

Tetrahydrofuran의 초임계 상에서 *cis*-Polyisoprene의 분해

김 형 진, 홍 인 권
단국대학교 공과대학 화학공학과

Degradation of *cis*-Polyisoprene in Supercritical Tetrahydrofuran

H. J. Kim and I. K. Hong

Dept. of chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714 Korea

ABSTRACT

Over 1953/54 Karl Ziegler and Giulio Natta independently discovered new types of catalyst. Thus it was able to produce synthetic *cis*-polyisoprene rubber which has same properties like natural rubber, since then the amount of consumption was increased rapidly. The problem of disposing of used rubbers has become acute in recent years. *cis*-Polyisoprene was degraded in supercritical tetrahydrofuran and degree of degradation and product were observed by GPC, FT-IR, GC-MS analyses.

As a result, degradation of *cis*-polyisoprene had small dependency upon the operating pressure, and was inhibited in concentration increase. And *cis*-polyisoprene was degraded into narrow molecular weight distribution oligomer in 3 hours, and more than 10 organic compounds were produced.

I. 서 론

천연고무는 거의 100%가 *cis*-polyisoprene인데 높은 인장강도와 탄성을 유지하며 가공성이 좋기 때문에 그 수요가 급격히 증가하였고, 1953년경에 Ziegler와 Natta의 촉매 개발로 인해 천연고무와 비슷한 합성고무의 생산이 가능하게 되었다. 이러한 *cis*-polyisoprene 고무는 접착제나 전기절연 테이프, 전선피복 등으로 많이 사용되며, 경화시켜 자전거 타이어, 고무 호스, 신발, 전기절연체 등 그 용도와 사용량이 점차 증가하는 추세이다. 이로 인해 사용 후 폐기되는 폐고무의 처리 문제가 심각한 문제로 대두되고 있는 실정

이다.

Madorsky 등은 300~400°C, 10⁻⁶mmHg의 진공상태에서 polyisoprene을 열분해 시킨 바 있으며¹⁾, Safare 등은 140°C에서 tetralin 용액을 이용하여 천연고무를 열분해시키고 분자량의 변화를 관찰한 바 있으며, 연구 결과를 통해 이들은 천연고무의 열분해 과정이 무질서한 사슬의 절단에 의해 진행된다고 발표한 바 있다²⁾. 또한 Golub은 1,4-polyisoprene의 열분해 연구에서 IR과 NMR을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰한 바 있다³⁾.

초임계유체를 반응 매체로 사용한 것은 Köll과 Metzger에 의해 시도되었는데 이들은 초임계 아세톤

을 이용하여 셀룰로오스를 열분해한 바 있으며, 일반 열분해에 비해 낮은 온도에서 추출 수율이 높다는 것을 보고한 바 있다⁴⁾. 또한 Dhawan 등은 초임계 톨루엔을 이용해 349 °C, 13.8MPa에서 cis-polyisoprene을 분해한 바 있다⁵⁾. 이와 같이 초임계유체를 반응 매체로 사용할 경우 일반 열분해에 비해 반응 온도를 낮출 수 있으며, 반응온도를 낮추므로써 탄화수소 기체나 숯(char)의 생성을 최소화할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 테트라히드로퓨란(THF, $T_c=266\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=752.64\text{psi}$)을 초임계유체로 사용하여 cis-polyisoprene을 분해시키고, GPC, FT-IR, GC-MS 등의 분석을 통하여 분해정도와 분해반응 후의 생성물을 확인하므로써 분해특성을 관찰하고자 하였다. 또한 이로써 사용 후 폐기되는 폐고무나 폐타이어의 분해가능성을 검토하고자 하였다.

II. 실험

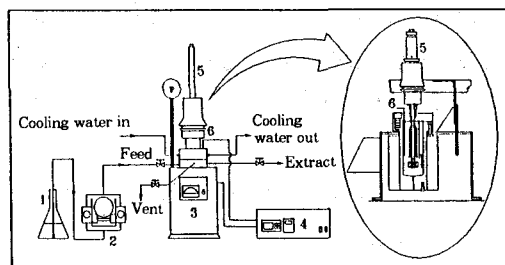
1. 실험장치 및 시료

초임계유체를 이용해 고분자 물질을 분해시키기 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 반응기의 부피가 300ml이고 6,000psi까지 견디는 Autoclave사의 고압반응기를 사용하였고, 반응기내로 THF에 용해시킨 cis-polyisoprene 용액을 공급하기 위하여 Milton-Roy사의 정량펌프를 사용하였다. 또한 반응기내의 온도 조절을 위해 Autoclave사의 온도 조절장치를 이용하여 설정온도 $\pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다.

연구에 사용된 cis-polyisoprene은 평균분자량이 40,000이고 분산도가약 4.0인 Aldrich Chemical사 제품을 사용하였으며, 초임계유체로 사용된 THF는 Fischer Chemical사의 HPLC grade 시약을 사용하였다.

2. 분해실험과 기기분석

cis-Polyisoprene을 THF에 용해시켜서 cis-polyisoprene 용액을 만든 후 액체 정량펌프를 이용해 반응



1. cis-Polyisoprene+THF
2. Liquid pump
3. High pressure reactor
4. PID temperature controller (Autoclave)
5. Stirrer
6. Thermocouple

Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

기에 유입시킨다. 초임계 THF내에서 cis-polyisoprene의 분해시 농도의 영향을 관찰하기 위해 cis-polyisoprene 용액의 농도를 0.5, 1.0, 2.0w/v%로 제조하였다. THF의 임계온도는 266 °C인데 임계점 영역에서의 상의 불안정성과 clustering 현상을 방지하기 위해 반응기내의 온도를 PID 온도조절기를 이용하여 $300 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 반응기내의 온도가 설정 온도로 유지되면 액체정량펌프를 작동시켜 압력을 증가시키며, 반응기로부터의 역류를 방지하기 위하여 check valve를 설치하였다. 반응기의 압력은 2,000psi부터 5,000psi까지 1,000psi씩 증가시켰으며, 각 압력에서 3시간 동안 반응시키고 시료는 30분마다 채취하였다. 반응기내의 교반기는 200rpm으로 작동시켜 용액을 교반하였다.

채취한 시료는 분자량의 변화와 분포를 관찰하기 위해 GPC(Waters Co., Millennium 2010)를 이용하여 분석하였고, 또한 FT-IR(Shimadzu Co., 8501)을 이용하여 cis-polyisoprene의 미세구조 변화를 관찰하였으며, GC-MS(Hewlett-Packard, 5890series II-5972 Mass detector)를 이용하여 분해반응 생성물을 확인하였다. 이 때 oven의 온도는 120 °C에서 250 °C까지 10 °C/min.으로 승온시키면서 분석하였으며, 검출기의 온도는 250 °C로 유지하였다. 시료의 주입량은 2 μl 로 하였으며, 컬럼은 길이 50m, 내경 0.2mm인

HP-FFAP 컬럼을 사용하였다. 이동상으로는 헬륨을 사용하였으며 capillary head pressure는 15psi, split ratio는 150 : 1로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 분자량 및 분산도의 변화

Fig. 2와 Fig. 3은 *cis*-polyisoprene 용액의 농도가 각각 0.5, 1.0, 2.0w/v%일 때 일정한 압력에서 시간에 따른 무게평균 분자량과 수평균 분자량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간이 증가함에 따라 분자량은 감소함을 알 수 있으며, 반응 압력에 대해서는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 또한 용액의 농도가 증가할수록 *cis*-polyisoprene의

분해가 잘 되지 않음을 관찰할 수 있다. 따라서 공정의 경제성을 고려할 경우 반응 압력은 2,000psi가 적합한 것으로 사료된다.

또한 각 반응조건에 따른 분산도의 변화를 Fig. 4에 도시하였는데 반응시간이 증가함에 따라 분산도는 1에 접근함을 알 수 있으며, 용액의 농도가 낮을수록 분산도는 1에 더 가까이 접근함을 알 수 있다. 본 연구에서 모액의 GPC 분석 결과 분석도가 약 4.0으로 나타났는데, 초임계 THF상에서 3시간 반응시켰을 때의 분산도가 1에 가까워지는 것으로 보아 일정한 사슬수를 갖는 oligomer 형태로 분해됨을 확인할 수 있었다. 즉, isoprene 단량체의 수평균 분자량이 68.12이므로 대략 사슬수가 30~48개 정도이고 분산도가 아주 좁은 oligomer 형태로 분해됨을 확인하였다.

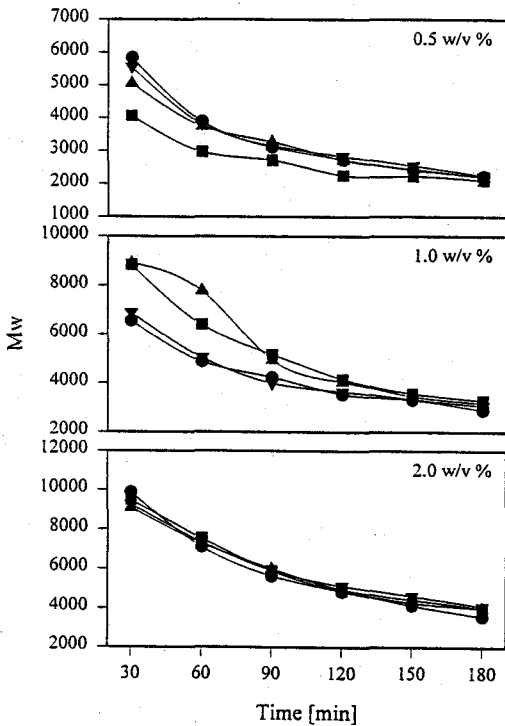


Fig. 2. Variations of weight average molecular weight with reaction time.(● : 2,000psi, ■ : 3,000psi, ▲ : 4,000psi, ▼ : 5,000psi)

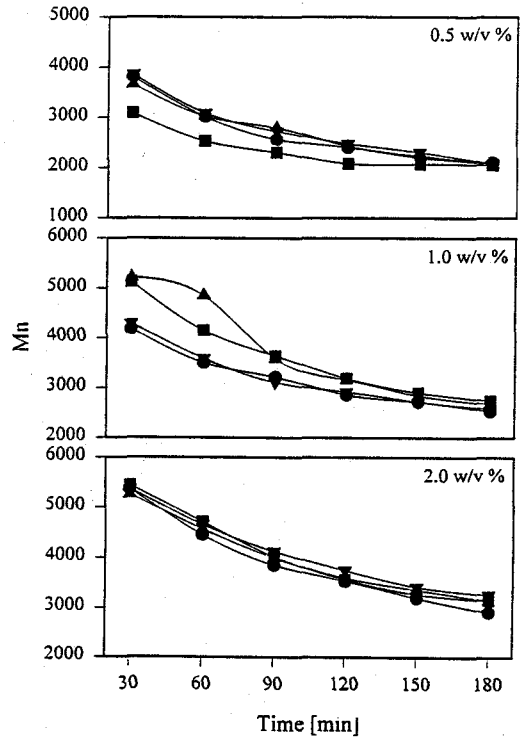


Fig. 3. Variations of number average molecular weight with reaction time.(● : 2,000psi, ■ : 3,000psi, ▲ : 4,000psi, ▼ : 5,000psi)

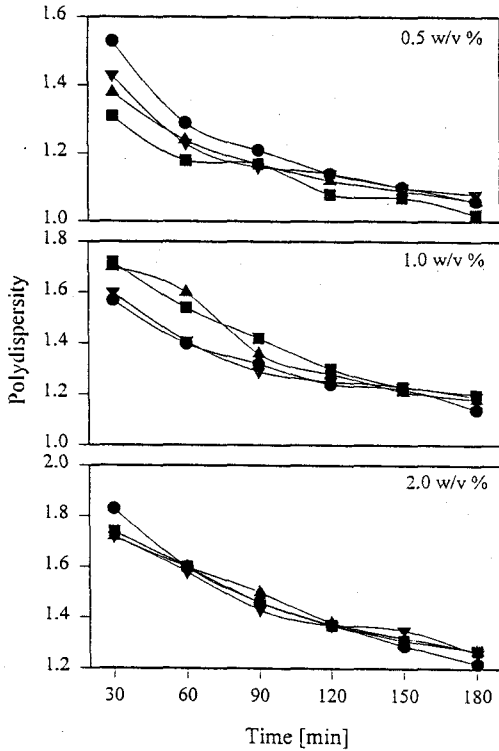


Fig. 4. Variations of polydispersity with reaction time.(● : 2,000psi, ■ : 3,000psi, ▲ : 4,000psi, ▼ : 5,000psi)

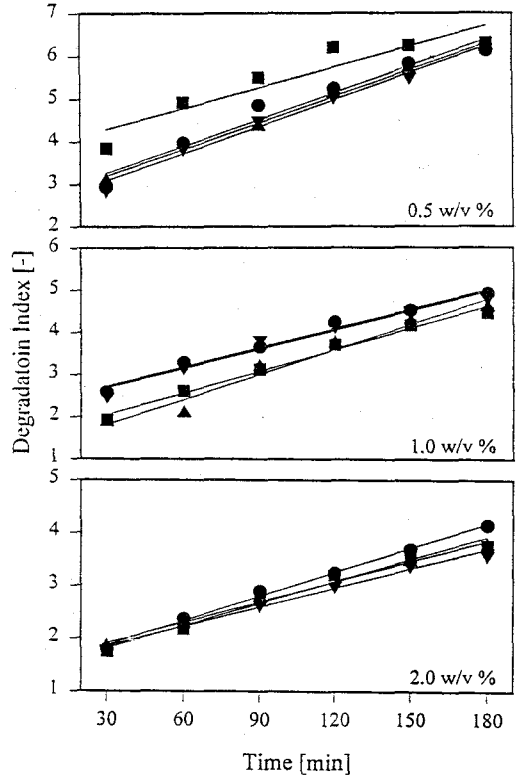


Fig. 5. Variations of degradation index with reaction time.(● : 2,000psi, ■ : 3,000psi, ▲ : 4,000psi, ▼ : 5,000psi)

2. 분자량 분포도에 의한 Degradation Index의 산출

분자량 분포의 변화는 초기 고분자의 분자량과 분해 조건에 의해서 결정되며 GPC 분석에 의한 분자량 분포의 변화로부터 고분자의 분해정도를 계산할 수 있다. 고분자 분해 정도는 초기 분자수에 대한 분해된 분자의 수로써 정의되는 degradation index(DI)로 나타내며, 식 (1)과 같이 표현할 수 있다⁶⁾.

$$DI = \left[\frac{M_n(o)}{M_n(t)} \right] - 1 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 $M_n(o)$ 는 분해되기 전의 고분자의 수평균분자량이며, $M_n(t)$ 는 t 시간 동안 분해된 고분자의 수평균 분자량이다.

본 연구에서는 초임계 THF상에서의 cis-polyisoprene의 분해정도를 알아보기 위해 식 (1)을 이용하여 DI를 계산하여 이를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가할수록 DI는 증가하였으며, 압력에 대한 의존성은 거의 없음을 확인하였다. 또한 농도가 0.5w/v%일 때는 DI가 압력에 따라 다소 차이가 있기는 하지만 대략 6.19~6.30의 값을 나타내었고, 1.0w/v%일 때는 4.45~4.91, 2.0w/v%일 때는 3.59~4.15의 값을 가짐으로써 농도가 증가함에 따라 분해가 저해됨을 확인하였다.

3. FT-IR 및 GC-MS 분석

Fig. 6은 FT-IR 스펙트럼이다. 여기서 (a)는 분해 반응 전의 1.0w/v% cis-polyisoprene의 스펙트럼이

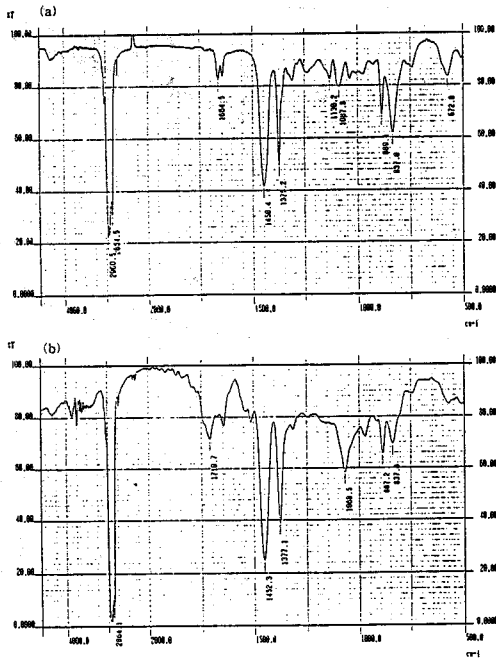


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) 1.0w/v% parent *cis*-polyisoprene, (b) degraded *cis*-polyisoprene at 300°C, 2,000psi in 3 hours.

고, (b)는 300°C, 2,000psi에서 3시간 동안 분해시킨 후 채취한 시료의 스펙트럼이다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 1664.5cm⁻¹에서 C=C 결합에 의한 피크를 볼 수 있으나 Fig. 6(b)에서는 C=C 결합에 의한 피크가 거의 없는 것으로 보아 분해반응에 의해 탄소의 이중결합이 절단되었음을 확인할 수 있다. 또한 그림 (b)에서 1088.5cm⁻¹와 1710.7cm⁻¹에서 C-O기와 C=O기가 생성됨을 확인하였다. 이로써 초임계 THF 상에서 *cis*-polyisoprene을 분해시킨 결과 탄소 이중결합이 절단되면서 분해가 이루어지는 것이 확인되며, *cis*-polyisoprene의 단량체가 THF에서 분해된 산소와 결합하거나 스스로 분해되어 다른 유기화합물을 생성하는 것으로 확인되었다.

Fig. 7은 *cis*-polyisoprene의 압력이 2,00psi이고 반응시간이 3시간일 때 농도변화에 따른 분해반응 후의 생성물을 분석한 GC-MS 크로마토그램이며, 생성

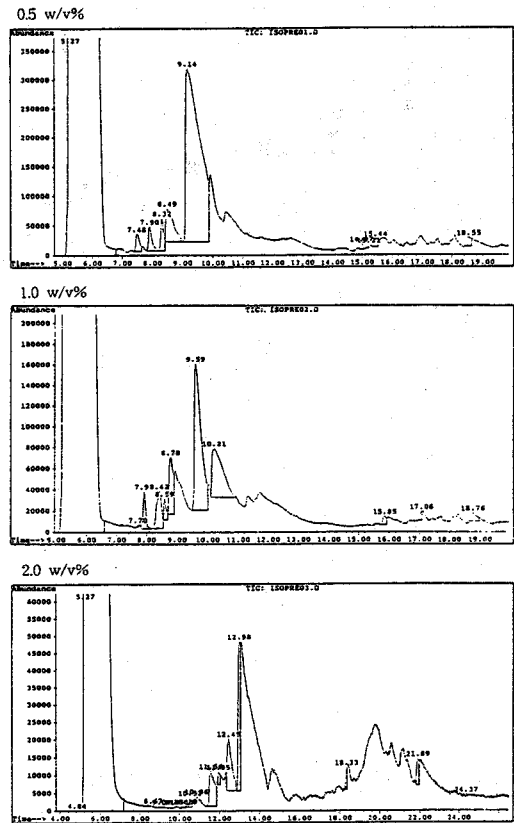


Fig. 7. GC chromatogram of *cis*-polyisoprene-supercritical THF products at 300°C and 2,000psi.

물을 Tabel 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 분해 후에 10가지 이상의 유기화합물이 생성되는 것을 알 수 있으며, 부탄논산과 시클로헥센은 각 조건에서 모두 생성됨을 확인하였다. 그러나 각 조건마다 생성물의 종류가 다소 차이가 있음을 알 수 있으며 농도가 증가할수록 생성되는 유기화합물의 양이 적게 생성됨을 확인하였다.

이로써 초임계 THF상에서 *cis*-polyisoprene이 여러 형태의 자유 라디칼 재배열 반응 즉, 사슬의 절단, 수소 제거, 자유 라디칼의 분해, 분자반응을 하므로써 *cis*-polyisoprene이 분해되고 또한 다른 유기화합물을 생성하는 것으로 확인되었다.

Table 1. GC-MS spectral analysis of *cis*-polyisoprene-supercritical THF reaction product with concentration change

Compound	Molecular formula	Molecular weight	Area %		
			0.5%	1.0%	2.0%
2-Butyltetrahydrofuran	C ₈ H ₁₆ O	128.12	0.26	0.24	
2-Heptene	C ₇ H ₁₄	98.11	0.34	0.43	
Methylcyclopentane	C ₆ H ₁₂	84.09	0.38		
2-Methylpentadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.27	0.95		
2,4-Dimethylpentanal	C ₇ H ₁₄ O	114.10		0.11	
Tetrahydro-3-furanol	C ₄ H ₈ O ₂	88.05		0.54	
Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	88.05	9.83	2.33	0.20
Tetrahydro-3-methylfuran	C ₅ H ₁₀ O	86.07		1.22	
Dihydro-2(3H)-furanone	C ₄ H ₆ O ₂	86.04			0.03
1-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136.12			0.26
1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	136.12			0.40
1,1-Dimethoxyoctadecane	C ₂₀ H ₄₂ O ₂	314.00	0.06		
2,2-Dimethyl-1-butanol	C ₆ H ₁₄ O	102.10	0.04		
1,1-Dimethyl-2-(2-methyl-2-propenyl)-cyclopropane	C ₉ H ₁₆	124.12	0.08		
3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecenol	C ₂₀ H ₄₀ O	296.31		0.06	0.06
2-Methylpropylester butanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.11		0.04	
Cyclohexene	C ₆ H ₁₀	82.08	0.15	0.10	0.09
2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol	C ₅ H ₁₂ O ₄	136.07			0.02
Total			12.09	5.07	1.06

IV. 결 론

감 사

초임계 THF를 이용하여 *cis*-polyisoprene을 분해시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

cis-Polyisoprene의 분해는 압력에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 공정의 경제성을 고려할 때 2,000psi를 조업압력으로 추천할 수 있다. 또한 *cis*-polyisoprene 용액의 농도가 높을수록 분해가 잘 되지 않았으며 생성되는 유기화합물의 양도 상대적으로 적음을 확인하였다. 반응시간이 3시간일 때 거의 단일 분산도를 갖는 oligomer로 분해됨을 확인하였으며 분해반응 후 10여가지의 다른 유기화합물이 생성됨을 확인하였다.

이로써 초임계유체 공정을 이용하여 *cis*-polyisoprene을 주요 성분으로 하는 폐고무나 페타이어의 분해가 가능할 것으로 사료된다.

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의해 이루어진 연구 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. L. Madorsky, S. Straus, D. Thompson, and L. Williamson, *J. Research NBS*, **42**, 499 (1949).
2. P. S. Sarfare, H. L. Bhatnagar, and A. B. Biswas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2199 (1963).
3. M. A. Golub and R. J. Gargiulo, *Polymer Letters*, **24**, 10, 41 (1972).
4. P. Köll and Metzger, *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 754 (1978).

5. J. C. Dhawan, A. F. Bencsath, and R. C. Legendre, In *Supercritical Fluid Engineering Science-Fundamentals and Applications*, 380-394, eds E. Kiran and J. F. Brennecke, ACS symp. series, 514 (1968).
6. P. A. R. Glynn and B. M. E. Van der Hoff, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**, 1695 (1983).