

1,2-Polybutadiene/3,4-Polyisoprene 블렌드의 전이금속 촉매 화학반응에 의한 상용화

이 준 열*† · Pronab Das · Laurence A. Belfiore

*경희대학교 섬유공학과, 콜로라도주립대학교 화학공학과
(1997년 3월 7일 접수)

Compatibilization of 1,2-Polybutadiene/3,4-Polyisoprene Blends via Transition-Metal Catalyzed Chemical Reaction

Joon Youl Lee*†, Pronab Das, and Laurence A. Belfiore

**Department of Textile Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Kyungkido 449-701, Korea
Department of Chemical and Bioresource Engineering, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA
(Received March 7, 1997)*

요약: 본 연구는 1,2-polybutadiene(1,2-PBu) 및 3,4-polyisoprene(3,4-PI)과 전이금속염, bis(acetonitrile)dichloropalladium (II) ($PdCl_2$) 혼합물의 열적, 기계적 성질에 관한 연구이다. 1,2-PBu 및 3,4-PI를 $PdCl_2$ 와 함께 THF 용액에서 혼합하면 이들 고분자의 측쇄에 있는 이중결합이 팔라디움에 약하게 배위결합되어 있는 아세토니트릴 리간드를 치환하여 배위 가교 복합체를 형성하게 된다. 이들 고체상의 배위복합체 필름을 시차열분석하여 팔라디움 촉매에 의한 흡열반응을 확인하였다. 1,2-PBu/ $PdCl_2$ 복합체 필름의 FT-IR 스펙트럼을 200 °C 까지 온도 변화하면서 측정하여 화학 가교반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 1,2-PBu/3,4-PI/ $PdCl_2$ 3성분계 블렌드에서는 팔라디움이 분자간 배위 가교결합 및 열처리에 의한 분자간 화학 가교반응을 유도하여 상용화 작용이 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: This study focuses on the thermal and mechanical properties of 1,2-polybutadiene (1,2-PBu) and 3,4-polyisoprene (3,4-PI) with a transition metal salt, bis(acetonitrile)dichloropalladium (II) ($PdCl_2$). Upon mixing in tetrahydrofuran (THF), effective coordination crosslinks are formed because the acetonitrile ligands of the palladium salt are displaced by olefinic pendant groups of the polymers. The palladium-catalyzed exothermic chemical reaction in solid films was characterized via differential calorimetric and differential thermal analysis. High-temperature infrared experiments up to 200 °C identify irreversible chemical crosslinking reaction that occurs in complexes of 1,2-PBu and palladium chloride. If the d^8 square-planar palladium salt coordinates to olefinic side groups in both 1,2-PBu and 3,4-PI, then transition-metal catalyzed dimerization reaction should induce compatibility. Transition-metal coordination and thermally induced palladium catalyzed dimerization reactions in 1,2-PBu/3,4-PI/ $PdCl_2$ ternary blend system provide a new route to compatibilize industrially important diene-based polymers.

Keywords: 1,2-PBu, 3,4-PI, $PdCl_2$, coordination crosslinks, transition-metal catalyzed dimerization reaction, compatibility.

서 론

불포화기를 함유하는 지방족 탄화수소계 고분자 (이하 디엔 고분자라함)들의 2성분계 블렌드는 대부분 비상용성인 것으로 알려져 있다.¹⁻³ 이들 디엔 고분자 중에서 가장 많이 연구되어진 디엔 고분자로는 polybutadiene을 들 수 있는데 polybutadiene은 중합방법에 따라 고분자 구조 내의 이중결합의 위치를 달리하는 세 종류의 배위 이성질체를 합성할 수 있다. 즉 cis-1,4, trans-1,4 및 1,2-vinyl 위치에 이중결합을 갖는 배위 이성질체가 가능하며, 중합방법에 따라 세 종류의 이성질체가 혼재되어 있는 polybutadiene의 합성도 가능하다.

Polybutadiene을 성분고분자로 하는 탄화수소계 고분자 블렌드는 polybutadiene의 이러한 미세구조의 변화에 따라서 상 거동을 달리하는 것으로 알려져 있다. Syndiotactic 1,2-polybutadiene은 trans-polyisoprene과 비상용성이며,⁴ 반면에 atactic 1,2-polybutadiene은 cis-polyisoprene과 상용성인 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁸ Polybutadiene의 1,2-vinyl 단위의 조성에 따라서 상거동이 달라질 수 있는데, 32% 이상의 1,2-vinyl 단위를 갖는 polybutadiene은 cis-polyisoprene과 상용성이며,⁹ 63%의 1,2-vinyl 단위를 함유하는 polybutadiene은 1,4-polybutadiene과 상용성인 것으로 알려져 있다.¹⁰

고무상 디엔 고분자의 이중결합을 작용기로 하는 화학 개질반응을 통하여 천연고무의 물리화학적 성질을 개선하고자 하는 노력은 오래 전부터 이루어져 왔다. 특히 고무상의 디엔 고분자에 적당량의 분자간 가교반응 (vulcanization)을 일으켜 고무탄성체를 제조하는 방법은 아직도 자동차용 타이어 제조에 많이 활용되는 고무탄성체 제조기술이다. 일반적으로 고무탄성체 제조에서 활용되는 화학 가교반응은 peroxide 계통의 개시제를 사용하거나 광조사에 의한 라디칼 생성에 의한 분자간 화학 가교반응이 주로 이용되고 있다.

상이한 디엔 고분자들 사이에 화학 가교반응을 유도하여 디엔 고분자 블렌드의 상분리를 억제하는 고분자 블렌드의 상용화 기술은 Corish³ 및 Yoshimura 등에¹¹ 의해서 오래 전에 보고되어진 바 있으며, 이들은 비닐 중합반응에서 사용되는 중합개시제를 사용하

여 디엔 고분자간의 화학 가교반응을 유도하였다.

최근 Belfiore 등은 atactic 1,2-polybutadiene (1,2-PBu)과 같이 측쇄에 비닐 이중결합을 갖는 디엔 고분자가 THF 혼합용액에서 팔라듐 클로라이드와 배위 가교결합을 형성하여 gel 형성 능력이 있음을 보고한 바 있다.¹² 본 연구에서는 측쇄에 이중결합을 갖는 1,2-PBu와 3,4-polyisoprene (3,4-PI) 블렌드에 팔라듐 클로라이드 전이금속 촉매를 혼합하여 분자간 배위결합으로 이루어진 고분자 복합체를 형성하고 이로부터 얻어진 고분자 복합체 필름을 열처리하여 열처리 과정 중의 디엔 고분자의 화학구조 변화를 조사하였으며, 열처리에 의해서 유도되어진 팔라듐 촉매 화학 가교반응이 1,2-PBu/3,4-PI 블렌드의 상용화 작용을 할 수 있는지 조사하였다.

실 험

고분자 시료 및 시약. 본 연구에 사용한 atactic 1,2-PBu과 3,4-PI는 Goodyear Tire & Rubber사에서 공급되어진 것을 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 이들 고분자의 분자량 및 분자량분포를 고분자의 배위 이성질체 조성과 함께 Table 1에 나타내었다.

시약급 bis(acetonitrile)dichloropalladium (II), (PdCl₂(CH₃CN)₂)은 Stream Chemical사의 제품을 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 고분자 용액제조에 사용한 THF는 Aldrich Chemical사의 시약급 용매를 사용하였다.

측정시료 제조. 1,2-PBu 및 3,4-PI의 농도를 각각

Table 1. Molecular Weight Characteristics via Size Exclusion Chromatography and the Configurational Microstructure Composition of 1,2-Polybutadiene and 3,4-Polyisoprene

polymer sample	$M_w \times 10^{-3}$	polydispersity index
polybutadiene	500	1.6
1,2-PBu (80%)		
1,4-trans PBu (11%)		
1,4-cis PBu (9%)		
polyisoprene	400	1.5
3,4-PI (78%)		
1,2-PI (14%)		
1,4-PI (8%)		

THF 100 mL당 0.3 g에서 1.0 g 정도 되도록 별도의 용기에 용해시켜 THF 용액을 제조하였다. Bis(acetonitrile)dichloropalladium (II) (이하 PdCl₂ 라함)의 농도가 0.5% (w/v) 되도록 PdCl₂/THF 용액을 별도로 제조하여 PdCl₂의 농도가 고분자의 총 몰수에 대하여 0.5에서 4 mol%가 되도록 1,2-PBu/PdCl₂ 및 3,4-PI/PdCl₂ 혼합용액을 제조하였다. 제조된 고분자/PdCl₂ 혼합용액을 Petri dish에 부어넣고 THF를 증발시키기 위하여 fume hood 내에서 서서히 건조시킨 후 진공데시케이터 내에서 충분한 시간 동안 진공건조시킨 후 열분석 시료 및 동적/기계적 성질 측정시료로 사용하였다.

열분석. 1,2-PBu (혹은 3,4-PI) 및 PdCl₂를 함유하는 고분자 혼합물의 유리전이온도 (T_g) 및 화학반응에 의한 발열반응 열곡선은 Perkin Elmer사의 시차주사 열량분석계 (DSC7)를 사용하였다. 분석에 사용한 시료의 중량은 10-15 mg이었으며 T_g 를 측정하기 전에 30 °C에서 350 °C까지 질소 기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 1차 가열하였다. 이 과정에서 1,2-PBu 및 3,4-PI는 PdCl₂에 의한 화학반응이 일어나며 1차 가열에서 일어나는 발열반응에 의한 열곡선을 기록하였다. 발열반응의 열량 변화곡선 및 열분해에 의한 중량감소의 측정은 Seiko사의 thermogravimetric/differential thermal Analyzer (TGA/DTA 220)를 사용하였다.

적외선 분광분석. 적외선 흡수 스펙트럼의 시료는 KBr window에 고분자 및 PdCl₂ 혼합용액을 캐스팅하여 대기 중에서 건조시킨 후 진공 데시케이터 내에서 진공건조시켜 박막을 제조하였다. Mattson사의 Galaxy series 5020 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer를 사용하였으며, spectrometer 상에서의 시료의 가열은 Spectra-Tech사의 high temperature cell (model HT-32)을 사용하여 온도 변화에 따른 고분자의 구조변화를 조사하였다.

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). 고분자 용액 및 PdCl₂와 혼합된 고분자 용액을 Teflon mold (8×8×33 mm)에 부어넣고 fume hood 내에서 THF를 증발시킨 후 진공오븐에서 약 3일 동안 상온에서 진공건조시키거나 80 °C에서 가열하면서 annealing시킨 시료를 DMTA의 측정시료로 사용하였다.

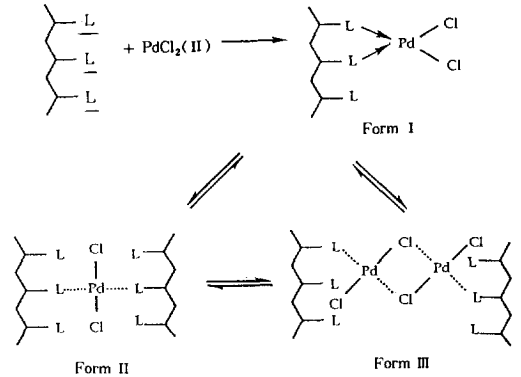


Figure 1. Schematic illustration of possible palladium chloride complexes with a polymer containing diene ligands.

결과 및 고찰

1,2-PBu/PdCl₂ 복합체의 화학반응. Bis(acetonitrile)dichloropalladium (II), (PdCl₂(CH₃CN)₂)의 acetonitrile ligand는 palladium에 약하게 배위결합되어 있으므로 1,2-PBu의 이중결합에 의해서 쉽게 치환되어 1,2-PBu/PdCl₂의 배위복합체를 이룰 수 있다.¹² 측쇄기에 이중결합의 ligand를 갖는 고분자의 배위결합 복합체 형성을 도식적으로 Fig. 1에 나타내었다. 이러한 배위복합체의 형성은 1,2-PBu/THF 용액과 PdCl₂/THF 용액을 혼합하였을 때 gel을 형성하여 점도증가 현상을 보이는 것으로부터 확인되었다.¹³

용액혼합한 후 gel이 형성되기 전에 film casting 하여 얻은 1,2-PBu/PdCl₂ 배위복합체를 가열하여 가열에 의한 화학반응이 일어남을 TGA/DTA 및 DSC 분석에 의하여 확인하였다.

Fig. 2에 1,2-PBu (a) 및 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체 (b)의 TGA/DTA 분석결과를 나타내었다. 1,2-PBu는 200 °C까지 전혀 중량감소를 보이지 않았으며, 350 °C 이상에서는 열분해 반응에 의한 현저한 중량감소를 나타내었다. 반면에 1.5 mol% PdCl₂를 함유하는 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체는 110 °C와 250 °C 부근에서도 발열반응이 일어남을 알 수 있었다. 또한 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체는 350 °C까지의 가열에도 그다지 중량감소를 나타내지 않았다.

Fig. 3에 1.5 mol%의 PdCl₂를 함유하는 1,2-PBu/

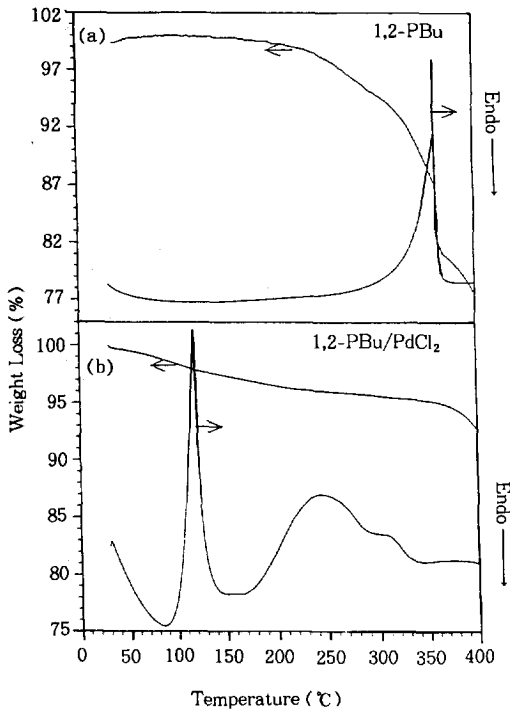


Figure 2. Thermogravimetric and differential thermal analysis results of 1,2-PBu and 1,2-PBu/PdCl₂ complex containing 1.5 mol% PdCl₂.

PdCl₂ 복합체를 30 °C에서 350 °C까지 1차 가열하면서 얻은 1차 DSC 열곡선 (a) 및 350 °C까지 가열한 후 상온으로 냉각시킨 후 2차 가열하면서 얻은 DSC 열곡선 (b)를 나타내었다. 1차 가열에서 얻은 열곡선 (Fig. 3a)에서 두 종류의 주된 발열반응이 가열과정에서 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 2차 가열에서 얻은 열곡선 (Fig. 3b)에서는 더 이상의 발열반응은 일어나지 않았으며 1차 가열에서 생성된 반응생성물의 T_g가 105 °C 부근에서 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 1,2-PBu의 T_g(5 °C)와 비교하였을 때 100 °C 정도의 T_g 증가를 보인 것이다.

1차 가열과정에서 일어나는 화학반응에 의한 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체의 구조변화를 조사하기 위하여 1,2-PBu/PdCl₂/THF 혼합용액으로부터 얻은 film의 FT-IR 스펙트럼을 온도변화시키면서 측정하였다. Fig. 4에 온도변화에 따른 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체의 온도변화에 따른 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체의 온도를 상승함에 따라 1,2-

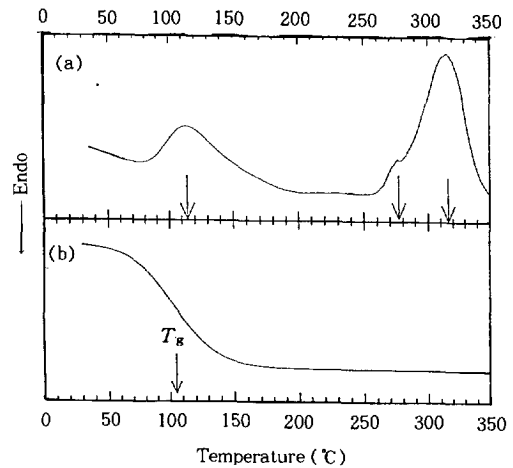


Figure 3. Differential scanning calorimetry thermograms of polymeric palladium complex. (a) First DSC heating trace for atactic 1,2-PBu containing 1.5 mol% PdCl₂ and (b) second DSC heating trace for the same polymeric complex illustrated in (a).

PBu의 측쇄기에 있는 -CH=CH₂의 C=C 신축진동에 의한 흡수피크(1640 cm⁻¹)의 현저한 감소를 확인할 수 있었으며, =CH₂의 in-plane scissoring 진동에 의한 흡수피크(910, 940 cm⁻¹)의 현저한 감소도 확인되었다. 반면에 1447 cm⁻¹에서 aliphatic -CH₂- deformation에 기인한 흡수피크 및 1375 cm⁻¹에서 -CH₃ bending에 기인한 흡수피크의 증가를 보임으로써 1,2-PBu의 C=C 이중결합이 화학반응에 소모되어 -CH₂- 및 -CH₃의 증가를 유도하는 반응생성물이 생성되었음을 알 수 있었다. 1,2-PBu/PdCl₂의 열처리 과정에서 일어나는 화학반응 기구는 주로 1,2-PBu의 측쇄 이중결합이 관여된 Heck-like addition 반응기구에 의한 분자간 화학 가교반응으로 설명되어질 수 있으며 동시에 분자내 고리화 반응도 일어날 수 있음을 보고한 바 있다.¹⁴

이러한 결과로부터 PdCl₂는 1,2-PBu와 Fig. 1의 Form II 나 III와 같이 배위복합체를 형성하며, 1,2-PBu/PdCl₂ 배위복합체는 110 °C 부근에서 화학적 가교반응을 유도함을 알 수 있었다. 또한 1.5 mol%의 PdCl₂를 함유하는 1,2-PBu/PdCl₂ 복합체는 열처리 후 100 °C 정도의 T_g 상승을 나타내었다.

3,4-Polyisoprene/PdCl₂ 복합체의 화학 가교반응.
3,4-PI도 1,2-PBu와 같이 측쇄기에 이중결합을 가

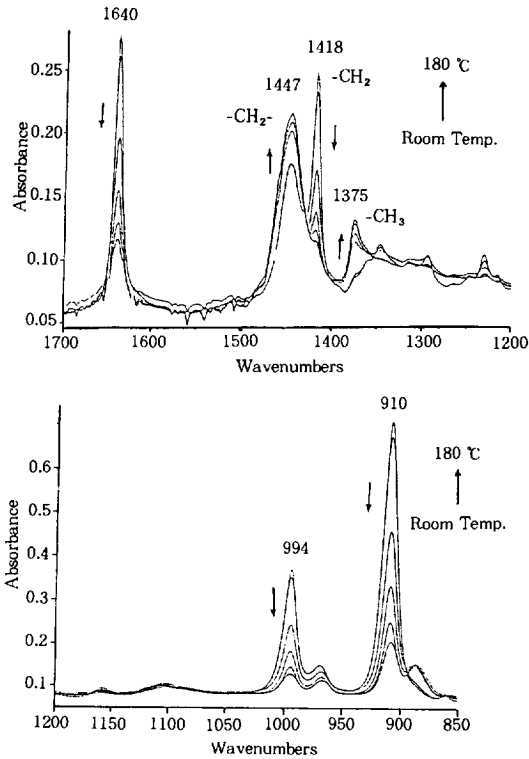


Figure 4. FT-IR spectra of 1,2-PBu/PdCl₂ complex in both regions of 1700-1200 cm⁻¹ (top) and 1200-850 cm⁻¹ (bottom) recorded as a function of temperature.

지고 있으므로 3,4-PI/PdCl₂ 혼합물도 1,2-PBu/PdCl₂와 동일한 배위결합 복합체를 형성할 수 있으며, 3,4-PI/PdCl₂ 복합체도 1,2-PBu/PdCl₂와 유사한 반응기구조 열처리에 의한 분자간 화학 가교반응이 일어날 것으로 기대된다.

Fig. 5에 PdCl₂의 농도를 달리하는 1,2-PBu/PdCl₂ 및 3,4-PI/PdCl₂ 복합체를 열처리하지 않은 것과 24시간 동안 열처리한 시료들의 DMTA 결과로부터 얻은 T_g 변화를 나타내었다. 이 결과를 보면 1,2-PBu/PdCl₂의 배위결합력이 3,4-PI/PdCl₂ 복합체의 배위결합보다 강하게 결합되어 있으며 열처리에 의한 화학 가교반응 효과도 훨씬 효과적인 것으로 나타났다. 이 결과로부터 열처리에 따른 PdCl₂의 촉매 작용에 의한 디엔 고분자 복합체의 화학 가교반응 효과는 열처리 시간, 열처리 온도 및 PdCl₂의 농도에 따라서 변화될 수 있음을 알 수 있다.

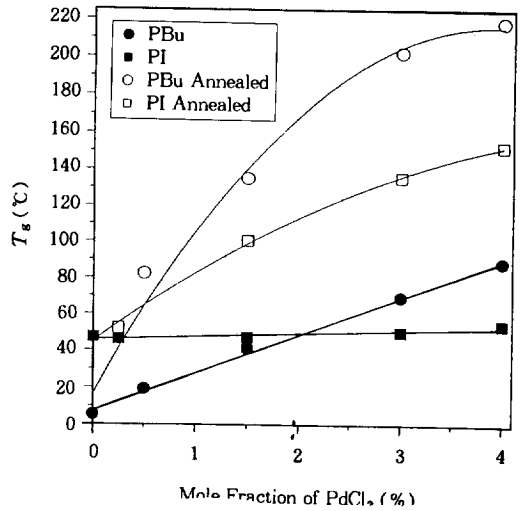


Figure 5. Salt concentration dependence of the glass transition temperature determined via DMTA for polymeric palladium complexes. Circles correspond to atactic 1,2-PBu. Squares represent atactic 3,4-PI. Filled symbols represent samples that were annealed at 80 °C for 1 day.

전이금속에 의한 1,2-Polybutadiene/3,4-Polyisoprene 블렌드의 상용화. 1,2-PBu/THF 용액과 3,4-PI/THF 용액을 혼합하여 film casting한 film은 블렌드 조성에 관계없이 투명한 film을 형성하였다. 이는 1,2-PBu와 3,4-PI의 굴절률이 거의 유사한 값을 갖기 때문이며 상분리가 일어나더라도 그 정도가 100 nm보다 작은 수준의 domain을 형성하기 때문이라 볼 수 있다.

동일 몰비의 1,2-PBu/3,4-PI 블렌드 시료 (50/50 mol%)의 loss tangent (tan δ)와 storage modulus (log E')의 온도변화에 따른 변화를 Fig. 6a에 나타내었다. 블렌드 성분고분자들의 T_g가 0 °C (1,2-PBu)와 40 °C (3,4-PI)에서 각각 나타났으며 이들 유리전이온도는 1,2-PBu와 3,4-PI의 본래 T_g보다 약 5 °C 정도 낮아진 것으로 이는 두 고분자가 분자적 차원 (10 nm)에서 비상용성임을 의미한다. 또한 tan δ 피크의 강도 비교나 damping curve의 아래 면적을 비교해 보면 이들 두 고분자는 비상용성일지라도 블렌드 상태에서는 원래 고분자의 물성을 그대로 유지하지는 않는 것으로 판단된다.

Fig. 6b는 1,2-PBu/3,4-PI 블렌드에 두 고분자의

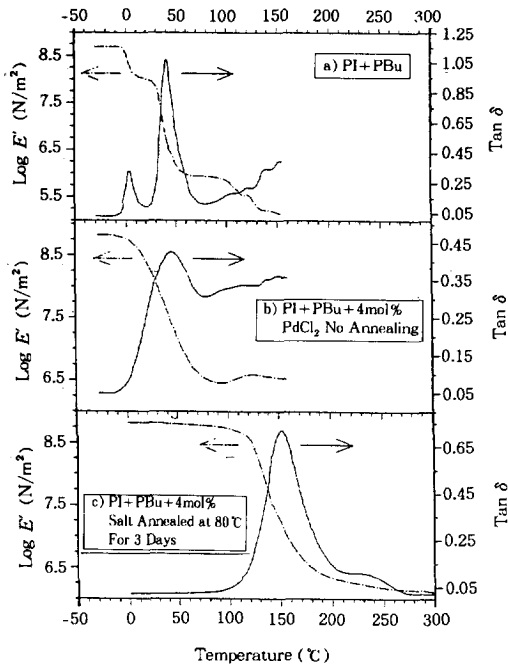


Figure 6. Temperature dependence of the storage modulus ($\log E'$) and the mechanical loss tangent ($\tan \delta$) via DMTA experiments at a frequency of 1 Hz. (a) Binary mixture of 50 mol% atactic 1,2-PBu and 50 mol% atactic 3,4-PI, which is incompatible; (b) 4 mol% PdCl₂ is added to the binary mixture in (a) to produce a compatibilized ternary system; (c) the ternary mixture in (b) is annealed at 80 °C for 3 days.

총 몰수에 대하여 PdCl₂ 4 mol%를 함유하는 1,2-PBu/3,4-PI/PdCl₂ 3성분계 고분자 복합체의 동적/기계적 특성을 온도변화에 대하여 도시한 DMTA 결과이다. 50 °C 정도에서 성분고분자들의 tan δ 피이크의 폭보다 넓은 폭을 갖는 단일 tan δ 피이크를 나타내었으며, 40 °C에서 단일 T_g를 나타내는 것으로 보아 PdCl₂를 통하여 1,2-PBu와 3,4-PI가 배위가교 복합체를 형성하여 단일상을 이루는 것으로 판단된다.

동일한 조성의 1,2-PBu/3,4-PI/PdCl₂ 복합체를 80 °C에서 3일 동안 진공오븐 내에서 열처리한 후 얻은 DMTA 결과를 Fig. 6c에 나타내었다. 150 °C 정도에서 단일 T_g를 나타내었으며, 열처리하기 전의 1,2-PBu/3,4-PI/PdCl₂ 복합체의 T_g (40 °C)보다 현저한 증가를 보였다. 이는 열처리에 의해서 1,2-

PBu와 3,4-PI의 측쇄기의 이중결합이 PdCl₂의 촉매 작용에 의해서 분자간 화학 가교반응이 일어났음을 의미하며, 열처리 후에도 두 고분자는 상용성을 계속 유지하였으며 분자간 화학 가교반응에 의한 현저한 물성 증가를 보였다.

결론

이상의 결과로부터 측쇄기에 이중결합을 갖는 1,2-PBu 및 3,4-PI는 PdCl₂ 촉매에 의해서 분자간 배위가교 복합체를 형성할 수 있으며, 1,2-PBu/3,4-PI/PdCl₂ 3성분계 복합체는 열처리에 의한 분자간 화학가교반응이 유도되어짐을 알 수 있었다. 또한 1,2-PBu/3,4-PI/PdCl₂ 복합체의 열처리 과정에서 유도된 PdCl₂에 의한 분자간 화학가교반응은 비상용성 1,2-PBu/3,4-PI 블렌드의 상용화 작용에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 94년도 경희대학교 교비연구비 지원 및 95년도 국제교류위원회 교원 해외파견 연구지원에 의해서 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. R. Dunn, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 978 (1976).
2. P. J. Corish and B. D. W. Powell, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 481 (1974).
3. P. J. Corish, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 324 (1967).
4. G. C. Chung, J. A. Kornfield, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994); R. E. Cohen and A. R. Ramos, *Macromolecules*, **12**, 131 (1979); *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 639 (1977).
5. J. B. Miller, K. J. McGrath, C. M. Roland, C. A. Trask, and A. N. Garroway, *Macromolecules*, **23**, 4543 (1990).
6. J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **25**, 3454 (1992).
7. C. A. Trask and C. M. Roland, *Macromolecules*, **22**, 256 (1989).
8. M. M. Nir and R. E. Cohen, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 295 (1993).
9. S. Kawahara, S. Akiyama, and A. Ueda, *Polym. J.*, **21**, 221 (1989); S. Kawahara and S. Akiyama, *Polym. J.*, **22**, 361 (1990); **23**, 7 (1991).

10. J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **25**, 1096 (1992).
11. N. Yoshimura and K. Fujimoto, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 1009 (1969).
12. L. A. Belfiore, F. Bosse, and P. Das, *Polym. International*, **36**, 165 (1995); R. Mani, V. Mahadevan, and M. Srinivasan, *Br. Polym. J.*, **22**, 177 (1990); D. C. Sherrington and H. G. Tang, *Macromol. Sympo.*, **80**, 193 (1994).
13. L. A. Belfiore and M. P. McCurdie, *ACS Proceedings; Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, **70**, 433 (1994); L. A. Belfiore and McCurdie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 105 (1995).
14. J. Y. Lee and L. A. Belfiore, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 826 (1996).