

## 실시간 FTIR 분광법을 이용한 경화제 함량 및 경화 온도에 따른 폴리우레탄 탄성체 경화반응속도

김세미 · 김선홍\* · 이은주 · 박희정\*\* · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, \*(주)에스코알티에스, \*\*한국기초과학지원연구원  
(2016년 12월 19일 접수, 2017년 1월 9일 수정, 2017년 2월 6일 채택)

## Curing Kinetics of Polyurethane Elastomers Depending on the Amount of Curing Agent and Temperatures by Real Time FTIR Spectroscopy

Se Mi Kim, Seon Hong Kim\*, Eun Ju Lee, Hee Jung Park\*\*, and Kee Yoon Lee†

Dept. of Polymer Science and Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon 34134, Korea  
\*ESCO RTS Co., Ltd., Boksu Factory, 51, Boksugongdan-gil, Boksu-myeon, Geumsan-gun, Chungnam 32702, Korea  
\*\*Western Seoul Center, Korea Basic Science Institute, Seoul 03759, Korea  
(Received December 19, 2016; Revised January 9, 2017; Accepted February 6, 2017)

**초록:** 본 연구에서는 경화제의 함량과 경화 온도가 폴리우레탄 탄성체의 경화반응속도에 끼치는 영향에 대해 연구하였다. 톨루엔 디이소시아네이트와 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 질소 분위기 하에 80 °C에서 한 시간 동안 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하였으며 폴리우레탄 탄성체를 만들기 위해 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)을 경화제로 적용하였다. 아민-이소시아네이트 비율은 0.85에서 1.05까지, 경화온도는 각각 80 °C에서 120 °C까지 진행하여 폴리우레탄 탄성체의 경화반응성은 실시간 FTIR을 통해 확인하였다. 아민-이소시아네이트 비율과 경화온도를 높일수록 전환율과 반응속도가 증가함을 알 수 있었으며 수치 해석을 위해 Kamal 식을 적용하였다.

**Abstract:** The effects of stoichiometric ratios of curing agent to prepolymer and temperature on the curing reaction rates of polyurethane elastomer were investigated. The prepolymers were made from toluene diisocyanate (TDI) and polytetramethylene ether glycol (PTMEG) at 80 °C in nitrogen atmosphere for an hour. Then the prepolymers were mixed with the curing agent, 4,4'-methylene bis(2-chloroaniline) (MOCA) to produce polyurethane elastomer. The curing reactivities of polyurethane prepolymer with curing agent were measured by real time FTIR spectroscopy. The stoichiometric ratios were controlled from 0.85 to 1.05 at fixed curing temperatures from 80 to 120 °C. Conversions and reaction rates were increased, as the stoichiometric ratios increased. And they were increased, as the reaction temperatures increased. Kamal's equation was adopted for simulation as a kinetic model.

**Keywords:** polyurethane, real time FTIR, curing.

## 서 론

오늘날 폴리우레탄(polyurethane) 소재는, 단열재, 절연재, 흡음재, 탄성체, 포장재 그리고 접착제 등 여러 분야에 걸쳐 응용이 되고 있다. 본 연구는 면진장치에 사용되는 탄성체인 금속제 스프링의 강성, 탄성, 복원력을 갖고 있는 대체물로서 폴리우레탄이 사용되는 경우의 MER spring에 관한 연구이다. 폴리우레탄은 내후성 및 성형 가공성이 뛰어나 금속제 스프링을 대체하여 활용되고 있어 이에 대한 연구를 수행하였다.

폴리우레탄 합성반응은 일반적으로 이소시아네이트(isocyanate)와 폴리올(polyol)의 반응을 통한 우레탄 결합 생성반응을 주반응으로 하지만 온도 및 반응물질에 따라 우레아(urea) 결합, 알로파네이트(allophanate) 결합, 그리고 뷰렛(biuret)반응과 같이 부반응이 일어날 수 있다. 이러한 여러 반응들은 최종 생성물의 물성에 중요한 영향을 끼치게 되며 이에 대한 연구가 발표된 바 있다.<sup>1,4</sup>

폴리우레탄 탄성체는 주로 이소시아네이트, 폴리올, 경화제의 세 가지 성분으로 구성된다. 탄성체의 기본적인 물성은 이소시아네이트의 벤젠 고리가 형성하는 hard segment와 폴리올의 파라핀계 분자구조가 형성하는 soft segment의 상분리 구조에서 기인한다. 마지막으로 경화제는 낮은 분자량의 디

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kylee@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

올이나 디아민이며 프리폴리머에 잔존하는 이소시아네이트기와 반응하여 경화제의 벤젠 고리로 인해 hard segment의 경향을 나타낸다.

폴리우레탄 탄성체는 위의 세 가지 구성성분을 한꺼번에 반응시키는 one shot 법과 이소시아네이트와 폴리올로 프리폴리머를 형성한 후 경화제를 적용하여 탄성체를 형성하는 프리폴리머법이 있는데, one shot 법은 모든 반응물을 한꺼번에 투입하여 반응시키므로 그 방법이 간단하고 비교적 경제적이거나 점도의 상승으로 인한 불균일한 반응과 반응열에 의한 물성의 저하가 일어나기 쉽다. 반면에, 프리폴리머법은 프리폴리머의 조성에 의해 물성이 대부분 결정되나 점도의 상승, 반응열에 의한 물성의 불균형을 최소화할 수 있는 제조 방법으로 균일한 물성의 폴리우레탄 탄성체를 만드는 데 유리하다.<sup>15</sup> 본 연구에서는 제품의 최종적인 물성을 결정하게 되는 경화단계에서의 반응성을 살펴보기 위해 프리폴리머와 경화제의 함량비 변화에 따른 반응성의 변화를 관찰하였다.

### 이론적 배경

폴리우레탄 탄성체의 경화반응을 확인하기 위해서 Figure 1과 같이 실시간으로 측정된 IR 스펙트럼을 활용할 수 있다. 기존의 IR 스펙트럼은 반응 후 최종 생성물의 정성적 구조 분석에만 이용되어 왔으나, 실시간 FTIR로 측정할 경우 반응성이 있는 시료의 일련의 반응 과정 중에 감소하거나 증가하는 흡광도를 비교하여 시간에 따른 반응성 변화를 실시간으로 확인할 수 있어 정량적 분석이 필요한 실험에도 응용이 가능하다.<sup>6</sup> Figure 1에 실시간 FTIR을 사용하여 이소시아네이트기(-NCO, 2272 cm<sup>-1</sup>)의 변화 추이를 분석한 결과를 나타내었다.

Figure 1은 실시간 FTIR로 측정한 폴리우레탄 탄성체 경화반응의 스펙트럼이다. 기존의 FTIR에서는 MOCA(4,4'-methylene bis(2-chloroaniline))의 아민기(-NH<sub>2</sub>, 3455 cm<sup>-1</sup>)와

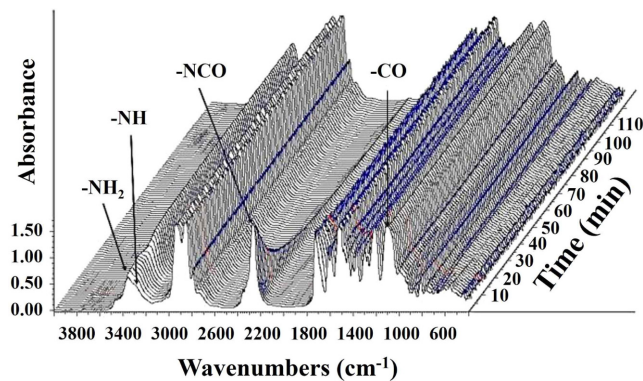


Figure 1. 3-D absorption spectra by real time FTIR spectroscopy with polyurethane curing reaction.

우레탄 또는 우레아의 -NH 작용기(3286 cm<sup>-1</sup>)가 중첩되어 나타나 구분하는 데에 어려움이 있었으나 실시간 측정을 통해 반응시간에 따른 피크의 변화로 MOCA의 아민기의 피크가 점차 감소하며, 우레아 형성에 의한 -NH 피크가 증가하는 경향을 관찰할 수 있다.<sup>7,8</sup> 또한 반응 시간이 경과함에 따라 이소시아네이트기의 피크가 감소하는 경향을 확인할 수 있다.

FTIR 측정을 통해 반응성 경향을 관찰하기 위해 먼저 흡광도와 반응물 농도 사이의 관계에 대한 이해는 Lambert-Beer Law를 이용해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = \epsilon b C \tag{1}$$

여기에서,  $A$ 는 측정된 흡광도,  $\epsilon$ 는 흡광계수(L·cm<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>),  $b$ 는 반응물의 두께,  $C$ 는 반응물의 농도(mol·cm<sup>-3</sup>)를 의미한다. 반응성이 있는 시료의 특정 피크의 변화를 관찰하기 위해서는 반응이 진행되는 동안 변하지 않는 피크의 흡광도를 기준으로 하여 기준 피크와 관찰하고자 하는 피크의 흡광도를 비교하며 반응 진행도를 계산해야 한다. Lambert-Beer Law를 FTIR의 결과에 적용하기 위해 특정 작용기 피크에 대해 기준 피크에서 측정된 값으로 보정이 필요하며 식 (2)를 사용하였다. 이를 반응 물질의 정량적 변화로 만들어주는 정규화과정이라고 한다.

$$\frac{A}{A_{ref}} = \frac{(\epsilon b)C}{(\epsilon b)_{ref}C_{ref}} \tag{2}$$

여기에서,  $A_{ref}$ 는 기준 피크의 흡광도,  $\epsilon_{ref}$ 는 흡광계수(L·cm<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>),  $b$ 는 반응물의 두께,  $C$ 는 반응물의 농도(mol·cm<sup>-3</sup>)를 의미한다. 정규화과정을 통해 원하는 피크의 상대적인 정량 분석이 가능해진다. 폴리우레탄 탄성체 경화반응에 참여하는 작용기는 이소시아네이트기와 아민기로, 아민기의 경우 -NH 작용기와 중첩되어 정량적 분석이 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 반응성 관찰을 위한 특성 피크로 매우 강한 단일 피크로 나타나는 이소시아네이트기의 신축 진동 피크(2272 cm<sup>-1</sup>)를 관찰하였다. 식 (2)의 기준 피크는 반응 초기부터 종결 시점까지 변화하지 않고 일정하게 유지되는 에테르(ether, 1109 cm<sup>-1</sup>)피크를 사용하여 정규화했다.<sup>9</sup>

Lambert-Beer Law에 의해 반응 초기 흡광도  $A_0$ 와 시간에 따라 변화하는 흡광도  $A_t$ 의 비율은 반응 초기 농도  $C_0$ 와 시간에 따라 변화하는 농도  $C_t$ 의 비율로 변환할 수 있으며 이는 반응의 정도를 나타내는 전환율( $\alpha$ )로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \tag{3}$$

계산된 전환율은 시간에 따라 증가하는 경향을 보이며, 시간에 대해 미분하면 반응속도 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_{\text{NCO}} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \quad (4)$$

폴리우레탄 탄성체 경화반응의 시간에 따른 반응속도는 실험적으로 반응이 진행된 시점에서 반응속도가 어느 시간까지 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 폴리우레탄 가교반응이 자기촉매반응의 경향과  $n$ 차반응의 경향이 동시에 나타나며, 경화반응의 수치적 해석을 위해 Kamal 식을 적용할 수 있다는 것을 의미한다. Kamal 식은 일반적으로 열경화성수지에 적용되는 반응이론식이며 폴리우레탄 반응성 연구에 많이 활용되는 해석방법이다.<sup>5-6,9-13</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

여기에서,  $m$ 과  $n$ 은 각각 반응의 차수를 의미하는데 이들의 합을 통해 전체 반응의 차수를 결정할 수 있다.  $k_1$ 은  $n$ 차반응의 속도상수이며  $k_2$ 는  $m$ 차 자기촉매반응의 속도상수로  $k_1$ 은  $\alpha = 0$ 일 때의 실험값으로부터 쉽게 구할 수 있으나 다른 상수값들은 다음과 같이 식 (5)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln(k_1 + k_2 \alpha^m) + n \ln(1 - \alpha) \quad (6)$$

변환된 식 (6)으로부터 최소오차자승법을 이용하여 기울기를 계산하면  $n$ 값을 얻을 수 있다. 또한  $m$ 값을 얻기 위해 식 (5)를 한번 더 변환시켜 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[ \frac{\left( \frac{d\alpha}{dt} \right) - k_1}{(1 - \alpha)^n} \right] = \ln k_2 + m \ln \alpha \quad (7)$$

앞에서 계산된  $k_1$ 과  $n$ 값을 식 (7)에 대입하고 다시 기울기 ( $m$ )과 절편( $\ln k_2$ )를 구하는데 최소오차자승법을 활용하면  $m$ 과  $k_2$ 를 계산할 수 있다.

반응속도상수인  $k_1$ ,  $k_2$ 는 Arrhenius 식의 형태인 식 (8)과 (9)로 표현된다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

여기에서,  $E_a$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 반응온도 (K),  $A$ 는 Arrhenius 상수이다. 식 (5)-(7)로부터 얻은 속도상수  $k_1$ 과  $k_2$ , 반응온도인  $1/T$ 에 대해 도시하면 활성화 에너지 ( $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ )와 Arrhenius 상수( $A_1$ ,  $A_2$ )를 구할 수 있다.<sup>14,15</sup>

## 실 험

**시약 및 재료.** 폴리우레탄 프리폴리머 중합에서 이소시아

네이트는 2,4-TDI(toluene diisocyanate)/2,6-TDI의 두 이성질체의 혼합물의 비율이 80/20인 제품 Cosmonate T-80(Mitsui Chemicals Inc.), 폴리올은 에테르계 폴리올인 PTMEG(polytetramethylene ether glycol)-650과 PTMEG-1000(LeadersChem Inc.), 산화방지제는 벤조일클로라이드(삼진화학)를 사용하였다. 이소시아네이트기 함량(NCO%)의 측정을 위해 디- $n$ -부틸아민 용액과 브롬페놀블루 지시약, 염산 수용액, 이소프로필알코올, 무수 톨루엔을 사용하였다. 폴리우레탄 탄성체 제조를 위해 경화제로는 MOCA(4,4'-methylene bis(2-chloroaniline))를 사용하였다.

**폴리우레탄 프리폴리머의 합성.** 온도 조절이 가능한 가열 장치 위에 환류냉각기와 앵커식 교반기, 질소투입장치, 안전 깔때기(dropping funnel)를 장착한 4구 둥근바닥 플라스크에 PTMEG-650, PTMEG-1000, 벤조일클로라이드를 각각 넣은 후 질소 퍼징과 함께 교반기(100±20 rpm의 속도)로 교반하며 40 °C에서 유지시켰다. 이후 TDI를 첨가하고 300±20 rpm의 속도로 80 °C에서 60분간 교반하며 반응시켰다.

**이소시아네이트기(-NCO)의 백분율(%) 측정과 아민기(-NH<sub>2</sub>)와의 비율.** 폴리우레탄 프리폴리머를 합성한 이후 반응물을 채취하여 ASTM D2572에 따라 적정을 수행하여 이소시아네이트기(-NCO)의 백분율(%)을 결정하였다. 폴리우레탄 프리폴리머를 무수 톨루엔, 디- $n$ -부틸아민 용액과 15분 동안 교반한 후에 브롬페놀블루 지시약과 이소프로필알코올을 첨가하고 염산 수용액을 마이크로피펫으로 첨가하면서 적정을 수행하였다. 이소시아네이트기의 백분율,  $I_{\text{NCO}\%}$ 를 계산하는 식은 다음과 같다.

$$I_{\text{NCO}\%} = \frac{[(B - V) \times 0.1 \times 0.0420]}{W} \times 100 \quad (10)$$

여기에서,  $B$ 는 공실험에서의 염산 투입량,  $V$ 는 폴리우레탄 프리폴리머의 염산 투입량, 0.1은 염산 수용액의 노르말농도, 0.0420은 이소시아네이트기의 밀리당량, 그리고  $W$ 는 사용된 폴리우레탄 프리폴리머 원료의 중량을 의미한다.

또한 측정된 이소시아네이트기의 백분율과 경화제의 투입량을 조정하여 아민기와 이소시아네이트기의 당량 비율,  $R_N$ 을 조절할 수 있는데, 계산식은 다음과 같다.

$$R_N = \frac{W_{\text{MOCA}} \times E_{\text{NCO}}}{I_{\text{NCO}\%} \times E_{\text{MOCA}}} \times 100 \quad (11)$$

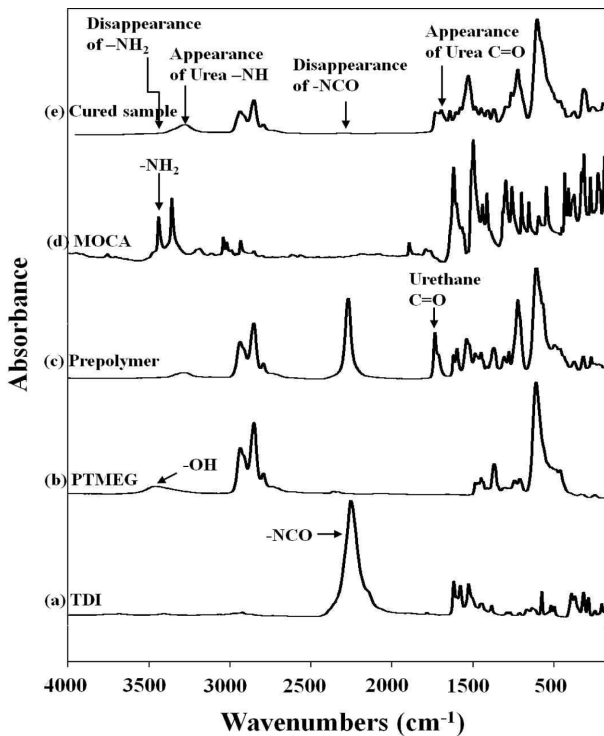
여기에서,  $W_{\text{MOCA}}$ 는 폴리우레탄 프리폴리머 100 당 경화제 투입량,  $E_{\text{NCO}}$ 는 이소시아네이트기의 당량으로 42.01이며,  $E_{\text{MOCA}}$ 는 MOCA의 당량으로 133.5를 의미한다.

**실시간 FTIR 측정.** 각각의 경화조건에서 폴리우레탄 탄성체의 경화과정 측정하기 위해 실시간 FTIR(Thermo사, Nicolet iS5 FTIR)을 측정하였다. 등은 경화조건을 유지하기 위해 전기로 열을 가할 수 있는 장비를 이용하였으며 KBr 펠

렛을 고정하기 위한 홀더를 설계 및 제작하였다. 합성한 폴리우레탄 프리폴리머와 경화제를 SpeedMixer(FlackTek Inc., DAC 150.1 FVZ-K)를 사용하여 3500 rpm의 속도로 30초간 혼련하여 KBr 펠렛에 소량 도포하여 측정 온도로 사전에 가열된 KBr 홀더에 장착하여 측정하였다. 경화온도는 80, 100, 120 °C의 조건으로 반응이 진행됨에 따라 변화하는 피크를 60분간 실시간 FTIR 스펙트럼으로 수집하였다.

### 결과 및 토론

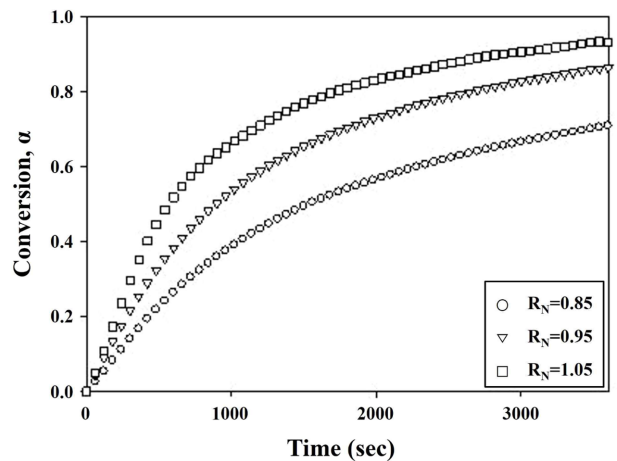
**FTIR 반응 확인.** 원료인 TDI, PTMEG와 경화제인 MOCA, 그리고 반응물의 IR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서는 TDI의 2272  $\text{cm}^{-1}$ 에서 이소시아네이트기(-NCO)의 피크가 뚜렷하게 나타나며 Figure 2(b)에서는 PTMEG의 3550  $\text{cm}^{-1}$ 에서 히드록시기(-OH)의 피크가 관찰된다. Figure 2(c)에서는 폴리우레탄 프리폴리머의 이소시아네이트기의 피크가 Figure 2(a)에 비해 감소하고 -C=O 피크(1720  $\text{cm}^{-1}$ )와 -NH 피크(3286  $\text{cm}^{-1}$ )가 새롭게 나타났다. C=O 결합과 NH 작용기는 우레탄 결합(-NHCOO)에 의해 형성되는 것으로, TDI의 이소시아네이트기와 PTMEG의 히드록시기가 반응하여 우레탄 결합을 형성한 것을 폴리우레탄 프리폴리머의 스펙트럼을 통해 알 수 있다. Figure 2(e)는 폴리우레탄 프리폴리머와



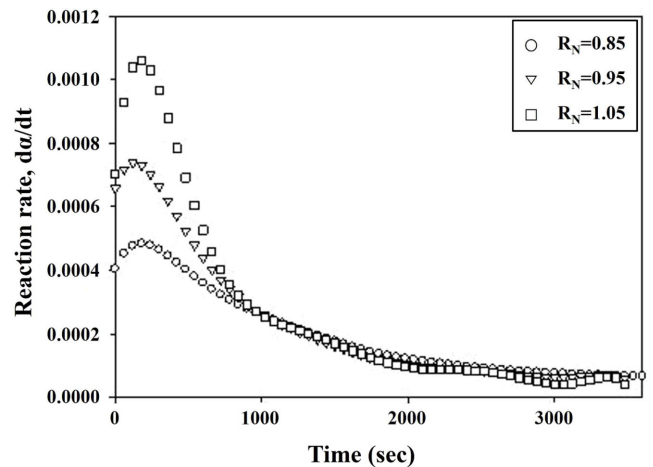
**Figure 2.** FTIR absorption spectra during polyurethane curing reaction: (a) TDI; (b) PTMEG; (c) prepolymer; (d) MOCA; (e) cured sample.

경화제인 MOCA의 반응으로 생성된 폴리우레탄 탄성체의 IR 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 피크가 MOCA의 아민기(-NH<sub>2</sub>)와 반응하여 감소한 것을 알 수 있다. 여기에서 폴리우레탄 프리폴리머에서는 보이지 않았던 피크(1680  $\text{cm}^{-1}$ )가 나타나는데 이는 경화 과정에서의 우레아 반응에 의해 형성되는 C=O 작용기에 의한 피크이며 우레탄 결합에서 나타나는 -C=O 피크와 구분되어 나타난다.

**경화제 함량에 따른 반응성 변화.** 폴리우레탄 탄성체의 경화거동은 에테르 피크로 정규화한 이소시아네이트 피크의 FTIR의 변화량을 기준으로 하여 반응온도 100 °C의 경우 식 (3)을 이용하여 전환율( $\alpha$ )로 변환한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 또한 경화과정에서의 반응속도는 식 (4)와 같이 전환율을 미분하여 구하였고 이를 Figure 4에 나타내었다.



**Figure 3.** Conversion distributions as a function of amine-isocyanate ratio ( $R_N$ ) along the time at a fixed reaction temperature of 100 °C.



**Figure 4.** Reaction rates as a function of amine-isocyanate ratio ( $R_N$ ) along the time at a fixed reaction temperature of 100 °C.

Figure 3에서 100 °C에서의 이소시아네이트기의 전환율은 아민-이소시아네이트 비율( $R_N$ )이 증가함에 따라 전환율의 증가속도가 증가하는 것으로 나타났다. 아민-이소시아네이트 비율이 증가할수록 경화반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 반응 후 1시간이 경과하였을 때의 전환율은 아민-이소시아네이트 비율이 0.85, 0.95, 1.05일 때, 각각 0.7, 0.85, 0.93으로 나타났다. 이를 투입한 비율인 0.85, 0.95, 1과 비교하였을 때에 동일한 경향으로 나타남을 알 수 있다. Figure 1에서 관찰된 이소시아네이트기의 피크는 약 1시간의 반응 후에도 완전히 소멸되지 않고 미 반응된 채로 잔류했으며, 이후 후 가류과정인 100 °C에서 16시간 방치 과정을 거치며 완전히 사라지는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 모든 경우에서 동일하게 관찰되었다.

Figure 4는 반응속도의 경향을 나타낸 것으로, 반응 후 약 180초 정도에서 최대 반응속도가 나타났다. 그리고 약 800초 이후에서는 모든 경우에 반응속도가 매우 느려짐도 알 수 있었다. 폴리우레탄 탄성체의 경화반응은 과상중합 시스템이기 때문에, 초기에 반응속도가 높고 상승하고 경화반응이 진행됨에 따라 감소하며 특히 반응이 어느 정도 진행된 후에는 점도가 상승해 확산속도가 급격히 감소하는 경향을 보인다. Figure 4에서의 반응속도도 이와 동일한 경향을 보였다.

**경화온도에 따른 반응성 변화.** 아민-이소시아네이트 비율이 각각 0.85, 0.95, 1.05인 반응물의 경화온도 변화(80, 100, 120 °C)에 따른 이소시아네이트기의 전환율( $\alpha$ )과 이소시아네이트기의 경화반응속도( $da/dt$ )를 Figures 5, 6, 7에 나타내었다.

아민-이소시아네이트 비율이 0.85인 경우는 Figure 5에 나타내었는데, 전환율은 반응이 진행되는 시간에 따라 Figure 5(a)에서 볼 수 있듯이 증가하였고, 경화반응온도가 상승할수록 전환율은 빠르게 증가하여 반응속도가 증가함을 보였다. 반응온

도가 80, 100, 120 °C일 때, 초기 반응속도는 각각  $3.19 \times 10^{-4}$ ,  $4.14 \times 10^{-4}$ ,  $5.74 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 반응온도에 따라 빠른 속도로 진행되었으며, 최대 반응속도는 199, 178, 167초에서  $3.76 \times 10^{-4}$ ,  $4.84 \times 10^{-4}$ ,  $7.94 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 반응온도에 따라 반응속도의 증가로 나타났다. 이때 이소시아네이트기의 전환율은 각각 0.071, 0.082, 0.12에 해당된다. 반응 3000초 이후, 반응속도는 세가지 조건 모두  $7.89 \times 10^{-5} s^{-1}$  이하로 감소하였으며, 이소시아네이트기의 반응 1시간 후의 전환율은 반응온도가 80, 100, 120 °C로 증가할 때, 각각 0.62, 0.71, 0.93으로 증가하는 경향이 나타났다.

Figure 6은 아민-이소시아네이트 비율이 0.95일 때, 경화온도에 따른 이소시아네이트 피크의 전환율과 경화반응속도를 나타낸 것으로, 반응온도가 80, 100, 120 °C일 때, 초기 반응

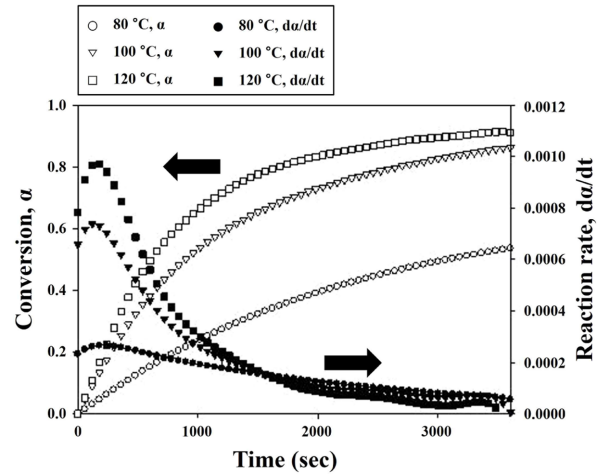


Figure 6. Conversion distributions and reaction rates for the isothermal curing reaction at  $R_N=0.95$  with various reaction temperatures 80 to 120 °C.

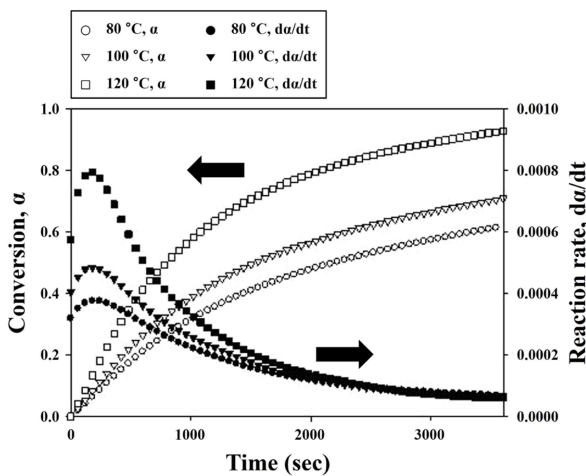


Figure 5. Conversion distributions and reaction rates for the isothermal curing reaction at  $R_N=0.85$  with various reaction temperatures 80 to 120 °C.

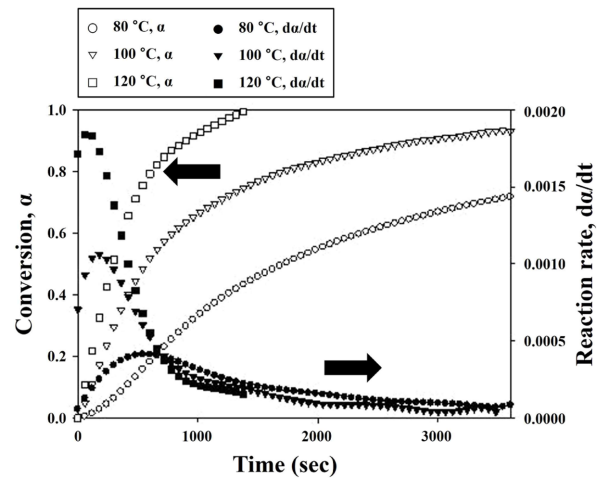


Figure 7. The conversion distributions and reaction rates for the isothermal curing reaction at  $R_N=1.05$  with various reaction temperatures 80 to 120 °C.

속도는 각각  $2.32 \times 10^{-4}$ ,  $6.58 \times 10^{-4}$ ,  $7.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 로 반응온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 최대 반응속도는 210, 156, 129초에서  $2.66 \times 10^{-4}$ ,  $7.39 \times 10^{-4}$ ,  $9.74 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 로 반응온도의 증가에 따라 반응속도가 증가하는 경향으로 나타났다. 최대 반응속도에서 이소시아네이트기의 전환율은 각각 0.054, 0.096, 0.14에 해당된다. 반응 3000초 이후, 반응속도는  $7.95 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  이하로 감소하여 전환율의 변화가 급격히 감소하였으며, 반응 1시간 후의 이소시아네이트기의 전환율은 반응 온도가 80, 100, 120 °C일 때, 각각 0.54, 0.86, 0.91로 나타났다.

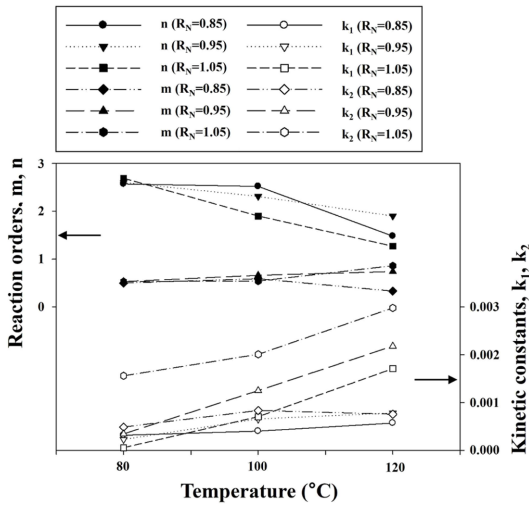
Figure 7에 아민-이소시아네이트 비율이 1.05일 때의 전환율과 경화반응속도의 측정값을 나타내었다. 폴리우레탄 프리 폴리머의 경화반응이 진행될수록 Figures 5, 6과 마찬가지로 전환율은 증가하였고 온도가 높아짐에 따라 전환율의 증가속도인 반응속도도 빨라졌다. 반응온도가 80, 100, 120 °C일 때, 초기 반응속도는 각각  $5.73 \times 10^{-5}$ ,  $7.05 \times 10^{-4}$ ,  $1.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로, 최대 반응속도는 각각 558, 142, 65초에서  $4.14 \times 10^{-4}$ ,  $1.06 \times 10^{-3}$ ,  $1.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 역시 반응온도에 따라 증가하는 경향이 나타났다. 최대 반응속도에서 이소시아네이트 피크의 전환율은 각

**Table 1. Conversions( $\alpha$ ) and Reaction Rates( $-r_{\text{NCO}}=d\alpha/dt$ ) with Various Reaction Temperatures and Amine-isocyanate Ratios**

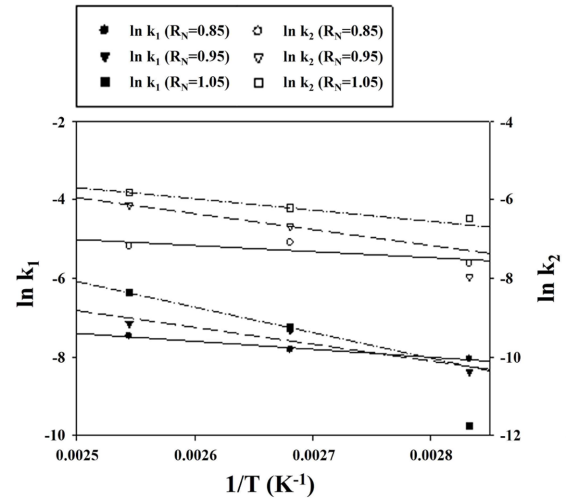
| $R_N$ | Reaction temperature (°C) | Values            | $\alpha_{t=0}$        | $\alpha_{-r_{\text{NCO}}_{\text{max}}}$ | $\alpha_{t=3600}$     | $t_{-r_{\text{NCO}}_{\text{max}}}$ (s) |
|-------|---------------------------|-------------------|-----------------------|---|-----------------------|--|
| 0.85  | 80                        | $\alpha$          | 0                     | 0.072                                   | 0.62                  | 199                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $3.19 \times 10^{-4}$ | $3.76 \times 10^{-4}$                   | $6.81 \times 10^{-5}$ |  |
|       | 100                       | $\alpha$          | 0                     | 0.082                                   | 0.71                  | 178                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $4.04 \times 10^{-4}$ | $4.84 \times 10^{-4}$                   | $6.65 \times 10^{-5}$ |  |
|       | 120                       | $\alpha$          | 0                     | 0.12                                    | 0.93                  | 167                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $5.74 \times 10^{-4}$ | $7.94 \times 10^{-4}$                   | $6.11 \times 10^{-5}$ |  |
| 0.95  | 80                        | $\alpha$          | 0                     | 0.054                                   | 0.54                  | 210                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $2.32 \times 10^{-4}$ | $2.66 \times 10^{-4}$                   | $5.46 \times 10^{-5}$ |  |
|       | 100                       | $\alpha$          | 0                     | 0.096                                   | 0.86                  | 129                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $6.58 \times 10^{-4}$ | $7.39 \times 10^{-4}$                   | $5.14 \times 10^{-6}$ |  |
|       | 120                       | $\alpha$          | 0                     | 0.14                                    | 0.91                  | 156                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $7.83 \times 10^{-4}$ | $9.74 \times 10^{-4}$                   | 0                     |  |
| 1.05  | 80                        | $\alpha$          | 0                     | 0.17                                    | 0.72                  | 558                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $5.74 \times 10^{-5}$ | $4.14 \times 10^{-4}$                   | $8.51 \times 10^{-5}$ |  |
|       | 100                       | $\alpha$          | 0                     | 0.13                                    | 0.93                  | 142                                    |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $7.05 \times 10^{-4}$ | $1.06 \times 10^{-3}$                   | 0                     |  |
|       | 120                       | $\alpha$          | 0                     | 0.12                                    | 1                     | 65                                     |
|       |                           | $-r_{\text{NCO}}$ | $1.71 \times 10^{-3}$ | $1.85 \times 10^{-3}$                   | 0                     |  |

**Table 2. Reaction Kinetics Constants, Activation Energies and Prefactors**

| $R_N$ | Reaction temperature (°C) | $n$  | $k_1$                 | $m$  | $k_2$                 | $E_{a1}$           | $E_{a2}$           | $A_1$                 | $A_2$                 |
|-------|---------------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.85  | 80                        | 2.57 | $3.19 \times 10^{-4}$ | 0.50 | $4.91 \times 10^{-4}$ | $1.69 \times 10^4$ | $1.28 \times 10^4$ | $9.79 \times 10^{-2}$ | $4.28 \times 10^{-2}$ |
|       | 100                       | 2.52 | $4.04 \times 10^{-4}$ | 0.59 | $8.36 \times 10^{-4}$ |                    |                    |                       |                       |
|       | 120                       | 1.48 | $5.74 \times 10^{-4}$ | 0.33 | $7.58 \times 10^{-4}$ |                    |                    |                       |                       |
| 0.95  | 80                        | 2.60 | $2.32 \times 10^{-4}$ | 0.53 | $3.46 \times 10^{-4}$ | $3.55 \times 10^4$ | $3.36 \times 10^4$ | $4.77 \times 10$      | $6.41 \times 10$      |
|       | 100                       | 2.31 | $6.58 \times 10^{-4}$ | 0.66 | $1.25 \times 10^{-3}$ |                    |                    |                       |                       |
|       | 120                       | 1.90 | $7.83 \times 10^{-4}$ | 0.74 | $2.18 \times 10^{-3}$ |                    |                    |                       |                       |
| 1.05  | 80                        | 2.69 | $5.76 \times 10^{-5}$ | 0.53 | $1.56 \times 10^{-3}$ | $5.40 \times 10^4$ | $2.39 \times 10^4$ | $2.58 \times 10^4$    | $4.45 \times 10^0$    |
|       | 100                       | 1.90 | $7.05 \times 10^{-4}$ | 0.54 | $2.01 \times 10^{-3}$ |                    |                    |                       |                       |
|       | 120                       | 1.27 | $1.71 \times 10^{-3}$ | 0.86 | $2.98 \times 10^{-3}$ |                    |                    |                       |                       |



**Figure 8.** Reaction constants ( $m, n, k_1, k_2$ ) as a function of  $R_N$  0.85 to 1.05 with various reaction temperatures 80 to 120 °C.



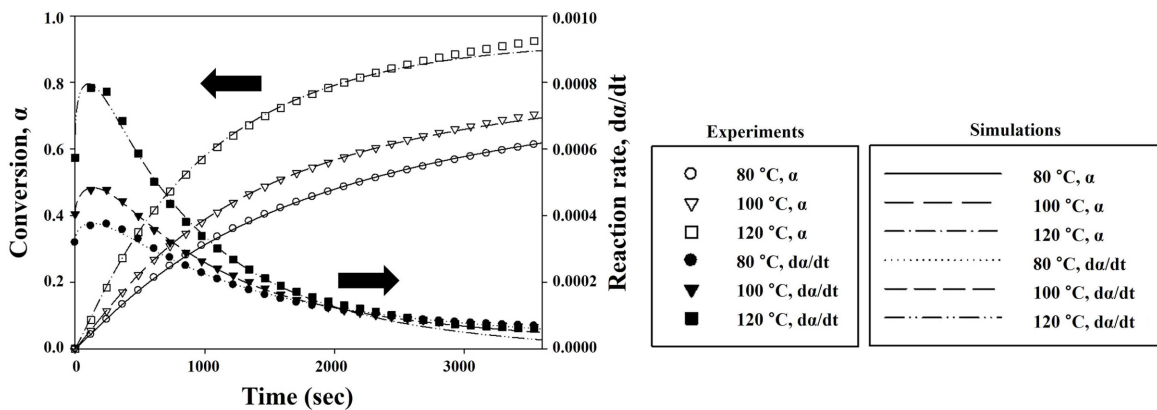
**Figure 9.** Arrhenius constants ( $E_a, A$ ) as a function of  $R_N$  0.85 to 1.05 with various reaction temperatures 80 to 120 °C.

각 0.17, 0.13, 0.12이었으며 경화반응 시작으로부터 1시간이 지났을 때, 이소시아네이트기의 전환율은 반응온도가 80 °C 일 때 0.72, 100 °C일 때 0.93으로 증가하였는데, 특히 반응 온도가 120 °C의 반응에서는 반응 시작 후 1422초가 경과하였을 때 전환율이 1에 도달하여 경화거동이 완결되는 것으로 나타났다.

아민-이소시아네이트 비율( $R_N$ ) 및 반응물의 경화온도에 따른 특정 지점에서의 측정값들을 Table 1에 나타내었다. 아민-이소시아네이트 비율에 따라 경화반응을 비교해 보면, 전환율의 미분값인 반응속도는 최대값까지 증가하였다가 감소하는 경향으로, 최대 반응속도에 도달하는 시간은 높은 반응 온도일수록 단축되는 경향을 보였다. 그러나 같은 온도에서 아민-이소시아네이트 비율에 따라 비교하였을 때, 최대 반응속도에 도달하는 시간에서는 일정한 경향을 찾기 어려웠는데, 이러한 현상은 샘플의 혼련 이후 IR 측정을 위해 KBr 펠렛

에 도포하고 홀더에 장착하는 과정에서 발생하는 반응 초기 구간의 실험오차와 관계되는 것으로 추정된다.

**폴리우레탄 탄성체 경화 반응 상수 계산.** Kamal 모델인 반응상수( $n, k_1, m, k_2$ )는 식 (5)-(7)로 변형하여 최소자승오차법으로 계산하였고  $k_1$ 과  $k_2$ 는 온도의 함수인 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화에너지( $E_a$ )와 아레니우스 상수( $A$ )를 최소자승오차법으로 계산하여 Table 2에 정리하였다. Figures 8-9에는 이 변수들을 그림으로 그 변화 추이를 나타내었다. Figure 8에 나타낸 폴리우레탄 탄성체 경화반응의 반응차수인  $n$ 값은 반응온도가 증가함에 따라 감소하였으며,  $m$ 값은 증가하는 경향이 나타났다. 반응속도상수  $k_1, k_2$ 는 반응온도가 증가함에 따라 같이 증가하였다. 다만, 120 °C에서의 경화반응의 경우, 실험 시 샘플 준비과정에서 초기반응에 의해 측정하지 못하는 이소시아네이트기의 실험 오차가 존재하므로 그 정확성이 문제가 될 수 있다.



**Figure 10.** Conversion distributions and reaction rates compared for the isothermal curing conditions (80, 100 and 120 °C) between experimental results and simulations at  $R_N=0.85$ .

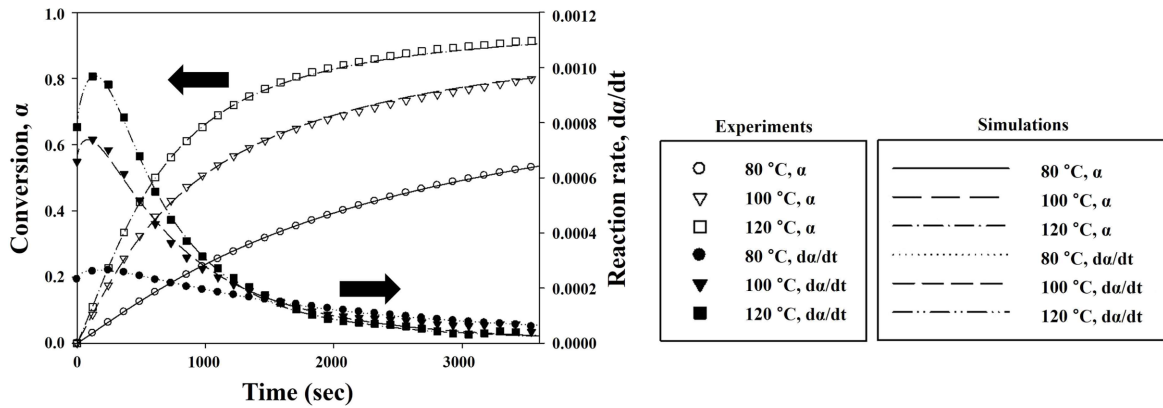


Figure 11. Conversion distributions and reaction rates compared for the isothermal curing conditions (80, 100 and 120 °C) between experimental results and simulations at  $R_N=0.95$ .

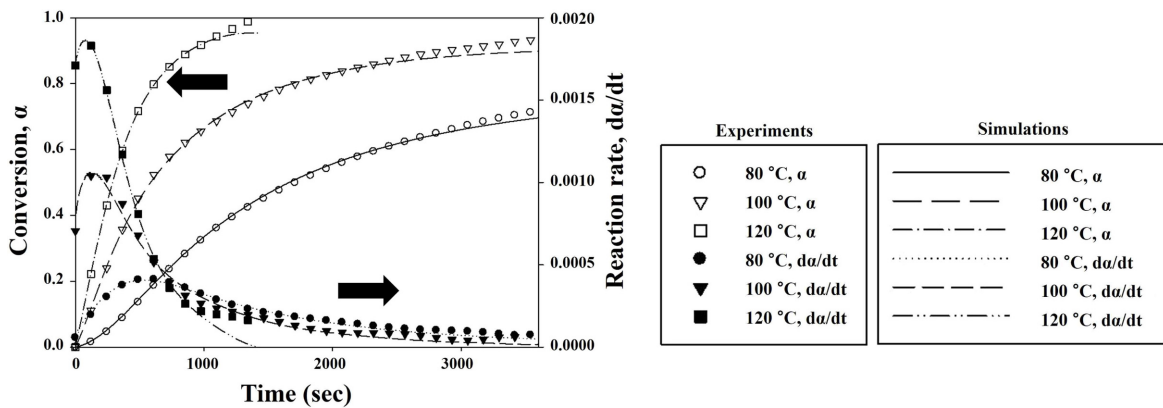


Figure 12. Conversion distributions and reaction rates compared for the isothermal curing conditions (80, 100 and 120 °C) between experimental results and simulations at  $R_N=1.05$ .

Figure 9에 여러 가지 반응온도에서 아민-이소시아네이트 비율에 따른 활성화에너지와 아레니우스 상수의 변화를 온도의 역수의 함수로 나타내었다. 아민-이소시아네이트 비율이 0.85, 0.95, 1.05일 때,  $n$ 차반응의 속도상수  $k_1$ 에 대한 아레니우스 방정식의 기울기는 각각  $-2.03 \times 10^3$ ,  $-4.27 \times 10^3$ ,  $-6.50 \times 10^4$  이고, 자기촉매반응의 속도상수  $k_2$ 에 대한 아레니우스 방정식의 기울기는 각각  $-1.54 \times 10^3$ ,  $-4.05 \times 10^3$ ,  $-2.87 \times 10^3$ 였다. 모든 아민-이소시아네이트 비율에 대해서,  $n$ 차반응의 활성화에너지를 의미하는  $E_{a1}$ 이 자기촉매반응의 활성화에너지,  $E_{a2}$ 보다 높은 값을 보였다. 아레니우스 상수( $A$ )의 경우, 아민-이소시아네이트 비율이 0.85, 1.05일 때,  $A_1$ 은  $A_2$ 보다 큰 값을 가지나, 아민-이소시아네이트 비율이 0.95일 때는 조금 작지만 비슷한 값을 보였다. 따라서 모든 아민-이소시아네이트 비율에 대하여  $n$ 차반응보다 자기촉매반응이 더 활발히 일어남을 알 수 있다.  $n$ 차반응의 경우, 아민-이소시아네이트 비율이 증가할수록 활성화에너지와 아레니우스 상수는 증가하는 경향을 보이고 있으나, 자기촉매반응의 경우, 아민-이소시아네이트 비율에 대해 일정한 경향을 보이지 않는데, 이는 높은 아민-

이소시아네이트 비율에서는 반응 초기의 급격한 반응으로 인해 손실된 것으로 예상할 수 있다.

실험을 통해 얻은 데이터와 반응상수를 통해 이론적으로 계산한 값들을 비교하여 Figures 10-12에 나타내었다.

## 결론

본 연구에서는 경화제의 함량과 경화반응온도가 폴리우레탄 탄성체의 경화반응성에 끼치는 영향에 대해 연구하였다. 폴리우레탄 탄성체의 합성은 TDI와 PTMEG을 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 중합한 이후, 경화제인 MOCA을 적용하는 프리폴리머법을 이용하였다. 폴리우레탄 탄성체의 경화반응성은 실시간 FTIR 분광법을 통해 확인하였으며 반응 1시간 후의 전환율은 경화제의 함량을 높일수록 증가함을 알 수 있었다.

또한 아민-이소시아네이트 비율이 동일한 경우에 반응온도를 높일수록 반응 1시간 후의 전환율은 반응온도에 비례하여 증가했고 최고 반응속도 또한 증가하는 경향을 나타내었다.



데, 최대 반응속도 도달시간은 아민-이소시아네이트 비율이 일정할 때, 반응온도를 80, 100, 120 °C까지 높일수록 단축되는 경향을 보였다. 1시간의 경화반응 이후에도 잔류한 이소시아네이트기의 피크를 볼 수 있는데, 이는 이후 후 가류 과정인 70 °C에서 16시간 방치 과정을 거치며 완전히 사라지는 것을 확인하였다.

폴리우레탄 탄성체 경화반응의 반응속도는 초기보다 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 자기촉매반응과  $n$ 차반응의 경향이 동시에 나타나므로 경화거동의 수치적 해석을 위해 Kamal 식을 적용하였다. 최소자승오차법을 이용하여 각각의 반응상수들을 얻어 시뮬레이션을 진행함으로써 실제 데이터와 일치하는 경향을 보였다. 폴리우레탄 탄성체 경화반응의 반응차수인  $n$ 값은 반응온도가 증가함에 따라 감소하였으며,  $m$ 값은 증가하는 경향이 나타났다. 반응속도상수  $k_1$ ,  $k_2$ 는 반응온도가 증가함에 따라 같이 증가하였다. 모든 아민-이소시아네이트 비율에 대해서  $n$ 차반응의 활성화에너지 ( $E_{a1}$ )가 자기촉매반응의 활성화에너지( $E_{a2}$ )보다 높은 값을 보이고 아레니우스 상수( $A$ )의 경우,  $A_1$ 이  $A_2$ 보다 큰 값을 가지는 경향을 보이므로 모든 아민-이소시아네이트 비율에 대하여  $n$ 차반응보다 자기촉매반응이 더 활발히 일어남을 알 수 있다.

**감사의 글:** 본 논문은 2014년도 충남대학교 CNU학술연구 지원사업 ‘폴리우레탄 엘라스토머 스프링을 이용한 면진 교량 소재 연구’의 연구성과이다. 원활한 연구 진행에 도움을 준 충남대학교 바이오응용화학연구소와 충남대학교 산학협력단에 감사의 글을 남긴다.

## 참 고 문 헌

1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 1991.
2. K. Recker, *Polyurethane Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed., G. Oertel, Editor, Hanser, Munich, 1993.
3. K. Dusek, *Polym. Bulletin*, **17**, 481 (1987).
4. M. Ilavsky, K. Bouchal, and K. Dusek, *Polym. Bulletin*, **14**, 295 (1985).
5. I. R. Clemitson, *Castable polyurethane elastomers*, CRC Press, Florida, 2008.
6. N. Mahmood, A. U. Kham, M. S. Khan, Z. Ali, A. U. Haq, and A. Wutzler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1012 (2011).
7. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies- Tables and Charts*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New Jersey, 1994.
8. S. Parnell, K. Min and M. Cakmak, *Polymer*, **44**, 5137 (2003).
9. M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grunbauer, and C. V. Lieshout, *Polymer*, **37**, 1353 (1996).
10. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
11. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1988).
12. A. Eceiza, J. Zabala, J. L. Egiburu, M. A. Corcuera, I. Mondragon, and J. P. Pascault, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1949 (1999).
13. B. Fernandez d'Arlas, L. Rudea, P. M. Stefani, K. de la Caba, I. Mondragon, and A. Eceiza, *Thermochim. Acta*, **459**, 94 (2007).
14. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 773 (1998).
15. J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 761 (1994).