

Hydroxyl-Terminated Polybutadiene과 Isophorone Diisocyanate의 반응에서 Ferric Acetylacetonate의 촉매효과에 관한 연구(Ⅲ)

전용구 · 김재경 · 함덕순 · 이준웅 · 윤석승*

대전기계창, 대전사서함 35호 *충남대학교 화학과
(1986년 1월 13일 접수)

The Catalytic Effect of Ferric Acetylacetonate on Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate System (III)

Young-Gu Cheun, Jae-Kyoung Kim, Derk-Soon Ham, Jun-Wung Lee, and Sock-Sung Yun*

Daejeon Machine Depot, P.O. Box 35, Daejeon 300, Korea

*Department of Chemistry, Chungnam National University Daejeon, Korea

(Received January 13, 1986)

Abstract: The catalytic effect of $\text{Fe}(\text{AA})_3$ on polymerization of HTPB-IPDI system was investigated. It was found that the reaction of HTPB-IPDI system obeys the pseudo-second order reaction law and the dependence of the rate constant on $\text{Fe}(\text{AA})_3$ concentration is parabolic while the addition of small amounts of acetylacetone (HAA) to the $\text{Fe}(\text{AA})_3$ catalyzed reaction causes a hyperbolic response. The experimental results obtained are as follows: (1) In both cases of low molecular weight alcohol-isocyanate system and high molecular alcohol-isocyanate system, the reaction obeys the Bruenner's mechanism. (2) Activation energies of HTPB-IPDI system are 13.63 kcal/mole for uncatalyzed reaction and 12.57 kcal/mole for $\text{Fe}(\text{AA})_3$ catalyzed reaction.

서 론

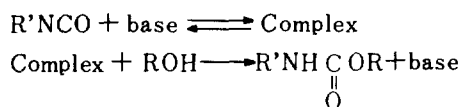
Hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)과 isophorone diisocyanate(IPDI)의 urethane elastomer의 중합반응에서 촉매없는 반응의 반응 속도론적인 연구는 된 바 있다¹.

그러나 촉매없는 urethane elastomer 중합반응은 elastomer의 경화시 높은 온도와 상대적으로 긴 경화시간을 필요로 하고 따라서 경화에 따른 경제적인 손실이 크게 된다.

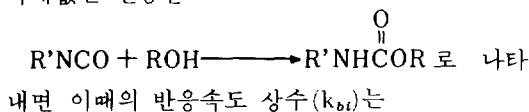
이러한 문제는 촉매를 사용함으로써 낮은 온도에서 짧은 경화시간 안에 해결할 수 있음으로 urethane 반응에서 다양한 촉매를 사용하여 반응속도를 측정하고 그 mechanism을 규명하

기 위한 많은 연구가 되어져 왔다.

최초의 urethane반응의 촉매반응 mechanism에 관한 반응속도론적 연구는 Baker와 그의 공동연구자들에 의하여 이루어졌으며², 이들에 의한 aromatic isocyanate와 alcohol 사이에 촉매를 사용하지 않는 반응과 염기촉매반응의 mechanism은 아래와 같다.



촉매없는 반응을



$$k_{br} = k_o + k_c[\text{base}] \text{ 이다. } (1)$$

이 반응은 속도론적으로 유사 2 차 반응이며 반응속도상수는 사용한 촉매의 농도에 선형적으로 증가한다고 보고되었다.

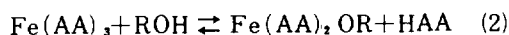
Britain과 Gemeinhardt는 prepolymer인 polyoxypropylene triol과 tolylene diisocyanate의 반응에서 여러 종류의 화합물의 촉매효과에 관한 연구를 하였으며 시험한 촉매들 중에서 여러가지의 금속화합물 촉매들이 urethane 반응에서 효과적인 촉매라고 보고했다³

Bruenner와 Oberth는 여러 종류의 금속-킬레이트착물을 촉매로 사용하여 isocyanate와 alcohol의 urethane 반응속도를 연구하였으며, 그 결과 금속-킬레이트착물촉매의 경우는 Baker 등에 의하여 제안된 염기촉매반응 mechanism과는 다른 mechanism으로 반응이 진행된다는 것을 알았다^{4,5}.

이들은 금속-킬레이트착물인 ferric acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{AA})_3$)를 촉매로 사용하여 isocyanate와 alcohol의 urethane 반응에서 i) 반응속도는 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 농도에 선형적으로 증가하지 않으며, ii) 소량의 acetylacetone의 첨가에 의하여 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 촉매효과는 현저히 감소하며, iii) 염기의 첨가에 의하여 반응속도는 증가하며 산의 첨가에 의해서 반응속도의 감소가 일어났다. 이러한 현상은 Baker 등에 의하여 주장된 반응속도는 촉매의 농도에 선형적으로 증가한다는 이론으로는 설명할 수 없는 것으로 이 사실에서 이들은 Baker 등의 mechanism과는 상이한 새로운 mechanism을 발표했다.

이들이 제안한 mechanism으로 앞에서 언급된 i) $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 농도효과와 ii) HAA의 첨가에 의해서 나타나는 현상을 설명할 수 있다.

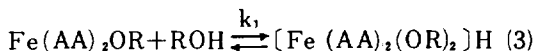
$\text{Fe}(\text{AA})_3$ 와 alcohol과의 alcoholysis 반응은 alkoxo착물의 생성을 통한 금속-킬레이트착물 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 에 의한 alcohol분자의 활성화로 설명되어 진다.



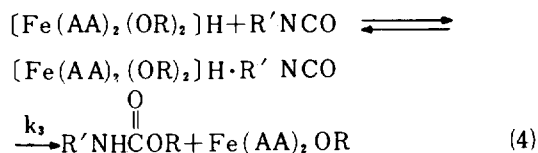
여기서 HAA는 acetylacetone을 의미하며 따라서 HAA의 첨가는 alkoxo착물의 생성을 억제

하며 반면 염기의 첨가는 HAA와 염을 생성함으로써 이 착물의 생성을 용이하게 함을 알 수 있다.

$\text{Fe}(\text{AA})_2\text{OR}$ 과 같이 구조적으로 불포화된 화합물은 다른 alcohol과 반응하여 alkoxo산을 생성한다.



다음 단계에서 이 alkoxo산은 isocyanate 화합물과 반응하여 adduct를 생성하고 이 생성된 adduct에서 urethane이 생성되는 과정이 반응 속도 결정단계이다.



Alkoxo산은 Meerwein 등에 의하여 금속-halide와 alcohol의 반응에서 알려졌다⁶ isocyanate와는 실온에서도 매우 빠른 발열반응이 일어난다고 보고되었다⁷.

식 (4)에서 생성된 $\text{Fe}(\text{AA})_2\text{OR}$ 은 구조적으로 불포화 화합물이므로 다른 alcohol 분자와 반응하여 이러한 urethane 생성 과정이 되풀이 되므로써 반응이 촉진된다.

이 반응 mechanism에 대한 유사-2 차 반응 속도 상수는 식 (5)와 같이 표시된다.

$$k_{br} = k_o + A(\sqrt{(\text{HAA} + a)^2 + 4ac} - (\text{HAA} + a)) \quad (5)$$

여기서 k_o 는 촉매없는 반응의 속도상수, c 는 촉매로 사용한 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 농도, A 와 a 는 실험적으로 구한 상수이며, HAA는 식 (2)의 반응에서 alcoholysis 반응에 의해서 생성된 HAA의 농도와 반응속도 조절을 위해 첨가된 HAA의 농도이다.

그러나 Bruenner와 Oberth의 연구들은 주로 저분자의 mono-alcohol과 저분자의 isocyanate 등을 사용하여 용매하에서 이루어졌고 분자량이 큰 alcohol을 이용한 bulk 반응에 대한 금속-킬레이트 착물의 촉매효과에 관한 연구는 되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 diol형태의 분자량이 큰

prepolymer인 hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB)와 diisocyanate로서 aliphatic cyclic 화합물인 isophorone diisocyanate(IPDI) 반응에서 ferric acetylacetonate 촉매를 사용하여 용매없이 urethane 반응시 반응속도론적 연구를 하여 촉매효과를 연구하며, 또한 저분자의 반응에서 연구된 mechanism이 고분자물질 반응에서도 적용되는지를 확인하였으며 촉매효과와의 비교를 위하여 촉매없는 반응에 대해서도 연구코저 한다.

실 험

시 약 가. 실험에 사용한 prepolymer인 diol은 Arco Chemical Co. 제품인 hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB, 상품명 R-45HT) prepolymer로 평균분자량($\bar{M}_n$)은 GPC 방법에 의하여 측정한 결과 2780, hydroxyl 당량은 0.824 meq/g, 수분함량은 Baker-Perkins 혼화기를 이용하여서 60℃에서 1시간동안 진공건조한 후 Karl-Fisher 적정기로 측정한 결과 0.02% 이하였다.

나. diisocyanate는 Scholven Co. (서독)의 isophorone diisocyanate(IPDI, 3-isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate)를 사용하였으며 isocyanate당량은 8.89 meq/g 이었다.

다. 실험에 사용한 촉매는 금속 킬레이트 착물인 ferric acetylacetonate(Merck Co. Fe(C₅H₇O₂)₃, 99% 순도)를 원소분석을 통하여 Fe 함량을 확인한 후 사용하였으며 acetylacetone(2,4-pentanedione, CH₃COCH₂COCH₃, Mw 104.15)은 Pfaltz & Baure Co.의 특급시약을 사용하였다.

라. 분석용 시약인 benzene, acetone, di-n-butylamine, chlorobenzene은 Merck Co.의 특급시약을 사용하였다. 0.25N KOH 용액과 0.25N HCl 용액은 Titrisol(Merck Co.)을 사용하였다. 0.25N KOH 용액은 0.1N potassium hydrogen phthalate로서 표정하였고 이 표정한 KOH 용액으로 0.25N HCl 용액을 다시 표정하

여 정확한 농도를 구했다.

실험기기 가. 반응장치: 점도가 높은 prepolymer인 HTPB와 IPDI를 일정온도에서 균일하게 혼화하면서 반응시키기 위하여 500ml 용량의 반응 kettle에 mechanical stirrer를 장치하였으며, 이 반응 kettle을 온도조절이 가능한 항온조 안에 설치하였다. 실험에 사용한 항온조는 0.1℃까지 온도조절이 가능한 Masterline Co.의 model 2160을 사용했다.

나. 적정기기: Karl-Fisher titrator의 일부 분인 E645 Dosimat(Metrohm)을 사용하였다. E645 Dosimat의 적정오차는 0.01ml로서 20ml의 전기자동식 burette을 이용하여서 적정하였다.

다. 기타 기기 및 기구: 미량의 액상물질은 microsyringe (Hamilton Co.의 5μl 용량 및 Knauer Co.의 1ml의 Tuberculin syringe)을 이용하여서 취하였으며, 고체물질의 평량은 0.1mg까지 평량이 가능한 분석용 balance을 이용하였다. 실험결과로 얻어진 모든 data의 계산은 CDC 170/740 computer를 이용하여서 처리하였다.

Urethane 생성 반응속도 측정실험 정해진 당량비(NCO/OH=1)에 따라서 0.01g까지 평량한 HTPB 및 0.1mg까지 평량한 촉매를 반응 kettle에 넣었다.

항온조의 온도를 실험온도로 조절하고 촉매가 점도가 높은 HTPB와 충분히 반응하도록 400-600 rpm으로 stirrer를 1시간동안 작동시킨 후 0.01g까지 평량한 IPDI를 syringe를 이용하여서 넣었다. 반응 kettle에 넣은 IPDI의 정확한 무게는 IPDI를 넣기 전후의 syringe의 무게차이에 의해서 구했다.

HTPB와 IPDI를 반응시키면서 plastic syringe을 이용하여서 일정한 시간 간격으로 반응 내용물을 취한 후 Stagg의 분석법⁸에 의하여 미반응 IPDI의 함량을 분석했다.

미반응 isocyanate는 acetone 용액 내에서 과량의 di-n-butylamine으로 반응시킨 후 여분의

di-n-butylamine은 농도를 정확히 알고 있는 일정한 량의 HCl 용액으로 반응시키고 표준용액 KOH로 적정한다.

반응속도의 분석과정은 HTPB와 IPDI의 반응물 약 5g을 취한 후 di-n-butylamine이 chlorobenzene에 녹아 있는 혼합용액 20ml와 benzene 20ml가 들어 있는 250ml 용량의 뚜껑달린 삼각 flask에 넣은 후 그 무게를 평량하여 반응물의 무게를 구했다.

magnetic stirrer를 이용하여서 약 30분간 교반시킨 후 0.25N HCl 용액 25ml를 넣고 acetone 100ml로 세척한 후 bromphenol blue 지시약 10방울을 넣고 표준용액 0.25N KOH 용액으로 적정했다.

세척에 사용한 acetone 및 HTPB의 용해에 사용한 benzene의 영향을 고려하여 같은 순서에 의하여 blank 시험도 동시에 하였다.

실험의 재현성은 속도상수의 값에서 $\pm 5\%$ 의 오차를 나타내었다.

결과 및 고찰

촉매없는 반응(uncatalyzed reaction) 촉매를 사용하지 않고 HTPB와 IPDI를 30°C, 40°C, 50°C 및 60°C에서 반응시켜서 반응시간의 변화에 따른 반응속도 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 isocyanate농도는 mole/volume단위 대신에 미반응 IPDI의 분율로 표시되며, C_0 는 IPDI의 초기농도, C 는 시간 t 에서 IPDI의 농도를 의미한다.

Fig. 1의 결과를 적분법으로 plot 하면 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 반응도 약 50%까지는 직선성이 잘 나타나므로 이 반응은 2차 반응임을 알 수 있으며 50% 이상의 반응이 진행된 이후에는 직선이 꺾이는 현상이 발견된다.

이는 IPDI의, 두 isocyanate기의 구조적 특성에 따른 반응성의 차이와 IPDI내의 한 isocyanate기의 반응후 분자 내의 isocyanate 화합물 치환기효과에 따른 미반응 isocyanate의 반응성

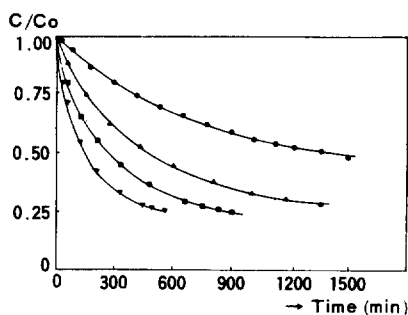


Fig. 1. Change in concentration of IPDI with time for the reaction of HTPB-IPDI at various temperature. (●) at 30°C; (▲) at 40°C, (■) at 50°C, (▼) at 60°C, no solvent, NCO/OH = 1.

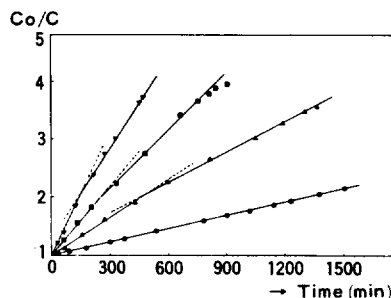


Fig. 2. Second-order plots for the reaction of HTPB-IPDI at various temperature, (●) at 30°C; (▲) at 40°C, (■) at 50°C, (▼) at 60°C, no solvent, NCO/OH = 1.

Table 1. Pseudo-second Order Rate Constants, k_{bt} , at Various Temperature for the Reaction between HTPB and IPDI, no Solvent, Rate taken at 50% Reaction

Temperature (°C)	$k_{bt} \times 10^4$ (1/mol · sec)
30	0.18
40	0.47
50	0.88
60	1.42

감소^{9,10} 및 gel point 근처에서 점도의 급격한 증가가 반응성감소로 복합적으로 나타난다¹¹.

Fig. 2의 직선의 slope로 부터 각 온도에서의 유사 2차 반응속도 상수(k_{bt})를 계산하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

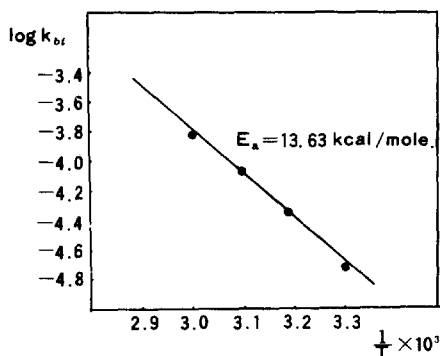


Fig. 3. Arrhenius plot for the reaction of HTPB with IPDI.

Table 1을 Arrhenius plot를 하면 Fig. 3과 같으며, 이 직선의 slope로부터 구한 활성화에너지(E_a)는 13.63 kcal/mole이었으며, 각 온도 사이의 직선성은 -0.99 이상이었다.

Ferric Acetylacetonate의 촉매반응

가. 촉매의 농도효과: HTPB와 IPDI의 urethane 중합반응에서 반응온도와 반응물의 농도를 일정하게 하고 Fe(AA)₃ 농도변화에서 반응시간에 따른 IPDI의 농도변화를 적분법으로 plot(Co/C)한 반응속도 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

이 Fig. 4에서도 대체로 반응도 50%인 gel point 근처까지는 2차 반응속도식을 잘 따르는 것을 알 수 있으며 반응도 50% 이후에서는 직선이 꺾이는 현상을 나타내며, 이는 IPDI의 두 isocyanate기 구조적 특성에 따른 반응성차이, IPDI분자 내의 한 isocyanate반응후 미반응 isocyanate의 반응성이 감소되며, gel point 근처에서 점도의 증가등의 복합적인 요인이 촉매 반응 내에서도 나타남을 보여준다.

Fig. 4의 각 직선의 gel point까지의 slope로부터 각 촉매농도에서 유사-2차 반응속도상수를 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

Table 2의 결과를 유사-2차 반응속도상수와 촉매농도와의 관계로 나타낸 것이 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서는 촉매농도의 증가에 따른 반응

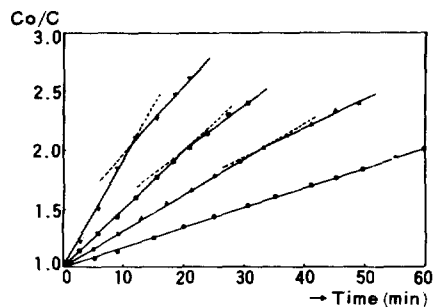


Fig. 4. Second order plots for the reaction of HTPB-IPDI at various catalyst concentration. (●) at 1×10^{-4} M Fe(AA)₃; (▲) at 2×10^{-4} M Fe(AA)₃; (■) at 4×10^{-4} M Fe(AA)₃; (▼) at 7×10^{-4} M Fe(AA)₃, reaction temperature 30°C, no solvent, NCO/OH = 1.

Table 2. Pseudo-second Order Rate Constants, k_{bs} , at Various Fe(AA)₃ Concentration for the Reaction between HTPB and IPDI, no Solvent, Rate taken at 50% Reaction

Reaction temperature (°C)	$k_{bs} \times 10^4$ (1/mol·sec) (obsd)	$k_{bs} \times 10^4$ (1/mol·sec) (calcd)	Fe(AA) ₃ , 10 ⁴
30	0.18	—	—
30	4.05	4.38	1
30	7.58	7.54	2
30	12.49	12.48	4
30	18.65	18.23	7

속도의 변화는 포물선 (parabolic)으로 증가함을 보여준다.

이 사실은 염기촉매반응에서 Baker등에서 보고된 촉매농도의 증가에 따른 반응속도의 변화는 선형적으로 증가한다는 식 (1)과는 상이하다. 그러나 반응속도의 포물선적 증가는 Bruenner와 Oberth등에 의해서 연구된 저분자 alcohol과 저분자 isocyanate화합물의 반응에서 금속-킬레이트 착물을 촉매로 사용한 urethane 반응에서 나타난 결과와 유사하다.

나. acetylacetone (HAA)의 첨가효과:
Fe(AA)₃ 촉매반응에서 alcohol과 Fe(AA)₃의

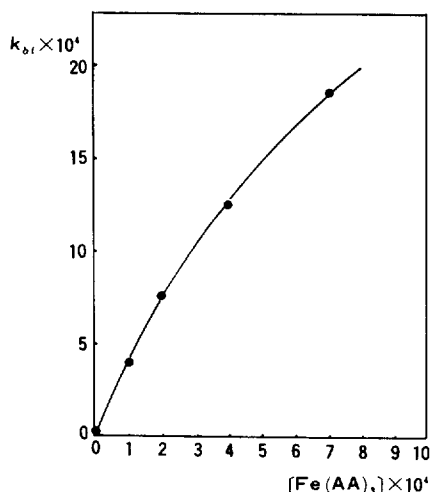


Fig. 5. Dependence of rate constant on catalyst concentration in the reaction between HTPB and IPDI.

반응 생성물인 HAA의 첨가효과를 알아보기 위하여 반응물질 및 촉매의 농도, 실험온도를 일정하게 하고 $[HAA]/[Fe(AA)_3]$ 의 몰비(molar ratio)를 변화시켜서 반응시간에 따른 IPDI의 농도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 Fig. 6의 직선의 slope로부터 유사-2차 반응속도상수를 구했으며 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3의 유사 2차 반응속도상수와 $[HAA]/[Fe(AA)_3]$ 의 몰비의 변화와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 7과 같다.

Fig. 7에서는 $[HAA]/[Fe(AA)_3]$ 의 몰비의 증가에 따른 반응속도의 변화는 쌍곡선(hyperbolic)으로 감소함을 알 수 있다.

이 현상은 $Fe(AA)_3$ 촉매반응에서 HAA는 특별한 역할을 함을 나타낸다. 즉 $Fe(AA)_3$ 가 alcohol과 반응하여 반응 생성물인 alkoxo 착물과 HAA가 생성되는 alcoholysis 반응에서 HAA의 첨가는 alkoxo착물의 생성을 억제하며 반응속도의 감소는 이 alkoxo 착물이 반응에 참여함을 의미한다.

HAA는 약산으로서 urethane반응에서 약한 촉매효과를 나타냄이 보고되었고 그러나 $Fe(AA)_3$ 반응에서는 반응속도가 쌍곡선적으로

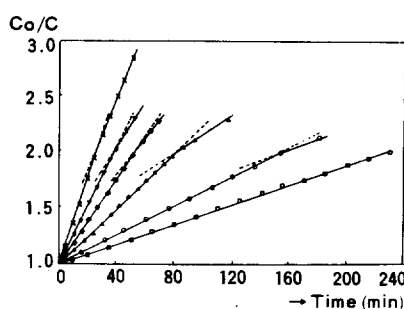


Fig. 6. Second order plots for the reaction of HTPB-IPDI on $Fe(AA)_3$ ($7 \times 10^{-4} M$) catalyzed reaction at various $[HAA]/[Fe(AA)_3]$ molar ratio, ($\times$) at molar ratio =1, (∇) at 1.6, ($\diamond$) at 2, ($\triangle$) at 3, ($\circ$) at 7, ($\square$) at 10, no solvent, reaction temperature $30^\circ C$, $NCO/OH=1$.

Table 3. Pseudo-second Order Rate Constants, k_{bt} , for the Reaction between HTPB and IPDI, no Solvent, Rate taken at 50% Reaction $[Fe(AA)_3]=7 \times 10^{-4} M$

Reaction temperature ($^\circ C$)	$k_{bt} \times 10^4$ (1/mol·sec) (obsd)	$k_{bt} \times 10^4$ (1/mol·sec) (calcd)	$[HAA]/[Fe(AA)_3]$ molar ratio.
30	9.78	10.23	1
30	6.30	7.88	1.6
30	4.82	6.81	2
30	3.17	5.06	3
30	1.61	2.52	7
30	1.08	1.86	10

크게 감소를 나타내었다.^{4,5}

Fig. 8은 일정온도에서 $Fe(AA)_3$ 촉매농도의 증가에 따른 반응속도상수의 변화와 $[HAA]/[Fe(AA)_3]$ 의 몰비의 변화에 따른 반응 속도상수의 변화를 같은 그림에 나타낸 것이다.

Fig. 8의 두 직선의 교점에서 식 (5)의 상수 A와 a를 구할 수 있다. 즉 HAA를 첨가하지 않고 $Fe(AA)_3$ 농도변화와 일정한 $Fe(AA)_3$ 의 농도하에서 HAA농도 변화에 의하여 나타나는 곡선의 교점에서는 $(k_{bt})_1 = (k_{bt})_2$ 이므로 (5)식에서 $a = x^2/c(c-x)$ 로 나타나며, 교점에서의 농

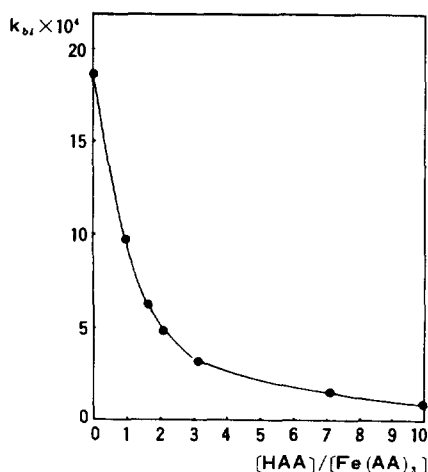


Fig. 7. Dependence of rate constant on the ratio of [HAA]/[Fe(AA)₃] in the reaction between HTPB and IPDI.

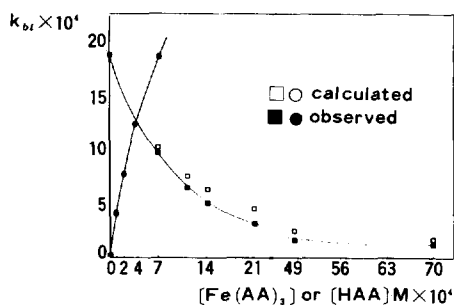


Fig. 8. Dependence of reaction rate of HTPB and IPDI on Fe(AA)₃ and HAA concentration. NCO/OH=1, no solvent, A=2.61, a=3.40×10⁻⁴.

도조건을 대입하면 a=3.4×10⁻⁴, A=2.61 을 구할 수 있다.

상수 A와 a의 값을 (5)식에 대입하여 계산한 속도상수값을 Table 2, Table 3에 나타내었다.

Table 2의 Fe(AA)₃의 농도변화에서는 실험값과 계산값이 잘 일치함을 나타낸다. 그러나 Table 3에서는 [HAA]/[Fe(AA)₃]의 농도변화에 의한 계산값과 실험값의 감소의 경향은 같으나 실험값과 비교하면 어느 정도 벗어남을 나타낸다. 이는 HAA의 농도조절, bulk 중합반응에서 HAA가 혼화되는 시간 등으로서 생긴 오차

Table 4. Pseudo-second Order Rate Constants, k_{bt}, at Various Temperature for the Reaction between HTPB and IPDI, no Solvent, Rate taken at 50% reaction

Temperature (°C)	k _{bt} (1/mol·sec) × 10 ⁴	Fe(AA) ₃ , 10 ⁴
20	2.29	1
30	4.05	1
40	8.39	1
50	17.20	1

에 의한 것으로 판단된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 HTPB와 IPDI의 금속-킬레이트 착물 Fe(AA)₃의 촉매반응에서 i) Fe(AA)₃ 농도증가에 따른 반응속도의 포물선적 증가와 ii) HAA의 첨가에 의한 반응속도의 쌍곡선적인 감소 및 iii) 실험적으로 얻은 속도상수값과 저분자 urethane 반응에서 Bruenner와 Oberth등에 의해서 제안된 mechanism에 따른 반응속도식에 의하여 계산된 속도상수값이 잘 일치됨은 고분자물질 HTPB와 IPDI의 용매없는 Fe(AA)₃촉매반응도 Bruenner와 Oberth의 mechanism에 따른 반응경로(2), (3), (4)를 통하여 반응이 진행됨을 알 수 있다.

다. 온도효과: Fe(AA)₃촉매하에서 HTPB와 IPDI의 반응속도의 포물선적인 증가를 열역학적으로 고찰해보기 위하여 Fe(AA)₃, HTPB 및 IPDI의 농도를 일정하게 하고 반응온도를 20°C, 30°C, 40°C 및 50°C로 증가시켜서 얻은 결과를 적분법으로 plot(Co/C)하여 얻은 반응속도곡선을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9의 gel point까지 직선의 slope로부터 계산한 유사-2차 반응속도상수를 Table 4에 나타내었다.

또 Table 4의 각 온도와 반응속도상수로부터 Fig. 10과 같은 Arrhenius plot를 하고 이 직선의 slope로부터 계산된 활성화 에너지(E_a)는 약 12.57 kcal/mole이었으며 각 온도간의 직선성은 -0.99 이상이었다.

이 결과와 촉매를 사용하지 않는 반응의 결과 (Fig. 3)로부터 각종 열역학적 parameter를

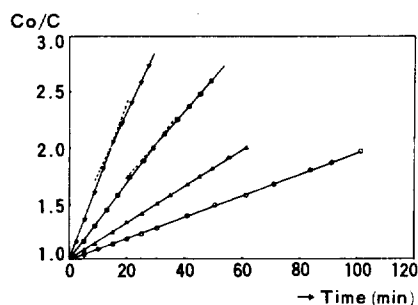


Fig. 9. Second order plots for the reaction of HTPB-IPDI at various temperature, (O) at 20°C; (Δ) at 30°C; ($\square$) at 40°C and (∇) at 50°C, no solvent, rate taken at 50% reaction.

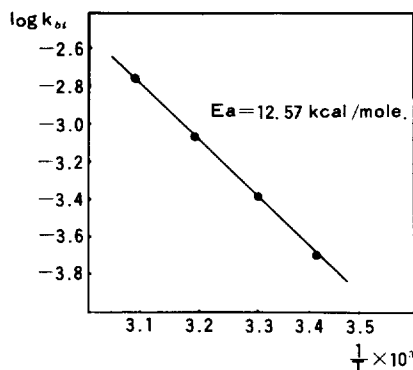


Fig. 10. Arrhenius plot for the reaction of HTPB and IPDI system. $\text{Fe}(\text{AA})_3$ catalyzed reaction.

구하여서 비교하면 Table 5 와 같다.

Table 5 에는 촉매없는 HTPB와 IPDI 반응과 촉매반응의 활성화에너지(E_a)차이는 약 1 kcal/mole로서 촉매효과에의 기대는 아주 적음을 알 수 있다. 또한 ΔH^* 의 차이가 아주 적은 촉매에 의한 반응 중심의 전하의 이동이나 분리가 적음을 나타낸다. 그러나 촉매에 의한 ΔS^* 의 증가에 의한 상쇄효과¹²로 활성화 자유에너지(ΔG^*)의 감소가 반응속도의 증가를 보여준다. 이와 같은 ΔS^* 의 증가는 촉매인 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 와 alcohol의 반응착물인 $\text{Fe}(\text{AA})_2\text{OR}$ 가 구조적인 면에서 반응을 유리하게 촉진시킴을 알 수 있다.

Table 5. Activation Parameters for $\text{Fe}(\text{AA})_3$ Catalyzed and Uncatalyzed Reaction between HTPB and IPDI at 40°C, NCO/OH=1

	E_a (kcal/ mol)	ΔH^* (kcal/ mol)	ΔS^* (eu)	$-T\Delta S^*$ (kcal/ mol)	ΔG^* (kcal/ mol)
uncatalyzed reaction	13.63	13.00	-37.19	11.63	24.65
catalyzed reaction	12.57	11.90	-34.53	10.81	22.71

즉 $\text{Fe}(\text{AA})_2\text{OR}$ complex에서 diol의 한쪽 hydroxyl기의 반응성을 증가시키는 구조적 효과가 있음을 예상할 수 있다.

결론

Hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)와 isophorone diisocyanate(IPDI)의 urethane 생성반응에서 촉매없는 반응, ferric acetylacetonate의 촉매반응에서 반응속도측정시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) prepolymer인 HTPB와 diisocyanate인 IPDI의 반응에서 촉매없는 반응, 촉매반응의 모든 경우에서 diisocyanate의 두 isocyanate기의 약간의 반응성차이가 있으나 초기반응은 유사 2차 반응속도식에 잘 일치함을 확인하였다.

2) $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 촉매농도 증가로 인한 반응속도의 포물선(parabolic)적 증가와 HAA 첨가에 의한 반응속도의 쌍곡선(hyperbolic)적 감소 및 실험값과 계산값이 잘 일치함은 이 반응은 분자량이 큰 prepolymer와 isocyanate의 반응이지만 저분자의 alcohol과 isocyanate의 반응 mechanism과 유사한 경로를 통하여 반응이 진행됨을 알았다. 이 사실은 prepolymer HTPB와 IPDI의 urethane반응시 금속착물 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 의 촉매는 구조적특성 때문에 산, 염기촉매반응 mechanism과 상이하게 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 가 먼저 alcohol을 공격하여 $\text{Fe}(\text{AA})_2\text{OR}$ 의 착물을 형성하고 이 형성된 착물과 isocyanate가 반응하여

urethane 이 생성되는 반응이었다.

3) Arrhenius식을 이용하여 계산한 촉매없는 반응의 활성화에너지(E_a)는 13.63kcal/mole이었으며 Fe(AA)₃ 촉매반응의 활성화에너지는 12.57 kcal/mole이었고 활성화에너지의 차이가 적음은 촉매효과가 적으나 속도상수의 큰 상승의 주된 효과는 Entropy(ΔS^*) 상승으로 인한 Fe(AA)₃의 반응구조상의 특성으로 인한 활성화자유에너지(ΔG^*)의 감소로 일어나는 반응임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. a) J.W. Lee, Y.G. Cheun, D.S. Ham, and J.K. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 134 (1985).
- b) Y.G. Cheun, *Polymer (Korea)*, **8**, 430 (1984).
2. a) J.W. Baker and M.M. Daiv, *J. Chem. Soc.*, 24 (1949).
- b) J.W. Baker and J.B. Holdworth, *J. Chem. Soc.*, 713 (1949).
- c) J.W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 9 (1949).
- d) J.W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 19 (1949).
3. J.W. Britain and P.G. Gemeinhardt, *J. Applied Polymer Sci.*, **4**, 207 (1960).
4. R.S. Bruenner and A.F. Oberth, *J. Organic Chem.*, **31**, 887 (1966).
5. R.S. Bruenner and A.F. Oberth, *I & EC Fundamentals*, **8**, 383 (1969).
6. H. Meerwein, *Ann. Chem.* 484 (1930).
7. a) J. Bloodworth and A.G. Davis, *Proc. Chem. Soc.*, **263**, 315 (1963).
- b) J. Bloodworth and A.G. Davis, *Organic Metallic Reactions*, Part 1, 5238 (1965).
8. H.E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).
9. Y.G. Cheun, K.W. Cha, S.C. Kim, and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 140 (1981).
10. G. Anzuino, A. Pirro, and O. Rossi, *J. Polymer Sci., Poly. Chem. Ed.*, **13**, 1657 (1975).
11. A.G. Frakas and K.G. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 642 (1960).
12. J.E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Organic Reaction", John Wiley & Sons Pub., p. 327, NY, 1963.