

이산화탄소기반 고리형 카보네이트 및 폴리카보네이트 제조 연구 동향

권두연, 김재일, 강휘주, 김다연, 김재호, 이 봉[†], 김문석*

아주대학교 분자과학기술학과
443-749 경기도 수원시 원통구 원천동 산5
[†]부경대학교 고분자공학과
608-739 부산광역시 남구 용당동 산100

(2011년 7월 14일 접수; 2011년 9월 8일 수정본 접수; 2011년 9월 16일 채택)

Recent Development to Generate Carbon Dioxide-based Cyclic Carbonate and Polycarbonate

Doo Yeon Kwon, Jae Il Kim, Hwi Ju Kang, Da Yeon Kim, Jae Ho Kim, Bong Lee[†], and Moon Suk Kim*

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, San 5, Woncheon-Dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea
[†]Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-Dong, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review July 14, 2011; Revision received September 8, 2011; Accepted September 16, 2011)

요 약

온실효과 유발 이산화탄소는 학문적, 산업적 관점에서 이산화탄소 기반 폴리카보네이트 제조에 대한 원료로서 적용 가능하다. 그러므로 이산화탄소 기반 폴리카보네이트는 탁월한 경제적 녹색고분자이다. 최근 이산화탄소 기반 폴리카보네이트의 빠른 개발이 산업적으로 새로운 기회를 제공하고 있다. 본 총설에서는 다양한 촉매 존재하에서 이산화탄소 및 에폭사이드 계열 화합물을 이용한 고리형 카보네이트 모노머 제조 및 제조된 모노머로부터 이산화탄소 기반 폴리카보네이트 제조에 대한 연구 동향을 설명하고자 한다.

주제어 : 이산화탄소, 에폭사이드, 고리형 카보네이트, 폴리카보네이트

Abstract : The green house gas, carbon dioxide, can be utilized as raw materials to prepare carbon dioxide-based polycarbonates in research and industry. The carbon dioxide-based polycarbonates is one of the emerging low-cost green polymers. Recently, the fast development of carbon dioxide-based polycarbonates has created new chances for industry. In this review, we describe the preparation and characterization of cyclic carbonate monomer using carbon dioxide, oxiranes and oxetanes in the presence of various catalysts and preparation of polycarbonates from cyclic carbonate monomer, presenting an organized and detailed overview of the state of the art.

Keywords : Carbon dioxide, Epoxide, Cyclic carbonate, Polycarbonate

1. 서 론

1980년대 초부터 고조되기 시작한 환경문제는 오늘날 단순한 관심의 차원을 넘어 범세계적으로 대비책을 함께 강구해야 하는 상황에 이르고 있다. 많은 국제적 협의에서는 “지속 가능한 성장(Sustainable development)”에 관한 주제가 대두되어 왔고 이미 다양한 협약을 통해 환경오염물질의 생산, 사용 및 국가 간의 이동이 규제되었으며 앞으로 이러한 규제들은

더욱 엄격해질 것으로 전망되고 있다. 이러한 환경문제에 대한 해결책의 일환으로 인류는 녹색화학(Green chemistry)에서 그 해결책을 찾고 있다[1,2]. 녹색화학은 자연으로 배출되는 수많은 환경오염물질을 life-cycle의 관점에서 바라보며 생체 촉매에 의한 물질합성, 에너지 절약형 생산과정, 생분해성 플라스틱 등의 친환경적 소재의 생산과 공정을 다루고 있다.

많은 환경문제들 중 지구온난화(Global Warming) 현상은 온실가스(Greenhouse gas)에 의해 지구의 평균기온이 상승하는 현상으로 오존층 파괴와 더불어 환경문제의 주요 테마가 되어 왔다. 인류의 무분별한 화석연료의 사용은 온실가스의 과다배출로 인한 온실효과를 발생시키고 있다. 메탄, 수증기, 염화불화탄소(CFC) 등이 대표적인 온실가스에 포함되지만

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moonskim@ajou.ac.kr

이 논문은 한국연구재단 지정 중점연구소, 아주대학교 분자과학기술 연구센터 특집으로 투고되었습니다.

온실효과의 가장 큰 원인으로 지목되고 있는 이산화탄소는 인류의 산업화와 동시에 그 양이 계속해서 증가하고 있는 추세이다.

그러나 최근에는 이러한 이산화탄소를 화학적으로 변환하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행됨으로써 이산화탄소는 공업적으로 유용한 자원으로 그 가치가 재평가 되고 있다[3]. 또한 이산화탄소는 친환경적, 경제적, 비독성 이라는 측면에서 이상적인 합성원료라 할 수 있으며 공장에서 대량으로 배출되는 이산화탄소를 포집하여 화학적으로 변환하는 방법은 점차 실용화 단계에 들어서고 있다.

산업적으로 유용한 이산화탄소의 화학적 변환 방법으로는 폴리우레탄의 원료인 이소시아네이트의 합성을 예로 들 수 있다[4]. 기존의 독성이 강한 포스겐의 대체 물질로써 이산화탄소를 이용하는 기술은 초기 반응물인 염소를 비롯하여 부산물로 생성되는 염산 등을 발생시키지 않는 장점을 가지고 있다. 이산화탄소와 알코올로부터 탄산에스테르를 합성하고 디아민과 반응시키는 과정을 통해 다양한 이소시아네이트의 합성이 가능하다. 또한 방향족 폴리카보네이트의 원료인 디페닐카보네이트(DPC)의 제조에 관한 연구도 진행되고 있으며 일부 산업화가 진행되고 있다[5].

이산화탄소는 이러한 기존 공업용 화학제품의 원료를 대체하는데 사용될 수도 있으나 최근에는 고기능성을 부여할 수 있는 지방족 폴리카보네이트의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 에폭사이드와의 반응을 통한 고리형 카보네이트(cyclic carbonate) 및 폴리카보네이트의 제조에 관한 연구는 녹색화학과 C1화학의 경제적 자원이 될 전망이다[6]. 대표적인 예로 옥시란(oxirane)과 이산화탄소는 다양한 활성 촉매에 의해 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트로 합성된다[7]. 에틸렌 카보네이트는 비점과 유전율이 높아 공업용 용매로 이용되어 왔으며 특히 이차전지 및 연료전지의 필수 전해질로 사용되고 있어 전 세계적으로 매년 10~20만 톤이 생산되고 있는 물질이다. 또한 폴리카보네이트는 다양한 합성법을 통해 제조될 수 있고 에폭사이드의 조절을 통해 여러 가지 작용기들을 쉽게 도입할 수 있으며 중합체는 생분해성을 가지므로 다양한 분야로의 응용이 가능하다[8-12]. 그러나 낮은 촉매 활성과 높은 공정비용은 여전히 해결해야 할 과제이며 그로인해 완전한 산업화는 힘든 실정이다. 고리형 카보네이트 합성에 사용되는 촉매는 간단한 알칼리금속염으로부터 암모늄염, 금속산화물, 다양한 배위화합물 등 많은 화합물들이 이용된다.

본 총설에서는 고리형 카보네이트 모노머 합성에 이용되는 다양한 촉매들과 각각의 반응 메커니즘을 분류하고 다양한 반응을 이용한 고리형 카보네이트의 제조와 폴리카보네이트로의 중합과정을 통하여 그 응용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 이산화탄소와 에폭사이드의 고리화 반응

현재까지 이산화탄소의 감축을 위한 방안으로 냉매, 청량유료, 석유회수 등에 이용되는 물리적 방법과 메탄올과 요소의 제조, 에폭사이드와의 반응을 통한 poly(alkylcarbonate) (PAC)



Figure 1. Synthesis of poly(alkylene carbonate).

의 중합, 고리형 카보네이트의 제조 등의 화학적 방법을 이용하고 있다. 이 중 화학적 방법을 통한 고리형 카보네이트로의 전환은 환경 친화적일 뿐만 아니라 산업적으로 매우 유용한 공정으로 판단되어 많은 연구가 진행 중에 있다.

기존의 고리형 카보네이트 및 폴리카보네이트의 제조는 맹독성 물질인 포스겐 및 dichloromethane과 같은 유기 용제를 사용하며 복잡한 정제과정이 필요하였다. 그러나 이산화탄소와 에폭사이드를 원료로 하는 친환경 공정을 이용할 경우 반응물 및 유기용매에 의한 폐수도 거의 발생하지 않으며 폴리카보네이트로의 중합과정에 있어서도 기존의 계면중합에 비해 간단한 공정이므로 생산원가가 절감될 수 있다는 경제적 이점도 있다. 주요 폴리카보네이트 생산업체인 General Electric, Enichem, Asahi Chemical, Mitsubishi Chemical 등은 기존의 포스겐 사용 공정에서 사용하지 않는 공정으로 대체하고 있는 추세이다.

이산화탄소와 에폭사이드를 이용한 반응은 1968년 Inoue에 의한 PAC의 합성으로부터 시작되었다[13]. 반응성이 좋은 에폭사이드는 다양한 촉매에 의해 활성화 되고 이산화탄소와 반응하여 PAC로 중합된다(Figure 1). 이 반응의 발견 이후 전 세계적으로 폴리카보네이트 합성을 위한 효율적인 촉매를 개발하려는 많은 연구들이 진행 되어 왔으며 이산화탄소와 에폭사이드의 고리화 반응을 이용한 고리형 카보네이트의 제조에 있어서도 많은 촉매들이 발견되어 왔다.

고리형 카보네이트는 고부가가치 플라스틱인 지방족 폴리카보네이트의 원료로 이용될 수 있다. 특히 이산화탄소와 옥시란의 반응을 통한 5원환 카보네이트의 합성은 공업원료로서의 이용과 폴리카보네이트의 중합 단량체라는 측면에서 가장 유용한 반응이라 할 수 있다. 일본의 Endo 교수는 에폭사이드와 이산화탄소를 이용한 고리형 카보네이트의 제조에 관한 연구를 진행 하였으며 각각 다른 압력조건에서의 반응 메커니즘을 제시하고 있다(Figure 2)[14]. 대표적 균일계 촉매인 metal halide 촉매를 사용할 경우 저압의 반응조건에서 반응의 활성은 양이온의 루이스 산성도와 음이온의 핵친화력에 의존하며 촉매의 용해도 또한 활성에 영향을 준다. 또한 이산화탄소와 옥시란을 포함한 반응은 압력에 의존하게 되는데 저압 조건에서 옥시란은 촉매에 의해 고리가 끊어지며 alkoxide 형태가 된다. 이후 이산화탄소와 친핵성 첨가반응이 일어나고 다음으로 생성물의 고리화가 진행된다. 반면에 고압의 반응조건에서는 카르복실음이온이 옥시란과 친핵성 첨가반응을 일으켜 고리화가 일어난다.

에폭사이드 고리의 종류에 따라서는 다양한 형태의 고리형 카보네이트가 만들어 진다(Figure 3). 옥세탄과 이산화탄소를 안티몬(Sb) 촉매 하에서 반응시키면 6원환의 카보네이트가 합성된다[15]. 그러나 이 반응에서 옥세탄은 옥시란에 비해

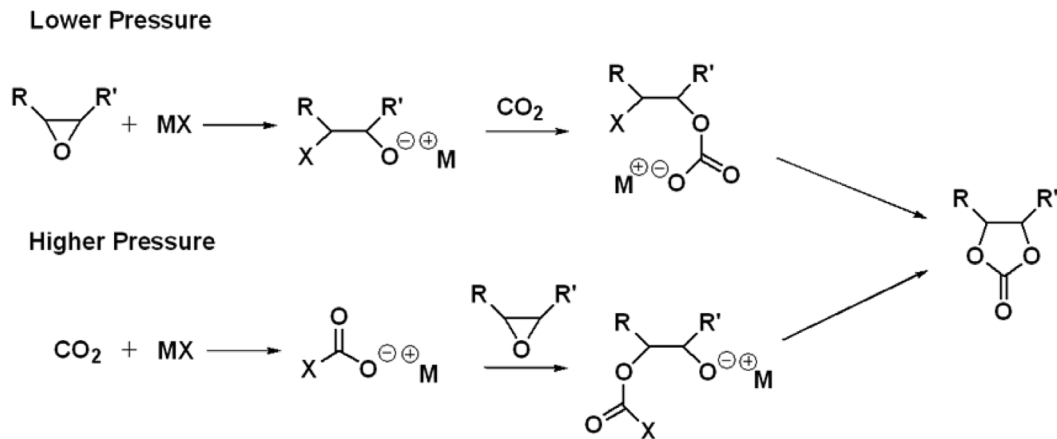


Figure 2. Cyclization mechanism of carbon dioxide and oxiranes at lower and higher pressure[14].

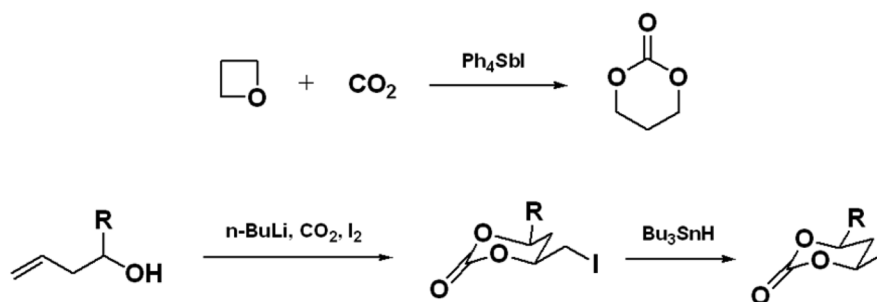


Figure 3. Synthesis of six-membered cyclic carbonates[14].

열역학적으로 안정된 구조를 가지고 있어 반응활성이 어렵고 고압의 반응조건이 필요하다. 이산화탄소로부터 6원환 카보네이트를 합성할 수 있는 다른 방법으로는 homoallyl alcohol을 이산화탄소, 요오드와 함께 반응시켜 얻는 방법도 제시되고 있다[16].

3. 고리형 카보네이트 합성 촉매

에폭사이드와 이산화탄소를 이용한 반응에서는 좀 더 경제적인 조건 하에서 고리형 카보네이트를 합성하기 위한 촉매의 개발이 중요하다. 또한 최근의 고리형 카보네이트 합성의 경향은 유기용매를 사용하지 않으며 반응계 내에서 이산화탄소의 용해도를 높이기 위한 것에 초점을 맞추고 있다. 많은 연구에서 초임계 이산화탄소는 유기용매를 대체하여 친환경적 용매로 사용되기도 한다[17,18].

3.1. 균일계 합성 촉매(Homogeneous Catalysts)

3.1.1. 금속할로겐염(Metal Halide Salts)

산업적으로 고리형 카보네이트의 합성에서는 주로 LiBr, KI 등의 metal halide salt가 촉매로 이용된다. Metal halide salt는 반응 후 생성물인 고리형 카보네이트에 용해되어 정제과정 동안 고체형태로 석출되지 않기 때문에 촉매의 재활용의 관점에서는 적합한 촉매라 할 수 있다[19]. Sn, Ni, Na, Ca, Zn, Cu, Ru, Pd 등의 금속들을 포함한 metal halide salt는 더욱

높은 반응 효율을 위하여 ammonium salts, phosphonium salts 등과 결합한 이성분 형태로 고리형 카보네이트의 합성 촉매로 이용되기도 한다[20-22].

3.1.2. 4급 암모늄염(Quaternary Ammonium Salts)

4급 암모늄염은 다양한 에폭사이드를 고리형 카보네이트로 합성하는데 매우 효과적인 촉매로 알려져 있다. 대표적으로 tetrabutylammonium bromide는 좋은 친핵성을 가지고 있어 이산화탄소 활성화 뿐 아니라 에폭사이드의 개환 반응에도 기여하는 것으로 알려져 있다[23]. 음이온의 친핵성이 클수록 반응은 높은 활성을 나타내는데 브롬 음이온의 친핵성 공격에 의해 에폭사이드가 개환되고 암모늄 양이온은 산소의 비공유 전자쌍과 결합함으로써 고리화반응을 용이하게 하는 것으로 예측된다(Figure 4). 4차 암모늄염은 salen 화합물과 함께 2관능기 촉매로 사용되기도 한다[24].

3.1.3. 프탈로시아닌, 살렌 착물(Phthalocyanines, Salen Complexes)

Phthalocyanine, salen 복합체들은 높은 반응성을 가지는 촉매로 알려져 있다. 반응성을 높이기 위해 metal halide salt, amine 등이 함께 사용되지만 Al과 Cr은 매우 반응성이 큰 금속으로 이용된다. Metallophthalocyanine은 일반적으로 염료, 기능성 소재 및 산화 촉매로 사용되었으나 고리형 카보네이트나 폴리카보네이트 합성 촉매로도 이용되고 있다. 대칭성

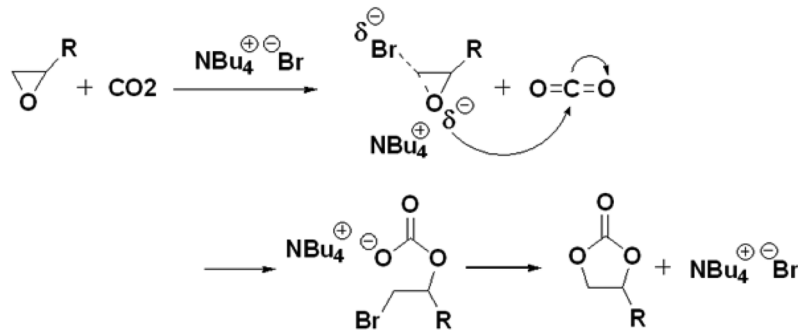


Figure 4. Preparation of five-membered cyclic carbonates in the presence of tetrabutylammonium bromide catalyst[23].

을 가지는 salen ligand들은 다양한 금속 이온들을 수용할 수 있는 공간을 가진다. Cr(III), Co(III), Al(III)-Salen 복합체들은 대표적인 Metal-Salen 복합체 촉매로 이용되고 있다[25,26].

3.2. 비균일계 합성촉매(Heterogeneous Catalysts)

일반적으로 균일계 촉매 시스템은 비균일계 촉매에 비해 높은 촉매활성을 가지지만 반응 후 촉매의 재사용을 위한 분리에 있어서 문제점을 가지고 있다. 비균일계 촉매는 이를 개선할 수 있는 촉매로 반응 후 단순한 여과만으로 사용한 촉매의 수거 및 재사용이 가능하여 친환경적인 요소를 지닌다. 또한 촉매 자체의 안정성, 반응기 설계, 생산비용 절감의 측면에서 큰 장점을 가지고 있다[27]. 그러나 고압 및 고온의 반응 조건, 낮은 반응선택도 등은 효율적인 촉매 시스템 개발을 위한 과제로 남아 있다.

3.2.1. 금속 산화물(Metal Oxides)

MgO, CaO, ZnO, ZrO₂, La₂O₃ 그리고 CeO₂ 등의 metal oxide는 고리형 카보네이트 합성에 있어 유용한 촉매로 사용되고 있는데 경제적이며 제조가 간단하다는 장점이 있다[28]. 그러나 높은 효율을 위해서는 산성과 염기성간의 균형이 중요하다. MgO, SmOCl와 같은 양친매성 metal oxide는 높은 활성을 가지며 N,N-dimethylformamide (DMF) 존재 하에서 metal oxide들은 높은 수율과 반응선택도를 가진다.

3.2.2. 고정화분자촉매(Immobilized Molecular Catalysts)

고정화된 분자촉매는 선택적 촉매활성과 효율적인 연속 흐름 공정의 측면에서 유용한 촉매가 될 수 있다. 분자의 고정화는 활성분자를 다공물질 등의 고체상에 공유결합이나 다른 결합력으로 부착시킨 것을 말하며 metal 복합체와 고체상 실리카를 이용한 촉매 분자 고정화를 이용한 방법이 많이 사용

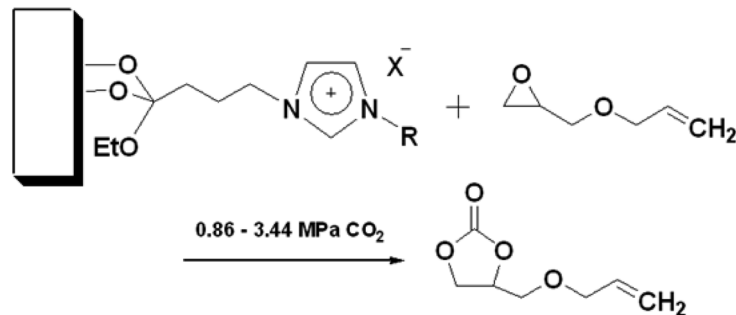


Figure 5. Preparation of five-membered cyclic carbonates by cycloaddition of carbon dioxide on ionic liquid functionalized mesoporous silica[30].

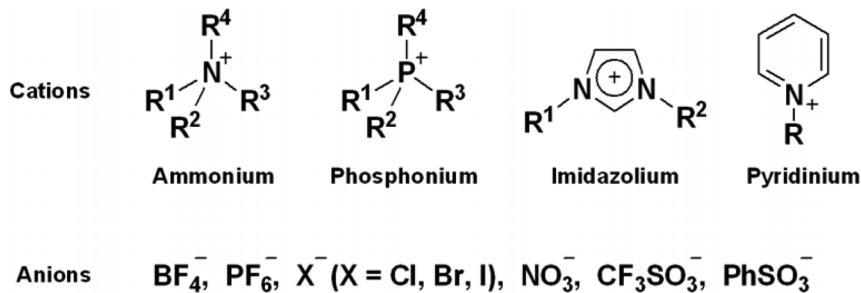


Figure 6. Ionic liquids used in the synthesis of cyclic carbonate[31].

되고 있다. 예를 들어 이온성 액체가 코팅된 실리카는 이산화탄소와 에폭사이드의 고리화 반응에서 재사용 가능한 촉매로써 높은 효율을 가진다(Figure 5)[29,30].

3.3. 이온성 액체(Ionic Liquid)

최근에는 촉매로써 이온성 액체(ionic liquid)를 사용하는 연구가 증가하고 있다. 이온성 액체는 유기 음이온과 양이온의 염으로 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체의 가장 큰 특징은 휘발성 및 독성이 없어 친환경적이며 사용목적에 따라 양이온과 음이온의 조합을 통한 다양한 응용이 가능하다는 것이다. 새로운 개념의 청정물질인 이온성 액체는 에폭사이드와 이산화탄소 반응의 촉매로도 이용되고 있으며 quaternary ammonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium 등의 양이온과 카운터 이온인 무기 음이온으로 구성된다(Figure 6). 또한 hydrogenation, oxidation, alkylation, hydroformylation 등의 반응에 의해 높은 촉매의 활성과 생성물의 선택도를 가질 수 있다[31-33,44,45].

4. 고리형 카보네이트의 중합

고리형 카보네이트는 단계중합(Step polymerization)과 개환중합(Ring-opening polymerization)을 통한 중합이 가능하다. 본장에서는 이산화탄소로부터 제조된 고리형 카보네이트의 중합에 대해 언급하고자 한다.

4.1. 단계중합(Step Polymerization)

단계중합은 초기 두 단량체 분자가 반응하여 분자량이 단계적으로 높아지는 반응으로 가장 안정한 5원환 형태의 카보

네이트의 경우 1차 아민, 고리형 2차 아민과 상온에서 반응할 수 있다. 이것은 열역학적으로 5원환 카보네이트가 가장 안전하여 대부분의 친핵체 및 친전자체와의 반응성이 매우 약하기 때문이다. 5원환 카보네이트는 아민과 반응하여 C-O 결합이 깨지고 주생성물로 2차 알콜을 가지는 hydroxyurethane이 생성된다[30]. 고리의 크기에 따른 아민의 반응속도는 고리의 크기가 커질수록 빠르다.

두 개의 고리형 카보네이트를 가지는 2관능기 고리형 카보네이트는 디아민과 반응하여 hydroxyurethane을 생성한다(Figure 7). 또한 다양한 치환기를 가지는 단량체를 이용하여 고리형카보네이트를 중합할 수 있다[34]. 에틸렌 카보네이트는 글리세롤과의 에스테르 교환반응에 의해 하이드록시기를 가지는 고리형 카보네이트로 전환되며 이를 phenyl chloroformate와 축합 반응 시키면 phenyl carbonate기를 가지는 새로운 단량체 합성이 가능하다[35]. Rokicki 그룹의 연구에서는 지방족 디올과 고리형 카보네이트를 알칼리 금속염 촉매 하에서 반응시켜 올리고카보네이트 디올을 합성하였다[36]. 에틸렌 카보네이트나 프로필렌 카보네이트를 원료로 하는 올리고카보네이트의 중합은 기존의 포스젠 공정을 대체할 수 있는 큰 장점을 가지고 있으며 올리고카보네이트는 바이오메디칼 분야로 응용 가능한 폴리카보네이트-우레탄 공중합체 합성의 원료로 이용될 수 있다[37].

4.2. 개환중합(Ring-opening Polymerization)

개환중합은 단계중합에 비하여 원하는 분자량의 설계가 용이하고 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 6원환 이상의 고리를 가지는 고리형 카보네이트들은 다양한 양이온, 음이온성 촉매, 전이금속 촉매들

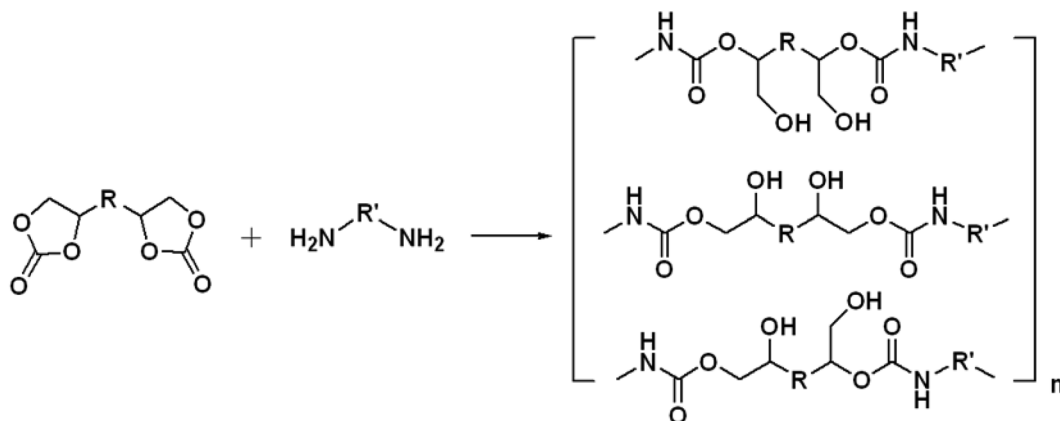


Figure 7. Preparation of poly(hydroxyurethane)s by polyaddition of bifunctional cyclic carbonates and diamines[34].

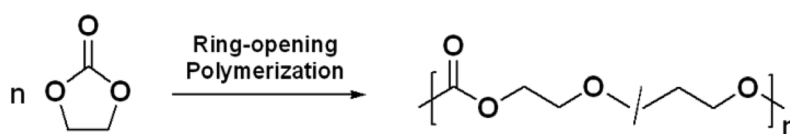


Figure 8. Ring-opening polymerization of cyclic carbonates.

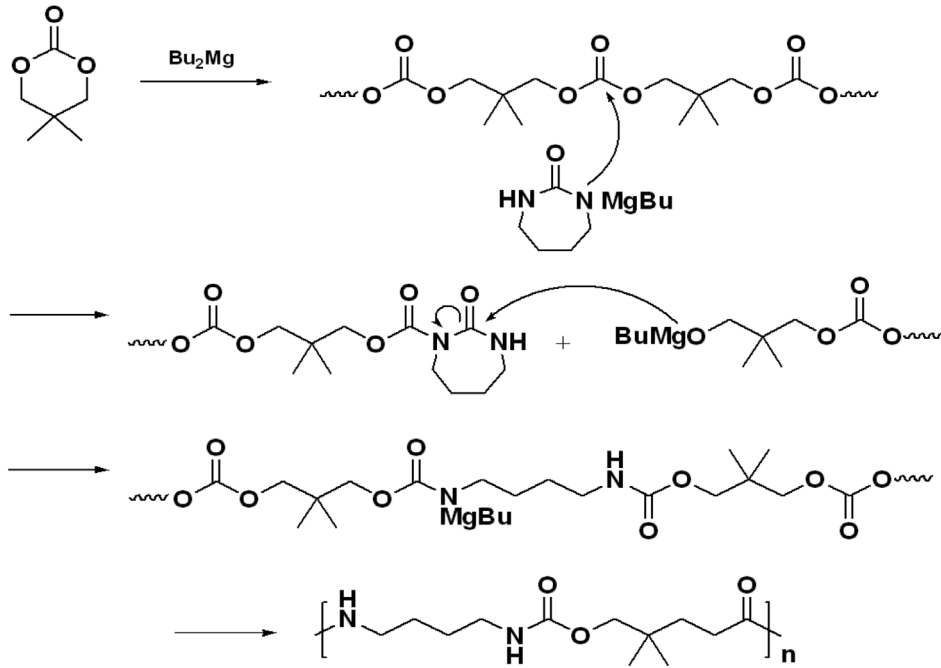


Figure 9. Synthesis of polyurethane by copolymerization of TMU and DTC[40].

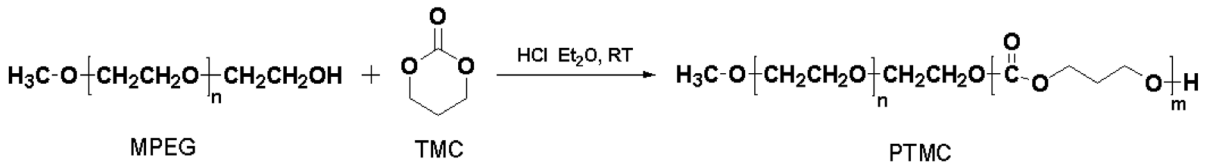


Figure 10. Synthesis of MPEG-PTMC in the presence of nonmetallic monomer activator[10].

에 의해 쉽게 개환중합이 가능하지만 5원환 카보네이트의 중합에서는 더욱 높은 활성의 촉매가 요구된다(Figure 8). 이것은 다른 고리형 카보네이트들에 비해 5원환 카보네이트가 열역학적으로 더욱 안정된 구조이기 때문이다. 5원환 카보네이트의 중합에서 중합된 고분자는 개시제 종류에 관계없이 폴리카보네이트-에테르 형태이며 디카르복실화에 의해 에테르 단위가 전체의 50% 정도를 차지하게 된다. 디카르복실화의 원인으로는 폴리카보네이트로의 중합 과정에서 이산화탄소로의 전환이 엔트로피의 측면에서 더욱 안정적인 반응이기 때문이다. 디카르복실화에 의한 에테르 함량을 줄이기 위해서는 다른 단량체와의 공중합이 효과적이다. 예를들어 Sm(II), Sm(III) 화합물을 촉매로 사용하여 에틸렌 카보네이트와 ε-카프로락톤(ε-Caprolactone)을 공중합 했을 때 폴리카보네이트-에스테르 공중합체는 에테르기를 가지지 않으면서 25~30%의 에틸렌 카보네이트 단위체 함량을 가질 수 있다[38,39]. 고리형 카보네이트를 고리형 우레아와 공중합하면 폴리우레탄이 합성된다. 에틸렌 카보네이트와 테트라메틸렌 우레아(TMU)를 butylmagnesium (Bu₂Mg) 촉매 하에서 공중합 시키면 교대 공중합체가 생성된다[40,41]. 디메틸트리메틸렌 카보네이트(DTC)는 높은 중합률을 가져 테트라메틸렌 우레아와 반응하여 빠른 음이온성 중합을 일으킨다. 폴리디메틸트리메

틸렌 카보네이트 말단의 butylmagnesium alcoholate는 우레아기와 반응하여 테트라메틸렌 우레아의 butylmagnesium salt를 생성하게 된다(Figure 9). 6원환 카보네이트의 기본 구조인 트리메틸렌 카보네이트는 촉매에 의한 반응 활성이 높아 상온에서도 중합이 가능하며 poly(trimethylene carbonate) (PTMC)는 polycaprolactone (PCL), poly(L-lactide) (PLLA), poly(1,4-dioxan-2-one) (PDO) 등의 폴리에스테르들과 함께 생체 소재로 많은 응용이 이루어지고 있다. Methoxy poly(ethylene glycol)(MPEG)를 개시제로 한 중합에서 트리메틸렌 카보네이트는 HCl 촉매에 의하여 개환되며(Figure 10) 양친매성을 가지는 블록공중합체는 수상에서 마이셀(micelle)을 형성하여 약물전달시스템에 응용되기도 한다[10,42,43]. 다양한 작용기를 가지는 에폭사이드를 이용하여 합성된 고리형 카보네이트는 폴리에스테르와의 공중합을 통하여 다양한 치환기가 도입된 생분해성 생체재료로써 이용될 것으로 전망된다.

5. 결론

본 총설에서는 지구온난화의 주된 원인으로 주목되고 있는 이산화탄소의 화학적 변환을 통한 고리형 카보네이트의 제조

에 대해 설명 하였다. 에폭사이드와의 반응을 통해 제조 가능한 고리형 카보네이트의 합성은 기존의 산업 공정에 사용된 독성 물질들을 대체할 수 있다는 점에서 친환경적 합성법이라 할 수 있으며 점차 높은 생성물의 전환 효율과 함께 산업화를 위한 연구로 진행되고 있다. 우리나라의 이산화탄소 활용에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있으나 대규모의 상업화로 연결되지는 못하고 있어 이산화탄소 절감을 위한 정책적인 지원과 더욱 큰 규모의 연구가 필요한 실정이다.

따라서 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지 자원의 개발이 중요한 시점에서 이산화탄소의 이용은 녹색성장 기술이라 할 수 있으며, 특히 지방족 폴리카보네이트의 제조는 공업용 소재뿐만 아니라 고부가가치의 생체소재 등의 다양한 분야에서 응용될 것이라 전망된다.

참고문헌

- Anastas, P. T., and Lankey, R. L., "Life Cycle Assessment and Green Chemistry: The Yin and Yang of Industrial Ecology," *Green Chem.*, **2**(6), 289-295 (2000).
- Anastas, P. T., and Kirchoff, M. M., "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry," *Acc. Chem. Res.*, **35**(9), 686-694 (2002).
- Sakakura, T., Choi, J. C., and Yasuda, H., "Transformation of Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, **107**, 2365-2387 (2007).
- Gao, J., Li, H., Zhang, Y., and Fei, W., "Non-phosgene Synthesis of Isocyanates Based on CO₂: Synthesis of Methyl N-phenyl Carbamate through Coupling Route with Lead Compound Catalysts," *Catal. Today*, **148**(3-4), 378-382 (2009).
- Fan, G., Wang, Z., Zou, B., and Wang, M., "Synthesis of Diphenyl Carbonate from Compressed Carbon Dioxide and Phenol without use of Organic Solvent," *Fuel Process. Technol.*, **92**(5), 1052-1055 (2011).
- Sakakura, T., and Kohno, K., "The Synthesis of Organic Carbonates from Carbon Dioxide," *Chem. Commun.*, **11**, 1312-1330 (2009).
- Darensbourg, D. J., and Holtcamp, M. W., "Catalysts for the Reactions of Epoxides and Carbon Dioxide," *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 155-174 (1996).
- Webster, D. C., "Cyclic Carbonate Functional Polymers and their Applications," *Prog. Org. Coat.*, **47**(1), 77-86 (2003).
- Unger, F., Westedt, U., Hanefeld, P., Wombacher, R., Zimmermann, S., Greiner, A., Ausborn, M., and Kissel, T., "Poly(Ethylene Carbonate): A Thermoelastic and Biodegradable Biomaterial for Drug Eluting Stent Coatings?," *J. Controlled Release*, **117**(3), 312-321 (2007).
- Hyun, H., Lee, J. W., Cho, J. S., Kim, Y. H., Lee, C. R., Kim, M. S., Khang, G., and Lee, H. B., "Polymeric Nano-micelles using Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Trimethylene Carbonate) Diblock Copolymers as a Drug Carrier," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng.*, **313-314**, 131-135 (2008).
- Acemoglu, M., Nimmerfall, F., Bantle, S., and Stoll, G. H., "Poly(Ethylene Carbonate)s, Part I: Syntheses and Structural Effects on Biodegradation," *J. Controlled Release*, **49**(2-3), 263-276 (1997).
- Lambert, O., Nagele, O., Loux, V., Bonny, J. D., and Laurent, M. H., "Poly(Ethylene Carbonate) Microspheres: Manufacturing Process and Internal Structure Characterization," *J. Controlled Release*, **67**(1), 89-99 (2000).
- Inoue, S., Koinuma, H., and Tsuruta, T., "Recent Progress in the Synthesis of Polymers Based on Carbon Dioxide," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **7**, 287-292 (1969).
- Ochiai, B., and Endo, T., "Carbon Dioxide and Carbon Disulfide as Resources for Functional Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, **30**(2), 183-215 (2005).
- Baba, A., Kashiwagi, H., and Matsuda, H., "Cycloaddition of Oxetane and Carbon Dioxide Catalyzed by Tetraphenylstibonium Iodide," *Tetrahedron Lett.*, **26**(10), 1323-1324 (1985).
- Cardillo, G., Orena, M., Porzi, G., and Sandri, S., "A New Regio- and Stereo-selective Functionalization of Allylic and Homoallylic Alcohols," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **10**, 465-466 (1981).
- Paek, S. M., Noh, S. K., Lyoo, W. S., and Shim, J. J., "Preparation of Poly(Vinyl Acetate) in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technology*, **12**(4), 191-197 (2006).
- Hwang, H. S., and Lim, K. T., "Ring-Opening Polymerization of L-Lactide with Polydimethylsiloxane Based Stabilizers in Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technology*, **12**(2), 62-66 (2006).
- Huang, S. Y., Liu, S. G., Li, J. P., Zhaog, N., Wei, W., and Sun, Y. H., "Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide and Diols Over Metal Acetates," *Fuel Chem. Technol.*, **35**(6), 701-705 (2007).
- Darensbourg, D. J., Lewis, S. J., Rodgers, J. L., and Yarbrough, J. C., "Carbon Dioxide/Epoxide Coupling Reactions Utilizing Lewis Base Adducts of Zinc Halides as Catalysts. Cyclic Carbonate Versus Polycarbonate Production," *Inorg. Chem.*, **42**(2), 581-589 (2003).
- Wua, S. S., Zhang, X. W., Dai, W. L., Yin, S. F., Li, W. S., Ren, Y. Q., and Au, C. T., "ZnBr₂-Ph₄PI as Highly Efficient Catalyst for Cyclic Carbonates Synthesis from Terminal Epoxides and Carbon Dioxide," *Appl. Catal. A: General*, **341**(1-2), 106-111 (2008).
- Xiao, L. F., Li, F. W., and Xia, C. G., "An Easily Recoverable and Efficient Natural Biopolymer-supported Zinc Chloride Catalyst System for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonate," *Appl. Catal. A: General*, **279**(1-2), 125-129 (2005).
- Calo, V., Nacci, A., Monopoli, A., and Fanizzi, A., "Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts," *Org. Lett.*, **4**(15), 2561-2563 (2002).

24. Lu, X. B., Zhang, Y. J., Liang, B., Li, X., and Wang, H., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates under Extremely Mild Conditions with Highly Active Bifunctional Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **210**(1-2), 31-34 (2004).
25. Decortes, A., Castilla, A. M., and Kleij, A. W., "Salen-Complex-Mediated Formation of Cyclic Carbonates by Cycloaddition of CO₂ to Epoxides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(51), 9822-9837 (2010).
26. Paddock, R. L., and Nguyen, S. T., "Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(46), 11498-11499 (2001).
27. Dai, W. L., Luo, S. L., Yin, S. F., and Au, C. T., "The Direct Transformation of Carbon Dioxide to Organic Carbonates Over Heterogeneous Catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **366**(1), 2-12 (2009).
28. Bhanage, B. M., Fujita, S. I., Ikushima, Y., and Arai, M., "Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Carbon Dioxide, Epoxides, and Methanol using Heterogeneous Basic Metal Oxide Catalysts with High Activity and Selectivity," *Appl. Catal. A: General*, **219**(1-2), 259-266 (2001).
29. Xiao, L. F., Li, F. W., Peng, J. J., and Xia, C. G., "Immobilized Ionic Liquid/zinc Chloride: Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **253**(1-2), 265-269 (2006).
30. Udayakumar, S., Raman, V., Shim, H. L., and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide for Commercially-imperative Cyclic Carbonates using Ionic Liquid-functionalized Porous Amorphous Silica," *Appl. Catal. A: General*, **368**(1-2), 97-104 (2009).
31. Sun, J., Fujita, S. I., and Arai, M., "Development in the Green Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide using Ionic Liquids," *J. Organomet. Chem.*, **690**(15), 3490-3497 (2005).
32. Zhang, X., Wang, D., Zhao, M., Al-Arifi, A. S. N., Aouak, T., Al-Othman, Z. A., Wei, W., and Sun, Y., "Grafted Ionic Liquid: Catalyst for Solventless Cycloaddition of Carbon Dioxide and Propylene Oxide," *Catal. Commun.*, **11**(1), 43-46 (2009).
33. Iwasaki, T., Kihara, N., and Endo, T., "Reaction of Various Oxiranes and Carbon Dioxide. Synthesis and Aminolysis of Five-membered Cyclic Carbonates," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**(3), 713-719 (2000).
34. Tomita, H., Sanda, F., and Endo, T., "Structural Analysis of Polyhydroxyurethane Obtained by Polyaddition of Bifunctional Five-Membered Cyclic Carbonate and Diamine Based on the Model Reaction," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**(6), 851-859 (2001).
35. Ubaghs, L., Fricke, N., Keul, H., and Hocker, H., "Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization," *Macromol. Rapid Commun.*, **25**(3), 517-521 (2004).
36. Pawlowski, P., and Rokicki, G., "Synthesis of Oligocarbonate Diols from Ethylene Carbonate and Aliphatic Diols Catalyzed by Alkali Metal Salts," *Polymer*, **45**(10), 3125-3127 (2004).
37. Tanzi, M. C., Fare, S., and Petrini, P., "In Vitro Stability of Polyether and Polycarbonate Urethanes," *J. Biomater. Appl.*, **14**(4), 325-348 (2000).
38. Evans, W. J., and Katsumata, H., "Copolymerization of Ethylene Carbonate and ϵ -caprolactone using Samarium Complexes," *Macromolecules*, **27**(14), 4011-4013 (1994).
39. Shirahama, H., Kanetani, A., and Yasuda, H., "Synthesis and Biodegradability of Copolymers of Ethylene Carbonate with Lactones," *Polym. J.*, **32**(3), 280-286 (2000).
40. Schmitz, F., Keul, H., and Hocker, H., "Alternating Copolymers of Tetramethylene Urea with 2,2-dimethyltrimethylene Carbonate and Ethylene Carbonate; Preparation of the Corresponding Polyurethanes," *Macromol. Rapid Commun.*, **18**(8), 699-706 (1997).
41. Schmitz, F., Keul, H., and Hocker, H., "Copolymerization of 2,2-dimethyltrimethylene Carbonate with Tetramethylene Urea: A New Route to the Polyurethane," *Polymer*, **39**(14), 3179-3186 (1998).
42. Hyun, H., Cho, J. S., Kim, B. S., Lee, J. W., Kim, M. S., Khang, G., Park, K., and Lee, H. B., "Comparison of Micelles Formed by Amphiphilic Star Block Copolymers Prepared in the Presence of a Nonmetallic Monomer Activator," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**(6), 2084-2096 (2008).
43. Kim, B. S., Oh, J. M., Cho, J. S., Lee, S. H., Lee, B., Khang, G., Lee, H. B., and Kim, M. S., "Comparison of Micelles Formed by Amphiphilic Poly(ethylene glycol)-b-Poly(trimethylene carbonate) Star Block Copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**(4), 1706-1712 (2009).
44. Kim, B. H., Jang, S. H., Min, S. R., and Kim, H. Y., "Propylene Carbonate Synthesis using Supercritical CO₂ and Ionic Liquid," *Clean Tech.*, **17**(1), 37-40 (2011).
45. Shim, H. L., Lee, M. K., Yu, J. I., and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Allyl Glycidyl Ether Using Silica-supported Ionic Liquid as a Catalyst," *Clean Tech.*, **14**(3), 166-170 (2008).