

4차 암모늄염 촉매를 이용한 Poly(GMA)에의 이산화탄소 직접 고정화

성 충 기 · 김 경 훈 · 문 정 열 · 천 승 우 · 나 석 은 · 박 대 원[†]

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 8월 17일 접수, 1998년 11월 14일 채택)

Direct Incorporation of Carbon Dioxide to Poly(GMA) Using Quaternary Ammonium Salt Catalysts

Chung-Ki Sung, Kyung-Hoon Kim, Jeong-Yeol Moon, Sung-Woo Chun, Suk-Eun Na, and Dae-Won Park[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received August 17, 1998; accepted November 14, 1998)

요 약: 4차 암모늄염 촉매 존재하에서 poly(glycidyl methacrylate)[poly(GMA)]에 이산화탄소를 직접 부가시켜 poly[(1,3-dioxolane-2-oxo-4-yl)methyl methacrylate][poly(DOMA)]를 합성하였다. 4차 암모늄염 촉매는 높은 이산화탄소 고정화 효율을 나타내었으며, 양이온의 크기가 클수록, 짝이온의 친핵성이 강할수록 높은 촉매 활성을 나타내었다. 또한 반응온도가 높을수록 높은 이산화탄소 부가율을 나타내었다. 한편 고압 회분 반응기에서 이산화탄소의 압력변화를 관찰함으로써 실시한 속도론적 고찰 결과 반응속도는 poly(GMA)와 이산화탄소의 농도에 대하여 각각 1차 반응이었고, 이때 반응속도 상수 k 는 $0.69 \text{ L/mol} \cdot \text{h}$ 이었다. DMSO를 용매로 사용한 경우 80°C 에서의 CO_2 의 Henry 상수 H' 는 $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{KPa}$ 로 나타났다.

Abstract: This study is related to the investigation of the direct incorporation of CO_2 to polymer using quaternary ammonium salt catalysts. Quaternary ammonium salts showed good catalytic activity of CO_2 fixation in the synthesis of poly[(1,3-dioxolane-2-oxo-4-yl)methyl methacrylate][poly(DOMA)] by the direct incorporation of CO_2 to poly(glycidyl methacrylate)[poly(GMA)]. Among the salts tested, the ones with higher alkyl chain length and with more nucleophilic counter anion showed higher catalytic activity. The yield of carbon dioxide addition increased with the reaction temperature. Kinetic study was carried out by measuring the variation of CO_2 pressure in a high pressure batch reactor. The reaction rate was first order to the concentration of poly(GMA) and CO_2 , respectively. The rate constant was $0.69 \text{ L/mol} \cdot \text{h}$ and Henry's constant of CO_2 in DMSO at 80°C was $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{KPa}$.

Key words: Carbon Dioxide, Direct Incorporation, Poly(GMA), Quaternary Ammonium Salt Catalysts

1. 서 론

인간의 활동에 의해 발생하는 주요 온실기체로는 이산화탄소 (CO_2), 메탄 (CH_4), 염화불화탄소 (CFC), 산화질소 (NO_x) 등이 있으며, 이 중에서 이산화탄소에 의한 온실효과 기여도는 55%로 가장 큰 것으로 알려져 있다[1]. 또한 화석연료의 사용량이 증가함에 따라 이산화탄소의 생성량도 계속 증가하고 있다. 이와 같이 지구환경의 보존에 대한 필요성이 크게 증가하고 있는 가운데 세계 각국은 이산화탄소의 배출 저감을 위하여 단계적인 저감 목표를 설정해 놓은 실정이다.

이러한 상황에서 이산화탄소를 원료로 사용하여 화학물질을 제조하는 기술을 개발하는 것은 지구온난화 문제의 해결과 함께 이산화탄소가 보유하고 있는 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과를 겸하고 있어서 범세계적으로 중요한 과제이다[2]. Rokicki[3-5] 등은 여러 가지의 에폭사이드와 이산화탄소를 반응시켜 5원환 carbonate를 합성한 연구 결과를 발표한 바 있는데 5~50 기압의 고압하에서 주로 알칼리 금속염을 촉매로 사용하였다. 최근에는 Kihara[6] 등이 상압하에서 이산화탄소와 glycidyl methacrylate

(GMA)로부터 poly[(1,3-dioxolane-2-oxo-4-yl)methyl methacrylate][poly(DOMA)]를 합성하고 이의 homopolymer나 copolymer를 얻었다고 발표하였다. 또한 이들은 epoxide를 pendant group으로 갖는 고분자에 CO_2 반응시켜 5원환 carbonate를 갖는 고분자를 합성하는 방법을 제시하였다[7-9]. 그러나 epoxide를 pendant group으로 갖는 고분자와 CO_2 의 반응에 의한 5원환 carbonate 합성에 관한 연구는 대부분이 반응의 최종 수율을 측정한 것으로서 체계적인 속도론적 고찰이나 구체적인 촉매의 역할 규명에 관한 연구는 많이 수행되지 않았다.

본 연구에서는 에폭사이드기를 pendant group으로 가지는 고분자인 poly(GMA)에 이산화탄소를 직접 부가하여 poly(DOMA)를 합성하는 반응에 대해서 4차 암모늄염 촉매의 양이온 및 음이온의 구조, 반응온도, 용매 등이 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 한편, 회분식 반응기내에서 시간에 따른 압력변화를 측정하는 방법으로 반응속도 상수(k)와 Henry 상수(H')를 결정하는 속도론적 고찰을 함께 실시하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용한 4차 암모늄염 촉매인 tetrabutylammonium chloride (TBAC, Aldrich), tetrabutylammonium bromide (TBAB,

[†] 주 저자 (e-mail: dwpark2@pusan.ac.kr)

Aldrich), tetrabutylammonium iodide (TBAl, Aldrich), tetrahexylammonium chloride (THAC, Aldrich), tetractylammonium chloride (TOAC, Aldrich), tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336, Aldrich) 등과 용매인 dimethyl sulfoxide (DMSO, Junsei), dimethylacetamide (DMAc, Junsei), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Junsei), dimethylformamide (DMF, Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다.

본 실험은 상압하에서 150 mL 4구 플라스크 반응기를 이용하여 반회분식으로 수행하였다. 본 실험에 사용된 poly(GMA)의 합성은 질소 분위기에서 용매 DMSO 30 mL에 5.68 g(40 mmol)의 GMA와 개시제로 AIBN(2,2-azobisisobutyronitrile)을 반응기에 넣은 후, 온도를 70 °C에서 10시간 동안 교반시키면서 합성하였다. 생성물은 증류수를 조금씩 가하여 침전시켰으며, 침전된 poly(GMA)는 여과하여 진공오븐에 24시간 동안 건조시켰다. 고분자에 대한 CO₂ 직접 고정화는 합성된 poly(GMA) 0.6 g(4.33 μmmol)을 30 mL의 DMSO에 용해시킨 다음, 4차 암모늄염 촉매를 넣고 이산화탄소를 질량유속 제어기 (Brooks MFC 5850E)로 10 mL/min의 유량으로 조절하여 공급한 후 80 °C에서 6시간 반응시켜 수행하였다. 여기서 생성된 poly(DOMA)는 메탄올로 정제한 후 여과하여 진공오븐에서 24시간 건조시켰다.

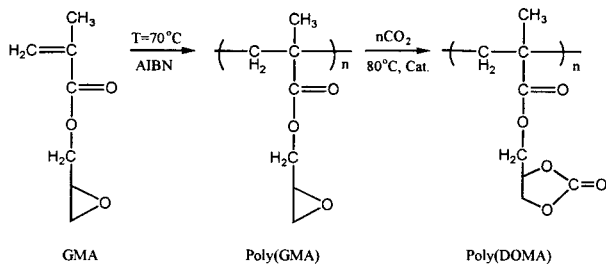
고압 실험의 경우 반응기는 300 mL의 autoclave (Parr 4841)을 사용하였다. 5 g(35.2 mmol)의 poly(GMA)를 100 mL의 DMSO에 용해시키고 1 mmol의 4차 암모늄염 촉매를 반응기에 넣어서 천천히 가열하였다. 온도가 80 °C에 이르면 이산화탄소를 반응기에 공급하여 주어진 압력에 도달하면 교반과 함께 반응을 시작하여 이산화탄소의 압력 감소를 pressure transducer를 이용하여 측정하였다.

한편 poly(GMA)와 생성물인 poly(DOMA)의 구조확인에는 FT-IR (ASI 2000), ¹H-NMR과 ¹³C-NMR (Jeol PMX-60 SI, TMS를 내부표준물로 사용)을 이용하였으며 GPC (Waters 410)를 사용하여 poly(GMA)와 poly(DOMA) 분자량 분포와 분자량을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(GMA)와 Poly(DOMA)의 구조확인

Poly(GMA)와 이산화탄소로부터 poly(DOMA)의 합성 반응식은 다음과 같다.



Scheme 1

반회분식 반응기에서 30 mL의 DMSO, 5.68 g (40 mmol)의 GMA, 0.1 g (0.7 mmol)의 AIBN을 넣은 후, 70 °C의 온도에서 10시간 동안 교반하여 poly(GMA)를 합성하였다. Poly(DOMA)는 poly(GMA) 0.6 g(4.33 μmmol)을 30 mL의 용매 DMSO에 용해시켜 4차 암모늄염 촉매와 이산화탄소를 사용하여 80 °C에서 6시간 동안 교반하여 합성하였다. Poly(GMA)와 합성된 poly(DOMA)에 대한 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. 910 cm⁻¹의 영역

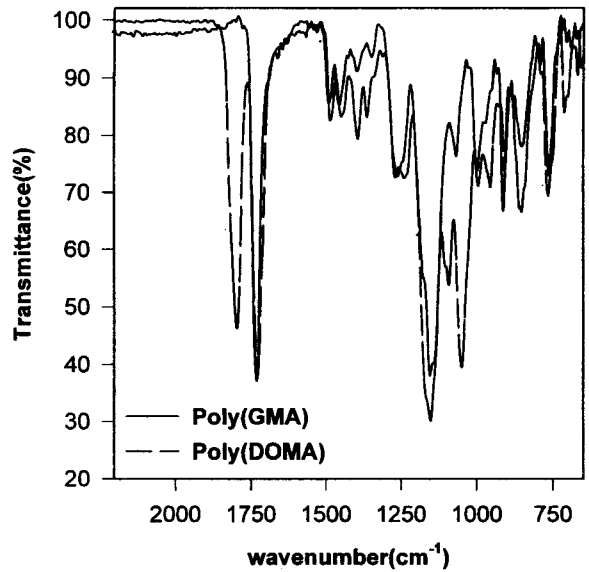


Figure 1. FT-IR spectra(KBr) of poly(GMA) and poly(DOMA).

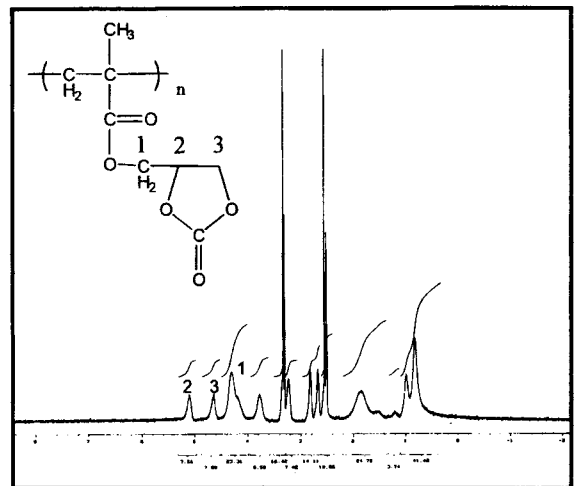


Figure 2. ¹H-NMR spectrum(DMSO-d₆, TMS) of poly(DOMA).

에서 관찰되던 poly(GMA)의 oxirane의 ν_{C-O-C} 피크가 CO₂의 직접 고정화로 인하여 감소함을 알 수 있고, 1800 cm⁻¹의 영역에서는 poly(DOMA)의 cyclic carbonyl 피크가 관찰되고 있으므로 CO₂의 부가반응에 의하여 poly(DOMA)가 합성되었음을 알 수 있다. 한편 합성한 시료의 ¹H-NMR 분석을 실시한 결과를 Figure 2에 나타내었는데 poly(DOMA)의 구조를 확인할 수 있었다.

3.2. 4차 암모늄염 양이온의 영향

4차 암모늄염 촉매의 활성은 양이온의 골격 구조와 짝음이온의 종류에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[10]. 4차 암모늄염 촉매의 양이온의 골격구조가 poly(GMA)와 CO₂의 부가반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 DMSO 30 mL에 0.6 g (4.33 μmmol)의 poly(GMA)를 용해시킨 후 TBAC, THAC, TOAC, Aliquat 336의 4종류 촉매를 각각 0.5 mmol씩 사용하여 실험하였다. GPC로 측정된 poly(GMA)와 poly(DOMA)의 분자량을 Table 1에 나타내었다. 알킬기의 크기가 Bu₄N⁺ < Hex₄N⁺ < Oct₄N⁺의 순

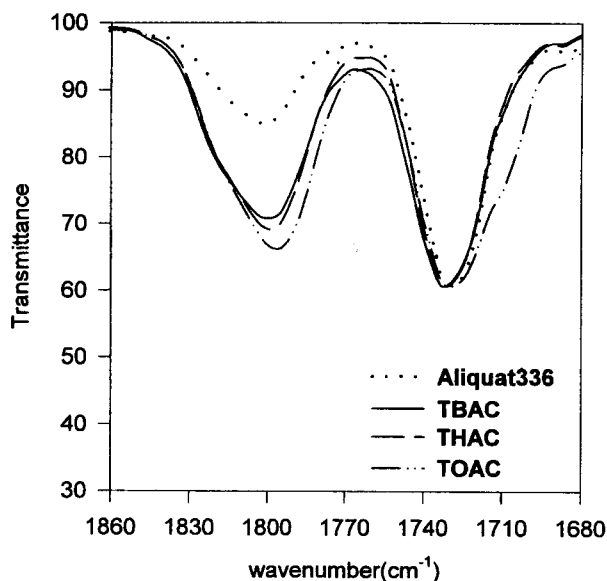
Table 1. Yield and Amount of CO₂ Addition in Poly(DOMA) with Quaternary Ammonium Salts of Different Cations

Catalyst	\bar{M}_w^*	Amount**	CO ₂ unit	Yield of CO ₂ addition (%)
Aliquat336	163,615	25,044	569	58.4
TBAC	169,492	30,921	702	72.0
THAC	175,075	36,504	829	85.0
TOAC	175,698	37,127	843	86.4

Reaction Condition : 0.6 g of poly(GMA)[$\bar{M}_w = 138,571$], 0.5 mmol of catalyst, 30 mL of DMSO, T = 80 °C.

* Weight average molecule weight.

** The amount of added CO₂ to poly(GMA), calculated from the difference of \bar{M}_w between poly(DOMA) and poly(GMA).

**Figure 3.** FT-IR Spectra(KBr) with quaternary ammonium salts of different cation.

서로 증가할수록 poly(DOMA)의 평균 분자량과 poly(GMA)와 poly(DOMA)의 분자량의 차이로부터 구한 CO₂ 부가량이 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 본 연구자들이 수행한 다른 연구 결과와 같이 4차 암모늄염의 양이온의 골격구조가 큰 촉매는 양이온과 음이온의 거리가 멀어 음이온을 활성화하는 능력이 좋기 때문에 CO₂의 부가가 쉽게 일어나는 것으로 판단된다[10,11]. 예를 들면 (C₄H₉)₄N⁺와 Br⁻의 간격은 6.28 Å으로 Na⁺와 Br⁻의 간격인 2.85 Å보다 약간 크지만 음이온의 활성화 정도는 크게 차이가 있어서 반응속도가 수천 내지 수만 배 정도까지 증가될 수 있다고 보고되어 있다[12]. 이와 마찬가지로 Figure 3에 나타난 FT-IR 분석 결과에서 1730 cm⁻¹에 나타난 acrylate 피크의 크기는 거의 일정한데 비해서 1800 cm⁻¹의 cyclic carbonyl 피크가 촉매의 알킬기의 크기가 클수록 증가하며 GPC의 분석 결과와 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 Aliquat 336 촉매는 TBAC보다 낮은 CO₂ 부가율을 나타내었다.

3.3. 4차 암모늄염 짝음이온의 영향

4차 암모늄염 촉매의 짝음이온이 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 앞에서와 같은 실험조건에서 4차염의 음이온을 Br⁻,

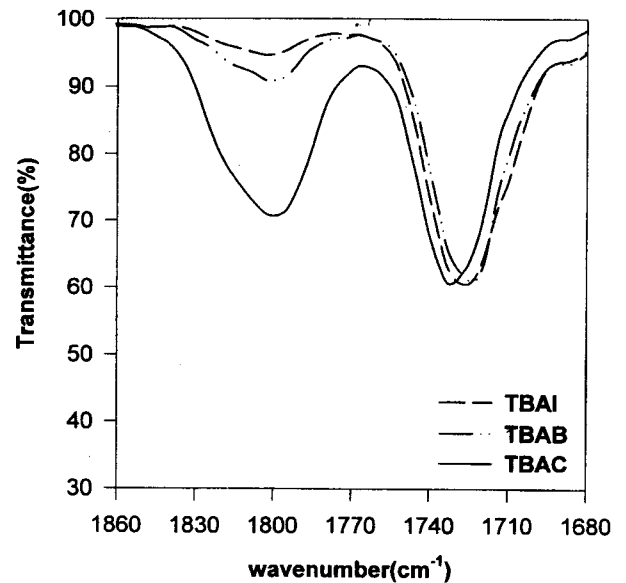
Table 2. Yield and Amount of CO₂ Addition in Poly(DOMA) with Quaternary Ammonium Salts of Different Counter Anions

Catalyst	\bar{M}_w^*	Amount**	CO ₂ unit	Yield of CO ₂ addition (%)
TBAC	169,492	30,921	702	72.0
TBAB	149,048	10,477	238	24.4
TBAI	141,580	3,009	68	14.3

Reaction Condition : 0.6 g of poly(GMA)[$\bar{M}_w = 138,571$], 0.5 mmol of catalyst, 30 mL of DMSO, T = 80 °C.

* Weight average molecule weight.

** The amount of added CO₂ to poly(GMA), calculated from the difference of \bar{M}_w between poly(DOMA) and poly(GMA).

**Figure 4.** FT-IR spectra(KBr) of poly(DOMA) with quaternary ammonium salts of different counter anions.

Cl⁻, I⁻로 변화시켜 실험을 수행하여 GPC로 poly(GMA)와 poly(DOMA)의 분자량을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 이산화탄소의 부가 수율은 Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ 순서로 감소됨을 알 수 있었다. 이와 같은 순서는 본 연구자들이 GMA를 비극성 용매인 toluene을 사용하여 CO₂와 반응시킨 이전의 연구결과[13]와 반대되는 현상이다. Cl⁻는 I⁻보다 이온의 크기가 작고 높은 전하밀도를 가지고 있는 hard base이며, I⁻는 반대로 soft base라고 할 수 있다. 용매와 음이온의 용매화 효과에 의한 음이온의 친핵성의 정도는 그 용매의 종류에 따라 크게 달라진다고 보고되어 있다[14]. 비양성자성 용매인 soft 용매는 soft 음이온과 쉽게 용매화하고 비극성 용매인 hard 용매는 hard 음이온과 용매화가 크게 나타난다고 볼 수 있다. 그러므로 본 연구에서와 같이 soft 용매인 DMSO에서는 soft 음이온인 I⁻가 더 크게 용매화가 일어나므로 반응물과 접촉이 어렵게 되고 용매와 음이온간의 상호작용에 의해 친핵성이 감소될 수 있다. 에폭사이드와 이산화탄소의 부가반응에 관한 메카니즘[15]에 의하면 음이온이 에폭사이드에 친핵성 공격을 하는 것이 율속단계로 알려져 있으므로 DMSO와 같은 비양성자성 용매에서는 I⁻ 음이온이 용매화가 잘 일어남으로 Cl⁻ 음이온이 I⁻보다 에폭사이드 고리에 친핵성 공격하기가 용이하여 CO₂의 부가가 쉽게 일어나는 것으로 판단된다. Figure 4의 FT-IR 결과에서도 마찬가지로 음이온의 친핵성이 클수록 CO₂의 고분자로의 부가가 증가되는 것을 알

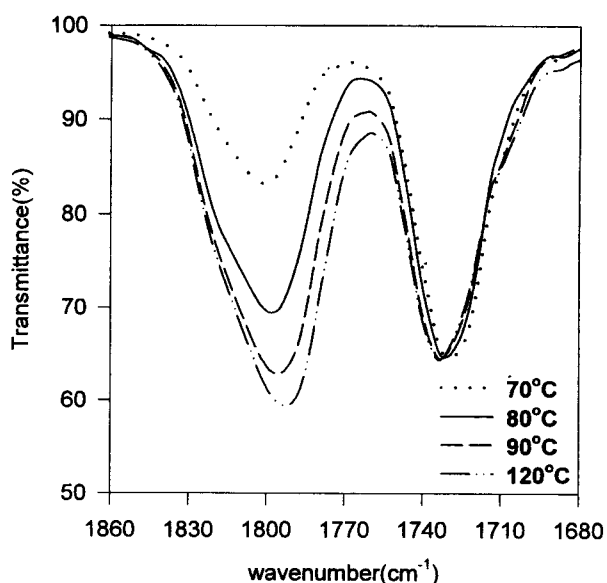


Figure 5. FT-IR Spectra(KBr) of poly(DOMA) with different reaction temperatures.

Table 3. Yield and Amount of CO₂ Addition in Poly(DOMA) at Different Reaction Temperatures

Temp.(°C)	\bar{M}_w^*	Amount**	CO ₂ unit	Yield of CO ₂ addition (%)
70 °C	183,876	29,752	676	62.3
80 °C	188,817	34,693	788	72.6
90 °C	191,084	36,960	840	77.5
120 °C	193,949	39,825	905	83.4

Reaction Condition : 0.6 g of poly(GMA)[$\bar{M}_w = 154,124$], 0.5 mmol of TBAC, 30 mL of DMSO.

* Weight average molecule weight.

** The amount of added CO₂ to poly(GMA), calculated from the difference of \bar{M}_w between poly(DOMA) and poly(GMA).

수 있었다.

3.4. 반응온도의 영향

반응온도의 영향을 고찰하기 위하여 본 반응에서는 촉매활성이 비교적 좋고 쉽게 구할 수 있어 공업적으로 널리 사용되는 TBAC를 촉매로 선정하고 용매를 DMSO로 하여 반응온도를 70, 80, 90, 120 °C로 변화시켜 실험하였다. 이에 대한 FT-IR과 GPC 분석 결과를 Figure 5와 Table 3에 각각 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 CO₂의 부가 반응이 촉진되어 poly(DOMA)의 평균 분자량이 증가함을 알 수 있다. Figure 5의 FT-IR 분석결과에서도 온도 증가에 따라 1800 cm⁻¹의 cyclic carbonyl 피크가 증가하여 GPC 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

3.5. 용매의 영향

Poly(GMA)와 이산화탄소와의 고분자로의 직접 부가에 의한 poly(DOMA)를 합성하는 반응에서 용매의 영향을 고찰하기 위해서 극성이 높은 비양성자성 용매로서 지금까지 사용한 DMSO 외에 DMF, NMP, 그리고 DMAc를 사용하였다. 한편 극성이 낮은 THF와 diglyme, 무극성 용매인 cyclohexane과 toluene 등도 함께

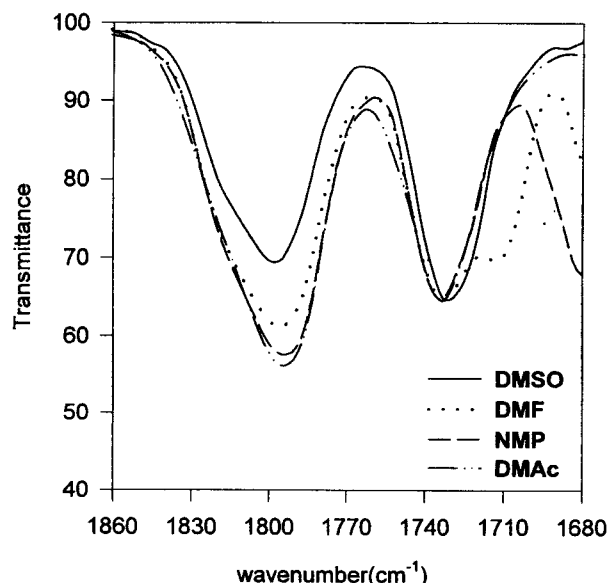


Figure 6. FT-IR Spectra(KBr) with different solvents.

Table 4. Yield and Amount of CO₂ Addition in Poly(DOMA) with Different Solvents

Solvent	\bar{M}_w^*	Amount**	CO ₂ unit	Yield of CO ₂ addition (%)
DMF	175,749	26,991	613	58.6
DMSO	174,482	25,724	584	55.8
NMP	177,403	28,645	651	62.2
DMAC	183,886	35,128	798	76.2

Reaction Condition : 0.6 g of poly(GMA)[$\bar{M}_w = 148,758$], 0.5 mmol of TBAC, 30 mL of solvent, T = 80 °C.

* Weight average molecule weight.

** The amount of added CO₂ to poly(GMA), calculated from the difference of \bar{M}_w between poly(DOMA) and poly(GMA).

용매로 사용하였다. 실험결과 비극성용매인 toluene과 cyclohexane, 극성이 낮은 diglyme과 THF에서는 전혀 poly(DOMA) 합성이 일어나지 않았다. 이때 생성된 고분자를 FT-IR로 분석한 결과 poly(GMA)의 피크만 확인되었다. 반면, Figure 6에 나타난 바와 같이 극성이 높은 용매를 사용한 모든 실험에서는 1800 cm⁻¹에서 cyclic carbonyl 피크가 나타남으로써 CO₂가 부가된 poly(DOMA)가 합성됨을 알 수 있다. 그리고 생성된 고분자를 GPC 분석하여 평균 분자량을 측정한 결과를 Table 4에 나타내었는데, 극성이 높은 용매에서는 DMSO < DMF < NMP < DMAc 순으로 이산화탄소 부가 수율이 증가함을 알 수 있었다.

3.6. 고압 회분 반응기에서의 반응 속도론적 고찰

본 반응의 속도론적 고찰을 위하여 앞서의 실험 방법과는 달리 고압 반응기에서 회분식으로 실험을 수행하였다. 본 반응이 양론적으로 진행되고, poly(GMA)의 epoxide ring과 이산화탄소에 대해 각각 1차반응이라고 가정한다면, 반응속도식은 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$-r_{CO_2} = -\frac{d[CO_2]}{dt} = k[CO_2][Epoxide] \quad (1)$$

여기서 $[Epoxyde] = ([Epoxyde]_0 - [CO_2]_0 + [CO_2])$ 로 나타낼 수 있으므로 식 (1)에 대입하여 정리하면 식 (2)가 된다. 이 과정의 상세한 유도단계는 참고문헌에 소개되어 있다[16].

$$-\frac{d[CO_2]}{[CO_2]\{[CO_2] + [Epoxyde]_0 - [CO_2]\}} = k[CO_2] \quad (2)$$

식 (2)을 변수 분리하면 식 (3)이 되고, 이것을 적분하여 식 (4)을 얻을 수 있다.

$$\left\{ \frac{1}{[CO_2]} - \frac{1}{[CO_2] + [Epoxyde]_0 - [CO_2]} \right\} d[CO_2] = k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\} dt \quad (3)$$

$$\ln\{[CO_2]/[Epoxyde]\} = k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}t + \ln\{[CO_2]_0/[Epoxyde]_0\} \quad (4)$$

Henry의 법칙에 의해 DMSO에 용해되어 있는 CO₂의 농도는 식 (5)에서와 같이 나타낼 수 있고, 여기서 H'는 비례상수, 즉 Henry 상수이다.

$$[CO_2] = H'P \quad (5)$$

식 (5)와 $[CO_2]_0 = H'P_0$ 의 관계를 식 (4)에 대입하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\ln\{P/[Epoxyde]\} = k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}t + \ln\{P_0/[Epoxyde]_0\} \quad (6)$$

촉매로 TOAC 1 mmol과 poly(GMA) 35.2 mmol을 용매인 DMSO 100 mL에 용해시킨 후, 이산화탄소의 초기압력을 각각 721.9, 584.0, 446.1 kPa로 고정하고 실험을 수행하여 반응 후 4시간까지 관찰한 CO₂의 압력변화로부터 반응한 CO₂의 몰수와 화학양론으로부터 계산한 poly(GMA)의 epoxide농도 등을 이용하여 시간에 대하여 $\ln\{P/[Epoxyde]\}$ 를 도시하여 Figure 7에 나타내었다. 비교적 직선관계를 잘 만족함을 알 수 있고 Figure 7의 기울기와 절편에서 $k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}$ 와 $\ln\{P_0/[Epoxyde]_0\}$ 를 각각 구하고, 여기서 구한 값들을 초기 CO₂ 압력인 P₀에 대해 정리하여 Table 5에 나타내었다.

한편 Figure 7에서 구한 기울기인 $k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}$ 에 Henry의 법칙을 적용하면, 식 (7)과 (8)을 얻을 수 있다.

$$k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\} = k(H'P_0 - [Epoxyde]_0) \quad (7)$$

$$P_0 = \frac{k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}}{kH'} + \frac{[Epoxyde]_0}{H'} \quad (8)$$

각각의 CO₂ 초기 압력 P₀를 $k\{[CO_2]_0 - [Epoxyde]_0\}$ 에 대해 도시하여 Figure 8에 나타내었다. 직선관계로부터 기울기는 $1/kH'$, 절편은 $[Epoxyde]_0/H'$ 가 되므로 이로부터 2차 반응속도 상수 k와 Henry 상수 H'를 구할 수 있는데, Henry 상수 H'는 6.8×10^{-4} mol/L · kPa 이었고, 기울기와 앞서 구한 Henry 상수로부터 계산한 본 반응의 반응속도 상수 k는 0.69 L/mol · hr이었다.

본 연구에서 채택한 이산화탄소의 압력변화 측정에 의한 Henry 상수 및 반응속도 상수의 결정 방법은 여러 가지 다른 에폭사이드와 CO₂의 반응에도 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 aliphatic epoxide group을 갖는 단량체와 CO₂의 반응에 의해 생성되는 5원환 카보네이트는 분리가 어려워서 반응이 진행되는 동안의 전화를 측정은 대단히 힘든 일이므로 본 연구방법이 시간에 따른 반응의 진행정도를 점검하고 반응속도 상수를 결정하는데 유용

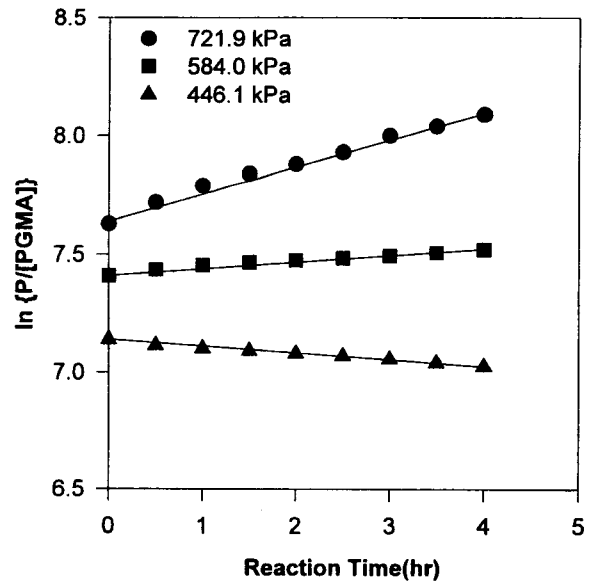


Figure 7. Linear plot of $\ln \{P/[PGMA]\}$ vs. time.

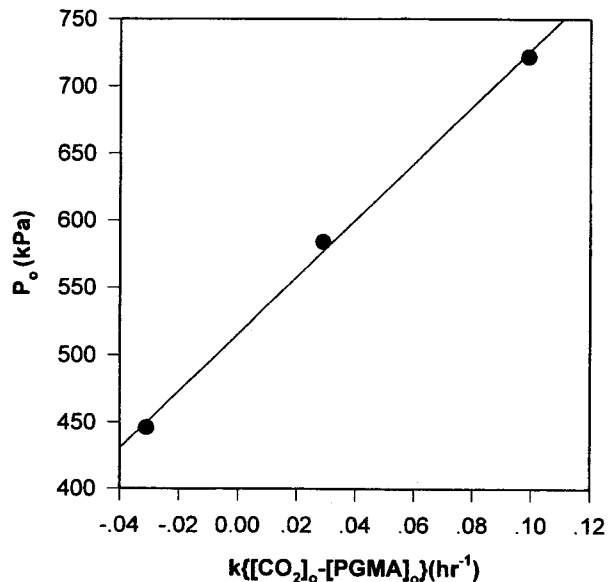


Figure 8. Linear plot of P_0 vs. $k\{[CO_2]_0 - [PGMA]_0\}$.

Table 5. Slope and Intercept on the Plot of $\ln\{P/[Epoxyde]\}$ vs. Time

P_0 (kPa)	Slope	Intercept
446.1	-0.031	7.14
584.0	0.029	7.41
721.9	0.099	7.63

Reaction Condition : 35.2 mmol of Epoxyde, 0.5 mmol of TOAC, 100 ml of DMSO, T = 80 °C, rpm = 300.

하게 사용될 수 있다고 판단된다. 그리고 상기의 에폭사이드와 CO₂의 반응은 반응속도를 높이기 위하여 비점이 높은 NMP나 diglyme을 용매로 많이 사용하고 있고, 본 실험에서는 극성이 높은 용매인 DMSO를 사용했으나, 이들 용매에 대한 Henry 상수에

관한 자료도 잘 제공되어 있지 않은 상황이므로 이의 예측에도 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 물에 대한 CO₂의 H' 값이 80 °C에서 1.3×10^{-4} mol/L · kPa로 알려져 있으므로[17] 본 방법에 의한 H' 값의 예측이 타당한 것으로 판단된다.

4. 결 론

4차 암모늄염 촉매를 이용하여 poly(GMA)에 이산화탄소를 직접 고정화시키는 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 4차 암모늄염 촉매가 본 반응에 좋은 활성을 나타내어 CO₂가 poly(GMA)에 쉽게 직접 고정화 되어 분자량이 높은 poly(DOMA)를 합성할 수 있었다. 4차 암모늄염의 알킬기의 골격구조가 클수록 poly(DOMA)의 평균 분자량이 증가하였다. 4차 암모늄염의 짝임이온의 반응성은 Cl > Br > I 의 순서로 나타났다.

2) 용매의 영향을 고찰한 실험결과 극성이 높은 용매에서 CO₂의 부가가 잘 일어났고, 극성이 낮은 용매에서는 poly(DOMA)가 전혀 합성되지 않았다. 본 실험에 사용한 용매 중에서는 DMAc가 가장 높은 CO₂ 부가율을 나타내었다.

3) 고압 회분식 반응의 경우에는 반응속도가 poly(GMA) 농도와 CO₂의 농도에 대해 각각 1차인 총괄 2차 반응임을 알 수 있었다. CO₂의 압력측정법에 의한 실험결과 80 °C에서 DMSO에 대한 CO₂의 Henry 상수 H'는 6.8×10^{-4} mol/L · kPa로 나타났고, 반응속도 상수 k는 0.69 L/mol · hr이었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단(특정기초연구 97-0502-05-01-3)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Ramanathan, R. J. Cierone, H. B. Singh and J. T. Kiehl, *J. Geophys. Res.*, **90**, 5547(1985).
2. M. J. Choi and K. W. Lee, *Catalysis*, **11**, 77(1995).
3. G. Rokicki, J. Pawlicki and W. Kuran, *Polym. J.*, **17**, 509 (1985).
4. G. Rokicki, and P. Jezewski, *Polym. J.*, **20**, 409(1988).
5. G. Rokicki, W. Kuran and B. P. Marcinak, *Monat. Chem.*, **115**, 205(1984).
6. N. Kihara and T. Endo, *Makromol. Chem.*, **193**, 1481(1992).
7. N. Kihara and T. Endo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937(1994).
8. N. Kihara and T. Endo, *Makromol.*, **25**, 4824(1992).
9. T. Sakai, N. Kihara and T. Endo, *Makromol.*, **28**, 4701(1995).
10. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang, S. M. Jung, J. K. Lee and C. S. Ha, *Studies in surface Science and Catalysis*, **114**, 403(1998).
11. J. Y. Moon, J. G. Yang, D. W. Park and J. K. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**, 315(1997).
12. C. M. Starks, C. L. Liotta and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, N. Y.(1994).
13. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang, S. M. Jung and J. K. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 1156(1996).
14. R. G. Perason and J. Songstad, *J. Org. Chem.*, **32**, 2899 (1967).
15. N. Kihara, N. Hara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **58**, 6198 (1993).
16. D. W. Park, J. Y. Moon, J. G. Yang, S. W. Park and J. K. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 1206(1995).
17. E. Wilhelm, R. Battino and R. J. Wilcock, *chem. Rev.*, **77**, 219(1977).