친환경 고분자 – CO2 고분자 소재

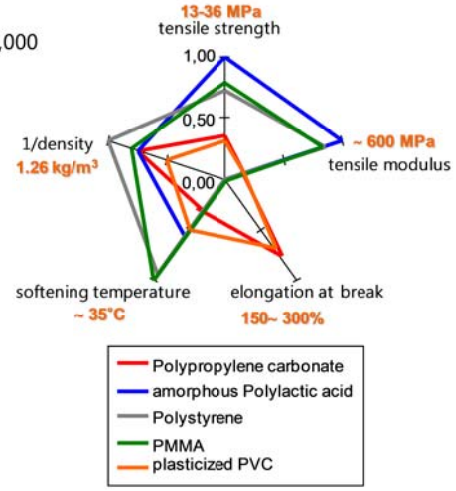
다양한 종류의 합성 고분자들은 그 원료를 석유로부터 공급받고 있다. 그러나 이러한 석유화학 고분자 소재들은 심각한 환경 오염을 야기시키며, 이를 대체할 수 있는 친환경 소재에 대한 관심이 최근 계속적으로 고조되고 있다. 많은 친환경 소재 중에서도 특히 이산화탄소를 단순히 버려지는 물질이 아닌 유용한 자원으로 재활용하는 CCU(이산화탄소 포집 및 재활용, Carbon Capture and Utilization) 기술의 개발이 빨라지고 있다. 따라서 본 회차에서는 CO2 고분자 소재의 개발과 관련한 최신 연구 동향을 살펴보고자 한다.

CO2 고분자 소재 중에서 현재까지 가장 활발하게 진행되고 있는 연구 분야는 지방족 카보네이트의 제조 분야로서 폴리프로필렌 카보네이트(poly(propylene carbonate), PPC) 및 폴리에틸렌 카보네이트(poly(ethylene carbonate), PEC) 합성이다. 이들 소재는 적절한 유기금속촉매를 이용하여 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO) 또는 이산화탄소와 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO)의 공중합을 통하여 합성할 수 있다 (그림 1). 이산화탄소는 가격이 매우 싸며, 풍부하며, 프로필렌 옥사이드도 연간 약 7 million ton이상이 생산되며, 프로필렌 가격의 약 1.5 ~2배 정도의 가격으로 저렴하다. 특히 폴리프로필렌 카보네이트는 우수한 점착성 및 산소와 수분 차단성이 매우 우수하며, 투명한 특성을 지니고 있다. 또한 공기 중에서 연소 시에 그을음이나 독성의 물질을 발생시키지 않고 깨끗하게 완전 연소하고 생분해 특성을 지니기 때문에 환경 친화적인 신소재로 각광받고 있다.

그림 1. 지방족 폴리카보네이트의 합성 방법과 응용분야.

지방족 카보네이트의 일종인 PEC와 PPC에 대한 물리적 특성에 대한 비교를 그림 2에 나타내었다.

Property	PEC	PPC
Molecular weight	100,000 - 250,000	150,000 - 350,000
Density (g/cm^3)	1.42	1.26
Tensile Strength (psi @23 °C)		
Yield	670	4500
Break	1700	1760
Elongation (%)		
Yield	--	3.5
Break	918	150
Modulus of Elasticity		300
Melt Flow Index @150 °C/2160 g	1.4 g/10 min	0.9 g/10 min
Hardness (Shore D)	--	79
Izod Impact (ft-lb/in)	--	0.3~0.6
T_g (°C)	10 - 20	30~40
T_d (°C)	220	240



Processing

- Processing window : 165 – 175°C (PPC)
- Injection molding/Extrusion film blowing

*data from http://www.empower materials.com

그림 2. PEC/PPC의 물성 비교 데이터*.

그림 2에 나타낸 PEC와 PPC의 물성 비교표는 PEC와 PPC를 제조하여 판매하고 있는 미국 Empower Material사의 홈페이지로부터 가져온 데이터로서 본 소재들은 현재 QPAC이란 제품명으로 판매되고 있으며, 친환경 소재로서 연소 시에 그을음이나 독성을 띠는 물질을 발생시키지 않기 때문에 다양한 고부가가치 제품의 sacrificial material 소재 또는 바인더 소재로 이용되고 있다. PPC의 경우 plasticized PVC와 유사한 물성을 지닌 것으로 나타나고 있다. 이러한 지방족 폴리카보네이트는 그림 3에 나타낸 것과 같이 다양한 분야에 역시 적용될 수 있다.

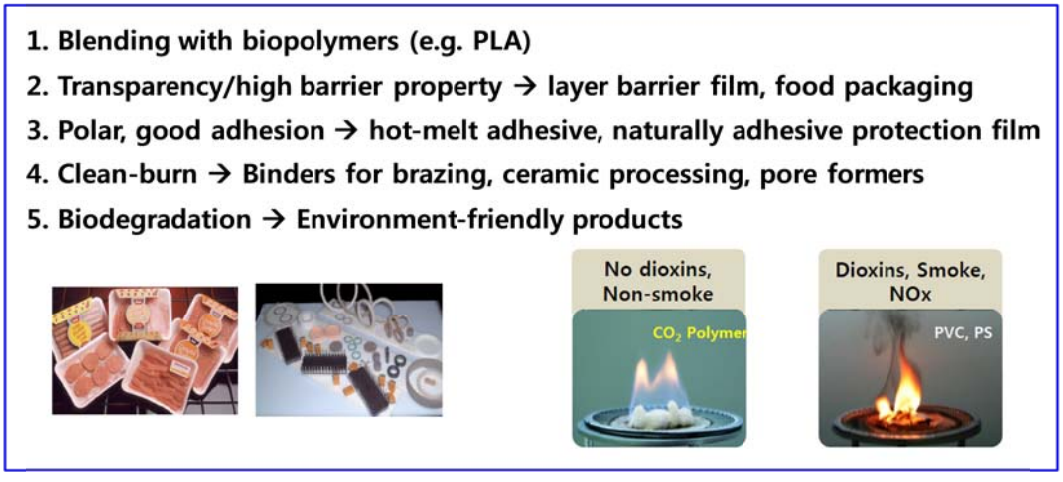


그림 3. 지방족 폴리카보네이트의 다양한 응용분야.

이와 같은 폴리프로필렌 카보네이트에 대한 연구는 1969년 일본의 이노우에(Inoue) 그룹에서 최초로 진행되었다. 이때 폴리프로필렌 카보네이트를 합성하기 위하여 사용된 촉매는 불균일 아연 촉매계(Heterogeneous zinc catalytic system)이고, 이후의 다른 촉매들을 발전시키는 데에 있어서 큰 역할을 하였다. 21세기에 들어서 균일계 촉매에 대한 연구가 활발하게 진행되었는데 미국 코넬 대학교의 Coates 그룹과 중국 대련 공대의 Lu 그룹에서 (Salcy)Co(III) 착물을 이용한 균일계 촉매(Homogeneous catalytic system)를 개발하였고, 기존과 다른 형태의 유기 암모늄 염과 같은 조촉매를 사용함으로써 활성이 기존보다 10배 이상 증가하였다(그림 4). 이러한 촉매들은 이성분계 코발트 살렌 촉매계(two component cobalt salen catalytic system)로서 중합 활성을 나타내는 척도인 turn over frequency (TOF, h^{-1})가 200~300이고, 생성된 폴리프로필렌 카보네이트의 분자량은 2만~3만, 그리고 PPC 선택성(selectivity)은 90~99%를 나타내었다. 촉매량 또는 조촉매량 증가, 조촉매의 변화, 그리고 중합 온도 등의 중합 조건을 다양하게 변화시키면서 중합을 실시하였지만, 활성은 증가하는 반면에 분자량이 작아지는 단점을 나타내었고, 상업화에 근접할 만큼의 획기적인 진보는 이루어지지 않았다.

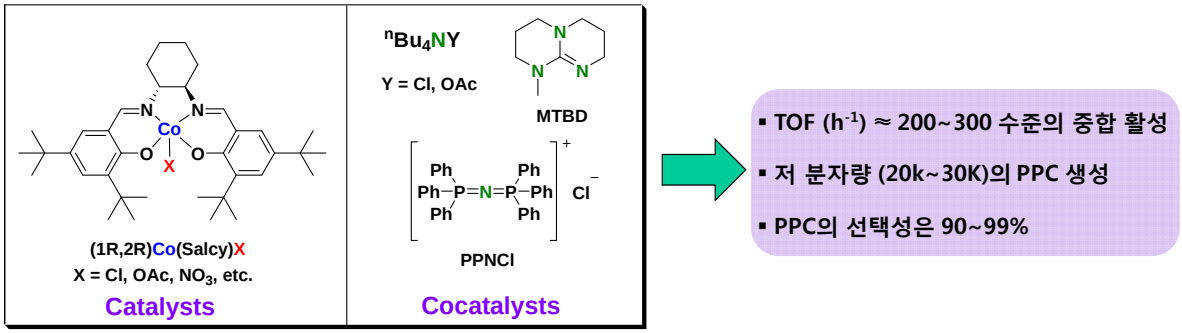


그림 4. 이성분계 코발트 살렌 촉매계의 구조.

이러한 단점을 보완하기 위하여 아주대학교의 이분열 교수 그룹과 대련 공대의 Lu 그룹 및 일본 도쿄대의 Nozaki 그룹 등이 촉매 구조 내에 중합 개시제 역할과 조촉매 역할을 동시에 하는 Lewis 염기나 오늄염과 같은 이온성의 염을 지니고 있는 단일 성분 코발트 촉매(single component cobalt salen catalysts)를 개발하여 보고하였다(그림 5). 이러한 단일 성분 코발트 촉매는 촉매 구조 내에 ammonium salt 또는 유기 Lewis 염기의 존재로 인하여 중합 시에 생성되는 촉매 활성종을 안정화시켜서 최대 100 °C의 높은 온도에서도 고활성을 보이며, 최대 30만까지의 분자량을 가진 고분자량의 PPC를 합성할 수 있었다. 특히 그림 5의 오른쪽 위에 나타낸 촉매의 경우, 이분열 교수 그룹에서 2008년도에 *Angewandte*

*Chemie International Edition*에 보고한 촉매로서 매우 적은 양(PO/cat.=100,000)의 촉매량에도 불구하고 현재까지 보고된 가장 높은 활성(TOF = 26000 h^{-1})과 99% 이상의 PPC 선택성을 보였다. 그리고 최대 PO/cat.=150,000의 극소량의 촉매의 존재 하에서도 여전히 고활성, 높은 분자량, 그리고 97%의 높은 PPC 선택성을 나타내었다.

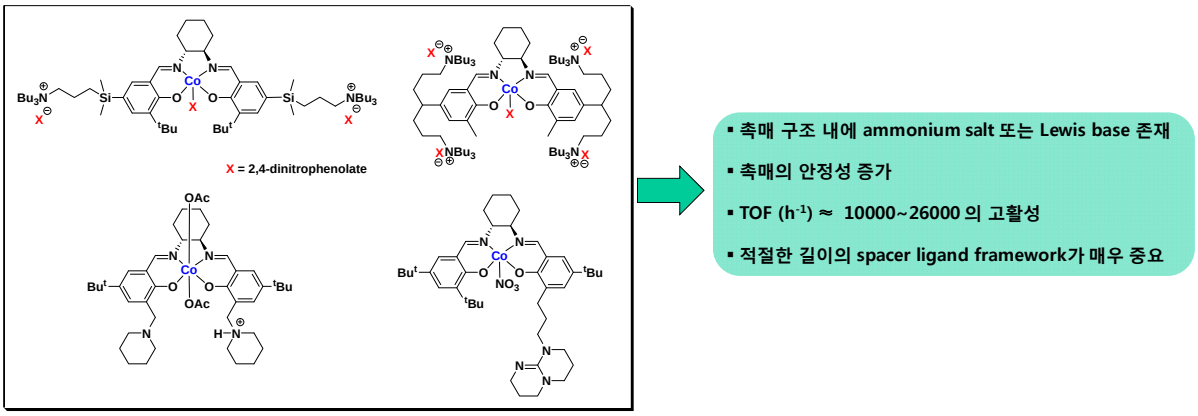


그림 5. 단일 성분 코발트 살렌 촉매들의 구조.

비록 이러한 촉매들이 활성의 증가와 고분자량의 폴리프로필렌 카보네이트를 제조하는데 용이하다고 할지라도 아직까지 완전한 상업화에 성공하기에는 부족한 부분이 많다. 즉, 위에 보고된 대부분의 촉매를 합성하는데 있어서 많은 합성 단계가 필요하고, 촉매의 대량 생산이 용이하지 않으며, 촉매 제조비용 또한 매우 비싸다. 그리고 궁극적으로는 개발된 촉매가 코발트 살렌 구조에만 치우쳐있다. 또한 생성된 폴리프로필렌 카보네이트의 분자량에 따라 변하기는 하지만 폴리프로필렌 카보네이트의 특징적인 단점인 30~40 °C 사이의 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)와 낮은 열적 안정성을 극복하기 위하여 이산화탄소와 다른 에폭사이드와의 공중합과 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드 이외에 rigid한 시클로헥신 옥사이드, 스티렌 옥사이드와 같은 제3의 에폭사이드와의 삼원 공중합체의 제조 등에 대한 연구가 진행되고 있지만, 아직까지 상업화에 적용 가능할 만큼의 만족할만한 성과는 거두지 못하였다. 중국의 Blue Chemical과 Henan Tianguan 사는 연간 수천 톤의 PPC를 생산할 수 있는 파일럿 공장을 건설할 예정이라고 발표하였다. 그리고 BASF, Bayer, Sumitomo, SK이노베이션, LG화학과 같은 주요 화학기업 들도 각각 파일럿 공장 및 신규 공장 건설에 투자하며, PPC 및 PEC의 개발에 박차를 가하고 있다.