

2-Pyrrolidone과 Isocyanate Terminated Polybutadiene의 음이온 Block 공중합

鄭 渤 · 權奇星 · 崔三權* · 柳文三**

충 남 대 학 교 화학과
*한국과학기술원 화학과
**대전 기계창
(1982년 5월 26일 접수)

Anionic Block Copolymerization of 2-Pyrrolidone and Isocyanate Terminated Polybutadiene

Bal Jung, Ki Sung Kwon and Sam Kwon Choi*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, Korea

**Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul, Korea*

***Daejeon Machine Depot, Daejeon, Korea*

(Received May 26, 1982)

요약 : ITPB(Isocyanate Terminated Polybutadiene)를 macroinitiator로 하여 KOH 촉매 하에 2-pyrrolidone을 음이온 중합시킴으로써 nylon 4-polybutadiene block 공중합체를 합성하였고, 이들 공중합체를 적외선 스펙트럼으로 확인하였으며 열시차 분석법에 의해 열 거동도 조사하였다. ITPB/KOH 촉매작용에 있어서 KOH의 농도, ITPB/KOH 몰 비율 및 온도가 중합에 미치는 영향을 조사하였다. ITPB/KOH 몰 비율이 0.25일 때 중합속도가 가장 빨랐으며, 가장 높은 중합수율을 얻을 수 있었고, 중합온도는 30°C일 경우가 50°C인 경우에 비해 높은 중합수율을 얻을 수 있었고, KOH의 농도는 4몰 퍼센트일 때 가장 높은 중합수율을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : Nylon 4-polybutadiene block copolymers were synthesized by anionic polymerization of 2-pyrrolidone using ITPB(Isocyanate Terminated Polybutadiene) as a macroinitiator and KOH as a catalyst. These copolymers were characterized by infrared spectra. Also, thermal behaviors of these polymers were investigated by differential scanning calorimetry. The effects of KOH concentration, ITPB/KOH mole ratio and temperature on polymerization were investigated. It was observed highest that the rate of polymerization and maximum conversion were obtained when ITPB/KOH mole ratio was about 0.25. It was also found that the conversions at 30°C were higher than those at 50°C and the maximum conversion was obtained when the concentration of KOH was 4 mole percent.

1. 서 론

Polyamide와 vinyl 중합체와의 block이나 graft 공중합체를 얻는 연구는 1959년 O. Wichterle¹가 vinyl중합체 backbone에 graft된 nylon 6을 얻기 위하여 N-methacryl caprolactam을 합성한 것을 효시로 하여 vinyl polymer backbone에 polyamide를 graft시키는 연구가 수행되어 왔으며²⁻⁷, 1972년 Y. Yamashita⁸를 시작으로 하여 말단에 작용기를 갖는 프리폴리머(functional group terminated prepolymer)를 개시제로 하여 nylon과 vinyl 중합체와의 block 공중합체에 대한 연구가 계속 이루어져 왔다^{9,10,11}. 그러나 이러한 vinyl 중합체와 nylon의 graft 혹은 block 공중합체에 대한 연구는 주로 polycaprolactam인 nylon 6에 관한 것이었다.

본 연구에서는 지금까지 2-pyrrolidone의 음이온 중합에서 개시제로 사용된 바 없는 ITPB(isocyanate terminated polybutadiene)를 macroinitiator로 사용하여 nylon 4와 polybutadiene의 block 공중합체를 합성하고 확인하였다. 2-pyrrolidone의 음이온 중합시 사용된 촉매는 수산화칼륨이었고, 그때 가하는 수산화칼륨의 양, ITPB와 KOH의 몰비율 및 온도의 변화에 따른 중합 전환율과 점도의 변화를 조사 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

단량체 : 2-pyrrolidone(일본와코순약, 시약특급, 녹는점 25°C)을 2 무게 퍼센트의 KOH와 P₂O₅로 처리한 후 감압증류하여 사용하였다.

촉매 및 개시제 : 촉매인 potassium pyrrolidonate를 합성하기 위한 시약으로 KOH(일본와코순약, 시약특급, 함량 85.5%)를 사용하였으며 개시제인 ITPB를 합성하기 위하여 HTPB(R-45M; ARCO Chemical Co., $\bar{M}_n=2,800$, hydroxyl index=0.737meq/gr)와 TDI(Aldrich 시약일급)을 사용하였다.

용 매 : 개시제인 ITPB 합성을 위한 용매로서 벤젠(일본와코순약, 시약일급)을 사용하였으며,

추출용 용매로서 formic acid(일본와코순약, 시약특급, 함량 85%), hexane(일본와코순약, 시약일급) 및 TFE(Trifluoroethanol, Aldrich 시약일급)와 점도측정을 위하여 m-cresol(일본와코순약, 시약특급)을 사용하였다.

2-2. 실험

2-2-1. Isocyanate Terminated Polybutadiene의 합성

본 실험에서 사용된 ITPB는 HTPB(hydroxyl terminated polybutadiene)와 TDI(toluene diisocyanate)를 반응시켜 합성하였다.

250ml 3-neck flask에 온도계, 젓개, 적하깔대기, 냉각기를 장치하고 일정량의 HTPB(20gr)를 벤젠 20ml에 녹여서 가한 다음, 젓개로 저어 주면서 20ml의 벤젠에 녹인 TDI(2.45gr)를 10분에 걸쳐서 서서히 가하였다. 다 가해진 후 환류시키면서 12시간 동안 반응시킨 다음 감압하여서 벤젠을 완전히 제거하여 ITPB를 합성하였다. 합성된 ITPB의 isocyanate 기의 index는 isocyanate를 과량의 di-n-butylamine으로 반응시켜 요소를 만들고 남은 di-n-butylamine을 염산으로 포화시켜 과량의 염산을 수산화칼륨 용액으로 적정하여 구하였다¹².

2-2-2. 중 합

2-pyrrolidone을 가한 다음, 이에 대해 여러가지 농도로 KOH를 가한후 2~3mmHg 감압하여서 90°C로 2시간 정도 온도를 유지하여 생성되는 물을 제거하여 2-pyrrolidone의 칼륨염 용액을 먼저 만든다. 합성된 ITPB에 소요되는 2-pyrrolidone의 반을 가해서 질소가스를 통과시키면서 젓개로 2-pyrrolidone과 ITPB가 균일하게 혼합되도록 저어준 후 제조된 일정량의 2-pyrrolidone의 칼륨염 용액을 가하고 1분 가량 격렬하게 저어서 균일하게 혼합시킨 후 질소가스로 충전된 반응관에 옮겨서 고무마개로 막은후 30°C 및 50°C의 항온조에서 시간을 달리하여 중합시켰다.

2-2-3. 중합전환율 및 점도측정

2-pyrrolidone의 중합전환율 : 2~3gr의 중합제

2-Pyrrolidone과 Isocyanate Terminated Polybutadiene의 용이온 Block 공중합

를 50cc의 formic acid에 녹여서 과량의 아세톤에 부어 넣어서 아세톤에 용해되는 미반응의 단량체와 가용성 oligomer를 추출하여 여과한 후 진공건조기에서 완전히 건조시켜 중합체의 무게를 측정하였다. 중합전환율의 계산은 다음 식으로 행하였다.

$$\text{중합전환율} = \frac{\text{아세톤에 불용인 중합체의 무게} - \text{crude 중합체의 무게} - \text{제-ITPB의 무게}}{\text{ITPB의 무게}} \times 100(\%) \dots (1)$$

미반응 ITPB의 양 : 미반응된 ITPB를 추출하기 위하여 아세톤에 불용인 중합체를 soxhlet 장치에서 24시간 동안 hexane에 용해되는 미반응 ITPB를 추출해 낸 후 진공건조기에서 완전히 건조하여서 미반응한 ITPB의 퍼센트를 측정하였다.

$$\text{미반응한 ITPB의 퍼센트} = \frac{\text{hexane으로 추출된 무게}}{\text{ITPB의 무게}} \times 100(\%) \dots (2)$$

Block Copolymer의 분리 : hexane으로 미반응의 ITPB를 추출해 낸 중합체를 TFE에 용해시키면 nylon 4 homopolymer는 용해되고 TFE에 용해되지 않는 block copolymer는 TFE에 분산되어 있다. 이 용액을 원심분리기로 분리하여 진공 oven에서 건조시켜 순수한 polybutadiene과 nylon 4의 block 공중합체를 얻었다.

점도의 측정 : m-cresol 10ml에 중합체 0.05gr을 녹인 후 25°C의 항온조에서 Cannon-Fenske 점도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 개시제의 합성

본 실험에서 사용된 macroinitiator인 ITPB는 HTPB와 TDI를 반응시켜 합성하였는데 IR 및 NMR분석결과 HTPB와 TDI와의 반응은 벤젠용매하에서 12시간 정도 환류시키면서 반응시켜야만 미반응의 TDI가 섞이지 않는 ITPB를 얻을 수 있었다. HTPB의 IR스펙트럼을 Fig. 1에, HTPB

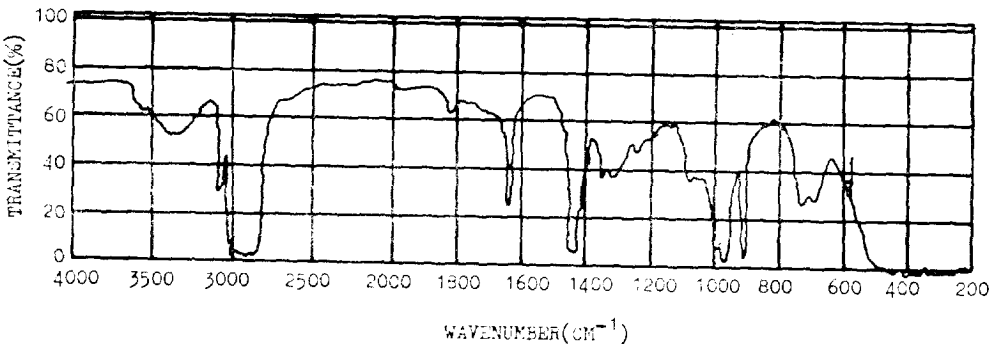


Figure 1. Infrared spectrum of hydroxyl terminated polybutadiene

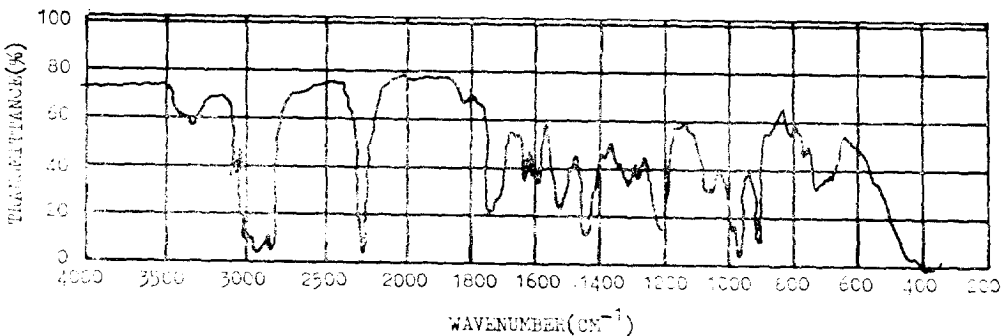


Figure 2. Infrared spectrum of isocyanate terminated polybutadiene

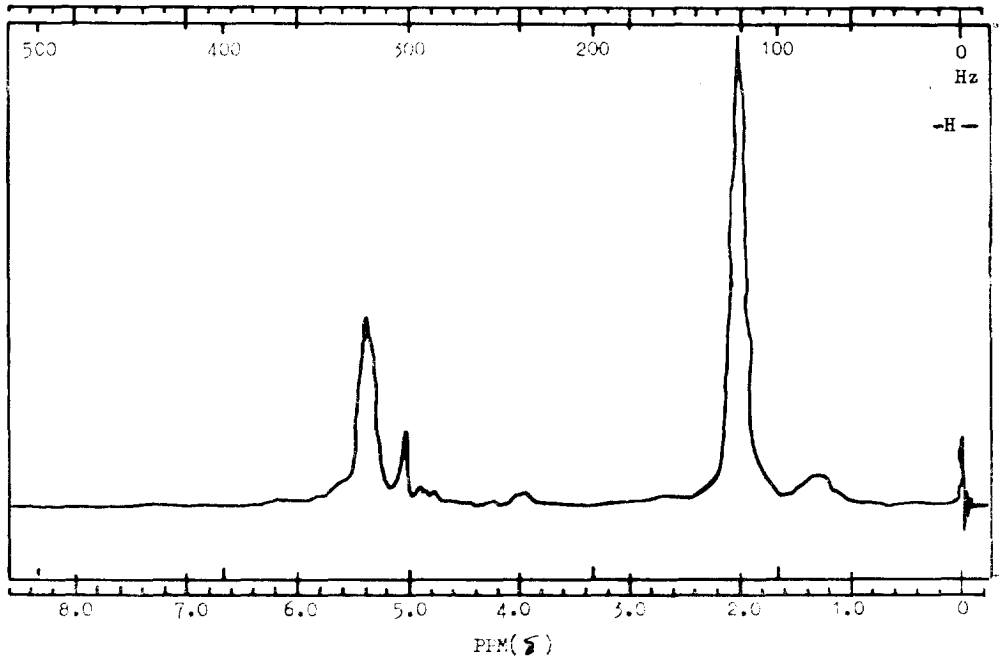


Figure 3. NMR spectrum of hydroxyl terminated polybutadiene

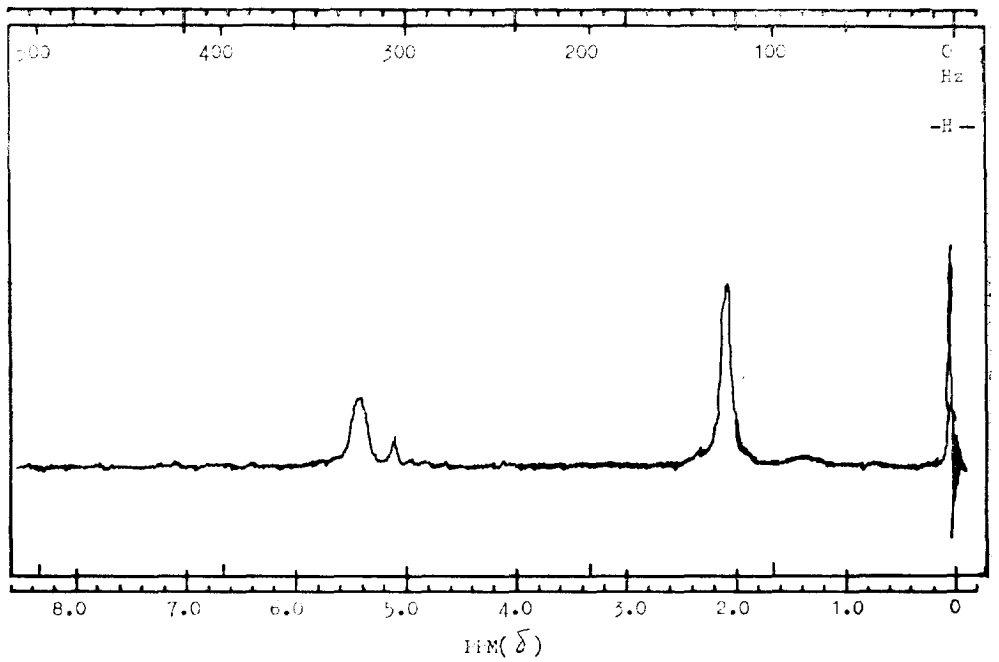
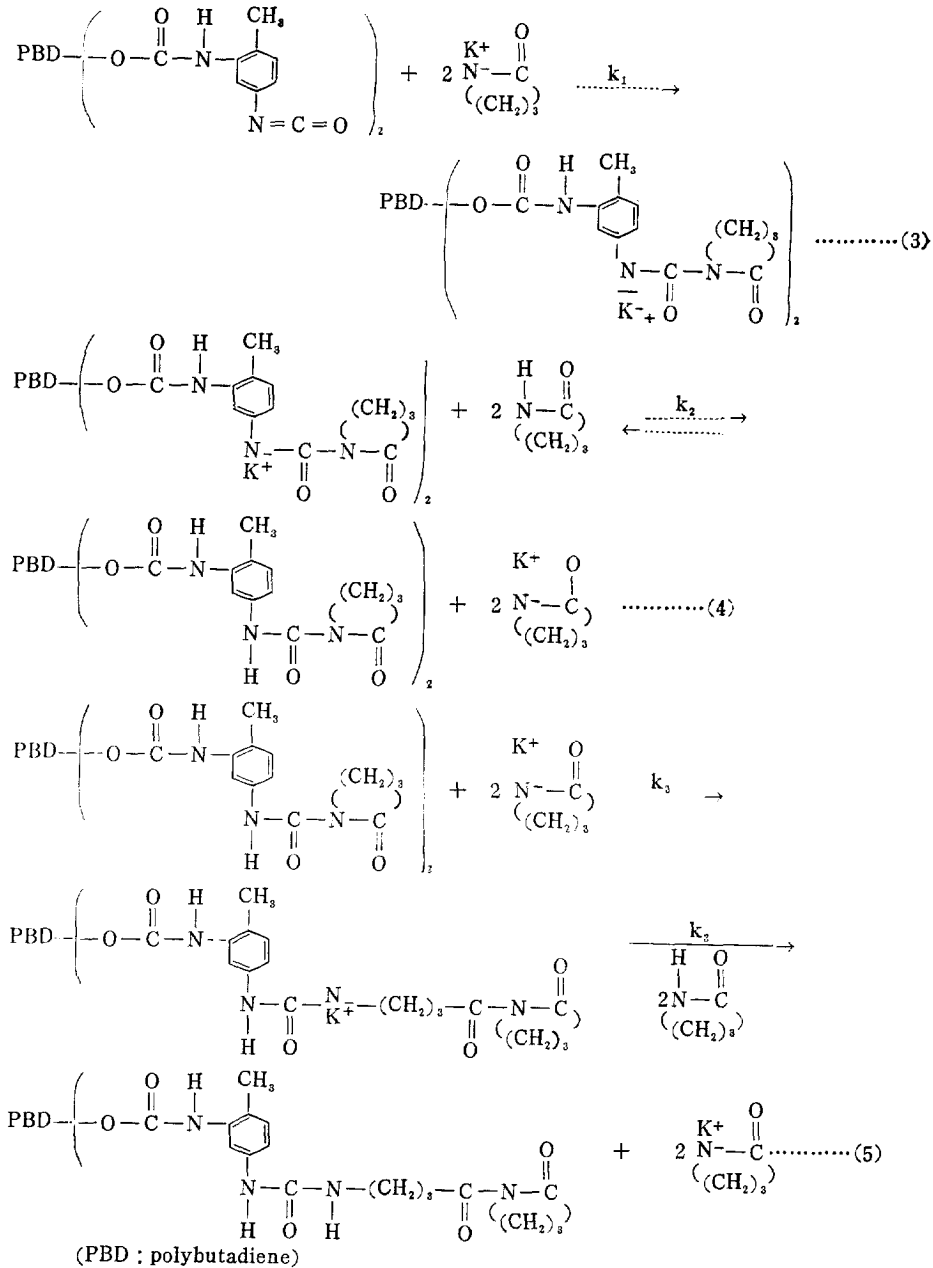


Figure 4. NMR spectrum of isocyanate terminated polybutadiene

2-Pyrrolidone과 Isocyanate Terminated Polybutadiene의 음이온 Block 공중합



Scheme 1. Reaction mechanism of 2-pyrrolidone by ITPB/KOH catalysis

를 TDI와 12시간 반응시킨 후 생성된 ITPB의 R스펙트럼을 Fig. 2에 수록하였다. HTPB와 TDI가 반응하여 ITPB로 변환됨에 따라 Fig. 2에서 보는 바와같이 HTPB의 O-H stretching band (3600-3200cm⁻¹)가 없어지고 그 대신 N-H(3340 cm⁻¹), C=O(1740cm⁻¹) 및 -N=C=O(2270cm⁻¹)

stretching band를 발견할 수 있어 ITPB의 생성을 확인할 수 있었다.

HTPB 및 합성한 ITPB의 NMR 스펙트럼을 Fig. 3과 Fig. 4에 수록하였다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 5.4ppm의 vinyl proton peak, 5.0ppm의 terminal vinyl proton peak, 2.0ppm의 -CH₂

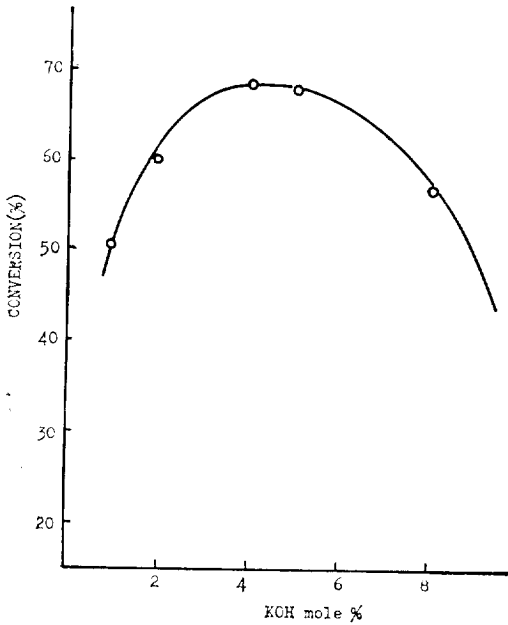


Figure 5. Effect of KOH concentration on conversion
 polymerization time ; 3days
 temperature ; 30°C
 ITPB/KOH mole ratio ; 0.250

peak를 발견할 수 있었으며, Fig. 3에서는 4.0 ppm에서 hydroxyl기의 proton peak를 발견할 수 있으나, Fig. 4의 ITPB의 NMR스펙트럼에서는

4.0ppm에서 hydroxyl기의 proton peak를 발견할 수 없었다.

HTPB의 hydroxyl기가 TDI의 isocyanate기와 반응하여 carbamate로 변환되었음을 확인할 수 있었다.

3-2. 중합 반응 기구

Potassium pyrrolidionate용액에 ITPB를 가하면 N-acyl lactam의 작용기를 가지므로 중합반응 기구는 scheme 1과 같이 추정할 수 있다.

이상의 반응에서 보면 ITPB 1 분자가 도입되어 pyrrolidionate음이온 2분자가 소모됨을 알 수 있다. pyrrolidionate음이온이 전과중인 중합체 사슬에 첨가되기 때문에 pyrrolidionate가 중합체내에 반드시 존재해야 하는데, ITPB/KOH 물 비율을 0.5보다 크게 하면 중합체내의 pyrrolidionate음이온이 모두 소모되므로 중합반응이 일어나지 않았다. 중합의 성장반응은 개시반응이 일어나는 음이온의 양말단에 존재하는 고리의 카르보닐탄소에 대한 pyrrolidionate 음이온의 친핵성 반응에 의해 일어난다. 이와같이 식(5)의 반응이 반복되어 성장이 이루어진다.

이 성장반응은 양말단에서 일어나게 되므로 중합성장속도가 매우 빨랐다.

이상의 친핵성 공격과 양성자 교환반응이 되풀이 되어서 반응이 진행되며, 종말반응은 물이

Table I. Effect of KOH concentration on anionic polymerization of 2-pyrrolidone by ITPB/KOH catalysis
 (ITPB/KOH mole ratio ; 0.25, polymerization temperature ; 30°C, polymerization time ; 3days)

KOH concentration (mole %)	conversion of 2-pyrrolidone ^a (%)	block copolymer		hexane soluble ^c fraction (%)	TFE soluble ^d fraction (%)
		η_{inh}	2-pyrrolidone ^b weight %		
1	50.57	1.22	85.52	7.54	3.54
2	60.03	1.10	77.99	9.37	4.05
4	68.48	0.76	66.50	10.58	4.23
5	68.00	0.57	61.30	8.56	4.28
8	57.11	0.18	45.92	10.32	4.25

a. from equation(1)

b. weight of 2-pyrrolidone in block copolymer/weight of block copolymer×100 (from conversion)

c. unreacted ITPB/added ITPB×100[equation(2)]

d. nylon 4 homopolymer

e. in m-cresol at 25°C ($\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$)

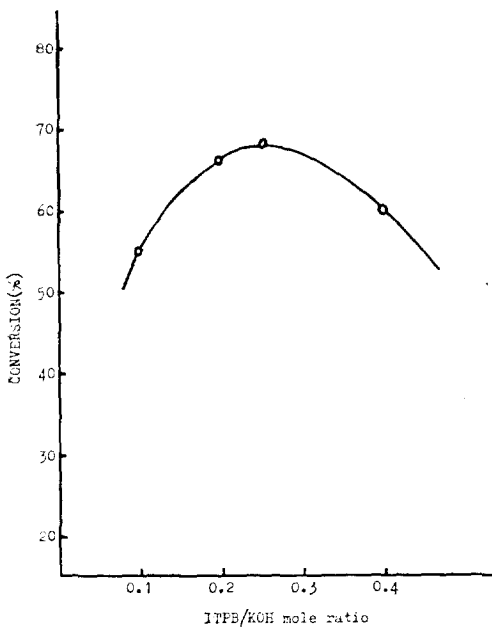


Figure 6. Effect of ITPB/KOH mole ratio on conversion
 polymerization time ; 3days
 temperature ; 30°C
 KOH ; 4 mole %

나 알코올 같은 양성자 용매를 가함으로써 일어난다.

3-3. 중합에 영향을 미치는 인자

3-3-1. KOH의 농도

ITPB/KOH 몰 비율을 0.25로 고정시키고 KOH의 몰 퍼센트를 변화시켜 가면서 중합한 결과 중합전환율은 KOH의 농도가 4몰 퍼센트까지는 증가하다가 KOH의 농도가 그 이상일 때는 감소하는 현상을 나타내었다(Table 1, Fig.5).

KOH의 농도가 증가하면 촉매, 즉 활성화된 단량체의 농도도 증가한다. 따라서 propagating species와의 충돌 회수가 증가하여 중합수율이 증가한다. 그러나 단량체의 농도가 희박하여진 중합말기에는 중합체의 열린 사슬내의 음이온과 pyrrolidone간의 양성자 교환반응이 일어나기 어려워므로 열린 사슬내의 음이온이 다른 열린 사슬내의 카르보닐기 탄소를 공격하여 해중합이

일어나기도 한다.

점도는 KOH의 농도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 그리고 hexane으로 추출해 낸 미반응의 ITPB는 KOH의 농도에 관계없이 7~10% 정도였으며, TFE로 추출해 낸 nylon 4 homopolymer는 KOH의 농도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 현상을 보였으며 대략 3~5%였다. TFE에 용해되는 nylon 4 homopolymer는 polybutadiene chain에 block되어 있는 polypyrrolidone부분의 해중합의 영향일 것으로 생각된다.

ITPB를 macroinitiator로 한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서도 중합 반응 기구와 개시제의 본질적인 반응성이 TDI(Toluene Diisocyanate)를 개시제로 한 경우와 비슷하였고 TDI/KOH 촉매작용에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합¹³에서와 유사한 결과가 나타났음을 알 수 있었다.

3-3-2. ITPB/KOH 몰 비율

KOH의 농도를 4몰 퍼센트로 고정시키고 ITPB/KOH의 몰 비율을 변화시켜 가면서 중합한 결과를 Fig. 6에 표시하였다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이, ITPB/KOH의 몰 비율이 증가함에 따라 ITPB/KOH의 몰 비율이 0.25까지는 중합전환율이 증가하였으나 그 이상에서는 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 또 ITPB/KOH의 몰 비율이 0.20에서 0.25 및 0.40으로 증가함에 따라 고유점도는 점차 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다(Table II). 이러한 현상은 TDI를 개시제로 한 경우와 유사하였다¹³. 미반응 ITPB와 nylon 4 homopolymer의 양은 ITPB/KOH 몰 비율에 관계없이 미반응 ITPB가 8~11%, nylon 4 homopolymer가 4~6% 정도가 됨을 알 수 있었다.

3-3-3. 반응 온도

KOH의 농도를 4몰 퍼센트, ITPB/KOH(Table II) 몰 비율을 0.25로 고정시키고 반응온도를 30°C와 50°C로 하였을 때의 중합시간에 따른 중합전환율의 변화를 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 7를 살펴보면 30°C일 때가 50°C일 때보

Table II. Effect of ITPB/KOH mole ratio on anionic polymerization of 2-pyrrolidone by ITPB/KOH catalysis
(concentration of KOH : 4 mole %, polymerization temperature : 30°C, polymerization time : 3days)

ITPB/KOH mole ratio	conversion of 2-pyrrolidone ^a (%)	block copolymer		hexane soluble ^c fraction (%)	TFE soluble ^d fraction (%)
		η_{inh}	2-pyrrolidone ^b weight %		
0.10	55.12	1.17	80.52	8.75	4.57
0.20	66.32	1.05	71.57	9.96	4.21
0.25	68.48	0.76	66.50	10.58	4.23
0.40	59.92	0.34	52.79	9.72	5.74

a. from equation(1)

b. weight of 2-pyrrolidone in block copolymer/weight of block copolymer×100

c. unreacted ITPB/added ITPB×100 [equation(2)]

d. nylon 4 homopolymer

e. in m-cresol at 25°C ($\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$)

다 반응속도도 빠르며 중합전환율도 큼을 관찰할 수 있었는데 이와같은 현상은 50°C일 때가 해중합등 부반응이 더 많이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

TDI를 개시제로 한 경우¹³와 비교해 보면 ITPB

를 개시제로 한 경우가 반응속도도 느리고 중합전환율도 낮음을 관찰할 수 있었는데, 이와같은 현상은 같은 농도일 때에 ITPB의 경우는 반응 초기부터 반응제의 점도가 TDI의 경우에 비해서 상당히 크기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

3-4. 적외선 스펙트럼 및 DSC 곡선

ITPB/KOH 촉매작용에 의한 nylon 4-polybutadiene block copolymer의 적외선 스펙트럼을 Fig. 8에 수록하였다.

Fig. 8에서 nylon 4의 중요한 band는 3280cm⁻¹의 N-H stretching, 1635cm⁻¹의 C=O stretching 및 1535cm⁻¹의 amide II band이며 polypyrrolidone의 특성 band는 945cm⁻¹의 ring deformation band로서, 이것은 polypyrrolidone의 말단에 있는 5-membered ring에 의해서 생기는 band이다. 또한 990cm⁻¹와 910cm⁻¹(δ -CH=CH₂), 965cm⁻¹(δ -CH=CH-) band들은 polybutadiene부분의 불포화 결합으로 인해서 나타나는 band들로서 ITPB를 개시제로 한 중합체가 nylon 4와 polybutadiene을 동시에 포함하는 block 공중합체임을 알 수 있었다.

TDI/KOH 촉매작용¹³에 의한 nylon 4 homopolymer의 DSC 곡선과 ITPB/KOH 촉매작용에 의한 nylon 4와 polybutadiene의 block 공중합체

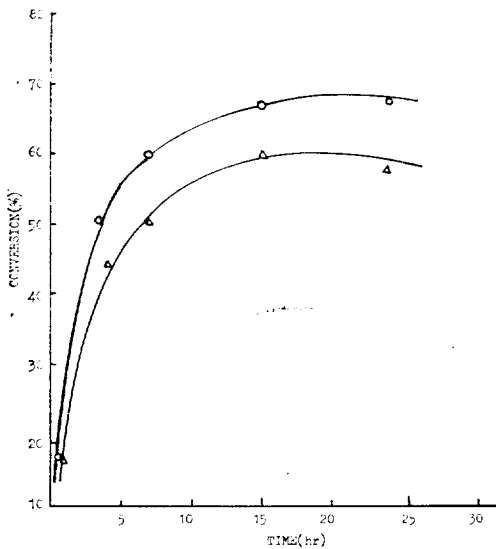


Figure 7. Effect of polymerization time on conversion

KOH ; 4 mole %
ITPB/KOHmole ratio ; 0.250
temperature ; ○30°C
 ; △50°C

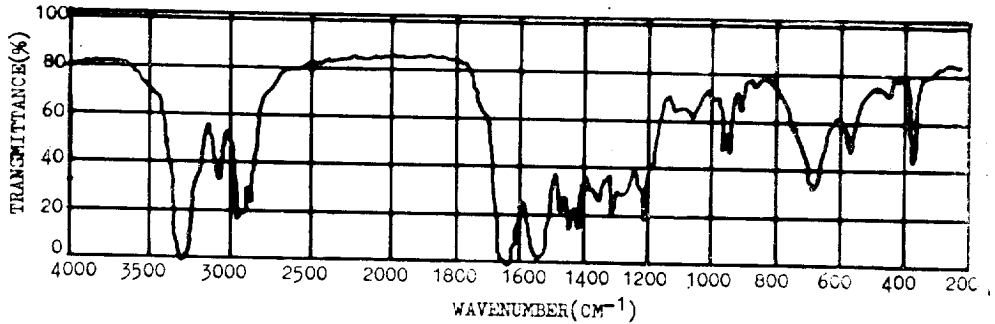


Figure 8. Infrared spectrum of polybutadiene-nylon 4 block copolymer(ITPB/KOH catalysis)

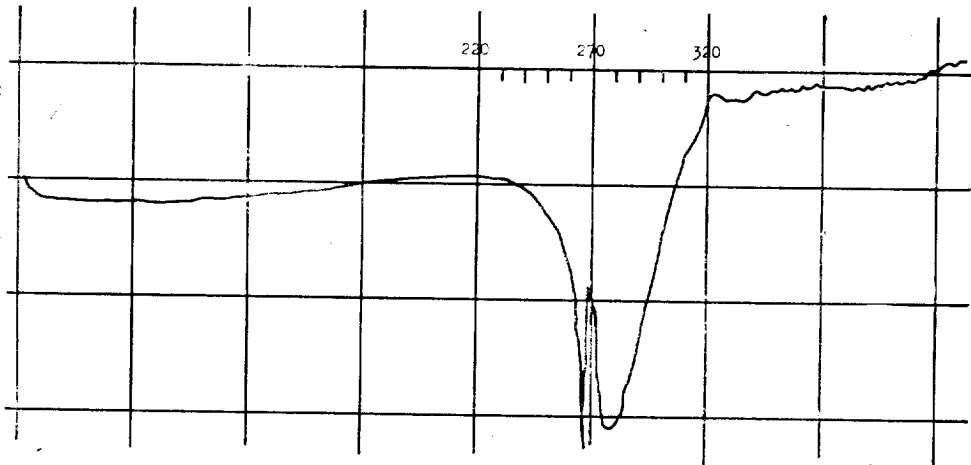


Figure 9. DSC curve of nylon 4 homopolymer(TDI/KOH catalysis)

의 DSC곡선을 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 수록하였다. Fig. 9의 TDI를 개시제로 한 nylon 4 homopolymer의 DSC 곡선을 살펴보면 녹는점이 260°C였고 Fig. 10의 ITPB를 개시제로 한 nylon 4와 polybutadiene의 block 공중합체의 경우는 녹는점이 250°C로서 nylon 4 homopolymer의 녹는점에 비해서 10°C가 낮아졌고 분해온도가 고온 쪽으로 이동하는 현상이 나타났는데, 이와같은 현상은 결정성이 높은 nylon 4 사이에 비결정질(amorphous substance)의 polybutadiene이 들어가게 되어 결정성이 떨어지기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

4. 결 론

ITPB를 macroinitiator로 사용하여 KOH 촉매 하에 2-pyrrolidone을 음이온 중합시킴으로써 nylon 4-polybutadiene block 공중합체를 합성하였고 확인하였다.

ITPB/KOH몰 비율 0.25, KOH의 농도는 4몰 퍼센트일 때 중합전환율이 높았으며 이때 얻어진 공중합체의 고유점도도 높았다. 중합온도는 30°C일 경우가 50°C인 경우에 비해 중합속도도 빨랐으며 고유점도도 높았다.

ITPB를 macroinitiator로 한 경우는 TDI를 개시제로 사용한 경우보다 반응속도도 느렸으며 중합전환율도 낮음을 알았으며, nylon 4 homopol-

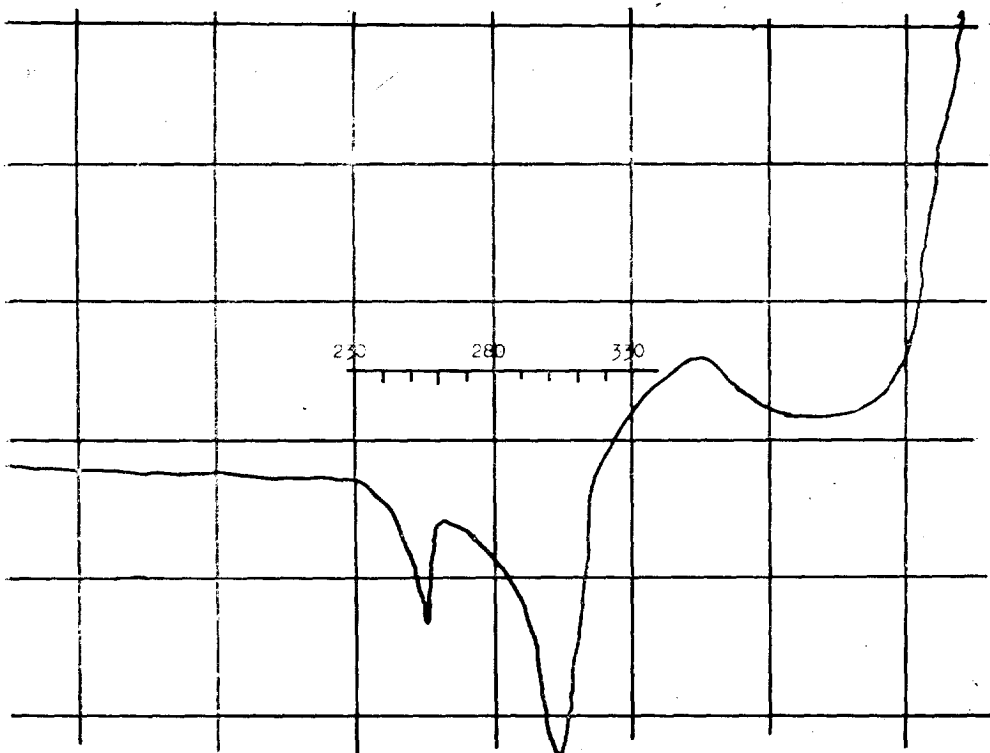


Figure 10. DSC curve of polybutadiene-nylon 4 block copolymer (ITPB/KOH catalysis)

polymer의 녹는점이 260°C인데 비해서 합성된 nylon 4-polybutadiene block 공중합체의 녹는점을 250°C였고 분해온도는 오히려 높은 쪽으로 이동하였다.

References

1. O. Wichterle and V. Gregor, *J. Polym. Sci.*, **34**, 309 (1959).
2. Y. Kitadori, P. Rempp and E. Franta, *Makromol. Chem.*, **179**, 941 (1978).
3. P.J. Flory and J.R. Schaefgen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
4. P.J. Flory, *U.S. Pat.*, **2,524,045** (1950).
5. M. Matzner, D.L. Schober and J.E. McGrath, *Europ-Polym. J.*, **9**, 469 (1973).
6. C.B. Chapman and L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **34**, 319 (1959).
7. W. B. Block, *U.S. Pat.*, **3,174,955** (1965).
8. Y. Yamashita, H. Matsui and K. Ito, *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 3, 577 (1972).
9. W.L. Hergenrother and R.J. Ambrose, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2, 163 (1974).
10. W.T. Allen and D.E. Eaves, *Angew. Makromol. Chem.*, **58**, 321 (1977).
11. D. Petit, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2, 903 (1979).
12. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 3rd. Ed. p.12-14, 559-562, John Wiley and Sons. Inc., N.Y., 1963.
13. B. Jung, K.S. Kwon and S.K. Choi, Submitted to *J. Korean Chem. Soc.* (1982).