

단 신

Isobutylene Oxide의 공중합 및 올리고머 반응

이운배[†] · 김선길

순천향대학교 화학공학부
(1999년 1월 30일 접수)

Copolymerization and Oligomerization of Isobutylene Oxide

Yoon Bae Lee[†] and Sun Kil Kim

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University,

P. O. Box 97, Asan 337-090, Korea

[†]e-mail : ybchem@asan.sch.ac.kr

(Received January 30, 1999)

요약: Poly(isobutylene oxide)의 물리적 성질을 개선하기 위하여 isobutylene oxide와 cyclohexene oxide의 공중합체가 triisobutylaluminum을 촉매로 하여 합성되었다. 분자량은 diethylzinc를 촉매로 하여 만든 poly(isobutylene oxide)보다 낮았다. 유리전이온도는 두 개의 단일중합체 사이에 일정하게 분포되었다. Vinyl cyclohexene oxide와의 공중합체는 현저한 열안정성을 보여주었다. 폴리올이나 윤활제로 응용 가능한 올리고머가 제조되었다. 산촉매하에서는 복잡한 생성물 분포를 보여 주었으나 염기 촉매하에서는 오량체 및 육량체가 주요 생성물 분포를 보여주었다.

ABSTRACT: To improve various physical properties of poly(isobutylene oxide) copolymers of isobutylene oxide and cyclohexene oxide have been synthesized with triisobutylaluminum as catalyst. The molecular weights of the copolymers are rather lower than that of poly(isobutylene oxide) prepared with diethylzinc catalyst. The glass transition temperatures of the copolymers are between those of two homopolymers. The copolymers of isobutylene oxide and vinyl cyclohexene oxide showed better thermal stability. Oligomer of isobutylene oxide has been synthesized for polyol and lubricant application. Acid catalyzed oligomerization gave vary complex mixture. But base catalyzed reaction afforded the pentamer and hexamer rich oligomer mixtures.

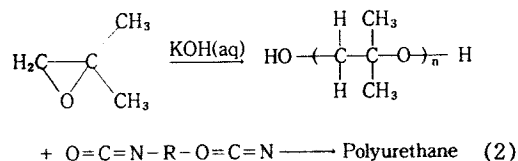
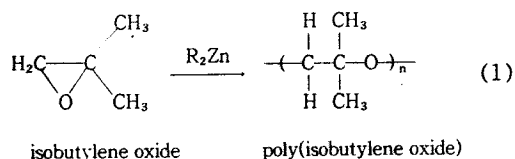
Keywords: isobutylene oxide, cyclohexene oxide, vinyl cyclohexene oxide, copolymer, oligomer.

서 론

Isobutylene oxide (IBO)의 중합체는 수십년간 연구되고 있으나 아직도 활용되고 있지 못하다. 그 중요한 이유는 poly(isobutylene oxide) (PIBO)의 성질이 기존의 범용 플라스틱의 범주에 드는데 비하여 그 제조 원가가 기존 범용 플라스틱에 비하여 월등히 비싸다는 점이다.¹ IBO의 중합에 대한 연구는 주로

60년대에 집중적으로 이루어졌다.² 양이온 중합이나 음이온 배위 중합에 대한 연구가 비교적 잘 되어 있으나 이의 실용적인 연구는 거의 없다. 음이온 배위 중합의 경우 일본의 Kamio와³ 미국의 Vandenberg가⁴ 유기 아연 화합물을 촉매로 하여 분자량이 비교적 높은 고분자 물질을 합성할 수 있었다. 양이온 중합은 초기에 주로 연구되었으나 높은 분자량을 얻기는 어려웠다.

몇 가지 공중합 반응이 시도되었으나 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다.⁵ 여러 가지 물성의 향상을 기대하며 비교적 입체 장애가 큰 cyclohexene oxide (CHO) 및 vinyl cyclohexene oxide (VCHO)와의 공중합 반응이 시도되었다. 분자량이 낮은 중합체의 polyol도⁶ 아울러 만들어 이를 이용한 새로운 폴리우레탄의 가능성도 검토하였다(식 2).



실 험

시약 및 기기. IBO는 일본 동경 화성에서 구입하여 CaH_2 상에서 2시간 이상 환류한 후 증류한 것을 사용하였다. Triisobutylaluminum은 Aldrich사 제품을 추가 정제 없이 사용하였다. 분자량 측정은 영인 과학의 HPLC M930에 polystyrene column을 사용하여 분석하였다. 적외선 분석은 Perkin-Elmer사 735B를 이용하여 측정하였고 NMR은 Bruker (AC200, 200 MHz)의 제품을 이용하여 기록하였다.

공중합체의 합성. 여러 가지 조성의 IBO-CHO 공중합체가 합성되었다. 그 대표적인 예는 다음과 같다. 10 mL의 $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ (1.0 M in toluene)를 잘 마른 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 이를 소금-얼음을 이용하여 -10°C 로 유지한다. 여기에 소량의 물을 가하여 약 한시간 저어 준다. 다른 200 mL의 플라스크에 CaH_2 하에서 환류하여 증류된 잘 건조시킨 19.2 g (0.2 mol)의 CHO와 15 g (0.2 mol)의 IBO를 80 mL의 hexane에 묻혀 dry ice-acetone bath에서 -78°C 로 온도를 낮춘다. 앞서 만든 촉매를 주사기로 반응기에 천천히 옮기고 약 20시간 정도 이 온도에서 반응시킨다. 메탄올을 첨가하여 반응을

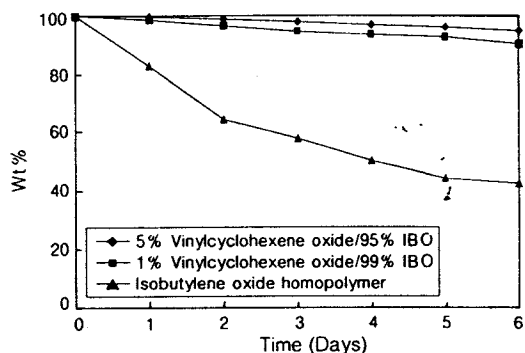


Figure 1. Weight loss of copolymer of isobutylene oxide and vinyl cyclohexene oxide at 110°C under nitrogen atmosphere.

중단시킨 후 이를 메탄올에 분산시켜 방폭 믹서로 갈아 여과 건조시켰다. 공중합체는 작은 침전 형태로 얻어져 비교적 분리가 쉬웠다. 이 공중합체는 GPC, DSC, TGA 등을 이용하여 분석하였다.

열분해 반응. 공중합체를 110°C 의 건조기에 넣고 무게 감소를 관찰하였다. 산소 분위기에서는 너무 분해가 빨리 일어나 질소 분위기 하에서 무게 감소를 관찰하였다 (Figure 1).

올리고머 반응. IBO, H_2O , 그리고 KOH 양을 변화시키면서 올리고머 반응이 진행되었다. 그 대표적인 예는 다음과 같다.

72.1 g (1 mol) IBO와 3.6 g (0.2 mol)의 H_2O , 0.5%의 KOH를 넣고 압력 반응기에서 180°C 에서 6시간 가열한 후 생성물을 산과 물로 씻은 후 1차 진공 증류 (0.5 mmHg) 후 $110\text{--}170^\circ\text{C}$ 에서 증류된 부분을 모아 GC로 분석하여 올리고머의 비를 결정하였다.

결과 및 고찰

IBO와 CHO와의 공중합 반응은 IBO 중합에 사용되었던^{6b} diethylzinc에 의하여서는 잘 일어나지 않았으나 triisobutyl aluminum 촉매에 의하여서는 비교적 잘 일어나는 것으로 관찰되었다. 다만 이 경우 분자량이 diethylzinc를 이용하여 만든 단일중합체의 그것보다는 현저히 저하되었다.

CHO와의 공중합체의 분자량은 PIBO 단일중합체에 비하여 비교적 높지 않았으나 일단 공중합 반응의

Table 1. Copolymerization of Isobutylene Oxide and Cyclohexene Oxide

mole%		T_g	T_m	TGA ^a	M_n^b	M_w	M_w/M_n
IBO	CHO	(°C)	(°C)	(°C)			
0	100	62	-	413	56800	162000	2.9
10	90	46	-	407	7520	51300	6.8
30	70	28	-	404	9500	35600	3.8
50	50	6	-	405	6370	37000	5.8
70	30	-8	85	390	c		
90	10	-	128	356	c		
100	0	-10	170	359	c		

^a 5% weight loss temperature. ^b Estimated by GPC using polystyrene as standard in THF. ^c Insoluble in any solvent.

가능성을 보여 주었다 (Table 1). CHO의 함량이 높은 경우 유리전이온도 및 분자량 측정이 가능했으나 CHO의 함량이 낮은 경우 알맞은 용매가 없어 분자량 측정이 불가능했다. 유리전이온도는 두 개의 단일 공중합체의 중간에 일정하게 분포되었다. 이는 Fox 식 (식 3)이 예측한 바와 같은 관계식과 유사한 것으로 (Figure 2) 미루어 공중합 반응이 효과적으로 일어난 것으로 생각된다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{F_1}{T_{g1}} + \frac{F_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

여기에서,

T_g : 공중합체의 유리전이온도

T_{g1} , T_{g2} : 각 성분으로 이루어진 단일중합체의 유리전이온도

F_1 , F_2 : 무게 분율

그러므로 PIBO의 낮은 유리전이온도 때문에 가공이 어려울 경우 이를 보완하기 위하여 유리전이온도를 올려야할 때, CHO와 같은 입체 장애가 큰 고리 구조를 가진 에폭시드를 이용한다면 원하는 유리전이온도를 가진 공중합체를 만들 수 있다.

또한 VCHO와의 공중합도 시도되었다. 얻어진 공중합체는 질소 분위기 하와 산소 분위기 하에서도 비교적 분해가 더디게 일어났다. 저자들이 이미 보고한 바와 같이 PIBO 단일중합체는 110 °C의 산소 분위기하의 건조기에서 쉽게 분해된다.^{6b} 이는 산소 존재 하에서 hydroperoxide를 형성하여 휘발성인 아세톤

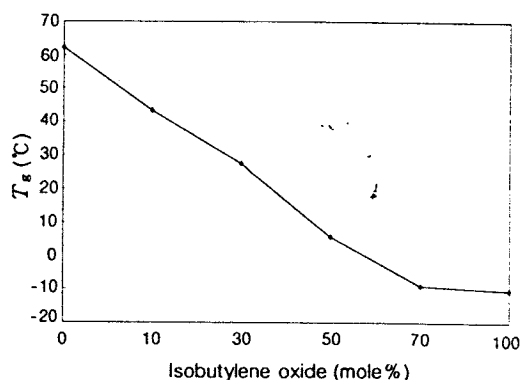


Figure 2. Glass transition temperatures of copolymer of isobutylene oxide and cyclohexene oxide.

을 형성함으로써 아주 쉽게 분해되기 때문이다. 그러나 vinyl cyclohexene oxide가 1-5% 이상 첨가된 공중합체의 열분해는 질소 분위기 하에서나 산소 분위기 하에서나 공히 현저하게 감소되는 것이 관찰되었다 (Figure 1). 앞으로 PIBO의 열분해성을 보완하는 새로운 방법이 될 수 있을 것으로 기대된다.

여러 가지 유기산을 촉매로 하는 올리고머의 합성은 재배열이 일어나 아주 복잡한 생성물 분포를 보여 주었다. 그러므로 ethylene oxide의 올리고머 제조에 사용되는 알칼리 촉매를 사용하였다. 알칼리 촉매에 의한 올리고머 반응은 비교적 조절이 잘 되었다. 반응에 사용된 물의 양과 생성물의 분포 및 촉매의 양에 대한 생성물의 분포는 가스 크로마토그래피만으로 쉽게 확인할 수 있었다. 촉매의 양을 변화시키면서 H₂O와 IBO의 비를 1:6으로 조절하여 반응시킨 결과는 Figure 3에 잘 보여주고 있다. 물의 양이 많은 경우 저분자량의 올리고머가 주로 생성되었으며 촉매량이 적을 경우도 또한 그러하였다. 0.5%의 KOH가 사용될 경우 오량체가 약 33%로 제일 많이 생기고 사랑체와 육량체가 각각 25, 18%씩 생기는 것으로 확인되었다. 구조를 확인하기 위하여 이 한 부분을 NMR (Figure 4)로 조사하였다.

이 올리고머중 끓는점이 높은 분획 (150-170 °C/0.5 mmHg)은 점도가 높아 윤활제 또는 브레이크 액 등으로 활용의 가능성이 있을 것으로 예상된다. Toluene diisocyanate와 반응도 시도되어 폴리우레탄의 가능성도 확인되었으나 반응이 비교적 더디게 일어나는 것이 관찰되었다. 이를 폴리우레탄에 활용하기 위

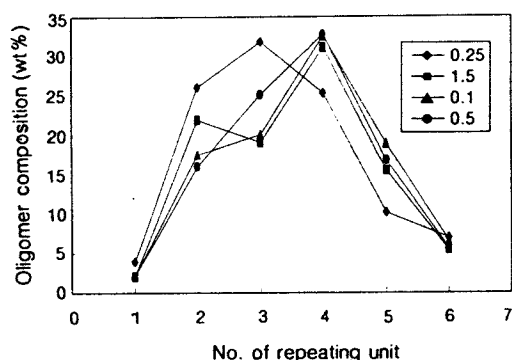


Figure 3. Oligomerization of isobutylene oxide (IBO : H₂O=6 : 1).

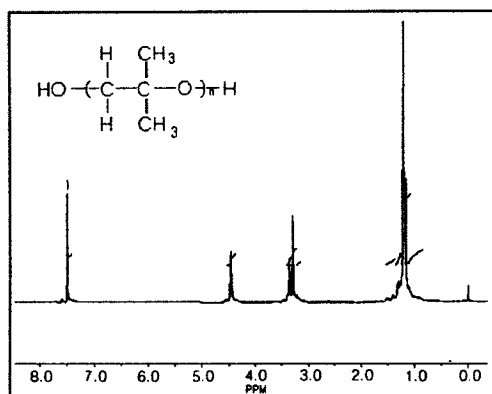


Figure 4. NMR of isobutylene oxide oligomer.

하여서는 한쪽의 3차 히드록실기를 1차 히드록실기로 바꾸어 주어야만 디이소시아네이트와 반응이 쉽게 일어날 것으로 생각된다.

Isobutylene oxide의 활용을 위하여 cyclohexene oxide와의 공중합체가 triisobutylaluminum을 촉매로 하여 합성되었다. 합성된 공중합체의 분자량은 비교적 낮았으나 유리전이온도는 두 개의 단일중합체 사이에 일정하게 분포되었다. Vinyl cyclohexene

oxide를 소량 첨가한 경우 열안정성이 현저히 증가함도 관찰되었다. 올리고머를 합성하여 polyol의 가능성이 제시되었다. 알칼리 촉매와 소량의 물을 사용할 경우 3-5량체가 주로 생성되는 것이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. a) J. Boor and R. S. Bauer, *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1*, **18**, 3699 (1974). b) Y. B. Lee and M. Cannarsa, ARCO Chemical Co. Internal Report, 1989.
2. a) P. Davis, D. K. Padcock, J. E. Feary(to I.C.I), Brit. Pat. 582,266 (1960). b) S. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 924 (1960). c) S. Kambara and A. Takahashi, *Makromol. Chem.*, **58** 226 (1962). d) R. S. Bauer and W. W. Spooncer, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **8**, 2971 (1970). e) K. Keisuke and I. Sakurada, *Makromol. Chem.*, **148**, 261 (1971). f) S. Kanagawa, *Polymer Letter*, **9**, 31 (1971). g) M. Yoshinari and K. Murakami, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **17**, 3307 (1979). h) A. K. Bulai, I. Y. Slonim, D. Y. Filippenko, and N. V. Krenova, *Vysokomol. Soed.*, **30**, 1766 (1987).
3. a) K. Kamio, M. Kuwana, and S. Nakada, (to Nippon-carbide) U.S.Pat. 3,477,972 (1969). b) K. Kamio, M. Kuwana, and S. Nakada, (to Nippon-carbide) U.S.Pat. 3,509,074 (1970).
4. a) E. Vandenberg, *J. Polym. Sci. Part-1*, **7**, 525 (1969). b) E. Vandenberg, *J. Polym. Sci. Part-1*, **10**, 329 (1972). c) E. Vandenberg (to Hercules), U.S.Pat. 3,354,097 (1967). d) E. Vandenberg (to Hercules), U.S.Pat. 3,337,487 (1967). e) E. Vandenberg (to Hercules), U.S. Pat. 3,374,727 (1967).
5. a) S. Kambara and A. Takahashi, *Makromol. Chem.*, **58**, 226 (1962). b) Y. Yamashita, I. Katsumi, and I. Koichi, *Polymer Bull.*, **1**, 73 (1978).
6. a) Y. B. Lee, *J. Soonchunhyang Univ.*, **17**, 1261 (1994). b) Y. B. Lee and J. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **21**, 961 (1997).