DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 24, No. 5, 1980
Printed in the Rpubic of Korea

Carboxyl-Terminated Polybutadiene의 중합 및 특성에 관한 연구 (제1보). 개시제농도가 수율 및 특성에 미치는 영향

강정부 · 유경준 · 권석기 · 吳東英*

홍능기계공업회사

*한국과학원 화학과

(1980. 5. 27 접수)

Studies on the Polymerization and Characterization of Carboxyl-Terminated Polybutadiene (I). Effects of Initiator Concentration on Yields and various Characteristics

Jung-Bu Kang, Kyung-Joon You, Suk-Ky Kwon and **Dong-Young Oh***

Hongneung Machine Industrial Corporation, Seoul 131, Korea

**Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea*

(Received May 27, 1980)

요 약. 4, 4′-azobis-[4-cyano valeric acid]를 개시제로 하여 라디칼 중합에 의해 carboxyl-terminated polybutadiene을 제조하고, 개시제의 농도가 중합체의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 부타디엔 농도를 일정하게 유지하고, 개시제 농도를 변화시켜 중합한 결과, 개시제농도가 증가함에 따라 카르복실기 함량이 감소하고 중합수율은 개시제농도의 1/2 제곱에 정비례하였으며, 관능도가 2.0을 넘어 일반적인 라디칼 중합의 경향과 일치하였다.

ABSTRACT. Carboxyl-terminated polybutadiene was prepared by free-radical polymerization using 4, 4′-azobis-[4-cyano valeric acid] as an initiator and the effect of initiator concentration on polymer properties was investigated. Polymerization of the carboxyl-terminated polybutadiene was carried out varying the initiator concentration reacting with a constant butadiene concentration. The carboxyl weight percent decreased with increasing initiator concentration. The conversion was proportional to the square root of initiator concentration, giving a functionality greater than 2.0 which is consistent with the general tendency of free radical polymerization.

1. 서 론

Carboxyl-terminated polybutadiene의 제조에 관한 음이온 중합법[1~6] 및 그 반응 기구[7~9]에 대한 연구가 전개되어 왔으며, 최근에는 라디칼중합에 의한 연구가 활발히 진행되고 있다. 라디칼 중합에는 카르복실기를 양 말단에 가지고 있는 물질을 개시제로 사용하는데 그것은 크게 나누어 과산화물[10]과 아조화합물로 볼 수 있다. 본실험의 개시제로는 일반적으로 가장 널리 사용되는 4, 4′-azobis-4-cyanovaleric acid(이하 ACVA라 칭함)를 사용하였다

본 중합의 용매로는 개시제와 단량체를 모두 녹일수 있는 극성용매는 다 가능한 것으로 보고되었으나,[16] 용매 및 반응계에 의한 연쇄 이동경향이 적은 *tert*-butanol[17]을 선택하였다. 개시제

를 주입하는 방법에는 중합초기에 전량 주입하는 방법과 반응시간에 따라 점차적으로 주입하는 방법 등이 있으나 반응시간에 따라 주입하는 방법은 중합속도에 큰 영향을 나타내는 것으로 보고되었다. 따라서 본 실험에서는 *tert*-butanol을 용매로 하고 ACVA를 중합초기에 전량 주입한 후 70°C에서 중합하였다. 얻어진 중합체를 IR, NMR 등의 분광분석을 이용해 본 중합체가 carboxyl-terminated polybutadiene임을 확인하였고, 고유점도 및 GPC를 이용하여 평균분자량을 측정하고, 적정에 의해 말단기 정량 및 관능도를 측정하여 개시제농도에 따른 중합수율 및 기타 물성의 변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시약

부타디엔 단량체는 순도 99.5%의 국산을 −15°C에서 액화시켜 사용하였고 *tert*-butanol은 일본 Wako 1급시약을, ACVA는 미국 Aldrich 순도 80% 특급시약을, methanol은 일본 Junsei 순도 99.5% 특급시약을, hydroquinone은 미국 Aldrich 순도 98.5% 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 중합

4l 용량의 고압반응기에 정량의 개시제, 용매, 단량체를 주입시킨 후 70°C에서 교반시키면서 중합하였다. 중합된 생성물에 중합금지제인 hydroquinone을 가하고 다시 과량의 methanol을 가해 침전시킨후 감압건조하여 최종중합체를 얻었다.

2.2 중합체의 분석

2.3.1 카르복실기 함량

카르복실기함량은 250 ml의 삼각 flask에 5~6 g의 중합체를 100 ml의 monochlorobenzene에 녹인후 10방울의 bromothymol blue를 지시약으로 하여 0.1 N alcohlic KOH로 적정하여 다음식에 의해 계산하여 얻는다.

$$\mathrm{COOH(wt\%)} = \frac{(V-V_0)aN\times \mathrm{COOH\ weight}}{M\times 1000}\times 100 \qquad (1)$$

M: 시료의 무게(gr), V: 적정에 소모된 KOH의 부피(ml), V_0: blank test에 소모된 KOH의 부피(ml), aN: 적정에 사용된 alcoholic KOH의 규정농도(N).

2.3.2 관능도

관능도는 중합체의 분자당 가지는 관능기수의 척도이며 이는 수평균 분자량($\overline{Mn}$) 및 COOH (wt%)와 관련이 있다.[18,19] 이에 관한 관계식은 다음과 같다.

$$\text{관능도} = \overline{Mn}\times\frac{\mathrm{COOH(wt\%)}}{\mathrm{COOH\ weight}}\times\frac{1}{100} \qquad (2)$$

2.3.3 GPC에 의한 분자량 측정

중합된 중합체의 분자량을 결정하기 위해 GPC를 이용하였다. 100의 분자량을 갖는 μ-styragel을 column에 충진하여 사용하였다. 용매로는 THF를 선택하였으며 유속은 1 ml/min로 조절하면서 측정하였다.

2.3.4 점도 평균 분자량

Carboxyl-terminated polybutadiene의 경우 35°C에서 toluene을 용매로 사용한 경우 고유점도와 점도평균분자량과의 관계가 아래와 같이 보고되었다[10].

$$[\eta]=8.0\times 10^{-4}\overline{Mv}^{0.62} \qquad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 반응시간 및 개시제농도에 따른 중합수율

부타디엔농도를 일정하게 유지하고, 개시제농도 및 반응시간에 따른 중합수율 *Fig.* 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간이

Table 1. Conversion of carboxyl-terminated polybutadine at various initiator concentr concentration.

Butadiene (mole/l)	Initiator concentration (mole %)		Yield(%)
	$[I]$	$[I]^{\frac{1}{2}}$	
14.52	0.19	0.436	10.29
〃	0.29	0.539	12.70
〃	0.38	0.616	14.57
〃	0.58	0.762	16.83

Reaction temperature: 70°C, reaction time: 20 hrs.

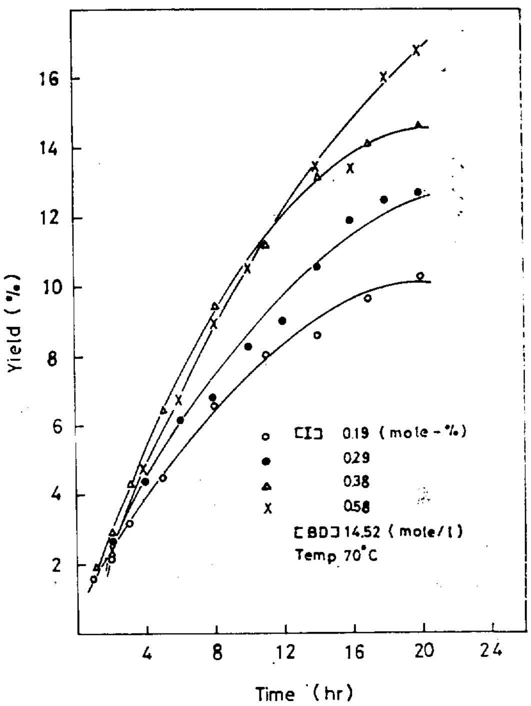

Fig. 1. Obseved values of yield with repeact to initiator concentration.

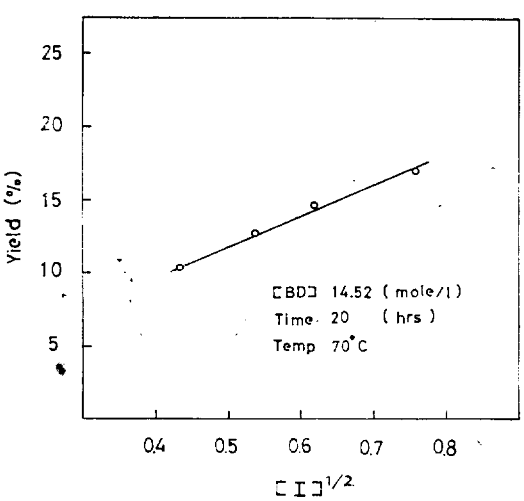

Fig. 2. Effect of initiator concentration on the yield.

길어짐에 따라 중합수율이 증가함을 알 수 있다.

또한 반응시간을 20 hrs 으로 고정하고, 개시제농도에 따른 중합수율의 변화를 *Table* 1과 *Fig.* 2에 나타내었다.

Table 2. Average molecular weight of carboxyl-terminated polybutadiene on various initiator concentration.

Initiator concentration (mole%)		$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
$[I]$	$[I]^{-\frac{1}{2}}$			
0.19	2.294	5,900	13,100	2.22
0.29	1.860	5,300	11,900	2.24
0.38	1.622	4,900	10,500	2.14
0.58	1.313	4,700	9,900	2.10

Butadiene conc.: 14.52(mole/1), reaicton temp.: 70 °C, reaction time: 20 hrs.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 중합수율은 개시제농도의 1/2승에 직선적으로 증가하였는데 이것은 Reed 등의[13] 비교적 높은 개시제농도(0.5～10 mole%)에서 얻어진 결과와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

또한 1,4-dioxane을 용매로 하는 Reed의 실험과 동일한 개시제농도하에서의 중합수율을 비교해 본 결과 본 실험의 중합수율이 Reed 등의 실험보다 낮게 나타났다. 이는 용매가 중합수율에 미치는 영향이 큼을 알려 주며, 단량체의 용매에 대한 용해도, 단량체-용매계가 가지는 연쇄이동 potential에 관계되는 것으로 생각된다.

3.2 개시제농도와 평균 분자량

개시제의 농도에 따른 평균 분자량의 변화를 알아보기 위하여 본 실험에서 얻어진 중합체의 수평균분자량($\overline{Mn}$) 및 중량평균분자량($\overline{Mw}$)을 GPC를 이용해 측정하였다. 측정으로부터 개시제농도와 평균분자량과의 관계를 *Table* 2와 *Fig.* 3에 나타내었다.

그림으로부터 중합체의 평균 분자량이 개시제농도의 −1/2승에 직선적으로 증가함을 알 수 있으며, 이는 라디칼 반응기구에 의한 용액중합의 일반적인 경향과 잘 일치하였다.

또한 분자량분포의 척도인 Heterogeneity Index ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)가 2.10～2.24의 값을 얻었는데, Reed 등의 Heterogeneity Index보다 다소 높은 것으로 나타났다[13]. 이는 Reed 등에 의해 얻어진 중합체보다 분자량 분포곡선이 완만함을 시사해준다.

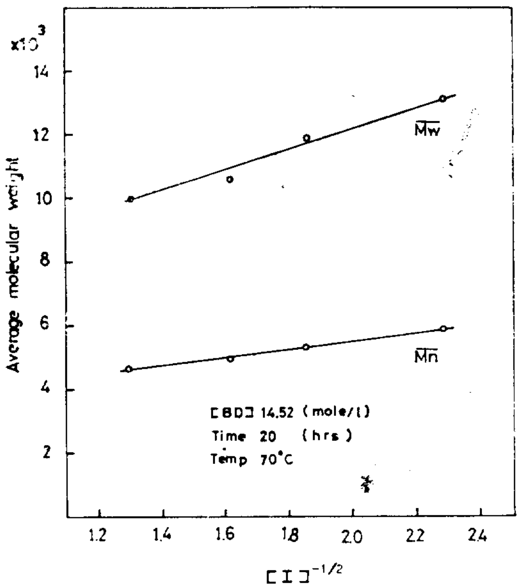

Fig. 3. Effect of initiator concentration on the average molecular weight.

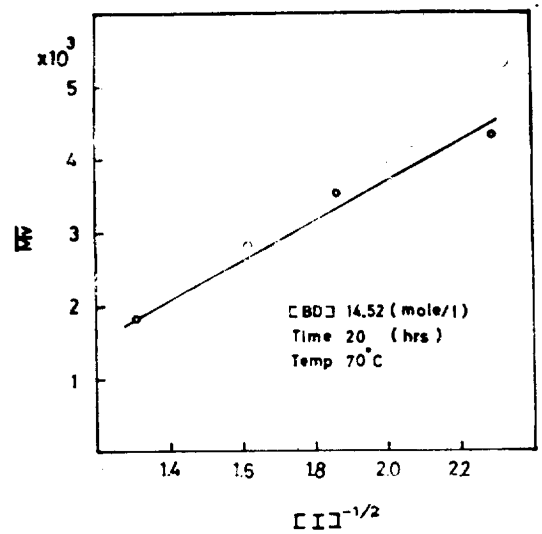

Fig. 4. Effect of initiator concentration on the viscosity average molecular weight.

Table 3. Viscosity average molecular weight of carboxyl-terminated polybutadiene at various initiator concentration.

Initiator concentration (mole%)		Intrinsic Viscosity	$\overline{Mv}$
$[I]$	$[I]^{-\frac{1}{2}}$	$[\eta]$	
0.19	2.294	0.1440	4,340
0.29	1.860	0.1262	3,510
0.38	1.622	0.1110	2,850
0.58	1.313	0.0840	1,820

Btutadine conc.: 14.52(mole/l), reaction emp.: 70 °C, reaction tion: 14 hrs.

3.3 개시제농도와 점도평균 분자량

본 실험에서 얻은 중합체를 35 °C에서 toluene에 용해시킨 후 Ostwald 점도계를 사용하여 고유점도를 얻고 식 (3)으로부터 $\overline{Mv}$를 계산하여 이를 *Table* 3에 나타내었다.

표로부터 점도평균 분자량과 개시제농도와의 관계를 *Fig.* 4에 나타내었는데 그림으로부터 점도평균분자량이 개시제농도의 −1/2승에 직선적으로 비례함을 알 수 있었다.

3.4 반응시간 및 개시제농도에 따른 카르복실기함량

부타디엔 농도 및 반응온도를 고정시키고, 개시제농도를 0.19∼0.58(mole%) 사이에서 변화시키면서 반응시간에 따른 카르복실기 함량의 변화를 *Fig.* 5에 나타내었다. 그림으로부터 반응시간이 길어짐에 따라 카르복실기함량은 서서히 감소함을 알 수 있었다. 또한 개시제농도가 증가하면 일반적으로 카르복실기 함량이 높아짐을 보여준다.

3.5 개시제농도와 카르복실기함량 및 관능도

관능도는 중합체의 가장 중요한 물성중의 하나이며 관능도의 수는 중합체의 연쇄성장 과정중에 일어날 수 있는 coupling 및 가교의 정도를 나타내는 것으로 볼 수 있으며,[14] 이는 중합반응기구 특히 개시단계와 정지에 의존하는 것으로 보고되었다.[13] Mueuker[22]의 column fractionation 법에 의해 관능도의 분포를 구하려고 시도하였으며, 본 실험에서는 말단기 분석에 의해 COOH (wt%)를 계산해 내고 식 (2)에 의해 관능도를 구하여 *Table* 4에 나타내었다.

Table 4로부터 개시제농도와 카르복실기 함량의 관계는 *Fig.* 6에 나타내었는데 이것으로부터 개시제 농도가 증가하면 COOH(wt%)도 증가함

Table 4. COOH(wt%) and functionality of carboxyl-terminated polybutadiene at various initiator concentration.

Initiator concentration (mole%)	COOH(wt%)	Functionality
0.19	1.50	2.03
0.29	1.85	2.17
0.38	1.94	2.12
0.58	2.31	2.41

Butadiene conc.: 14.52(mole/*l*), reaction temp.: 70 °C, reaction time: 20 hrs.

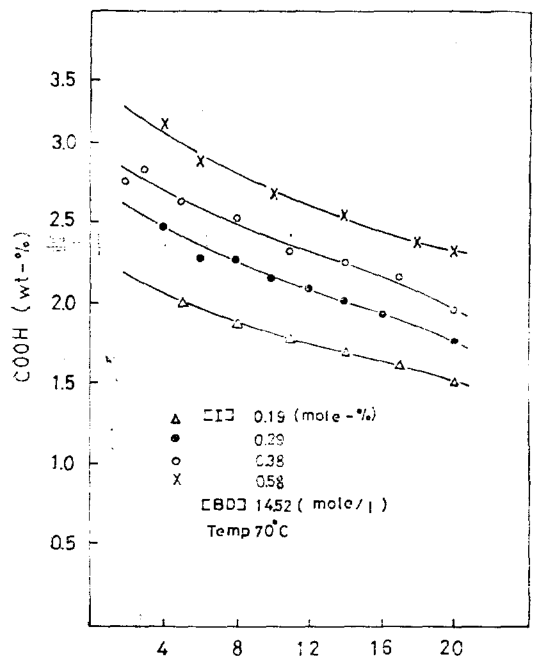

Fig. 5. Observed carboxyl weight percent with respect to polymerization time and initiator concentration.

을 알 수 있다. 한편 표로부터 중합체들의 관능도가 2.0을 넘었는데 이는 라디칼 중합에 의한 중합체의 관능도가 2.0보다 높다는 다른 보고들[10,13,22]과 잘 일치하였으며 양 말단에 적어도 1개의 카르복실기를 함유하고 있으며 또한 연쇄반응도 함께 일어나는 것을 시사해 준다[13].

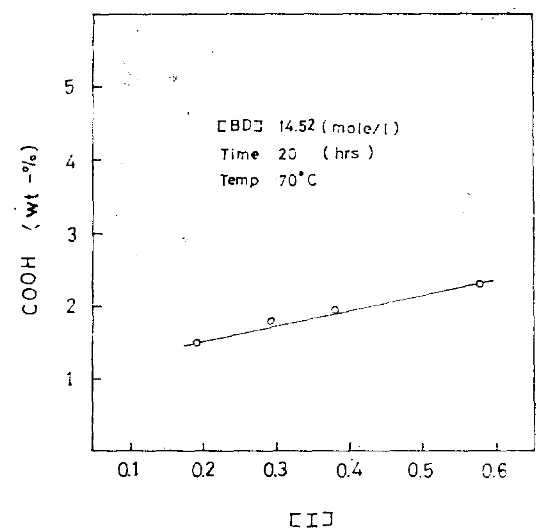

Fig. 6. Effect of initiator concentation on the carboxyl weight percent.

4. 결 론

본 실험에서는 *tert*-butanol을 용매로 하고 ACVA를 개시제로 하여 70 °C에서 부타디엔 농도를 일정하게 유지시키면서 라디칼중합을 실시했다. 얻어진 중합체에 대한 분석 및 고찰을 통해 중합수율이 개시제농도의 1/2제곱에 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 Reed 등의 비교적 높은 개시제농도에서 얻어진 결과와 유사한 영향을 나타내었다.

또한 개시제농도가 증가함에 따라 카르복실기 함량이 직선적으로 증가하고, 관능도가 2.0보다 높게 나타났다. 이는 일반적인 라디칼 반응기구에 의한 용액중합의 경향과 잘 일치하였다.

인 용 문 헌

1. S. F. Reed, Jr, *J. Polym. Sci*, A-1, **10**, 1187 (1972).
2. R. S. Silas, *et al*., *Anal. Chem*, **31**, 529 (1959).
3. D. H. Richards, *J. polym. Sci*, part B, **6**, 417 (1968).
4. C. A. Uraneck, H. L. Hsieh and O. G. Buck, *J. polym. Sci*, **46**, 535 (1960).
5. Katasumi, *et al*., *J. Polyn. Sci*. Part A, **2**, 2571 (1964).

6. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
7. N. D. Scott, *et al.*, *J. Am. Chem. Scs*, **58**, 2442 (1936).
8. K. Ziegler, *et al.*, *Ann. Chem*, **511**, 64 (1934).
9. A. Abkin and S. Medvedev, *Trans. Faraday. Soc*, **32**, 286 (1936).
10. Minnesota Mining and Manufacturing Co., "Carboxyl Terminated polyhydro carbons". Summary Report for the period of July 1, 1964-June 30, 1966.
11. C. H. Bamford, *et al.*, *Trans. Faraday. Soc*, **56**, 932 (1960).
12. W. H. Stubbs, *et al.*, *J. polym. Sci*, A-1, **4**, 1898 (1966).
13. S. F. Reed, Jr, *J. polym. Sci.* A-1, **9**, 2147 (1971).
14. S. F. Reed, Jr, *J. polym. Sci*, A-1, 9, 2029 (1971).
15. W. D. Stephens, C. R. McIntosh and C. O. Tayler, *J. polym. Scl*, A-1, **6**, 1037 (1968).
16. Morris. Berenbaum, *et al.*, *U.S.* Pat., 3, 235, 589 (1966).
17. A. R. Siebert, *et al.*, *U.S. Pat.*, 3, 285, 949 (1966).
18. J. N. Anderson, *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci*, **19**, 2255 (1975).
19. R. D. Law, *J. polym. Sci*, A-1, **9**, (1971).
20. Jackcazes, *Journal of Chemical Education*, **43**, A625 (1966).
21. H. E. Adams, *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci*, **17**, 269 (1973).
22. R. A. H. Strecker, D. M. French, *J. Appl. Polym. Sci*, **12**, 1697 (1968).
23. A. H. Muenker and B. E. Hudson. Jr., *Makromol. Sci*, **A3**, 1465 (1969).