

## Poly(isobutylene oxide)의 합성 및 분해 메카니즘

이 윤 배<sup>†</sup> · 최 정 현

순천향대학교 공과대학 화학공학부  
(1997년 9월 20일 접수)

### Synthesis and Degradation Mechanism of Poly(isobutylene oxide)

Yoon Bae Lee<sup>†</sup> and Jeong Hyun Choi

Department of Chemical Engineering, Soonchunghyang University, P. O. Box 97, Asan, Korea

(Received September 20, 1997)

**요약:** 고용 폐기물 문제를 해결하기 위한 방법의 일환으로 새로운 광분해성 고분자를 개발하기 위하여 이미 잘 알려진 poly(isobutylene oxide)에 관한 광분해성 연구가 시도되었다. 열분해와 광분해의 용이한 점이 관찰되었으며 분해용 고분자로써의 가능성이 확인되었다. 여러 가지 첨가제 존재하에서 광분해의 촉진과 지연에 대하여 관찰하였다. 특히 유기산 존재하에서 분해가 촉진된다는 사실도 밝혀졌다. 또한 분해 생성물이 휘발성인 점을 확인하고 이를 분광학적으로 규명하여 아세톤이 주성분임을 알아냈다. 이로부터 가능한 분해 메카니즘을 제시하였다. 이는 통상적인 고분자의 광분해 현상이 hydroperoxide 경로를 통하여 일어나는 것과 같은 경로로 설명되었다.

**ABSTRACT:** Photodegradation of a well known polymer, poly(isobutylene oxide), has been investigated to solve the increasing solid waste problem. Facile thermal degradation and photodegradation of the polymer have been observed and the possibility of degradable polymer has been suggested. Some additives accelerated photodegradation. Especially organic acid increased the degradability. One of the degradation products has been known to be acetone by spectroscopic method. A possible degradation mechanism via hydroperoxide pathway was suggested.

**Keywords:** photodegradation, poly(isobutylene oxide), degradability.

### 서 론

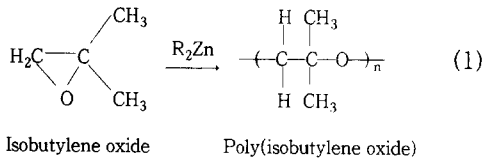
60년대부터 epoxide의 고분자 물질을 이용하여 여러 가지 유용한 물질을 만들려는 노력은 오랫동안 진행되었으나 몇 가지의 저분자량의 polyol과 propylene oxide (PO)와 epichlorohydrin의 공중합물 이외에는 분자량이 큰 물질은 활용되고 있지 않다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 epoxide는 ethylene oxide와 PO나 비교적 간단한 epoxide인 isobutylene oxide (IBO)는 아직도 활용되고 있지 못하다. 그 중요한 이유는 poly(isobutylene oxide) (PIBO)의 성질이 기존의 범용 플라스틱의 범주에 드는데 비하여<sup>1</sup> 그 제조 원가가 기존 범용 플라스틱에 비하여

월등히 비싸다는 점이다. 제조 원가가 고가인 이유는 첫째 단량체의 원가가 큰 비중을 차지하고 있으며 고분자 제조 시 촉매도 중요한 요인이 되고 있다. 그러나 대량 수요가 창출되어 대량 생산이 가능해지면 전자의 문제는 극복될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 최근 본 연구자의 국내의 연구 결과가 고분자 물질이 분해성을 지녔다는 사실이다. 본 연구자는 몇 가지 예비 실험을 통하여 이 고분자 물질이 비교적 쉽게 열분해될 뿐만 아니라, 광분해의 가능성도 가지고 있다는 사실을 발견하였다. 그러므로 본 연구의 목적은 IBO를 이용하여 새로운 분해성 고분자를 개발하는데 있다.

IBO의 중합에 대한 연구는 주로 60년대에 집중적으로 이루어졌다.<sup>2</sup> 양이온 중합이나 음이온 배위 중

합에 대한 연구가 비교적 잘되어 있으나 이의 실용적인 연구는 거의 없다. 음이온 배위 중합의 경우 일본의 Kamio와<sup>3</sup> 미국의 Vandenberg가<sup>4</sup> 유기 이온 화합물을 촉매로 하여 분자량이 비교적 높은 고분자 물질을 합성할 수 있었다. 양이온 중합은 초기에 주로 연구되었으나 높은 분자량을 얻기는 어려웠다. PIBO는 여러 가지 범용 플라스틱과 비슷한 성질을 띄고 있으며 특히 ABS, PP와 유사한 성질을 가지고 있다. 한편 그 구조적인 특성상 산소 원자 옆에 있는 탄소에 두 개의 메틸기가 있어 이 산소 원자에 대한 공격이 용이치 않아 여러 가지 화학약품에 대한 내구성이 예측되고 있다.

본 연구에 있어서는 PIBO를 식 (1)과 같이 합성하여 그 물리적 성질 및 분해성을 조사하였다. 이 PIBO는 열에 의하여 비교적 낮은 온도에서 쉽게 분해되고 있음이 알려져 있어 그 구조적 특성상 광분해의 가능성이 있다고 생각되어 이를 시도하여 그 분해 메카니즘을 규명하여 새로운 분해성 필름의 가능성이 제시되었다.



### 실 험

**시약 및 기기.** IBO는 일본 동경 화성에서 구입하여 CaH<sub>2</sub>상에서 2시간 이상 환류한 후 증류한 것을 사용하였다. Diethylzinc는 Aldrich사 제품을 추가 정제없이 사용하였다. 분자량 측정은 영인 과학의 HPLC M930에 polystyrene column을 사용하여 분석하였다. 적외선 분석은 Perkin Elmer사 735를 이용하여 측정하였고, NMR은 Brucker사 제품을 이용하여 기록하였다.

**PIBO의 합성.** 중합 반응은 360 mL 맥주병을 이용하였다. 잘 씻어 말린 병에 테프론 라이닝이 되어 있고 구멍이 뚫린 병마개를 하고 여기에 hexane 100 mL를 넣고 소량의 물과 cyclohexylamine을 넣은 후, 자석봉으로 잘 저어 주면서 아주 천천히 diethylzinc (1.0 M in hexane) 용액을 넣는다. 약 2시간 정도 저어 주면 아주 고운 흰 침전이 생긴다. 여기에 CaH<sub>2</sub>상에서 건조시킨 IBO를 넣고 90 °C의

항온조에서 약 15~20시간 반응시킨다. 이를 식히면 얻어지는 고분자 물질은 용액 중합으로 시도되었으나, 대부분의 용매가 고분자 팽윤에 사용되어 괴상 중합 생성물과 같이 딱딱한 형태로 얻어진다. 이를 보통 반응기에서 회수하기에는 어려움이 있어 유리병을 깨뜨려 고분자 물질을 회수하였다. 이렇게 얻은 고분자 덩어리는 방폭 장치가 된 믹서로 메탄올에서 잘게 부수어 물과 메탄올로 잘 씻어 여과하고 열 안정제인 4,4'-methylenebis(2,6-dimethyl-butylphenol) 0.5%와 zinc dimethyl dithiocarbamate 0.5%를 첨가하여 110 °C의 진공 오븐에서 질소 공기 하에서 말려서 회수하였다. 대표적인 성질인 상대점도를 측정하기 위하여 이를 뜨거운 *o*-dichlorobenzene에 녹여 120 °C에서 Ubbelohde viscometer를 이용하여 점도를 측정하였다. 이 고분자 물질을 DSC와 TGA로 분석하였다. 중합 과정에서 촉매인 diethylzinc의 양을 줄이기 위하여 반응시간 및 반응온도, 물의 양 등을 조절하여 실험하였다. 합성된 PIBO의 용액에 대한 성질을 조사하기 위하여 여러 가지 용매, 단량체 및 산에 대한 저항성을 조사하였다. 일정량의 PIBO를 취하여 처음에는 찬 용매에 녹이고 여과하여 용매 중에 남아 녹아 있는 PIBO를 건조하여 그 무게를 측정하였다. 상온에서 녹지 않는 경우 가열하여 그 용매의 끓는점에서 용해도를 같은 방법으로 조사하였다.

**열분해 반응 및 광분해 반응.** 열분해 반응을 위하여 1 g의 PIBO를 오븐에 넣고 무게를 측정하여 그 무게 감소를 측정하였다. 완벽한 분해 메카니즘을 이해하기 위하여 증류장치를 연결하고 산소를 불어넣어 주면서 110 °C로 가열하여 증류되어 나오는 생성물을 회수하여 그 반응 생성물을 GC, NMR, GC-MS 등으로 분석하였다.

광분해 반응은 두 가지 형태로 진행되었다. 석영 유리로 만든 시험관에 PIBO을 일정량 넣고 암실 속에서 자외선을 조사하면서 분해되어 나오는 생성물을 GC, NMR 그리고 GC-MS로 분석하였다. 보다 정확하고 분해를 촉진시키기 위하여 Aldrich사에서 판매하는 Ace micro photochemical minireactor를 이용하여 같은 분해 반응을 실험하였다. 필름의 분해성을 조사하기 위하여 PIBO을 *o*-dichlorobenzene에 녹여 뜨거운 상태에서 용매를 날려보내어 필름을 제조하고 이를 잘 말린 후 이를 자외선으로 조사하면서

무게 감소를 측정하였다. 또한 작용기의 변화를 관찰하기 위하여 IR 분석도 겸하였다. 필름 상태로 있는 PIBO 샘플에 자외선을 조사한 후 바로 적외선 분광기에 놓고 측정한 후 다시 자외선 조사를 계속하였다.

**산에 의한 분해.** 산에 의한 분해 촉진을 관찰하기 위하여 산 침가하에서 광분해 반응을 조사하였다. 또한, 산 존재하에서 열분해 반응을 시켜 생성물을 분석하였다.

### 결과 및 고찰

PIBO의 합성 및 성질. 비교적 짧은 시간과 적은 량(1%)의 촉매에도 불구하고 물리적 성질이 우수한 PIBO를 합성할 수 있었다(Table 1). 이 고분자 물질의 유리전이온도는 검출하기 어려워 결정할 수 없었으나, 결정용융온도가 169 °C인 것으로 미루어 어느 정도 결정성을 가지고 있음을 알 수 있다. 또 DSC 상에 용융점 부근에 피크가 둘 있는 것으로 보아 결정 구조가 다른 상이 존재하는 것으로 생각된다. 이 고분자 물질의 원소 분석의 결과 66.1%의 탄소(계산값; 66.6)와 10.9%의 수소(계산값; 11.1%)로 이루어져 있다. 이론 값보다 약간 낮게 나온 것으로 생각되어 촉매로 사용한 아연이 남아 있을 것으로 추정하여, 아연 분석을 한 결과 0.11% 정도 아연이 검출되었으나 이 아연 염은 물성에 큰 영향을 미치지 않는다. 촉매의 양은 1% 정도까지 줄일 수 있었으나 더 줄일 경우 수율과 고분자 물성에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 특히 충분한 고분자가 되지 못한 관계로 melt index가 현저하게 감소하는 것이 관찰되었다. 가장 중요한 요인인 반응 시간을 Kamio보다(60시간) 훨씬 짧은 16시간까지 줄일 수 있었다. 그러나 시간을 더 줄일 경우 충분한 중합이 일어나지 않는 것으로 관찰되었다. 그러므로 같은 조건에서 반응 시간을 연장하면 수율은 약간 높일 수 있는 정도였으며 고분자의 성질은 큰 차이를 주지 않았다. 용매로 사용되는 hexane의 양은 큰 문제가 되지 않는다. 일단 고분자가 형성되면 hexane에 녹지 않으므로 실과 같은 형태의 침전으로 형성되어 궁극적으로는 벌크 중합 생성물과 같이 딱딱한 고체형의 고분자 생성물이 얻어지기 때문에 아주 많이 사용하지 않는 경우 외에는 용매 회석 효과에 의한 중합도의 개선은

**Table 1. Polymerization of Isobutylene Oxide with Diethylzinc (Temp. 90 °C)**

diethylzinc (%)	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	CHA <sup>b</sup>	hexane <sup>c</sup>	time (hr)	yield (%)	reduced viscosity (dL/g)
5	0.4	0.3	3	66	95	1.56
5	0.4	0.3	2	24	93	1.45
5	0.4	0.3	2	65	94	2.4
4	0.4	0.3	2	20	99	1.94
3	0.4	0.3	2	20	97	2.12
3	0.4	0.3	2	16	93	1.96
2.5	0.4	0.3	1	66	97	0.9
2.5	0.4	0.3	1	20	92	2.0
2.5	0.4	0.3	2	43	71	1.2

<sup>a</sup> Mole% of diethylzinc.

<sup>b</sup> Cyclohexylamine, mole% of diethylzinc.

<sup>c</sup> Hexane/IBO.

기대하기 어렵다고 생각된다.

PIBO는 대부분의 용매에 녹지 않는 것으로 알려져 있어 여러 가지 용매와 산에 대한 성질을 조사하였다(Table 2). 대부분의 강한 양성자 산에서는 녹는 것 같았으나 여과한 용액을 비용매인 물로 회석하여 고분자 물질을 회수하려고 하였으나, 용액 중에서는 고분자 회수가 되지 않은 것으로 미루어 대부분의 고분자는 분해된 것으로 생각된다. 대부분의 유기 용매에는 상온에서는 녹지 않았으며 열을 가하여 끓일 경우 *N,N*-dimethylformamide나 dimethylsulfoxide에 소량 녹았다. 그리고 끓는 *o*-dichlorobenzene에는 비교적 많은 양이 녹는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 결과로부터 이후 용매에 녹여 실험을 해야 할 경우, 유일한 용매로 *o*-dichlorobenzene이 이용되었다. 공중합 반응의 가능성을 보기 위하여 단량체에 대한 용해도도 조사하였다. 이 경우 상온에서는 녹지 않았으나 온도를 높일 경우 단량체의 중합이 일어나므로 용해도 실험을 행할 수 없었다. 이로 미루어 이 고분자를 이용하여 용기나 튜브를 제작할 경우 내 용매성이 아주 우수한 재료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

**분해 반응과 메카니즘.** 최초로 합성된 PIBO를 온 속에서 건조시킬 때 110 °C 정도에서 휘발성 물질로 쉽게 분해되어 없어지는 것이 관찰되었다. 또한 melt index를 측정하기 위하여 열 안정제를 사용하지 않을 경우 아주 빨리 거의 액상으로 분해되어 나오는 것도 목격되었다. 이와 같은 열에 취약한 점은

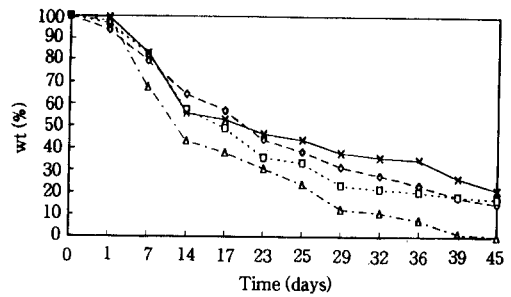
**Table 2. Solubility of Poly(isobutylene oxide)**

solvent	cold (r.t.)	hot (b.p.)	remarks
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	
THF	-	-	
dioxane	-	-	
benzene	-	-	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	-	-	
<i>o</i> -dichlorobenzene	-	+	
DMF	-	δ	
DMSO	-	δ	
PO	-	**	
cyclohexene oxide	-	**	
MMA	-	**	
styrene	-	**	
acetic acid	-	-	
HNO <sub>3</sub> (conc)	+	-	***
HCl(conc)	δ	+	***
CF <sub>3</sub> COOH	+	-	***
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc)	+	-	***

+ ; Soluble, - ; Insoluble, δ ; Slightly soluble, \*\* ; Polymerized at elevated temp., \*\*\* ; decomposed.

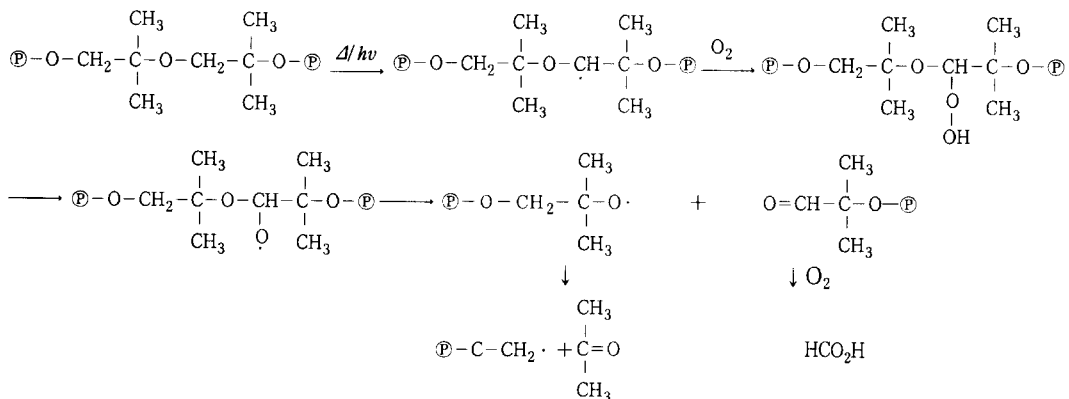
열 안정제인 4,4'-methylenebis(2,6-dimethyl-butylphenol) 0.5%와 zinc dimethyl-dithiocarbamate 0.5%를 첨가함으로써 극복되었다. 열분해 반응에 대한 메커니즘을 규명하기 위하여, PIBO를 증류 장치에 넣고 열로 분해시켜 생성되는 물질을 NMR 및 GC-MS로 분석하였다. 주로 50% 이상이 아세톤이었으며 소량의 포름산 유도체가 확인되었다. 산소가 존재하는 경우 비교적 빠른 시간(48시간)내에 완전한 분해가 이루어졌으나, 산소를 차단한 밀폐된 시험관에서의 분해는 아주 더디게 일어났다.

PIBO의 필름을 자외선 조사시키면서 시간에 따른

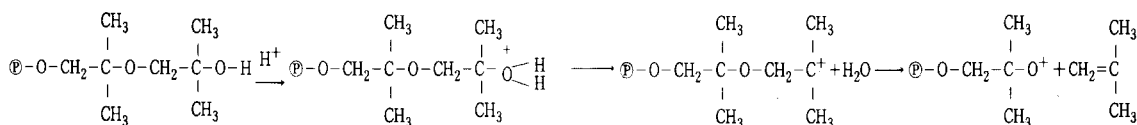


**Figure 1.** Photodegradation of poly(isobutylene oxide).

무게 감소를 측정하였다 (Fig. 1). 45일 정도가 지나면 전체 무게의 80% 이상이 감소되었음을 보여 주고 있다. 분해를 촉진시키거나 지연시키기 위하여 benzophenone (BP), hydroquinone (HQ), PTSA 등을 소량 첨가하였다. 첨가물에 의한 분해 속도의 증가나 지연은 크게 달라지지 않고 있다. 다만 산을 첨가한 경우 분해 속도가 약간 빨라지는 것이 관찰되었다. 이와 같은 무게 감소는 자외선의 조사에 의하여 휘발성 물질로 고분자 분해되는데 기인하는 것으로 생각되어 분해 생성물을 확인하기 위하여 분광학적인 분석을 수행하였다. 분해 생성물을 GC-MS로 확인한 결과 다량의 아세톤이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서의 열분해 반응에서와 같은 결과를 보여 주고 있다. 또한 분해 메커니즘을 규명하기 위하여 자외선 조사 필름을 적외선 분광학으로 분석하였다. 전체적인 피이크의 변화는 관찰하기 어려웠으나 자외선 조사를 15일 이상하면 3500 cm<sup>-1</sup> 근방에 피이크가 나타나는



**Scheme 1.** Proposed mechanism of photodegradation of poly(isobutylene oxide).



Scheme 2. Acid catalyzed degradation mechanism poly(isobutylene oxide).

것이 관찰되었다. 이것은 라디칼이 산소와 결합하여 hydroperoxide가 생성되었음을 보여 주고 있다.

열분해 반응과 광분해 반응은 분해 생성물을 비교 분석한 결과 기본적으로 비슷한 반응 경로를 통하여 진행되는 것으로 생각된다. 산소 존재하에서 자유 라디칼 경로를 통한 Scheme 1과 같은 메카니즘을 제안할 수 있겠다. 일반적인 열분해 반응에서와 같이 처음 생성된 라디칼이 산소와 결합하여 hydroperoxide를 형성하고, 다음 단계에서 고분자 주쇄가 절단되어 계속적으로 분해가 진행된다면 소위 “unzipping” 과정을 통하여 이중 한 쪽은 아세톤을 생성하고, 다른 한쪽은 포름산을 생성할 것으로 생각된다. 다만 산이 존재할 경우 반응이 약간 빨라지는 것은 프로톤에 의하여 고분자의 끝에서 Scheme 2와 같은 경로로 끊어지는 것으로 설명될 수 있을 것이다. 일단 이렇게 하여 끊어진 고분자의 끝은 농도가 더 많아지고 이 끝으로부터 앞서와 같은 “unzipping”이 일어남으로써 반응이 빨라질 것으로 예측된다.

## 결론

기존의 방법보다 짧은 시간과 적은 양의 촉매로부터 물성이 더 좋은 PIBO를 합성하여 이의 물리적 성질을 조사하였다. 기계적 강도의 우수함과 아울러 내 용매성이 우수한 것으로 밝혀졌다. *o*-Dichlorobenzene 이외의 용매에는 녹지 않는 것으로 밝혀져 새로운 내 용매성 소재로의 가능성을 보였다. 열분해와 광분해 메카니즘을 밝히기 위하여 여러 가지 첨가제 존재하에서 분해의 촉진과 지연에 대하여 관찰하였다. 특히 유기산 존재하에서 분해가 촉진된다는 사실도 밝혀졌다. 또한 분해 생성물이 휘발성인 점을 확인하고 이를 분광학적으로 규명하여 아세톤이 주성분임을 알아냈다. 이로부터 가능한 분해 메카니즘을 제시하였다. 이는 통상적인 고분자의 광분해 현상이 hydroperoxide 경로를 통하여 일어나는 것과 같은 경로로 설명되었다.

감사의 글: 이 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 진행되었습니다 (핵심 941-0300-022-2). 이에 감사드립니다. 이 연구를 위하여 수고한 김한수, 김혜정군의 노력에도 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. J. Boor and R. S. Bauer, *J. Appl. Polym. Sci. Part A1*, **18**, 3699 (1974); Y. B. Lee and M. Cannarsa, ARCO Chemical Co. Internal Report (1989).
2. P. Davis, D. K. Padcock, and J. E. Feary (to I.C.I.), Brit. Pat., 582,266 (1960); S. Ishida, *Bull. Chem., Soc. Jpn.*, **33**, 924 (1960); S. Kambara and A. Takahashi, *Makromol. Chem.*, **58**, 226 (1962); R. S. Bauer and W. W. Spooncer, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **8**, 2971 (1970); K. Keisuke and I. Sakurada, *Makromol. Chem.*, **148**, 261 (1971); S. Kanagawa, *Polymer Letter*, **9**, 31 (1971); M. Yoshinari and K. Murakami, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **17**, 3307 (1979); A. K. Bulai, I. Y. Slonim, D. Y. Filippenko, and N. V. Krenova, *Vysokomol. Soed.*, **30**, 1766 (1987).
3. K. Kamio, M. Kuwana, and S. Nakada, (to Nippon-carbide) U.S. Pat., 3,477,972 (1969); K. Kamio, M. Kuwana, and S. Nakada, (to Nippon-carbide) U.S. Pat., 3,509,074 (1970).
4. E. Vandenberg, *J. Polym. Sci. Part-1*, **7**, 525 (1969); E. Vandenberg, *J. Polym. Sci. Part-1*, **10**, 329 (1972); E. Vandenberg (to Hercules), U.S. Pat., 3,337,487 (1967); E. Vandenberg (to Hercules), U.S. Pat., 3,354,097 (1967); E. Vandenberg (to Hercules), U.S. Pat., 3,374,727 (1967).
5. Y. Yamashida, K. Iwao, and K. Ito, *Polymer Bulletin*, **1**, 73 (1978).
6. K. Weissermel and H. J. Arpe, “Industrial Organic Chemistry”, 2nd Rev.ed., p. 149, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
7. Y. B. Lee, *J. Soonchunhyang Univ.*, **17**, 1261 (1994).
8. K. D. Ahn, S. K. Yang, and C. E. Park, *Polymer (Korea)*, **7**, 335 (1993).