

## 젤화 촉매의 종류 및 함량에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 반응거동에 관한 연구

엄세연 · 이형일 · 이기윤<sup>†</sup>

충남대학교 고분자공학과

(2014년 3월 15일 접수, 2014년 7월 24일 수정, 2014년 8월 12일 채택)

## Study on Reaction Behavior of Rigid Polyurethane Foam with Various Types and Contents of Gelling Catalysts

Se Yeon Eom, Hyeon Il Lee, and Kee Yoon Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received March 15, 2014; Revised July 24, 2014; Accepted August 12, 2014)

**초록:** 본 연구에서는 아민계 젤화 촉매 dimethylcyclohexyl amine(DMCHA)과 칼륨계 젤화 촉매 potassium octoate(PO)가 경질 폴리우레탄 발포체의 반응거동에 미치는 영향에 대해 연구하였다. Polymeric 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, 폴리에스터 폴리올, 실리콘 유화제, 발포제 그리고 젤화 촉매를 사용하여 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하였다. DMCHA 촉매의 함량이 0에서 2.0 g으로 증가함에 따라 반응 시간이 약 330초에서 약 35초로 감소하였고, 발열 반응으로 최대 반응온도는 약 217에서 약 234 °C로 증가하였다. PO 촉매의 함량이 0에서 2.5 g으로 증가할수록 반응 시간은 약 79초에서 약 38초로 감소함을 보였고, 특히 젤 타임, 텍 프리 타임의 단축에 기여하였으며, 최대 반응온도가 약 182에서 약 271 °C로 증가하였다. 단열 온도 상승법을 이용하여 전환율을 구하였고, 반응식의 상수들을 계산하였다. 반응속도상수  $k_0$ 는 DMCHA 촉매의 양이 증가할수록 큰 값을 갖는 것을 확인하였고, PO 촉매의 경우 촉매량 증가와 큰 관계없이 유사한 값을 나타냈다.

**Abstract:** The reaction behavior of rigid polyurethane foams were studied on the effects of gelling catalysts of amine type, such as; dimethylcyclohexyl amine (DMCHA) and of potassium type, such as; potassium octoate (PO). Rigid polyurethane foams were provided with polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polyester polyol, silicone surfactant, blowing agent and a few gelling catalysts. As the contents of catalyst, DMCHA increased from 0 to 2.0 g, the reaction time decreased from ca. 330 to ca. 35 sec and due to the exothermic reaction, the maximum temperature increased from ca. 217 to ca. 234 °C, respectively. As the contents of PO increased from 0 to 2.5 g, the reaction time decreased from ca. 79 to ca. 38 sec and the maximum temperature increased from ca. 182 to ca. 271 °C, respectively. The kinetic parameters were calculated and the conversions were based on the temperature rising method of adiabatic process. As the content of DMCHA increased, the rate constant  $k_0$  increased. But in the case of PO catalyst,  $k_0$  did hardly depend upon its amount, and showed us similar reaction rate constants.

**Keywords:** rigid polyurethane foam, temperature rising method of adiabatic process, gelling catalyst.

## 서 론

폴리우레탄은 다양한 물성과 상업적으로 널리 응용될 수 있는 다양성 있는 재료로써 섬유, 목재, 가죽 등에 폭넓게 사용되어 왔다. 최초의 폴리우레탄 발포체는 1937년 오토 베이어(Otto Bayer) 팀이 디이소시아네이트(diisocyanate)의 중부 가반응에서 폴리우레탄 화합물의 합성을 발견함으로써 산업화를 이루게 되었다. 1954년에는 저가의 폴리에테르 및 폴리

에스테르계 폴리올을 사용한 폴리우레탄 발포체의 연구가 활발히 진행되었고, Wyandotte, Union Carbide와 Dow가 가공 성형의 신기술을 발표하면서 상품화하여 드디어 상업적으로 유용한 고분자가 되었다.<sup>1,2</sup>

폴리우레탄 제품은 경질우레탄 발포 제품, 연질우레탄 제품 그리고 엘라스토머(elastomer)로 분류할 수 있다. 약 90% 이상이 발포제품으로 생산되고 있다. 최근에 폴리우레탄은 자동차, 가구, 냉장고, 그리고 건축자재 등 여러 분야에서 수요가 크게 증가하고 있다. 특히 단열재로 이용되고 있는 경질 폴리우레탄 발포체는 산업적인 측면에서 최상의 단열성능을 가지고 있는 단열재이다. 또한 냉장고의 단열재로 사용되고

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kylee@cnu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있으며, 폴리우레탄 시스템의 물리-기계적 특성을 위한 공정과 단열성능 향상 등을 위한 연구가 진행 중에 있다.<sup>3,4</sup>

폴리우레탄의 주된 화학반응은 물(H<sub>2</sub>O)이 이소시아네이트와 반응하여 이차아민과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 생성하는 발포반응과 우레탄, 우레아 결합을 형성하고 이량화, 삼량화 반응으로 가교를 이루는 젤화반응으로 나눌 수 있다. 폴리우레탄의 여러 반응단계에 있어서 각 단계의 반응성 조절을 통해 가교도, 발포체 셀의 구조, 발포체의 밀도와 물성에 영향을 준다. 이러한 반응성은 폴리올 및 디이소시아네이트의 분자구조, 가교방법, 촉매의 사용, 첨가제의 종류 그리고 반응온도와 시간의 공정조건에 영향을 받는다.<sup>5-9</sup>

폴리우레탄 발포체 제조에 널리 상용되는 촉매로는 3차 아민(tertiary amine) 화합물과 tin계 또는 칼륨계 금속 촉매들이 주로 사용되고 있다. 이들 촉매들은 특성에 따라 폴리우레탄 제조 시 특정반응을 촉진하는 역할을 하기 때문에 두 종류 이상의 촉매를 조합하여 사용하는 것이 보편화되어 있다.<sup>10-14</sup>

이러한 3차 아민이 폴리우레탄의 밀도, 강도 등의 물성에 대해 미치는 영향은 기존 연구자에 의해 보고된 바 있다.<sup>15</sup> 본 연구에서는 우레탄 반응 거동의 열적 변화에 대한 연구가 미흡하여 젤화 촉매에 따른 발포반응촉진에 대하여 조사하였다. 특히 아민계 젤화 촉매인 pentamethyl diethylene diamine과 dimethyl cyclohexyl amine, 그리고 칼륨계 젤화 촉매인 potassium octoate를 사용하였을 때의 반응 거동 변화를 확인하였다.

사전 실험을 통해 pentamethyl diethylene diamine(PMDETA)를 넣지 않은 경우에는 실험시간이 지나치게 장시간 요구되었고, PMDETA의 함량에 따른 실험의 경우에는 초기 반응속도가 빨라져 결과를 확인하기 어려우므로 실험상 편의를 위하여 PMDETA는 일정량 투여하고 이를 제외한 다른 두 촉매의 함량변화에 따른 경질 폴리우레탄 발포 실험을 진행하였다. 우레탄 반응시 반응열에 의한 온도의 변화를 데이터

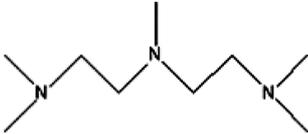
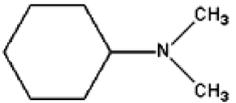
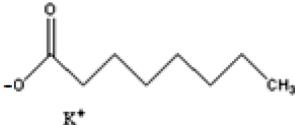
수집 장치(data acquisition system)를 이용해 측정하고 반응거동을 분석하였다.

## 실 험

폴리우레탄 발포체 합성에 사용한 폴리올은 OH-value가 240인 폴리에스터 폴리올을 사용하였고, 디이소시아네이트는 NCO%가 평균 35인 diphenyl methane diisocyanate를 사용하였으며, 구체적으로 polymeric-MDI를 사용하였다. 물리적 발포제로는 HCFC-141b, 화학적 발포제로는 물을 사용하였으며 계면활성제는 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8462를 사용하였다. 본 실험에 사용된 촉매는 Air products사의 pentamethyl diethylene triamine(PMDETA)과 dimethyl cyclohexyl amine(DMCHA), DABCO사의 potassium octoate(PO)을 각각 사용하였으며 분자구조와 분자량은 Table 1에 나타내었다. 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위한 폴리에스터 폴리올 100 g을 기준으로 한 첨가제의 투여량(phr)은 Table 2에 나타내었다. 이소시아네이트 인덱스를 150으로 맞추어 이소시아네이트의 양을 고정하였고, 물과 HCFC-141b, 실리콘계 계면활성제, PMDETA의 양을 고정한 상태에서 젤화 촉매인 DMCHA와 PO의 양을 달리하여 실험을 진행하였다. 이때 이소시아네이트를 제외한 폴리올과 첨가제의 혼합물을 폴리올 프리믹스라고 명명하였다.

발포에 앞서 이소시아네이트를 제외한 폴리올과 첨가제를 계량하여 첨가한 후 교반기(Tokushu kika, T104)를 이용하여 약 2000 rpm의 속도로 교반하여 폴리올 프리믹스를 제조하였다. 폴리우레탄 발포체의 반응온도를 측정하기 위해 크기 200×200×200 mm의 몰드를 제작하여 사용하였고, 폴리올 프리믹스에 이소시아네이트 인덱스를 150으로 맞춰 이소시아네이트를 첨가하였다. 이를 약 2000 rpm으로 교반하여 몰드에 부은 후 Agilent사의 데이터 수집 장치(34970A)로 반응온

**Table 1. Catalysts for Rigid Polyurethane Foam**

Sample number	Catalyst	Structure	Molecular weight (g/mol)
SC-1	Pentamethyl diethylene triamine (PMDETA)		173.30
SC-2	Dimethyl cyclohexyl amine (DMCHA)		127.23
SC-3	Potassium octoate (PO)		182.30

**Table 2. Formulations of Rigid Polyurethane Foams Based on Polyester Polyol 100 g**

Polyester polyol	Blowing agent		Silicone surfactant	Catalyst			Isocyanate
	Water	HCFC-141b		PMDETA	DMCHA	PO	
100	1.5	20	1.5	0.1	0	1.0	126
					0.5		
					1.0		
					1.5		
					2.0		
100	1.5	20	1.5	0.1	0	1.0	126
					0.5		
					1.0		
					1.5		
					2.0		
					2.5		

도를 측정하였다. 다음으로 경질 폴리우레탄 발포의 반응성에 대해 크림 타임(cream time), 젤 타임(gel time), 그리고 택 프리 타임(tack free time)을 시각적으로 측정하였다.

### 이 론

폴리우레탄 반응의 경우 발열 반응이기 때문에 반응성을 증가시키는 정촉매의 함량이 증가할수록 온도는 급속히 증가하게 된다.

반응이 진행됨에 따라 온도가 상승하므로 반응물과 상승된 온도와의 관계로부터 반응속도를 추정할 수 있다. 폴리우레탄의 여러 반응의 반응열이 동일하다는 가정 하에 다음과 같은 전환율과 온도와의 관계를 만들 수 있다.

$$C^* = \frac{T_{ad} - T_{amb}}{T_{max,ad} - T_{amb}} \quad (1)$$

여기에서,  $C^*$ 는 전환율(conversion),  $T_{max,ad}$ 는 단열상태에서 상승된 최고온도이고  $T_{ad}$ 는 단열상태에서의 온도를 의미하며, 실제 측정된 온도  $T$ 와 정확히 일치하지는 않는다.  $T_{amb}$ 는 주위의 온도로 본 실험에서는 반응물의 초기온도와 같다.

반응 혼합물의 열용량이 일정한 상수이고, 발생하는 열이 전환율에 비례한다고 하면, 단열 조건에서는 다음과 같은 관계식이 성립된다.

$$C_p \frac{dT_{ad}}{dt} = H_r \frac{dC^*}{dt} \quad (2)$$

여기에서,  $C_p$ 는 비열(specific heat),  $H_r$ 은 단위 무게 당 반응열(heat evolved per unit mass)로 두 가지 모두 상수라고 가정할 수 있다.

반면에 실제 실험에서는 완전히 단열조건을 만족하기 어려우므로 측정된 온도  $T$ 는 열손실을 고려하여 다음과 같이 수

정되어야 한다.

$$C_p \frac{dT}{dt} = H_r \frac{dC^*}{dt} - U_h(T - T_{amb}) \quad (3)$$

이때  $U_h$ 는 총열전달 계수(global heat transfer coefficient per unit mass)로 측정시 열손실 부분을 계산할 수 있다.

이렇게 얻어진 온도를 통해 반응식의 상수를 계산해낼 수 있다. 경질 폴리우레탄 발포체의 반응은  $n$ 차 반응이라 가정되어 다음과 같은 식이 성립된다.

$$\frac{dC^*}{dt} = k(1 - C^*)^n \quad (4)$$

여기서,  $C^*$ 는 전환율을 나타내며, 반응속도상수  $k$ 는 다음과 같은 Arrhenius 형태를 갖는다.

$$k = k_0 [I]^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

$[I]$ 는 촉매의 농도이고,  $E$ 는 활성화 에너지, 그리고  $R$ 은 기체상수이다. 본질적으로 높은 발열량과 낮은 열전도도를 가진 물질이기 때문에 속도변수를 결정하기 위한 최적의 방법으로 단열온도상승법을 이용할 수 있다.

우레탄 반응을 전체적으로 재정리하면 다음의 변수들로 표현할 수 있다.

$$\frac{dC^*}{dt} = k_0 [I]^m \exp(-E/RT)(1 - C^*)^n \quad (6)$$

### 결과 및 토론

**젤화 촉매의 함량에 따른 반응성 변화.** 경질 폴리우레탄 발포체의 반응성에 영향을 주는 인자는 여러 가지가 있으나,

특히 촉매는 특성에 따라 반응의 각 단계 또는 전체 반응 단계에 매우 지대한 영향을 미친다. 본 연구에서는 경질 폴리우레탄 발포체가 자유롭게 상승할 수 있도록 개방된 몰드(free rising mold)를 사용하였다.

Figure 1은 이소시아네이트 인덱스가 150인 조건에서 젤화 촉매의 함량에 따른 폴리우레탄의 반응성을 크림 타임, 젤 타임 그리고 택 프리 타임에 따라 그래프로 도식화한 것이다. Figure 1(a)에서는 PO의 양을 1 phr로 고정시키고 아민계 촉매인 DMCHA의 함량을 0-2 phr로 변화시켰다. DMCHA의 함량이 0에서 0.5 phr로 변화될 때에는 급하게 감소하였고 점차 감소 변화량이 적었다. 전체적으로 보았을 때에는 DMCHA의 함량이 증가할수록 크림 타임은 약 100초에서 약 10초, 젤 타임은 약 80초에서 약 16초 그리고 택 프리 타임은 약 150초에서 약 9초로 전체적인 반응시간이 감소함을 보였다. 반면, Figure 1(b)에서는 DMCHA의 함량을 1 phr로 고정하

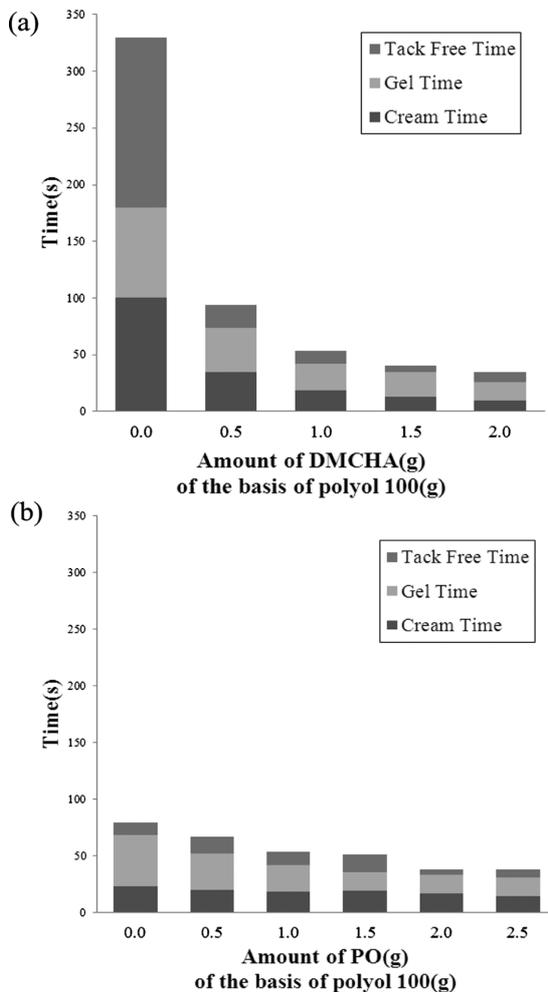


Figure 1. Comparison of reaction time at an isocyanate index 150 according to catalysts; the effects of (a) DMCHA contents varied at a fixed content of PO (1 phr); (b) PO contents varied at a fixed content of DMCHA (1 phr).

고 칼륨계 젤화 촉매인 PO의 함량을 증가시켰을 때 크림 타임과 젤 타임이 각각 약 23초에서 약 14초, 약 45초에서 약 17초로, 택 프리 타임은 약 11초에서 약 7초로 감소하였다. 특히 젤 타임과 택 프리 타임에서 비교적 큰 변화폭을 가지며 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 젤 타임과 택 프리 타임에서 본격적으로 우레탄의 이량화, 삼량화 반응들이 형성되기 때문인 것으로 추측된다. 촉매의 함량이 증가할수록 반응 속도는 빨라짐을 보이나 일정함량 이상일 때는 반응속도가 한계치에 도달하여 그 증가속도가 둔화되는 경향이 촉매 DMCHA와 PO의 경우에 동일하게 나타났다. 또한 두 젤화 촉매를 비교하였을 때 DMCHA의 촉매효과가 PO 촉매보다 초기에 우월하게 나타났다.

**젤화 촉매의 함량에 따른 반응열 변화.** 폴리우레탄 반응에서 최고온도에 도달함에 따라 반응이 거의 완결되면 식 (3)에서 반응열이 감소하며  $dC^*/dt$ 항은 0에 가까워지고, 최고온도에 도달된다. 따라서 열손실에 의해 온도가 감소하는 구간이 발생된다. 이때의 시간을 편의상 반응종결시간( $t_{max}$ )으로 칭하고 측정된 온도를  $T_{max}$ 라 표시하여  $t_{max}$  이후의 반응열은 미미하다는 가정 하에 적분하면

$$\ln(T - T_{amb}) = -\frac{U_h}{C_p}(t - t_{max}) + \ln(T_{max} - T_{amb}) \quad (7)$$

이다. 여기서,  $\ln(T - T_{amb})$ 을 시간에 따라 관계를 조사하면, 최고온도에 도달한 후부터 온도가 감소하기 시작하는 직선을 얻을 수 있다. 이는 Figure 2에 잘 나타나 있고 기울기는  $U_h/C_p$  값을 의미한다. Figure 2에 폴리에스터계 폴리올 100g을 기준으로 이소시아네이트 인덱스가 150, DMCHA와 PO 촉매 각각 1 phr, PMDETA 0.1 phr을 첨가한 시료를 예로 나타내었다. 이 실험에서 측정된 시료의 Figure 2의 기울기인  $U_h/C_p$ 는 약  $3.58 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타내었다.

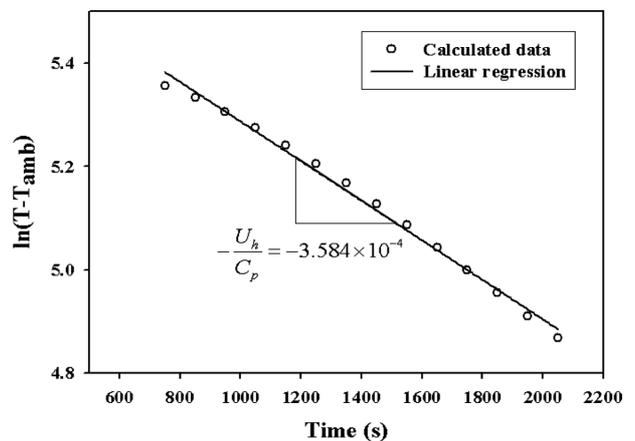
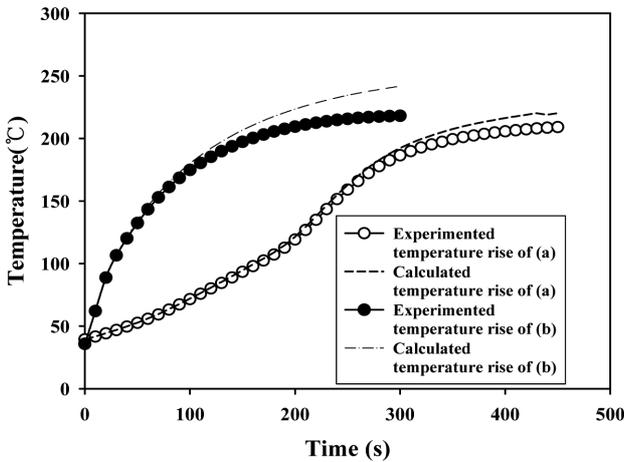


Figure 2. Behaviors of deviation between the ambient temperature and the measured temperatures as a function of reaction time for polyurethane foam.



**Figure 3.** Comparison of the temperature variations with experimented and calculated temperature data for isocyanate index 150 with catalyst contents of: (a) DMCHA 0 phr, PO 1 phr; (b) DMCHA 2 phr, PO 1 phr.

식 (2)와 식 (3)으로부터 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{dT}{dt} + \frac{U_h}{C_p}(T - T_{amb}) \quad (8)$$

식 (8)을 시간에 따라 적분하면

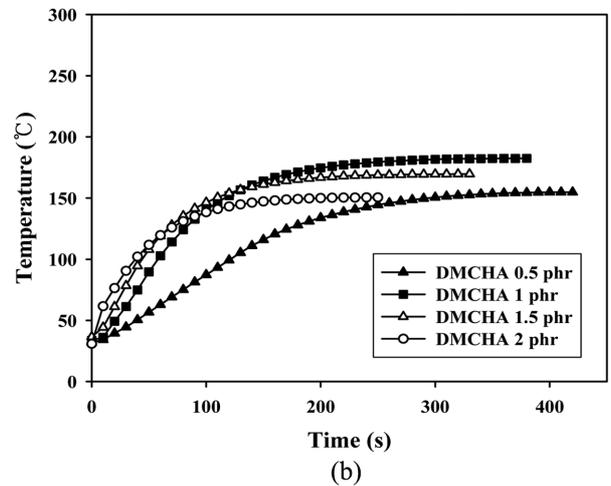
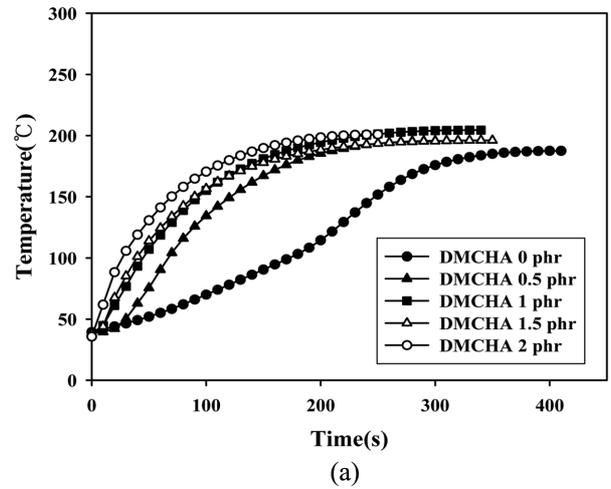
$$T_{ad} = T + \frac{U_h}{C_p} \int_0^t (T - T_{amb}) dt \quad (9)$$

이 된다. 실험에서 측정된 온도  $T$ 로부터 식 (9)을 이용하여 단열조건에서의 온도( $T_{ad}$ )를 구할 수 있다.<sup>16</sup>

Figure 3에 DMCHA 0 phr, PO 1 phr인 시료(a)와 DMCHA 2 phr, PO 1 phr을 사용한 시료(b)의 실제 실험으로 측정된 온도 데이터와 식 (6)으로부터 계산된 단열 조건에서의 온도변화를 비교하여 도식하였다. 두 시료 모두 발열반응이 활발히 진행되는 초기 단계에서는 열손실이 큰 영향을 미치지 못해 두 데이터가 유사한 값을 나타냈다.

그러나 반응이 종결됨에 따라 발열량이 작아지고 열손실의 영향이 커지면서 측정온도와 단열온도의 차이가 점차 증가하는 경향을 보였다. 한편, 반응 완결 후 60초 경과했을 때 실험온도와 계산된 단열 조건에서의 온도의 차이( $T_{ad}-T$ )를 비교하면 DMCHA가 0 phr인 (a)는 약 19 °C, DMCHA가 2 phr인 (b)는 약 28 °C로 촉매 첨가에 따라 반응속도가 빨라질수록, 최대상승온도  $T_{max}$ 가 높을수록, 두 값의 온도 차이가 더 큰 것으로 나타났으며 이는 열손실이 내부온도와 주위의 온도 차이에 의해 결정되므로 타당한 결과이다. 이 후에 사용된 모든 온도 데이터는 단열조건을 만족하도록 계산된 단열 온도( $T_{ad}$ ) 데이터로 보정하여 사용하였다.

Figure 4에는 젤화 촉매의 함량에 따라 폴리우레탄 반응과정에서의 온도 변화를 나타내었다. 여기에서 온도는 식 (6)을



**Figure 4.** Comparison of the temperature distributions at an isocyanate index 150 with varied catalyst DMCHA contents: (a) DMCHA contents with 1.0 g of PO; (b) DMCHA contents without PO.

통해 보정된 단열상태의 온도( $T_{ad}$ )를 사용하여 나타냈다. Figure 4(a)는 칼륨계 젤화 촉매인 PO의 함량을 1.0 phr로 고정하고 아민계 젤화 촉매인 DMCHA의 함량을 변화시켜 반응할 때의 온도 변화를 측정된 그래프이다. DMCHA 함량이 증가할수록 최대 상승온도가 약 217.5 °C에서 약 234.4 °C로 증가하였고 최대 온도에 도달하는 시간이 약 410초에서 약 250초로 감소하였다.

Figure 4(b)에는 PO를 넣지 않고 DMCHA의 함량을 변화시킨 경우를 도식하였으며, 최대 상승온도는 약 150.5 °C에서 약 183.4 °C로, PO를 첨가했을 때(Figure 4(a))보다 낮았고 최대 온도변화는 함량변화에 따른 경향을 보이지 않았으나 초기 반응속도는 DMCHA의 투입량에 따라 증가하였다. 또한 반응종결 시간도 DMCHA의 함량에 따라 최대 약 420초에서 최소 약 250초로 감소하였으나, PO의 유무와는 관계없이 유사한 값을 나타냈다.

이러한 현상은 삼차아민인 DMCHA 촉매가 우레탄 반응을 촉진시키고, 우레아 반응을 촉진시켜 높은 초기 반응열을 생성하여 전체 반응을 촉진시키기 때문에 반응시간이 확실히 감소하는 현상을 나타내었다.

Figure 4(a)와 (b)를 비교하면 PO 1 phr을 첨가했을 때 최고온도가 상승되는 경향을 볼 수 있으며, 특히 DMCHA 0 phr을 넣었을 경우 약 200초 이후의 반응 후반부의 반응에 의한 발열이 상승함을 보였다.

Figure 5에는 DMCHA를 1 phr 첨가하였을 때(a)와 첨가하지 않았을 때(b)의 PO 함량에 따른 반응의 온도 변화를 도식하였다. Figure 5(a)에서 PO의 함량이 많아질수록 최대 온도가 약 182.1°C에서 약 271.7°C로 큰 차이를 보이며 증가하였고, 시간 또한 약 390초에서 약 280초로 감소하는 경향을 보였다. Figure 5(b)에서 PO의 함량이 0.5~2.5 phr로 증가함에 따라 최대 온도가 약 142.7°C에서 약 252.1°C로 순차적으로 증가하는 경향을 보였다.

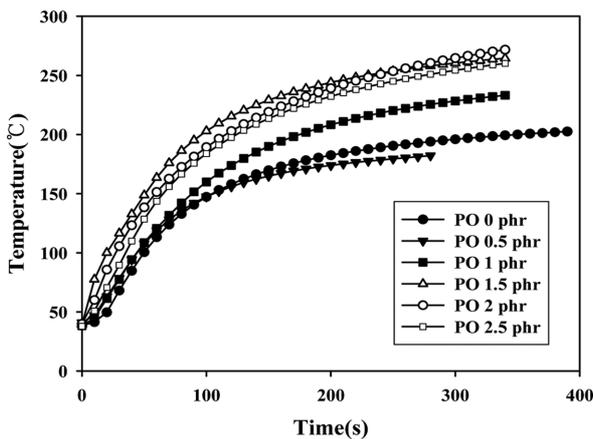
PO 촉매가 이량화, 삼량화 반응을 촉진시키므로 반응 중간

이후 반응물 내부 온도의 증가에 의해 PO 촉매의 활성도가 높아지며 지속적인 반응으로 반응온도가 더 증가하는 현상이 나타난 것으로 추측되었다.

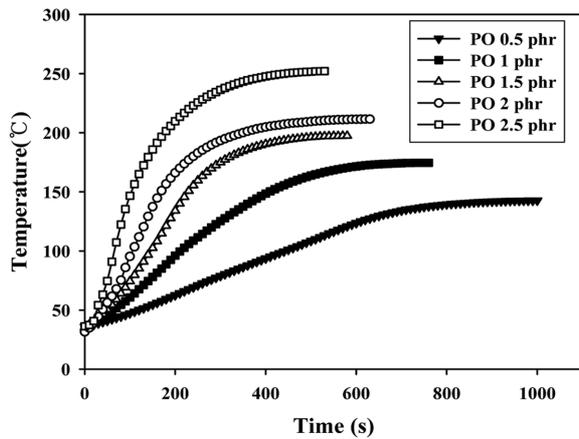
또한 반응종결 시간은 최대 약 1000초에서 최소 약 580초로 감소하였다. DMCHA와 PO를 모두 첨가하지 않은 경우 최대 상승온도는 약 94°C이고 최고 온도에 도달한 시간은 약 2000초로 그래프에는 나타내지 않았다.

우레탄 발포반응 단계에 전반적으로 기여하는 DMCHA는 반응시간의 단축에 효과적인 것으로 나타났고, PO의 경우에는 반응시간 단축보다 반응온도의 상승에 많은 영향을 주는 것으로 나타났다. 또한 Figure 5(b)에서 반응 초기의 기울기가 PO 함량의 증가와 함께 증가하는 경향을 보이는데 칼륨계 젤화 촉매인 PO가 이량화, 삼량화 반응뿐만 아니라 초기 우레탄 반응에도 영향을 주는 것이 확인되었다.

**촉매의 함량에 따른 반응식의 상수 계산.** 반응시출성형의 이론적 해석을 위하여 반응속도식을 고찰하였다. 폴리우레탄

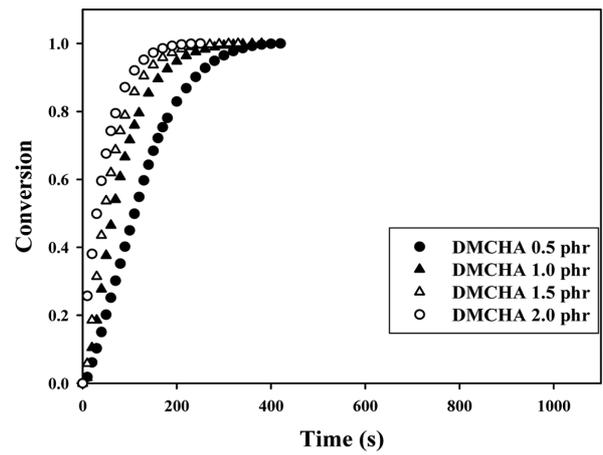


(a)

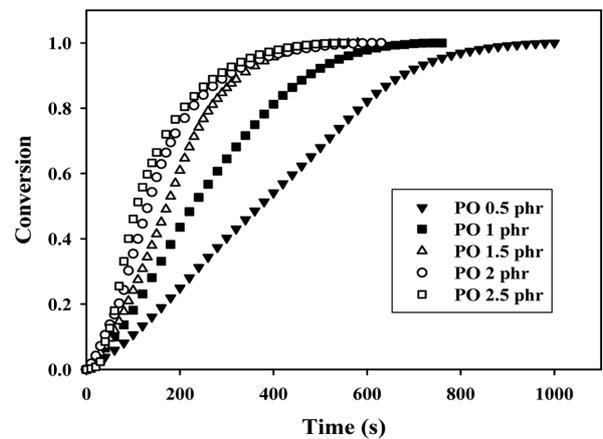


(b)

**Figure 5.** Comparison of the temperature distributions at an isocyanate index 150 with varied catalyst PO contents: (a) PO contents with 1.0 g of DMCHA; (b) PO contents without DMCHA.



(a)



(b)

**Figure 6.** Reacted conversion behaviors at an isocyanate index 150 for varied contents of catalyst: (a) DMCHA contents without PO; (b) PO contents without DMCHA.

의 반응은 발열이 크며 반응된 발포체의 열전도도가 낮기 때문에 반응속도식을 결정하는 여러 방법 중 반응기 안에서 반응에 의한 온도 상승을 측정하는 단열온도상승법(temperature rising method of adiabatic process)을 이용하여 반응에 따른 변수를 얻을 수 있다.

식 (6)의 반응식의 상수( $k_0$ ,  $E$ ,  $n$ 과  $m$ ) 값들은 시간과 온도에 대한 데이터로부터 통계적인 방법인 다차원 비선형 회귀 방법(multiple linear regression method)을 이용하여 얻는다.<sup>17,18</sup>

실험에서 측정된 온도 변화로부터 식 (1), (2), (7), (9)에 의해 반응시간에 따른 전환율을 계산하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에는 PO를 첨가하지 않은 폴리우레탄 반응에서 DMCHA 촉매의 양이 증가함에 따른 변화를 나타내었다. 촉매의 양이 증가할수록 전환율의 기울기가 500 초 이내에서 급격히 증가하였다. Figure 6(b)에서는 DMCHA 촉매를 첨가하지 않고 PO 촉매의 함량만 증가시킨 경우를 나타내었다. PO 촉매의 함량이 증가함에 따라 반응 전환율이 더 빠르게 증가함을 보인다. 특히 촉매 DMCHA가 없이 PO 촉매를 증가시킨 경우에 600초 이상의 비교적 긴 시간 동안에 완만한 전환율의 기울기 변화를 나타냈다. 이는 Figure 4와 5의 결과와 동일한 경향이였다.

Figure 7에서는 전환율로부터 계산된 반응속도를 제시한 그림으로 전환율로부터 계산되었다.

DMCHA의 함량이 증가함에 따라 최대 반응속도가 약  $5.05 \times 10^{-3} s^{-1}$ 에서 약  $2.57 \times 10^{-2} s^{-1}$ 으로 증가하였고 최대 반응속도가 나타나는 시간이 약 70초에서 약 10초 이내로 감소하였다. PO 촉매 또한 함량 증가에 따라 최대 반응속도가 약  $1.59 \times 10^{-3} s^{-1}$ 에서 약  $7.54 \times 10^{-3} s^{-1}$ 으로 증가하였다. Figure 7의 (a)와 (b)를 비교하면 PO 촉매보다 DMCHA 촉매가 최대 반응속도의 증가에 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다. 최대 반응속도가 나타나는 시간은 (b)에서 PO 촉매의 함량 증가에 따라 약 220초에서 약 70초로 크게 감소하였지만 (a)에서는 밸런스 촉매인 DMCHA 촉매를 사용하였을 때 전반적인 반

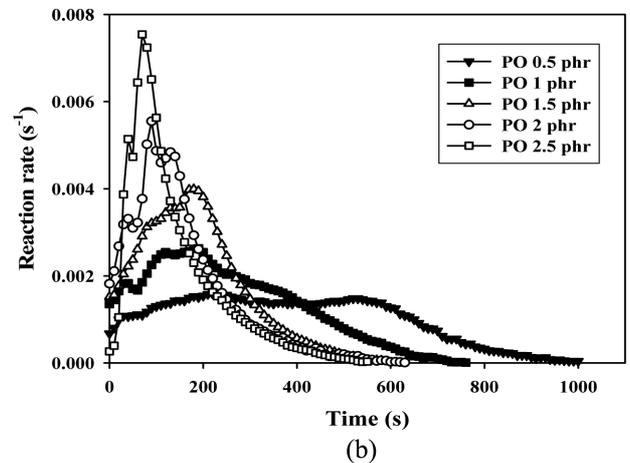
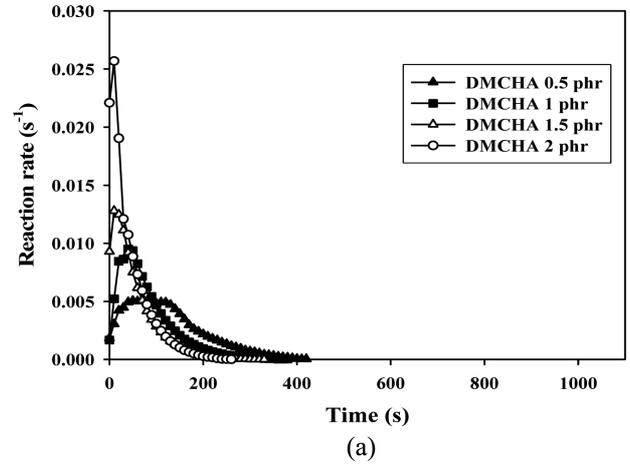


Figure 7. Behaviors of reaction rates at an isocyanate 150 with varied contents of catalyst: (a) DMCHA contents without PO; (b) PO contents without DMCHA.

응시간 단축에 효과적일 것으로 예상되었다.

Table 3에 반응식의 상수( $k_0$ ,  $m$ ,  $E_a$ ,  $n$ )를 나타내었다. 촉매의 양이 증가할수록 반응속도상수  $k_0$  값이 증가하고 활성화

Table 3. Kinetic Parameters Obtained from Kamal Equation (Eq. 6)

	Catalyst content(g)	$k_0$	$m$	$E_a$	$n$
Effects of DMCHA contents on index 150 without PO	0	$2.46 \times 10^5$	1.26	419.94	2.07
	0.5	$7.46 \times 10^6$	1.44	247.04	1.21
	1.0	$8.10 \times 10^6$	1.08	234.10	0.97
	1.5	$1.43 \times 10^7$	1.68	42.187	1.41
	2.0	$5.53 \times 10^7$	1.71	29.23	1.03
Effects of PO contents on index 150 without DMCHA	0	$2.46 \times 10^5$	1.26	419.94	2.07
	0.5	$9.65 \times 10^5$	1.55	349.78	1.465
	1.0	$2.69 \times 10^6$	1.75	341.92	1.619
	1.5	$3.96 \times 10^6$	1.05	310.60	1.426
	2.0	$5.55 \times 10^6$	1.34	195.29	1.377
	2.5	$7.41 \times 10^6$	2.01	121.86	2.012

에너지,  $E_a$ 는 감소하는 경향을 보였다.

반응속도( $dC^*/dt$ )와 전환율( $C^*$ ) 사이의 관계를 본 실험에서 얻어진 데이터와 계산된 반응식의 상수를 식 (6)에 적용시켜 구한 반응 거동의 실험 데이터를 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다. Figure 8에서 수치 모사한 값과 실험값은 대체적으로 유사한 경향을 보이므로 이론적으로 계산된 반응식의 상수들이 비교적 정확하게 반응거동을 설명할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 전환율의 기울기가 급격하게 발생하도록  $k_0$  값에 직접적으로 영향을 주므로 크게 증가하는 것을 확인하였다.

Figure 9의 (a)와 (b)에 각각 DMCHA 촉매와 PO 촉매를 사용했을 때 전환율에 따른 반응속도를 실험값과 수치모사 값을 비교하여 나타내었다. 대체적으로 그래프의 형상이 20에서 60% 사이의 전환율에서 최대 반응속도를 갖는 Kamal의 자기 촉매 반응속도식(autocatalytic reaction)을 따르는 것으

로 나타났다. 반면, Figure 9(a)에서 DMCHA 촉매를 2 phr 사용한 경우 전환율 10% 이하에서 최대 반응속도가 나타나는 경향을 보여 촉매의 함량이 한계치에 도달하면 다른 반응거동을 나타내는 것으로 예상된다. 이를 Table 4에서 전환율이 0, 40, 80%일 때의 반응속도를 수치로 나타내었다. DMCHA를 2 phr로 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 DMCHA의 경우 초기 반응속도가  $1.84 \times 10^{-3} s^{-1}$ 에서  $2.21 \times 10^{-2} s^{-1}$ 로 약 12배로 매우 크게 증가했다. PO의 함량을 증가시킨 경우 초기 반응속도는  $6.76 \times 10^{-4} s^{-1}$ 에서  $1.82 \times 10^{-3} s^{-1}$ 로 변화하여 약 2.7배로 증가율이 상대적으로 작았다. 중간 반응속도인 약 40% 전환율의 경우 DMCHA 촉매는 약 2.5배의 속도증가율이었으나, PO의 경우는  $1.41 \times 10^{-3} s^{-1}$ 에서  $6.51 \times 10^{-3} s^{-1}$ 로 약 4.6배 증가하였다. 이로써 DMCHA 촉매는 초기 반응속도에 기여하며 PO 촉매는 중간 이후의 반응속도에 기여함을 알 수 있었다.

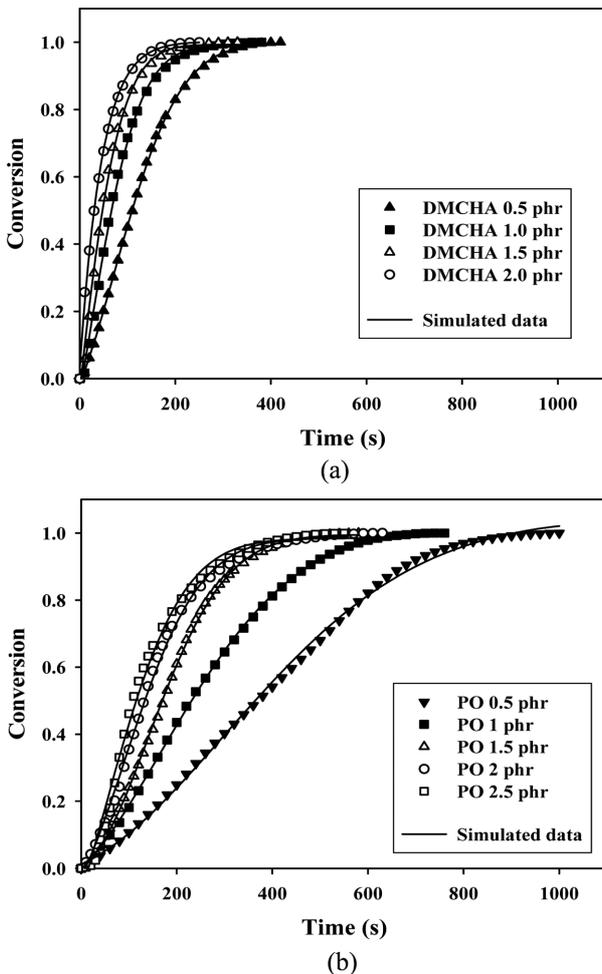


Figure 8. Comparison between experimented and simulated conversions at an isocyanate index 150 with varied contents of catalyst: (a) for varied DMCHA contents without PO; (b) for varied PO contents without DMCHA.

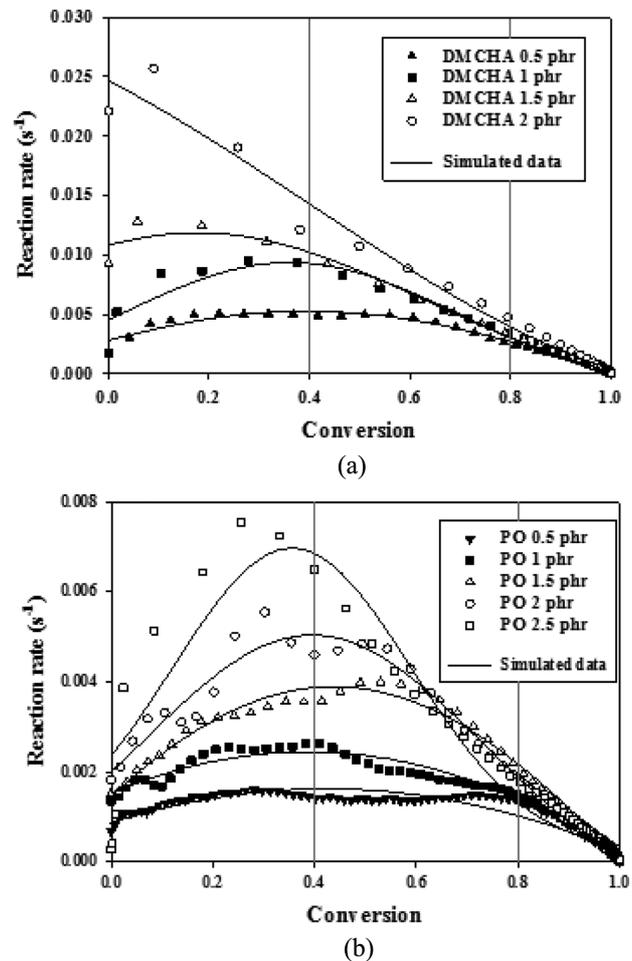


Figure 9. Comparison between experimented and simulated reaction rate for conversion at an isocyanate index 150 with varied contents of catalyst: (a) for varied DMCHA contents without PO; (b) for varied PO contents without DMCHA.

**Table 4. Comparison of Reaction Rates of Experimented with Simulated Data at Varied Conversions**

Catalyst content(phr) \ Conversion(%)		Reaction rate (s <sup>-1</sup> )					
		Experimented data			Simulated data		
		0	40	80	0	40	80
DMCHA	0.5	1.84×10 <sup>-3</sup>	4.89×10 <sup>-3</sup>	4.15×10 <sup>-3</sup>	2.80×10 <sup>-3</sup>	5.25×10 <sup>-3</sup>	2.60×10 <sup>-3</sup>
	1.0	1.67×10 <sup>-3</sup>	9.38×10 <sup>-3</sup>	3.37×10 <sup>-3</sup>	4.55×10 <sup>-3</sup>	9.25×10 <sup>-3</sup>	2.91×10 <sup>-3</sup>
	1.5	9.29×10 <sup>-3</sup>	1.11×10 <sup>-2</sup>	3.44×10 <sup>-3</sup>	1.08×10 <sup>-2</sup>	1.02×10 <sup>-2</sup>	2.89×10 <sup>-3</sup>
	2.0	2.21×10 <sup>-2</sup>	1.21×10 <sup>-2</sup>	4.74×10 <sup>-3</sup>	2.45×10 <sup>-2</sup>	1.42×10 <sup>-2</sup>	3.75×10 <sup>-3</sup>
PO	0.5	6.76×10 <sup>-4</sup>	1.41×10 <sup>-3</sup>	1.30×10 <sup>-3</sup>	8.70×10 <sup>-4</sup>	1.62×10 <sup>-3</sup>	9.97×10 <sup>-4</sup>
	1.0	1.35×10 <sup>-3</sup>	2.63×10 <sup>-3</sup>	1.50×10 <sup>-3</sup>	1.52×10 <sup>-3</sup>	2.44×10 <sup>-3</sup>	1.35×10 <sup>-3</sup>
	1.5	1.52×10 <sup>-3</sup>	3.57×10 <sup>-3</sup>	1.94×10 <sup>-3</sup>	1.45×10 <sup>-3</sup>	3.88×10 <sup>-3</sup>	2.10×10 <sup>-3</sup>
	2.0	1.82×10 <sup>-3</sup>	4.60×10 <sup>-3</sup>	1.77×10 <sup>-3</sup>	1.99×10 <sup>-3</sup>	5.04×10 <sup>-3</sup>	1.79×10 <sup>-3</sup>
	2.5	2.68×10 <sup>-4</sup>	6.51×10 <sup>-3</sup>	1.77×10 <sup>-3</sup>	2.35×10 <sup>-3</sup>	6.83×10 <sup>-3</sup>	1.26×10 <sup>-3</sup>

## 결 론

반응속도에 영향을 미치는 젤화 촉매의 함량을 조절하여 경질 폴리우레탄 발포실험을 진행하였고, 그를 통해 얻은 반응성 및 반응온도 측정의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

반응성 수치모사에서 젤화 촉매의 함량이 증가할수록 최대 온도에 도달하는 시간이 짧아졌고 온도측정 결과 최고온도도 높아졌다. DMCHA 촉매의 경우 전반적인 우레탄 반응에 참여하여 함량이 증가함에 따라 반응 시간이 약 330초에서 약 35초로 감소하여 반응 시간을 단축시키는데 효과적으로 기여함을 알 수 있었고, PO 촉매의 경우 젤화 반응에 기여하는 촉매로써 함량이 증가할수록 본격적인 우레탄 반응이 진행되는 젤 타임, 텍 프리 타임의 단축에 기여하고, 반응 후반에 진행되는 이량화, 삼량화 등 추가적인 우레탄 반응을 활성화 시킴이 예측되었고, 약 271 °C의 높은 반응열을 나타냄을 확인하였다. 이를 수치모사를 통해 반응식의 상수를 계산하여 전환율에 도달하는 시간을 계산할 수 있었다. 반응속도상수  $k_0$ 는 반응열 변화의 기울기가 클수록 큰 값을 가져 DMCHA 촉매의 양이 증가할수록 초기 반응속도가 크게 증가하였고 PO 촉매는 중간 이후의 반응속도에 기여함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. C. J. Kim, J. R. Youn, and J. H. Lee, *Kor. J. Rheol.*, **9**, 190 (1997).
2. W. E. Becker, *Reaction Injection Molding*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
3. O. Volkert, *J. Cell. Plast.*, **31**, 210 (1995).
4. K. L. Park and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2404 (1996).
5. G. Biesmans, L. Colman, and R. Vandensande, *J. Colloid Interf. Sci.*, **199**, 140 (1998).
6. S. L. Schilling, *J. Cell. Plast.*, **36**, 190 (2000).
7. W. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 744 (2000).
8. T. L. Wang and T. H. Hsieh, *Polym. Degrad. Stabil.*, **55**, 95 (1997).
9. G. V. Jackson and A. G. Leach, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **26**, 740 (1993).
10. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
11. Z. Wirpsza, *Polyurethanes-Chemistry, Technology and Applications*, Ellis Horwood, New York, 1993.
12. M. K. Hur, J. M. Kwak, and T. Hur, *Polymer(Korea)*, **20**, 392 (1996).
13. H. S. Chu and W. F. Sung, *J. Heat Transfer*, **42**, 2211 (1999).
14. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, John Wiley&Sons, New York, 1990.
15. H. J. Kim, *J. Korean Inst. Gas.*, **5**, 182 (2003).
16. S. Duquesne, R. Delobel, and M. Le. Bars, *J. Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 333 (2002).
17. S. D. Lipshitz and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2029 (1977).
18. E. C. Steinle, F. E. Critchfield, J. M. Castro, and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2317 (1980).