

이산화탄소로부터 Poly(alkylene carbonate)의 합성

이 윤 배 · 최 정 현

순천향대학교 공과대학 화학공학부
(1996년 7월 16일 접수, 1996년 8월 27일 채택)

Synthesis of Poly(alkylene carbonate) from Carbon Dioxide

Yoon-Bae Lee and Jeong-Hyun Choi

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 336-745, Korea

(Received July 16, 1996, Accepted August 27, 1996)

요 약 : 온실효과에 주요한 기여를 하는 이산화탄소를 줄이기 위하여 새로운 형태의 고분자인 폴리(알킬렌 카보네이트)가 합성되어졌다. 이산화탄소와 여러 가지 에폭시드로부터 칼복시산의 아연염을 촉매로 하여 교대 공중합체가 만들어졌다. 중합체의 수 평균 분자량은 50,000 정도이면 중합 분산도는 5~10 정도로 비교적 넓은 분포를 갖는다. 이 중합체는 비결정성이고, 투명한 물질로써 열분해가 쉽게 일어난다. 높은 온도와 불활성 분위기 하에서도 완벽한 분해가 일어나 탄소 잔류물을 남기지 않는 것으로 알려졌다. 간단한 에폭시드와의 공중합체의 물리적인 성질을 개선하기 위하여 입체 장애가 큰 에폭시드와의 삼원 공중합체도 만들 수 있다. 이러한 분해성을 이용하여 세라믹, 금속, 전자 산업용 바인더나 lost-foam casting에 활용이 검토되었다. 또한 포장용 필름이나 가소제로의 활용도 연구될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: In order to reduce carbon dioxide, one of the major greenhouse gases, a new type of copolymer, poly(alkylene carbonate) has been synthesized. The alternating copolymers have been obtained from carbon dioxide and various epoxides with zinc carboxylate as a catalyst. The number-average molecular weight of the polymer is about 50,000 and polydispersity is rather broad(5~10). The polymers are amorphous, and glass-clear materials that exhibit unusually facile and clean thermal decomposition behavior. Complete decomposition with no carbon residue is observed at elevated temperature even in an inert atmosphere. Terpolymers with bulkier epoxides improve the physical properties of the copolymer with simple epoxides. The decomposition properties of the polymer provide versatile applications such as ceramic, metal, and electronic binders and lost-foam casting. Further application of the polymer for the barrier film or the plasticizer will be investigated.

1. 서 론

최근 지구 곳곳에서는 갑작스런 폭한, 몇 십년만의 폭설, 엄청난 양의 홍수 등이 일어나고 있다. 이러한 지구의 기상이변의 원인을 완벽하게 설명하기는 어렵지만 지구 온실효과 때문에 생기는 온난화에 기인한다고 보고되고 있다. 온실효과란 태양에서 오는 복사

열이 우주로 방출되지 않고 지구 주위에 있는 여러 가지 기체(온실가스; Greenhouse gas)때문에 다시 지구 쪽으로 반사되어 지구의 온도를 온실과 같이 따뜻하게 하여 주는 효과이다. 이에 기여하는 온실가스로는 이산화탄소, 메탄가스, 염화불화탄소(CFC), 산화질소 등이 있으며 이 중에서 이산화탄소가 가장 많이 기여하고 있는 것으로 알려지고 있다. 최근 10여

년간 이러한 문제의 심각성이 여러 학자들에 의하여 제기되었고 몇 차례 국제환경회의를 통하여 그 대책이 논의되었다. 최근에는 1992년 리우회의에서 이산화탄소를 포함한 온실가스의 발생을 1990년 수준으로 동결할 것을 결의한 이래 이러한 가능성은 점점 높아지고 있다. 더구나 앞으로 우루과이라운드 협상 다음으로 환경을 다루는 그린라운드가 될 것이며 이때 이산화탄소의 규제는 주요한 의제 가운데 하나로 채택될 것이 확실시된다. 이렇게 될 경우 우리나라와 같은 지속적인 성장을 하고 있는 나라들은 생산활동에 심각한 타격이 예상된다. 생산활동이 포화되어 있는 선진국들은 이미 에너지 합리화 정책 등을 통하여 이산화탄소의 발생량을 동결 또는 축소하여도 큰 지장이 없으나 계속적인 성장이 필요한 우리나라의 경우 이산화탄소 배출규제는 에너지 사용제한을 초래하게 될 것이고 이는 필연적으로 생산활동의 위축으로 연결될 것이다. 그러므로 이산화탄소의 배출을 억제할 수 있는 새로운 방안과 이를 제거 또는 응용하는 새로운 기술을 개발하는 일은 무엇보다도 시급하다고 생각된다.

모든 동식물체를 연소시키면 이산화탄소와 물이 생긴다. 석탄 석유와 같은 화석연료가 타는 것도 그렇고 짚이나 나무를 태워도 그러하다. 또한 동식물이 생명을 유지하기 위하여 숨을 쉬면 생명체내에서 일종의 연소반응(대사 작용)이 일어나 이산화탄소와 물을 배출하게 된다. 그러나 자연의 조화는 이러한 이산화탄소를 무한정 증가하지 않게 조절하고 있다. 그것은 식물체가 태양에너지의 도움으로 이산화탄소와 물로부터 소위 광합성과정을 통하여 녹말과 산소를 공급할 수 있기 때문이다. 이러한 식물체의 역할로 인하여 전지구에 존재하고 있는 생명체가 만들어내는 이산화탄소는 더 이상 증가하지 않고 균형을 이루어 왔었다. 그러나 산업혁명 이래 폭발적인 인구의 증가와 날로 증가하는 화석연료의 사용으로 인한 이산화탄소의 급격한 증가와 도시와 산업의 개발을 위한 산림이나 열대우림의 훼손 등은 지구의 이산화탄소의 자정능력을 깨어지게 하였다. 이로 인하여 지구 대기상의 이산화탄소는 매년 증가하여 지구 온난화를 촉진시키고 있으며 현재와 같은 속도로 진행된다면 2100년에는 지구의 평균온도가 3.3도 정도가 오를 것으로 예측된다[1]. 이러한 온난화가 지속적으로 진행된다면 해수면의 상승으로 인한 침수와 기상 이변으로 인한 사막화 등을 초래하게 되어 지구는 점차 황

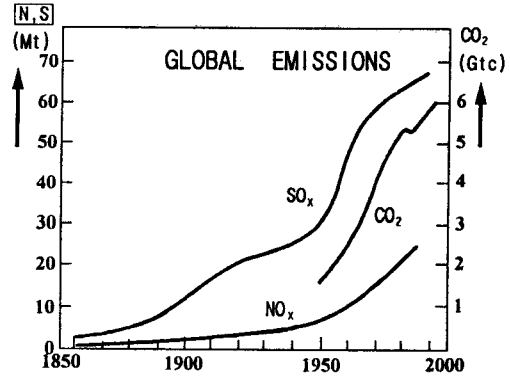


Fig. 1. The Change of CO₂ weight with respect to years.

폐해질 것이다. 그러므로 지구의 자정능력을 회복하기 위하여 과잉으로 발생하는 이산화탄소를 어떻게 해서라도 감소시켜야 할 것이다.

2. 이산화탄소의 제거 방안

이러한 날로 증가 일로에 있는 이산화탄소의 발생을 억제하기 위한 다양한 노력이 기울여지고 있다. 사회경제적 입장에서는 에너지 소비패턴의 변화, 에너지 소비의 절약, 폐에너지 자원의 절약 등이 그것이다. 또한 유럽의 일부 국가에서는 탄소세를 부과하여 에너지 소비를 줄이려 하고 있다. 이러한 일련의 노력들은 곧 세계적으로 확산될 전망이다. 이와 관련된 여러 가지 단행본이 출판되었다[2-6]. 이 중 기술적인 측면에서 검토하여 본다면 크게 세 가지 방안으로 나누어 볼 수 있다[7].

첫째는 가능한 이산화탄소량을 최소화하는 방안이다. 이미 앞서 언급한 바와 같이 진행되고 있는 것이 많다. 이 부분의 노력은 자원의 절약과 재활용이라는 큰 명제와 맞물려 앞으로 더욱 강조될 것으로 예상된다. 고효율의 전력생산 시스템의 개발, 에너지의 보존 및 재활용, 열병합 발전 등이 이의 구체적인 방안이라고 하겠다.

둘째는 일체 이산화탄소 방출이 없는 기술의 활용 방안이다. 안전이나 경제적인 문제가 논란이 되고 있기는 하지만 핵에너지, 태양열, 조력 발전, 풍력 발전, 지열의 활용 등이 이에 해당한다. 이들은 일체의 이산화탄소를 배출하지 않으므로 이 문제의 해결을 위해서는 가장 바람직한 방법이기도 하나 핵에너지를

배놓기는 장기적으로 연구하고 보완해야 할 방안이다.

셋째는 이산화탄소의 조절 및 화학적 변환방안이다. 공장이나 발전소 굴뚝에서 발생하는 대량의 배출 가스를 포집하여 물리적으로 변환시켜 땅 속이나 바다 속에 버리는 방안이나 이를 화학공업의 원료로 활용하는 방안이다. 화학공학적인 관점에서는 이 분야의 연구와 활용방안도 심도있게 연구되고 있다.

현재 이산화탄소의 화학공업적인 이용을 보면 Table 1과 같다[8-10]. 물리적 성질을 이용하여 냉매, 탄산 음료의 제조, 석유의 2차 회수 등에 주로 사용되고 있으며 그중 약 10% 정도가 화학약품 제조에 사용되고 있다. 무기화학 공업에서는 여러 가지 탄산염이 이산화탄소로부터 만들어진다(K₂CO₃, Na₂CO₃, BaCO₃). 유기화학 공업에는 암모니아와 반응하여 요소 제조에 상당량의 이산화탄소가 사용되고 있으며 메탄올 제조공정(CO+2H₂ → CH₃OH)에 약 5% 정도의 이산화탄소가 사용되고 있다. 또한 유명한 Kolbe-Schmidt 반응을 이용한 살리실산의 제조를 통한 아스피린의 생산에 아주 적은 양이 사용되고 있을 뿐이다.

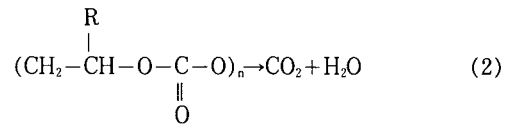
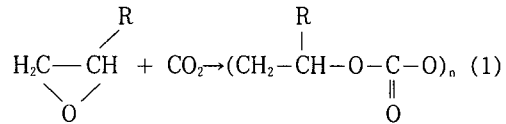
새로운 가능성을 보이고 있는 부분은 이산화탄소를 탄화수소를 이용한 환원을 통하여 합성가스를 만드는 방법과 이산화탄소로부터 직접 메탄올을 제조하는 방법(CO₂+3H₂ → CH₃OH+H₂O), 그리고 간단한 고리 화합물과 공중합체를 만드는 방안이다. 이중 특히 에폭시드나 aziridine과 이산화탄소를 이용하여 만들 수 있는 poly(alkylene carbonate)(PAC)나 polyurethane 등이 오래 전부터 연구되었었다. 본고에서는 이중 PAC에 대하여 자세하게 검토하여 보고자 한다.

Table 1. Industrial Use of Carbon Dioxide

분 류	이용 분야 또는 제품
물리적 성질	냉매, 청량음료, 석유 회수
무기화학적 성질	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , BaCO ₃
유기화학적 성질	Urea Ethylene carbonate Propylene carbonate 메탄올(CO+2H ₂ →CH ₃ OH)에 소량 첨가
새로운 가능성	poly(alkylene carbonate) 메탄올(CO ₂ +3H ₂ →CH ₃ OH+H ₂ O) CO ₂ +CH ₄ →2CO+2H ₂

3. 이산화탄소를 이용한 poly(alkylene carbonate)의 합성

이산화탄소와 에폭시드를 이용하여 식 (1)과 같이 공중합체인 PAC을 만들 수 있다. 이 PAC은 기존의 bis-phenol-A로 만든 방향족 카보네이트와는 성질이 많이 다르다. 방향족 카보네이트는 열적 성질이 우수하여 엔지니어링 플라스틱으로 널리 알려져 있는데 반하여 PAC은 비교적 낮은 온도에서 분해되는 등 열적 성질이 취약하여 여러 가지 에폭시드로부터 다양한 PAC가 만들어졌으나 실용적인 연구에 이르지 못하고 있었다. 그러나 최근 이러한 취약한 열적 성질을 장점으로 활용하여 쉽게 분해되는 새로운 소재를 개발하려는 연구가 진행되고 있다. 이 PAC는 공기 중에서 비교적 낮은 온도에서 완벽하게 분해되어 식 (2)와 같이 탄소 잔류물을 남기지 않는다는 장점을 가지고 있어 이의 활용이 연구되고 있다.



이산화탄소와 에폭시드와 공중합체에 관한 연구는 일본에서 1968년 이노우에에 의하여 시작되었다[11, 12]. 이후 일본에서는 꾸준한 연구가 계속되고 있으며 또한 많은 보문이 제출되었다[13, 14]. 특히 촉매에 대한 연구나 입체 특이성을 가진 에폭시드를 이용한 중합체 합성에 괄목할 만한 성과를 보였다. 최근에는 포르피린계 알루미늄을 이용한 living polymer 또는 이를 이용한 block copolymer의 연구에 주력하고 있다.

이의 상업적인 연구는 미국에서 처음에는 Shell Co.[15]와 일본 카바이드가 주도하였으나 80년대 이후 Air Product & Chemical Co.[16, 17]가 이들의 특허를 인수하여 연구를 주도하였다. 80년대 중반 이산화탄소를 생산하고 있는 Air product & Chemical Co.와 에폭시드를 생산하는 ARCO Chemical Co.가 공동연구를 진행하게 되었다[18, 19]. 이후

Table 2. Typical Properties of PAC

Properties	PEC	PPC
M_n	50,000	50,000
Density(g/cm ³)	1.42	1.26
Tensile Strength(psi, @23°C)	500~1500	5000-6000
Elongation(%)	1100~2000	9-160
Tensile Modulus(10 ³ psi)	—	300
Melt Flow Index (g/10min @150°C, 160g)	1.4	0.9
Hardness	—	79(shore D)
Impact, unfilled(ft.lb/in)	0.4~0.6	0.4
H ₂ O Absorption @23°C, (%)	0.4~0.6	0.4
Refractive Index	1.470	1.463
Dielectric Constant(10 ³ Hz)	4.32	3.0
Loss Tangent(10 ³ Hz)	0.031	0.007
Decomposition Temp.(°C)	220	250
Glass Transition Temp.(°C)	10	40
Heat of Combustion(btu/lb)	6000	8000
O ² Permeability	3~5	15-35

일본에서 Mitsui가 이 연구에 가담함으로써 80년대 말까지 괄목할 만한 연구의 진전을 이룩하였다. 이때 주로 개발하려던 것은 ceramic binder(Air product & Chemical Co.)나 Lost-foam casting에 사용할 Foam(ARCO Chemical Co.)이었다. 그러나 여러 가지 여건의 변화로 아직 상업화에는 이르지 못하고 있다. 이에 앞서 몇 가지 언급한 바와 같은 기초적인 연구가 필요하리라고 생각된다.

국내에서는 본 연구실에서 약 수년 전부터 이 연구에 진력하여 상당한 성과를 이룩하여 몇 가지 새로운 에폭시드의 공중합체, 삼원 공중합체를 합성, 그 물성을 비교연구한 바 있다[20-22]. 그러나 이 중합체의 합성이 고압반응기를 이용하여야 하는 어려움이 있어 아직 국내의 다른 연구팀으로부터는 보고된 바가 없다.

3.1 Poly(alkylene carbonate)

잘 조절된 반응조건(90°C, 400 psi, 10시간) 하에서 이산화탄소와 에폭시드가 거의 완벽한 교대 공중합체를 비교적 높은 수율로 형성한다. 수 평균 분자량은 50,000 정도이며 중합 분산도는 5-10 정도이다. PAC은 비결정성이고, 투명한 물질로써 열분해가 쉽게 일어난다. 높은 온도와 불활성 분위기 하에서도 완벽한 분해가 일어나 탄소 잔류물을 남기지 않는 것

Table 3. Mechanical Properties of CHO/1BO/CO₂ and CHO/PO/CO₂ Terpolymer

Properties	CHO/1BO	CHO/PO
Flex Modulus, psi	489,000	511,000
Flex Strength, psi	14,200	14,700
Strain @ Break, %	3.8	5.0
Relative Tensile Modulus, psi	295,000	285,000
Tensile Strength @ Yield, psi	7,580	8,230
Elongation @ Yield, %	3.3	3.1
Ultimate Tensile Strength, psi	7580	
Elongation @ Break, %	6.4	10.2
Izod Impact, in-lb	0.38	0.35
Gardener Impact, in-lb	2-5	1.48
Dynatup Impact, in-lb	10	10-30
DTUL, °F, 66 psi	167	190
264 psi	154	174

으로 알려졌다. 대표적인 두 가지 공중합체 및 삼원 공중합체의 물리적 성질이 Table 2[18] 및 Table 3 [22]에서 보여지고 있다.

이노우에의 연구이래 다양한 에폭시드를 이용한 PAC가 합성되었다. 비교적 간단한 에폭시드 외에도 입체 규칙성을 가진 에폭시드를 이용하여 입체 특이성을 가진 PAC도 합성하여 광학활성에 관한 연구도 보고되었다[23-28]. 물리적인 성질의 변화를 추구하기 위하여 에폭시드에 몇 가지 치환체를 가진 PAC의 합성도 시도되었다[29, 30]. 또한 에폭시드 이외에도 옥시탄을 이용한 PAC도 합성되었다[31]. 그러나 이미 상업화되어 생산되고 있는 5각형 고리의 ethylene carbonate[33-38]를 이용한 개환 중합을 통한 poly(ethylene carbonate)의 합성 예는 아직 보고된 바가 없다. 실제 중합반응 공정에서 5각형 고리 카보네이트가 부산물로 같이 생성되는 것을 생각한다면 흥미있는 사실이다. 만일 이와 같은 중합이 가능하다면 이미 상업화되어 있는 ethylene carbonate나 propylene carbonate를 이용하여 비교적 쉽게 중합에 이를 것으로 기대되기 때문이다. 현재까지 알려진 PAC를 만들 수 있는 에폭시드는 Table 4에 나열되어 있다[39].

여러 개의 가지가 달린 에폭시드로 만든 PAC의 유리전이온도를 Table 5에 표시하였다[40]. 이중 몇

Table 4. Epoxides which Copolymerize with Carbon Dioxide

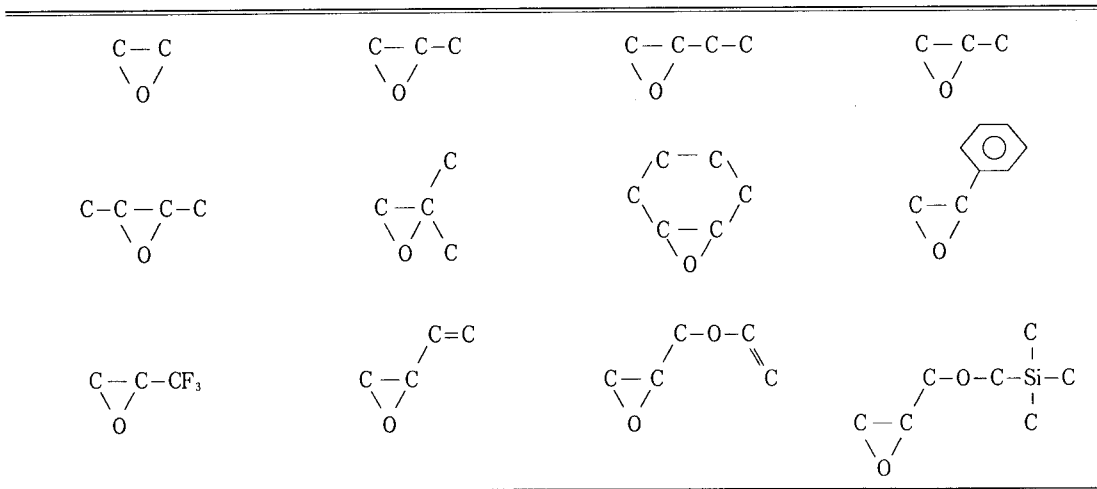


Table 5. Glass Transition Temperatures of Various Poly(alkylene carbonate)

Epoxide	T _g (°C)
Ethylene oxide	25
Propylene oxide	40
1-Butene oxide	16
Cyclopentene oxide	90(?)
Cyclohexene oxide	125
Dicyclopentadiene oxide	180(?)

(?); Expected T_g

가지는 알려져 있는 것이며 일부는 본 연구실의 결과로 얻어진 것이거나 또는 예측되어지는 것이다. 유리전이온도의 물성에 대한 영향을 고려할 때 이 표는 앞으로의 연구 방향에 시사하는 바가 크다. 긴 사슬을 가진 경우 유리전이온도가 낮아질 것으로 예상된다. 그리하여 아주 낮은 유리전이온도를 가진 중합체를 만들 수 있다면 이것을 탄성체(Thermoplastic elastomer)로 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 이 경우 고분자량(50,000~100,000)의 공중합체 자체를 이용할 수도 있으나 저분자량(1,000~5,000)의 공중합체 polyol을 [41, 42] 만들어 urethane의 제조도 가능하리라고 기대된다. 또한 cyclohexene oxide의 경우 유리전이온도가 125°C나 되어 플라스틱으로 사용 가능성이 높다. 또한 이보다 더 입체장애가 큰 경우 유리전이온도는 150°C 이상이 될 수 있어 이는 엔지니어링 플라스틱으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 비교적 간단한 예

폭시드나 긴 사슬을 가진 에폭시드의 경우 유리전이온도가 너무 낮아 가공성에 문제가 있다고 알려졌다. 이를 해결하기 위하여 비교적 입체장애가 큰 cyclohexene oxide와 같은 에폭시드와 삼원 공중합체를 만들면 낮은 유리전이온도를 높일 수 있다. 특히 이 경우에폭시드의 조성과 유리전이온도 사이에 다음과 같은 Fox식[43]에 따라 아주 일정한 관계를 보여주고 있어 이를 이용하여 원하는 물성을 가진 PAC을 합성할 수 있다[22].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{F_1}{T_{g1}} + \frac{F_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

여기에서 T_g: copolymer T_g(K)

T_{g1}, T_{g2}; 각성분으로 이루어진 homopolymer의 T_g

F₁, F₂; 무게 분율

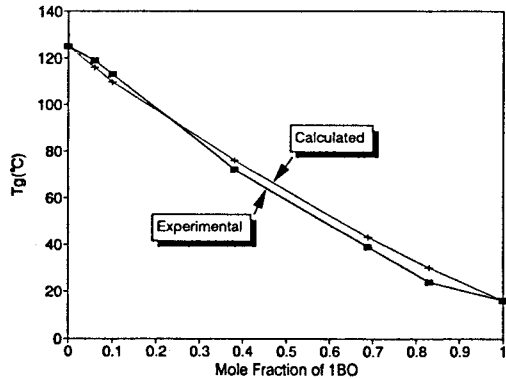


Fig. 2. Glass Transition Temperature of CHO/1BO/CO₂ Terpolymer.

비교적 간단한 에폭시드는 공중합 반응이 잘 일어나나 입체적으로 장애가 큰 경우 반응이 잘 안되는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구자의 연구에 의하면 다음과 같은 반응성의 경향을 관찰하였다[20, 22, 32].

Propylene oxide < 1-Butene oxide < Cyclohexene oxide

그러므로 입체 장애가 큰 경우 반응이 더딘 이유는 입체장애 효과나 전기유발 효과와 같은 반응 메커니즘 상에 나타나는 장애보다는 반응기 내의 여러 가지 조건(수분, 촉매입자 크기)을 적절하게 조절하지 못한데 기인하는 것으로 생각된다. 그러므로 적절한 촉매와

아주 잘 확립된 반응조건하에서는 입체장애가 큰 경우도 공중합체를 잘 만들 수 있을 것으로 기대된다.

3.2 촉매와 반응

지금까지 촉매는 주로 유기 아연 화합물과 물과 같은 활성수소를 가진 화합물을 같은 양을 넣은 계가 주로 사용된 이래 여러 가지 촉매 계가 보고되었다 (Table 6)[44-49]. 활성수소를 가진 화합물로는 물 이외에 1급 아민류, 하이드록시 페놀류, 방향족 카르복시산 등이 이용되었다. 아연 이외에 알루미늄, 코발트, 니켈, 크롬의 아세트산염도 좋은 수율을 보인다고 보

Table 6. Catalyst System for the Polymerization of Carbon Dioxide[9]

촉매계	PO(g)	온도(°C)	시간(h)	공중합체 수량(g)	fco ₂ ^a	(η) ^b (dl/g)	분자량 (×10 ³)
ZnEt ₂ -H ₂ O (1:1)	17.3	r.t.	70	4.74	50	1.53	
ZnEt ₂ -H ₂ O-CO ₂ (aged)	3.1	30	48	0.73	50	1.27	
ZnEt ₂ -α-phenethylamine (1:1)	26.2	40	68	6.01	50	1.14	
ZnEt ₂ -resorcinol (1:1)	17.3	35	48	8.24	50	0.61	47
ZnEt ₂ -m-C ₆ H ₄ (OH)(COOH) (1:1)	12.5	35	44	15.76	50	1.21	111
ZnEt ₂ -isophthalic acid (1:1)	12.5	35	44	15.33	50	0.75	62
ZnEt ₂ -pyrogallol (2:1)	5.8	35	44	4.80	50	1.90	
ZnEt ₂ -poly(p-hydroxystyrene) (1:1)	17.3	50	15	1.93	50	1.05	93
ZnEt ₂ -Al ₂ O ₃	4.3	60	15	0.83			37
ZnEt ₂ -MgO	4.3	60	15	1.53			79
ZnEt ₂ -Zn(OH) ₂ (1:3)-CO ₂ (aged)	8.5	40	44	4.60	48		63
Zn(OAc) ₂	2.6	80	43	0.23	50		20
Zn(OH) ₂ -HOOC(CH ₂) ₃ COOH	2.6	60	40	4.45	50		12
ZnCO ₃	32.2	70	66	0.20	50	0.41	
AlEt ₃ -PPh ₃	11.6 ^c	r.t.	90	7.00	22		
TPPAICl-Et ₃ NBr	5.8	r.t.	300~	10.20	50		4.5
Al(i-Bu) ₃ -Y(P ₂ O ₄) ₃ ^d -glycerine	3.3 ^e	60	16	1.67	23~25	3.82	469
AlEt ₃ -pyrogallol (1:1)	5.8	35	44	2.80	26		
CdEt ₂ -pyrogallol (2:1)	5.8	35	44	2.05	50		
MgEt ₂ -H ₂ O (1:1)	8.6	35	144	0.24	50		
Co(OAc) ₂	2.6	80	70	0.09	50		25
Cr(OAc) ₃	2.6	80	47	1.29	33		4
ZnO-adipic acid*	20.8	80	15	25.85	27~29		43
ZnO-glutaric acid*	21.2	80	15	31.39	27~29		57
ZnO-succinic acid*	21.5	80	15	22.16	27~29		

^aCO₂, 20~50기압, ^b35°C, 벤젠용액 중에서의 극한점도, ^cCO₂, 5기압,

^dP₂O₄=(RO)₂P(O)O-, R=CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂-

^eY(P₂O₄)₃을 1mmol 사용한 것으로 계산

*Y. B. Lee's data

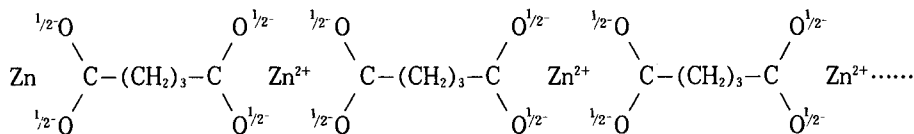
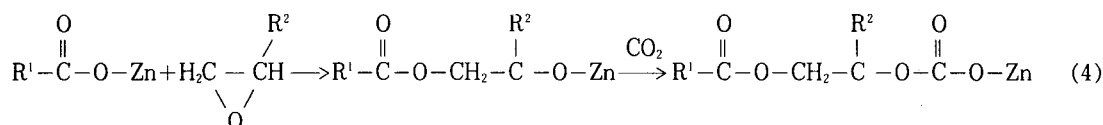


Fig. 3. Possible Structure of Zinc glutarate.

고되었다. 최근 이의 실용화를 위한 연구 결과는 글루타린산과 같은 α, ω-biscarboxylic acid의 아연염이 비교적 저가이면서 좋은 촉매의 활성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 최근 이 고분자의 공업화에 대한 연구를 시도하면서 여러 가지 카르복시산의 아연염이 촉매 활성을 가지고 있음이 알려졌다[50, 51]. 본 연구실의 연구 결과 아디프산과 글루타린산이 촉매로 사용될 수 있다는 사실을 알게 되었다. 이외에도 여러 가지 다양한 α, ω-biscarboxylic acid의 아연염이 촉매로 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구실에서 사용하고 있는 아연염을 적외선으로 조사한 결과 이 염은 일종의 고분자염 형태로 있는 것으로 알려졌다[52]. 또한 이 촉매는 반응기 내에 용매에 녹지 않고 비 균질형의 슬러리 상으로 존재하고 있으므로 촉매 무게당 고분자의 수율이 별로 좋지 않음을 보여 준다. 실제 반응에서는 약 10% 이상 많은 양의 촉매를 사용하여야 한다. 그러나 이렇게 사용되는 촉매 중에서 실제 활성을 가진 것은 전체 중의 아

주 적은 양일 것으로 생각된다. 그리고 활성을 가진 촉매는 주로 아주 작은 입자일 것으로 추측된다. 본 연구실에서는 이를 개선하기 위하여 촉매의 입자 분포를 조절하여 수율의 향상을 도모하였다. 최근에는 Al-porphrine계를 이용한 living polymerization이나 공중합 연구가 일본에서 활발하게 진행되고 있다[53-57].

이산화탄소와 에폭시드로 만들어진 공중합체는 이산화탄소의 분압이 충분히 높을 경우 완벽한 교대 공중합체로 알려져 있다. 이는 다음 식 (4)에서 보는 바와 같이 촉매 상에 이산화탄소와 에폭시드가 교대로 접근함으로 형성될 것으로 생각된다. 그러나 이산화탄소의 분압이 충분히 높지 않으면 polyether형의 고분자가 주로 생성되는 것으로 관찰되었다. 적절한 압력 조건으로는 400~600psi이다. 반응은 주로 methylene chloride에서 진행하고 있으나 환경적인 문제가 있어 톨루엔으로 점차 전환해 가고 있다. 반응성에는 큰 차이가 없는 것으로 알려졌다.



3.3 분해 반응

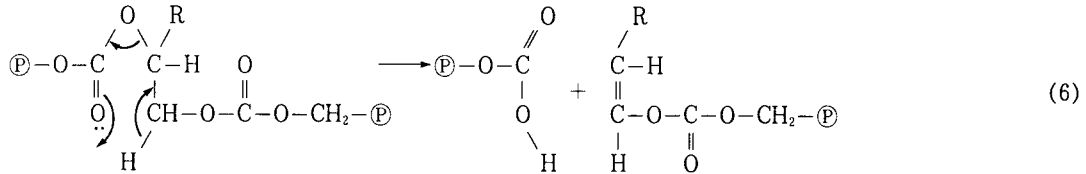
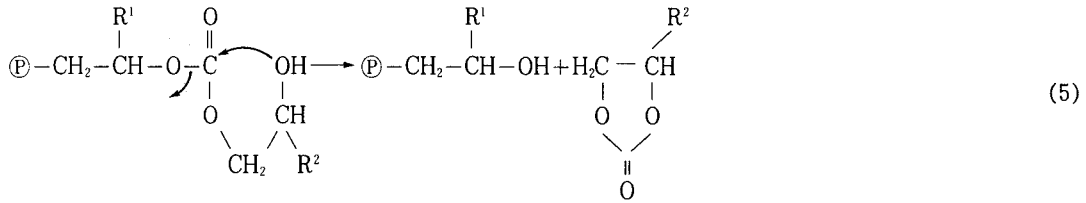
PAC는 두 가지 형태로 분해반응이 일어난다[58-61]. 공기 중에서 높은 온도와 같은 가혹한 조건하에서는 식 (2)와 같이 이산화탄소와 물로 완벽하게 분해된다. 그러나 질소 분위기 하의 비교적 낮은 온도에서는 식 (5)와 같이 ‘unzipping’ 반응이 일어나 유사 단량체인 고리형 카보네이트를 형성한다. 이와 같은 분해 반응은 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 일어나 가공상의 어려움이 보고되었다. 이를 해결하기 위하여 고분자 사슬의 끝을 묶어 두는 end-capping이 시도되었으나[62, 63] 어느 정도 물성의 향상은 있었으나 가공중의 지속적인 분자량의 감소는 완벽하게 제거할 수는 없었다. 이로 미루어 unzipping외에 다

른 경로를 통하여 분해가 일어나는 것으로 추측된다. 이를 규명하기 위한 연구가 본 연구실에서 진행 중이다. 지금까지 연구된 바에 의하면 식 (6)과 같은 과정을 통하여 분해되는 것으로 추측된다. 이 경우 이를 억제하기는 어려울 것으로 생각된다.

또한 poly(ethylene carbonate)와 poly(propylene carbonate)의 생분해성도 아울러 연구되었다[59]. Poly(ethylene carbonate)는 생체내의 시편이 3개월 내에 완벽하게 분해되었으나 poly(propylene carbonate)는 거의 분해되지 않았음이 관찰되었다.

3.4 활용 방안 및 경제성

이 고분자 물질은 앞에서 언급한 바와 같이 쉽게



분해되어 휘발성 물질로 변환되는 성질이 있다. 이 고분자 물질이 분해될 경우 탄소 잔류물을 거의 남기지 않으므로 이를 이용하여 ceramic이나 metal binder로 활용될 수 있을 것이다. 현재까지 연구 결과에 의하면 기존의 바인더인 cellulose 계통보다도 100~200°C 정도 낮은 온도에서 완벽하게 분해되는 것으로 관찰되었다. 또 이와 같은 성질을 이용하여 정교한 주물이나 엔진과 같이 대량 생산에 사용되는 lost-foam casting에도 활용키 위한 연구가 진행되고 있다. 기존에 사용하고 있는 폴리스티렌폼보다 탄소 잔류물을 남기지 않으므로 훨씬 더 정교한 주물이 가능할 것으로 기대된다.

공기 투과율이 현저하게 낮으므로 음식물 포장용 필름으로의 가능성도 검토될 수 있겠다. 특히 poly(ethylene carbonate)의 산소 투과율이 기존에 사용되고 있는 saran wrap의 두배이나 몇 겹의, 다른 고분자와 층을 이루면 개선될 수 있을 것이다. 또한 이 poly(ethylene carbonate)는 생분해성을 가지고 있는 것으로 밝혀져 이의 활용도 흥미있는 일일 것이다. 이외에도 PVC에 대한 가소제와 같은 고분자 첨가제도 PPG에서 연구하고 있다.

저분자량의 poly올을 만들어 특수한 polyurethane을 만들면 접착제, 코팅, 그리고 탄성체로써 활용 가능성이 있다. 이는 주로 Dow Chemical Co.가 관심을 가지고 연구하였다.

이 PAC는 저렴한 이산화탄소를 중요한 원료로 사용하기 때문에 비교적 싼값으로 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 몇 년전 Chem System사의 원가 분석에 의하면(Table 7)[64] 연간 5000톤 규모로 생산할 경우 생산가는 \$1.64/lb 정도 되는 것으로 예측

Table 7. Summary of PPC Production Economics

Cost of Production	Cents/lb of PPC
Raw materials	
Propylene oxide @40¢/lb	25.42
Carbon dioxide @4¢/lb	2.02
Diethylzinc @300¢/lb	17.34
ZnSO ₄ · 7H ₂ O @20¢/lb	0.34
Benzenesulfonyl chloride @130¢/lb	1.01
Miscellaneous Chemicals	1.80
Total Raw materials	47.93
Utilities	6.73
Operation costs	18.83
Overhead expenses	19.0
(By-product credit)	(0.30)
Cash cost of Production	92.79
Depreciation	42.40
Net Cost of production	135.19
Selling price at 10 % DCF	164.63

Plant Capacity of 10 MMlb/yr(1988)}

되었다. 이는 범용 플라스틱(\$0.5)보다는 약간 비싼 편이나 specialty plastic(\$5~10)보다는 싼 편이다. 그러나 보다 많은 수요가 개발되어 생산 규모를 크게 하면 \$1.00 이하의 생산도 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

이산화탄소의 증가로 인한 피해는 날로 증가해 갈 것으로 예측된다. 이를 줄이기 위하여 사회경제적인 노력 이외에 화학공학적인 관점에서 기술적인 노력도 또한 중요하다. 이러한 노력 중 이산화탄소를 이용하

여 만들 수 있는 분해성 고분자인 PAC의 상용화는 또한 중요한 부분 가운데 하나이다. 이 PAC은 이산화탄소와 에폭시드에 아연염을 이용하여 비교적 분자량이 높은 공중합체나 삼원 공중합체를 만들 수 있다. 이중합체는 비교적 쉽게 분해되기 때문에 이를 이용하여 여러 가지 바인더나 주물물 위한 폼으로서의 개발은 가능성이 비교적 높다. 또한 생분해성 랩, 가스제 등의 다른 가능성을 내다보며 보다 폭넓은 연구의 진행이 요망된다. 다양한 에폭시드의 변환, 촉매의 변환 등이 그러한 가능성을 실현시킬 것이다.

감 사

이 총설은 한국과학재단 96 핵심전문연구(961-1101-017-2)의 일환으로 작성되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 가루베 이사오(조성효역), "지구환경과 바이오테크놀러지", 전과과학사, 서울(1992).
2. M. Aresta and G. Forti, "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", Reidel, Dordrecht(1986).
3. B. P. Sullivan, K. Krist, and H. E. Guard, "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide", Elsevier, Amsterdam(1993).
4. M. Halmann, "Chemical Fixation of Carbon Dioxide", CRC Press, Boca Raton(1993).
5. M. Super, K. Parks, and E. Beckman, "Carbon Dioxide Chemistry", J. Paul and C.-M. Pradier, Cambridge, London(1994).
6. M. Aresta and J. Schloss, "Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht(1989).
7. B. Eliason, "Carbon Dioxide Chemistry", ed. J. Paul and C. M. Pradier, p5, Atheneum Press (1994).
8. 박진원, 梶内俊夫, 進藤勇治, 이승무, 화학공업과 기술, 11, 218(1993).
9. 이상영, 이재성, 화학공업과 기술, 11, 225 (1993).
10. 박상언, 장종신, 이규완, 화학공업과 기술, 12, 17(1994).
11. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Poly Lett.*, **7**, 287(1969).
12. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **130**, 210(1969).
13. S. Inoue, H. Koinuma, M. Kobayashi, and T. Tsuruta, *Macromol. Syn.*, **7**, 87-89(1980).
14. Y. Yoshida, S. Ishi, A. Kawato, and T. Yamashida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2913-2916 (1988).
15. U. S. Patent 3,706,713(1972 to Shell).
16. D. Dixon and M. E. Ford, U. S. Patent 4,303, 759(1981, Air Products)
17. J. Santanglo, J. Weber, and R. Sinclair, U.S. Patent 4,665,136(1987, Air Product).
18. J. Santanglo and J. Tao, Air Product & Chemicals Internal Report(1989).
19. Y. B. Lee and M. J. Cannarsa, ARCO Chemical Co. Internal Report(1989).
20. Y. B. Lee, *J. Soonchunhyang University*, **16**, 999 (1993).
21. Y. B. Lee, "Poly(alkylene carbonate) 합성에 관한 연구", 한국과학재단연구보고서(1993).
22. Y. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **19**, 35(1995).
23. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Polymer J.*, **2**, 220-224(1971).
24. S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, and T. Tsuta, *Makromol. Chem.*, **143**, 97-104(1971).
25. S. Inoue, H. Hirano and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **176**, 1913-1917(1975).
26. S. Inoue, H. Hirano, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **177**, 3237-3243(1976).
27. S. Inoue, H. Hirano, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **177**, 3245-3253(1976).
28. S. Inoue, H. Hirano, and T. Tsuruta, *Polymer J.*, **9**, 101-106(1977).
29. M. Takanashi, Y. Nomura, Y. Yoshida, and S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **183**, 2085-2092(1982).
30. Y. Yoshida, A. Nishiyama, and S. Inoue, *Polymer J.*, **14**, 327-330(1982).
31. H. Koinuma and H. Hirai, *Makromol. Chem.*, **178**, 241-246(1977).
32. S. Inoue, K. Matsumoto, and Y. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **178**, 241-246(1977).

- romol. Chem.*, **181**, 2287-2292(1980).
33. M. Lichtenwalter and J. S. Cooper, U. S. Patent 2,773,070(1956, Jefferson Chemical Co.).
 34. W. J. Poppel, *Indus. Eng. Chem.*, **50**, 767-770 (1958).
 35. T. L. Evans, N. R. Rosenquist, and E. E. Bostic, U. S. Patent 4,746,725(1988, to GE).
 36. G. Rokicki and P. Jezewski, *Polym. J.*, **20**, 499-509(1988).
 37. T. L. Evans and B. Berman, U. S. Patent 4,746,726(1988, to GE).
 38. H. R. Kricheldorf and J. Jenssen, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A26**, 631-644(1989).
 39. S. Inoue and T. Aida, "Ring Opening Polymerization", ed. K. J. Ivin and T. Saegusa, vol. 1 242. Elsevier Applied Science, London (1984).
 40. Y. B. Lee, unpublished data.
 41. P. W. Lendor and G. A. Pogany, Eur.Pat. Appl. EP 222,453(1987, Shell).
 42. R. F. Harris, *J. Appl. Pol. Sci.*, **38**, 463-476 (1989).
 43. T. G. Fox, *Bull. Am. Phy. Soc.*, **1**, 123(1956).
 44. K. Soga, K. Hyakoku, and S. Ikeda, *Makromol. Chem.*, **179**, 2837-2843(1978).
 45. M. Nishimura, M. Kasai, and H. Tchukida, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,137,994(1979, Michubishi).
 46. K. Soga, E. Imai, and I. Hattori, *Polym. J.*, **13**, 407-410(1981).
 47. P. Gorecki and W. Kuran, *J. Pol. Sci: Polym. Lett.*, **23**, 299-304(1985).
 48. W. J. Kruper Jr and D. J. Swart, U. S. Patent 4,500,704(1985, Dow).
 49. L. Chen, H. Chen, and J. Lin. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**, 253-260(1987).
 50. D. Dixon and M. E. Ford, *J. Pol. Sci: Polym. Lett.*, **18**, 599-602(1980).
 51. Y. Hino, Y. Yoshida, and S. Inoue, *Polymer J.*, **16**, 159-163(1984).
 52. J. M. Bronk and J. S. Riffle, Polymer Preprint, **35**, 815(1994).
 53. N. Takeda and S. Inoue Porphyrin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3564-3567(1978).
 54. S. Inoue, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13(5)**, 651-664(1979).
 55. S. Inoue and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1304-1309 (1983).
 56. S. Inoue, *Polymer Prep.*, 225-226(1984).
 57. T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules*, **19**, 8-13(1986).
 58. A. Rincon and I. C. McNeill, *Polym. Deg. and Stab.*, **18**, 99-110(1987).
 59. T. Kawaguchi, M. Nakano, K. Juni, S. Inoue, and Y. Yoshida, *Chem. Pharm. Bull. Jpn*, **31**, 1400(1983).
 60. W. Kuran and P. Gorecki, *Makromol. Chem.*, **184**, 907-912(1983).
 61. G. Montaudo, C. Pulglisi, and F. Samperi, *Polym. Deg. and Stab.*, **26**, 285-304(1989).
 62. D. Dixon, M. E. Ford, and G. J. Mantell, U.S. Patent 4,066,630(1978, Air Products).
 63. D. Dixon, M. E. Ford, and G. J. Mantell, U.S. Patent 4,145,525(1979, Air Products).
 64. Chem. Sytem, Poly(alkylene carbonate), Process Evaluation Research Planning, 1987.