

이산화탄소를 이용한 고분자화 반응

김현철 · 이문호

1. 서론

지구온난화의 주된 원인으로 지목되는 CO₂에 대한 배출량 규제는 1990년 이후에 크게 부각된 만큼, CO₂의 저감과 활용에 대한 연구개발은 세계적으로 큰 관심을 끌고 있다. CO₂저감을 위한 기술은 분리, 저장 및 재활용기술로 나누어진다(그림 1).

분리된 CO₂를 보관하는 저장기술은 CO₂ 저감 효과는 매우 크지만 고체 또는 액체 형태로 해양에 저장되는 CO₂는 바다의 pH를 낮추어 수중 생태계에 위협을 가하는 2차 오염을 일으킬 수 있다.¹ 그리고, 지중 저장의 경우 500 MW 석탄화력 발전소 한 개(연간 3백만 톤의 CO₂ 배출)가 배출하는 CO₂를 저장하기 위해서는 약 2,000 km²의 면적이 필요한 것으로 추정되고 있다.² 이들 저장 방법들은 일시적인 CO₂의 감소효과를 볼 수는 있지만 저장된 CO₂의 안정성과 지속성, 생태계에 지장을 주지 않는 저장 공간의 확보가 어려워 장기적인 면에서는 큰 효과를 기대하기에는 어렵다. 원래 CO₂는 공기의 0.034%(용

적)를 구성하고 물에 녹아 있는 것과 지각에 존재하는 것을 모두 합하면 탄소의 양이 10¹⁶톤에 해당하는 무한정의 값인 탄소원이다. 따라서, CO₂를 단순히 분리, 저장하지 않고 재활용하는 기술은 CO₂에 의한 기후변화를 막을 수 있어 탄소세 등의 환경세 도입에 의한 제품의 원가상승을 억제하고 에너지 및 화학제품의 원료로서 응용 가능하여 새로운 이윤창출의 기회로 활용이 기대된다. 표 1에서는 화학적 방법을 이용한 CO₂의 재자원화를 이용분야별로 분류한 것이다. 이 중에서 CO₂와 옥시란 고리 화합물과의 공중합을 통하여 신소재인 폴리(알킬렌 카보네이트)를 만드는 기술은 화학적 고정화법을 이용하여 CO₂를 산업적으로 응용하는 새로운 가능성을 제시한다. 이 공중합에 CO₂와 함께 사용되는 옥시란 화합물은 가격이 저렴하기 때문에 폴리(알킬렌 카보네이트) 신소재의 제조 생산에 있어서 충분한 가격 경쟁력을 가질뿐만 아니라 일상 생활용, 산업용 및 의료용 소재로의 활용이 크게 기대된다.

본 글에서는 이산화탄소와 옥시란 고리 화합물과의 공중합에 대하여 소개하고 중합 촉매의 연구를 통하여 촉매 활성도, 선택도 등을 최적화하려는 많은 시도가 이루어지고 있기 때문에 중합 메커니즘과 촉매에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 이산화탄소와 옥시란 고리 화합물의 중합

이산화탄소는 무독성, 불연성 성질을 가지고 있을뿐만 아니라, 자연에 가장 풍부하게 존재하는 재료로서 금속 촉매를 이용하여 이산화



김현철
 2000 성균관대학교 화학공학과(학사)
 2002 포항공과대학교 환경공학부(석사)
 2006 포항공과대학교 환경공학부(박사)
 2006~ 현재 대구경북과학기술원 선임연구원



이문호
 1977 고려대학교 화학과(학사)
 1979 KAIST 고분자 화학(석사)
 1987 University of Massachusetts(Ph.D., Polymer Chemistry)
 1978.6~1982.7 SKC 연구원
 1987.4~1988.8 IBM Almaden Research Center, Postdoctoral Fellow(USA)
 1988.9~1993.7 IBM Adv. Packaging Laboratory, Advisory Scientist(USA)
 2001.7~2002.7 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Visiting Professor(USA)
 1996.1~현재 포항가속기연구소 SAXS Beamlines Manager
 2004.9~2007.10 포항가속기연구소 부소장
 2007.11~현재 포항가속기연구소 소장
 1993.8~현재 포항공과대학교 화학과 교수

Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides

대구경북과학기술원 (Hyun-Chul Kim, Division of Nano&Bio Technology, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu 704-230, Korea) e-mail: kimhc@dgist.ac.kr

포항공과대학교 화학과 (Moonhor Ree, Department of Chemistry, Pohang University of Science & Technology, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea)

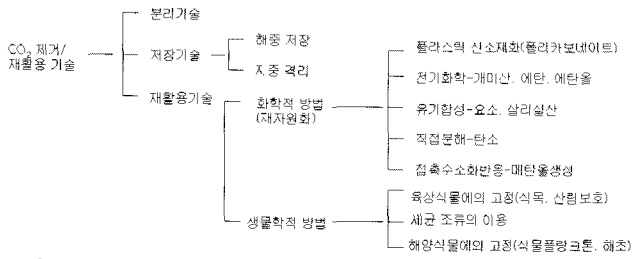


그림 1. CO₂ 제거 및 재활용 기술.

표 1. 화학적 방법을 이용한 CO₂의 재자원화³⁻⁵

분류	이용 분야 또는 제품
새로운 가능성	Poly (alkylene carbonate)
	메탄올 (CO ₂ +3H ₂ , CH ₃ OH+H ₂ O)
유기 화학적 성질	Ethylene carbonate
	Propylene carbonate
	Urea
	Salicylic acid
	메탄올 (CO+2H ₂ , CH ₃ OH) 에 소량첨가
무기 화학적 성질	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , BaCO ₃
물리적 성질	냉매, 청량음료, 석유 회수
	대체 용매

탄소를 화학 반응에 이용하려는 많은 노력에도 불구하고, 이산화탄소가 열역학적으로 매우 안정하기 때문에 사용에 있어서 많은 제약을 가지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 매우 활성이 높은 반응물과 이산화탄소를 반응시키려는 많은 연구가 진행되고 있다. 특별히 촉매를 이용하여 이중 고리(heterocycle) 분자와 이산화탄소의 결합을 통한 반응에 대한 연구가 40년 넘게 진행되고 있다. 그 중에도 이산화탄소와 propylene oxide(PO)나 cyclohexene oxide(CHO)와 같은 옥시란 계열의 고리 화합물과 중합을 통해 폴리카보네이트(poly-carbonate)나 사이클릭 카보네이트(1,3-dioxolane-2-ones) 합성에 관한 연구가 주목을 끌고 있다(그림 2(A)).

폴리프로필렌 카보네이트(poly(propylene carbonate), PPC)는 낮은 유리전이온도(35-40 °C) 때문에 bulk 재료로서 응용하기에 적당하지 않지만, 250 °C 정도의 온도에서 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)로 균일하게 분해되기 때문에 세라믹, 접착제, 추진체 등의 바인더로서의 응용 가능성을 지니고 있다. 폴리스티렌과 유사한 성질을 가지고 있으며, 300 °C 정도의 열적 안정성을 지니고 있어 응용 공정이 가능하다는 특징이 있다. 일반적으로 공중합은 이산화탄소의 압력 및 반응기 내의 온도 등의 변수가 중합에 영향을 미치기 때문에 high-pressure 반응기를 이용하여 중합이 이루어진다(그림 2(B)).

이산화탄소와 에폭사이드의 공중합은 coordination-insertion 메커니즘에 의해 진행된다(그림 3).⁶ 이산화탄소와 에폭사이드의 고대 공중합은 metal alkoxide 내로 이산화탄소가 insertion된 다음 금속 카보네이트 내로 이산화탄소가 insertion되는 두 단계의 반응을 통해 진행된다고 알려져 있다. 이산화탄소와 aliphatic 에폭사이드의 공중합의 부산물로서 프로필렌 카보네이트와 같은 고리화합물이 생성되는데 이러한 이유는 폴리카보네이트보다 열역학적으로 더 안정하기 때문에 고리 화합물이 생성된다. 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합

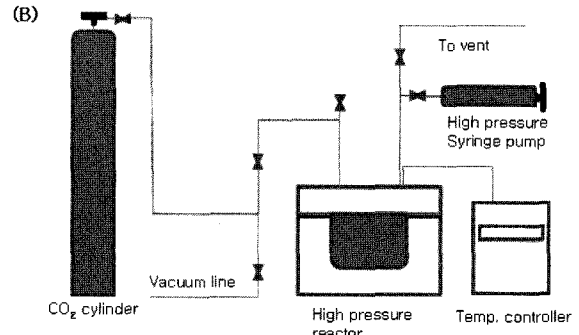
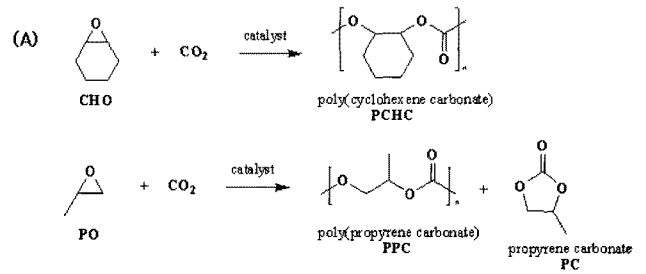


그림 2. (A) Alternating copolymerization of cyclohexene oxide(CHO) and propylene oxide(PO) with CO₂. (B) High-pressure equipment used in copolymerization of oxiranes(PO and CHO) and CO₂.

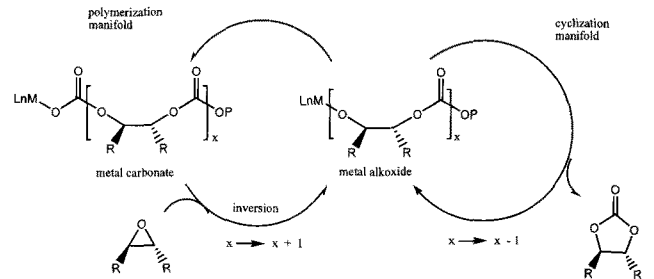


그림 3. The basic mechanism of epoxide-CO₂ copolymerization and the formation of cyclic carbonates (L_n=ligand set, M=metal, P=polymer chain).

에 있어서 고리 화합물 생성은 반응 촉매, 첨가제, 이산화탄소 압력, 에폭사이드 농도, 온도 등의 변수에 의해 결정되기 때문에 고리화합물의 생성을 최소화하기 위해서는 이러한 변수의 제어가 매우 중요하다.

3. CO₂ 공중합 촉매

3.1 Zn 계열의 촉매

1969년 Inoue가 ZnEt₂와 H₂O 혼합물이 프로필렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합에 활성을 가진다는 보고 이후, 공중합에 대한 연구와 더불어 높은 활성도 및 중합 선택도를 높이기 위해 초기에는 비균일계 촉매 시스템을 중심으로 여러 연구 그룹에서 진행되었다.⁷ ZnEt₂/H₂O 촉매 시스템은 80 °C의 중합 온도 및 이산화탄소 압력 20~50 atm에서 메탄올에 불용성인 PPC를 합성하였으며, 원소 분석을 통해 88%의 카보네이트 결합을 포함하고 있다는 것을 보고하였다.⁷ 또한, ZnEt₂/MeOH 촉매 시스템은 폴리카보네이트 합성에 활성을 가지고 있지 않다는 연구 결과를 토대로 resorcinol, dicar-

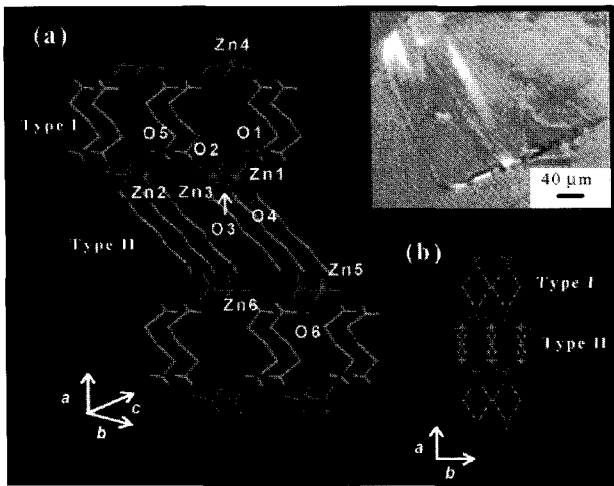


그림 4. Coordination geometry around the Zn^{II} centers in *sc*-ZnGA. The atoms are distinguished as the following: Zn, violet; O, red; C, gray. Selected bond distances (Å): Zn(1)–Zn(2), 4.639; Zn(1)–Zn(3), 4.784; Zn(1)–O(1), 1.968; Zn(1)–O(2), 1.961; Zn(1)–O(3), 1.954; Zn(1)–O(4), 1.961. (b) View down the crystallographic *c*-axis. Inset: Optical microscopy of *sc*-ZnGA; the crystallographic *a*-axis is parallel to the thickness direction of the single-crystal plate.

boxylic acid, primary amine 같은 다양한 dihydric 물질과 ZnEt₂ 혼합물을 이용하여 PO 중합을 시도하였다.⁸⁻¹¹ Kuran 그룹에서는 ZnEt₂와 pyrogallol, 4-bromopyrogallol 같은 trihydric phenol 류를 이용하여 35 °C, 60 atm 조건에서 중합을 시도하여 0.3 h⁻¹의 TOF (mol of PO converted to polymer per mol Zn per h)를 가지는 PPC를 중합하였다. Hittori 그룹에서는 Zn(OH)₂와 glutaric acid 촉매시스템을 이용하여 1.1 h⁻¹의 TOF를 가지면서 분자량이 12,000 g/mol의 분자량을 가지는 PPC를 합성하였다.^{12,13} 1999년 Ree 그룹에서는 zinc carboxylate를 이용한 촉매 중 가장 활성이 좋은 zinc glutarate (ZnGA) 촉매를 합성하였다. 합성된 공중합체는 매우 높은 분자량(210,000 g/mol) 및 좁은 분자량 분포(PDI: 1.3)를 가지는 것으로 확인되었으며, 합성된 PPC의 유리전이온도는 38 °C 임을 확인하였다. 게다가, 다른 촉매 시스템과 비교할 때, ZnGA 촉매는 PO-CO₂ 공중합 시 유기 용매를 전혀 사용하지 않고 중합이 이루어지고 PC와 같은 고리 화합물을 생성하지 않으며, 촉매 재현성이 우수하다는 장점을 가지고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 최근에는 수열 반응을 통해 ZnGA single-crystal을 합성하여 촉매 활성 부위를 밝힘으로써 PO-CO₂ 공중합 메커니즘을 이해하고, 더 효과적인 촉매 시스템 개발을 위한 결정적 기여를 하였다(그림 4).¹⁷ ZnGA를 PO-CO₂-caprolactone의 삼원 공중합체를 합성하는데 이용하여 PPC의 물성 개선과 생분해성을 증가시킴으로써 촉매 응용 및 중합체의 활용 범위를 확대하였다(그림 5).¹⁸

비균일계 촉매에 비하여 산업적으로 응용하기에는 여전히 가야 할 길이 멀지만, 균일계 촉매에 대한 연구가 공중합 메커니즘을 증명하고 분자 수준에서 중합 반응의 이해는 물론 더 효과적인 촉매 시스템 개발을 위해 실험실 수준에서 연구가 진행되고 있다. Zn 계열의 균일계 촉매는 Darenbourg와 Holtcamp가 zinc phenoxide 형태의 촉매를 보고한 이래 많은 촉매가 합성되어 촉매 활성을 보고하고 있다.¹⁹ 그림 6(1)의 zinc phenoxide 형태의 촉매는 CHO-CO₂ 중합 시 7.6 h⁻¹의 TOF를 보여 주고 42,000 g/mol의 분자량 및 넓은 분자

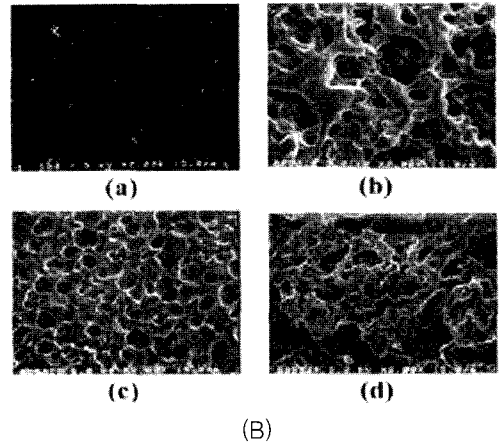
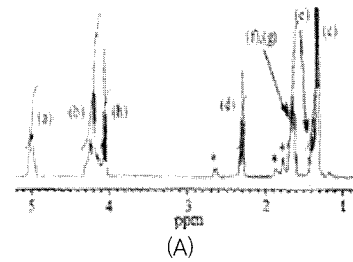
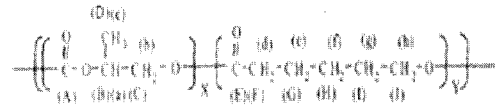


그림 5. (A). ¹H-NMR spectrum of a PPCCL terpolymer prepared by CO₂ terpolymerization with PO and CL in 5:5 feed molar ratio. (B) Scanning electron micrographs of the terpolymer films before and after enzymatic degradation with a lipase (*Pseudomonas cepacia*): (a) PPCCL(5/5) PO/CL, feed mole ratio) before degradation; (b) PPCCL(7/3) PO/CL, feed mole ratio) after enzymatic degradation (18% weight loss); (c) PPCCL(5/5) PO/CL, feed mole ratio) after enzymatic degradation (30% weight loss); (d) PPCCL(3/7) PO/CL, feed mole ratio) after enzymatic degradation (67% weight loss).

량 분포(PDI: 6.0)를 보여 주는 것으로 확인되었다. 일반적으로 zinc phenoxide 형태의 촉매는 electron-withdrawing 그룹(F>Cl>Br)의 존재로 인해 CHO-CO₂ 중합에서 더 높은 활성을 나타내고, 40 °C에서 PO-CO₂ 중합에는 적합하나 80 °C에서는 PO-CO₂ cyclization 일어난다는 것으로 알려져 있다. 현재 균일상의 Zn 계열의 촉매 중 CHO-CO₂ 중합에 있어 가장 활성이 좋은 촉매는 β-diiminate에 zinc가 배워진 촉매로서 비대칭의 리간드 구조 및 electro-withdrawing 그룹인 cyano 치환체를 가지고 있어 높은 활성을 가지고 있다고 보고하고 있으며, 7 atm CO₂ 압력과 50 °C에서 반응 시간 10분 이내에 22,000 g/mol의 분자량이 얻어지고 매우 좁은 분자량 분포(PDI: 1.09-1.11)를 보여 주고 있다(그림 6(2)).^{20,21} 그림 6(3)은 PO-CO₂ 중합에 가장 활성이 좋은 촉매로 보고되고 있는데, 7 atm CO₂ 압력과 25 °C에서 235 h⁻¹의 TOF를 가지는 PPC(*M_n*=36,700 g/mol, PDI=1.13)가 얻어진다고 보고하고 있다.²²

3.2 Cr, Co 및 Lanthanide 계열의 촉매

Cr 및 Co 계열의 촉매는 porphyrin과 salen을 이용하여 매우 간단하게 합성이 가능하고 다른 촉매에 비해 공기 중에서도 안정하다는 장

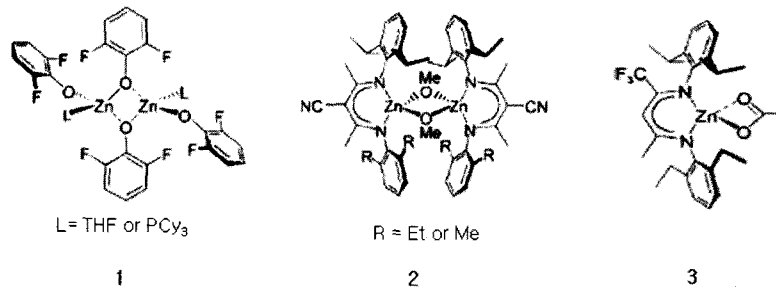


그림 6. Zinc-bis(phenoxide)(1), β -diimidinate-zinc(2) and electron-deficient bdi-zinc(3) catalysts for the copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and propylene oxide (PO) with CO_2 .

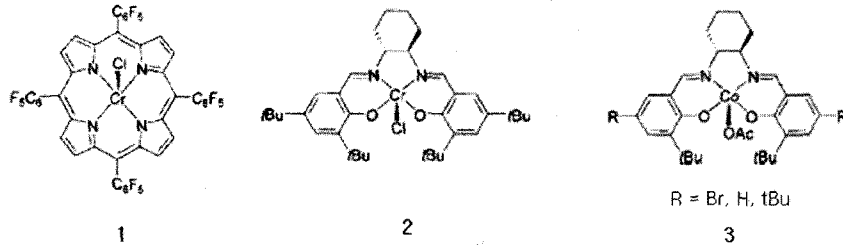


그림 7. Chromium-porphyrin(1), salen-chromium(2) and salene-cobalt(3) catalysts the copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and propylene oxide (PO) with CO_2 .

점을 가지고 있지만 대부분의 촉매 시스템은 조촉매가 존재할 때 이산화탄소 공중합에 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

Homls 그룹은 처음 porphyrin-Cr complex를 이용하여 225 atm CO_2 압력과 110 °C의 온도 조건에서 촉매와 조촉매인 DMAP의 비율을 1:1로 조절하고 CHO- CO_2 공중합을 시도하였을 때 173 h^{-1} 의 TOF 및 조촉매의 존재 시에 폴리카보네이트가 합성된다는 것을 보고 하였다(그림 7(1)).²³ Nguyen과 Paddock에서 개발한 [(salen)CrCl]/DMAP 시스템은 PO, epichlorohydrin, butadiene mono-epoxide, styrene oxide(SO)와 같은 aliphatic 에폭사이드가 CO_2 의 cyclo-addition에 활성이 있고 DMAP의 농도에 따라 촉매 활성에 영향을 준다는 것을 확인하였다. 이 촉매 시스템을 60 atm CO_2 압력과 80 °C의 온도 조건에서 CHO- CO_2 공중합에 이용 시 10.4 h^{-1} 의 TOF를 가지는 PCHC($M_n=8,900 \text{ g/mol}$, PDI=1.2)가 얻어지고 분석을 통하여 카보네이트 결합이 거의 100%임을 확인하였다(그림 7(2)).²⁴ Coates 그룹에서는 salen-Co complex를 PO- CO_2 중합에 활성이 있음을 보고하였다. 55 atm CO_2 압력과 25 °C의 온도 조건에서 PPC($M_n=15,300 \text{ g/mol}$, PDI=1.22) 합성 시 카보네이트 결합이 95%임을 확인하였다. 이 촉매는 부산물인 프로판렌 카보네이트를 생성하지 않을뿐더러 head-to-tail 결합(93%)을 가지는 5% otactic (S)-PPC가 합성됨을 보고하였다(그림 7(3)).²⁵ Lanthanide 계열의 촉매인 yttrium은 그 차제로서 활성은 없지만, aluminum이나 다른 금속 화합물과 혼합물을 구성하였을 때 PO와 CO_2 중합에 활성이 있다. 예를 들어, yttrium tris[bis(2-ethylhexyl)phosphate], Al(*i*-Bu)₃ 및 glycerol로 구성된 희토류 촉매 시스템은 PO- CO_2 공중합 이외에도 epichlorohydrin, glycidyl ether 등과 같은 분자와도 CO_2 공중합체가 얻어지는데 다른 촉매 시스템에 비해 카보네이트 결합(10~30%)이 상당히 낮다.²⁶⁻²⁸ Yttrium carboxylate ($\text{Y}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ or $\text{Y}(\text{CO}_2\text{RC}_6\text{H}_4)_3$, R=H, OH, Me, NO_2), ZnEt_2 및 glycerine으로 구성된 촉매 시스템은 PO와 CO_2 중합에 이용되었을 때 98.5%의 카보

네이트 결합이 얻어지고, CHO- CO_2 중합에서는 거의 100% 카보네이트 결합이 얻어지는 것으로 확인되었다. 이 촉매 시스템에서 $\text{Y}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ 는 촉매 활성이 없고 ZnEt_2 가 존재할 때 중합이 가능하다는 것을 증명하였다.²⁹⁻³¹

4. 결론

과거 수십 년 동안 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합에 대한 연구와 더불어 촉매를 중심으로 하여 많은 비균일계/균일계 촉매가 개발되어 졌다. 실험실 수준에서 균일상 촉매의 괄목할 만한 성과를 배경으로 하여 이산화탄소의 중합에 있어서 중합도, 선택도 등의 많은 향상이 있었다. 그러나, 경제적으로 이러한 중합체를 생산할 수 있는 촉매 시스템 개발이 앞으로의 과제로 남아 있다. 게다가, 이산화탄소와 에폭사이드 공중합체는 열적 안정성이 떨어지기 때문에 응용 범위가 제한되는 단점이 있다. 응용 범위를 높이기 위해 lactone, isocyanate, aziridine 류를 비롯하여 limonene oxide, styrene oxide와 같은 comonomer 시스템과 이를 이용할 수 있는 촉매 시스템이 개발된다면 응용 범위가 확대될 것이다.

참고문헌

1. H. Teng, *Energy*, **9**, 21 (1997).
2. H. Audus, *Energy*, **213**, 22 (1997).
3. 박진원 and 이승무, *화학공업과 기술*, **11**, 218 (1993).
4. 이상영 and 이재성, *화학공업과 기술*, **11**, 225 (1993).
5. 박상연, 장중신, and 이규완, *화학공업과 기술*, **12**, 17 (1994).
6. G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6618 (2004).

7. S. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **7**, 287 (1969).
8. M. Kobayashi, S. Inoue, and T. Tsuruta, *Macromolecules*, **4**, 658 (1971).
9. M. Kobayashi, Y. L. Tang, T. Tsuruta, and S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **169**, 69 (1973).
10. M. Kobayashi, S. Inoue, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2383 (1973).
11. S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **155**, 61 (1972).
12. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska, and A. Rokicki, *Makromol. Chem. Phys.*, **177**, 11 (1976).
13. P. Gorecki and W. Kuran, *J. Polym. Sci. Part C*, **23**, 299 (1985).
14. M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, and T. J. Shin, *Korea Polym. J.*, **7**, 333 (1999).
15. M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, and T. J. Shin, *J. Polym. Sci. Part A*, **37**, 1863 (1999).
16. M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung, T. J. Shin, Y. T. Hwang, and T. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1542 (2000).
17. J.-S. Kim, H. Kim, and M. Ree, *Chem. Mater.*, **16**, 2981 (2004).
18. Y. Hwang, J. Jung, and M. Ree, *Macromolecules*, **36**, 8210 (2003).
19. D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, and J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12487 (2000).
20. D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *Angew. Chem.*, **114**, 2711 (2002).
21. D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2599 (2002).
22. S. D. Allen and G. W. Coates, *unpublished result*.
23. S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, and A. B. Holmes, *Macromolecules*, **33**, 303 (2000).
24. R. L. Paddock and S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11498 (2001).
25. Z. Q. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, and G. W. Coates, *Angew. Chem.*, **115**, 5642 (2003); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5484 (2003).
26. X. H. Chen, Z. Q. Shen, and Y. F. Zhang, *Macromolecules*, **24**, 5305 (1991).
27. Z. Q. Shen, X. H. Chen, and Y. F. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2003 (1994).
28. J. T. Guo, X. Y. Wang, Y. S. Xu, and J. W. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2356 (2003).
29. C. S. Tan and T. J. Hsu, *Macromolecules*, **30**, 3147 (1997).
30. T. J. Hsu and C. S. Tan, *Polymer*, **42**, 5143 (2001).
31. Z. Quan, X. H. Wang, X. J. Zhao, and F. S. Wang, *Polymer*, **44**, 5605 (2003).