

물 분해와 CO₂ 환원을 위한 고효율 촉매기술

정평진[†]

한국과학기술정보연구원 전문연구위원

(2016년 12월 15일 접수, 2017년 8월 7일 수정, 2017년 8월 10일 채택)

Water-Splitting and Highly Active Catalysts Technology for CO₂ Reduction

Pyung Jin Chung[†]

Korea Institute of Science and Technology Information Senior Research Fellow

(Received 15 December 2016, Revised 7 August 2017, Accepted 10 August 2017)

요 약

현재, 석탄이나 석유, 천연가스 등의 화석연료를 대량으로 소비하는 화력발전소나 각종 연료시설로부터 배출되는 배기가스에는 고농도의 CO₂가 포함되어 있으며, 지구온난화의 주된 원인으로 되어 있다. 종래, 이 대책법으로서 다방면으로부터 연구개발이 수행되고 있으며, 배기가스 중의 CO₂를 분리 회수하여 처분하는 것도 매우 유망한 방법의 하나라고 생각되고 있다. 이산화탄소의 화학적 이용이 적은 이유의 하나는, 이산화탄소가 탄소화합물 중에서도 산화되어 가장 안정한 상태로 존재하기 때문이다. CO₂ 배출의 관점에서 앞으로 CO₂를 화학적으로 유용한 화합물로 변환시키는 CO₂ 고정화 기술이 더욱 중요하다고 생각된다.

주요어 : 싱글사이트 광촉매, 산화티탄 스퍼터링, 마그네트론 스퍼터링, 클로로코발트 포르피린, 알루미늄 플로리놀 착화합물

Abstract - Currently, exhaust gas emitted from thermal power plants and various combustion facilities that consume large amounts of fossil fuels such as coal, oil, and natural gas contains high concentrations of CO₂ and is a major cause of global warming. Conventionally, as a countermeasure against this problem, research and development are being carried out from various fields, and it is considered to be one of the most promising methods for separating and recovering CO₂ in the exhaust gas. One of the reasons for the low use of carbon dioxide is oxidized among the carbon compounds and is present in the most stable state. From the viewpoint of CO₂ emissions, CO₂ immobilization technology, which converts CO₂ into chemically useful compounds, is considered to be more important.

Key words : Single site photocatalyst, Titanium oxide sputtering, Magnetron sputtering method, Chlorocobalt porphyrin, Aluminumflorinol complex

1. 서 론

이산화탄소의 자원화 기술은 적극적으로 화학공업의 원료로서 이산화탄소를 이용하는 기술이다. 즉, 이것은 물질변환을 동반하는 이산화탄소를 화학적으로 이용하는 것이다. 이산화탄소의 화학적 이용은 이산화탄소(CO₂) 분자에 있는 2개 산소를 될 수 있는 한 생

성물의 구조에 잔존시키는 방법으로서 비환원적 변환에 의하여 다른 화합물로 유도하는 것이 이상적이다. 또한, 탄소-산소 이중결합의 하나를 남기고 에스테르(Ester), 카보네이트(Carbonate), 우레탄(Urethane) 등의 결합으로 생성물에 도입시키는 것이 유리하다. 실제로 공업규모로서 화성품 원료로서 이산화탄소를 이용하는 것으로 비교적 규모가 큰 것은 암모니아와의 반응에 의한 요소(Urea)의 합성이나, 페놀과의 반응에 의한 살리실산(Salicylic acid)의 합성 등이며, 유감스럽게도 이들 이외에

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-0- E-mail: pyjinchung@resear.re.kr

화학공업 원료로서 이용되고 있는 예는 그다지 많지 않다.

이산화탄소의 화학적 이용이 적은 이유의 하나는, 이산화탄소가 탄소화합물 중에서도 산화되어 가장 안정한 상태로 존재하기 때문이다. 따라서 안정한 상태로 존재한다는 것은 화학적으로 이용하기(반응하기) 위해서 에너지를 가지고 있지 않는 것을 의미하기 때문이다. 예를 들면, 이산화탄소를 화석자원과 동일한 형태로 변환시키기 위해서는 환원(탈산소) 시키지 않으면 안 되며, 이를 위해서는 많은 양의 에너지를 화석자원으로부터 얻어야 된다는 것을 의미한다. 동일한 화학제품을 제조하기 위해서는 이산화탄소 이외의 탄소자원으로부터 제조하는 쪽이 많은 에너지를 사용하지 않고 낮은 코스트로 얻을 수 있다. 에너지 소비의 관점에서부터 생각하면 이산화탄소를 화학반응에 이용하는 것에 의문을 가질 수 있으며, 이와 같은 이유로서 이산화탄소를 원료로 사용하는 화학공업의 확립이 지연된 것이라고 생각된다.

화학적으로 고정화된 것에는 단순히 저장하는 CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage)에 비하여 이용가치를 갖는다고 하는 중요성이 있다. 실제로 중요성이 높고, 분리·고정이 비교적 용이한 경우에 실용화 되어 있지만, 당분간 이 사정은 그다지 변하지 않으리라고 생각된다. 이산화탄소의 화학적 이용에는 용제, 소화제, 발포제 등의 직접 이용과, 무기탄산염, 요소, 폴리카보네이트 등의 화학제품 원료로서의 이용이 있다. 앞으로는 이산화탄소로부터 메탄올의 합성이나 이산화탄소를 함유한 천연가스로부터 액체연료의 제조라고 생각된다.

동일한 화학제품을 제조하기 위해서는 이산화탄소 이외의 탄소자원으로부터 제조하는 쪽이 많은 에너지를 사용하지 않고 낮은 코스트로 얻을 수 있다. 에너지 소비의 관점에서부터 생각하면 이산화탄소를 화학반응에 이용하는 것에 의문을 가질 수 있으며, 이와 같은 이유로서 이산화탄소를 원료로 사용하는 화학공업의 확립이 지연된 것이라고 생각된다. 현재, 이산화탄소를 이용한 전환기술 중에서 상용화가 이루어진 공정은 포스겐과 같은 유해물질을 대체한 공정으로서 폴리카보네이트 공정이 유일하다. 그러나 이산화탄소에 있어서 반응성을 가지는 일산화탄소, 카바메이트, 카보네이트 등으로 제조하면 많은 물질을 합성할 수 있다. 따라서 반응에 필요한 많은 에너지를 어디에서 얻느냐가 매우 중요한 문제이다. 다음에 이산화탄소의 화학적 이용에 대해서 설명하기로 한다.

2. 본 론

2.1. 산화티탄계 광촉매에 의한 물로부터 수소제조와 이산화탄소(CO₂)의 물에 의한 환원 고정화반응

선진국의 에너지 공급원 중에서 석유, 석탄, 천연가스의 화석연료가 점유하는 비율은 거의 8할을 초과하고 있다. 화석연료는 연소에 의하여 많은 에너지를 공급하는 한편, CO₂를 많이 배출하기 때문에 CO₂ 삭감을 목표로 하는 CO₂의 신규 이용기술의 개발이나, CO₂를 배출하지 않는 대체에너지의 개발이 요구되고 있다. 요즈음, CO₂를 배출하지 않는 Clean energy로서 수소연료가 주목되고 있다. 그러나 수소는 주로 화석자원으로부터 열화학적 방법으로 제조되고 있으며, 필연적으로 CO₂배출을 동반하기 때문에 화석자원에 의존하지 않는 수소제조법 개발이 과제로 되었다.

현재, 광에너지를 구동력으로 하여 순수한 물을 수소와 산소로 분해하는 에너지 저축형($\Delta G > 0$)의 광촉매반응이 순수한 수소 제조법으로서 주목되고 있다. 그 중에서도 태양광 에너지를 이용하여 물로부터 수소와 산소를 분리 생성할 수 있다면, 화석에너지에 의존하지 않는 수소 생성기술이 확립되기 때문에, CO₂의 삭감에 크게 기여할 것으로 기대된다. 본 연구는 가시광 응답형 광촉매 중의 하나의 예로서 가시광 응답형 산화티탄박막 광촉매 제조와 이것을 이용한 태양광 조사 하에서 물로부터 수소와 산소의 분리생성 반응에 대한 설명이다. CO₂배출의 관점에서 앞으로 CO₂를 화학적으로 유용한 화학물질로 변환시키는 CO₂ 고정화기술이 더욱 중요하다고 생각된다.

광촉매는 광에너지를 구동력으로 이용하기 때문에, 물의 분해반응뿐만이 아니고, CO₂의 물에 의한 환원 고정화반응과 같은 인공 광합성형 반응을 진행시킬 수 있다. 실제로 CO₂와 물의 존재 하에서 벌크반도체 산화티탄 광촉매를 광조사하면 메탄과 메탄올이 생성된다. 벌크반도체 산화티탄 광촉매는 각종 에너지 저장형 반응을 유도하지만, 산화티탄을 고정화 하고, 그 사이즈를 클러스터 사이즈로부터 분자수준의 높은 분산상태로 변환시키면 광촉매 반응효율과 선택성을 크게 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 티탄산화물종을 고분산 상태로 고정화시킨 싱글사이트 광촉매는 양자화로 비상하여 에너지준위를 가지며, 분말의 벌크반도체 산화티탄보다 에너지가 큰 빛을 흡수하는 외에 전자와 정공이 원자수준에서 인접하여 반응에 관여하기 때문에, 종래 산화티탄광촉매와는 다른 특이한 반응활성과

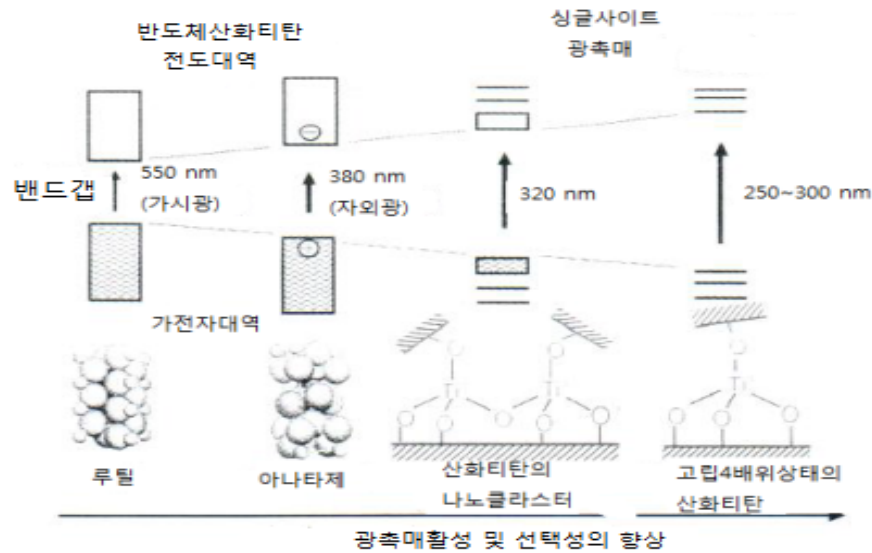


Fig. 1. 산화티탄 반도체 광촉매의 밴드구조와 나노미립자에 동반하는 가전자대역과 전도대역 에너지준위의 변화 및 광촉매활상선택성과의 관련성

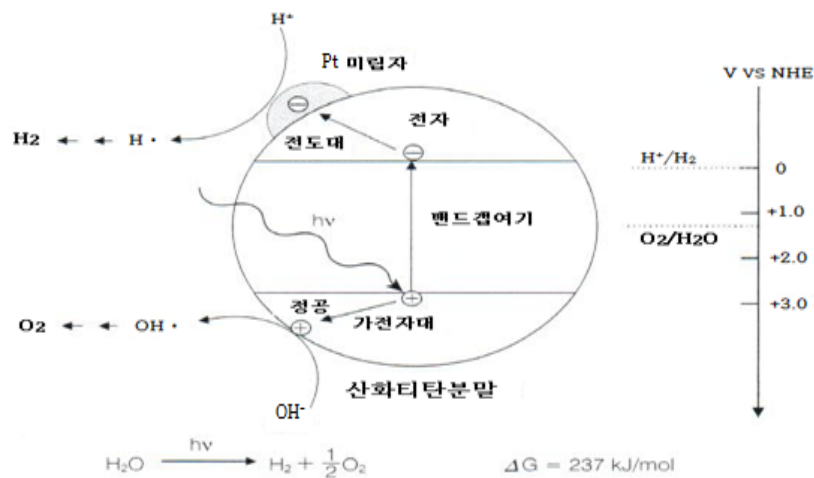


Fig. 2. 광촉매 반응메커니즘

선택성을 발현한다.

실제로 산화티탄을 메조포러스 실리카 등의 메조세공골격에 원자수준의 높은 분산상태에서 조합시킨 싱글사이트 광촉매 상에서는, CO₂의 물에 의한 환원반응의 효율과 메탄올의 선택성이 크게 향상된다. 본 연구는 싱글사이트 광촉매를 이용한 CO₂의 환원 고정화 반응에 대한 해설과 이온 주입법을 이용한 싱글사이트 광촉매의 가시광 응답화 시험에 대한 설명이다.

2.1.1. 가시광응답형 산화티탄박막 광촉매를 이용한 태양광 조사 하에 있어서 물로부터의 수소와 산소의 분리 생성반응

산소와 유기물이 존재하지 않는 수중에서 산화티탄 광촉매에 가시광을 조사하면, 전도대역에서 생성한 전자는 수중의 H⁺을 환원하여 수소를 생성하고, 가전자대역에서 생성된 정공은 OH⁻을 산화하여 산소를 생성한다.

산화티탄 광촉매가 기능하는 데에는 밴드갭 에너지보다도 큰 380 nm 이하의 자외광 조사가 필요하다. 따라서 태양광이나 실내광을 유효하게 이용할 수 있는 산화티탄 광촉매를 구축하는 데에는 400 nm 이상의 가시광을 효율 좋게 흡수하기 위한 밴드엔지니어링이 필요하다. 최근에는 산화티탄에 질소(N)나 플루오르(F) 등의 음이온을 도핑시키는 것으로 산화티탄의 밴드갭 협착을 도모하여 물의 산화반응을 가시광 조

사 하에서 진행시킨 예가 보고되어 있다[1~2]. 이들 음이온형의 산화티탄 광촉매는 암모니아 분위기 하에서 산화티탄의 열처리(N 도프형)나, 각종 원소를 함유하는 Ti 전구체 [(NH₄)₂TiF₆ 등]의 산화처리, 각종 가스 분위기(N₂, CO₂ 등) 하에서 산화티탄의 스퍼터링 등에 의하여 조절할 수 있다.

산화티탄 격자의 산소이온을 각종 음이온으로 치환하면, O_{2p} 궤도로 형성되는 산화티탄의 가전자대역 상에 음이온의 p 궤도(N_{2p}, F_{2p})로 형성되는 불순물 준위가 형성되기 때문에, 밴드갭이 작아지며, 가시광 흡수가 가능하다고 생각되고 있다. 한편, M. Saito 등은 고주파 마그네트론스퍼터(RF-MS)법에 의하여 글라스 등의 각종 기판상에 산화티탄 박막을 성막시킬 때에, 기판온도를 정밀 제어하는 것으로 티탄 혹은 음이온 등의 이중원소를 가하지 않고, 가시광 응답형 산화티탄박막 광촉매(Vis-TiO₂)를 제작할 수 있는 것을 발견했다[3~4]. RF-MS법에서는 아르곤 분위기 하에서 아르곤 플라즈마로서 산화티탄 타깃을 에칭하는 것으로, 타깃 상부에 설치되어 온도를 제어하고 있는 기판상에 치밀한 산화티탄박막을 성막시킬 수 있다.

Fig. 3에 나타내는 바와 같이 RF-MS법을 이용하여 높은 기판온도(873K)에서 성막된 산화티탄 박막은 낮은 기판온도(473K)에서 성막시킨 것에 비하여 빛의 흡수가 장파장 쪽으로 시프트하고, 550 nm 이상 파장의 가시광을 흡수할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, XRD, SEM 및 SIMS 측정으로 Vis-TiO₂는 루틸형태를 주로 하는 주상구조의 산화티탄 결정으로 형성되어 있으며, 주상결정의 표면으로부터 내부에 걸쳐서 산소와 티탄의 조성비(O/Ti)가 화학양론비의 2.0으로부터 1.93까지 연속적으로 작아지는 경사조성을 취하고 있는 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 박막표면으로부터 내부로의 이방적 경사조성 구조가 산화티탄의 전자상태에 섭동을 부여하여 가시광 흡수를 가능하게 하는 것이라고 생각된다[4].

이와 같은 Vis-TiO₂를 pH가 다른 2개의 수조 사이에 취한 H형의 2조 셀을 이용하고, Vis-TiO₂에 태양광을 조사하는 것으로 물을 수소와 산소로 분해시켜 각각의 기체를 분리·포집할 수 있는 반응계가 구축되었다[3]. 실제로, 티탄금속기판의 양쪽 면에 Vis-TiO₂ 박막을, 이면에 백금을 담지시킨 박막광촉매에 빛을

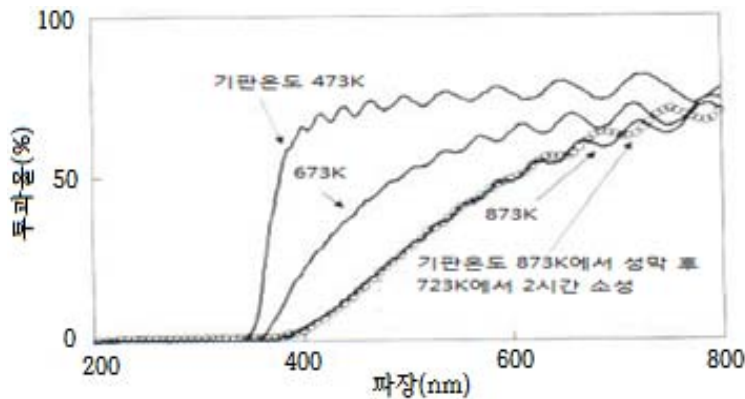


Fig. 3. 다른 기판온도에서 성막시킨 TiO₂박막의 UV-Vis 스펙트럼

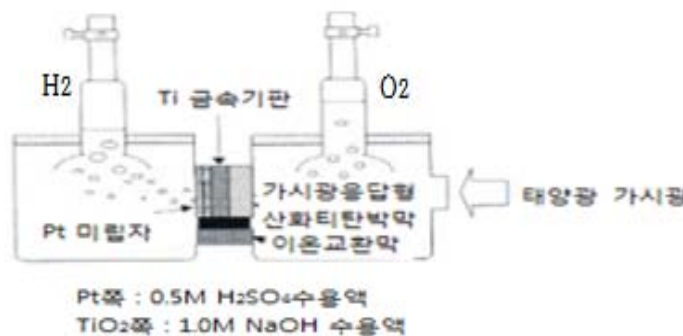


Fig. 4. H형 2조 셀

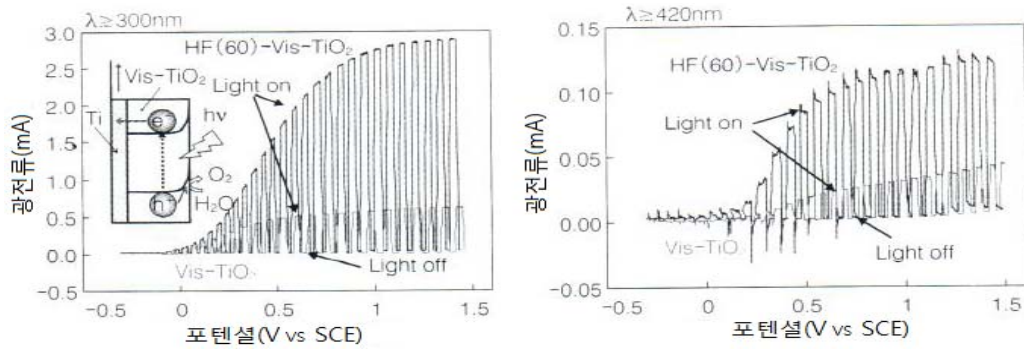


Fig. 5. HF 처리전후에 있어서 Vis-TiO₂의 광전류 특성

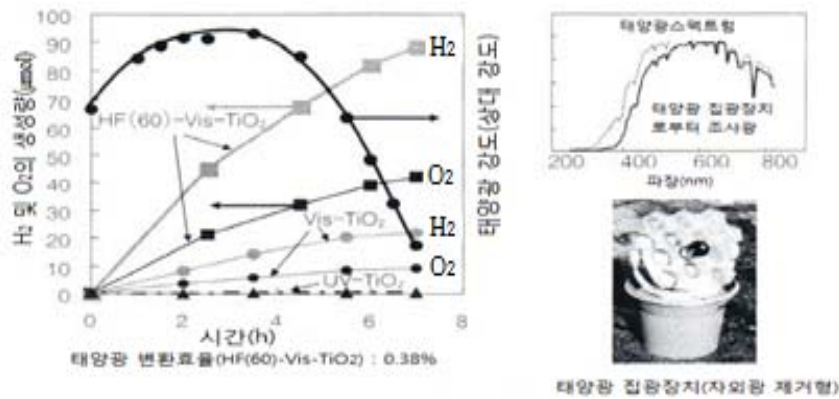


Fig. 6. 태양광 조사 하에서 물로부터 수소와 산소의 분리생성반응

조사하고, 450 nm 이상의 가시광 조사 하에서 물의 분해반응을 진행시키면, 산화티탄 쪽으로부터 산소가, 백금 쪽으로부터 수소가 각각 1 : 2의 화학 양론비로서 분리 생성되는 것으로 확인되었다.

또한, Vis-TiO₂에 화학수식으로서 HF 수용액에 의한 박막의 에칭을 실시하면, 물로부터 수소와 산소의 분리 생성반응에서 광촉매활성이 대폭적으로 향상되는 것으로 밝혀졌다[5]. 0.045%의 HF 수용액에 60분 침적시킨 Vis-TiO₂[HF(60)- Vis-TiO₂]의 광전류 특성을 Fig. 5에 나타냈다. 여기서 관측되는 광전류는 광조사하에서 산화티탄 박막 상에서 물이 산소로 산화되는 반응에 대응한다.

자외광 및 가시광 조사 하에 HF 처리 후에 있어서 광전류치가 큰 폭으로 증가하는 것으로부터, Vis-TiO₂의 광촉매활성이 HF 처리에 의하여 향상된 것으로 시사되었다. 이때 HF 처리전후에서 광전류의 상승위치에 변화가 관찰되지 않는 것으로부터 Vis-TiO₂박막 밴드에너지준위에 변화가 없는 것으로 확인되었다. 더욱, 표면적의 측정결과, 박막표면적이 HF 처리 전에

는 379 cm²(샘플사이즈 5 mm×10mm)인 것에 대해서, HF 처리 후에는 559 cm²까지 크게 증가하는 것으로 확인되었다. 이상의 결과로부터 HF 처리에 의한 광전류치의 증가는 HF 처리에 의하여 Vis-TiO₂ 박막의 표면적이 증가하고, 광여기로서 생성된 정공이 효율 좋게 물의 산화에 소비되는 것에 기인하는 것이라고 생각된다.

HF(60)-Vis-TiO₂를 이용하여 태양광 조사 하에서 물로부터 수소와 산소의 분리생성반응 검토결과, Fig. 6에 나타내는 바와 같이 물로부터 수소와 산소가 화학 양론적으로 생성되는 것으로 밝혀졌다[5]. 반응초기의 수소생성량으로부터 케미컬 바이어스의 기여분이 제거된 태양에너지 변환효율을 구한 결과, 태양광에 함유된 모든 광에너지 중의 0.38%가 수소에너지로 변환되는 것으로 확인되었다.

이 반응에서는 자외광 제거형의 태양광 집광장치에 의하여 태양광의 조사를 수행하고 있기 때문에, 자외광도 조사 가능한 태양광 집광장치를 이용하면, 보다 높은 태양광 변환효율이 얻어질 것이라고 생각된다. 또한, 최근의 연구에 의하면, 암모니아 분위기 하에서

Vis-TiO₂의 열처리(N 도프)를 실시하는 것으로 물로부터 수소와 산소의 분리 생성반응의 광촉매활성이 향상되는 것으로 밝혀졌으며, 이와 같은 각종 열처리와 HF 처리를 조합하는 것으로 활성향상이 가능할 것이라고 기대된다.

2.1.2. TiO₂ 싱글사이트 광촉매 상에서 CO₂의 물에 의한 환원 고정화 반응

메소포러스실리카 등의 메소세공 골격내부에 Ti 산화물종을 원자레벨의 고분산 상태로 조합시키면, Ti 산화물종은 4배위 구조를 취하며, 반도체형의 분말 TiO₂ 광촉매와는 다른 광촉매 반응성을 나타낸다. 이와 같이 원자레벨로서 고분산 상태로 고정화된 Ti 산화물종은 모두 고립 4배위 상태의 국소구조를 취하기 때문에 싱글사이트 광촉매라고 불린다. 최근, 육사굴 구조의 세공을 가지는 메소포러스실리카(HMS: hexagonal Mesoporous silica) 골격내부에 Ti 산화물종을 조합시킨 싱글사이트 광촉매(Ti/HMS)가 CO₂의 환원 고정화반응에 특이한 촉매반응성을 나타내는 것으로 밝혀졌다[6]. Ti/HMS는, 테트라에틸오르토실리케이트와 티타늄이소프로폭사이드의 혼합용액을 구조 규제제인 도데실아민을 함유하는 알코올 수용액에 적하하고, 소성하는 것으로 조제할 수 있다.

반도체형의 분말 TiO₂를 CO₂와 물의 존재 하에서 자외광을 조사하면 CO₂의 물에 의한 환원 고정화반응이 진행하여 주로 메탄이 생성되지만[7], 싱글사이트 광촉매인 Ti/HMS를 이용하여 같은 조건에서 반응을

수행하면, 반도체형의 분말 TiO₂보다 높은 반응속도로서 반응이 진행하여 메탄과 함께 메탄올이 생성된다[6]. ESR 등에 의한 반응메커니즘의 검토결과, 이 반응에 있어서 광촉매 상의 산화사이트에서는 물의 산화(히드록시라디칼 생성) 반응이 진행하고, 환원사이트에서는 CO₂의 환원(탄소라디칼 생성)반응과 물의 환원(수소라디칼 생성)반응이 경쟁적으로 진행한다고 생각되고 있다. 환원사이트에서 생성된 탄소라디칼이, 같은 환원사이트에서 생성된 수소라디칼, 또는 산화사이트에서 생성된 히드록시라디칼과 반응하는 것으로 메탄이나 메탄올이 생성된다.

싱글사이트 광촉매인 Ti/HMS에서는, 환원사이트와 산화사이트가 분자레벨로서 인접하고 있으며, 탄소라디칼과 히드록시라디칼의 반응이 촉진되기 때문에, 메탄올의 선택성이 높아진다고 생각된다. 또한, 표준상태에 있어서 액체인 메탄올은 화학제품의 합성원료로서 범용성과 운송이나 저장에 있어서 편리성 등의 각종 면에서 메탄보다도 가치가 높기 때문에, CO₂ 환원 반응에 있어서 메탄올 선택성의 향상이 요망되고 있다. 지금까지 Ti/HMS를 NH₄F 수용액으로 처리하는 것으로 메탄올 생성의 선택성이 향상되는 것으로 밝혀졌다[6].

Fig. 7은, Ti/HMS, 및 5%, 15%의 NH₄F 수용액으로 처리한 Ti/HMS상에서 CO₂의 물에 의한 환원 고정화반응의 결과를 나타내고 있다. NH₄F 처리를 수행하는 것으로 메탄올의 생성량 및 선택률이 동시에 향상되고, NH₄F 수용액의 농도가 높아질수록 그 경향이

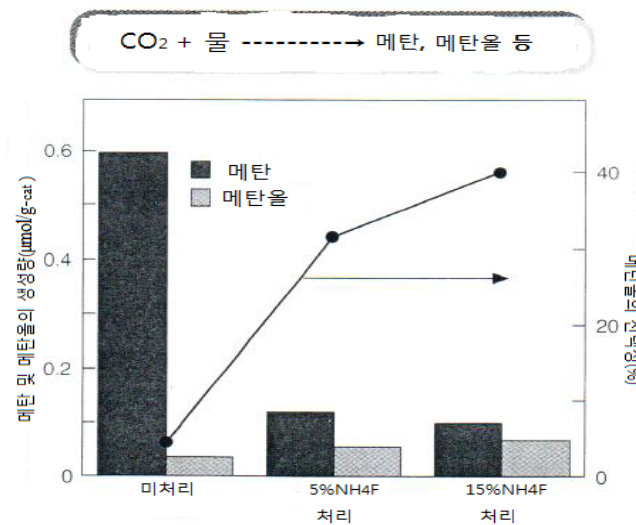


Fig. 7. Ti/HMS 상에서 CO₂의 물에 의한 환원 고정화반응의 선택성에 미치는 NH₄F 수용액 처리의 영향

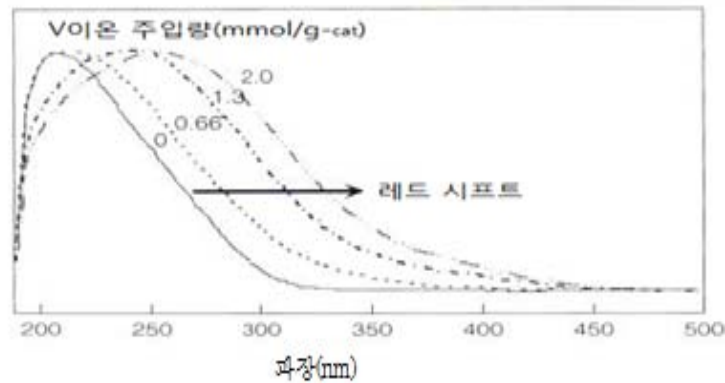


Fig. 8. Ti/HMS의 UV-Vis 스펙트럼에 미치는 V 이온 주입의 영향

현저한 결과로 되었다.

NH_4F 수용액 처리가 Ti/HMS의 표면 수산기 농도에 미치는 영향에 대해서 FT-IR 측정에 의하여 검토한 결과, NH_4F 수용액 농도의 증가에 동반하여 표면 수산기에 귀속되는 3740 cm^{-1} 의 예민한 피크가 감소되는 것으로 밝혀졌다. 이것은 실리카 표면의 OH^- 이 F 이온으로 교환되어 Ti/HMS 표면이 소수성으로 변한 것을 나타낸다. 그 결과, 광촉매 표면에 있어서 물의 농도가 감소하고, 수소라디칼 농도가 감소하기 때문에 메탄의 생성반응이 억제되며, 메탄을 생성의 선택성이 향상된 것이라고 생각된다.

앞으로 소수성이 높은 실리카라이트 골격에 Ti 산화물종을 고정화시킨 싱글사이트 광촉매를 이용하는 것으로 메탄올의 선택성이 더욱 향상될 것으로 기대된다. 또한 이와 같은 Ti/HMS 광촉매는 CO_2 의 물에 의한 환원 고정화반응에 높은 활성과 선택성을 나타내지만, 가시광 조사 하에서는 기능하지 않기 때문에, 촉매의 가시광 응답화가 요망되고 있다. M. Anpo 등은 [4], Ti/HMS에 Cr이나 V 이온을 주입하면, Ti-O-M ($\text{M}=\text{Cr}$ 또는 V) 결합이 형성되며, 이온 주입량의 증가와 함께 Ti/HMS의 UV-Vis 흡수스펙트럼이 장파장 영역으로 시프트 하는 것에 의하여, 가시광 흡수가 가능한 것을 발견했다(Fig. 8).

실제로, 이와 같은 촉매를 사용하면 390 nm보다 장파장의 광조사 하에서도 CO_2 의 물에 의한 환원 고정화반응이 진행하여 메탄이나 메탄올이 생성되는 것으로 확인되었다. 앞으로, 주입하는 금속이온의 종류나 농도를 최적화 시키는 것으로, 더욱이 가시광 흡수효율의 향상이 기대된다. 또한, 최근에는 Frei 등에 의하여 산화티탄과 산화구리, 또는 산화지르코늄과 산화구리의 가교 2핵착화합물 [$\text{M}^{4+}\text{-O-Cu}^+$ ($\text{M}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$ 또는

Zr^{4+})]을 광촉매로 사용하면, 가시광 조사 하에 있어서 CO_2 의 물에 의한 환원 고정화반응이 진행하여 CO 와 산소가 생성되는 것으로 밝혀졌다[9~10].

이들의 광촉매는, 티탄 또는 지르코늄의 착화합물을 메소포러스실리카 세공내부에 고정화시킨 후, 구리 착화합물을 가하고 소성하는 것으로 얻어진다. 이들 광촉매에서는 Cu^+ 이온의 d 전자가 M^+ 이온의 비어있는 d 전자궤도에 전이하는 금속간전하이동전이 [$(\text{M}^{4+}\text{-O-Cu}^+ \rightarrow \text{M}^{3+}\text{-O-Cu}^{2+})^*$] ($\lambda=300\sim 600\text{ nm}$)를 이용하고 있으며, 가시광응답형 촉매의 새로운 조정수단으로서 주목되고 있다. 앞으로, 이온주입법 등의 적용에 의하여 신규의 가교 2핵착화합물을 구축하는 것으로 가시광을 보다 고효율로 흡수하여 가동하는 싱글사이트 광촉매 구축이 가능하리라고 기대된다.

광촉매는 광에너지를 흡수하여 광에너지를 화학에너지로 변환시키는 유용한 기능성 재료이다. 현재는 자기세척재료나 환경정화재료로서 왕성하게 이용되고 있지만[10~11], 앞으로는 태양광 에너지를 수소나 메탄올 등의 화학에너지로 변환시키는 에너지 변환재료로서 이용이 진전되리라고 기대된다. 이 연구에서 설명한 바와 같이, 요즘은 가시광 응답형의 산화티탄계 촉매가 개발되어, 태양광·가시광 촉매 하에서 물로부터 수소생성반응이나 물에 의한 CO_2 의 환원 고정화반응이 가능하게 되었다. 또한, 최근에는 수소와 CO_2 로부터 메탄올을 합성하는 열촉매 프로세스가 주목되고 있지만, 광촉매 프로세스에 의하여 물로부터 생성된 수소를 본 반응에 이용하는 것으로 더욱 CO_2 의 삭감이 기대된다. 더욱이, 가시광 흡수효율 향상 등의 과제가 남아 있지만, 이들의 과제를 극복하고, 광촉매가 CO_2 삭감의 필수기술로 널리 이용되는 것을 기대한다.

2.2. 이산화탄소(CO₂)와 에폭사이드로부터 직접 고분자의 합성

이산화탄소(CO₂)가 폴리머의 합성에 있어서 직접 원료의 하나로 되는 공중합반응은 40여 년 전(1968년)에 Inoue 등에 의하여 처음으로 발견되었다. 이것은 이산화탄소와 에폭사이드와의 교대공중합에 의한 지방족 폴리카보네이트의 합성이다(Fig. 9). 이것은 이산화탄소를 원료로 하고 게다가 1단계만의 반응으로부터 폴리머가 얻어지는 획기적인 반응이다[12].

이것은 제 1차 석유 쇼크보다도 이전의 발견으로서 지구온난화 문제나 화석자원 고갈문제 등이 현실화되기 훨씬 이전의 일이었기 때문에, 결코 지구를 둘러싼 각종 문제의 해결책으로서 등장되지 않았다. 이 반응이 발견된 직후에 이산화탄소와 에폭사이드의 교대공중합체에 대한 성질이 조사되었다. 이 폴리머는 부드러운 폴리에스테르로서 상당히 흥미 있는 성질을 가지고 있다.

예를 들면, 이산화탄소와 에틸렌옥사이드(EO)의 공중합체는 고리상의 카보네이트로 정량적 열분해성(약 200℃) 필름으로 했을 때의 낮은 산소투과성, 동물의 체내에서 분해된다고 하는 어느 정도의 생분해성 등

이다. 이와 같은 특징으로부터 전자부품용 세라믹스를 소성시킬 때의 바인더나 식품포장 재료로서 이용, 의료분야에서 응용 등이 기대되고 있다. 이산화탄소와 에폭사이드의 반응은 에폭사이드의 개환에 동반하는 내부에너지의 해방이 이산화탄소와의 카보네이트 결합형성의 구동력으로 되기 때문에, 외부로부터 에너지의 필요 없이 진행된다. 단, 반응이 원활하게 진행되기 위해서는 촉매가 필요하며, 이 반응에서는 2개의 소반응이 반복된다. 제1 단계는 촉매로부터 생성된 금속알콕사이드 착화합물이 이산화탄소에 친핵적 부가로 포착되어 금속카보네이트가 생성되는 반응이다.

제 2단계는 생성된 금속카보네이트가 에폭사이드를 친핵적으로 개환시키고 재차 금속알콕사이드 착화합물로 되는 반응으로서, 이들이 교대로 반복되어 폴리카보네이트의 사슬이 성장한다(Fig. 10, 상단 오른쪽 방향). 그러나 금속알콕사이드가 이산화탄소가 아니고 분자내부의 카보네이트 결합을 공격하면 고리상의 카보네이트가 부생한다(Fig. 10, 경로(a)). 또한, 금속알콕사이드가 이산화탄소와 반응하기 전에 다음의 에폭사이드와 반응하면 폴리머 중에는 에테르결합이 포함된다(Fig. 10, 경로(b)). 이와 같은 공중합 성장반응과

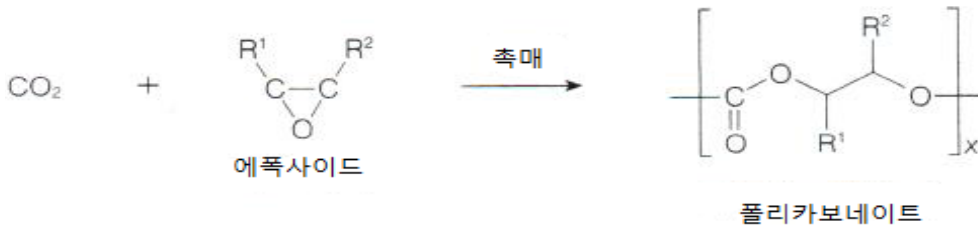


Fig. 9. 이산화탄소와 에폭사이드의 교대공중합에 의한 지방족 폴리카보네이트의 생성

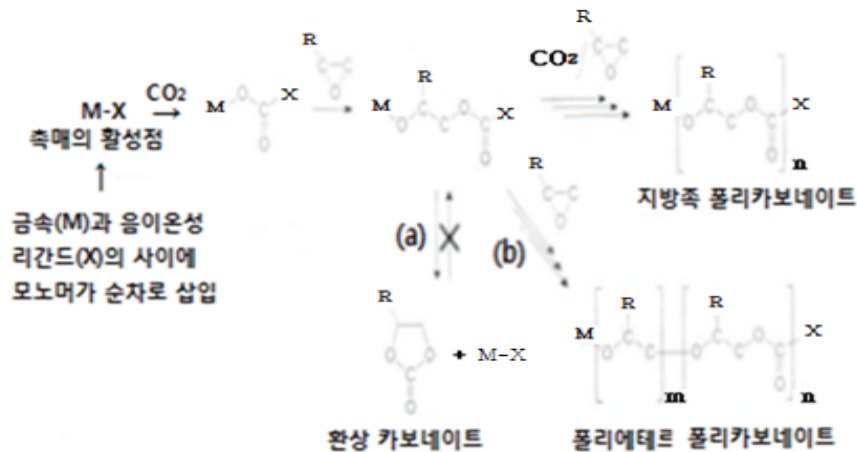


Fig. 10. 산소와 에폭사이드의 교대공중합과 관련되는 부반응

유기아연화합물계 $ZnEt_2 - H_2O$ $ZnEt_2 - RNH_2$ $ZnEt_2 - C_6H_4(OH)_2$ (<i>o-</i> , <i>m-</i> , <i>p-</i>) $ZnEt_2 - C_6H_4(COOH)_2$ (<i>o-</i> , <i>m-</i> , <i>p-</i>) $ZnEt_2 - C_6H_4(COOH)(OH)$ (<i>o-</i> , <i>m-</i> , <i>p-</i>) $ZnEt_2 - C_6H_3(OH)_3$ $ZnEt_2 - C_6H_4(NH_2)_2$ (<i>o-</i>) $ZnEt_2 - C_6H_4(SH)_2$ (<i>m-</i>) $ZnEt_2 - \gamma\text{-alumina}$ $ZnEt_2 - \text{poly}(p\text{-OH-styrene})$	무기아연화합물계 $ZnCO_3$ $Zn(OAc)_2$ $ZnO - C_6H_4(COOH)_2$ (<i>m-</i>) $Zn(OH)_2 - C_6H_4(COOH)_2$ (<i>m-</i>) $ZnO - HOOC(CH_2)_5COOH$
전이금속화합물계 $Co(OAc)_2$ $Y(\text{benzoate})_3 - ZnEt_2 - \text{glycerol}$ $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - ZnEt_2 - \text{glycerol}$ $Ni(OAc)_2$ $Y[(RO)_2\text{POO}]_3 - Al^iBu_3 - \text{glycerol}$ $Nd(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - ZnEt_2 - \text{glycerol}$	
유기알루미늄화합물계 $AlEt_3 - H_2O - PPh_3$ $AlEt_3 - H_2O - 2,2'\text{-bipyridyl}$	

Fig. 11. 이산화탄소와 에폭사이드의 교대공중합의 고전적 불균일계 촉매

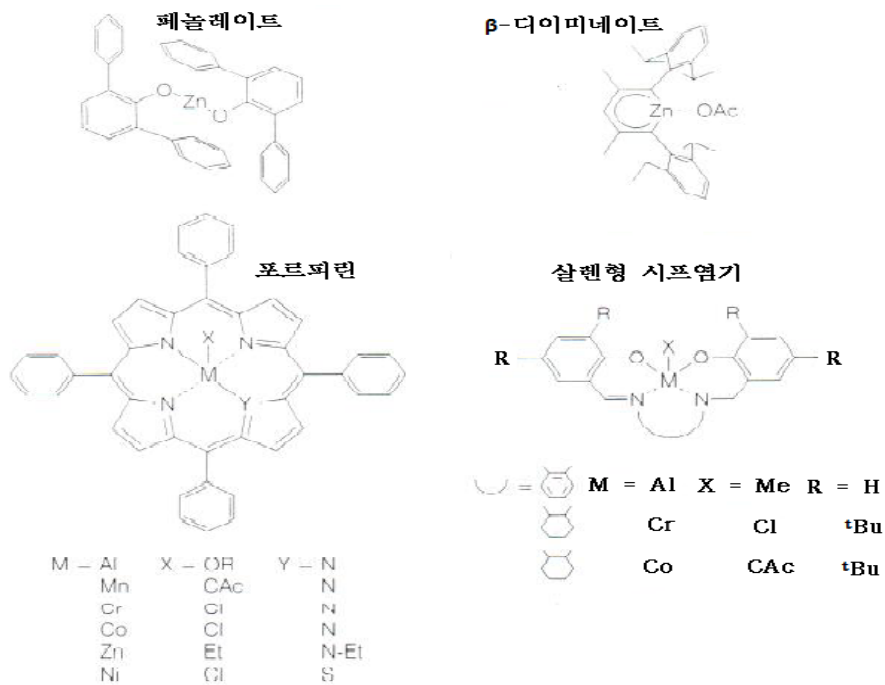


Fig. 12. 이산화탄소와 에폭사이드 교대공중합의 구조가 명확한 금속착화합물 촉매

경합하는 부반응을 억제하여 선택적으로 폴리카보네이트를 얻기 위해서도 촉매가 필요하다.

따라서, 발견 직후부터 우수한 촉매를 개발하려는 시험이 시행되었고, 현재도 전세계적으로 연구개발이 계속 진전되고 있다. 기본형으로 된 최초의 촉매가 디에틸아연과 물의 등몰 반응인 것으로부터 우선은 유기아연화합물과 각종 활성수소화합물의 조합, 그 후는 유기아연화합물 대신에 무기아연화합물이나 유기알루

미늄화합물, 그리고 전이금속화합물이 이용되기에 이르렀다(Fig. 11).

1990년대 이후, 착체화학과 분석화학의 진보에 의하여 각종 금속착화합물의 분자구조가 밝혀졌으며, 구조가 명확한 착화합물이 이 반응의 촉매로 이용되었다. 착화합물의 중심금속은, 크롬, 망간, 코발트, 란탄족원소 등이고, 리간드는 부피가 큰 치환기를 가지는 페놀레이트, β-다이미네이트, 포르피린, 살렌형 시프

염기 등이다(Fig. 12). 또한 촉매의 개발과 병행하여 반응에 이용되는 에폭사이드의 종류와 확장, 그리고 얻어지는 폴리카보네이트의 응용을 의도한 각종 연구도 수행되고 있다.

이미 최초의 발견으로부터 40년이나 경과했지만, 연구는 쇠퇴할 기미가 보이지 않고 있다. 최근에는 “이산화탄소의 직접적 이용”의 관점으로부터 보다 한층 관심이 고조되고 있으며, 학술적인 연구에 추가해서 실용적인 면으로부터 개발도 진전되고 있다. 이 폴리머의 공업화에 있어서, 일보 앞서 가는 중국에서는 국가적인 지도하에 소규모 플랜트를 거쳐 본격적인 공장건설이 진행되어 조업이 시작되었다. 이산화탄소-에폭사이드 교대공중합체의 하나로서, 원료 에폭사이드의 입수나 취급이 용이하고, 중합촉매의 성능 등으로부터 개발의 중심적 역할을 담당하고 있는 이산화탄소-프로필렌옥사이드(PO) 교대공중합체를 실용적으로 하기 위해서는 특유 성질이 필요하다.

이것은, 유리전이온도(Tg=약 35℃)가 낮기 때문에 역학특성이 낮고(실온에서 유연하고, 형상을 유지 못한다), 또한 비교적 낮은 온도(Td=220~240℃)로부터 열분해가 시작되기 때문에 성형가공법이 제한된다(가열 가공시킬 때 분해). 이산화탄소 유래의 지방족 폴리카보네이트의 다른 하나의 짝인 이산화탄소-시클로헥센옥사이드(CHO) 교대공중합체는 높은 유리전이온도(Tg 약 120℃)와 열분해개시온도(Td=260~270℃)를 나타내지만, 취약하기 때문에 다른 폴리머와의 블렌드-알로이(blend- alloy)[13]나 가교구조의 도입[14] 등에 의하여 그 역학적 성질이나 내열성을 개선하려고 하는 시험이 진전되고 있다.

2.2.1. 방향족 사슬을 가지는 3원 교대공중합체의 합성

고분자의 유리전이온도(Tg)를 지배하는 것은 시그멘트(반복단위, 몇 개의 단위분량)의 운동성이다. 따라서 CO₂-PO 교대공중합체의 Tg를 향상시키려면 시그멘트를 「보다 움직이기 어려운 구조」로 하면 되기 때문에, 다른 구조의 모노머를 그 구조에 도입시키면 좋다고 생각된다. 따라서 CO₂-PO 교대공중합체 가지인 메틸기보다 부피가 크고, 관능기간의 상호작용도 기대할 수 있는 페닐기를 가지는 스티렌옥사이드(SO)에 주목하고, CO₂-PO-SO의 삼원 교대공중합을 수행하여 얻어진 코폴리머의 열특성을 비교했다. 이때 코발트포르피린착화합물 [(TPP)CoCl]-디메틸아미노피리딘(DMAP)계 촉매를 사용하고 CO₂-PO-SO 삼원 교대공중합을 수행한 후, 경시적으로 반응을 추적한 결과, PO와 SO의 반응비율이 같은 추이를 나타냈다(Fig. 13).

이때 얻어진 공중합체 중의 폴리프로필렌카보네이트(PPC) 단위와 폴리스티렌카보네이트(PSC) 단위의 비율은 어떤 시점에서든 약 50 : 50이었다(Table 1).

또한, PO와 SO의 도입비율이 다른 CO₂-PO-SO 삼원 교대공중합으로부터도 고선택적으로 폴리카보네이트가 얻어졌다. 여기에서 PO와 SO의 반응율이 같기

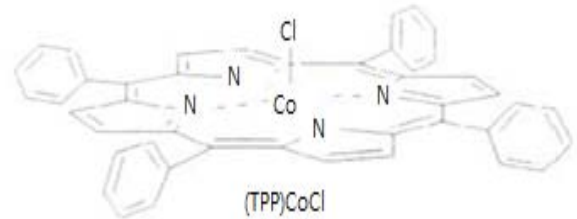


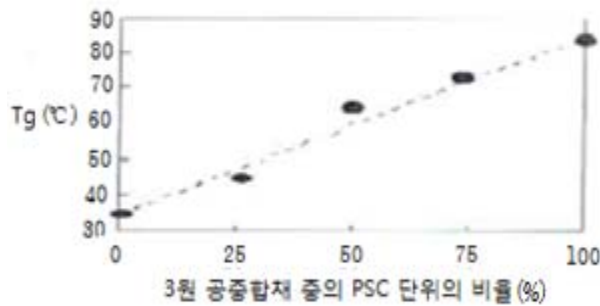
Fig. 13. 클로로코발트포르피린 착화합물[(TPP)CoCl]

Table 1. 이산화탄소와 프로필렌옥사이드와 스티렌옥사이드의 3원 교대공중합의 경시변화

반응시간(h)	모노머의 반응율(%)			생성폴리머	
	PO	SO	Unit 비율 PPC : PSC	평균분자량 Mn	분자량분포 Mw/Mn
6	16	15	50 : 50	3,500	1.21
12	29	27	49 : 51	5,400	1.14
24	44	46	48 : 52	8,400	1.24
36	66	66	47 : 53	12,400	1.17
48	81	80	48 : 52	14,100	1.21

Table 2. 각종 모노머 도입비율에서 이산화탄소와 프로필렌옥사이드와 스티렌옥사이드의 3원 교대공중합

모노머			생성 폴리머		
도입비율	반응율(%)	단위비율	평균분자량과 분포	유리전이온도	열분해 개시온도
PO : SO	PO SO	PPC : PSC	Mn[Mw/Mn]	(°C)	(°C)
100 : 0	95 -	100 : 0	15,000[1.18]	34	240
75 : 25	79 78	73 : 27	14,800[1.21]	44	268
50 : 50	83 80	51 : 49	14,000[1.17]	64	283
25 : 75	82 75	27 : 73	11,100[1.16]	73	256
0 : 100	- 78	0 : 100	12,300[1.11]	83	271

**Fig. 14.** 조성이 다른 이산화탄소-프로필렌옥사이드-스티렌옥사이드 3원 교대공중합의 유리전이온도

때문에 얻어지는 코폴리머 중의 PPC 단위와 PSC 단위의 비율은 PO와 SO의 도입비율에 일치한다(Table 2 참조). 또한, CO₂-PO-SO 3원 공중합체의 구조를 조사하기 위해서 ¹H 및 ¹³C NMR스펙트럼을 측정하고, PPC, PSC, PPC와 PSC의 등량혼합물, 및 별도로 합성한 PPC-PSC 블록코폴리머의 스펙트럼을 비교하면, 이들과는 다른 시그널 즉, PC-PSC의 연결된 구조에 기인하는 시그널이 관측되었다.

이상의 결과는 어느 것이나 PO-SO-CO₂ 3원 공중합으로부터 PPC 단위와 PSC 단위가 불규칙하게 배열된 코폴리머를 나타냈다. 이와 같이 합성된 CO₂-PO-SO 3원 공중합체의 열적 특성을 조사한 결과, 기대대로 PSC 단위의 비율이 증대하는 것에 따라서 코폴리머의 유리전이온도(Tg)가 높아진다(Table 2 참조). 게다가 조성과 Tg는 거의 직선관계에 있다(Fig. 14).

따라서 (TPP)CoCl₂-DMAP계 촉매를 이용한 CO₂-PO-SO 3원 공중합계에서는 PO와 SO의 도입비율을 변화시키는 것에 의하여 코폴리머의 Tg를 임의로 제어하는 것이 가능했다.

2.2.2. 이산화탄소 유래 폴리카보네이트-폴리에스테르 블록공중합체 합성

이산화탄소로부터 유래되는 지방족 폴리카보네이트는 비교적 낮고 좁은 온도에서 열분해하여 상당하는 환상 카보네이트가 된다. 중합시킨 후, 통상의 방법으로 생성된 공중합체를 취하면 공중합체의 말단은 OH기로 되며, 열분해는 이 말단의 OH기로부터 진행되는 즉, 말단 OH기로부터의 back biting 반응(분자내부 환화반응)이 일어난다고 생각된다(Fig. 15). 따라서 공중합반응 종료 후에 말단봉지를 실시하면 열분해 개시온도(Td)가 향상될 것으로 예상하고 2가지 방법을 실행했다.

먼저 (TPP)CoCl₂-DMAP계를 촉매로 사용하고, 물을 연쇄이동제로 사용하여 양쪽 말단에 OH기를 가지는 CO₂-CHO 교대공중합을 수행한 후, 반응을 정지시킬 때에 무수아세트산을 가하여 양쪽 말단을 아세틸화한다. 비교하기 위해서 말단에 OH기와 아세틸기를 1개씩 가지는 공중합체, 양쪽 말단에 수식하지 않은 그대로의 OH기를 가지는 공중합체도 합성했다.

이들의 Td를 비교해 보면, 양쪽 말단 미수식 → 한쪽 말단봉지 → 양쪽 말단봉지의 말단 구조변화에 대응하여 약 10°C씩 Td가 향상되는 것을 알 수 있었다(Fig. 16 참조). 한편, (TPP)CoCl₂-DMAP계 촉매에 의한 CO₂-PO 교대공중합에 이어서 환상 산무수물-PO 교대공중합을 연속적으로 수행하여 폴리카보네이트(PC)-폴리에스테르(PES) 블록공중합체로 하면 공중합체 Td가 20°C 향상되었다.

이 방법은 생성물이 흥미 있는 성질을 가지는 고분자재료로서 기대되는 것으로부터도 흥미 있다. 예를 들면, CO₂-PO 교대공중합과 무수숙신산(SA)-PO 교대

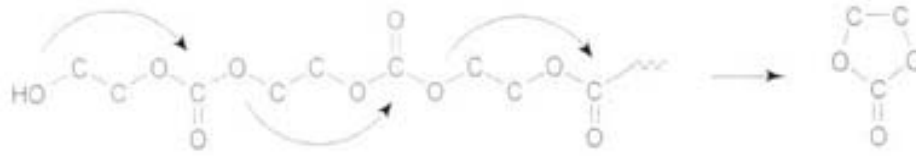


Fig. 15. 폴리카보네이트 말단으로부터 열분해반응(back biting)

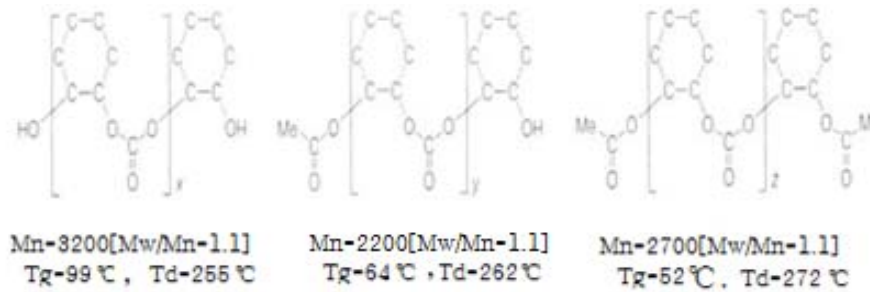


Fig. 16. 말단이 다른 이산화탄소-시클로헥센옥사이드 교대공중합체의 열물성

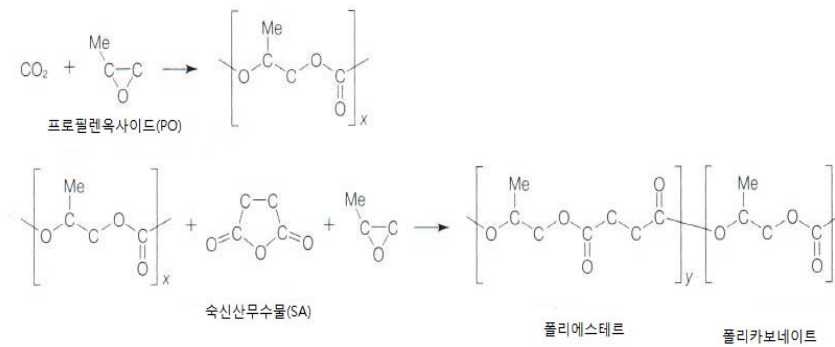


Fig. 17. [이산화탄소-프로필렌옥사이드]-[무수숙신산-프로필렌옥사이드] 블록공중합체

공중합을 수행하여 얻어지는 공중합체(Mn = 23,000 [Mw/Mn = 1.40], PC : PEs = 91 : 9) 열분해 개시온도(Td)는 268 °C 이다(Fig. 17).

2.2.3. 이산화탄소와 메소에폭사이드의 비대칭 교대 공중합에 의한 입체규칙성 폴리머의 합성

메소에폭사이드로부터 얻어지는 이산화탄소-에폭사이드 교대공중합체는 반복단위당 2개씩의 비대칭탄소를 가지고 있기 때문에, 그의 입체규칙성을 제어하는 것은 흥미가 있다. 따라서 아미노산 유래의 광학활성 리간드를 가지는 Al착화합물을 이용하여 CO₂와 메소에폭사이드의 공중합을 수행하고, 아이소탁틱 폴리카보네이트의 합성에 대해서 시험했다(Fig. 18).

Al-플로리놀착화합물-2-피롤리논계의 촉매(Fig. 19)를 사

용하면, CO₂와 시클로헥센옥사이드(CHO)의 비대칭 교대공중합(60 °C, 50atm, 72h)이 진행하여 67%ee의 엔란티오 선택성(폴리머를 가수분해하여 얻어지는 디올의 선풍도로부터 평가)으로 폴리카보네이트(Mn = 25,600)가 얻어졌다.

보다 높은 선택성을 기대하고 저온에서 공중합을 수행하기 위해서는 Al-루이스산을 사용하면 좋다. 먼저 같은 온도(60 °C)에서 중합을 수행하면, 이 3성분계 촉매에 의한 공중합은 신속하게 진행하여(루이스산을 사용하지 않는 경우의 약 40배의 가속에 상당) 선택성을 저하시키지 않고 공중합체를 생성한다(66%ee, Mn = 26,600). 이 가속효과를 이용하여 보다 저온(25 °C, 0 °C)의 공중합에서는 기대했던 그대로 반응온도를 저하시키는 것에 따라서 비대칭 선택성의 향상이 관찰

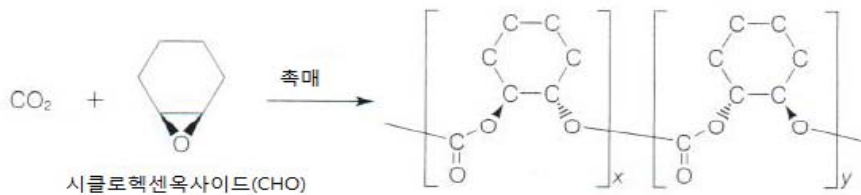


Fig. 18. 이산화탄소와 시클로헥센옥사이드의 교대공중합

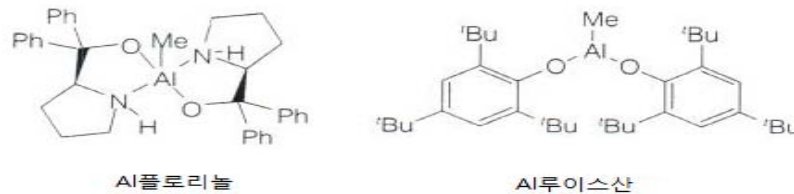


Fig. 19. Al플로리놀착화합물과 Al루이스산

되었다(77%ee, 82%ee). 어떤 경우에도 에테르 연쇄를 함유하지 않는 폴리머를 부생(루이스산이 스스로 에폭사이드를 배위 활성화 시킨다고 생각된다)하지만, 폴리에테르부분도 광학활성을 나타낸다.

앞으로는 에테르 연쇄를 포함하지 않는 보다 고분자량의 광학활성 폴리머를 합성한 후, 그의 유리전이 온도(Tg)와 열분해 개시온도(Td)를 평가할 계획이다. 이것은 이산화탄소를 직접 원료로 사용하는 고분자재료이기 때문에 대기 중의 이산화탄소 삭감에 유리하다고 생각되지만, 그다지 간단하지 않다. 또한, 이산화탄소를 폴리머로 고정시켜도 언젠가는 다른 폴리머재료와 마찬가지로 이산화탄소로 전환되기 때문에 큰 의미가 없다는 견해도 있다. 그러나 이산화탄소를 그대로 폐기시키지 않고 유용한 폴리머로서 이용하는 것은 이산화탄소의 대기 중에서 확산량을 감소시킬 가능성을 가지며, 다른 물질이나 에너지를 사용하여 지하나 바다 속에 폐기·저장하는 것보다는 훨씬 적극적이며 효과적이라고 생각된다.

2.3. 이산화탄소(CO₂)와 에폭사이드로부터 5원환 카보네이트의 합성과 폴리우레탄으로의 전개

지구온난화의 일익을 담당하고 있는 온실효과가스로 문제시되고 있는 이산화탄소이지만, 이것을 잘 이용하여 유용한 재료로 변환시킬 수 있다면, 반대로 무한한 자원으로 활용하는 것이 가능해진다. 실제로 식물은 이산화탄소를 셀룰로오스나 전분으로 변환시켜서 자신의 생명활동을 유지시키고 있다. 이산화탄소는

매우 반응성이 낮은 화합물로서 이것을 이용하기 위해서는 고온·고압이 필요하다. 따라서 많은 에너지를 소비하기 때문에 이산화탄소를 삭감할 수 없게 된다.

2.3.1. 이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의한 5원환 카보네이트류의 합성

이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의하여 5원환 카보네이트가 생성되는 것은 오래전부터 알려져 있지만, 오히려 이 반응계는 폴리카보네이트를 얻기 위한 방법으로 각광을 받고 있었다. Inoue 등에 의한 아연 촉매[15]를 이용한 계의 개발을 계기로 현재까지 많은 촉매개발이 수행되어 왔다[16]. 한편, 글리시딜에테르 등과 이산화탄소의 반응에서는 알칼리금속의 할로겐 화물이나 암모늄염을 촉매로 이용하면 5원환 카보네이트가 선택적으로 생성되는 것이 발견되었다(Fig. 20)[17].

게다가, 이 반응은 상압에서 진행된다. 즉, 에폭사이드 용액에 촉매를 가하고, 이것을 1기압의 이산화탄소의 분위기에서 가열하는 것만으로 5원환 카보네이트가 얻어진다. 촉매는 가지에 피리디늄염 구조를 가지는 폴리머도 이용할 수 있으며, 생성물과 촉매의 분리를 용이하게 할 수 있다[18]. 저분자 에폭사이드 뿐만이 아니고, 고분자 가지의 에폭사이드도 환상 카보네이트로 변환시킬 수 있다. 이 경우, 용액 중에서 반응 뿐만이 아니고, 고분자가 필름상태일지라도 가-고상 반응이 진행된대[19].

또한, 글리시딜메타크릴레이트의 라디칼중합으로 발

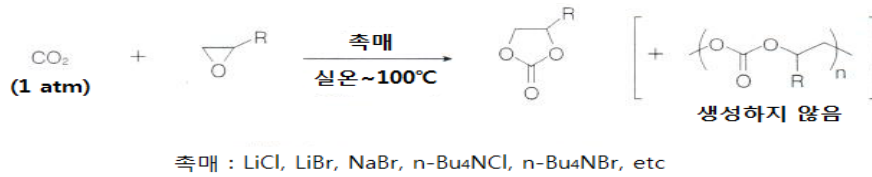


Fig. 20. 이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성

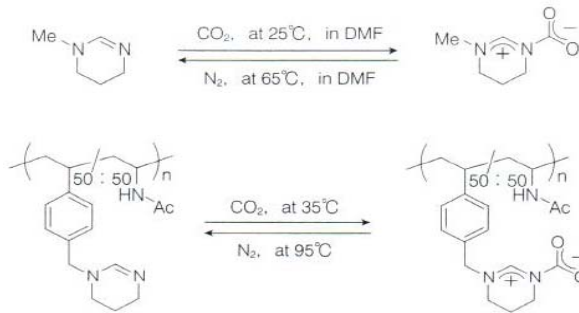


Fig. 21. 아미딘류에 의한 가역적인 이산화탄소의 트랩

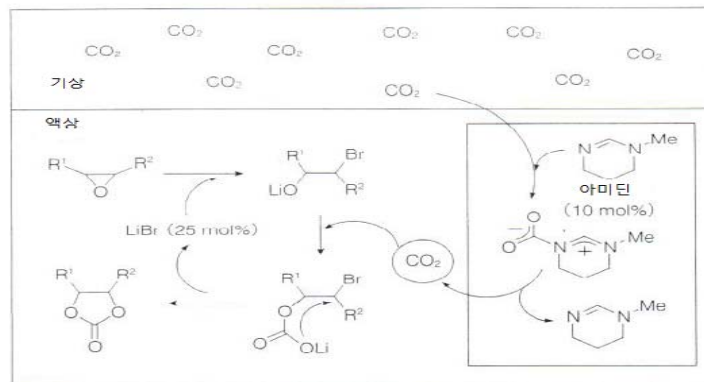
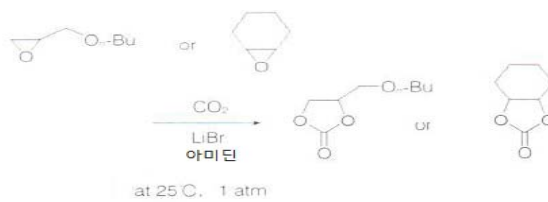


Fig. 22. 아미딘을 이용한 「이산화탄소 전달시스템」에 의한 이산화탄소와 에폭사이드의 고수율 반응계

생하는 열을 이산화탄소와 에폭사이드 반응의 열원으로 이용하여, 폴리메타크릴레이트의 생성과 동시에 에폭사이드기가 환상 카보네이트기로 변환되는 계의 개발에도 성공했다[20]. 한편, 이산화탄소의 가역적 흡착·탈착 가능한 계의 개발도 수행되고 있으며, 최근에 아미딘류가 실온에서 효율 좋게 이산화탄소와 열을 형성하고, 더욱 이것을 가열하면, 이산화탄소가 방

출되는 것으로 밝혀졌다(Fig. 21)[21~22].

가지에 아미딘골격을 가지는 고분자도 마찬가지로 거동을 나타내며, 필름상태에서도 이산화탄소를 흡착·고정화 시키고, 이것을 가열하는 것으로 이산화탄소를 탈착·방출이 가능하다. 최근, 이 아미딘류와 이산화탄소가 가역적으로 부가·탈리하는 거동에 주목하고, 이것을 기상으로부터 반응계로 이산화탄소의 전달 시스

Table 3. 에폭사이드와 이산화탄소의 반응에 있어서 아미딘의 첨가효과

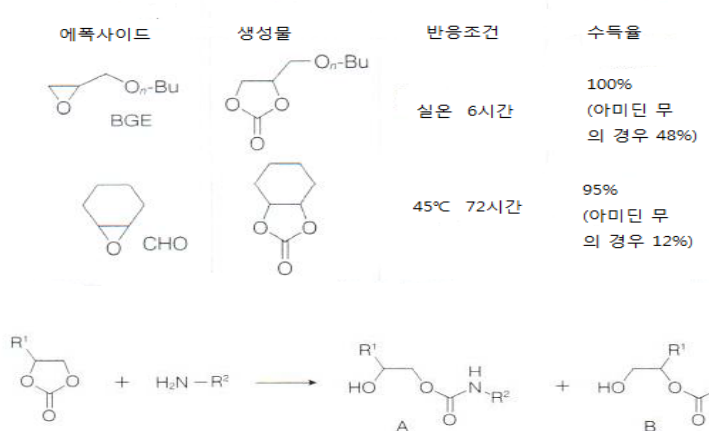


Fig. 23. 5원환 카보네이트와 1차 아민의 반응

템으로서 이산화탄소와 에폭사이드의 반응계의 조합에 성공했다(Fig. 22)[23].

구체적인 결과를 Table 3에 나타낸다. 촉매로서는 브롬화리튬을 이용하고, 부틸글리시딜에테르(BGE)와 이산화탄소의 반응을 아미딘 없이 수행한 경우, 실온 6시간으로 고리상 카보네이트 수율은 50% 이하지만, 아민을 첨가하면 정량적으로 반응이 진행되었다.

더욱, 시클로헥센옥사이드(CHO)를 비롯한 2치환 에폭사이드와 이산화탄소와의 반응은 수득률이 낮기 때문에 그의 개선이 과제였지만, 아미딘을 첨가하는 것으로서 현저하게 반응효율이 향상되어 매우 높은 수득률로서 대응하는 환상 카보네이트를 합성할 수 있다. 이 시클로헥센옥사이드(CHO)로부터 유도된 환상 카보네이트는 높은 극성과 단단한 5~6 축환계 구조를 가지며, 그의 기능이나 반응성에 있어서 앞으로 전개가 기대되는 화합물이다. 이상과 같이, 에폭사이드와 이산화탄소의 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성은 상압·실온에서 수행되기에 이르렀다. 현재, 더욱 많은 에폭사이드와의 반응으로 전개 중에 있다.

2.3.2. 5원환 카보네이트류와 아민류의 반응

이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의하여 얻어지는 5원환 카보네이트의 반응성에 있어서, 카보네이트류의 카르보닐기는 양쪽 이웃의 산소원자에 삽입되어 있기 때문에 높은 친전자성을 나타낸다. 따라서 각종 친핵체와의 반응을 검토한 결과, 1차 아민과 실온에서 빠르게 반응하는 것으로 밝혀졌다(Fig. 23)[24~25].

이산화탄소와 에폭사이드의 반응은 단순히 이산화탄소를 고정화시키는 것뿐만이 아니고, 이산화탄소를 이용하는 것으로 특징적인 반응성을 나타내는 화합물을 합성할 수 있는 것을 의미한다. 5원환 카보네이트와 아민의 반응은 아민의 카르보닐탄소에 친핵공격과 수산기가 탈리하는 것에 의하여 진행된다. 즉, 카르보닐기와 결합한 2개 산소원자 중의 어느 쪽이 수산기로 탈리하는가에 따라서 생성물은 2개의 이성체(A, B)가 존재하지만, 반응에 의하여 얻어진 이들은 모두 수산기를 가지는 우레탄이다. 더욱, 2차 알코올 A와 1차 알코올 B의 생성비율은 조건에 따라서 다소 다르며, 약 6 : 4 ~ 8 : 2로 된다. 우레탄결합이 생성하는 반응으로서는 이소시아네이트와 알코올의 부가반응이 알려져 있으며, 이것은 현재, 우레탄 합성의 기반이지만, 이 환상 카보네이트 아민에 의한 개환반응에서도 우레탄결합이 생성된다.

2.3.3. 2관능성 5원환 카보네이트와 디아민의 중부가에 의한 수산기를 가지는 폴리 우레탄의 합성

이산화탄소와 2관능성 에폭사이드와의 반응에 의하여 2관능성 환상 카보네이트를 합성할 수 있다(Fig. 24). 이것은 디아민과 1 : 1로 반응시키면 쉽게 폴리우레탄이 얻어진다(더욱, 구조식이 복잡한 것을 피하기 위해서 개환방향의 차이에 의한 이성체의 생성에 관한 상세한 조사는 생략한다)[26~27]. 디아민은 구조상 변이가 풍부한 것은 물론이고, 각종 2관능성 에폭

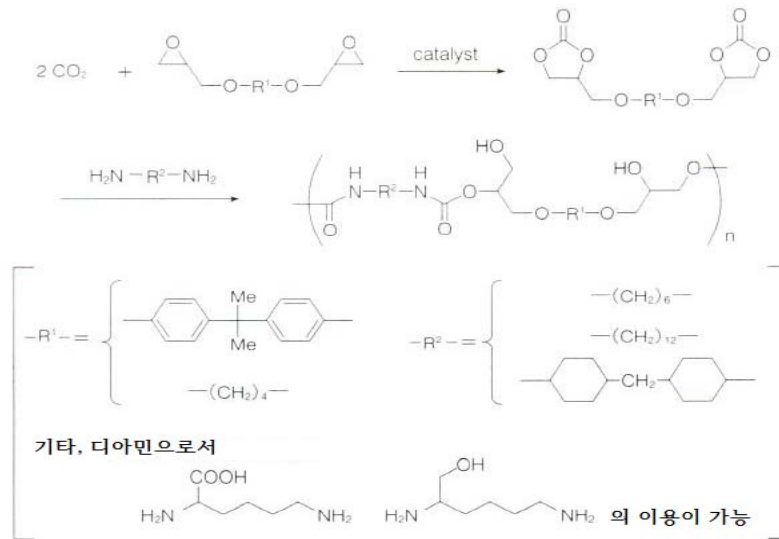


Fig. 24. 2관능성 5원환 카보네이트와 아민의 중부가반응에 의한 가지에 수산기를 가지는 폴리우레탄의 합성

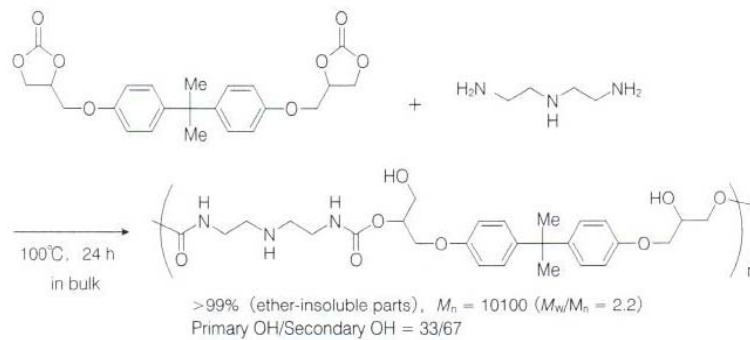


Fig. 25. 주사슬에 2차 아민 구조를 가지는 폴리우레탄의 합성

사이드로부터 수많은 2관능성 환상 카보네이트를 합성하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀A 디글리시딜에테르로부터 유도된 5원환 카보네이트를 사용하면 폴리우레탄의 소수성이나 탄성이 향상되며, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르로부터 유도된 것을 사용하면 친수성과 유연성이 향상된다.

또한, 이소시아네이트를 사용한 폴리우레탄의 합성과는 달리, 주석화합물 등의 촉매를 사용하지 않아도 실온에서 원활히 중합이 진행되는 것과, 더욱 수산기나 카르복실산의 관능기가 공존해도 아무 영향을 받지 않는 것도 커다란 장점이다. 따라서 아미노산의 일종인 리신을 디아민으로서 사용하는 것으로 가지에 카르복실기를 가지는 폴리우레탄의 합성이 가능하다 [28]. 또한, 5원환 카보네이트와 1차 아민의 반응에 비하면, 2차 아민과의 반응은 매우 느리다. 이 속도차이에

기인하여 2관능성 5원환 카보네이트와 디에틸렌트리 아민의 중부가를 수행하는 것으로 주사슬에 2차 아민을 가지는 폴리우레탄을 합성할 수 있다(Fig. 25)[29].

더욱 이산화탄소와 에폭사이드와의 반응에 의하여 생성된 5원환 카보네이트를 단리 정제하지 않고 그대로 디아민과의 중부가에 이용하는 것도 가능하다[30]. 각종의 조건 하에서 중부가반응의 상세한 조건을 검토했다(Fig. 26). 여기서는 대표적인 계로서 비스페놀 A 디글리시딜에테르로부터 유도한 2관능성 환상 카보네이트와 1,12-도데칸디아민의 반응 예를 나타낸다.

먼저, 금속염류의 첨가에 의한 반응촉진에 대해서 검토했다[31]. 그 결과를 Table 4에 나타낸다. 우선, 중부가반응을 첨가제 없이 수행한 결과(조건 : 디메틸술폭사이드 중, 70°C, 6시간) 84%의 탄산염이 소비되었고, 수평균분자량 약 20,000의 폴리우레탄이 얻어졌

Table 4. 2관능성 5원환 카보네이트와 디아민의 중부가반응에서 염류의 첨가효과

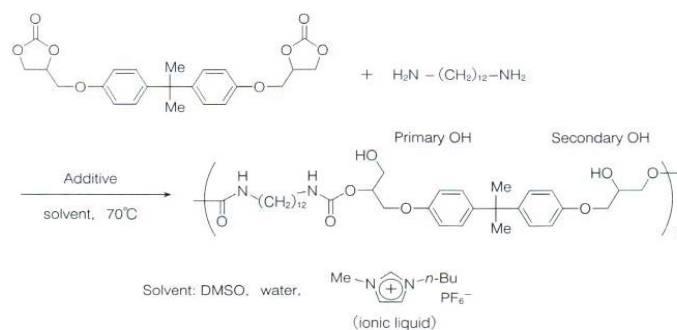
목록	첨가제	탄산염 비율 ^{a)}	Mn(Mw/Mn) ^{b)}	1차 알코올/2차 알코올 ^{a)}
1	none	84	19,800(1.9)	30/70
2	LiCl	98	36,700(1.8)	40/60
3	LiBr	96	16,900(1.8)	48/62
4	NaCl	95	17,000(1.7)	25/75
5	Bu ₄ NCl	95	22,200(2.2)	36/64
6	Bu ₂ Sn(OAc) ₂	95	14,600(1.7)	37/63

a) By ¹H-NMR, b) Estimated by SEC (DMF containing 10mM LiBr, polystyrene standards)

Table 5. 물 및 이온액체 중에서의 중부가반응

목록	용매	수득율/% ^{a)}	Mn(Mw/Mn) ^{b)}
1 ^{c)}	Water	>99	4,200(1.9)
2	Ionic liquid	95	11,200(2.1)

a) Water-insoluble parts. b) Estimated by SEC (DMF containing 10mM LiBr, polystyrene standards). c) Hexamethylenediamine was used in place of 1,12-dodecandiamine.

**Fig. 26.** 2관능성 5원환 카보네이트와 디아민의 중부가반응

다. 여기에 각종 금속염을 첨가한 결과, 어떤 경우에도 탄산염의 소비가 촉진되었으며, 특히 염화리튬을 첨가한 경우에는 수평균분자량이 30,000을 초과하는 폴리우레탄이 얻어졌다.

다음에 환경부하 저감이나 생성된 폴리우레탄의 단리를 간편하게 수행하는 것을 목적으로, 수중^[32]이나 이온액체^[33]를 용매로 사용하는 중부가반응을 검토했다(Table 5). 수중에서 중부가반응을 수행한 결과, 2관능성 5원환 탄산염은 완전히 소실되고, 대응하는 폴리우레탄이 얻어졌다. 단, 얻어진 폴리우레탄의 분자

량은 4,000 정도이고, 환상 탄산염의 가수분해가 병발하는 것으로 생각된다.

수용액 중에서 중부가반응을 수행한 결과, 2관능성 5원환 카보네이트는 완전히 소실하고, 대응하는 폴리우레탄이 얻어졌다. 단, 얻어진 폴리우레탄 분자량은 4,000 정도로서 환상 카보네이트의 가수분해가 병발하고 있다고 생각된다. 실제로 보다 높은 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르로부터 유도된 2관능성 5원환 카보네이트를 사용한 경우에는 카보네이트의 가수분해가 빠르게 진행했다. 한편, 이온액체로서 최근 많은 반응

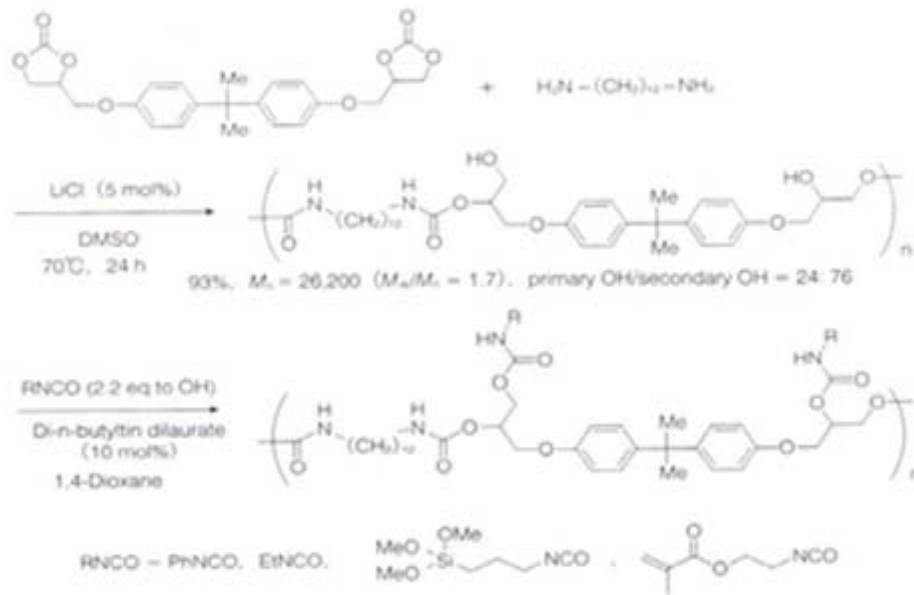


Fig. 27. 각종 이소시아네이트에 의한 가지 수산기의 화학수식

에 사용되고 있는 이미다졸륨염을 용매로 사용하고 중부가반응을 수행한 경우, 수평균분자량이 10,000을 초과하는 폴리우레탄이 얻어지는 것으로 확인되었다.

중부가반응 종료 시에서 반응계는 폴리머와 이온액체로 형성되는 고무상의 복합체와 소량의 이온액체로 분리된다. 이 복합체 중에서는 폴리머의 수산기와 이온액체의 상호작용이 존재하는 것으로 IR스펙트럼에 의하여 확인되었다. 이온액체-수계에서 중합을 수행하면, 폴리우레탄과 이미다졸륨염간의 상호작용이 절단되어 폴리우레탄이 석출된다. 따라서 이것을 여과하면 순도가 높은 폴리우레탄을 단리할 수 있다. 한편, 여과액은 이온액체와 물로 자발적 상분리가 일어나기 때문에, 이온액체의 회수·재이용이 가능하다[34~35].

2.3.4. 가지에 수산기의 화학수식

이상에서 설명한 2관능성 5원환 카보네이트와 디아민의 중부가반응으로 폴리우레탄이 얻어졌지만, 이소시아네이트를 사용한 폴리우레탄과 크게 다른 점은, 우레탄결합의 생성과 동시에 환상 카보네이트의 개환 반응으로 수산기가 생성되는 것이다. 따라서 수산기를 가지는 반응성 폴리우레탄으로 사용이 가능하다고 생각된다.

실제로 가지의 수산기와 이소시아네이트의 반응으로 각종 가지의 변환이 가능하다. 예로서, 페닐이소시아네이트와의 반응으로 소수성 향상이 가능하며, 한편

메타크릴레이트 구조를 가지는 이소시아네이트나 실록산 구조를 가지는 이소시아네이트와의 반응에 의하여 가교성 폴리우레탄을 합성할 수 있다(Fig. 27).

본 연구에 있어서, 이산화탄소의 반응은 1기압에서 게다가 온도를 가하지 않고 수행하기에 이르렀으며, 에너지를 소비하지 않고 환상 카보네이트 합성이 가능하다. 즉, 이산화탄소를 자원으로 사용하여 유용한 재료를 생산한다는 이상에 착실히 접근하고 있다. 다음에 생각해야 할 것은, 「이산화탄소를 어떻게 구할까」이다. 유감스럽게 공기 중에 0.04%(1970년대는 0.03%) 존재하는 이산화탄소를 활용하는 것은 아직 곤란하지만, 예로서 공장의 보일러나 쓰레기 처리장을 「농축된 이산화탄소의 발생원」으로 취하고, 그의 배기를 에폭사이드와의 반응계에서 이용할 수 있다면, 이산화탄소를 배출하는 현재의 상황으로부터 이것을 이용하여 고부가가치 재료를 창출하는 새로운 단계로 전환될 것이라고 생각된다.

한편, 얻어진 폴리우레탄의 신규재료로서의 응용전개는 출발선에 서있는 단계로서, 앞으로 더욱 구조와 물성의 상호관계를 상세히 조사하고, 재료로서의 특성을 명확하게 밝힐 필요가 있다. 특히, 가지에 수산기가 있는 것으로 수분산계로서의 이용이나 바이오·메디컬재료로서의 응용도 기대된다. 이산화탄소 삭감이나 환경적합형 프로세스에 의한 재료개발은 앞으로 산업의 지속적 발전에 반드시 필요하며, 검토가 기대된다.

3. 결 론

산화티탄계 광촉매에 의한 물로부터 수소제조와 이산화탄소(CO₂)의 물에 의한 환원 고정화반응에 있어서, 광촉매는 광에너지를 흡수하여 광에너지를 화학에너지로 변환시키는 유용한 기능성 재료이다. 현재는 자기세척재료나 환경정화재료로서 왕성하게 이용되고 있지만, 앞으로는 태양광에너지를 수소나 메탄올 등의 화학에너지로 변환시키는 에너지변환재료로 이용이 진전되리라고 기대되고 있다. 이 연구에서 설명한 바와 같이, 요즘은 가시광 응답형의 산화티탄계 촉매가 개발되어, 태양광·가시광 촉매 하에서 물로부터 수소생성반응이나 물에 의한 CO₂의 환원 고정화반응이 가능하게 되었다.

또한, 최근에는 수소와 CO₂로부터 메탄올을 합성하는 열촉매 프로세스가 주목되고 있지만, 광촉매 프로세스에 의하여 물로부터 생성된 수소를 본 반응에 이용하는 것으로 더욱 CO₂의 삭감이 기대된다. 더욱이, 가시광 흡수효율 향상 등의 과제가 남아 있지만, 이들의 과제를 극복하고, 광촉매가 CO₂ 삭감의 필수기술로 널리 이용되는 것을 기대한다.

이산화탄소(CO₂)와 에폭사이드로부터 직접 고분자의 합성에 있어서, 이산화탄소는 직접 원료로 사용하는 고분자재료이기 때문에 대기 중의 이산화탄소 삭감에 유리하다고 생각되지만, 그다지 간단하지 않다. 또한, 이산화탄소를 폴리머로 고정시켜도 언젠가는 다른 폴리머재료와 마찬가지로 이산화탄소로 전환되기 때문에 큰 의미가 없다는 견해도 있다.

그러나 이산화탄소를 그대로 폐기시키지 않고 유용한 폴리머로서 이용하는 것은 이산화탄소의 대기 중에서 확산량을 감소시킬 가능성을 가지며, 다른 물질이나 에너지를 사용하여 지하나 바다 속에 폐기·저장하는 것보다는 훨씬 적극적이며 효과적이라고 생각된다.

이산화탄소(CO₂)와 에폭사이드로부터 5원환 카보네이트의 합성과 폴리우레탄으로의 전개에 있어서, 이산화탄소의 반응은 1기압에서 게다가 온도를 가하지 않고 수행하기에 이르렀으며, 에너지를 소비하지 않고 환상 카보네이트 합성이 가능하다. 즉, 이산화탄소를 자원으로 사용하여 유용한 재료를 생산한다는 이상에 착실히 접근하고 있다. 다음에 생각해야 할 것은, 「이산화탄소를 어떻게 구할까」이다. 유감스럽게 공기 중에 0.04%(1970년대는 0.03%) 존재하는 이산화탄소를 활용하는 것은 아직 곤란하지만, 예로서 공장의 보일

리나 쓰레기 처리장을 「농축된 이산화탄소의 발생원」으로 취하고, 그 배기를 에폭사이드와의 반응계에서 이용할 수 있다면, 이산화탄소를 배출하는 현재의 상황으로부터 이것을 이용하여 고부가가치 재료를 창출하는 새로운 단계로 전환될 것이라고 생각된다.

한편, 얻어진 폴리우레탄의 신규재료로서의 응용전개는 출발선에 서있는 단계로서, 앞으로 더욱 구조와 물성의 상호관계를 상세히 조사하고, 재료로서의 특성을 명확하게 밝힐 필요가 있다. 특히, 가지에 수산기가 있는 것으로 수분산계로서의 이용이나 바이오·메디컬재료로서의 응용도 기대된다. 이산화탄소 삭감이나 환경적합형 프로세스에 의한 재료개발은 앞으로 산업의 지속적 발전에 반드시 필요하며, 검토가 기대된다.

감 사

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복원기금출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 RESEAT 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, A. Aoki, Y. Taga, 2001, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, 293, pp.269-271
2. R. Nishiro, H. Kato, A. Kudo, 2005, "Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, pp.2241-2245
3. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, 2007, "Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production", *Catal. Today*, 122, pp.54-61
4. M. Anpo, M. Takeuchi, 2003, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation", *J. Catal.*, 216, pp.505-516
5. M. Kitano, K. Iyatani, K. Tsujimaru, M. Matsuoka, M. Ueshima, J.M. Thomas, M. Anpo, 2008, "The Effect of Chemical Etching by HF Solution

- on the Photocatalytic Activity of Visible Light-responsive TiO₂ Thin Films for Solar Water Splitting”, *Top. Catal.*, 49, pp.24-31
6. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, 1995, “Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide”, *catalysts J. Electroanal. Chem.*, 396, pp.21-26
 7. K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki, 2001, “Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties”, *J. Phys. Chem. B. Vol. 105, No. 35*, pp. 8350-8355
 8. W. Lin, H. Han, H. Frei, 2004, “CO₂ Splitting by H₂O to CO and O₂ under UV Light in TiMCM-41 Silicate Sieve”, *J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 47*, pp.18269-18273
 9. W. Lin, H. Frei, 2006, “Bimetallic redox sites for photochemical CO₂ splitting in mesoporous silicate sieve”, *C. R. Chimie*, 9, pp.207-213
 10. M. Anpo, 2004, “Preparation, characterization, and reactivities of highly functional titanium oxide-based photocatalysts able to operate under UV-visible light irradiation”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, pp.1427-1442 and references therein.
 11. T.-H. Kim, M. Saito, M. Matsuoka, S. Tsukada, K. Wada, M. Anpo, 2009, “Photocatalytic oxidation of ethanethiol on a photoelectrochemical circuit system consisting of a rod-type TiO₂ electrode and a silicon solar cell”*Res. Chem. Intermed.*, Vol. 35, No. 5, pp.633-642
 12. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, 1969, “Copolymerization of carbon dioxide and epoxide”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, 7, pp.287-292, 1969. : S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, “Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds”*Makromol. Chem.*, 130, pp.210-220
 13. Y. Li, H. Shimizu, 2009, “Compatibilization by Homopolymer: Significant Improvements in the Modulus and Tensile Strength of PPC/PMMA Blends by the Addition of a Small Amount of PVAc”, *Appl. Mater. Interface*, 1, pp.1650-1655
 14. Y. Tao, X. Wang, X. Zhao, J. Li, F. Wang, 2006, “Crosslinkable poly(propylene carbonate): High-yield synthesis and performance improvement”*J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 44, pp.5329-5336
 15. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, 1969, “Copolymerization of carbon dioxide and epoxide”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 7, pp.287-292
 16. B. Ochiai, T. Endo, 2005, “Carbon dioxide and carbon disulfide as resources for functional polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, 30, pp.183-215
 17. N. Kihara, T. Endo, 1993, “Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure”, *J. Org. Chem.*, Vol. 58, No. 23, pp.6198-6202
 18. B. Ochiai, T. Endo, 2007, “Polymer-supported pyridinium catalysts for synthesis of cyclic carbonate by reaction of carbon dioxide and oxirane”, *J. Phys. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, pp.5673-5678
 19. B. Ochiai, T. Iwamoto, T. Endo, 2006, “Selective gas - solid phase fixation of carbon dioxide into oxirane-containing polymers: synthesis of polymer bearing cyclic carbonate group”, *Green Chem.*, 8, pp.138-140
 20. B. Ochiai, Y. Hatano, T. Endo, 2008, “Fixing Carbon Dioxide Concurrently with Radical Polymerization for Utilizing Carbon Dioxide by Low-Energy Cost”*Macromolecules*, Vol. 41, No. 24, pp.9937-9938
 21. T. Endo, D. Nagai, T. Monma, H. Yamaguchi, B. Ochiai, 2004, “A Novel Construction of a Reversible Fixation - Release System of Carbon Dioxide by Amidines and Their Polymers”, *Macromolecules*, Vol. 37, No. 6, pp.2007-2009
 22. B. Ochiai, K. Yokota, A. Fujii, D. Nagai, T. Endo, 2008, Reversible trap-release of CO₂ by polymers bearing DBU and DBN moieties”, *Macromolecules*, Vol. 41, No. 4, pp.1229-1239
 23. B. Barkakaty, K. Morino, A. Sudo, T. Endo, 2010, “Amidine-mediated delivery of CO₂ from gas phase to reaction system for highly efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides”,

- Green Chem., 12, pp.42-44
24. T. Iwasaki, N. Kihara, T. Endo, 2000, "Reaction of Various Oxiranes and Carbon Dioxide. Synthesis and Aminolysis of Five-Membered Cyclic Carbonates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, pp.713-719
 25. H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, 2001, "Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine", Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 39, pp.3678-3685,
 26. N. Kihara, T. Endo, 1993, "Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 31, pp.2765-2773
 27. H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, 2001, "Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction, 1996, "J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 39, pp.851-859
 28. N. Kihara, Y. Kushida, T. Endo, "Optically active poly(hydroxyurethane)s derived from cyclic carbonate and L-lysine derivatives", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 34, pp.2173-2179
 29. B. Ochiai, J.I. Nukayama, M. Mashiko, Y. Kaneko, T. Endo, 2005, "Synthesis and cross-linking reaction of poly(hydroxyurethane) bearing a secondary amine structure in the main chain", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 43, pp. 5899-5905
 30. B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo, 2005, "One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 43, pp. 6613-6618
 31. B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo, 2005, "Salt effect on polyaddition of bifunctional cyclic carbonate and diamine", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 43, pp.6282-6286,
 32. B. Ochiai, Y. Satoh, T. Endo, 2005, "Nucleophilic polyaddition in water based on che-
mo-selective reaction of cyclic carbonate with amine", Green Chem., 7, pp.765-767
 33. B. Ochiai, Y. Satoh, T. Endo, 2009, "Polyaddition of bifunctional cyclic carbonate with diamine in ionic liquids: In situ ion composite formation and simple separation of ionic liquid", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 47, pp.4629-4635
 34. B. Ochiai, S.I. Satoh, T. Endo, 2007, "Cross-linkable polyurethane bearing a methacrylate structure in the side chain", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 45, pp.3400-3407,
 35. B. Ochiai, S.I. Satoh, T. Endo, 2007, "Synthesis and properties of polyurethanes bearing urethane moieties in the side chain", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 45, pp.3408-3414