

삼불화붕소 착물촉매를 사용한 중반응성 폴리부텐의 합성

박민섭^{*,**} · 김영준^{*,†}

*충남대학교 자연과학대학 화학과, **대림산업 석유화학산업부
(2018년 1월 30일 접수, 2018년 2월 14일 심사, 2018년 2월 27일 채택)

Synthesis of Mid-range Vinylidene Content Polyisobutylene by Using BF₃/Alcohol Catalyst

Min-Sup Park^{*,**} and Yeong-Joon Kim^{*,†}

**Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 31434, Republic of Korea*

***Daelim Industrial Co., Ltd. Petrochemical division*

(Received January 30, 2018; Revised February 14, 2018; Accepted February 27, 2018)

초 록

중반응성 폴리부텐을 루이스산 촉매를 이용하여 합성하였다. 40~70% 비닐리덴 함량, 수평균 분자량 500~1,000 g/mol, 동점도 20~210 cSt (at 100 °C)을 지닌 중반응성 폴리부텐은 노르말프로판올 조촉매와 삼불화붕소 주촉매로 구성된 착물촉매를 사용하여 -8~5 °C, 2.5 kg 조건에서 가장 좋은 결과로 얻어졌다. 비닐리덴 함량은 반응 온도를 조절하여 쉽게 변화시킬 수 있었다.

Abstract

Mid-range vinylidene content polyisobutylenes were prepared by using a Lewis acid catalyst. The best results were obtained when a complex catalyst composed of n-propanol as a cocatalyst and BF₃ as a main catalyst was used at the reaction temperature of -8 to 5 °C under a pressure of 2.5 kg/cm². The number average molecular weight (M_n) and viscosity of the polyisobutylenes were 500~1,000 g/mol and 20~210 cSt (at 100 °C), respectively. The vinylidene content was 40~70% and easily varied by adjusting the reaction temperature.

Keywords: polyisobutylene, cationic polymerization, isobutene, BF₃ complex, vinylidene

1. 서 론

일반적으로 폴리부텐(polybutene) 혹은 폴리이소부텐(polyisobutylene)으로 불리는 고분자는 이소부텐이 포함되어 있는 C4 잔사유-1 (나프타를 분해하여 얻어진 C4 혼합물 중 부타디엔을 추출하여 얻고 남은 C4 혼합물), 원유 정제 과정에서 파생되는 C4 혼합물인 부탄-부텐 유분(B-B 유분)과 고순도 이소부텐을 노르말 알칸류로 희석한 원료, 세 종류 중 하나로 제조한다. 비닐리덴 함량 10% 미만인 일반 폴리부텐(conventional polyisobutylene)이 점착제, 절연유, 윤활유 첨가제, 연료 청정제로 주로 사용되었던 과거와는 달리 1980년대 비닐리덴 함량이 70% 이상인 고반응성 폴리부텐(highly reactive polyisobutylene, HRPB)이 개발되었고 이 고반응성 폴리부텐에 극성기를 도입하여 연료 청정제나 윤활유 첨가제로 사용하는 수요가 최근에 꾸준히 증가되고 있다[1,2]. 비닐리덴 함량이 40%~70%인 중반응성 폴리부텐(mid-range vinylidene content polyisobutylene, MVPB) 또한

개발되어 마니히 반응(Mannich reaction)을 통한 개질 후 비슷한 용도로 사용되어지고 있다.

일반적으로 비닐리덴 함량이 88% 이상의 HRPB는 노르말 부텐류가 없는 고순도 이소부텐을 사용하여 제조하는 것이 용이하다. 반면, 노르말 부텐류들이 많은 원료를 사용하면 비닐리덴 함량이 높은 HRPB 합성이 용이치 않아 조촉매의 선택과 조촉매/촉매 함량 조절이 중요하다. 따라서 적정 조촉매를 선정하고 촉매 세기를 약화시켜 고분자 반응 종결을 비닐리덴 형성으로 유도해야 한다. 이렇게 제조된 HRPB는 비닐리덴 함량이 상대적으로 낮고 폴리머 내에 불소 함량이 높으며 촉매 마일리지, 생산성 등이 낮아 효율적 중합이 어려운 점이 있다. 이에 대한 주요 원인인 1-부텐의 일부를 2-부텐으로 부분 이성화하여 물성을 개선하는 방법이 소개되어 있다[9].

Figure 1은 폴리부텐을 자동차, 기계 등에 사용되는 윤활유에 적용하기 위한 유도체 합성법을 정리한 것이다. Figure 1(a)에서는 HRPB에 무수말레인산(maleic anhydride)을 극성기로 도입하여 폴리이소부텐일숙신산 무수물(polyisobutenyl succinic anhydride, PIBSA)로 만드는 방법을 Figure 1(b)에서는 HRPB에 일산화탄소(carbon monoxide, CO)와 수소, 그리고 촉매 존재 하에 고온 고압 조건으로 반응하는 히드로포밀화(hydroformylation) 반응 후 암모니아 가스로 아미이드

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Chemistry, Daejeon 31434, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-5476 e-mail: y2kim@cnu.ac.kr

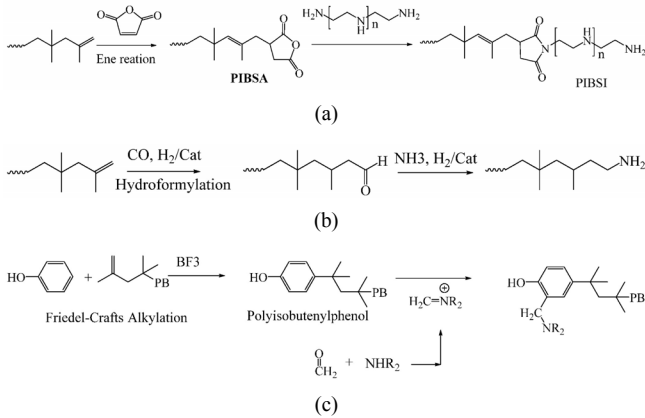


Figure 1. Synthetic routes for PB derivatives.

(amide)를 합성하고, 카르보닐(carbonyl)기에 수소를 첨가, 환원하여 알킬아민을 만드는 방법을 제시하였다. 이 두 방법이 현재 연료첨정제와 윤활유 첨가제의 용도로 가장 널리 사용되는 방법들이다[3-6]. 그 외의 방법으로는 Figure 1(c)에서처럼 비닐리덴 함량이 40%~70%인 중반응성폴리부텐에 페놀을 반응시킨 후 마니히 염기(Mannich base)와 반응하여 아민을 도입하는 방법도 있다[7].

본 연구는 Figure 1(c) 반응의 원료로 사용되는 MVPB를 중합하는 것이다[8]. 비닐리덴 함량을 조절하여 원하는 MVPB를 얻기 위해 고려해야 할 점은 반응 온도, 착물 촉매의 형태와 몰비 등이다. MVPB 제품 스펙 중 비닐리덴 함량 외에도 점도와 관계되는 분자량을 동시에 충족시켜야 하므로 적정 폴리머 중합은 간단하지 않다. 따라서 본 논문에서는 점도 스펙을 만족하고 비닐리덴 함량을 용이하게 조절하면서 중합 수율이 높고 촉매 마일리지 가 높아 상업적 가치가 높은 MVPB 중합의 촉매 개발 및 합성법에 대한 연구 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

폴리부텐 중합을 위한 원료로 C4 raffinate-1 (조성 A : isobutylene 49.5% n-butane 10.9% 1-butene 24.8% cis-2-butene 4.2% trans-2-butene 9.3% isobutane 2.9%), 순수한 이소부텐을 이소부탄으로 희석한 원료(조성 B : isobutylene 54.8% n-butane 4.4% 1-butene 0.1% cis-2-butene 0.2% isobutane 45.5%), B-B 유분(조성 C : isobutylene 35.4% n-butane 16.1% 1-butene 35.0% cis-2-butene 2.3% trans-2-butene 7.5% isobutane 3.7%)을 Yeochun Naphtha Cracking Center (YNCC)에서 구매하였으며 수분 제거를 위해 molecular sieve 13X (UOP)가 채워져 있는 관을 통과하여 사용하였다. Ethyl alcohol (삼전순약, 95%, 물 5%), methyl alcohol (삼전순약, 99.5%), n-propyl alcohol (삼전순약, 99%), isopropyl alcohol (삼전순약, 99.5%), BF₃ (Honeywell, 99.5%)는 정제 없이 사용하였다.

2.2. 기기분석

오븐온도 150 °C, 컬럼온도 140 °C, 10 min 동안 등은 조건으로 GC (7890A, Agilent) 분석하여 C4 혼합물의 반응 전환율을 계산하였다. 점도 분석은 viscometer (Proline PV15, LAUDA)로 수행하였고, NMR (Avance III 500, Bruker)로 비닐리덴 함량을 포함한 구조 분석을 실시

하였다. 용리액(eluent)을 THF로 사용하고 35 °C, 30 min 조건에서 GPC (VE2001, Viscotek)로 분자량 측정을 실시하였다.

2.3. 촉매 제조

각각의 알코올/BF₃ 착물 촉매는 알코올을 적절한 용기에 넣고 교반하면서 MFC (mass flow controller, Bronkhost)를 이용하여 BF₃ 가스를 정량 주입하여 제조하였다. 이 중 이소프로판올 조촉매의 경우는 안정성이 떨어져서 0 °C 이상 온도에서 탈수화(dehydration)가 되고 이때 생성되는 프로필렌의 올리고머화(oligomerization)가 발생하기 때문에 약 -20 °C의 낮은 온도에서 착물 촉매를 제조하고 보관하여 사용하였다.

2.4. MVPB의 합성

조성 A, B, C 원료 중 하나(Table 1 참조)를, MFC를 사용하여 450 mL 고압 반응기에서 정량 주입, 동시에 착물 촉매를 시린지 펌프 (KDS100, KD Scientific)를 사용하여 정량주입, 연속반응을 실시하였다. 이때 발생하는 양이온 중합 반응열은 외부 냉동기로부터 반응기 내부로 연결된 냉각 코일에 냉매가 공급되어 제어하고 반응 온도를 조절하였고 알코올 조촉매의 종류를 달리하여 실험하였다.

MVPB 합성 하나의 예를 들어 다음과 같이 설명하겠다.

MVPB 550 (Entry 4)

순수한 이소부텐을 이소부탄으로 희석한 원료(조성 B)를 냉각장치가 부착된 압력반응기에 연속적으로 주입하고, 삼불화붕소, 노르말프로판올(n-propanol)(몰비 1 : 1.1)을 제조하여, 착물 촉매를 이소부텐에 대하여 삼불화붕소가 0.081% (촉매 마일리지 1234)가 되도록 시린지 펌프를 이용하여 주입하였다. 반응 원료가 액상이 되도록 반응기 압력을 2.5 kg/cm²로, 반응 온도를 -5 °C로 유지하고 평균 체류시간이 50 min이 되도록 하였다. 150 min 반응 후, 반응기 출구를 통과한 반응물이 5% 수산화나트륨 수용액이 충전된 중합물 포집 탱크로 이동되도록 밸브 방향을 전환하여 포집하고, 효과적으로 섞이도록 교반 시켜준다. 포집된 혼합물을 분액깔때기로 옮기고 충분히시켜 증류수로 3회 수세한다. 위의 유기층을 회전 증발기를 이용하여, 230 °C, 25 torr의 진공으로 30 min 동안 저비점 중합액을 제거하여 MVPB를 얻었다.

촉매 마일리지는 단위 촉매 g당 만들어지는 폴리머의 양으로 정의되고, 실험실에서는 편의상 (반응 원료 중 이소부텐)/(촉매)로 계산한다. 상업공장에서는 미반응 이소부텐, 저비점 중합액 등이 제외되기 때문에 이보다는 좀 더 작은 실제 마일리지가 측정된다.

수율 : 98%, 비닐리덴/사치환 이중결합 함량 : 66/25%, 점도 : 25 cSt, 분자량 : M_n = 564

¹³C-NMR HRPB 1,000 (CDCl₃, ppm) δ 114.6 (vinylic CH₂), δ 127.9 (tri- C), δ 135.6 (tri- C), δ 143.5 (vinylic C)

¹³C-NMR MVPB 1,000 1A (CDCl₃, ppm) δ 114.6 (vinylic CH₂), δ 121.5 - 125.5 (tetra C), δ 127.9 (tri- C), δ 131.9 - 134.3 (tetra C), δ 135.6 (tri- C), δ 143.5 (vinylic C)

3. 결과 및 고찰

Table 1은 폴리부텐 중합의 반응 조건과 얻은 결과를 정리한 것이다. 사용한 원료 중 폴리부텐 중합에 참여하는 주원료는 이소부텐이지만 순수한 화합물을 그대로 사용하면 반응열 제어, 합성되는 고분자의 점도 조절이 용이하지 못하였다. 따라서 조성 B의 경우 이소부

Table 1. Reaction Conditions and Products of Isobutylene Polymerization

Entry	Feed	Catalyst		Rxn Temp., °C	Mileage of catalyst	Vinylidene ^a Tetra	M _n , g/mol	Viscosity, cSt at 100 °C	Conversion of IB, %
		alcohol	$\frac{[\text{alcohol}]}{[\text{BF}_3]}$						
1	A			-6	1,000	58/27	980	209	94
2	B			-6	1,250	63/18	973	206	97
3	C	PrOH	1.1	-8	588	56/25	963	199	83
4				-5	1,234	66/25	564	25	98
5	B			0	1,266	57/23	531	22	98
6				5	1,299	45/25	550	24	98
7				-5	1,000	79/12	872	156	94
8	B	i-PrOH	1.1	0	1,250	75/15	766	92	97
9				5	1,250	72/17	613	33	97
10	A			13	1,000	59/21	374	8	94
11	C	EtOH	1.1	7	588	58/19	502	18	89
12	B	EtOH	1.6	-15	400	89/8	950	182	81
13	B	MeOH	1.1	17	1,250	60/25	327	6	97

^aobtained from ¹³C-NMR integration.

텐 함량을 54.8%로 희석하여 사용하였다. Entry 1에서 Entry 6은 노르말 프로판올 조촉매의 특성을 활용하여 어떠한 조성의 원료가 중합에 사용되더라도 점도와 비닐리텐 함량을 정해진 범위 내로 쉽게 조절하여 원하는 MVPB를 중합할 수 있었다. Entry 7에서 Entry 9는 노르말 프로판올과 탄소수가 같은 이소부탄올을 조촉매로 사용하여 착물 촉매를 제조하여 중합을 실시하였다. 동일 온도 조건에서 이소부탄올을 조촉매로 착물 촉매를 사용할 경우, 노르말 프로판올을 조촉매로 사용할 때와 비교하여, 비닐리텐 함량이 70% 이상이 되거나 분자량을 원하는 범위로 조절하지 못하였다. 또한 Entry 10에서는 비닐리텐 함량은 스펙 범위 내로 조절되었지만 반응 온도가 너무 높아졌기 때문에 분자량이 작은 저점도 폴리머가 생성되어 원하는 점도의 폴리머 합성이 불가능하였다. 각 실험들을 좀 더 자세히 살펴보면, Entry 1, 2, 3은 원료 조성의 변화를 주면서 MVPB 분자량 1,000을 합성하는 실험이다. 이 중 Entry 1과 Entry 3은 원료 중 노르말 부텐류의 함량이 높기 때문에 양이온 중합 중 노르말 부텐류가 이소부텐의 연쇄 반응에 참여한 것으로 보인다. 이로 인하여 종결반응이 촉진되어 상대적으로 중합 효율이 낮아지고 촉매 마일리지, 반응 수율 또한 낮게 반응 되었으나 분자량 1,000의 MVPB가 합성이 가능하였다. 에탄올 조촉매를 사용한 Entry 11 역시 노르말 부텐류가 풍부한 조성 C를 사용하여 MVPB를 중합하였으나 비닐리텐 함량을 맞춘 상태에서 분자량 1,000 합성을 실패하고 분자량 550의 폴리머 합성만 가능하였다. Entry 2의 경우 고순도 이소부텐으로 MVPB를 중합했기 때문에, 이소부텐의 연쇄 반응(chain reaction)이 활성화되어 동일 노르말 프로판올 조촉매 실험들 중에서 비교하였을 때, 촉매 효율이 높고 그로 인하여 상대적으로 촉매의 마일리지, 반응 수율, 비닐리텐 함량이 높게 중합되었다. 같은 조성 B를 사용하고 메탄올/BF₃ 착물 촉매를 사용하여 중합한 Entry 13은 비닐리텐 함량이 스펙 범위 내로 조절되었으나 분자량이 너무 낮아 원하는 분자량의 MVPB 합성이 불가능함을 알 수 있다. 반면, 노르말 프로판올 조촉매를 사용한 Entry 4에서 Entry 6은 고순도 이소부텐 원료를 사용하였음에도 불구하고 다양한 온도에서 원하는 점도, 비닐리텐 함량으로 조절되어 MVPB가 중합됨을 알 수 있었다.

중합하여 보면, 조성 A와 C 원료를 사용할 경우 노르말 부텐류들의 영향에 의해 비닐리텐을 낮추기 쉽고 MVPB 중합에 더 유리한 점이 있다. 하지만, 반응 수율, 제품 생산성 등이 낮아 불리한 점도 있었다. 반대로 조성 B는 BF₃ 착물 촉매를 사용하여 MVPB를 제조할 경우, 비닐리텐 함량을 낮추고, 원하는 점도 범위로 조절하는 것이 용이치 않았다.

합성된 HRPB와 MVPB의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 Figure 2와 3에 나타내었다. Figure 2의 경우가 Entry 12 HRPB의 ¹³C-NMR이다. 화학적 이동 δ 114.6 ppm (면적 54.5%)은 비닐리텐의 CH₂에 해당하는 피크이고 δ 143.5 ppm (면적 34.1%)은 비닐리텐의 사차탄소에 해당되는 피크이다. 두 피크 면적의 합, 약 88.6%는 비닐리텐 함량을 의미한다. δ 127.9 ppm (면적 1.1%), δ 135.6 ppm (면적 1.9%)은 삼치환 이중결합 피크이다. 따라서 삼치환 이중결합(tri-substituted double bond)의 함량은 약 3.0%이다. 나머지 다소 작고, 많은 피크들로 이루어진 사치환 이중결합(tetra-substituted double bond) 함량은 8.4%이다. Figure 3는 Entry 4의 MVPB ¹³C-NMR이다. 이 경우 HRPB 대비 비닐리텐 피크 면적이 확연히 줄어들고 삼치환 이중결합과 사치환 이중결합의 피크 면적이 증가됨을 볼 수 있다. 비닐리텐 함량이 줄어들어 66%가 되었고 삼치환 이중결합이 9%, 사치환 이중결합이 25%로 증가함을 알 수 있었다. 노이즈 수준의 사치환체 이중결합 피크가 확연히 커지는 것을 확인함으로써 비닐리텐이 감소되면서 삼치환체보다 화학적으로 안정적인 사치환체가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 비닐리텐 함량은 식 (1)과 같이 ¹³C-NMR 전체 이중결합 탄소의 피크 면적에 대한 비닐리텐 탄소의 피크 면적으로 계산하였다.

$$\text{비닐리텐 함량\%} = \left(\frac{\text{비닐리텐 탄소 피크 면적}}{\text{전체 이중결합 탄소 피크 면적}} \right) \times 100 \quad (1)$$

GPC (gel permeation chromatography) 분석에 의해 분자량 측정을 하였다. GPC 컬럼 내에 충전물들을 통과하는 고분자들의 분자 크기 (size) 차이에 의해 컬럼 통과 속도 차이가 나는 원리로 합성 고분자의

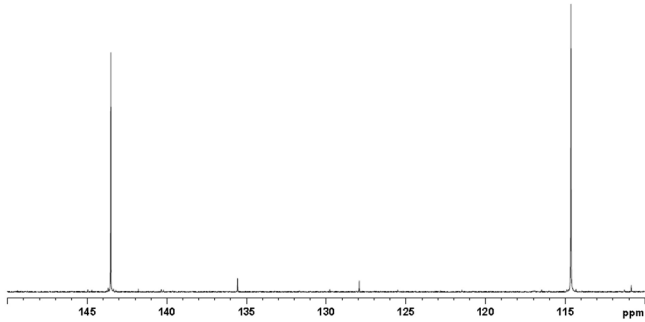


Figure 2. ¹³C-NMR spectrum of HRPB 1,000 (Entry 12).

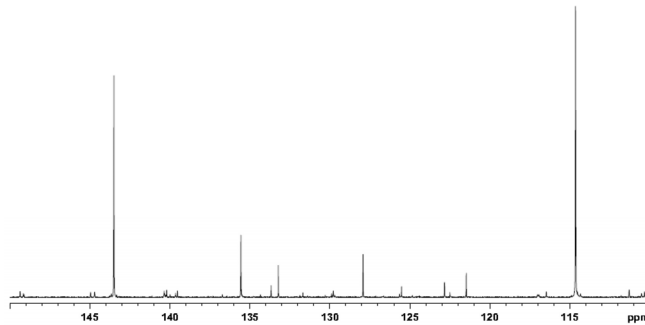


Figure 3. ¹³C-NMR spectrum of MVPB 550 (Entry 4).

분자량을 확인할 수 있었고, 동시에 분자량 분포(polydispersity)도 파악할 수 있었다.

실험 결과를 원료, 반응 온도, 촉매 조건의 세 가지 중요한 요소에 따라 분석해 보면 다음과 같다.

3.1. 원료

원료 중 노르말 부텐류가 많이 포함된 조성 A와 C 원료로 중합 시, 비닐리덴 함량을 증반응성 영역으로 조절이 용이하였다. 그 이유는, 원료 중 포함되어 있는 노르말 부텐류들이 반응에 참가할 경우 중합 종결 반응(termination reaction) 시 비닐리덴 생성이 억제되고 삼치환, 사치환 이중결합 구조가 생성되기 때문이다. 따라서 노르말 부텐류가 포함된 원료들을 사용하면 MVPB 합성이 용이하였다. 그러나 비닐리덴 함량이 조절되는 조건, 즉 1-부텐이 반응에 참여하는 조건이 종결 반응을 유도하는 조건이기 때문에 분자량이 작아져서 원하는 점도로 중합하는 것 또한 쉽지 않았다. 반대로 조성 B, 고순도 이소부텐 원료로 폴리머 중합할 때 비닐리덴 함량이 높게 중합되기 때문에 이 경우는 원하는 영역으로 비닐리덴 함량을 낮추어 조절하는 것이 용이치 않았다. 이 문제를 해결하기 위해서는 반응 온도, 촉매 세기, 착물 형태 등을 조절하여 Figure 4과 같이 hydride shift, methide shift 등이 일어나도록 유도하고[10], 그에 따라 삼치환, 사치환 이중결합 구조 함량이 늘어나면서 원하는 비닐리덴 함량으로 조절할 수 있었다. 추가로 조촉매 종류에 따라 특성이 다르게 파악되었고 각 조건별로 발견된 특징을 다음에서 설명하겠다.

3.2. 반응 온도

양이온 중합으로 액상 폴리머를 중합할 때, 목표 점도로 조절하기 위해서는 온도를 낮춰야 하고, 온도를 낮추다 보면 비닐리덴 함량이 높아지기 때문에 점도, 비닐리덴 함량 어느 한쪽을 맞추다 보면 다른

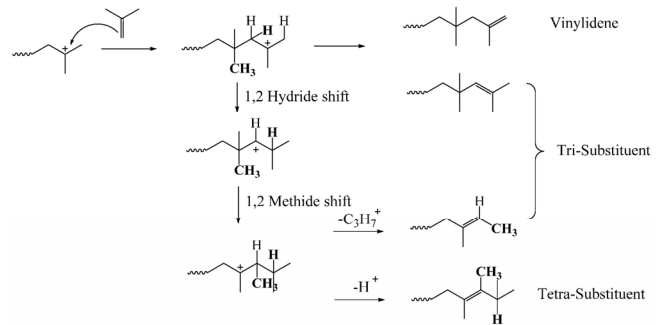


Figure 4. Proposed mechanism for the formation of tri-, tetra-substituted alkenes.

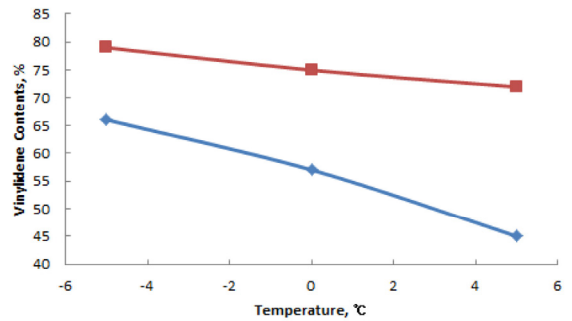


Figure 5. Vinylidene contents changes with temperature changes in two different co-catalysts, n-PrOH (◆) and i-PrOH (■).

한쪽이 범위에서 벗어나는 현상이 벌어졌다. 노르말 프로판올을 제외한 나머지 알코올/BF₃ 착물 촉매를 사용하면 온도를 조절하여 원하는 점도, 비닐리덴 함량으로 폴리머를 중합하는 것이 불가능하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 노르말 프로판올을 조촉매로 사용하여 양이온 중합을 실시할 경우, 반응 온도 변화에 따라 비닐리덴 함량 변화가 급격하므로 작은 온도 조절로도 비닐리덴 함량 조절이 가능하였다. 반면, 이소프로판올을 조촉매로 사용한 양이온 중합에서는 동일한 반응 온도 변화에도 비닐리덴 함량이 크게 변하지 않아 MVPB 합성에 부적합하였다. BF₃ 착물 촉매를 사용하여 폴리부텐을 중합할 때, 반응 온도가 낮으면 이동(migration)이 억제되고 이소부텐 연쇄반응이 유도되어 점도, 비닐리덴 함량이 높게 형성되었다. 반대로 반응 온도가 높으면 hydride, methide shift에 이은 종결반응이 촉진되어 점도와 비닐리덴 함량이 낮게 형성되었다.

3.3. 촉매

MVPB를 제조하기 위한 착물 촉매는 촉매의 안정성이 보장되는 범위 내에서 강력한 활성으로 제조하여 사용하였다. 강력한 활성을 지닌 착물 촉매는 노르말 부텐류의 반응 참여 유도 및 hydride, methide shift를 유도하여 삼치환, 사치환 이중결합 구조를 증가시켜, 비닐리덴 함량을 조절할 수 있었다. Table 1의 Entry 12를 보는 것과 같이, 촉매 활성이 너무 약하면 노르말 부텐류가 반응에서 배제되고 이소부텐 연쇄반응이 유도되어 비닐리덴은 조절 범위 밖으로 벗어나 높아진다. 또한 촉매 세기가 약하므로 많은 촉매가 투입되고, 투입된 다량의 촉매에 의해 많은 개시반응이 일어나, 분자량이 지나치게 낮아지게 되고 반응 후 미반응 이소부텐 함량이 높아져 생산성이 낮아지는 문제가 있었다. Entry 12는 온도를 낮추어 분자량 1,000을 합성한 경우로 비닐리덴 함량이 아주 높게 제조된 HRPB 제조의 예이기도 하다. 이

런 이유로 낮은 몰비(조촉매를 최소화한 몰비)로 MVPB를 제조하는 것이 유리하지만, 각 착물 촉매는 형성된 촉매의 안정성, BF_3 의 용해도를 고려하여 몰비 1.1 (알코올/ BF_3)로 제조하였고 이를 이용하여 실험을 하였다. Table 1 결과를 보면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 착물 촉매를 사용하여 MVPB를 합성할 경우 점도, 비닐리덴 함량이 목표 영역에서 각각 교차하여 벗어난다. 그러나 본 연구의 성과인 노르말 프로판올 조촉매를 사용한 BF_3 착물 촉매를 사용할 경우, 비닐리덴과 점도 조절 문제를 모두 해결할 수 있었다. 노르말 프로판올 조촉매를 사용한 BF_3 착물 촉매의 특징은 비교적 높은 온도에서도 고점도의 폴리머가 중합되고 온도 변화에 따라 비닐리덴 변화의 폭이 상당히 크다는 것이었다. MVPB를 합성하기 위해서는 점도, 비닐리덴 조절이 용이해야 하기 때문에 노르말 프로판올이 가장 적절한 조촉매인 것으로 밝혀졌다.

4. 결 론

폴리부텐 합성을 위해 조촉매/촉매 착물촉매, 원료 조성, 반응온도를 변화시키면서 얻어진 고분자의 비닐리덴 함량과 분자량을 측정하였다. 결과적으로 노르말 프로판올을 조촉매로 제조된 BF_3 착물 촉매는 이소프로판올, 에탄올, 메탄올과 같은 다른 알코올을 조촉매로 제조된 BF_3 착물 촉매보다 생성 폴리머의 점도, 비닐리덴 조절이 용이하여 MVPB 합성에 최적 착물 촉매인 것을 알아내었다. 또한, 이 착물 촉매를 사용할 경우 촉매 마일리지 가 상대적으로 높기 때문에 촉매 및 조촉매 사용량을 최소화할 수 있어서 제조 원가가 저감되고 중합 수율이 높았다. 따라서 단위 이소부텐으로 폴리부텐 생산량을 극대화할 수 있고 공장 운전 효율성을 상당히 높일 수 있으므로, 상업 공장 적용 시 가치가 높은 착물 촉매 및 중합 방법이라 할 수 있다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었으며, 열정적으로 도움을 주신 대림산업의 김명석 연구위원님, 엄재훈 팀장님께 감사드립니다.

References

1. J. J. Harrison, C. M. Mijares, M. T. Cheng, and J. Hudson, Negative ion electrospray ionization mass spectrum of polyisobutenylsuccinic anhydride: Implications for isobutylene polymerization mechanism, *Macromolecules*, **35**, 2494-2500 (2002).
2. J. D. Burrington, J. R. Johnson, and J. K. Pudelski, Cationic polymerization using heteropolyacid salt catalysts, *Top. Catal.*, **23**, 175-181 (2003).
3. R. A. Lewis and A. Robert, Fuel compositions of poly(oxyalkylene) aminocarbamate, *US Patent* 4,191,537 (1980).
4. R. Kummer, D. Franz, and H. P. Rath, Polybutyl- and polyisobutylamines, their preparation, and fuel composition, *US Patent* 4,832,702 (1989).
5. J. M. Russo, S. Herbstman, and J. B. Furman, Gasoline detergent additive composition and motor fuel composition, *US Patent* 5,286,264 (1994).
6. H. Mach and P. Rath, Highly reactive polyisobutylene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives, *Lubrication Sci.*, **11-2**, 175-185 (1999).
7. D. J. Malfer and M. D. Thomas, Mannich detergents for hydrocarbon fuels, *US Patent* 8,557,003 (2013).
8. C. E. Baxter Jr., C. Lobue, G. Valdez, D. Herndon, and T. Lowry, Mid-range vinylidene content polyisobutylene polymer product and process the same, *US Patent* 7,037,999 (2006).
9. J. M. Kerr, J. McMahon, and J. M. Scotland, Production of polyisobutenes, *US Patent* 5,674,955 (1997).
10. P. Dimitrov, J. Emert, J. Hua, S. Keki, and R. Faust, Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene, *Macromolecules*, **44**, 1831-1840 (2011).
11. C. Argo, S. M. Gillam, and F. Orsini, Identification of olefin end group in commercial polybutene oligomers, *Polym. Bull.*, **44**, 71-78 (2000).
12. H. Cheradame, H. Razzouk, E. Rousset, and A. Gandini, Unsaturated telechelic oligoisobutylenes: Appraisal of the transfer efficiency of some dienes, *Macromol. Symp.*, **13/14**, 417-431 (1988).