

톨루엔용매계에서 폴리에테르와 방향족 디이소시아네이트의 반응속도론

이현주 · 김 광[†]

동아대학교 화학공학과
(1997년 11월 24일 접수)

The Reaction Kinetics of Aromatic Diisocyanates with Polyether in Toluene

Hyun-Joo Lee and Kwang Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

[†]e-mail : kkim@seunghak.donga.ac.kr

(Received November 24, 1997)

요약: Polyoxypropylene glycol (PPG), polytetramethylene ether glycol (PTMG), glycolpropylene (GP)과 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), toluene diisocyanate (TDI)의 동시반응 속도론을 연구하였으며, 자료는 Baker와 Sato의 방법에 따라 분석하였다. Polyether diol과 방향족 diisocyanate의 속도상수 K 와 K' 를 측정하였다. MDI-PTMG계는 2차 및 3차 반응 속도식에 뚜렷하게 일치하였다. TDI-PTMG계의 실험자료는 2차 속도식에 일치하였으나, 이론접근식에는 잘 맞지 않았다. TDI-PTMG계의 $E'_4 - E'_3$ 값은 MDI-PTMG계의 $E'_2 - E'_1$ 값보다 5배 낮았다.

ABSTRACT: The kinetics of spontaneous reaction of 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), and toluene diisocyanate (TDI) with polyoxypropylene glycol (PPG), polytetramethylene ether glycol (PTMG), and glycol propylene (GP) were studied, and the data were treated by a method developed by Baker and Sato. The rate constants, K and K' of aromatic diisocyanate with polyether diol were determined. The reaction of MDI-PTMG system apparently followed second and third order kinetics in good agreement. The reactions of TDI-PTMG system followed these kinetics experimentally but did not follow theoretically. The difference of $E'_4 - E'_3$ of TDI-PTMG was smaller about 5 times than $E'_2 - E'_1$ values of MDI-PTMG system.

Keywords: polyether-diol, aromatic diisocyanate, prepolymer, kinetics.

서 론

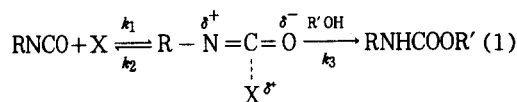
Polyisocyanate와 polyol의 반응생성물은 양말단에 isocyanate기를 지니고 있는 polyurethane oligomer인 prepolymer는 경화제, 수분 등과 반응하여 고분자량의 polyurethane을 만들면서 경화되어 수지나 탄성체로 변형되는데 이것은 prepolymer의 잔존 isocyanate기가 습기와 반응함에 따라 urea 결합을 형성함으로써 경화가 진행되는 것에 기인한 것이다.¹⁻⁴ Polyurethane 제품은 자동차 범퍼, 발포제,

섬유, 가구용 쿠션(cushion), 생체적합성 의료용 재료, 코팅 용도로 쓰이는 탄성재료, 건축용 단열재, 신발, 인공피혁 등에 폭넓게 사용되고 있다. 특히 코팅, 엘라스토머, 실란트, 접착제 등을 제조할 때는 기술 집약적인 polyol 원료를 요구한다.⁵

Polyurethane은 다중블록공중합체(multiblock copolymer)로서, 연한 블록(soft segment : SS)과 단단한 블록(hard segment : HS)으로 구성된다. SS는 연속된 상(continuous phase)을 이루고 점성 혹은 고무의 성질과 같이 유연한 분자 구조로 이루어

저 있고, HS는 파라결정(paracrystalline) 혹은 유리(glassy) 영역을 이루며 물리적 가교(physical crosslink)를 형성하여 분자쇄간의 미끄러짐을 방지하고 수소결합에 의하여 urethane기가 강하게 응집하여 열역학적 안정성을 강화시키는 강직한 분자구조를 가진다.^{6,7} HS와 SS 사이의 화학 구조의 차이로 인하여 상 분리가 일어나는데, 폴리머 구조는 SS의 농도에 따라, 분산된 soft phase를 가진 연속 hard phase(일반적으로 SS 농도가 30% 미만), 혹은 분산된 hard domain을 가진 연속 soft phase(SS 농도가 65% 이상), 2중 연속상(bicontinuous phase: SS 농도가 약 50%)으로 구성된다.⁸

Polyol인 alcohol과 isocyanate의 반응속도론에 대한 연구는 Davis에⁹ 의해서 시작되었고, Baker와 공동연구자들에 의해서 더 상세한 연구가 이루어졌다. Baker 등은 수산기와 방향족 isocyanate 반응에 대한 메카니즘을 다음 (1)식과 같이 제안하였다.^{10,11}



X는 촉매, R'OH, 또는 반응 중에 생성된 urethane이 될 수가 있다.

Diisocyanate와 polyol의 반응은 urethane-isocyanate 중간체를 통한 경쟁적으로 연속적인 2차 반응의 과정으로 가정되었다.¹²⁻¹⁶ 염기-isocyanate 복합체의 농도가 일정하다고 가정하면, 위의 메카니즘은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$kt = \{2.303/(a-b) \log [b(a-x)/(a(b-x))]\} \quad (2)$$

여기에서 x 는 시간 t 에서 형성된 urethane 생성물의 농도, a 와 b 는 각각 isocyanate와 hydroxyl기의 초기농도이며, k 는 이 때의 속도상수이다. Sato에¹⁷ 의한 메탄올과 다양한 isocyanate의 반응에 대한 연구 결과에 의하면 메탄올과 phenyl isocyanate의 반응은 명백히 2차 반응을 나타내었으나, 많은 1-alkenyl isocyanate와 ethyl isocyanate의 반응은

이러한 속도식의 경향을 따르지 않았는데, 이러한 결과는 alcohol과 isocyanate의 반응식은 수정되어야 함을 나타내는 것으로서, 속도식은 반응과정 중 생성된 urethane 복합체의 함을 포함하여 나타내어야 되는 것이다. 그러나 isocyanate 반응에는, 히드록시 그룹 이외에도 아민, 카르복실산, 물과도 쉽게 반응하여 우레아, 아미드, 아민 등이 만들어지며 반응생성물인 우레탄, 우레아 등과도 반응하여 알로파네이트(allophanate), 뷰렛(biuret)이 생성될 수도 있다. 알로파네이트의 생성온도는 120~140 °C 정도이고 본 실험의 온도는 30~80 °C이므로 알로파네이트가 형성되는 2차반응은 무시할 수 있을 것으로 예측된다.¹⁸ 그러므로 반응과정 중 생성된 복합체에 대한 함이 모든 반응의 과정에 대하여 고려되는 것은 아니다. 또한 Baker 등에^{10,11} 의해 제안된 메카니즘은 수정되어야 함이 Sato와¹⁷ Greenshields 등에¹⁸ 의해 제기되었는데 식 (1)에서 복합체를 형성하는 정도는 isocyanate기의 탄소원자가 하전을 띠는 정도에 의존되므로 입체 효과를 고려한다면 반응속도는 isocyanate기의 탄소원자의 친전자적 성질에 따라 증가한다는 것과 복합체를 형성하기 위하여 isocyanate기로 밀접하게 접근하는 것이 필요함에 따라, 염기 촉매의 효과는 염기적 성질보다는 친핵 성질에 더 의존하게 되어 동시반응(부가된 촉매가 없을 때)에서 반응속도는 polyol의 친핵적 성질에 의존하여 증가한다. 그러므로 측정된 2차 속도상수 k 는 부가된 촉매 농도, 또는 초기 polyol 농도의 증가 함수가 되는 사실로부터 Greenshields는¹⁹ 다음과 같은 식을 유도해 내었다.

$$k = k_1 k_3 [X] / [k_2 + k_3(b-x)] \quad (3)$$

Sato에¹⁷ 의하여 제기된 수정사항은 많은 방향족 isocyanate와 ethyl isocyanate의 반응이 3차식을 따르고 있으며, urethane-촉매화의 함을 포함해야 함이 요구되었는데, methanol과 다양한 종류의 isocyanate, 특별히 방향족 isocyanate와의 비촉매반응과 3급 아민 촉매반응에 의한 속도식을 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} (a-x)(b-x)^2 + \frac{k_1' k_3'}{k_2'} x(a-x)(b-x)$$

$$+ \frac{k_1'' k_3''}{k_2''} (cat.) (a-x)(b-x) \quad (4)$$

여기서 a 는 isocyanate, b 는 polyol의 초기농도를 나타내고 x 는 생성물의 농도, $\frac{k_1 k_3}{k_2}$, $\frac{k_1' k_3'}{k_2'}$, $\frac{k_1'' k_3''}{k_2''}$ 는 각각 polyol 초기반응, urethane 촉매화반응, 염기 촉매화반응의 속도상수를 나타낸다.

먼저 반응의 초기단계일 때 식 (2)의 미분식에서 $t=0$ 에서 urethane 생성물의 농도 $x=0$ 이고, 외삽법으로 속도상수 k 값을 계산하여, 식 (4)의 우변 첫째 항과 조합하면, $k = \frac{k_1 k_3}{k_2} b$ 가 되므로, $\frac{k_1 k_3}{k_2}$ 의 값을 알 수 있게 된다. 또한 (4)식에서 촉매 반응항인 우변의 세 번째 항을 소거하고 적분하면 전환율-반응시간 곡선의 값 (식 (2)의 적분관계식)으로부터 $\frac{k_1' k_3'}{k_2'}$ 의 실험적 값을 알 수 있게 된다.

$$t = \left(\frac{K' - K}{[aK' + K(b-a)]bK'} \right) \ln \left(\frac{K'x + K(b-x)}{bK} \right) + \frac{1}{(b-a)[bK + a(K' - k)]} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) + \frac{1}{(b-a)bK'} \ln \left(\frac{b}{b-x} \right) \quad (5)$$

여기서 $K = \frac{k_1 k_3}{k_2}$, $K' = \frac{k_1' k_3'}{k_2'}$ 이다.

반응의 초기단계를 벗어나는 반응시간 범위인 urethane-촉매화 반응에서는 식 (4)의 두 번째 항을 적분하면 다음과 같은 식으로 반응속도를 계산할 수 있다.

$$K' t = \frac{1}{ab} \ln x + \frac{1}{a(a-b)} \ln(a-x) - \frac{1}{b(a-b)} \ln(b-x) + constant \quad (6)$$

그러므로 본 논문에서는 방향족 isocyanate인 MDI와 TDI를 선택하였고, triol로서 glycol propylene (GP)을 가교제 (crosslinking unit)로 사용함으로써 기계적 강도를 향상시킨 SS 및 HS의 상이한 블록들이 순차적으로 연결되도록 중합하였다. 또한

SS를 형성하는 부분으로 분자량이 증가하면 더 연해지고, 탄성적인 성질을 띄게 되며 이 성분으로 에스테르형 폴리올을 사용하면 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내가수분해성이 약해지므로, 에테르형 폴리올을 사용함으로써 저온물성과 내가수분해성이 우수한 물성을 유지하고 또한 연성물질로 형성하는 polyether인 PTMG 및 PPG를 상호 조합하여 반응시켜 관이음매 습기경화형 우레탄 제조에 적합한 prepolymer를 제조하였다. 이 경우 $[NCO]/[OH]$ 의 물비를 일정하게 하여 반응 속도론적인 고찰을 시도하였다.

실 험

재 료. SS는 polyether로서 미국 Quaker Oats 제품으로 poly tetramethylene ether glycol (PTMG, $M_w=1000$)과 한국 Polyol 제품인 polyoxypropylene glycol (PPG, $M_w=2000$), glycol propylene (GP, $M_w=5000$)으로서 수분을 제거하기 위해 60 °C에서 24시간동안 감압건조시켰다. HS는 diisocyanate로서 일본 폴리우레탄 주식회사의 제품인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 40~45 °C에서 이량체 (dimer) 등의 침전물을 제거하고 맑은 액체만을 채취하여 사용하였으며, toluene diisocyanate (TDI)는 미국의 Olin Chemical사 제품을 사용하였다. 또한 적정시약으로 di-*n*-butylamine (DBA)은 독일 Riedel-de Haën사의 제품을, toluene 및 tetrahydrofuran (THF)는 일본 Junsei Chemical사의 제품, 1N HCl은 일본 Shinyo 순정화학의 제품을 사용하였다.

Prepolymer 중합과정.

중합 합성: MDI (0.25 mole)를 toluene (20 wt%)과 함께 반응기에 넣고, 60 °C에서 24시간 감압건조시킨 PTMG (0.06 mole), PPG (0.06 mole) 및 GP (0.02 mole)를 $[NCO]:[OH]=1.8:1$ 로 하여 반응기에 투입하였다. 반응기에 투입한 후 반응기 내부가 혐기화 되도록 계속적으로 질소가스를 투입하면서 균일한 혼합이 일어나도록 200 rpm에서 60 °C의 온도로 5시간동안 반응시켰다. Diisocyanate로 TDI를 사용한 경우도 같은 방법으로 $[NCO]:[OH]=1.8:1$ 의 물비로 실행하였다.

%NCO의 결정: 반응물을 30분간격으로 채취한 반

용물 약 2.5 g을 20 g의 THF에 녹인 뒤 10 mL DBA용액을 첨가하고 Bromophenol Blue 지시약을 4~5방울 넣은 다음 청색이 황색으로 변할 때까지 1 N HCl로 역적정하여, 이 때 소모된 HCl의 mL 수를 측정함으로써 NCO가 반응에 참여한 정도를 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\%NCO = \frac{(V_o - V) \cdot H_{HCl} \times 4.202}{S.W}$$

V_o : 공백시험에 사용된 염산의 부피 (mL)

V : 시료적정에 사용된 염산의 부피 (mL)

N_{HCl} : 염산의 규정농도

S.W.: 시료의 무게 (g)

여기서 적정에 사용된 DBA 용액은 DBA 원액 167 mL에 THF 600 mL를 섞어 사용하였다.

결과 및 고찰

Triol 가교제를 첨가했을 때 MDI-polyether계의 반응속도를 반응온도 30~80 °C 사이에서 중합하여 반응시간의 경과에 따른 isocyanate의 농도변화 (C_0/C)를 전환율 ($X/1-X$)로 plot한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. C 는 반응시간 t 에서의 isocyanate의 농도를 나타내고, C_0 는 isocyanate의 초기농도를 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 50~80 °C의 중합반응이 온도의존성을 잘 나타내고 반응 진행 경과에 따라 계속적으로 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 반면, 30~40 °C는 온도의존성 범위에서 벗어나, 2시간 이후에서는 더 이상 반응이 진행되지 않는 것처럼 urethane prepolymer의 생성이 아주 느린 속도로 진행됨을 알 수 있다. Urethane 생성 반응에 있어서 분자간의 에너지 준위에 의한 상호작용을 (7) 및 (8)식에서와 같이 두 단계로 이루어지는 가정하에 4,4'-diisocyanate의 최초 isocyanate기의 반응속도 K 와 두 번째 isocyanate기의 반응속도 K' 를 실험적으로 측정하여 4,4'-diisocyanate기의 반응성 차이를 속도상수를 이용하여 구조적 측면에서 검토하고자 하였다. K 는 초기반응의 속도상수이고, K' 는 urethane-R'OH 반응속도상수이다. 반응 초기 1시간 이내에 편차가 생기는 원인은 촉매로 작용하는 산, 염기가 없을

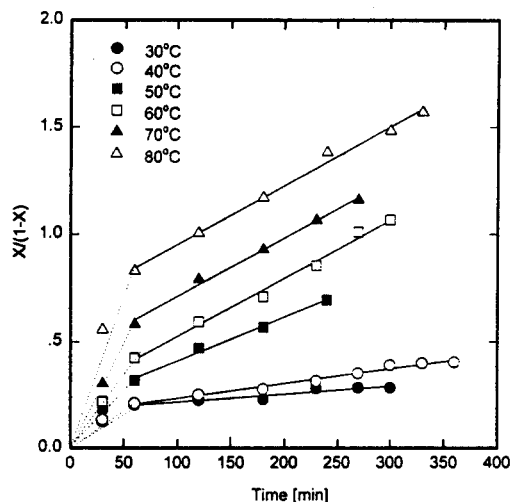


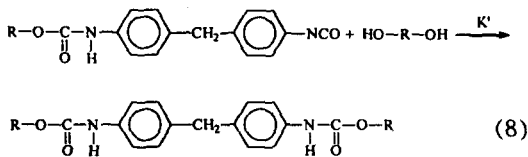
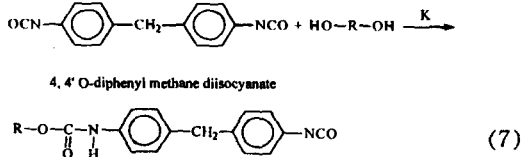
Figure 1. Second order plots for MDI-polyether system at mole ratio of $[NCO]:[OH]=1.8:1$.

때 용매계가 촉매로 작용하는 반응기구로서 용액 내에서의 isocyanate의 반응은 isocyanate기가 갖는 수소결합과 용매의 유전상수에 의존하여 반응속도상수 K , K' 가 복합적으로 중합반응이 진행되는 것으로 예측될 수 있다.¹¹

반응속도상수 K , K' 가 복합적 중합반응으로 가정할 때와 유사하게 메카니즘 (8)에서 반응속도상수 K' 는 유사 3차 반응속도식으로 다시 가정하여 속도상수를 K'_1 와 K'_2 의 두 단계로 가정할 수 있다. K'_1 는 총괄 반응속도상수 K , K' 에 비하여 현저하게 빠르게 진행되었는데 MDI에서의 공유결합인 urethane 반응에서는 알콜의 부가반응에 대한 isocyanate 화합물의 극성효과보다도 분자간의 에너지 준위에 의한 상호작용이 더 크게 작용되고 있음을 나타내었다. 이것은 Fig. 7의 K'_1 와 K'_2 에 의해 평가된 활성화 에너지 E'_1 , E'_2 의 결과를 비교함으로써 알 수 있다.

실험초기 반응기 내부 온도를 승온하는 도중에 일부는 중합이 형성된 상태이므로 (30, 40 °C 저온일 경우에는 5분 이내, 고온일 경우에는 10~15분 정도 소요됨) 일정온도에서의 실제 측정값은 원점을 지나지 않고 y축의 절편을 갖는다. 반응온도가 30~80 °C로 변할 때 Fig. 1의 기울기를 이용하여 구한 K 의 값은 각각 0.0024, 0.0025, 0.0037, 0.0055, 0.0081 및 0.0083 min^{-1} 이고, K' 의 값은 0.0004, 0.0007, 0.0020, 0.0027, 0.0027 및 0.0027 min^{-1} 이었다. 반

온도 60 °C 이상의 범위에서는 K' 값이 일정하게 나타났는데, 이것은 MDI-PTMG계에서 두 번째 isocyanate기의 반응성이 증가하지 않음을 알 수 있다.



Baker 등과^{10,11} Dyer는²⁰ 방향족 isocyanate와 메탄올의 반응이 2차 반응속도식에 잘 일치하고 있음을 밝혔는데, Fig. 2는 반응의 초기단계에서 2차 반응속도식 (2)에 의한 반응속도상수를 구하기 위한 plot으로서, 그 결과는 Baker 등에^{10,11} 의해 유도된 2차 식에 일치되었으며 온도 증가에 따라 속도상수값이 각 온도에서 각각 0.0093, 0.0109, 0.0310, 0.0559, 0.0777 및 0.1389 $\text{eq}^{-2}\text{min}^{-1}\text{g}^2$ 로 증가되었음을 알 수 있다. Fig. 2의 기울기로부터 식 (2)에 대한 2차 반응속도상수 k 값을 구하여, 식 (4)의 우변 첫 번째 항에 초기값 $t=0$ 일 때 $x=0$ 인 조건을 대입하면 $k=Kb$ 가 되므로, 3차 반응속도상수 K 의 값을 결정할 수 있게 된다. 실험 자료를 이용하여 2차 반응속도상수를 구하고, 이 결과에 따르면 실험 자료가 2차 반응속도식 (2)에 잘 일치되었음을 알 수 있다. 이 값을 이론식에 적용하여 구한 각 반응온도에 대한 K 의 값은 0.0664, 0.0778, 0.2214, 0.3993, 0.555 및 0.9921 $\text{eq}^{-2}\text{min}^{-1}\text{g}^2$ 로 각각 계산되었다.

식 (6)의 우변을 반응시간 t 에 대하여 plot하면 Fig. 3에 나타난 바와 같이 위에서 구한 초기단계 속도상수 K 는 선형화하지 않은 60분동안 반응 진행과정을 나타내며, urethane-촉매화 반응단계에서 직선을 얻을 수 있다. 이 때 기울기로부터 K' 를 구할 수 있으며 그 값은 각 온도에 대하여 0.0667, 0.1126, 0.2978, 0.5327, 0.6453 및 0.8758 $\text{eq}^{-2}\text{min}^{-1}\text{g}^2$ 로 나타났다. K' 는 K 에 비하여 느린 상태로 변화

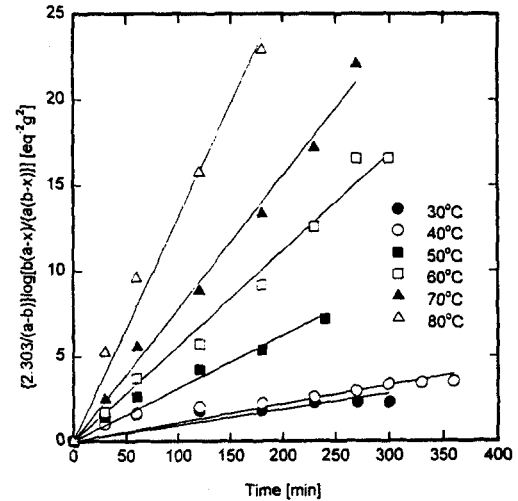


Figure 2. Relation between the R.H.S of eq. 2 and reaction time for MDI-polyether system.; conc. of [NCO] and [OH]: $a=0.25$ M, $b=0.14$ M.

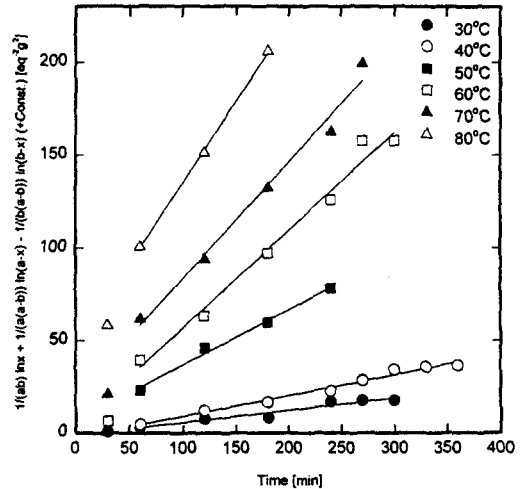


Figure 3. Relation between the R.H.S of eq. 6 and reaction time for MDI-polyether system.; conc. of [NCO] and [OH]: $a=0.25$ M, $b=0.14$ M.

가 작았으며 반응속도상수 기울기가 낮음을 알 수 있다.

TDI-PTMG계의 반응속도도 앞에서와 같이 반응 온도 30~80 °C 사이에서 중합하여 반응시간의 경과에 따른 isocyanate의 농도변화 (C_0/C)를 전환율 ($X/1-X$)로 plot한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

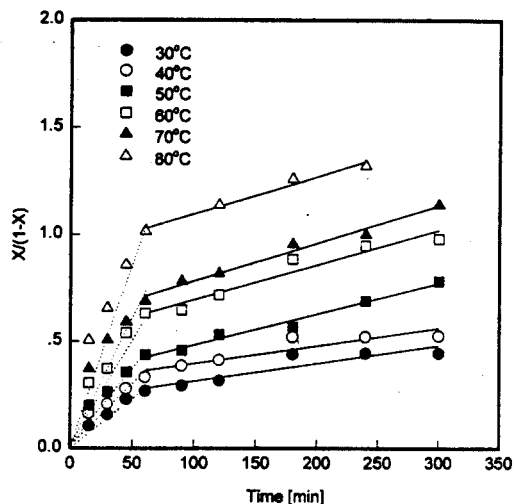


Figure 4. Second order plots for TDI-polyether system at mole ratio of $[NCO]:[OH]=1.8:1$.

MDI-PTMG계의 반응에 비하여 반응초기에 isocyanate기의 농도가 급격히 감소하며, 1시간 반응 후에 서서히 isocyanate기의 농도가 감소함을 알 수 있다. 반응초기에 deviation 현상이 나타나는데, 반응 온도 50 °C 이상이 되면 온도의존성이 더욱 증가된다. 또한 반응온도가 30~80 °C로 변할 때 K 의 값은 각각 0.0020, 0.0023, 0.0040, 0.0053, 0.0053 및 0.0088 min^{-1} 이고, K' 의 값은 0.0008, 0.0008, 0.0014, 0.0016, 0.0018 및 0.0019 min^{-1} 로서 반응 온도와 반응속도상수가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러므로 TDI-PTMG계의 반응속도도 2차 반응속도에 따름을 알 수 있었다. 그러나, Sato와¹⁷ Greenshields에¹⁹ 의해 제기된 2차 반응속도 및 3차 반응속도의 분석방법에 따라 TDI-PTMG계의 반응속도를 각 단계에 대하여 나타낸 결과 Fig. 5 및 6에서는 반응온도가 증가함에 따라 반응속도는 증가하나, MDI-PTMG계의 반응과 달리 식 (2)와 (4)에 의한 반응속도가 이론식에 많이 벗어나고 있음을 보여주고 있다. 이는 TDI 분자 내부의 두 isocyanate의 반응성이 각각 다르기 때문에 나타난 결과로서 그 반응 메커니즘은 (9) 및 (10)과 같이 2, 6번 자리에 위치한 isocyanate기의 경우 methyl기의 입체적 장애를 받는다고 해석할 수 있다.

메카니즘 (9) 및 (10)에서 K_3' 와 K_4' 는 3차 반

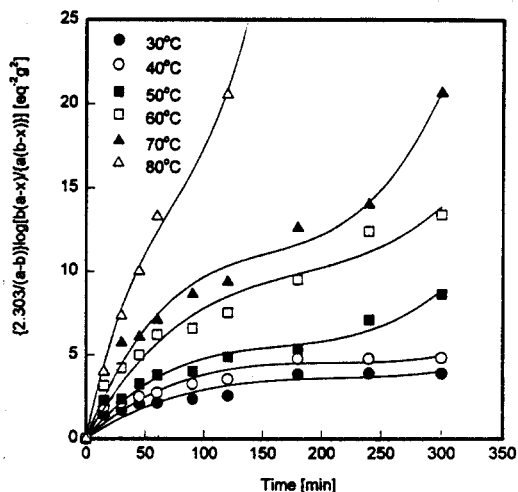
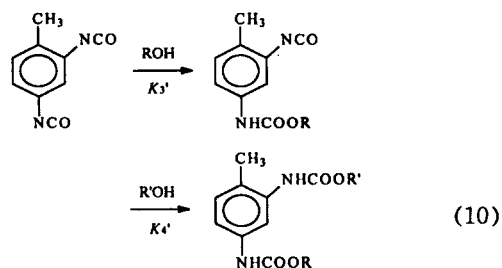
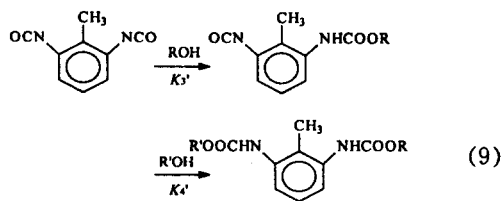


Figure 5. Relation between the R.H.S of eq. 2 and reaction time for TDI-polyether system. ; conc. of $[NCO]$ and $[OH]$: $a=0.25 \text{ M}$, $b=0.14 \text{ M}$.



응속도식의 속도상수를 두 단계로 표시하였는데, TDI의 첫 번째 isocyanate가 반응할 때의 반응속도상수 K_3' 는, 반응 후 다음 isocyanate가 반응할 때의 속도 상수 K_4' 보다 9배 이상 큰 것으로 알려져 있다.²¹ 또한 TDI의 두 isocyanate기의 반응성의 차이는 용매내의 실험결과와 양자화학적 계산법에 의한 분자궤도법 계산결과와도 일치하는 것으로서 isocyanate-알코올 반응성을 결정짓는데 사용되었으나 식

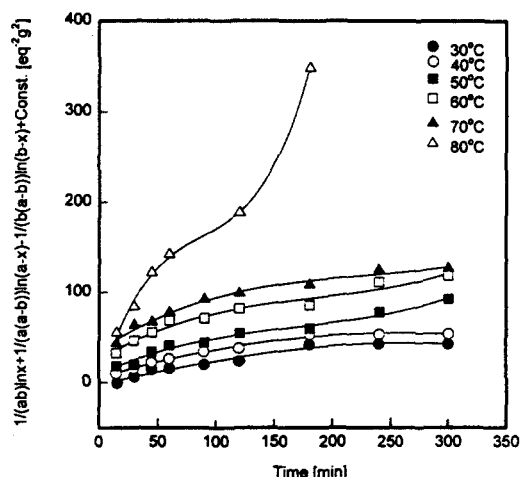
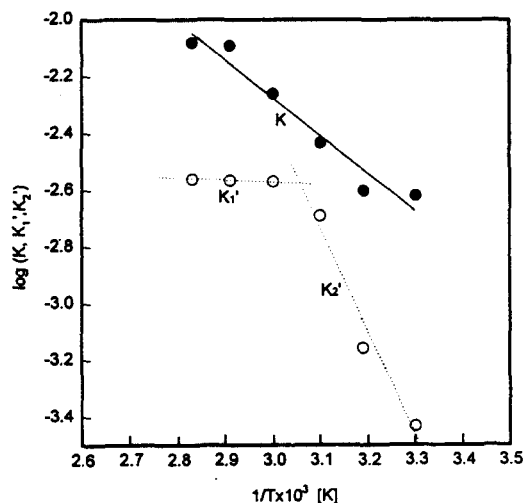


Figure 6. Relation between the R.H.S of eq. 6 and reaction time for TDI-polyether system; conc. of [NCO] and [OH]: $a=0.25$ M, $b=0.14$ M.

(2) 및 (6)만으로는 2차 및 3차 반응속도상수에 대한 결론을 내리기가 쉽지 않음을 나타내는 것이다. Fig. 1 및 4에 나타난 결과에서는 MDI 및 TDI-PTMG계가 서로 유사하게 K , K' 반응속도상수를 갖는 유사 2차 반응속도로 표시되었으나, Fig. 5 및 6의 2차 및 3차 반응속도의 이론식에서 서로 일치하지 않음을 보여주고 있다. 이것은 메카니즘 (9) 및 (10)의 구조적 해석으로 뒷받침해 줌으로 TDI-PTMG계는 2차 및 3차 반응속도로 각각 적용될 수 없음을 알 수 있다.

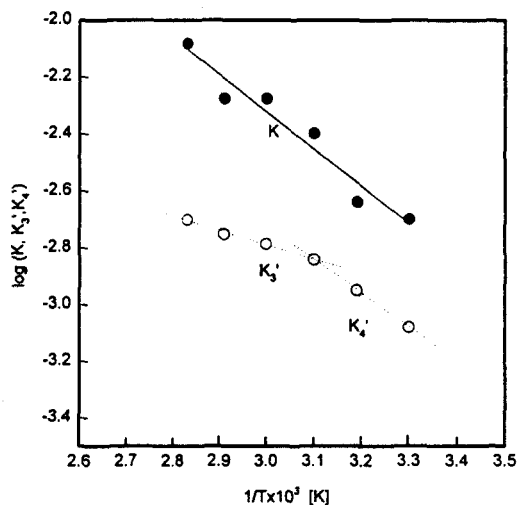
분자 간의 에너지 준위에 의한 상호 작용을 고찰하기 위하여 Fig. 1 및 4에 의해서 구한 속도상수를 이용하여 MDI-PTMG계 및 TDI-PTMG계의 Arrhenius식 ($k=k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$)으로부터 각 온도에 대한 속도상수 K , K' 를 반응온도의 절대온도 역으로서 활성화 에너지를 Figs. 7 및 8에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 MDI-PTMG계는 반응의 초기단계의 활성화 에너지는 6.10×10^{-6} Kcal/mol로서 반응 초기단계가 지났을 때는 반응온도가 증가함에 따라 활성화 에너지가 16.82×10^{-6} Kcal/mol에서 0.2210×10^{-6} Kcal/mol로 변화하는데, 활성화 에너지의 변동은 지배 메카니즘 (9) 및 (10)이 변함을 가르킨다. 높은 에너지는 온도에 보다 민감한 반응을 나타내는 점으로 미루어 에너지 값이 감소하는 것은 제어



$$K = -1.3346, K_1' = -0.0483, K_2' = -3.6750$$

$$E = 6.10, E_1' = 0.2210, E_2' = 16.82 \text{ (cal/Kmol)}$$

Figure 7. Arrhenius plot for MDI-polyether system at mole ratio of [NCO]:[OH]=1.8:1.



$$K = -1.3034, K_3' = -0.5064, K_4' = -1.1967$$

$$E = 5.96, E_3' = 2.32, E_4' = 5.48 \text{ (cal/Kmol)}$$

Figure 8. Arrhenius plot for TDI-polyether system at mole ratio of [NCO]:[OH]=1.8:1.

메카니즘이 일련의 기초 단계의 한 과정에서 연속적인 다른 한 과정으로 변화하였음을 가리킨다.²² Fig. 8의 TDI-PTMG계에서도 반응의 초기단계에서는 활성화 에너지가 5.96×10^{-6} Kcal/mol이고 초기단계가 지났

을 때는 반응온도가 증가함에 따라 5.48×10^{-6} Kcal/mol에서 2.32×10^{-6} Kcal/mol로 활성화 에너지가 변하며 반응 메카니즘이 일련의 연속적인 단계로 변함을 알 수 있다. 이는 메카니즘 (7)~(10)에 나타난 바와 같이, MDI-PTMG계 및 TDI-PTMG계의 중합반응은 각각 분자내 두 isocyanate기의 반응성이 차이가 남에 따라 활성화 에너지의 변화가 수반되는 것으로 고찰되며, 공유결합인 urethane 반응에서는 분자간의 에너지 준위에 의한 상호작용이 더 중요하다는 것을 나타내는 것이다. Diisocyanate와 polyol의 반응은 urethane-isocyanate 중간체를 통한 경쟁적으로 연속적인 2차 반응식에 잘 따르지만, TDI와 같은 2,4 및 2,6의 diisocyanate를 갖는 관능기의 반응성 차이가 반응속도 결정에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

결 론

Triol 가교제를 첨가했을 때 MDI 및 TDI-polyether계의 반응속도론적 고찰을 위하여 반응온도 30~80 °C 사이에서 중합하여 isocyanate의 농도 변화를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MDI-PTMG계에 있어서 $k = Kb$ 를 이용하여 2차 반응속도상수 k 값을 구하여 3차 반응속도상수 K 및 K' 값을 결정하였다. 중합온도 60 °C에서 $0.3993 \text{ eq}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ g}^2$ 로 계산되었다. 또한 실험자료의 적분값과 2차 반응속도식의 이론식에 적용하였을 때 2차 반응속도에 일치되었다.

2. TDI-PTMG계에서 MDI계에서와 같이 분석한 결과 실험자료의 적분식은 2차 반응속도식에 따랐으나 Sato의 이론식에 적용되지 않았다.

3. Isocyanate-polyether계의 중합에 있어서 분자간의 에너지 준위에 의한 상호 작용은 urethane-축매화 반응의 공유결합에서 매우 중요하게 작용하였으며, TDI와 같은 2,4 및 2,6의 diisocyanate를 갖는 관능기의 반응성 차이가 반응속도 결정에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. S. Schollenberger, "Polyurethane-and Isocyanate-

Based Adhesives, Handbook of Adhesives", ed. by I. Skeist, vol. III, p. 359, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

2. Y. Camberin, J. P. Pascault, J. M. Letoffé, and P. Claudy, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1445 (1982).
3. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", p. 93, McGraw-Hill Co., Inc., New York, 1984.
4. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", p. 3-4, Applied Science Publishers, London, 1982.
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, 1985.
6. R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, **45**(10), 643 (1968).
7. M. S. Yen and S. C. Kuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1639 (1996).
8. Z. S. Petrovic and I. Javni, *J. Polym. Sci.*, **27**, 545 (1989).
9. T. L. Davis and J. M. Farnum, *THIS JOURNAL*, **56**, 883 (1934).
10. J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, **8**, 713 (1947).
11. J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, 27 (1949).
12. J. Burkus and C. F. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5948 (1957).
13. M. Kaplan, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 272 (1961).
14. F. H. Westheimer, W. A. Jones, and R. A. Lad, *J. Chem. Phys.*, **19**, 178 (1942).
15. D. French, *THIS JOURNAL*, **72**, 4806 (1950).
16. W. G. MaMillan, *THIS JOURNAL*, **79**, 4838 (1957).
17. M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3893 (1960).
18. T. Kajiyama and W. J. Mcknight, *Macromolecules*, **2**, 254 (1969).
19. J. N. Greenshields, R. H. Peters, and R. F. T. Stepto, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 5101 (1964).
20. E. Dyer, H. A. Taylor, S. J. Mason, and J. Samson, *THIS JOURNAL*, **71**, 4106 (1949).
21. J. H. Saunders and K. C. Frisesh, "High Polymer : Polyurethane Chemistry and Technology", vol. 16, part I, p. 1, 129, Interscience Publishers, New York, 1969.
22. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", vol. II, p. 32, Tower Press, Seoul, 1972.