

CTPB 液狀고무의 生成 및 分子特性解析

閔 泰 益 · 崔 榮 鐸 · 韓 萬 靖 · 池 應 業

亞洲工科大学 化學工學科

(1980년 4월 30일 접수)

Formation and Characterization of Carboxyl-Terminated Polybutadiene Liquid-Rubbers

Tae Ik Min, Young Taek Choi, Man Jung Han and Ung Up Chi

Department of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology Suwon 170, Korea

(Received April 30, 1980)

요약 : 중합개시제로 4,4'-Azobis (4-cyano-valeric acid)를 사용하여 free-radical 중합법에 의해 중합체의 말단에 carboxyl기를 함유하는 액상고무의 생성에 미치는 제영향을 검토하였다. 액상고무의 관능기분포를 결정하기 위하여 중합체의 말단기 차이에 의한 TLC 분리법이 적용되었다.

생성된 액상고무의 관능도는 2.0보다 큰 값으로 나타났으며, TLC분리의 결과 무관능성 및 1관능성의 연쇄는 생성되지 않았음을 알았다. 이 결과는 butadiene의 연쇄정지반응이 결합반응에 의해 압도적으로 일어났음을 시사해 준다.

Abstract : The effects of various experimental conditions on the formation of carboxyl-terminated polybutadiene liquid-rubbers prepared by free-radical initiation were investigated with 4, 4'-Azobis (4-cyano-valeric acid) as initiator. TLC separation of polymers by the difference in end-group was applied to the determination of functionality distributions in liquid rubbers.

It was found that the liquid rubbers formed in the present free-radical polymerizations have functionalities greater than 2.0. The results of TLC separation indicated that the products include neither no functional nor mono-functional component, while the mono-functionality has been generally found. These lead to the conclusion that termination mechanism in the presently investigated butadiene polymerization is predominately by coupling reaction.

1. 서 론

중합체의 말단에 carboxyl기 또는 hydroxyl기를 함유하는 관능성의 액상고무는 음이온중합법^{1~4} 및 관능기를 함유하는 중합개시제를 사용한 free-radical 중합법^{5~7}에 의해 합성되고 있다. 그런데 액상고무의 사용시 중요한 특성은 분자량 및 분자량분포와 관능도 및 관능기분포이다.

분자량분포의 결정에는 gel permeation chromatography(이하 GPC라고 칭함)법이 유용하며, 관능기분포의 결정에는 thin layer chromatography(이하 TLC라고 칭함)법이 유용한 것으로 최근 보고한 바 있다⁸.

본 연구에서는 carboxyl기를 함유하는 액상고무의 제조시 사용되는 중합개시제⁹ 4,4'-Azobis (4-cyano-valeric acid) (이하 ACVA라고 칭함)

를 사용하여 free-radical 중합법에 의해 carboxyl-terminated polybutadiene(이하 CTPB라고 칭함)을 합성할 때 생성되는 액상고무의 관능기분포에 미치는 반응조건의 제영향을 검토 하였다. 이 목적을 위하여 반응시간, 반응온도, 개시제 농도 및 단량체농도등을 변화시켜 생성된 CTPB 액상고무를 말단기의 차이에 따른 TLC분리방법¹⁰에 의해 분리하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

Butadiene 단량체는 합성고무의 제조에 사용되 는 공업용(대한석유공사)을 정제하지 않고 그대로 사용 하였다.

중합개시제 ACVA는 농도 80%인 시약(미국 Aldrich Chem. 회사제)을 정제하지 않고 그대로 사용 하였으며, 기타 시약은 특급을 사용 하였다.

2-2. 액상고무의 합성실험

본 실험에서는 최대압력 2,000psig, 온도 조절 범위 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 autoclave(美國 Parr Instrument 회사제)를 사용하여 중합반응을 실시 하였다. Autoclave 내에 butadiene 단량체를 주입하기 위하여 소정농도의 개시제(ACVA)를 함유하는 dioxane 용액을 주입한 다음, 반응조를 methanol-dry ice 용액으로 냉각시키면서 gas flow-meter 가 연결되어 있는 butadiene tank로부터 butadiene의 소정량을 주입 하였다. 반응장치를 항온 중탕중에 설치하고, 교반을 하면서 다음과 같은 반응조건에서 중합을 실시 하였다.

Table I 에 명시된 바와 같이 첫째로 dioxane 300ml에 butadiene 1.70mole/l, 단량체에 대해 ACVA 2.06mole%, 반응온도 65°C 로 고정하고 반응시간을 12시간에서 72시간 사이로 변화 시켰다. 다음은 ACVA의 농도를 단량체에 대해 1.04~7.75mole%로 변화시켜 반응 하였으며, 그다음은 단량체의 농도를 dioxane용매(1l)에 대해 1.79~7.14mole로 변화시켜 반응하였고, 마지막으로 반응온도를 $55\sim 75^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 반응

하였다.

2-3. 액상고무 생성물의 정제

반응종료 후 생성물을 aspirator를 사용하여 미 반응의 단량체를 제거, 농축시킨 후 chloroform 에 용해하여 얻은 용액을 filter하여 잔여 개시제를 분리하고 methanol에 침전시켜 액상고무를 회수하여 무게를 구한 결과로부터 단량체의 conversion%를 구하였다.

2-4. 관능기의 정량¹¹

Carboxyl기의 정량을 위해 정제된 액상고무 0.2~0.3g을 칭량해서 methylene chloride 30ml 에 용해 시킨 후 bromothymol blue를 지시약으로 하여 0.02N KOH알코올 용액으로 적정하였다. 이때 end point는 용액의 색깔이 yellow에서 blue로 변하는 점으로 하였으며, 소비된 KOH 용액의 양으로부터 다음식에 의해 equivalent weight (E)를 산출 하였다.

$$E = \frac{\text{시료의 무게 (g)} \times 1000}{\text{소비된 KOH 용액의 ml수} \times \text{normality}}$$

또한 COOH의 average functionality(F)는 다음식에 의해 구하였다.

$$F = \bar{M}_n / E$$

여기서 $\bar{M}_n$ 는 수평균분자량이다.

2-5. GPC 에 의한 분자량 및 분자량분포의 결정

생성된 액상고무의 분자량 및 분자량분포를 결정하기 위하여 GPC model 200 (美國 Waters Associates 회사제)을 사용하여 실온에서 조작하였다. 분자량의 크기로 나타낸 10^4 , 10^3 , 500, 500, 100, 100의 순으로 다공성을 가진 styragel 을 충전한 6개의 columns series 가 사용되었고, eluent 용매로 THF 를 사용하여 유속을 1ml/min로 조절하였다.

2-6. TLC 분리실험

중합체의 말단기의 차이에 따라 액상 고무 성분을 분리하기 위하여 Inagaki¹²에 의해 설명된

Table 1. CTPB Liquid Rubbers

Sample Code	Buta mol/l	ACVA mol%	Time (hr)	Temp °C	Conv %	$\bar{M}_n^* \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	COOH Wt%	Equivalent weight	Functionality COOH
Effect of Polymerization Time										
01	1.79	4.03	12	65	20.2	3.4	1.77	2.89	1555	2.19
02	1.79	4.03	24	65	31.6	3.4	2.30	3.50	1285	2.65
03	1.79	4.03	48	65	50.3	3.5	2.90	4.08	1100	3.18
04	1.79	4.03	72	65	60.3	5.7	3.40	2.88	1560	3.65
Effect of ACVA Concentration										
11	1.79	1.04	24	65	28.0	6.1	2.45	2.04	2204	2.77
12	1.79	2.06	24	65	29.5	5.1	3.55	1.81	2489	2.05
13	1.79	4.03	24	65	31.6	3.4	2.30	3.50	1285	2.65
14	1.79	7.75	24	65	32.5	3.4	1.82	3.50	1271	2.67
Effect of Monomer Concentration										
21	1.79	4.03	24	65	31.6	3.4	2.30	3.50	1285	2.65
22	2.38	4.03	24	65	41.6	3.4	1.50	3.30	1358	2.50
23	7.14	4.03	24	65	30.0	3.6	1.33	3.63	1240	2.90
Effect of Polymerization Temperature										
31	1.79	4.03	24	55	22.8	3.4	2.26	2.67	1685	2.02
32	1.79	4.03	24	65	31.6	3.4	2.30	3.50	1285	2.65
33	1.79	4.03	24	75	29.3	5.4	3.41	2.30	1955	2.76

* $\bar{M}_n$ values calculated from gel-permeation chromatography data.

TLC의 고분자화학에 적용에 관한 표준기법을 본 실험에 적용하였다. 개략적인 TLC 분리 실험과정은 다음과 같다.

TLC용 silica gel로 Kieselgel H(西獨 E. Merk 회사제)을 사용 하였으며, silica gel 1부에 대해 물 2부를 넣어 진탕시켜 slurry로 만든 다음 유리판위에 0.25mm의 일정한 두께의 고정상을 만들었다. Gel상을 사용전에 120°C에서 1시간 이상 가열하여 활성화시킨 후 상온으로 냉각하여 사용하였다.

시료 액상고무의 chloroform 용액(0.5g/dl)을 상술한 silica gel박층 밑면에서부터 3cm위에 micro syringe를 사용하여 시료 10 μ g을 함유하는 spot를 만들고, 수분간 크로마토판을 건조시킨 후 전개용매가 들어있는 전개조에 넣어 전개용매의 선단이 출발점으로부터 10cm 높이로 이동될 때까지 전개하였다. 전개가 완료된 크로마토판을 실온에서 건조시킨 후 10N-H₂SO₄를 분무하여 100~120°C의 drying oven속에서 가열하여 발색시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CTPB액상고무의 생성

중합체의 말단에 carboxyl기를 함유하는 poly-butadiene 액상고무의 제조과정에서 중합시간, 개시제 ACVA의 농도, 단량체 butadiene의 농도, 중합온도등의 변화에 따라 생성된 CTPB 액상고무의 분자특성을 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 단량체의 중합율은 중합반응시간의 증가에 따라 20%에서 60%로 증가 하였으나, radical 중합에서 일반적으로 기대되는 것과는 다르게 중합온도, 개시제의 농도, 단량체농도등의 변화에는 거의 영향을 받지 않았다. 이와같은 경향은 Reed⁹의 보고에서도 나타났다.

평균분자량은 GPC에 의해 측정된 값으로 약 3,000~6,000사이로 얻어졌다. 분자량을 조절하기 위해서는 ACVA 농도를 조절하는 것이 가장 유리한 것으로 나타났다. 또한 분자량분포의

Table II. TLC Developments with Single Solvents

Developer	$\epsilon_0^a)$	Dielectric const	PB ^{c)}	R _f ^{b)} O2	CTPB ^{d)}
Cyclohexane	0.04	2.02	0 ^{e)}	0	0
p-Xylene	0.26	2.27	1	0	0
Toluene	0.29	2.38	1	0~0.2	0~0.2
THF	0.45	7.42	1	1	1

a) Solvent-strength parameter for alumina¹³.

b) Zero means sample immobile; unity means sample migrates to solvent front.

c) Nonfunctional reference sample.

d) Carboxyl-terminated polybutadiene reference sample was obtained from the Phillips Petroleum Company.

e) Slightly tailing upward from the starting position.

불균일지수는 1.3~3.4의 범위로 얻어 졌으며, 중합시간에 비례하여 증대 하였고, ACVA 농도 및 단량체농도의 증가에 따라서는 감소하는 경향을 나타내었다.

액상고무의 관능도는 2.02~3.65사이의 값을 나타내어 모두 2.0이상으로 얻어 졌는데, 이 결과는 이온중합법^{4,8}에 의해 제조된 CTPB액상고무의 관능도보다 높다. 동일한 free-radical 중합법에 의한 Reed⁹의 보고에서는 1.62~2.63의 값으로 본 실험의 결과 보다 낮다.

관능도가 20보다 큰 값을 나타내는 것은 ACVA를 중합개시제로 사용한 중합반응에서 생성된 중합체연쇄에 관능기 COOH기가 최소한 2개 이상 결합되어 있음을 시사 해준다. 즉 연쇄의 정지반응이 coupling reaction으로 주도되고, 또한 연쇄이동반응이 일어났을 것으로 생각된다. 이 문제를 더욱 규명하기 위하여 다음 절에서 TLC 분리법에 의해 얻어진 결과를 논한다.

3-2. CTPB 액상고무의 관능기분포

2.6에서 기술한 TLC분리법에 의해 액상고무의 말단기 차이에 따라 분리하기 위하여 우선 적당한 전개용매를 선정하려고 분자량은 거의 비슷하면서 다른 관능도를 가진 3개의 시료에 대해 예비적으로 TLC분리실험을 실시하였다. 분리결과를 Table II에 정리하였다.

Table II에서 R_f값이 0을 나타내는 것은 시료

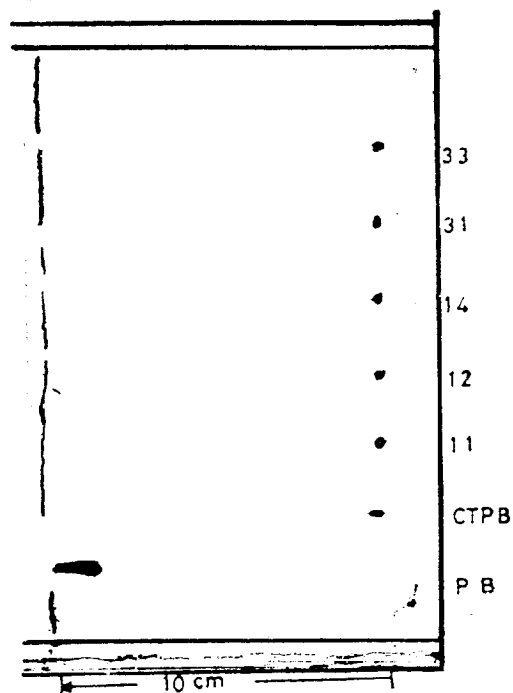


Figure 1. TLC chromatograms obtained with p-xylene for liquid-rubber samples. Origin at bottom: solvent front at top.

가 starting point로부터 이동하지 않은 것을 의미하며, R_f값이 1일때는 시료는 starting point로부터 전개용매의 전개속도와 동일한 속도로 용매선단까지 이동한 것을 의미한다.

따라서 Table II에 나타난 결과로부터 p-xylene 용매는 관능기를 함유하지 않은 시료(PB)와 관능기를 함유하고 있는 시료(O2, CTPB)의 분리가 가능함을 시사해 준다. 이 결과는 전보고⁸와 일치하고 있다.

p-Xylene을 전개용매로 사용하여 각시료를 분리한 TLC 크로마토그램을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 두 Fig. 에서 알 수 있는 것과 같이 본 실험에서 제조한 CTPB 액상고무시료중에는 관능기를 함유하지 않은 성분은 존재하지 않음을 알 수 있다.

이 결과는 중합체의 말단에 적어도 1개 이상 관능기를 함유하고 있음을 시사해 준다. 또한 이것은 free-radical 중합법에 의해 제조되는 액

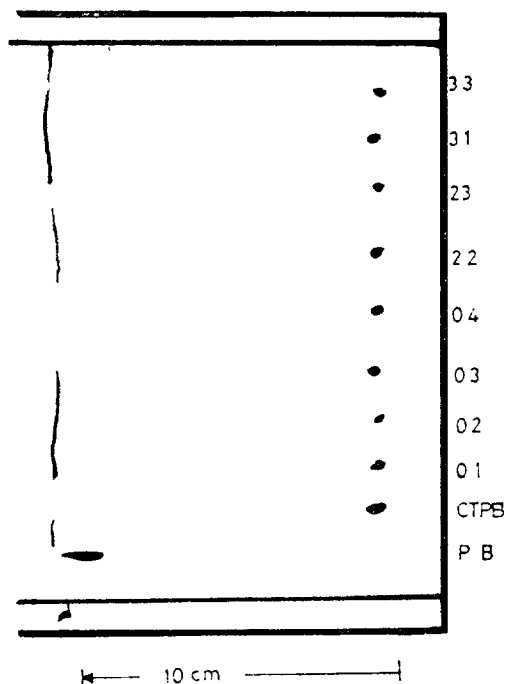


Figure 2. TLC chromatograms obtained with p-xylene for liquid-rubber samples. Origin at bottom; solvent front at top.

상고무는 이온중합법에 의해 제조되는 액상고무와 비교할때 무관능기의 중합체를 함유하지 않는다는 결론에 귀착 된다.

앞에서 기술한바와 같이 관능도가 2.0 이상이며 무관능기의 중합체를 함유하지 않는다면 중합체의 양말단에 반드시 관능기를 함유하고 있음을 시사해 준다. 이것을 더욱 확인하기 위하여 전보고⁸에서와 같은 분리방법 즉 TLC의 2단계 전개법으로 1 관능성분과 2 관능이상의 성분을 분리 시도 하였다.

첫번째 전개에서는 p-xylene을 전개용매로 사용하여 starting point로부터 10cm까지 용매선단을 설정하여 전개하고, 크로마토판을 건조시킨 후 CHCl_3 -THF(용적비로 100:1.0) 혼합용매를 사용하여 용매선단이 starting point로부터 5cm지점이 되도록 설정하여 2차 전개를 실시한 결과 starting point로부터 이동된 성분은 무시할 정도였다. 이 결과는 1 관능의 성분이 거의 함유되어 있지 않았음을 의미 한다.

이상의 TLC분리결과로부터 본 실험에서 ACV A를 중합개시제로 사용하여 butadiene을 중합하였을 때 연쇄정지반응은 combination 반응이 압도적으로 일어났으며 일부는 연쇄이동반응이 수반되었음을 시사해 준다.

본 연구는 '78년도 문교부연구조성기금으로 수행된 것이다.

References

1. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
2. D.H. Richards, *J. Polym. Sci., B*, **6**, 417 (1968).
3. C. A. Uraneck, H. L. Hsieh and O. G. Buck, *J. Polym. Sci.*, **46**, 535 (1960).
4. M. Hiraoka, T. Takase and Y. Kobayashi, *Preprints of Scientific Papers*, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto, **A1**, 73 (1966).
5. S. F. Reed, Jr., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 2029 (1971).
6. C. H. Bamford, A. D. Jenkins and R. P. Wayne, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 935(1960).
7. W. D. Stephens, C. R. McIntosh and C. O. Tayler, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 1037(1968).
8. T. I. Min, T. Miyamoto and H. Inagaki, *Rubber Chemistry and Technology*, ACS, **50**, 63 (1977).
9. S. F. Reed, Jr., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 2147 (1971).
10. T. I. Min, T. Miyamoto and H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University*, **53**, 381 (1975).
11. R. D. Law, *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 589(1971).
12. H. Inagaki, "Thin Layer Chromatography", in *Fractionation of Synthetic Polymers*, L. H. Tung, Ed., Marcel Dekker, New York (1975).
13. L. R. Snyder, "Principles of Adsorption Chemistry", Marcel Dekker, New York (1968).