

## 4급 암모늄염 촉매에 의한 Glycidyl Methacrylate와 이산화탄소의 부가반응

양 정 규 · 문 정 열 · 정 성 미 · 박 대 원 · 이 진 국\*

부산대학교 공과대학 화학공학과/생산기술연구소, \*부산대학교 공과대학 고분자공학과/생산기술연구소  
(1996년 8월 14일 접수, 1996년 10월 4일 채택)

### Addition Reaction of Glycidyl Methacrylate with Carbon Dioxide Using Quaternary Ammonium Salts as Catalyst

J. G. Yang, J. Y. Moon, S. M. Jung, D. W. Park, and J. K. Lee\*

Dept. of Chem. Eng./RIIT, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Dept. of Polymer Science and Eng./RIIT, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 14, 1996, Accepted October 4, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 이산화탄소와 glycidyl methacrylate(GMA)의 부가반응에 의한(2-oxo-1,3-dioxolane-4-yl) methacrylate(DOMA)의 합성에 4급 암모늄염 촉매의 특성을 고찰한 것이다. 4급 암모늄염 상이동 촉매의 알킬기의 크기가 크고 짝음이온의 친핵성이 강할수록 촉매활성이 높았다. 폴리에틸렌글리콜이나 NaI, 18-crown-6를 단독으로 사용한 경우에는 반응활성이 전혀 없었으나 NaI와 18-crown-6의 혼합물을 촉매로 사용한 결과 비교적 좋은 DOMA 수율을 얻었다. 또한 극성이 낮은 용매를 사용한 경우에는 단량체 형태의 DOMA를 얻을 수 있었고, 극성이 높은 비양성자성 용매를 사용한 결과 DOMA의 고분자를 직접 합성할 수 있었다. 한편 고압 회분반응기에서 이산화탄소의 압력변화를 통한 속도론적 고찰 결과 반응속도는 GMA와 이산화탄소의 농도에 대하여 각각 1차 반응이었고, 이때 반응속도 상수  $k$ 는 0.56L/mol·hr이었으며 diglyme 용매에 대한 80°C에서 CO<sub>2</sub>의 Henry 상수  $H'$ 는  $6.5 \times 10^{-4}$  mol/L·kPa로 나타났다.

**Abstract:** This study is related to the investigation of the characteristics of quaternary ammonium salt catalyst on the addition reaction of carbon dioxide and glycidyl methacrylate(GMA) to form(2-oxo-1,3-dioxolane-4-yl) methacrylate(DOMA). Among the salts tested, the ones with higher alkyl chain length and with more nucleophilic counter anion showed a higher catalytic activity. Mixed catalysts of NaI and 18-crown-6 showed a good yield of DOMA, but when they are used alone, they showed no catalytic activity. The DOMA monomer was obtained in low polar solvents, while poly(DOMA) could be directly synthesized in aprotic dipolar solvents. Kinetic studies carried out by measuring CO<sub>2</sub> pressure in a high pressure batch reactor showed that the reaction rate was first order to the concentration of GMA and CO<sub>2</sub> respectively. The rate constant( $k$ ) was 0.56L/mol·hr and Henry's constant( $H'$ ) of CO<sub>2</sub> in diglyme at 80°C was  $6.5 \times 10^{-4}$  mol/L·kPa.

#### 1. 서 론

지구환경 보존 기술의 필요성에 대한 세계적 인식

이 고조되고 있는 시점에서 온난화 현상에 대한 원인 규명과 해결방안을 위한 다양한 분야중 연간 200억 톤 이상 배출되고 있는 이산화탄소의 효율적인 분리

와 고정화에 관한 연구가 비교적 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소를 원료로 사용하여 화학물질을 제조하는 기술을 개발하는 것은 지구온난화 문제의 해결과 함께 이산화탄소가 보유하고 있는 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과를 겸비하고 있어서 범세계적으로 중요한 과제이다[1]. 이산화탄소의 화학적 고정화 방법 중에는 메탄올 합성, 메탄의 CO<sub>2</sub> 개질 등이 많이 연구되고 있는 실정이다.

이산화탄소와 에폭사이드로부터 5원환 carbonate를 합성하는 반응은 몇년 전까지만 해도 주로 고압의 이산화탄소가 필요한 것으로 인식되어 왔다. Rokicki 등[2~4]은 여러 가지의 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>를 반응시켜 5원환 carbonate를 합성한 연구결과를 발표한 바 있는데 5~50 기압의 고압 하에서 주로 알칼리 금속염을 촉매로 사용하였다. 최근에는 Kihara 등[5]이 CO<sub>2</sub>와 GMA로부터 DOMA를 합성하고 이의 중합체나 공중합체를 얻었다고 발표하였다. 또한 이들은 poly(glycidyl methacrylate) 등과 같은 pendant epoxide group을 갖는 고분자에 CO<sub>2</sub>를 반응시켜 5원환 carbonate를 관능기로 갖는 고분자를 상압에서 합성하는 방법에 관하여 연구하였다[6].

DOMA는 음이온 중합이 가능한 methacrylate와 반응성이 좋은 cyclic carbonate 그룹을 함께 보유하고 있어서 매우 유용한 단량체이다. 5원환 카보네이트 그룹을 갖는 고분자는 광학분야와 전기분야에서 새로운 고분자 물질로 관심을 끌고 있는데, 그 이유는 이 고분자가 RI 값이 높고 극성이 크기 때문이다[7]. 또한 이 고분자는 무기질 전극의 극성 용매나 기능성 고분자 제조의 원료물질로도 사용될 수 있는 대단히 유용한 물질이다[8].

그러나 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>의 반응에 의한 5원환 카보네이트 합성에 관한 연구는 대부분이 반응의 최종 수율을 측정한 것으로서 체계적인 속도론적 고찰은 많이 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 상이동 촉매를 사용하여 GMA와 CO<sub>2</sub>로부터 DOMA를 합성하는 반응에 대하여 4급 암모늄염 촉매의 양이온과 음이온의 영향을 고찰하고, 알칼리 금속염과 양이온 치환 상이동 촉매인 18-crown-6의 상호작용을 조사하였으며, 시간에 따른 반응기내의 압력 변화를 측정하는 방법으로 반응속도 상수와 Henry 상수를 결정하는 속도론적 고찰을 실시하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 4급염 촉매인 tetrabutylammonium chloride(TBAC, Aldrich), tetrabutylammonium bromide(TBAB, Aldrich), tetrabutylammonium iodide(TBAI, Sigma), tetrahexylammonium chloride(THAC, Sigma), tetraoctylammonium chloride(TOAC, Aldrich), tricaprylylmethylammonium chloride(Aliquat 336, Aldrich) 등과 polyethylene glycol(PEG, Fluka), 18-crown-6(Sigma), NaI(Junsei) 그리고 용매인 toluene(Junsei), diglyme(Junsei), THF(Junsei), DMF(Junsei), cyclohexane(Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다.

반회분식 상압실험의 경우 먼저 질소 분위기에서 50mL의 용매인 toluene에 용해시킨 30mmol의 GMA와 촉매를 반응기에 넣은 후, 온도가 80°C에 이르면 이산화탄소를 몇 차례 통과시켜 반응기에 남아있는 N<sub>2</sub>를 몰아내고 CO<sub>2</sub>만 반응기에 존재하도록 하고 이산화탄소를 질량유속제어기(Brooks MFC 5850E)로 10mL/min의 유량으로 조절하여 계속 통과시킨다. 교반을 시키면서 반응을 시작하여 임의의 반응시간에 시료를 채취하여 분석을 실시하였다. 대표적인 실험의 경우, 1기압의 CO<sub>2</sub> 분위기에서 30mmol의 GMA와 1mmol의 촉매, 50mL의 toluene을 사용하였다.

고압실험의 경우 반응기는 300mL의 autoclave(Parr 4841)을 사용하였다. 60mmol의 GMA를 용매인 120mL의 diglyme에 넣고 6mmol의 Aliquat 336 촉매를 반응기에 주입한다. 온도가 80°C에 이르면 순수한 이산화탄소를 사용하여 반응기내 질소를 충분히 몰아낸 후 이산화탄소로 임의의 압력에 이르면 교반과 함께 반응을 시작하여 이산화탄소의 압력 감소를 pressure transducer를 이용하여 측정하였다.

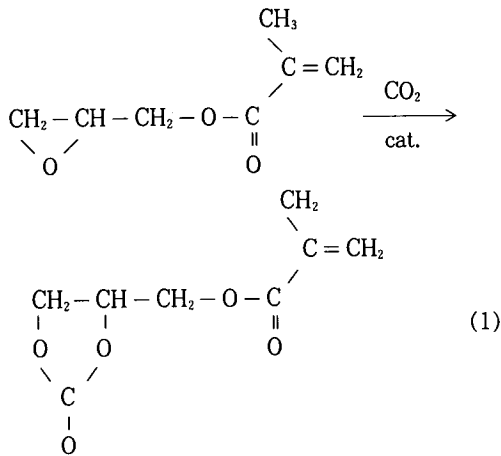
반응물의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스 크로마토그래프(HP5890A)에서 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10wt% SE-30/chromosorb W 이었다. Carrier 가스는 헬륨을 30mL/min로 조절하였고 오븐 온도는 140°C 에서 분석을 하였다. 한편 생성물인 DOMA의 구조확인에는 원소분석기(Elemental Analyzer, Perkin-Elmer 240), <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR(Jeol PMX-60 SI, TMS를 내부표준물로 사용)을 사용하였고 적외선분광기(FTIR, Mattson Polaris)

를 사용하여  $1800\text{cm}^{-1}$  (carbonate,  $\nu_{\text{C=O}}$ )와  $910\text{cm}^{-1}$  (oxirane,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ )의 흡수띠 변화를 관찰하였다. Poly (DOMA)의 정제는 반응후 증류수를 넣고 그 침전물을 여과하여 진공 오븐에서 24hr 건조하였으며 GPC를 사용하여 분자량 분포를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. DOMA의 구조확인

이산화탄소와 GMA로부터 DOMA의 합성 반응식은 다음과 같다.



반회분식 반응기에서 50mL의 toluene에 30mmol의 GMA를 용해시키고 TBAI를 촉매로 사용하여  $\text{CO}_2$ 와  $80^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 반응시킨 후 반응기에서 채취한 액체시료에 대한 FT-IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $910\text{cm}^{-1}$ 의 영역에는  $\nu_{\text{C-O-C}}$ 의 oxirane 피크가 관찰되고  $1800\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서는  $\nu_{\text{C=O}}$ 의 carbonate 피크가 관찰되고 있어서  $\text{CO}_2$ 의 부가반응에 의하여 DOMA가 합성되었음을 알 수 있다. 한편 DOMA의 구조를 좀더 정확하게 확인하기 위하여 NMR 분석을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

#### 3. 2. 4급 암모늄염 양이온의 영향

현재 상이동 촉매로 많이 사용하고 있는 4급 암모늄염 촉매는 서로 다른 상(phase) 사이에서 음이온을 전달하여 촉매작용을 하는 것으로 알려져 있다 [9]. GMA와  $\text{CO}_2$ 의 부가반응에 대해서 4급 암모늄염 촉매의 구조, 용매, 반응온도 등이 반응에 미치는 영향을 고찰하는 실험을 상압에서 소량의  $\text{CO}_2$ 를 계

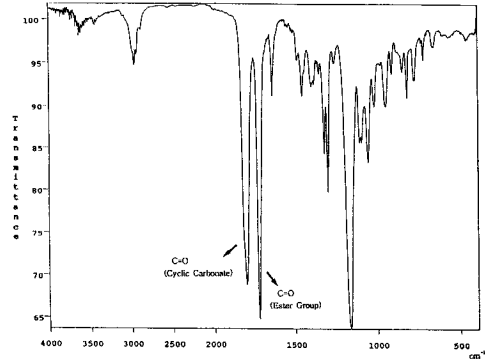


Fig. 1. IR spectrum of DOMA.

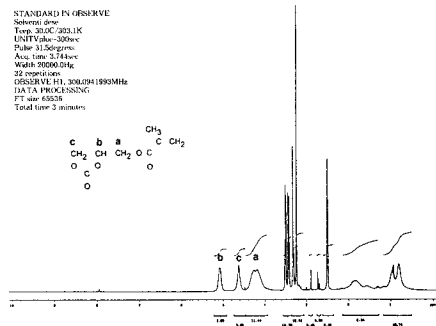


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  nmr spectrum of DOMA.

속 통과시키는 반회분식 반응기에서 실시하였다. 따라서 용액중에 녹아있는  $\text{CO}_2$ 는 포화상태로서 농도가 항상 일정하므로 아래의 식(2)에 나타낸 2차반응 형태의 GMA의 소멸속도는 식(3)과 같이 1차반응으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[\text{GMA}]}{dt} = k[\text{GMA}][\text{CO}_2] \quad (2)$$

$$-\frac{d[\text{GMA}]}{dt} = k'[\text{GMA}] \quad (3)$$

여기서  $k' = k[\text{CO}_2]_0$ 이고,  $[\text{CO}_2]_0$ 는 초기에 반응기에 용해되어 있는  $\text{CO}_2$ 의 농도로서 포화농도를 의미한다. 그리고 (3)식을 적분하면 다음과 같다.

$$\ln([\text{GMA}]_0/[\text{GMA}]) = k't \quad (4)$$

따라서 GMA의 농도를 측정하여  $\ln([\text{GMA}]_0/[\text{GMA}])$ 값을 반응시간에 대하여 도시하면 직선의 기울기로부터 반응속도 상수  $k'$ 를 구할 수 있다.

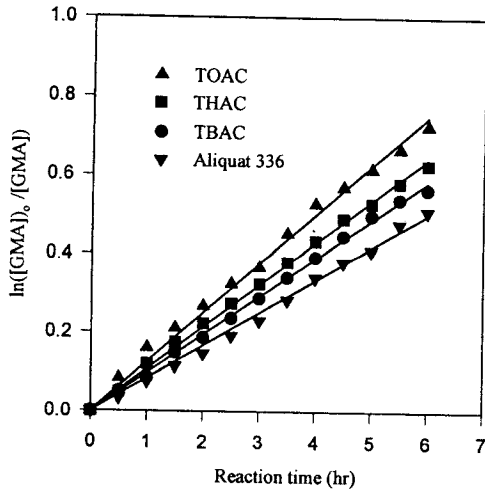


Fig. 3. Effects of cations of quaternary ammonium salts on the  $\ln([GMA]_t/[GMA]_0)$ .

Table 1. Pseudo-first Order Rate Constant( $k'$ ) with Various Catalysts

Catalysts	Rate Constant(1/hr)
TOAC	0.125
THAC	0.107
TBAC	0.097
Aliquat 336	0.083

Reaction Condition : 30mmol of GMA, 1mmol of catalyst, 50mL of toluene,  $T=80^\circ\text{C}$

GMA와  $\text{CO}_2$ 의 부가반응에 대해서 4급 암모늄염 촉매의 양이온의 골격구조가 촉매활성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 toluene 50mL에 30mmol의 GMA를 용해시킨 후 TBAC, THAC, TOAC, Aliquat 336의 4종류 촉매를 각각 1mmol씩 사용하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 식(4)의 직선관계가 잘 만족되고 있음을 알 수 있고 기울기로부터 계산한 속도상수  $k'$ 를 Table 1에 나타내었다. 같은 알킬기가 4개 붙어있는 4급 암모늄염끼리 비교하면 알킬기의 크기가 증가할수록 반응속도 상수가  $\text{Bu}_4\text{N}^+ < \text{Hex}_4\text{N}^+ < \text{Oct}_4\text{N}^+$ 의 순으로 증가함을 알 수 있다.

4급 암모늄염의 양이온의 골격구조가 큰 촉매는 양이온과 음이온의 거리가 멀기 때문에 음이온을 활성화하는 능력이 좋기 때문인 것으로 판단된다. 예를 들면  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 와  $\text{Br}^-$ 의 간격은  $6.28\text{\AA}$ 으로  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Br}^-$ 의 간격인  $2.85\text{\AA}$ 보다 약간 크지만 음이온의 활

Table 2. Effect of Counter Anion on the Pseudo-first Order Rate Constant( $k'$ ) with Various Catalysts

Catalysts	Rate Constant(1/hr)
TBAI	0.155
TBAB	0.123
TBAC	0.097

Reaction Condition : 30mmol of GMA, 1mmol of catalyst, 50mL of toluene,  $T=80^\circ\text{C}$

성화 정도는 크게 차이가 있어서 반응속도가 수천 내지 수만 배 정도까지 증가될 수 있다고 보고되어 있다[9].

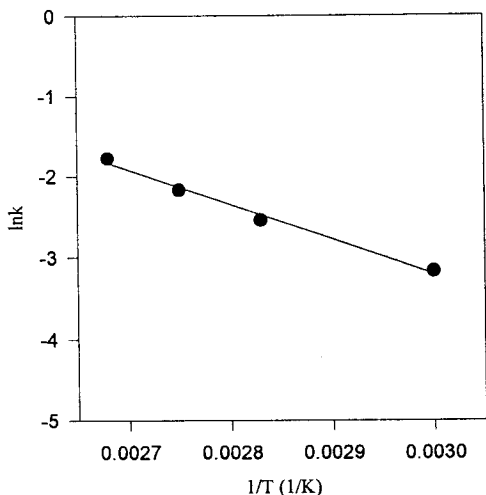
### 3.3. 4급 암모늄염 짝음이온의 영향

4급염( $\text{Q}^+\text{X}^-$ ) 촉매의 짝음이온이 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 앞에서와 같은 실험조건에서 tetrabutylammonium 염의 음이온( $\text{X}^-$ )을  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ 로 변화시켜 실험을 수행하여 반응속도 상수 값을 Table 2에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 의 순서로 반응속도 상수가 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 순서는 phenyl glycidyl ether를 비양성자성 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 사용하여  $\text{CO}_2$ 와 반응시킨 본 연구자들의 이전의 연구결과[10]와 반대되는 현상이다.  $\text{Cl}^-$ 는  $\text{I}^-$ 보다 이온의 크기가 작고 높은 전하밀도를 가지고 있는 hard base이며,  $\text{I}^-$ 는 반대로 soft base라고 할 수 있다. 용매와 음이온의 용매화 효과에 의한 음이온의 친핵성의 정도는 그 용매의 종류에 따라 크게 달라진다고 보고되어 있다. 비양성자성 용매인 soft 용매는 soft 음이온과 크게 용매화하고 비극성 용매인 hard 용매는 hard 음이온과 용매화가 크게 나타난다고 볼 수 있다. 그러므로 본 연구에서와 같이 hard 용매인 toluene에서는 hard 음이온인  $\text{Cl}^-$ 가 더 크게 용매화가 일어나므로 반응물과 접촉이 어렵게 되고 용매와 음이온간의 상호작용에 의해 친핵성이 감소될 수 있다. 따라서 이전의 연구결과에서와 같이 NMP, DMF와 같은 비양성자성 용매에서 실험을 수행하였을 경우 그 친핵성이  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 로 나타났으나 본 연구에서와 같이 toluene과 같은 비극성 용매화에서는 친핵성이  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 로 나타난 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 하여 에폭사이드와 이산화탄소의 부가반응에 관한 메카니즘에 의하면[11] 음이온이 에폭사

**Table 3.** Pseudo-first Order Rate Constant( $k'$ ) at 60, 80, 90 and 100°C

Temp. (°C)	Rate Constant (1/hr)
60	0.0422
80	0.0787
90	0.1143
100	0.1692

Reaction condition : 30mmol of GMA, 1mmol of Aliquat 336 catalyst, 50mL of toluene



**Fig. 4.** Arrhenius plot.

이드에 친핵성 공격을 하는 것이 율속단계로 알려져 있으므로 결합력이 약한 I<sup>-</sup> 음이온이 Cl<sup>-</sup> 음이온보다 친핵성 공격하기가 용이하므로 높은 수율을 나타내었다고 판단된다.

**3.4. 반응온도의 영향**

반응온도의 영향을 고찰하기 위하여 가격이 저렴하고 본 반응에서 비교적 촉매활성이 좋았으며 공업적으로도 쉽게 구할 수 있어서 널리 사용되는 Aliquat 336을 촉매로 선정하고 용매를 toluene으로 하여 반응온도를 60, 80, 90, 100°C로 변화시켜 실험하였다. 각각의 온도에 있어서 ln([GMA]<sub>0</sub>/[GMA])와 시간과의 직선관계 기울기로 부터 계산한 반응속도 상수는 Table 3에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 유사 1차반응의 속도상수가 증가함을 알 수 있다. 한편 이 값에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 4에 나타

**Table 4.** Pseudo-first Order Rate Constant( $k'$ ) and the Conversion of GMA with Cation-Exchangeable Catalyst System

Catalysts(mmol)	$k'$ (1/hr)	Conversion(%)*
NaI(1)	0	0
KI(1)	0	0
PEG-2000(1)	0	0
18-crown-6(1)	0	0
NaI(1)+PEG-2000(0.1)	0	0
NaI(1)+18-crown-6(0.2)	0.105	50.7

Reaction Condition : T=80°C, 30mmol of GMA, rpm=250, 50mL of Toluene, \*Conversion at t=6hr

내었으며 이로부터 구한 활성화에너지는 8.48kcal/mol이었다.

**3.5. 알칼리 금속염 촉매와 양이온 치환 상이동 촉매**

본 연구에서는 이전부터 5원환 카보네이트 합성반응에 촉매로 사용되고 있는 NaI와 KI를 금속염 촉매로 선택하여 앞에서의 실험조건에서 실험을 수행하였다. 그리고 18-crown-6와 PEG를 단독으로 사용하거나 NaI와 혼합하여 촉매로 사용한 실험결과도 함께 수행하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. GMA 30mmol에 대하여 NaI, KI, PEG, 18-crown-6를 각각 1mmol 씩 단독으로 사용한 경우 6시간 반응후에도 반응활성을 나타내지 않았다. 이것은 이 촉매들이 비극성용매인 toluene에 대한 용해도가 낮기 때문으로 판단된다. 또한 NaI 1mmol에 PEG-2000을 0.1mmol 혼합한 촉매를 사용한 경우에도 반응활성을 나타내지 않았다.

한편 NaI 1mmol에 0.2mmol의 18-crown-6를 혼합한 경우에는 DOMA 수율이 반응 시작 6시간 이후에는 50.7%로 크게 증가하는 결과를 나타내었다. Crown ether를 함께 촉매로 사용한 경우에 나타나는 수율의 향상은 crown ether가 Na<sup>+</sup> 양이온과 착염을 형성하여 에폭사이드 고리를 친핵 공격하는 음이온인 I<sup>-</sup>의 활동을 원활하게 해주기 때문이라 판단된다. Rokicki 등[4]도 이산화탄소와 ephichlorohydrin의 부가반응에 의하여 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one을 합성하는 반응에서 NaI에 18-crown-6를 첨가함으로써 수율이 증가함을 관찰하였다. 이들은 NaI에 첨가한 crown ether가 조촉매 작용을 하여 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one의 수율을 증가

**Table 5.** Effect of Various Solvents on the Conversion of GMA

Solvent	Conversion(%)	Product
Toluene	44	M
Diglyme	35.7	M
DMF	96	P
THF	23.3	M
Cyclohexane	21.6	M

Reaction Condition : T=80°C, Catalyst=1mmol of TBAC, Reaction time=6hr, M=Monomer, P=Polymer

시킨다고 보고하였다.

### 3.6. 용매의 영향

GMA와 이산화탄소와의 반응에 의해 5원환 카보네이트인 DOMA를 합성하는 반응에 대한 용매의 영향을 고찰하기 위해서 지금까지 사용한 toluene 외에 극성이 높은 비양성자성 용매인 DMF, 극성이 낮은 THF와 diglyme, 무극성 용매인 cyclohexane 등 여러 가지 용매에 대한 실험 결과를 Table 5에 나타내었다. 본 실험의 촉매로는 TBAC를 사용하였다. 여기서 관찰되는 특이한 현상으로는 비극성용매인 toluene과 cyclohexane, 극성이 낮은 diglyme과 THF에서는 생성물이 5원환 카보네이트인 DOMA 단량체였는데 비하여 극성이 높은 DMF에서는 DOMA의 고분자를 생성물로 얻을 수 있었다. 이때 생성된 고분자를 FT-IR 분석한 결과 5원환 카보네이트기가 pendant group으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

GMA에 CO<sub>2</sub>가 부가되어 DOMA가 생성된 후 이것이 poly(DOMA)로 되는 과정은 비닐기를 중심으로 음이온 중합이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 음이온 중합은 촉매의 음이온에 의해서 비닐기가 활성화되어 비닐기 말단에 활성부분인 음이온이 형성되고, 그 주위에 양이온이 자유이온 형태나 이온 pair 형태로 존재하게 된다. 그러므로 중합속도는 양이온의 존재 상태나 용매에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[12].

본 연구에서와 같이 무극성이나 극성이 낮은 용매에서는 단량체인 GMA의 활성 음이온으로의 접근이 4급 암모늄 양이온의 골격구조에 의하여 방해받기 때문에 중합이 일어나지 않지만, 극성이 높은 DMF에서는 용매와 4급 암모늄 양이온과의 용매화 효과

에 의하여 활성 음이온으로부터 4급 암모늄 양이온을 분리시켜 단량체인 GMA가 비닐기의 활성 음이온을 용이하게 공격할 수 있어 poly(DOMA)가 생성된 것으로 판단된다.

Kihara 등[6]의 연구에서는 pendant epoxide group을 갖는 poly(DOMA)를 일차로 합성한 다음에 CO<sub>2</sub>를 부가반응시켜 poly(DOMA)를 얻었다고 보고되고 있다. 따라서 본 연구는 GMA로부터 직접 poly(DOMA)를 얻을 수 있어 공정이 단순화되는 장점을 갖고 있다. 한편 생성된 고분자의 물성에 미치는 촉매의 종류, 용매, 반응시간, 반응온도 등에 대한 상세한 고찰은 추후 계속적인 연구가 수행될 예정이다.

### 3.7. 고압 회분반응기에서의 반응 속도론적 고찰

고압반응기 내에서는 회분식으로 반응이 진행되므로 본 반응이 양론적으로 진행되고, GMA와 이산화탄소에 대해 각각 1차반응이라고 가정한다면, 반응속도식은 식(5)로 나타낼 수 있다.

$$-r_{CO_2} = -\frac{d[CO_2]}{dt} = k[CO_2][GMA] \quad (5)$$

여기서  $[GMA] = \{[GMA]_0 - [CO_2]_0 + [CO_2]\}$ 로 나타낼 수 있으므로 식(5)에 대입하여 정리하면 식(6)이 된다.

$$\frac{d[CO_2]}{[CO_2]\{[CO_2] + [GMA]_0 - [CO_2]_0\}} = kdt \quad (6)$$

식(6)을 변수분리하면 식(7)이 되고, 이것을 적분하여 식(8)을 얻을 수 있다.

$$\left\{ \frac{1}{[CO_2]} - \frac{1}{[CO_2] + [GMA]_0 - [CO_2]_0} \right\} d[CO_2] = k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\} dt \quad (7)$$

$$\ln\left\{ \frac{[CO_2]}{[GMA]} \right\} = k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\} t + \ln\left\{ \frac{[CO_2]_0}{[GMA]_0} \right\} \quad (8)$$

Henry의 법칙에 의해 용매에 용해되어 있는 CO<sub>2</sub>의 농도는 식(9)에서와 같이 나타낼 수 있고, 여기서 H'는 비례상수, 즉 Henry 상수이다.

$$[CO_2] = H'P \quad (9)$$

식(9)와  $[CO_2]_0 = H'P_0$ 의 관계를 식(8)에 대입하면 식(10)을 얻을 수 있다.

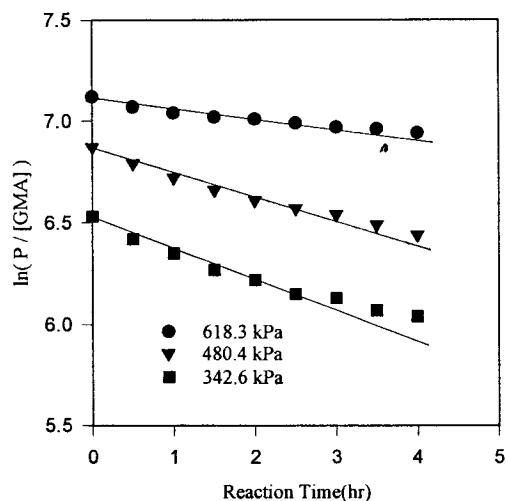


Fig. 5. Linear plot of  $\ln(P/[GMA])$  vs. time.

$$\ln\{P/[GMA]\} = k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\}t + \ln\{P_0/[GMA]_0\} \quad (10)$$

축매로 Aliquat 336mmol과 GMA 60mmol을 용매인 diglyme 120mL에 용해시킨 후, 이산화탄소의 초기압력을 각각 618.3, 480.4, 342.6kPa로 고정하고 실험을 수행하여 반응후 4시간까지 관찰한 CO<sub>2</sub>의 압력변화로부터 반응한 CO<sub>2</sub>의 몰수와 화학양론으로부터 계산한 GMA의 농도 등을 이용하여 시간에 대하여  $\ln\{P/[GMA]\}$ 를 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. 비교적 직선관계를 잘 만족함을 알 수 있고 Fig. 5의 기울기와 절편에서  $k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\}$ 와  $\ln\{P_0/[GMA]_0\}$ 를 각각 구하고, 여기서 구한 값들을 초기 CO<sub>2</sub> 압력인 P<sub>0</sub>에 대해 정리하여 Table 6에 나타내었다.

한편 Fig. 5에서 구한 기울기인  $k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\}$ 에 Henry의 법칙을 적용하면, 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\} = k\{H'P_0 - [GMA]_0\}$$

$$P_0 = \frac{k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\} + [GMA]_0}{kH'} \quad (11)$$

각각의 CO<sub>2</sub> 초기 압력 P<sub>0</sub>를  $k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\}$ 에 대해 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 직선관계로부터 기울기는  $1/kH'$ , 절편은  $[GMA]_0/H'$ 가 되므로 이로부터 2차 반응속도 상수 k와 Henry 상수 H'를 구할 수 있는데 Henry 상수 H'는  $6.5 \times 10^{-4}$  mol/L · kPa이었고, 기울기와 앞서 구한 Henry 상수로

Table 6. Slope and Intercept on the Plot of  $\ln\{P/[GMA]\}$  vs. Time

P <sub>0</sub> (kPa)	k{[CO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> - [GMA] <sub>0</sub> } (min <sup>-1</sup> )	Intercept
342.6	-0.155	6.53
480.4	-0.130	6.87
618.3	-0.055	7.12

Reaction Condition : T=80°C, Catalyst=6mmol of Aliquat 336, 120mL of diglyme, Reaction time=4hr

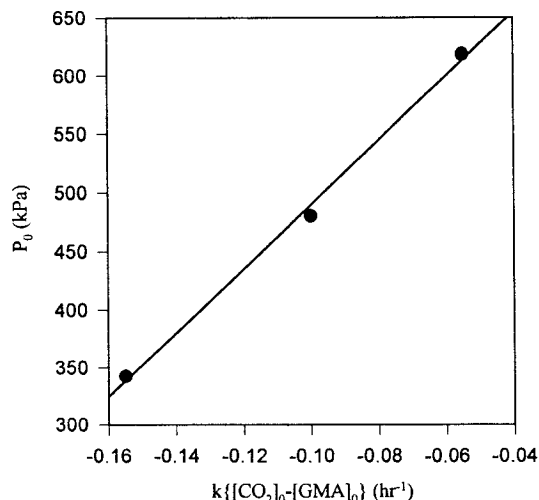


Fig. 6. Linear plot of P<sub>0</sub> vs.  $k\{[CO_2]_0 - [GMA]_0\}$ .

부터 계산한 본 반응의 반응속도 상수 k는 0.56L/mol · hr이었다.

본 연구에서 채택한 이산화탄소의 압력변화 측정 에 의한 Henry 상수 및 반응속도 상수의 결정 방법은 여러 가지 다른 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>의 반응에도 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 aliphatic epoxide group을 갖는 단량체와 CO<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성되는 5원환 카보네이트는 분리가 어려워 반응이 진행되는 동안의 전하율 측정은 대단히 힘든 일이므로 본 연구방법이 시간에 따른 반응의 진행정도를 점검하고 반응속도 상수를 결정하는데 유용하게 사용될 수 있다고 판단된다. 그리고 상기의 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>의 반응은 반응속도를 높이기 위하여 비점이 높은 NMP나 diglyme을 용매로 많이 사용하고 있는데 이들 용매에 대한 Henry 상수에 관한 자료도 잘 제공되어 있지 않은 상황이

므로 이의 예측에도 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

액상 균일 촉매 존재 하에서 GMA와 이산화탄소의 부가반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 4급 암모늄염 촉매가 본 반응에 좋은 활성을 나타내었다. 4급 암모늄염의 알킬기의 골격구조가 클수록 DOMA의 수율이 증가하였다. 4급 암모늄염의 짝음이온의 반응성은  $I^- > Br^- > Cl^-$ 의 순서로 나타났다. NaI와 18-crown-6의 혼합촉매에서는 crown ether가  $Na^+$  이온과 착체를 형성하여 음이온을 활성화시켜서 NaI 단독촉매의 경우보다 DOMA의 수율이 크게 증가하였다.

2) 용매의 영향을 고찰한 실험결과 4급 암모늄염 촉매를 극성이 높은 DMF 용매에서 사용하면 GMA로부터 직접 poly(DOMA)를 합성할 수 있었으나 극성이 낮은 용매에서는 DOMA 단량체만 얻을 수 있었다.

3) 상압하에서 소량의  $CO_2$ 를 계속 흘리면서 반회분식으로 실험을 수행한 결과 반응속도는 GMA 농도에 대해서 유사 1차임을 알 수 있었다. 고압 회분식 반응의 경우에는 반응속도가 GMA 농도와  $CO_2$ 의 농도에 대해 각각 1차임을 알 수 있었다.  $CO_2$ 의 압력측정법에 의한 실험결과  $80^\circ C$ 에서 diglyme에 대한  $CO_2$ 의 Henry 상수  $H'$ 는  $6.5 \times 10^{-4}$  mol/L · kPa로 나타났고, 반응속도 상수  $k$ 는 0.56 L/mol · hr이었다.

#### 감 사

본 연구는 통상산업부의 에너지자원 기술개발 지

원센터에서 연구비를 지원하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. J. Choi and K. W. Lee, *Catalysis*, **11**, 77 (1995).
2. G. Rokicki, J. Pawlicki, and W. Kuran, *Polym. J.*, **17**, 509(1985).
3. G. Rokicki and P. Jezewski, *Polym. J.*, **20**, 409(1988).
4. G. Rokicki, W. Kuran, and B. P. Marcinak, *Monat. Chem.*, **115**, 205(1984).
5. N. Kihara and T. Endo, *Makromol. Chem.*, **193**, 1481(1992).
6. N. Kihara and T. Endo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937(1994).
7. H. E. Katz, *Makromolecules*, **20**, 2026(1987).
8. T. Nishikubo, A. Kameyama, and M. Sasano, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 301(1994).
9. C. M. Starks, C. L. Liotta, and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, N. Y.(1994)
10. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang, S. H. Park, and J. K. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 26(1996).
11. N. Kihara, N. Hara, and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **58**, 6198(1993).
12. D. N. Bhattacharyya, J. Smid, and M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 612(1965).