

기능성 부타디엔계 탄성체

이 범 재

1. 서 론

부타디엔계 탄성체 (polybutadiene elastomer)는 고무 산업에서 천연고무(NR)와 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 다음으로 세번째로 많이 쓰여지는 합성고무이다.^{1,2} 넓은 의미에서의 부타디엔계 탄성체로는 부타디엔 단일고분자 (homopolybutadiene) 외에도 스티렌, 아크릴로니트릴 또는 다른 단량체 등과 공중합하여 여러 가지 구조와 특성을 가지는 공중합체 (copolymer)형 고무도 포함된다. 이외에 고분자 연쇄 끝이나 중간에 여러 가지 관능기 (functional group)를 가지는 기능성 부타디엔 고분자도 중요하게 대두되고 있다.^{3,22,26,27} 부타디엔 단일고분자는 전체의 3/4 정도가 타이어의 트레드(tread)나 측면 (sidewall)용 고무로 쓰여지고 있으며 그밖에 내충격 폴리스티렌 (high impact polystyrene, HIPS)나 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 (acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)의 제조에 주로 사용되고 있다. 그외에 여러 가지 공중합체형 부타디엔 고무들이 각각의 특성에 따라 다양한 용도에 쓰여지고 있는데 예를 들면 SBR, NBR 등이 중요한 합성고무이며, 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS) 트리블록 열가소성 탄성체는 접착제나 고급 신발 밑창 등에 중요하게 사용되고 있다.

본 고에서는 부타디엔 단일고분자에 대한 전반적인 개발현황과 함께 근래 관심있게 연구되는 기능성 부타디엔계 고무와 액체 고분자(functionalized liquid polybutadiene)를 이용한 부타디엔계 탄성체에 대하여 고분자 구조(microstructure 및 macrostructure)에 따른 특성과 제조합성 방법에 관하여 살펴보고자 한다.

2. 본 론

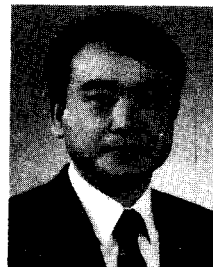
2.1 부타디엔 단일고분자(Homopolybutadiene)

2.1.1 부타디엔 단일고분자의 구조와 특성

부타디엔 고분자의 특성은 고분자 사슬의 반복단위에 있는 $-C=C-$ 이중 결합의 위치 및 입체화학적 성질을 나타내는 미세구조와 가지화, 분자량 및 분자량 분포 등을 지시하는 거대구조에 따라 크게 달라진다. 기본적으로 부타디엔 고분자는 그림 1과 같이 4가지의 입체화학적 형태를 가진다. 즉,

- (1) 시스-1,4-폴리부타디엔
- (2) 트란스-1,4-폴리부타디엔
- (3) 이소타틱 1,2-폴리부타디엔
- (4) 신디오타틱 1,2-폴리부타디엔

입체규칙적 구조에 따라서 부타디엔 고분자의 T_g , T_m 등이 크게 다르며 이에 따른 사용용도도 다르다. 부타디엔 고분자의 T_g 는 시스, 트란스 함량보다 주로 1,2-(vinyl) 함량에 크게 의존한다. 고무 물질로 쓰이기 위해서는 낮은 T_g 값을 가지는 것이 좋은데 높은 시스-1,4-함량을 가지는 것이나 결정성이 없도록 시스/트란스-가 혼합된 폴리부타디엔이 적당하다. 부타디엔 고무는 반발탄성이 매우 크고 내마모성이 우수하다.



이범재

1977 서울대학교 공과대학 공업화학과 (학사)
 1991 아크론 대학교 고분자과학과 (박사)
 1977 국방과학연구소 추진제연구실 선임연구원
 1995~ 충남대학교 공과대학 정밀공업 현재 화학과 조교수

Functional Butadiene-based Elastomers

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과 (Bumjae Lee, Department of Fine Chemicals, Engineering, and Chemistry, College of Engineering, Chungnam National Univ., 220 Kung-dong, Yuseung-gu, Teajon 305-764, Korea)

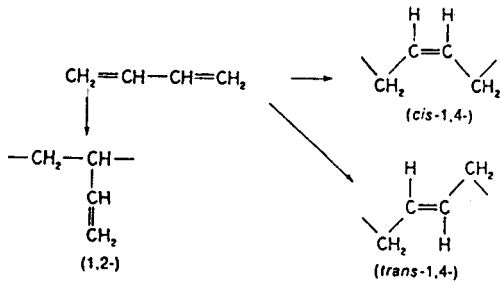


그림 1. Microstructure of polybutadiene.

이는 -C=C-C- 구조의 낮은 결합 회전 장애에 기인하는 고분자 연쇄의 유연성 때문이다.

전반적으로 부타디엔 단일고분자나 SBR 등 부타디엔 공중합체를 포함하는 부타디엔계 고무의 장·단점은 다음과 같다.

• 장점

- (1) 가격이 저렴하다.
- (2) 일반적인 가황 공정(황 또는 과산화물 등)으로 쉽게 가교결합시킬 수 있다.
- (3) T_g 가 낮다(높은 1,4-미세구조의 경우).
- (4) 고무 특성(반발탄성, 고탄성, 내마모성)이 우수하다.
- (5) 탄화수소 오일계 증량제를 많이 첨가할 수 있다.

• 단점

(1) C=C 이중결합이 O_2 , O_3 등과의 화학적 반응에 의하여 연쇄 분해 또는 가교되므로 노화특성 향상을 위하여 안정제를 반드시 첨가하여야 한다.

(2) 탄화수소 용매나 오일에 쉽게 팽윤되는 약점이 있다.

부타디엔 고분자는 중합 공정에 따라 다른 입체규칙 형태가 얻어지며 대부분의 경우 여러 가지가 혼합된 입체구조를 가지고 있다. 각 형태의 입체규칙성 고분자는 표 1과 같이 결정구조, 열적특성 및 기계적 특성들이 매우 다르다. 이와 함께 가지화 정도나 분자량에 의해서도 green strength, 공정성, 가황화물의 물성에 크게 영향받는다.

2.1.2 부타디엔 단일고분자의 합성제조

상업적인 부타디엔 단일고분자는 alkyllithium이나 Ziegler-Natta 촉매 개시체에 의하여 용액중합법에 의하여 생산되고 있다. 표 2에 여러 가지 중합법에 의하여 제조되는 부타디엔 단일고분자의 분자적 특성을 나타내었다.⁴ 중합조건에 따라 고분자의 미세구조와 가지화, 분자량 특성 등도 모두 영향을 받는다. 자유 라디칼 중합법은 시스-입체규칙성이 낮고 많이 가지화된 부타디엔 고분자가 얻어지므로 고무용도로 쓰이는 고분자량의 단일 폴리부타디엔 제조에는 쓰이지 않으나, 고분자 사슬 말단에 관능기를 가지는 저분자량의 텔레렐릭 액체 폴리부타디엔의 합성(2.3.2항 참조)에는 사용되고 있다.

표 1. T_g , T_m and Crystalline Characteristics of Stereoregular Butadiene Homopolymers

Type	T_m , °C	Lattice	T_g , °C	Identity period, Å
Trans-1,4	145/97 ^a	pseudo-hexagonal	-106	4.7/4.85 ^a
Cis-1,4	3	monoclinic	-107	8.6
Isotactic 1,2	128	rhombohedral	-15	6.5
Syndiotactic 1,2	156	helical	-28	5.1
Atactic 1,2	none	none	-4	

^a Different crystallization form.

표 2. Microstructures and Macrostructures of Polybutadiene Rubbers⁴

Polymerization system	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %	$M_w \times 10^6$	M_w/M_n	branching, g' ^a	T_g , °C
Z-N Co based	97	2	1	0.67	8.7	0.41	-103
Z-N Ti based	92-94	2-4	4	0.60	4.2	0.54	"
Z-N Ni based	98	1	1	0.48	4.6	0.78	"
Z-N Nd based	99	<1	<0.5				
Anionic BuLi	36	54	10	0.23	1.9	0.90	-93
Free radical emulsion	9	72	18	1.11	26.4	0.30	-78

^a Branching factor, $g' = [\eta]_b / [\eta]_l$; 큰값일수록 linear 구조를 가진다.

2.1.2.1 시스-폴리부타디엔 고무

High 시스-폴리부타디엔(92-99% cis)은 Ziegler-Natta 중합법에⁵ 의하여 Ti,⁶ Ni, Cr, V(Bridgestone), Co(Goodrich) 촉매 등을 사용하여 생산되고 있다. 대표적인 촉매 시스템으로는 Ni(COOR)₂/R₃Al/BF₃ ether (JSR), TiI₄/R₃Al, Co salt/(i-Bu)₂AlCl 등이 있다. 이 외에 1987년에 Bayer사에서 Neodymium 촉매(Nd naphthenate/Al cat) 방법으로 매우 높은 cis(99%)를 가지는 부타디엔 고무(Bunas CB22, CB23)를 시판하고 있는데 타이어 제조에 적용할 경우 향상된 green strength, tack, 내마모성, heat build-up 특성을 가진다고 알려져 있다.¹ 국내에서도 금속석유화학(Ni 촉매)과 현대석유화학(Co 촉매)에서 high 시스-부타디엔 고무를 생산하고 있다.

실제 타이어 산업에서는 내마모성과 rolling resistance면을 고려하여 최적의 타이어 특성을 가지도록 BR/SBR 블렌드(승용차용 타이어)나 BR/NR 블렌드(트럭용 타이어)를 쓰고 있다. Ziegler 촉매에 의한 high 시스-폴리부타디엔은 음이온 alkyllithium 촉매에 의한 medium 시스-폴리부타디엔에 비하여 tack이 더 있고 공정성 면에서 약간 수월한 것으로 알려져 있다.

2.1.2.2 음이온 용액 폴리부타디엔⁸

2.1.2.2.1 Medium-시스-폴리부타디엔 고무

음이온 alkyllithium(RLi) 중합법에 의하여 medium (36-42%) 시스, 10% 비닐 함량을 가지는 폴리부타디엔이 제조되는데 좁은 분자량 분포를 가지며 전이금속 잔류물이 없고 gel-free한 부타디엔 고분자를 합성할 수 있

는 이점이 있다.⁷ 낮은 시스-폴리부타디엔에서는 저장보 관중에 문제가 되는 cold flow 현상이 일어날 수 있는데 상업적으로는 음이온 중합 과정중 마지막 과정에서 디비닐벤젠 등을 가하여 약간 가교화를 시킨 non-flow grade도 시판되고 있다. 이러한 medium-시스-폴리부타디엔은 고내충격성 폴리스티렌(HIPS 등)에 첨가되는 impact modifier로 주로 사용된다. 이외에 SBR, NR 등과 블렌드하여 타이어나 신발발창에 쓰이기도 한다. 전세계적으로 많은 양이 생산되고 있으며 대표적으로 Phillips Solprene 200, Firestone Diene 55 등이 있다.

2.1.2.2.2 Medium-비닐 및 High-비닐 폴리부타디엔

1973년 스티렌 단량체의 부족 과동때 SBR 대체물로서 개발이 시작된 medium(44-55%)-비닐 폴리부타디엔은 가황화물의 특성에서 SBR compound와 비슷하다. 특히 낮은 heat build-up, 타이어의 blow-out에 대한 저항력이 좋은 것으로 알려져 있다. 물성면에서 비닐 함량은 스티렌 함량과 같은 효과를 가지는데 그림 2와 같이 비닐 또는 스티렌 함량이 적어질수록 내마모성은 증가하고 skid 저항성은 감소하는 경향을 보인다. Duck과 Locke의 연구 결과에 의하면 비닐 함량이 증가하여 T_g 가 증가할수록 히스테리시스와 skid 저항성도 향상되는 것으로 보고되고 있다.⁹

상업적인 medium-비닐 또는 high-비닐 폴리부타디엔 고무는 RLi 촉매에서 donor 첨가제(diethylether, THF, TMEDN, 1,2-dipiperidinoethane, diglyme 등)이나 alkali-metal alkoxide(*t*-BuONa, *t*-BuORb, *t*-BuOK 등)을 첨가한 음이온 중합법에 의하여 얻어진다. 이때 중합용매, 중합온도, 첨가제 함량([첨가제]/[Li])에 크게 영향을 받는다.⁸ 일반적으로 medium-비닐 폴리부타디엔의 미세구조는 극성 첨가제의 영향으로 27% 시스 1,4-, 31% 트란스 1,4-, 42% 비닐 정도이다.

Medium-비닐 부타디엔 고무는 스티렌 과동이 끝난 후에 쓰여지지 않다가 근래 SBR 고무에서 스티렌 단량체의 잔류가 환경적인 문제로 제기되면서 다시 관심을 끌고 있다. 용도로는 타이어산업 외에도 고급 신발발창, 컨베이어 벨트, V-벨트 등에 쓰여지고 있다.¹⁰

100% 비닐-폴리부타디엔은 부분적인 결정성을 가지며 탄성은 없는 플라스틱이다. 최근에 alkylolithium 개시제에 의한 음이온 중합방법으로 donor 첨가제인 bispiperidinoethane의 첨가에 의하여 100% 비닐-폴리부타디엔을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹¹ 또한 플라스틱 1,2-폴리부타디엔이 일본 JSR에서 1974년부터 생산(JSR RB-820, RB-830)되고 있는데, 새로운 Ziegler 촉매인 $AlR_3-CoX_2 \cdot (PR_3)_2 \cdot H_2O$ 를 사용하여 얻어지며, 100% 1,2-구조와 90% 이상의 신디오타틱 구조를 가지며 15-20% 결정성, T_m 90 °C, 분자량 100000 g/mol의 고분자 특성을 가진다. 이 고분자는 기

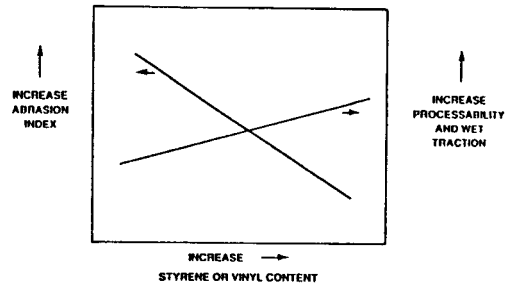


그림 2. Effect of styrene or vinyl content of vinyl solution SBR.

존의 일반적인 1,2-폴리부타디엔에 비하여 투명성, 낮은 가스 투과성, 고강도, 높은 마찰계수 등에서 우수한 특성을 지닌다.¹² 플라스틱 1,2-폴리부타디엔은 새로운 분산제, 광섬유 코팅, 전착도장 (maleinized 경우)의 용도로 쓰여진다.

2.2 부타디엔 공중합체(Diene-Based Copolymers)

부타디엔은 여러 가지 단량체와 공중합하여 다양한 특성을 부여할 수 있다. 일반적으로 라디칼 중합에 의한 부타디엔 단일고분자는 구조면에서 많이 가지화되어 있거나 일부는 가교화되어 있어 불균일하게 얻어지는데 스티렌, 아크릴로니트릴 등과 공중합할 때 생성물의 균일성을 향상시킬 수 있다.

부타디엔 공중합체로는 다음과 같은 것들이 쓰여지고 있다.

- 1) 스티렌/부타디엔 랜덤 공중합체 (SBR)^{13,14}
- 2) 스티렌/부타디엔 블록 공중합체
 - SBS 트리블록 열가소성 탄성체¹⁵⁻¹⁸
 - 스티렌/부타디엔 조절 가지 블록 공중합체^{22,23}
- 3) 아크릴로니트릴/부타디엔 고무 (NBR)^{1,2,19}
- 4) 기타 고무
 - 부타디엔/프로필렌 고무^{20,21}
 - 부타디엔/스티렌/비닐피리딘 라텍스¹
 - 부타디엔/Methylisopropenylketone 고무¹
- 5) Impact modifier(충격강도 변형제)
 - MMA/부타디엔/스티렌 (MBS)
 - MMA/아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 (MABS)
 - 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 (ABS)

두가지 단량체 A, B를 공중합할 때 표 3과 같이 여러 가지 단량체 단위 순서(sequence)를 가지는 A/B 공중합체를 얻을 수 있다. 각 형태의 공중합체는 중합방법에 따라 다양하게 얻어지며 이에 따라 각기 고분자 특성이 다르므로 사용 용도도 달라진다.

2.3. 기능성 부타디엔계 탄성체

일반적인 합성 고무는 고분자량 고분자를 배합, 성형, 가교화 등의 과정을 거쳐 고체 탄성체로 만들어 진다. 이때 고가 장비가 요구되며 에너지 소비면이나 공정상에서

표 3. Types of Copolymers of Butadiene(B) and Styrene(S)

Type	Monomer sequence
Random	AABABBAABAABBA
Random block	BSBBBBBSBSBSBSBBBBB
Tapered block	BBBBBSBBBBBSBSBSBSSSS
Pure block	BBBBBBBBBSSSSSSSSSS

어려운 점이 있다. 이런 문제점들은 플라스틱에 비하여 고무산업의 발전을 더디게 하는 요인이 되어왔다. 이를 극복하는 한가지 방법으로서 액상 고분자(liquid polymer)의 개발이 지속적으로 이루어져 왔다.²⁴

부타디엔계 액상 고분자는 고분자 연쇄의 미세구조에 따라 다양한 특성을 가질 수 있고 골격 구조안에 이중결합을 가지고 있으므로 여러 가지 화학적 변형을 통하여 많은 용도로 쓰일 수 있다. 액상 고분자는 두가지로 구분된다. 즉, 관능기를 가지는 저분자량 고분자(functionalized liquid polymer) 즉, 프리폴리머와^{26,27} 관능기를 특별히 가지지 않는 nonfunctional 액상 고분자로²⁵ 분류된다.

액상 고분자가 아니더라도 고분자량의 BR 또는 SBR 고분자의 말단에 관능기가 붙어 있을 경우 적은 관능기 함량에서도 계면간의 접착력이나 공정성, 물성면에서 고무의 성능이 크게 변화될 수 있다.

2.3.1 Nonfunctional 액상 폴리부타디엔²⁵

액상 폴리부타디엔은 음이온, 양이온, 배위 및 자유 라디칼 개시제 시스템 등 여러 가지 중합 메카니즘에 의하여 제조된다. 이외에도 고분자량 고분자를 해중합합에 의해서도 합성할 수 있다. 현재 상업화되고 있는 nonfunctional 액상 폴리부타디엔을 표 4에 나타내었다.

음이온 중합법에 의한 저분자량의 폴리부타디엔 제조에는 organosodium 개시제를 사용하거나 amine-che-

lated lithium 개시제(*n*-BuLi/TMEDA) 등을 사용한다.¹² 일반적으로 개시제의 가격이 비싸므로 경제적인 방법으로 telomerization 방법을 이용한다. 즉, 톨루엔 등을 사슬이동제로 사용하여 극성 첨가제 존재하에서 transmetallation에 의한 사슬이동(chain-transfer) 반응을 촉진시켜 저분자량 폴리부타디엔을 얻는다. 이때 개시제의 금속 반대 이온과 극성 첨가제의 종류 및 양에 따라 다양한 미세구조를 가지는 액상 폴리부타디엔을 얻을 수 있다. 또한 이 방법은 저분자량 PE를 합성하는 법으로도 쓰여진다.

액상 폴리부타디엔은 많은 불포화 결합을 가지고 있으므로 여러 가지 화학적 반응, 즉 maleinization, epoxidation, chlorination, hydrogenation, grafting, silylation, hydroformylation, hydroboration, chlorohydrin 형성 등에 의하여 화학적 변형이 가능하다.^{12,26,27} 또한 벌크 및 용액점도가 중요한 변수로 작용하는 표면 코팅, 열경화성 수지 및 다른 고무의 조성에서 첨가제나 반응성 희석제(reactive diluent)로서 쓰인다.

2.3.2 텔레켈릭 탄성체 및 프리폴리머²⁸⁻²⁹

고분자 연쇄 말단에 반응성 관능기를 가지는 α, ω -difunctional 저분자량 고분자(분자량 < 8000 g/mol)를 텔레켈릭 고분자라 일컫는다. 텔레켈릭 고분자는 프리폴리머로서 상응하는 가교제(curing agent)와 반응하여 3차원적 망상구조를 가지는 텔레켈릭 탄성체를 만들 수 있다. 텔레켈릭 탄성체는 기존의 고무와는 달리 프리폴리머의 낮은 점도 때문에 제조공정성의 문제가 없으며, 그림 3과 같이 free-chain 또는 dangling chain이 적은 3차원 망상구조를 이룰 수 있으므로 향상된 용력-변형 특성과 동적 특성을 가진다. 텔레켈릭 탄성체는 로켓트 고체

표 4. Commercial Nonfunctional Liquid Polybutadienes

Trade Name	Supplier	Technique of Preparation	Microstructure	M_n Range(g/mol)	Viscosities(Pa's)
Polyol	Chemische Weike Huls A.G.	Coordination	High 1,4(75%)	1500-3000	0.7-3(20°C)
Lithene ^a	Revertex, Ltd.	Anionic(RLi), telomers & living	Medium to high 1,4; mixed cis/trans; also cyclic grade	1000-8000	0.3-80(25°C)
Ricon ^b	Colorado Chemical Specialties, Inc.	Anionic(Na)	High viny-1,2(70%)	1000-6000	7.0(25°C)
Nisso-PB ^d	Nippon Soda Co., Ltd.	Anionic(Na or RNa)	Very high viny-1,2 (90%)	1000-4000	1.0-65(45°C)
Hystl ^d	Hystl Development	as Nisso-PB			
Nisseki LPB	Nippon Oil Co.	Anionic(RNa)	High viny-1,2 (60-70%)	1000-4000	0.8-80(25°C)
Budium	E. E. Du Pont de Nemours and Co.	Cationic	High 1,4; trans-1,4 (80%)	not known	
Plastikator 32	Chemische Werke Buna	Anionic(K)	High vinyl-1,2	32,000	10 ± 4(80°C)

^a Grades with functional end groups available; lithene grade is monofunctional.

^b Low-molecular-weight copolymers of butadiene and styrene are also available.

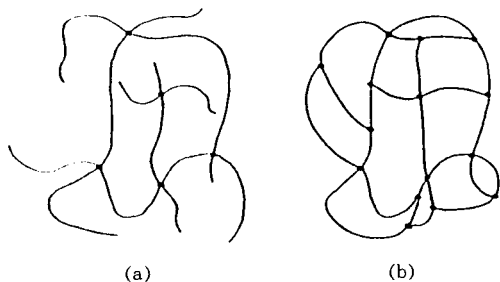


그림 3. Schematic representation of (a) conventional network and (b) telechelic elastomer.

추진제용 결합제, 고충전 접촉제, 밀폐재 또는 봉지재 등에 쓰여지며, 계속적인 단계중합에 의하여 multiblock 공중합체를 만들 수 있는 프리폴리머로도 이용가치가 크다.

Functionalized 폴리부타디엔의 연쇄 말단 반응기로는 -OH, -COOH, -NH₂, -NR₂ 등 다양한 관능기를 가질 수 있으며, 자유 라디칼, 음이온 “living” 중합방법에 의하여 주로 제조된다. 음이온 중합방법에서는 2관능성 lithium 개시제들을 이용하여 “living” polymeric lithium의 말단 봉쇄 방법이 주요하게 쓰인다. Diene의 1,4-구조 함량을 높이기 위하여는 비극성 탄화수소 용매에 녹는 2관능성 개시제를 써야 한다.⁸ 전래적인 2관능성 개시제인 naphthalene/Na(THF)는 극성 용매인 THF에서 제조되므로 높은 1,2-폴리부타디엔이 합성된다. 탄화수소에 녹는 2관능성 개시제(Li-R-Li)는 aromatic divinyl precursor(예로 *m*-diisopropenylbenzene 또는 *m*-divinylbenzene 등)를 triethylamine([Et₃N]/[Li]=0.1) 존재하에서 2 mol의 sec-BuLi과 반응하여 얻어진다. 이 경우에는 극성 첨가제의 영향으로 약간 비닐 함량이 높다. 최근에 극성 첨가제가 없이 1,3-di(phenylethenyl)benzene과 2 mol sec-BuLi의 반응물[반응식 (1)]을 사용한 2관능성 개시제가 개발되어 높은 1,4-구조의 difunctional 폴리부타디엔을 제조할 수 있게 되었다. 현재 이 개시제를 사용하여 미국 Dexco Polymer사에서 S-I-S TPE를 생산하고 있다.⁵

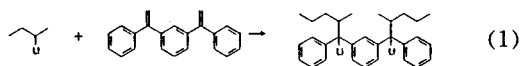


표 5에 관능기 종류에 따른 여러 가지 텔레켈릭 폴리부타디엔의 합성방법과 상업화 현황을 열거하였다. 이때 평균 functionality(분자당 평균관능기 수)와 함께 functionality의 순도가 탄성체 조성에 중요하다. 산업적으로 -OH, -COOH 관능기를 가진 텔레켈릭 고분자들이 중요하게 쓰이고 있다.

고분자 한쪽 말단에 중합이 가능한 2 관능성 이상의 반응기를 가질 경우 macromonomer라 불리우며, 다른 단

표 5. Chain-end Functionalization of Polybutadiene

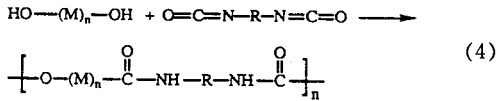
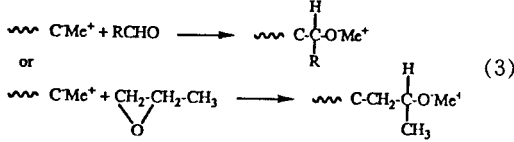
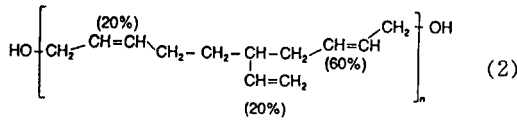
End-group	Initiation/End-capping method	Remark
-OH (primary)	(1) H ₂ O ₂ @ 100-150 °C ^{30,31}	(1) PolyBD (Atochem) etc, $f_n = 2.2 \sim 2.6$
	(2) LiRLi/Ethyleneoxide ^{32,33} in hydrocarbon	(2) $f_n = 1.9 \sim 2.0$
	(3) 4,4-Azobis(4-cyano- <i>n</i> -pentanol) ⁵³	(3) $f_n > 2$
-OH (secondary)	(1) RLi/Propyleneoxide or RCHO/coupling ³⁴	(1) Butarez HT(Phillips) $f_n = 1.9$
	(2) Naphthalene, Na(THF)/Propyleneoxide or CHO	(2) Nisso B1000 (Nippon Soda), $f_n = 1.85$, high 1,2
-COOH	(1) 4,4-Azobis(4-cyanovaleric acid) ³⁵	(1) Hycar CTB(BF Goodrich), $f_n > 2$
	(2) LiRLi/CO ₂ (THF or TMEDA) ^{34,36} or CO ₂ @ -78 °C ³⁷	(2) Butarez CTL(Phillips) $f_n = 1.95$ Nisso C1,000(Nippon Soda), high 1,2
-NH ₂ (primary)	(1) AIBN//H ₂ (Bu ₂ AlH) ³⁸	(1) $f_n = 1.8 \sim 1.9$
	(2) N-(benzylidene)-trimethylsilylamine ³⁹	(2) 96%
-NHR (secondary)	R-⊖-CH=N-⊕ ⁴⁰	
-NR ₂ (tertiary)	(1) RLi/3-Dimethylaminopropyl chloride with THF ⁴	(1) 95%
	(2) RLi/(Dimethylamino)benzophenone with THF ⁴²	(2) Nippon Zeon, JSR 92~96%
-CONHCH ₂ CH ₂ - -N-NH ⁴⁹		Hycar ATB(BF Goodrich) $f_n = 1.9$, 15% 1,2, 20% cis
-COOR	Azobis(methylisobutyrate) ⁴³	
-C≡N	AIBN by bulk polymerization ³⁸	
-CHO	RLi/4-Morpholinecarboxaldehyde/CH ₃ OH ⁴⁴	99%
-OOH	RLi/O ₂ with [TMEDA]/[Li] = 1 ⁴⁵	95%
-SO ₃ H	RLi/DPE/Propanesultone ^{46,47}	96%
-OCCC(CH ₃)=CH ₂	PLI/Ethyleneoxide/Methacryloylchloride ⁴⁸	상업화

량체와 공중합하여 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다. 근래 여러 가지 유형의 macromer가 시판되고 있으며 한 예로서 acrylate-terminated 폴리부타디엔이 있다.

2.3.2.1 Hydroxylterminated 폴리부타디엔(HTPB)

1차 OH 또는 2차 OH기가 폴리부타디엔 양 말단에 붙어 있는 HTPB는 자유 라디칼 방법 [반응식 (2); 1°-OH의 경우]이나 “living” 음이온의 말단 봉쇄 반응 [반응식 (3); 2°-OH의 경우]에 의하여 만들어진다.

표 6에 시판되고 있는 대표적인 HTPB의 분자특성을 비교하였다. 이외에도 스티렌-부타디엔 공중합체나 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체로 이루어진 OH-프리폴리머도 시판되고 있으며, hydrogenated HTPB(Polytail,



III 6. Commercial Hydroxy-Terminated Polybutadienes

HTPB	M_n	M_w/M_n	OH index meq/g	Functionality f_n	Microstructure			Brookfield Viscosity, cP @25°C
					cis	trans	vinyl (1,4)	
PolyBD ^a								
R45HT	2,900	1.8	0.86	2.5(allylic OH)	21	58	21	7,100
PolyBD ^a								
R45M	3,000	1.6	0.76	2.3(allylic OH)	21	58	21	7,000
Liquiflex H ^b	3,000	1.7	0.83	2.5(allylic OH)	22	57	21	5,800
Liquiflex P ^b	3,200	1.56	0.75	2.2(allylic OH)	21	58	21	6,000
PolyBD ^a								
R20LM	1,500	2.0	1.77	2.6(allylic OH)	22	55	23	2,500
Nisso ^c B1000	-	-	-	1.85(2°-OH)	10		90	-
Butarez ^d HT	2,000~ 8,000	1.2	-	1.9(2°-OH)	80~50		20~50	-

^a Atochem North America, U.S.A., ^b Petroflex, Brazil, ^c Nippon Soda, Japan, ^d Phillips Petroleum Co., U.S.A.

Mitsubishi Chem. Co.)도 최근에 선보이고 있다. Diene의 미세구조면에서 낮은 1,2(10% 정도)의 HTPB부터 90% 이상의 높은 1,2-configuration을 가지는 다양한 HTPB가 상업화되고 있다.

HTPB는 이소시아네이트 경화제와 반응식 (4)와 같이 반응하여 우레탄(polyurethane) 탄성체를 만든다. HTPB와 경화제 조합의 평균분자량과 functionality를 고려하여 M_c 를 조절할 수 있으므로 원하는 특성을 가지는 탄성체를 제조할 수가 있다.

대표적인 이소시아네이트 경화제로는 functionality(f_n)별로 다음과 같은 화합물들이 쓰여지고 있다.

$f_n=2$: TDI(toluene diisocyanate), HDI(hexamethylene diisocyanate), MDI(4,4'-diphenylmethane diisocyanate), IPDI(isophorone diisocyanate)

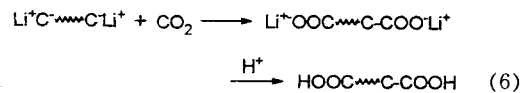
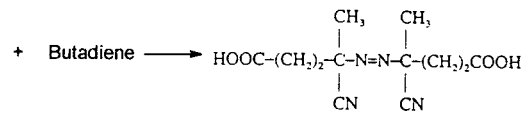
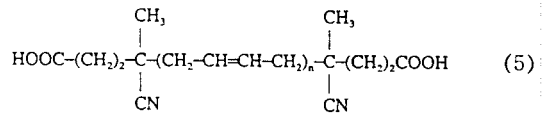
$f_n>2$: Isocyanate 143L, Desmodur N-100(biuret

triisocyanate, Mobay), DDI(dimer acid isocyanate)

HTPB로부터 제조되는 우레탄 탄성체는 다른 유형의 polyol 즉, polyether polyol이나 polyester polyol 경우에 비하여 물성면에서는 떨어지나 고분자 연쇄의 화학구조상 비극성이므로 흡수율이 매우 낮으며 전기절연 특성이 우수한 장점이 있다. HTPB의 용도로는 고체추진제의 바인더를 비롯하여 접착제, 전선피복, 전자부품용 봉지재(encapsulant), sealant, 아스팔트 변형제 등에 사용되고 있다.

2.3.2.2 Carboxyl Terminated 폴리부타디엔(CTPB)

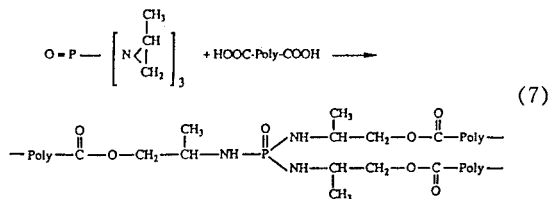
CTPB는 functional 개시제를 이용한 자유 라디칼 중합법[반응식 (5)] 및 CO_2 에 의한 "living" difunctional 음이온의 말단 봉쇄 방법[반응식 (6)]으로 제조된다.



여러 가지 CTPB가 상업화되고 있으며 HTPB와 마찬가지로 높은 1,2-미세구조를 가지는 것도 선보이고 있다. 또한 butadiene-acrylonitrile 공중합체로 이루어진 CTBN도 상업화되고 있다.

CTPB는 에폭시 화합물이나 aziridine 경화제와 반응하여 에스테르 결합으로 연쇄연장된 텔레렐릭 탄성체가 만들어 진다[반응식 (7)]. 에폭시 경화제로는 여러 가지 functionality와 반응성을 가지는 것이 있으며, 방향족 polyol의 glycidyl ether 수지형, 방향족 glycidyl ether 수지형, 방향족 glycidyl amine 수지형, 지방족 polyol의 glycidyl ethers 수지 등의 유형이 있다. 대표적인 공급처는 Epon series(Shell), DER series(Dow), Araldite 및 ERL series(Ciba Geigy) 등이 있으며, 국내에서도 생산 공급된다. Aziridine 경화제로는 3관능성인 MAPO(tris[1-(2-methyl)-aziridinylphosphine oxide]) 등이 쓰여진다.

CTPB로 만들어지는 탄성체는 주로 로켓 추진제의 바인더로 쓰여졌으며, 코팅산업에도 많이 이용되고 있다. CTPB의 다른 흥미롭고 중요한 응용으로서 이온적으로 가교결합된 고분자, 즉 아이오노머인 halato 텔레렐릭 고



분자 제조에 활용할 수 있다.²⁶ CTPB가 중화반응에 의하여 변환된 α,ω -metal carboxylato 고분자는 열적으로 가역적인 이온 가교결합을 형성하여 자체적으로 새로운 유형의 탄성체가 되며, 다른 고무 또는 고분자의 보강재(reinforcement)로도 쓰인다.

2.3.2.3 기타

기능성 액상 부타디엔 고분자는 위에서 언급된 것 외에도 에폭시-변형 HTPB(PolyBD EPI, Atochem), isocyanate-terminated polybutadiene(Nisso PB-TP1001, Nippon Soda), 수소화된 acrylated-terminated polybutadiene(Nisso PB-TEAI 1000, Nippon Soda 및 Poly BD R-45ACR-LC, Atochem) 등 선보이고 있다.

2.3.3 BR, SBR 연쇄말단의 화학적 변형

타이어 산업에서는 타이어의 작동 특성상 rolling에 의한 고주파수 vibration 응력이 가해지므로 히스테리시스, 열적 상승 문제가 대두된다. 근래 이 문제의 해결책으로서 일본 JSR과 Nippon Zeon사에서 functionally terminated BR 또는 SBR 고무가 상용화되어 현재 많이 쓰여지고 있다.

음이온 "living" 고분자와 Micheler ketone(예로 4, 4'-bis(diethylamino)benzophenone, 5 참조) 또는 enamine 화합물의 반응에 의하여 3° 아민(-NR₂) 기를 연쇄 말단에 부착시킴으로서 충전제 표면의 극성 기와의 상호인력을 크게 증가시켜 히스테리시스를 저하시키는 발상이다.⁵⁰ 이외에 Bu₃SnCl, SnCl₄ 등을 이용한 tin(Sn) 말단 봉쇄 방법이나 silicone halide를 이용한 Si를 화학적으로 부착시키는 방법이 3° 아민 말단화 방법과 함께 병행하거나 단독적으로 사용되고 있다.⁵¹ Tin-BR이나 tin-SBR은 기계적 혼합 공정과정에서 유기산(예로 스테아린산)과 혼합할 때 C-Sn 결합이 가역적으로 분리/형성될 수 있으므로 공정성 면에서 유리하다.⁵²

3. 결 론

부타디엔 고분자는 분자구조 면에서 여러 가지 미세구조와 공중합체형이 존재하므로 다양한 물성을 가지는 탄성체를 만들 수 있으며 이에 따른 사용용도의 범위도 넓다. 근래 부타디엔 고분자의 주쇄나 연쇄 말단에 화학적

변형을 통한 기능성 부타디엔 탄성체가 중요하게 대두되고 있다. 또한 저분자량 고분자의 연쇄 말단에 반응성 관능기가 붙어있는 텔레켈릭 부타디엔 고분자를 이용하여 탄성체를 제조할 수 있으며, 이때 텔레켈릭 고분자의 미세구조 변화, 다양한 관능기와 상응하는 경화제의 선택 등을 통하여 탄성체 특성을 조절할 수 있다. 이러한 텔레켈릭 탄성체는 공정성의 편의와 함께 기계적 특성이 우수하여 앞으로도 사용용도의 범위를 넓히게 될 것이다. 이러한 기능성 부타디엔 고분자는 탄성체 용도외에도 접착제, 밀폐재, 봉지재, 아이오노머 등에도 응용된다.

참 고 문 헌

1. "Rubber Materials and Their Compounds", ed. by J. A. Brydson, chap. 6, p. 124, Elsevier, London, 1988.
2. D. P. Tate and T. W. Bethea, "Butadiene Polymers", in "Encyclopedia of Polym. Sci. and Engineering", vol. 2, p. 537.
3. D. J. Sparrow and D. Thorpe, "Polyols for polyurethane production" in "Telechelic Polymers: Synthesis and Applications", E. J. Goehals ed., CRC, Boca Raton, 1989.
4. W. S. Bahary, D. I. Sapper, and J. H. Lane, *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 1529 (1967).
5. *Chem. Abstract*, 122 : R33,348k.
6. *Chem. Abstract*, 122 : R216,238u ; 122 : R108,275v.
7. *Chem. Abstract*, 123 : R114,856x.
8. H. L. Hsieh and R. P. Quirk, "Anionic Polymerization; Principles and Practical Application", Marcel Dekker, New York, 1996.
9. E. W. Duck, *Eur. Rubber J.*, **155**(12), 38 (1973).
10. J. R. Haws, L. L. Nash, and M. S. Wilt, *Rubber & Plast. Age*, **107**, June (1975).
11. A. F. Halasa, D. F. Lohr, and J. E. Hall, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **19**, 1357(1981) ; *Chem. Abstract*, 125, 144, 749y.
12. J. Furukawa, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **50**, 5 (1992).
13. R. N. Cooper and L. L. Nash, *Rubber Age*, **55**, May (1972).
14. S. L. Aggarwal, et. al., in "Advances in Elastomers and Rubber Elasticity", J. Lal and J. E. Mark, Eds., p. 17, Plenum Press, New York, 1986.
15. D. M. Haddleton, A. V. G. Muir, and S. N. Richards, in "Macromolecular Design of Polymeric materials", K. Hatada, T. Kitayama, and O. Vogl Eds., chap. 8, Marcel Dekker, New York, 1997.
16. G. Holden and N. R. Legge, in "Thermoplastic Elastomers", G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, Eds., 2nd ed., chap. 8, Hanser, 1996.
17. H. L. Hsieh, *Rubber Chem. Tech.*, **49**(5), 1305 (1976).
18. H. R. Rachapudy, G. G. Smith, U. R. Raju, and W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1211 (1979).
19. J. Hurokawa, et al., *J. Polym. Sci., Part A1*, **8**, 1147 (1970).

20. J. Hurukawa, *Acc. Chem. Res.*, **13**(1), 1 (1980).
21. J. Hurukawa, *Angew. Makromol. Chem.*, **23**, 189 (1972).
22. L. M. Fodor, A. G. Kitchen, and C. C. Baird, "K-Resin BDS Polymer : A New Clear Impact-Resistant Polystyrene, in *New Industrial Polymers*", ACS Symo. Series 4, R. D. Deanin, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1972.
23. A. G. Kitchen and F. J. Szalla, US Patent 3,639,517.
24. H. L. Hsieh, R. C. Farrar, and K. Udipi, *Chemtech.*, 626 (1981).
25. A. R. Luxton, *Rubber Chem. Tech.*, **54**, 596 (1981).
26. "Telechelic Polymers : Synthesis and Application", E. J. Goethals Ed., CRC Press, Boca Raton, 1989.
27. "Desk Reference of Functional Polymers, Synthesis and Application", R. Arshady Ed., ACS, Washington, DC, 1996.
28. D. M. French, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 71 (1969).
29. H. Schnecko and G. Dongowski, et. al., *Angew. Makromol. Chem.*, **70**, 9 (1978).
30. P. W. Ryan and J. Q. Verdol, US Patent 3,796,762 (1974).
31. Atlantic Richfield, US Patent 3,808,281.
32. M. Morton and L. J. Fetters, et. al., *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 303 (1976).
33. R. P. Quirk and J. J. Ma, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **26**, 2031 (1988).
34. C. A. Wentz and E. E. Hopper, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, **6**, 209 (1967).
35. S. F. Reed, *J. Polym. Sci., Part A1*, **9**, 2147 (1971).
36. Phillips Petroleum Co., Br Patent 921,803 ; and J. N. Short US Patent 3,210,333.
37. R. P. Quirk and J. Yin et. al., *Macromolecules*, **25**, 2262 (1992).
38. W. Heitz, et. al., *Z. Kautschuk Gummi Asbest Kunstst.*, **34**, 459 (1981).
39. I. Hattori, A. Hirao, K. Yamaguchi, S. Nakahama, and N. Yamazaki, *Makromol. Chem.*, **184**, 1355 (1983).
40. D. N. Schulz and A. F. Halasa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2401 (1977).
41. D. H. Richards, D. H. Service, and M. J. Stewart, *Br. Polym. J.*, **16**, 117 (1984).
42. N. Nagata, T. Kobatake, H. Watanabe, A. Ueda, and A. Yoshikoka, *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 837 (1987).
43. J. O. Terry and J. H. Futrell, *Can. J. Chem.*, **45**, 2325 (1967).
44. R. P. Quirk and J. Kwang, *Polym. Int.*, **33**, 181 (1994).
45. R. P. Quirk and W.-C. Chen, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **22**, 2993 (1984).
46. P. M. van der Velden, et. al., *Eur. Polym. J.*, **13**, 37 (1977).
47. R. P. Quirk and J. Kim, *Macromolecules*, **24**, 4515 (1991).
48. G. O. Schultz and R. Milkovich, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 148 (1986).
49. R. Tant, J. H. Song, G. L. Wilkes, P. Charlier, and R. Jerome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 2203 (1992).
50. A. F. Halasa, J. M. Massie & R. J. Ceresa, "Chemical modification of polymers" in *Science and Technology of Rubber*, J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich Eds., 2nd ed., chap. 11, academic Press, 1994.
51. Japan Synthetic Rubber Co., *J. Elastomers Plast.*, **23**(2), 135 (1991).
52. C. A. Uranneck and J. N. Short, *J. Polym. Sci.*, **14**, 1421 (1970).
53. S. F. Reed, *J. Polym. Sci., Part A1*, **11**, 55 (1973).