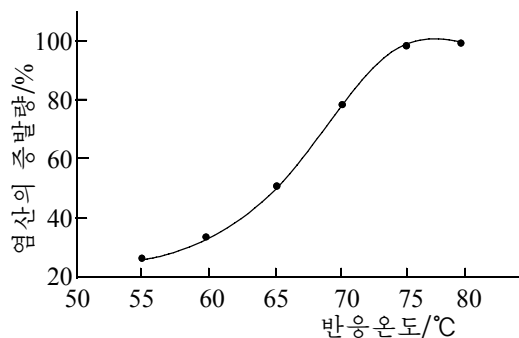


그림 2. 온도에 따르는 염산의 증발량

2) 생성물확인

글리콜산을 에틸알콜로 재결정화하고 플라스크에 물분리관을 설치한 다음 질소기체를 채워넣고 70°C에서 6h동안 건조시켜 분석하였다.

녹음점측정 제조한 생성물을 모세관에 충전하여 녹음점측정장치에 넣고 녹음점을 측정 한 결과를 보면 표 2와 같다.

표 2. 생성물의 녹음점측정결과

회수	1	2	3	4	평균값	문헌값[2]
녹음점/°C	79	80	81	80	80	79

표 2에서 보는바와 같이 제조한 생성물의 녹음점은 문헌값[2]과 거의나 일치하였다. IR스펙트르분석 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림 3과 같다.

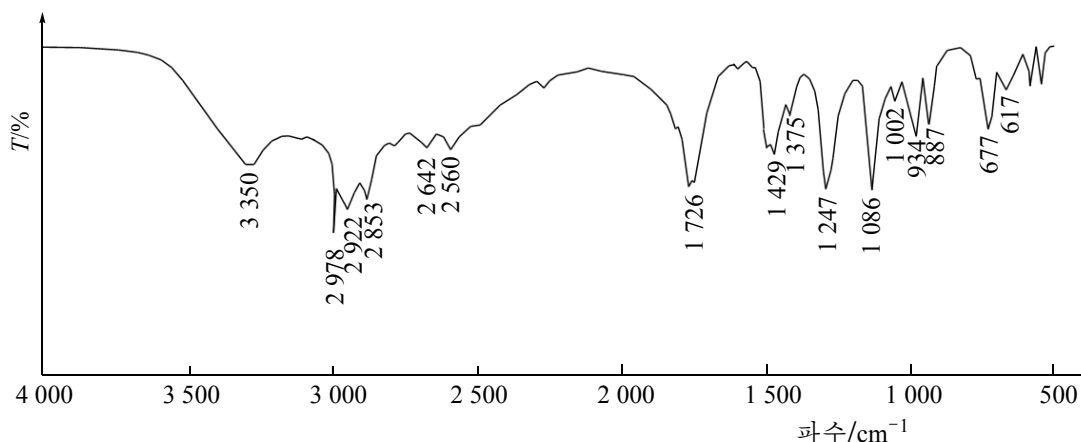


그림 3. 생성물의 적외선투과스펙트럼

그림 3에서 보는바와 같이 OH기능단의 신축진동은 3350cm^{-1} , $-\text{CH}_2-$ 기능단의 신축진동은 $2978, 2922\text{cm}^{-1}$, COOH기능단의 신축진동은 1726cm^{-1} 에서 명백하게 나타났다. 이로부터 제조된 생성물이 글리콜산이라는것을 확인하였다.

맺는 말

모노클로로초산과 수산화바륨으로부터 글리콜산을 제조하고 합리적인 반응조건과 분석방법, 순도를 높이기 위한 방도를 확립하였다. 최적반응조건은 반응온도 95°C , 반응시간 4h이며 이때 거둬들은 98%이다.

참고문헌

- [1] 현상철 등; 유기합성반응, 김일성종합대학출판사, 224~231, 주체100(2011).
- [2] R. Alan et al.; Glycolic Acid Peels, Marcel Dekker, 29~48, 2000.
- [3] B. Katja et al.; Results in Pharma Sciences, 4, 8, 2014.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Preparation of Glycolic Acid by Barium Hydroxide

Ri Kyong Su

We prepared glycolic acid with a high yield from monochloroacetic acid and barium hydroxide. The optimum conditions are the reaction time 4h and the reaction temperature 95°C .

Key words: glycolic acid, barium hydroxide