

Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Diisocyanate 화합물계에 관한 중합반응속도론적 연구(II)

이준웅 · 전용구 · 함덕순 · 김재경

대전기계창, 대전사서함35호

(1984년 12월 15일 접수)

Polymerization Kinetics of the Hydroxyl Terminated Polybutadiene with Diisocyanates System. (II)

Jun-Wung Lee, Young-Gu Cheun, Derk-Soon Ham, and Jae-Kyoung Kim

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

(Received December 15, 1984)

Abstract: Kinetic studies were carried out on urethane polymerization reaction of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) with hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI) and tolylene diisocyanate (TDI). These results have shown that the relative reaction rates of hydroxyl terminated polybutadiene and diisocyanates are $TDI > HDI > IPDI$. The mechanism of the reaction of isocyanates with compound containing an active hydrogen can be explained by the positive charge on carbon atom of isocyanate group. The reactions were a good second order reaction process with nearly constant activation energy of 8.3-11.5 kcal/mole by Arrhenius equation.

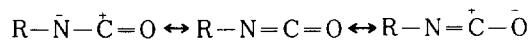
1. 서 론

이소시아네이트 화합물(RNCO)은 불포화된 $-N=C=O$ (이소시아네이트)기를 포함하므로 활성화수소를 가진 화합물 등과 활발하게 반응함을 잘 알려졌다.

이와 같은 이소시아네이트 화합물(RNCO)과 알코올(ROH) 사이의 반응으로 우레탄을 형성하는 것은 알코올의 산소가 이소시아네이트 기의 탄소에 친핵공격과 수소가 질소에 전이되는 부가반응이며, 이러한 우레탄형성 메카니즘을

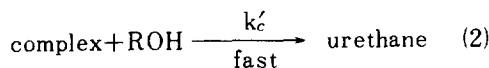
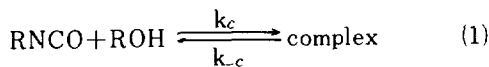
설명하기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다!

이소시아네이트 화합물에서 이소시아네이트 기의 불포화 전자구조는 아래와 같은 공명구조를 가지며, 이의 공명구조는 carbonyl기의 탄소에 양전하가 뚜렷하게 나타나며, 이는 이온 반응 가능성을 시사한다.



이소시아네이트 화합물(RNCO)과 알코올 사이의 수소결합에 의한 착물은 용매-알코올, 알코올-알코올착물이 함께 반응속도에 영향을 끼

치는 등 반응메카니즘을 규명하는데 많은 어려움이 있었다. 용액내에서 우레탄 반응은 용매의 유전상수에 따라 영향을 받으며, 유전상수가 클수록 친핵체인 알코올공격이 어려우므로 반응이 느리며^{1,2} 촉매로 작용하는 산, 염기가 없을 때는 알코올이 촉매로 작용하는 메카니즘이다.



이에 대한 Baker 등의 연구에 따르면 우레탄 형성반응은 RNCO와 ROH가 착물을 형성하는 단계, k_c 의 속도결정단계이며 반응은 2차로 진행됨을 밝혔다^{1,3}.

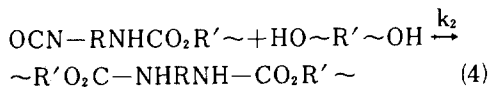
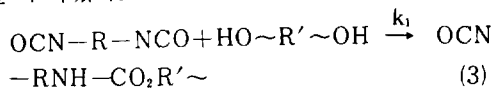
따라서 이소시아네이트에 carbonyl기의 탄소에 형성되는 양이온이 클수록 반응성도 클 것으로 예상된다. 이것을 확인하기 위하여 m, p-substituted phenyl isocyanate와 알코올(2-ethyl hexanol) 반응에서 치환기 효과가 잘 나타났으며, Hammett식에서는 양의 rho값으로 직선성인 에너지 관계가 있음을 보여주었다^{4,6}. 이는 반응중심에 양전하가 증가할수록 반응성이 커짐을 간접적으로 시사해 준다. 특히 disubstituted isocyanate 화합물에 대한 반응성에서도 미반응 diisocyanate 화합물의 최초의 이소시아네이트기가 반응후 다음 이소시아네이트기의 반응성이 감소하는 현상은 diisocyanate 화합물의 반응성 논의에 많은 도움이 되었다.

이상과 같이 monoisocyanate, diisocyanate 화합물에 알코올(ROH)의 부가반응에 대한 메카니즘이 주로 이소시아네이트 화합물의 극성효과로 설명되었다. 이와 같이 우레탄반응은 극성효과에 의한 이온 반응에 준하여 설명할 수도 있으나^{4,5} 공유결합인 우레탄반응에서는 분자간의 에너지 준위에 의한 상호작용이 더 중요하다.

본 연구에서는 diisocyanate 화합물인 hexamethylene diisocyanate(HDI), isophorone

diisocyanate(IPDI) 및 tolylene diisocyanate(TDI)와 prepolymer인 hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)과의 반응식(3), (4)에서와 같이 두 단계로 이루어지는 가정하에 diisocyanate의 최초 이소시아네이트기의 반응속도 k_1 과 두번째 이소시아네이트기의 반응속도 k_2 를 실험적으로 측정하여 두 이소시아네이트기의 반응성 차이를 구조적 면에서 고찰하였다.

또한 우레탄반응의 온도효과를 고찰하기 위하여 Arrhenius식 등에 의하여 반응활성화에너지를 구하였다.



2. 실험

2-1. 재 료

prepolymer인 hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)은 미국 Arco 화학회사 제품으로 평균분자량(Mn)은 GPC에 의해 2720이며 hydroxyl값은 0.83 meq/g, 수분함량은 0.03% 이하이다.

경화제인 hexamethylene diisocyanate(HDI), tolylene diisocyanate(TDI)는 미국 Mobay 화학회사 제품이며, isophorone diisocyanate(IPDI)는 독일 Scholven사 제품으로 NCO 당량은 거의 이론치에 일치함을 확인 하였다.

2-2. 시 약

실험에 사용한 di-n-butylamine, chlorobenzene, benzene 및 acetone은 독일 Merck사의 특급시약을 사용하였으며, 표준액 0.25N HCl 및 KOH 용액은 Merck사의 titrisol을 사용하였다.

2-3. 혼화기 및 적정기기

미국 Baker-Perkins사의 1pint mixer를 사용하였으며 blade 속도는 0-50 RPM 이내로

하였다.

적정기기는 Karl-Fisher titrator의 E645 Dosimat를 사용하여 0.01ml 적정오차 이내로 측정하였다.

2-4. 반응속도 측정

prepolymer인 HTPB와 각 경화제를 당량비(NCO/OH=r)에 맞추어 각각 0.01g까지 정확히 칭량하여 실험온도로 조절된 혼화기에 넣고 30RPM으로 약 20분 혼화하였다. 혼화후 준비된 10-15개의 삼각플라스크에 각각 약 5g의 시료를 취하여 0.1mg 단위까지 정확히 칭량하여 조절된 항온조에서 반응시켰다.

이때 사용한 혼화기 및 항온조의 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위로 조절하였다. 반응 중 일정시간 간격으로 시료를 꺼내어 얼음·소금물에서 quenching시킨후 20ml dibutyl amine용액 (dibutyl amine : chlorobenzene = 1 : 10)를 가하고 10 ml의 벤젠과 50ml 아세톤으로 세척 첨가하여 약 100분동안 교반하면서 binder를 용해시켰다.

이 용액의 미반응 이소시아네이트와 아민 사이의 충분히 반응시킨후 과량의 아민에 N/2 HCl 25ml를 가하고 지시약 bromophenol blue하에서 N/2 KOH로 적정하였다⁷. 동시에 점도 측정용 시료도 같은 온도에서 경화시켜 주면서 Brookfield viscometer로 점도를 측정하여 gel point를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. HTPB-HDI 계의 반응성

HTPB-HDI계의 반응속도를 40°C, 50°C, 60°C 및 70°C에서 실험하여 경화시간의 경과에 따른 이소시아네이트의 농도변화(C/Co)를 gel point까지 plot한 결과는 Fig. 1과 같다. 여기에서 Co는 초기 농도이며 C는 측정시간 t에서의 농도를 나타낸다. Fig. 1에서 이소시아네이트의 농도는 시간의 변화에 따라 완만히 감소하며, 각 온도에서 이소시아네이트의 농도 변화가 뚜렷한 4개의 곡선으로 나타나므로 중합반응 속도는 온도의 영향이 크음을 알 수 있다.

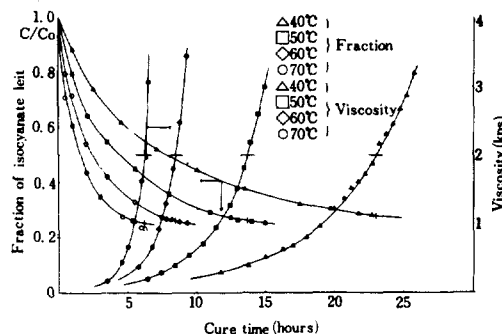


Fig. 1. Rate of isocyanate disappearance and viscosity variation in HTPB-HDI system.

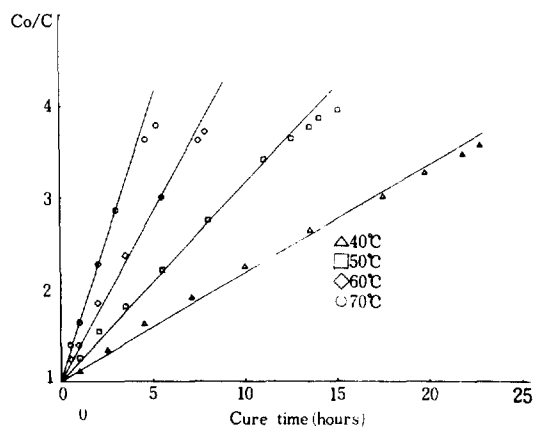


Fig. 2. Second order plots for HTPB-HDI system.

Fig. 1의 결과를 경화시간에 따른 농도의 역(Co/C)인 적분법으로 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. 각 온도에서의 실험 결과가 직선으로 잘 나타났으며, HTPB-HDI계의 반응은 2차 반응속도 법칙에 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 2에서 각 온도에서 직선의 기울기로부터 HTPB-HDI 계의 속도상수(k_1)를 계산하였으며, 그 결과는 Table 1에 수록한 바와 같다.

각 온도에서 나타난 속도상수와 반응온도로부터 Arrhenius식을 이용한 Fig. 7의 활성화에너지(E_a^*)를 구한 결과 활성화에너지는 10.9kcal/mole이었으며, 속도상수 및 활성화에너지를 구한 직선의 직선성(linearity)은 각각 0.99 및

-0.99 이상이었다.

이상과 같이 실험결과에서 HDI의 두 이소시아네이트의 반응성 차이는 거의 없음을 예측할 수 있다.

3-2. HTPB-IPDI계의 반응성

HTPB-IPDI계에서도 HTPB-HDI의 계에서와 같이 반응시간의 변화에 따라서 이소시아네이트의 농도가 서서히 감소함을 Fig. 3에서 알 수 있으며, 중합반응속도에 대한 온도의 영향도 4 개의 곡선으로 뚜렷이 나타난다. Fig. 3의 gel point까지 적분법으로 plot한 결과 Fig. 4와 같이 2 차 반응속도 식으로 나타났다.

Fig. 4에서 HTPB-IPDI계의 반응은 초기

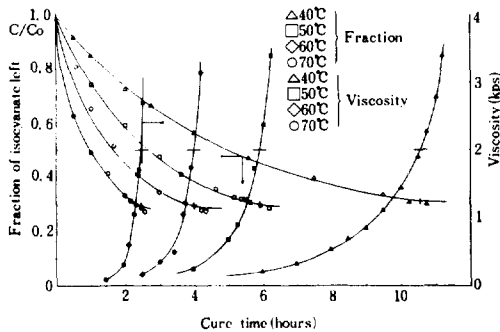


Fig. 3. Rate of isocyanate disappearance and viscosity variation in HTPB-IPDI system.

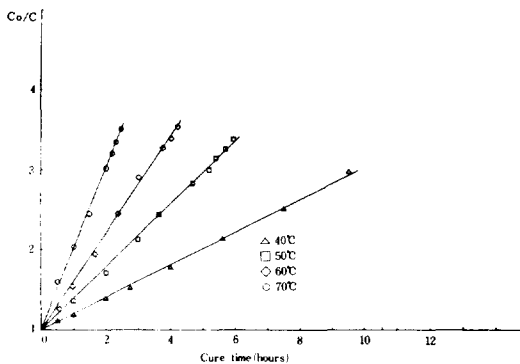
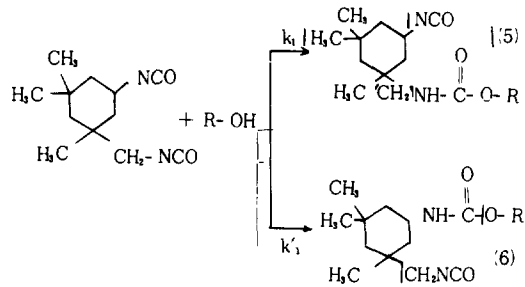


Fig. 4. Second order plots for HTPB-IPDI system.

반응의 반응속도가 빠르게 나타나는데 이는 IPDI의 두 이소시아네이트의 반응성이 약간 다른데 기인한다.



즉 HTPB-IPDI계의 반응을 (5), (6)식과 같이 나타낼때 속도상수 k_1 이 k'_1 에 비하여 약간 크며 반응 초기에는 (5)의 반응이 (6)의 반응에 비해 많이 진행되기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

이와 같은 결과는 IPDI의 두 이소시아네이트기에 대한 반응성을 양자 역학적으로 분자궤도법 계산에 의해 계산한 결과 약간 차이가 있음이 알려져 있다^{5,6}.

그러나 HTPB-IPDI계의 반응도 Fig. 4에서 적분법으로 나타난 바와 같이 비교적 2 차 반응속도 법칙에 잘 일치함을 알 수 있다.

이 결과로부터 얻은 각 온도에서의 속도 상수 (k_1)는 Table 1에 수록한 바와 같으며, Arr-

Table 1. Apparent Second-Order Rate Constant of HDI and IPDI with Pre-polymer HTPB

Diisocyanate	NCO/OH	Temp. °C	Rate constant $k_1 \times 10^4$ l/mole.sec.	Activation energy (E_a^*) kcal./mole
HDI	1.00	40	0.83	10.9
	1.02	50	1.54	
	1.04	60	2.32	
	1.02	70	3.97	
IPDI	1.00	40	0.47	11.1
	1.00	50	0.88	
	1.00	70	2.29	

henius식을 사용하여 구한 HTPB-IPDI계 의 활성화 에너지(E_a^*)는 Fig. 7에서 11.1 kcal/mole이었으며, 속도상수 및 활성화에너지를 구한 직선의 직선성은 각각 0.99 및 -0.99 이상이었다.

3-3. HTPB-TDI 계의 반응성

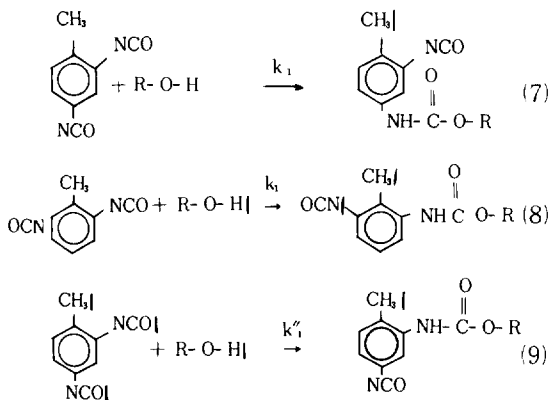
HTPB-TDI 계의 반응속도를 시간의 경과에 따라 이소시아네이트의 농도변화(C/Co)를 plot한 결과는 Fig. 5와 같다.

그림에서 잘 나타난 바와 같이 HTPB-TDI 계의 반응시 반응 초기에 이소시아네이트기의 농도가 급격히 감소하며, 반응도 50%를 지나서는 서서히 이소시아네이트기의 농도가 감소함을 알 수 있다.

이는 tolylene diisocyanate의 두 이소시아네이트기의 반응성이 크게 차이난는데 기인하는 것으로 양자화학적 계산법이나 용매내의 실험 결과에서도 잘 나타난다^{6,8}.

즉 HTPB-TDI계의 초기반응을 (7), (8), (9)와 같이 나타낼때 (7), (8)의 반응이 우선적으로 일어나는데 기인한다고 판단된다.

실제로 tolylene diisocyanate을 chlorobenzene용매내에서 diethylene glycol adipate와 반응시켰을 경우 k_1 이 k_1' 보다 7배 이상 큰 것으로 알려져 있으며, 또한 tolylene diisocyanate의 첫번째 반응하는 이소시아네이트기의 반응속도는 한 이소시아네이트기가 반응후 다음 반응하는 이소시아네이트기의 반응속도보다 9배 이상 큰 것으로 알려져 있다⁹. TDI의 분자



체도법 계산결과도 반응식(7), (8)의 반응성이 반응식(9) 반응성 보다 크게 나타냄을 시사했다⁶.

실험결과에서도 Fig. 5와 같이 초기의 반응이 대단히 빠르며 반응도 50% 이후는 완만히 이소시아네이트기의 농도가 줄어감을 보여준다. Fig. 5의 결과를 Co/C인 적분법으로 gel point까지 plot한 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에 나타난 것과 같이 반응 초기에 deviation현상이 심하게 나타나는데 이는 반응속도가 서로 다른 (7), (8) 및 (9)의 반응이 복합적으로 일어나기 때문이며, 반응도 50% 이후에서는 다음과 같은 반응이 진행되기 때문에 2차반응속도식에 비교적 잘 일치하는 것으로 판단된다.

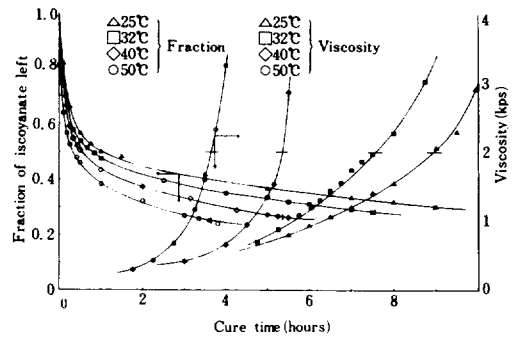


Fig. 5. Rate of isocyanate disappearance and viscosity variation in HTPB-TDI system.

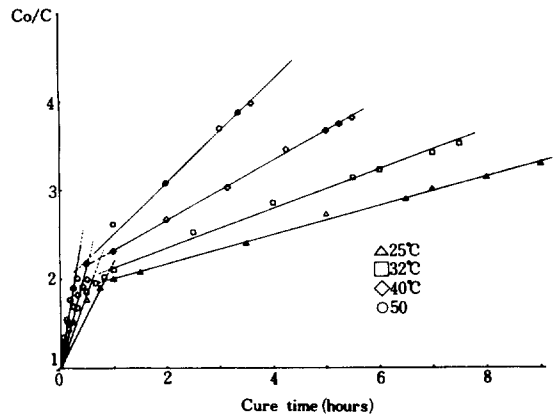
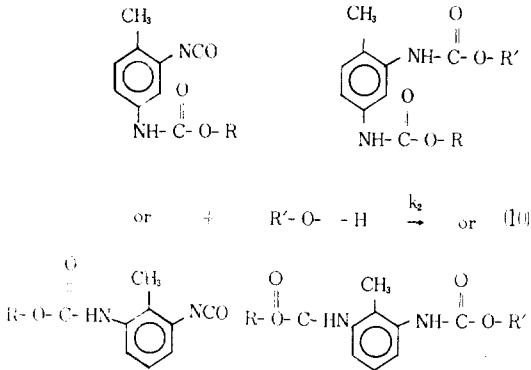


Fig. 6. Second order plots for HTPB-TDI system.



HTPB-TDI계의 초기반응을 반응식 (7), (8)의 반응만이 이루어진 것으로 가정하며, 또한 이 반응에서 속도상수 k_1 과 k_1' 가 거의 같은 것으로 가정하여 즉, 반응이 반응도 50% 정도까지 속도상수 k_1 인 유사한 반응-속도 식에 따라 진행되었다고 가정하여 구한 초기 속도상수 k_1 및 반응도 50% 이후 반응에 대한 속도상수 k_2 는 Table 2와 같다. 이는 TDI의 한 이소시아네이트기의 반응후 두번째 이소시아네이트기의 반응성이 떨어지는 결과임을 알 수 있다.

또한 속도상수로부터 구한 활성화에너지(E_a)는 반응도 50% 전에서 8.3 kcal/mole, 반응도 50% 이후는 9.3kcal/mole이었다.

HTPB-diisocyanate 계의 활성화에너지를 구하기 위하여 Arrdenius식으로 부터 각 온도에

Table 2. Apparent Second Order Rate Constant of TDI with Prepolymer HTPB

NCO/OH	Temp. °C	Rate constant, $k \times 10^4$, l/mole. sec.		Activation energy (E_a^*) kcal./mole
		k_1	k_2	
1.00	25	4.59		8.3
1.01	32	6.38		
1.01	40	8.78		
1.01	50	13.71		
1.00	25		0.64	9.3
1.01	32		0.85	
1.01	40		1.31	
1.01	50		2.25	

서의 속도상수의 상용대수 값을 절대온도 역으로 plot 하면 Fig. 7과 같다.

Fig. 7에서 curing agent간의 반응성을 간접적으로 나타내고 있다.

이상과 같이 실험 재현성은 전체 실험에서 실험오차는 $\pm 4\%$ 미만이었으며, 속도상수로 부터 구한 활성화에너지의 오차는 0.5 kcal/mole 미만이었다.

3-4. Diisocyanate 화합물의 반응성 비교

Table 1 및 Table 2에서 curing agent 간의 HTPB-diisocyanate계의 반응식 (3), (4) 두 단계로 이루어지면 반응속도상수를 50°C 같은 온도에서 상대적으로 실험값을 비교하면 Table 3과 같다.

Table 3에서 TDI가 가장 반응성이 큰 이유는 벤젠 ring의 공명 효과가 이소시아네이트기의 전하를 크게 분극시켜 반응성을 활성화시키

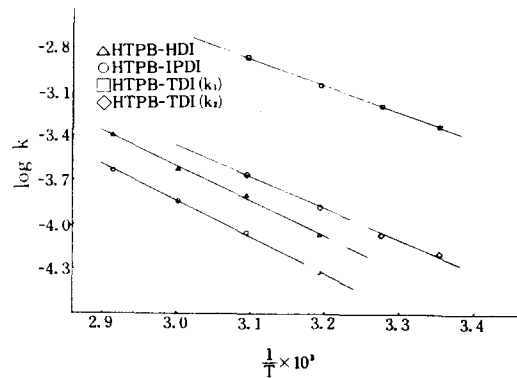


Fig. 7. Arrhenius plots for HTPB-diisocyanate systems.

Table 3. Relative Reaction Rates of Three Different Diisocyanates Prepolymer HTPB at 50°C.

- R -	k_1	k_2
	13.5	2.4
$-(CH_2)_6-$	1.7	1.7
	1	0.8

며, 따라서 HTPB-TDI계의 반응속도가 HTPB-HDI 및 HTPB-IPDI계의 반응속도보다 크게 나타난다. 또한 HTPB-HDI계의 반응 속도가 HTPB-IPDI계 반응속도보다 다소 빠르는데 이는 HDI가 IPDI에 비해 사슬의 운동성 (chain mobility)이 높기 때문에, 즉 충돌 이론에서 충돌 빈도수가 높기 때문이다. 또한 IPDI의 고리안의 탄소에 결합된 이소시아네이트기의 반응성이 secondary carbon의 inductive 효과에 기인하여 안정화 되므로 고리 밖의 탄소에 결합된 이소시아네이트기에 비해 반응성이 낮은데도 원인이 있다.

분자궤도론적 해석에서도 친핵체인 diisocyanate 화합물의 반응성은 이소시아네이트기의 탄소원자 양전하 크기와 Frontier orbital LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지가 낮아짐에 친핵체 알콜의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 사이 상호작용이 용이하여 반응성이 증가함을 예시하였다^{6, 10}.

이는 친핵체인 알콜과 curing agent 간의 반응성 순서⁶인 TDI>HDI>IPDI로 실험결과와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

이상과 같이 HTPB-diisocyanate 계의 활성화에너지는 경화제 diisocyanate의 반응성 차이에 기인하여 8.3-11.5 kcal/mole로 나타났다. 이는 알콜-이소시아네이트계의 활성화에너지 8.1-12.5 kcal/mole과 아주 유사함을 알 수 있다¹¹.

HTPB-diisocyanate계의 curing agent 간의 자리바꿈에 의한 반응성 차이 등 고려하여 pot life를 조절할 수 있음을 예시한다.

4. 결 론

prepolymer인 hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB)과 curing agent인 hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI) 및 tolylene diisocyanate (TDI) 사이의 중합반응속도에 관한 실험결

과는 다음과 같다.

- (1) prepolymer인 HTPB-diisocyanate계의 반응은 거의 2차 반응속도에 가까웠으며 반응속도는 방향족 화합물인 TDI가 가장 빠르고, 다음은 지방족 화합물인 HDI이며 지방족 고리 화합물인 IPDI가 가장 느렸다. TDI의 경우 최초 이소시아네이트기 반응성과 두번째 이소시아네이트기의 반응성이 속도상수로 7 배이상 차이가 나타났으며, HDI는 거의 차이가 없으나 IPDI에서는 약간의 차이가 있음을 확인할 수 있다.
- (2) Arrhenius식에 의한 HTPB-diisocyanate계의 활성화에너지 (E_a^*)는 HTPB-HDI 계의 경우 10.9 kcal/mole, HTPB-IPDI 계의 경우 11.1 kcal/mole이며, HTPB-TDI 계의 경우 반응도 50% 이하에서는 8.3 kcal/mole이며, (반응도 50% 이상에서는 9.3 kcal/mole)이다.
- (3) HTPB-diisocyanate계의 curing agent 간의 상호교체할 경우 측정된 반응속도 상수에 의하여 pot life 등 예측할 수 있다.

참 고 문 헌

1. (a) J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 713(1947).
- (b) J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 9, 19, 27(1949).
- (c) S. Ephraim, A. E. Woodward and R. B. Mesorobian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1326(1958).
- (d) M. Sato, *J. Chem. Soc.*, 82, 3893(1960).
- (e) D. Benson and N. Fletcher, *Talanta*, 13, 1207(1966).
2. A. E. Oberth and R. S. Bruenner, I & *EC Fundamentals*, 8, 383(1969).
3. R. S. Bruenner and A. E. Oberth, *J. Org. Chem.*, 31, 887(1966).
4. M. Kaplan, *J. Chem. Eng. Data.*, 6, 272

- (1961).
5. I. Lee, K. W. Cha, Y. G. Cheun, and S. C. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 140 (1981).
 6. Y. G. Cheun, *Polymer(Korea)*, **8**, 430 (1984).
 7. H. E. Stagg, *Analyst.*, **71**, 557 (1946).
 8. J. Burkus and C. F. Eckert, *J. Chem. Soc.*, **80**, 5948 (1958).
 9. J. H. Saunders and K. C. Friseh, "High Polymer: Polyurethane Chemistry and Technology," Interscience Publishers, New York, Vol. 16, Part 1, p 1 - 15, 129 - 217 (1969).
 10. (a) G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", Interscience Publishers, New York, 1974.
(b) R. C. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968).
 11. J. N. Greenshields, R. H. Peters, and R. F. T. Stepto, *J. Chem. Soc.*, 5101 (1964).

Helix-Coil 영역에서의 Poly (D-glutamic acid) 의 열적 구조변화에 대한 Poly (vinyl alcohol) 의 영향

조 종 수

전남대학교 공과대학 고분자공학과

(1985년 1월 10일 접수)

Effect of Poly (vinyl alcohol) on the Thermally Induced Conformational Change of Poly (D-glutamic acid) in the Helix-Coil Transition Region

Chong-Su Cho

*Department of Polymer Engineering, Chonnam National
University, Kwang ju 500, Korea*

(Received January 10, 1985)

Abstract: In relation to denaturation of proteins, thermo-induced conformational change of poly (D-glutamic acid) (PGA) was studied in the presence of poly (vinyl alcohol) (PVA) in the helix-coil transition region. The α -helix content decreased with annealing time in solution: only a helix-to-coil transition, being independent of the PVA content. The α -to- β_2 transition occurred during casting the mixed solution due to the intermolecular hydrogen bonding in the helix-to-coil transition region.

1. INTRODUCTION

In the previous paper¹, the author reported the effect of PVA on the thermally induced conformational change of PGA in the α -helix region as a model for polypeptide/polysaccharide complex formed in biological systems. It was found that PVA enhanced the α -to- β_1 transition of PGA due to intermolecular interaction between the two polymers in a dilute solution and this conformational change was in-

terrupted to a large extent due to the interpenetration of PVA chains into PGA chains which prevented the intramolecular association of PGA chain in a concentrated solution. We are also interested in the thermal behavior of PGA in the presence of PVA during annealing and casting the solution in the helix-coil transition region.

2. EXPERIMENTAL PART

Poly(D-glutamic acid)(PGA) : PGA was