

이온성 액체를 이용한 CO₂와 glycidyl methacrylate의 고리화 첨가 및 고분자 가교 반응

김동현 · 강태원 · 이종집 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부
331-717 충남 천안시 부대동 275
(2013년 3월 20일 접수, 2013년 4월 15일 채택)

Cycloaddition and Crosslinking Reactions of CO₂ and Glycidyl Methacrylate using Ionic Liquid

Dong Hyun Kim, Tae Won Kang, Jong Jib Lee and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea
(Received 20 March 2013; accepted 15 April 2013)

요 약

온실가스인 CO₂를 저장하기 위한 기술로 본 연구에서는 이온성 액체를 이용하여 epoxide계 화합물인 glycidyl methacrylate (GMA)와 CO₂의 고리화 첨가 반응(cycloaddition)을 통해 cyclic carbonate를 합성하였다. 합성된 cyclic carbonate인 [2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl]methacrylate (DOMA)는 FT-IR과 ¹H NMR을 이용하여 그 구조를 확인하였다. 또한 ¹H NMR을 통하여 계산된 조성비를 이용하여 전환율과 시간의 관계를 관찰하였다. DOMA로 전환이 모두 이루어진 이후에는 DOMA의 이중결합이 잔존하는 이온성 액체로 음이온 중합, cyclic carbonate ring의 가교반응에 의한 고분자가 형성되었다.

Abstract – In this study the cycloaddition of glycidyl methacrylate (GMA) and CO₂ using ionic liquid as catalyst was performed for the technology of CO₂ reduction. The structure of synthesized cyclic carbonate, [2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl]methacrylate (DOMA) was analyzed and confirmed by FT-IR and ¹H-NMR. The change in conversion with respect to reaction time was investigated using ¹H-NMR. Interestingly, the ionic polymerization of vinyl groups and crosslinking reaction between cyclic carbonate rings of DOMA were observed following completion of cycloaddition.

Key words: CO₂, Ionic Liquid, GMA, Cycloaddition

1. 서 론

최근 세계적인 이슈 중 하나는 이산화탄소(CO₂) 저장기술이다. CO₂는 지구 온실효과를 일으키는 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하고 있으며 이에 따른 CO₂ 저감이 시급한 상황이다. CO₂는 쉽게 얻을 수 있어 경제적이며 비독성, 불연성을 가지면서 풍부한 탄소 공급원이라는 장점을 갖고 있다. 때문에 CO₂를 자원으로써 활용하여 대기 중 CO₂를 저장하려는 방안이 주목을 받고 있다. 기존의 CO₂ 활용에는 메탄과 반응하여 합성가스를 제조하거나, 수소화 반응을 통하여 메탄올을 제조하는 등에 사용되었다[1-3]. 최근에는 CO₂와 에폭사이드계 화합물을 공중합(copolymerization)하여 polycarbonate를 합성하거나, 고리화 첨가 반응(cycloaddition)을 통하여 cyclic carbonate를 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. 반응의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. Cyclic carbonate는 극성 비양자성 용매,

2차 전지의 전해액 등 정밀화학분야에서 중요한 연구가 되고, polycarbonate의 전구체와 또 다른 고분자 재료로도 응용 가능 하다 [7-10]. Cyclic carbonate는 열역학적 안정성이 polycarbonate보다 좋 기 때문에 많은 시스템에서 cyclic carbonate가 우세하게 합성된다. 특히 depolymerization이나 backbiting으로 인해 생성이 되는데 많은 경우에서 metal-alkoxide에 인접한 carbonate 결합이 안으로 들어가는 backbiting 현상으로 인해 생성된다[11]. Polycarbonate와 cyclic carbonate의 조정은 촉매, 첨가제, CO₂ 압력, 에폭사이드 농도, 그리고 온도로 결정된다.

그리고 에폭사이드와 CO₂의 반응은 음이온의 친핵성 반응에 의해 일어난다. 음이온은 에폭사이드, 락톤, 실록산, 스티렌, 비닐 아로마 틱, 비닐 피리딘, 알킬 메타아크릴레이트 등의 구조에 친핵성 반응을 일으키게 된다. 또한 산소음이온은 탄소음이온보다 안정하다고 일반적으로 알려져 있다[12].

보통 cyclic carbonate를 합성하기 위해서는 이온성 액체를 이용하여 얻을 수 있다[8]. 그 중 glycidyl methacrylate (GMA)를 이용한 고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

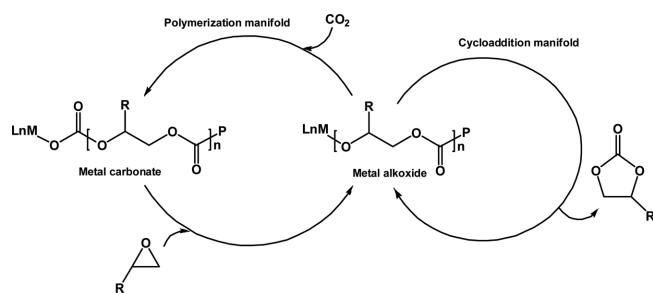


Fig. 1. The basic mechanism of CO₂-epoxide copolymerization and the formation of cyclic carbonates (L_n=ligand set, M=metal, P=polymer chain).

리화 첨가 반응은 ammonium계 염을 이용한 결과가 있다[13,14]. 그러나 그 활성이 낮고 합성된 cyclic carbonate 화합물의 이중결합이 고리화 첨가 반응 후 어떠한 2차 반응이 있는지 보고되지 않았다. 더불어 cyclic carbonate 고리도 2차 반응이 존재하는지에 대한 보고는 없다.

이 연구에서는 에폭사이드 기능기와 메타아크릴레이트 기능기를 함께 갖고 있는 화합물인 GMA를 pyrrolidinium계 이온성 액체를 이용하여 CO₂의 고리화 첨가 반응을 실시하였다. 고리화 첨가 반응과 그 이후 고분자 중합 및 가교 반응 여부 및 특성도 확인하고자 하였다. 이러한 다단계 반응과정 중의 mechanism과 이온성 액체의 촉매로서의 역할을 이해하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 glycidyl methacrylate (GMA, Fluka)는 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. CO₂ (한국산업가스, 99.999%)는 molecular sieve 3A/13X (Aldrich)의 충전 column에 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였다. 촉매로 사용된 이온성 액체는 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride ([bmpro]Cl, TCI)가 사용되었으며 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

2-2. 실험

반응은 100 mL 고압반응기에서 진행하였다. 실험 전 반응기는 진공으로 30분 이상 청소 후 사용하였다. 모든 실험 조작은 공기와 수분의 접촉을 방지하기 위해 glove box와 schlenk line을 이용하여 수행하였다. 사용된 질소(99.999%) 기체는 molecular sieve (3A/13X, Aldrich)와 oxytrap (Redox, Fisher Scientific)을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 후 사용하였다. GMA와 이온성 액체를 100:1 몰 비로 2시간 동안 교반시켜 이온성 액체를 충분히 녹였다. 이 혼합물을 주사기를 이용하여 반응기에 넣은 뒤 CO₂ 가스를 이용하여 세 차례 치환시켰다. 그 후 CO₂ 압력은 20 bar로 고정하고 일정한 온도와 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료되면 반응기를 상온으로 냉각시킨 후 분석하였다.

2-3. 분석

GMA에 CO₂가 성공적으로 삽입되었는지를 FT-IR (ThermoFisher Scientific, NICOLET 6700)을 사용하여 확인하였다. 생성물의 정확한 정성분석과 이를 통한 GMA와 DOMA의 존재비(abundance)를 확인

하기 위하여 ¹H NMR (Oxford, Varian Mercury 400 MHz) 분석을 실시하였다. ¹H NMR 분석에 사용된 용매는 dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆, CIL)를 사용하였다. 또한 고체로 나온 샘플은 DSC (Differential Scanning Calorimetry, TA 2010)를 사용하여 350 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 DSC 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. GMA와 CO₂의 고리화 첨가 반응

GMA와 CO₂의 고리화 첨가 반응을 통해 생성된 DOMA ([2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl] methacrylate)의 반응식은 Fig. 2와 같다. 이와 같은 반응을 온도와 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 고리화 첨가반응을 통해 만들어진 생성물의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 1,719 cm⁻¹와 1,152 cm⁻¹의 영역이 각각 ester group의 C=O와 C-O 결합이고, 1,637 cm⁻¹이 alkene group의 C=C 결합이다. 그리고 1,790 cm⁻¹의 영역이 carbonate의 C=O 결합을 나타내고, 1,089 cm⁻¹와 1,048 cm⁻¹ 영역의 두 피크가 carbonate의 C-O 결합을 나타낸다[12]. 그러므로 GMA에 CO₂가 성공적으로 고리화 첨가 반응이 일어나 DOMA가 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

좀 더 자세한 구조 분석과, 생성물 내 GMA와 DOMA의 조성비를 알아 보기 위해 ¹H NMR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ), 1.91 [3H, CCH₃(a)], 6.07 5.73[2H, C=CH₂(b)], 4.46 3.93[2H, CH₂O(c)], 3.25 [1H, CHCH₂(d)], 2.81 2.67 [2H, CHCH₂(e)], 1.89 [3H, CCH₃(a')], 6.05 5.74 [2H, C=CH₂(b')], 4.61, 4.38 [2H, CH₂O(c')], 5.12 [1H, CHCH₂(d')], 4.42 4.33 [2H, CHCH₂(e')]. (A)는 GMA standard의 이고 (B)와 (C)는 각각 1시간과 18시간 동안 반응한 생성물이다. 18시간 반응 후 미반응 GMA 피크가 사라지고 DOMA로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 각 실험 조건에서 미반응물인 GMA와 전환

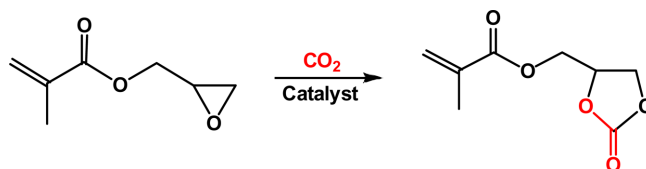


Fig. 2. Synthesis of cyclic carbonate from GMA and CO₂.

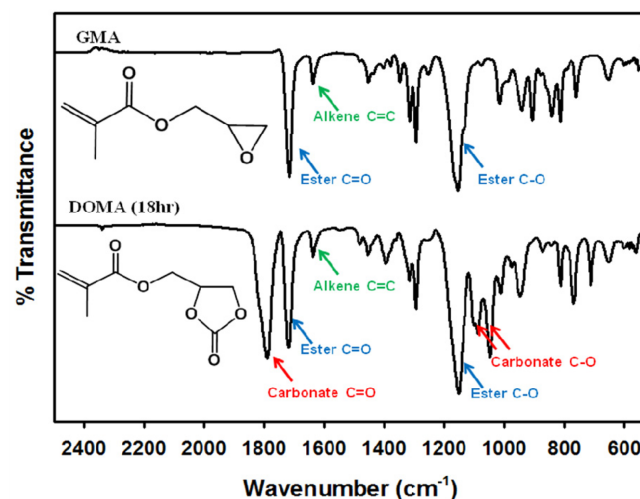


Fig. 3. FT-IR spectra of GMA and DOMA (entry 5 in Table 1).

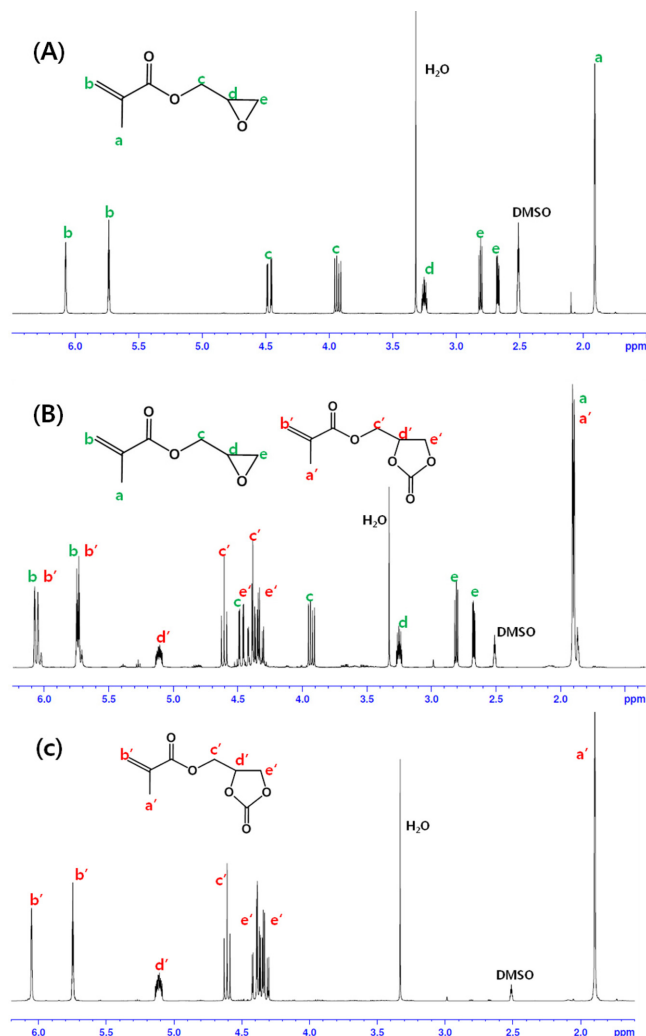


Fig. 4. ^1H -NMR spectra of GMA and DOMA : GMA standard (a), entry 1 in Table 1 (b), entry 5 in Table 1 (c).

Table 1. Effect of reaction conditions on CO_2 -GMA cycloaddition using [bmpro] Cl^a

Entry	Time (h)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	F_{GMA}^b	F_{DOMA}^b	Product state ^d
1	1	80	0.50	0.50	L
2	3	80	0.27	0.73	L
3	6	80	0.13	0.87	L
4	12	80	0.04	0.96	L
5	18	80	0.02	0.98	L
6	21	80	- ^c	- ^c	S
7	24	80	- ^c	- ^c	S
8	3	40	0.97	0.03	L
9	3	60	0.82	0.18	L
10	3	70	0.78	0.22	L
11	3	100	- ^c	- ^c	S

^aReaction conditions: Ionic liquid = 325 mg, GMA = 25 mL, batchwise feeding of CO_2 at 25°C = 20 bar. ^bDetermined by ^1H -NMR in dimethyl sulfoxide ($\text{DMSO}-d_6$). ^cNon dissolution. ^dLiquid or solid.

된 DOMA의 조성비를 다음 식을 이용하여 계산하였고 Table 1에 나타내었고 Fig. 5에 도식화 하였다.

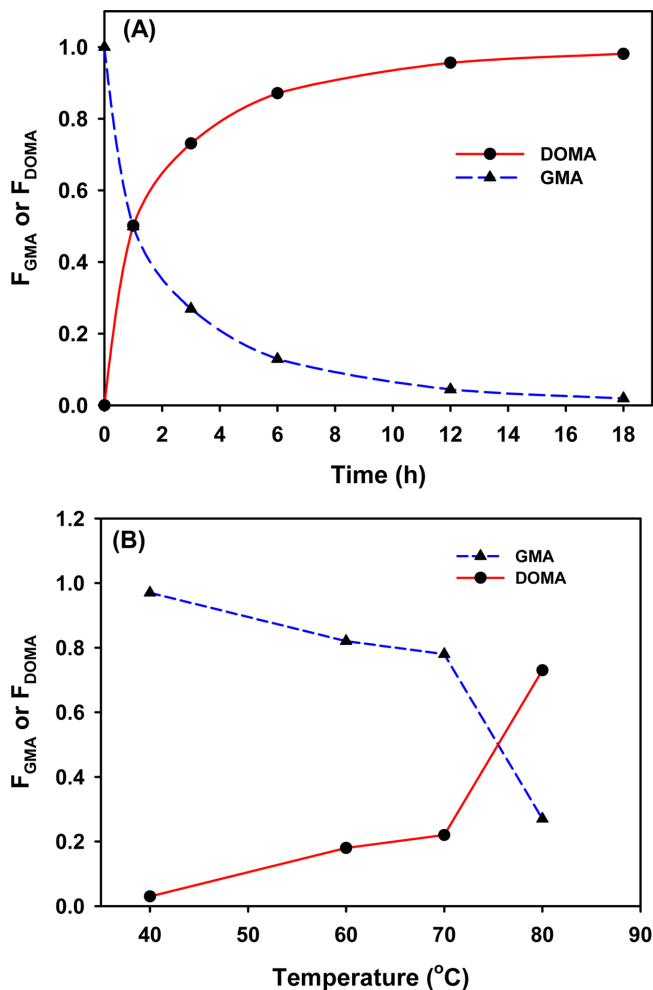


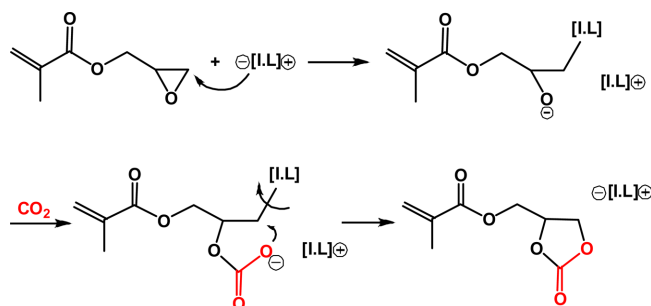
Fig. 5. Mole fraction of GMA and DOMA calculated from ^1H -NMR analysis.

$$F_{\text{GMA}} = [A_{3.25}] / [A_{3.25} + A_{5.12}] \quad (1)$$

$$F_{\text{DOMA}} = [A_{5.12}] / [A_{3.25} + A_{5.12}] \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 $A_{3.25}$ 와 $A_{5.12}$ 는 ^1H NMR 결과에서 d와 d' 피크의 적분값을 각각 나타낸다. GMA는 반응시간 초기부터 급격하게 CO_2 와 반응하여 반응 시간 1시간 내에 전환율 50%에 도달하였다. 그 후 반응 시간이 지나면서 DOMA로의 전환이 천천히 증가되며, 18시간 이후에 98%의 전환율에 도달하였음을 확인하였다. 또한 GMA와 CO_2 의 고리화 첨가반응은 반응온도가 40°C 에서 거의 활성을 보이지 못하나 $60, 70^\circ\text{C}$ 에서 활성이 증가하고 80°C 에서 급격한 활성의 증가를 보였다.

이러한 GMA와 CO_2 의 고리화 첨가반응의 mechanism을 Fig. 6에 나타내었다. GMA와 CO_2 의 반응은 촉매로 사용된 이온성 액체의 음이온에 의해서 이루어진다. 이온성 액체의 음이온은 epoxide ring에 존재하는 산소의 전기음성도로 인하여 상대적으로 약해져 있는 주위 탄소를 친핵성 공격을 한다. 음이온의 친핵성 공격은 GMA의 또 다른 기능기인 메타아크릴레이트기에도 이루어져 탄소음이온을 형성할 수 있지만 산소음이온이 보다 안정하기 때문에 epoxide ring을 선택적으로 먼저 공격하게 된다. 산소음이온이 형성되면서 개환된 곳에 CO_2 가 삽입이 되고, 고리가 다시 닫히면서 반응이 종료될 것이다.

Fig. 6. Mechanism for cycloaddition of CO₂ to GMA.

3-2. 가교(Crosslinking)

Table 1에서 볼 수 있듯이 반응온도가 80 °C에서 반응시간이 21, 24시간 일 때와 반응온도가 100 °C이고 반응시간이 3시간 일 때 반응 후 고체 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물들은 앞 절의 고리화 첨가 반응이 완료된 경우 GMA가 모두 DOMA로 전환된 이후 반응기 내 존재하는 이온성 액체의 음이온이 메타아크릴레이트의 C=C 결합을 공격하여 탄소음이온을 형성 시키면서 음이온 중합이 이루어진 것으로 판단된다. 이러한 이중결합의 음이온 중합에 의한 고분자사슬의 형성과 같이 DOMA에 존재하는 5원환 carbonate는 반응성이 높기 때문에 중합반응 도중 chain transfer를 일으켜 가교 반응이 일어난 것으로 보인다. 또한 cyclic carbonate를 단량체로 이용하여 개환 중합(ROP)을 실시한 연구 사례가 보고된바 있다[15]. 이 생성물의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 1,637 cm⁻¹에서 나타났던 alkene group의 C=C 결합이 대부분 사라졌음을 알 수 있다. 이는 이온성 액체의 음이온이 메타아크릴레이트의 C=C 결합을 개시하면서 음이온 중합을 통해 고분자사슬을 형성하였기 때문이다. 그리고 더 자세한 분석을 위해 ¹H NMR 분석을 시도하였으나 이러한 고체 생성물들은 가교고분자이기 때문에 어떠한 용매에도 용해되지 않는 특징을 보였고 가교된 고분자의 특징 중 하나인 팽윤 (swelling)현상을 확인할 수 있었다(Fig. 8). 왼쪽의 둥그란 물체는 고분자의 크기를 비교하기 위해 20 mL 바이알 뚜껑을 함께 촬영한 것

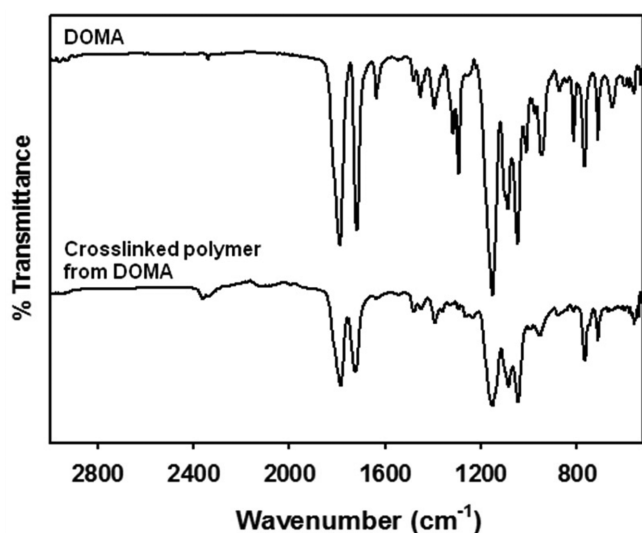


Fig. 7. FT-IR spectra of the crosslinked polymer and DOMA (entry 5, 6 in Table 1).

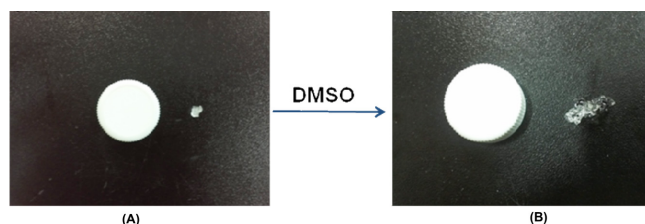


Fig. 8. Swelling of crosslinked polymer in DMSO.

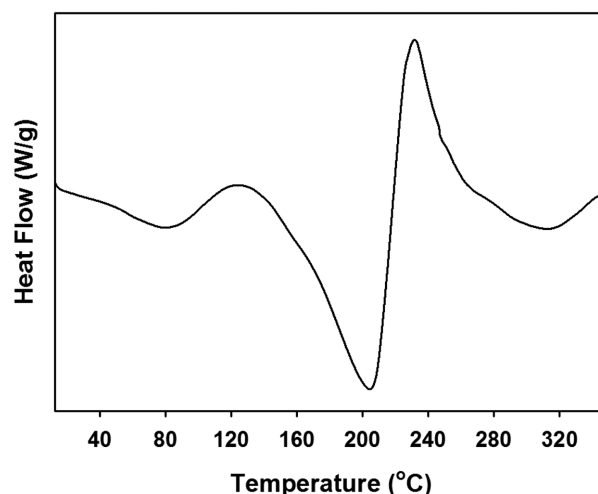


Fig. 9. DSC curve of crosslinked polymer from DOMA (entry 6 in Table 1).

이다. DMSO 용매상에 overnight한 후 샘플인 (B)를 보면 swelling 현상으로 인하여 부풀어 오른 모습을 볼 수 있었다.

고분자의 DSC 분석을 실시한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그 결과를 보면 56.4 °C에서 T_g가 나오고 124.0 °C에서 T_c와, 205.2 °C에서 T_m를 확인할 수 있었다. 또한 231.0 °C에서 가교 커브가 나타났고 312.0 °C에서는 분해됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이온성 액체인 [bmpro]Cl을 사용하여 CO₂와 GMA의 고리화 첨가 반응을 실시하였다. 고리화 첨가 반응을 통해 생성된 DOMA는 FT-IR를 이용하여 carbonate 결합의 피크를 확인할 수 있었다. 또한 ¹H NMR을 이용하여 좀 더 자세한 구조 분석을 실시하였고, 특히 생성물 내 DOMA와 GMA의 조성비를 확인할 수 있었다. 반응 1시간까지는 전환속도가 빨라 전환율이 50%에 도달하였고, 그 이후 반응속도가 천천히 증가하여 18시간이 되어야 98%의 전환율을 보였다. 그리고 반응온도는 80 °C에서 가장 높은 활성을 보였다. 하지만 GMA가 DOMA로 모두 전환이 된 이후에는 메타아크릴레이트의 음이온 중합과 5원환 carbonate의 chain transfer로 인하여 가교된 고분자를 형성하였다. FT-IR를 이용하여 C=C 결합이 사라졌음을 확인하였고, DSC 분석을 이용하여 가교 커브를 확인할 수 있었다. 이는 촉매로 사용한 이온성 액체의 음이온이 보다 안정한 산소음이온을 만들 수 있는 epoxide를 선택적으로 먼저 공격하고, 그 이후 메타아크릴레이트의 탄소음이온을 개시하기 때문이다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업소재 산업융합원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이 논문은 2010년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Wang, H. Y. and Au, C. T., "Carbon Dioxide Reforming of Methane to Syngas Over SiO₂-supported Rhodium Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **155**, 239-252(1997).
2. Ma, Y., Sun, Q., Wu, D., Fan, W. H., Zhang, Y. L. and Deng, J. F., "A Practical Approach for the Preparation of High Activity Cu/ZnO/ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **171**, 45-55(1998).
3. Song, K. H., Ryu, J. H. and Chung, J. S., "Recent Research Trends of Catalytic Conversion of CO₂ to High-value Chemicals," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**, 519-530(2009).
4. Kim, I., Park, D. W. and Ha, C. S., "Production of Environmentally Friendly and Biodegradable Polycarbonates by Alternating Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide," *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **13**, 632-640(2002).
5. 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**, 3490-3497(2005).
6. Oh, H. J. and Ko, Y. S., "Effect of Polymerization Conditions on the Polymer Properties of CO₂-cyclohexene Oxide Copolymer Prepared by Double Metal Cyanide Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.002>(2013).
7. Lee, W. K., Park, D. M., Park, J. W. and Jung, C. S., "Reduction Potential of Additives under the Linear Carbonate Electrolyte," *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **14**, 77-80(2006).
8. Lee, E. H., Cha, S. W. and Dharma, M. M., Choe, Y. S., Ahn, J. Y. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 547-550(2007).
9. Shaikh, A.-A. G. and Sivaram, S., "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, **96**, 951-976(1996).
10. Son, Y. S., Park, M. K., Kim, G. W. and Park, S. W., "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide and Glycidyl Methacrylate using a Ionic Liquid Catalyst of Imidazole Immobilized on MCM41," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 410-417(2009).
11. Coates, G. W. and Moore, D. R., "Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxide: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6618-6639(2004).
12. Odian, G., *Principles of polymerization*, 4nd ed., John Wiley, New Jersey(2004).
13. Yang, J. G., Moon, J. Y., Jung, S. M., Park, D. W. and Lee, J. K., "Addition Reaction of Glycidyl Methacrylate with Carbon Dioxide Using Quaternary Ammonium Salts as Catalyst," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1156-1163(1996).
14. Kim, J. J., Shin, D. H. and Park, D. W., "Synthesis of (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methacrylate Using Soluble Polymer-Supported Quaternary Ammonium Salt Catalysts," *Appl. Chem.*, **5**, 1-4(2001).
15. Sanda, F., Kamatani, J. and Endo, T., "Synthesis and Anionic Ring-Opening Polymerization Behavior of Amino Acid-Derived Cyclic Carbonates," *Macromolecules*, **34**, 1564-1569(2001).