

상이동 촉매에 의한 이산화탄소와 Glycidyl methacrylate의 첨가반응

양 정균, 문 정열, 정 성미, 박 대원, 이 진국*

부산대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과

Addition Reaction of Carbon Dioxide with Glycidyl methacrylate by Phase Transfer Catalysts

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

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

*Dept. of Polymer Science and Eng., Pusan National University

1. 서론

지구온난화 문제가 세계적인 관심을 끌게 되면서 이산화탄소의 효율적인 분리와 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. 이산화탄소의 화학적 고정화 방법중에는 메탄올 합성, 메탄의 CO₂ 개질 등이 많이 연구되고 있는 실정이고, 이산화탄소를 에폭사이드와 반응시켜 5원환 carbonate를 합성하는 연구는 상대적으로 아주 미미한 실정이다. 5원환 carbonate는 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원으로서도 활용된다.

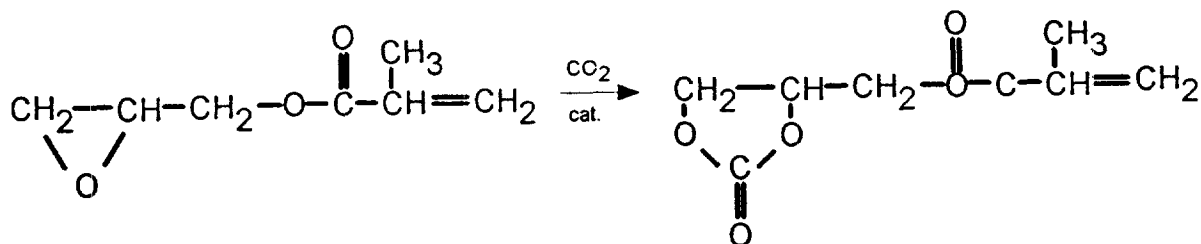
본 연구에서는 glycidyl methacrylate(GMA)와 CO₂의 첨가반응에 대해서 상이동 촉매의 종류, 4급염 상이동 촉매의 양이온 및 음이온의 구조, CO₂의 압력에 대한 영향, 반응온도 등이 반응에 미치는 영향을 조사하고, 속도론적 고찰을 수행하였으며 용매의 영향과 4급염을 polystyrene support나 metal oxide등에 담지시켜 제조한 촉매에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험

반응기로는 부피 300 mL의 autoclave (Parr 4841)를 사용하였다. 먼저 질소 분위기에서 용매인 diglyme에 용해시킨 GMA와 촉매를 반응기에 넣은 후, 온도가 80°C에 이르면 이산화탄소를 몇차례 통과시켜 N₂를 몰아내고 CO₂만 반응기에 존재하도록 하고 반응기의 입구와 출구를 차단한다. 그리고 교반을 시키면서 반응을 시작하여 0.5 hr 마다 시료를 채취하여 분석을 실시하였다. 상압실험에서는 반회분식으로 10 cc/min의 CO₂를 계속 흘리면서 실험을 행하였다. 대표적인 실험의 경우, 1기압의 CO₂ 분위기에서 30 mmol의 GMA와 1 mmol의 상이동 촉매, 50 mL의 diglyme을 사용하였다. 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP 5890A)에서 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10 wt% SE-30/chromosorb W 이었다.

3. 결과 및 고찰

4급 암모늄염, alkali metal halide 등을 본 반응의 촉매로 사용한 결과 1기 압 하에서 GVE로 부터 비교적 좋은 수율로 (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate(DOMA)를 합성할 수 있었다. 그리고 반응식은 Scheme 1과 같다.



Scheme 1

본 반응의 속도식은 식(1)과 같이 나타낼 수 있는데 상압에서는 반회분식으로 CO_2 를 계속 흘리면서 실험을 행하여 CO_2 의 농도는 일정하다고 볼 수 있으므로 식(2)에서 처리된 GMA의 농도에 대해 1차식으로 표현될 수 있다.

$$-\frac{d[\text{GMA}]}{dt} = k[\text{CO}_2][\text{GMA}] \quad (1)$$

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

상압에서 반회분식으로 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 비교적 직선관계를 잘 만족하는 것을 알 수 있었고 4급염의 양이온의 영향을 알 수 있는데 Oct_4N^+ 가 Bu_4N^+ 보다 음이온을 활성화 시키는 능력이 크므로 반응활성이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

4급염의 음이온의 영향도 고찰하였으며 또한 촉매로서 NaI, KI를 18-crown-6나 PEG와 혼합하여 사용한 경우에 대해서는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 DOMA 수율은 그리 영향을 주지 못하고 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 반응온도를 60, 80, 100°C로 달리하였을 때 온도가 증가함에 따라 높은 DOMA 수율을 얻을 수 있었다. 한편 CO_2 압력을 618.3 kPa, 480.4 kPa, 342.6 kPa로 달리하였을 경우 속도식은 식(1)과 같이 GMA와 CO_2 에 대해 각각 1차로 나타나며 Henry 법칙을 적용하여 정리하면 식(3)이 되고 압력감소를 통하여 구한 것을 Fig. 3에 도시한 결과 비교적 직선관계를 잘 만족하는 것을 알 수 있으며 여기서 구한 기울기를 각 압력에 대해 도시하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 기울기와 절편에서 Henry 상수가 $H' = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{kPa}$ 이고 반응속도 상수는 $k = 0.56 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$ 임을 알 수 있었다.

$$\ln(P/[\text{GMA}]) = k([\text{CO}_2] - [\text{GMA}])t + \ln(P_0/[\text{GMA}]) \quad (3)$$

한편 용매가 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위해 THF, DMF, PhCl, Toluene 등으로 용매를 바꾸어서 반응활성을 알아보았다. 분리와 회수를 용이하게 하기 위하여 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등의 metal oxide와 polystyrene support에 4급 암모늄염을 담지시켜 제조한 촉매로 수행한 결과 촉매활성을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

1. C. M. Starks, C. L. Liotta and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, N. Y. (1994).
2. G. Rokicki, W. Kuran and B. P. Marcinak, *Monat. Chem.*, **115**, 205(1984).
3. T. Nishikubo, A. Kameyama and M. Sasano, *J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem.*, **32**, 301(1994)
4. N. Kihara, N. Hara and T. Endo., *J. Org. Chem.*, **58**, 6198(1993).
5. T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita, M. Tomoi and W. Fukuda, *J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem.*, **31**, 939(1993).
6. J. Yamashita, A. Kameyama, T. Nishikubo, W. Fukuda and M. Tomoi *Kobunshi Robunshu*, **50**(7), 577(1993)
7. N. Kihara, and T. Endo., *Macromolecules* **25**, 4824(1992).

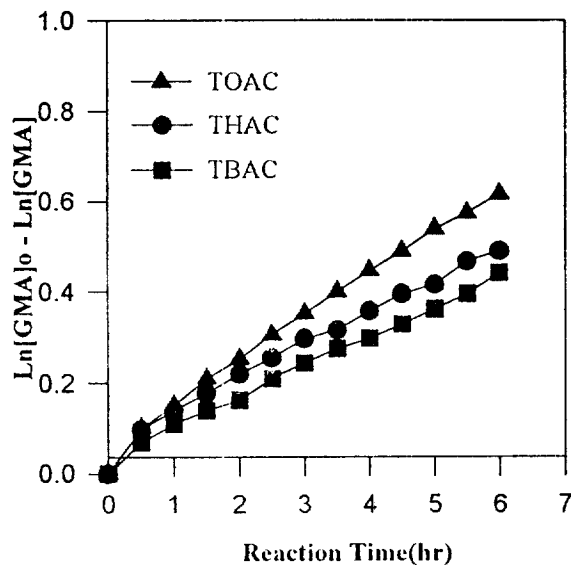


Fig. 1. Effect of quaternary ammonium cation structure on the $\ln[GMA]$.

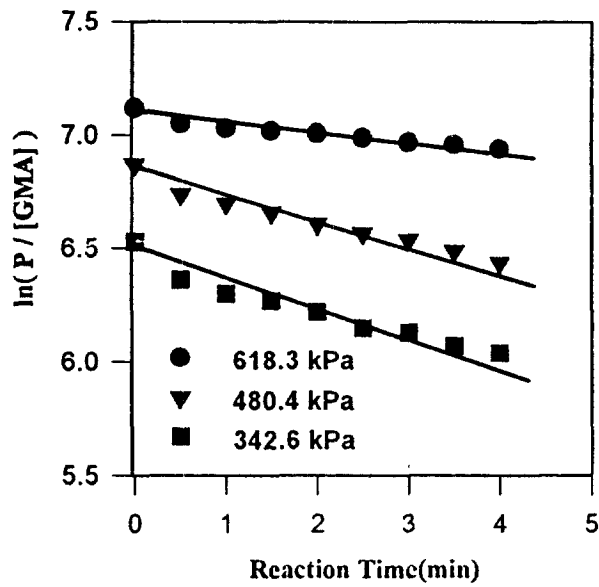


Fig. 2. Linear plot of $\ln(P/[GMA])$ vs. time.

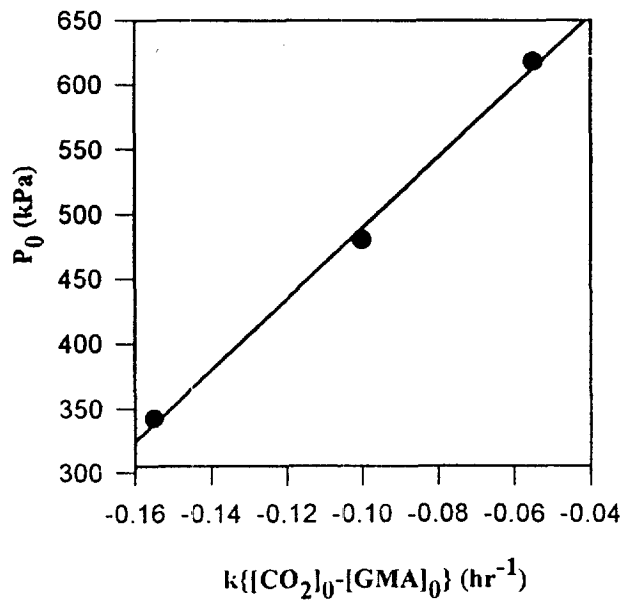


Fig. 3. Linear plot of P_0 vs. $k\{[CO_2]_0-[GMA]_0\}$.