

## Dynamic DSC 및 TGA 열분석을 이용한 PU Elastomer의 중합반응 및 열분해 반응 Kinetics에 관한 연구

안원술<sup>†</sup> · 윤수공

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2007년 1월 17일 접수, 2007년 3월 6일 수정 및 채택)

### A Study on Formation and Thermal Decomposition Kinetics of PU Elastomers by Dynamic DSC and TGA Analysis

WonSool Ahn<sup>†</sup> and SooKong Yoon

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received January 17, 2007, Revised & Accepted March 6, 2007)

**요약** : Dynamic DSC 및 TGA 열분석과 Kissinger의 비등온 해석방법을 도입하여 일반 연질용 (Sample A), 고온경화 주형용(Sample B), 및 상온경화 주형용(Sample C)의 세 가지 폴리우레탄 탄성체(PU) 샘플에 대한 가교 반응 및 분해 반응에 대한 연구를 진행하였다. DSC에 의한 실험 결과로부터, MOCA를 사용하는 고온경화 주형용 PU는 일반 연질용의 PU에 비해 상대적으로 반응 peak점의 온도가 좀 더 낮은 쪽으로 이동하면서 반응의 온도범위가 훨씬 더 넓어지는 반응형태를 보이는 반면, 상온경화 주형용 PU의 경우에는 70 °C를 전후한 온도에서의 상대적으로 낮은반응이 먼저 일어난 이 후에 140~170 °C의 온도범위에서 다시 고온반응이 일어나는 이중 모드의 반응형태가 관찰되었으며, 이로부터 상온반응 후 고온에서의 2차반응에 의한 반응완결 과정이 필요함을 보여 주었다. 한편, TGA의 결과로부터, 열분해 반응의 형태는 세 가지 샘플 들이 거의 비슷한 양상을 보였으며, 특히 상온경화 주형용 PU의 경우에는 일반용과 고온경화 주형용의 양 쪽 열분해 거동을 함께 지니고 있는 것이 밝혀졌다. 또한 Kissinger 비등온 해석방법이 본 연구의 반응 속도 해석에 대해서도 매우 유효하게 적용될 수 있음을 밝혀졌으며 이 방법을 적용하여 계산해 낸 활성화 에너지는, DSC로부터 각각 10.39, 65.85, 36.52(Low  $T_p$ ) 및 18.21(High  $T_p$ ) kcal/mol의 생성활성화 에너지 값을 나타내었고, TGA로부터의 분해활성화 에너지는 각각 31.94, 30.84, 24.16 kcal/mol의 값을 나타내었다.

**ABSTRACT** : Reaction kinetics of polyurethane elastomers (PU) were studied using dynamic DSC and TGA for three PU samples of general purpose (Sample A), high temperature cross-likable CASE purpose with MOCA (Sample B), and RT cross-likable CASE purpose grade (Sample C). From DSC results, sample with MOCA(Sample B) showed lower shift of peak temperature, while showing broader thermograms than those of general purpose grade (Sample A). On the other hand, RT cross-linkable PU grade (Sample C) showed an interesting double mode reaction patterns, i.e., a lower temperature reaction at about 70 °C, and a higher temperature reaction in the range of 140~170 °C, indicating that it requires 2-step reaction process in order to complete the reaction. Once the cross-linking reaction completed, however, TGA results showed that all the samples would be considered to have similar chemical structures, showing similar decomposition processes. Sample C, especially, had showed decomposition properties of both Sample

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : wahn@kmu.ac.kr)

A and Sample B. Formation activation energies calculated from Kissinger method showed 10.39, 65.85, 36.52(Low  $T_p$ ) and 18.21(High  $T_p$ ) kcal/mol, while decomposition activation energies were 31.94, 30.84, 24.16 kcal/mol, respectively.

*Keywords* : PU Elastomer, DSC, TGA, Kissinger method

## I. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 인장강도나 내약 품성, 내마모성 등의 뛰어난 물성으로 인하여 의류, 침대, 자동차의 내부 인테리어 폼, 도로, 엘라스토머, 접착제 등 산업 전반에 걸쳐 응용되어 다양한 제품이 생산되고 있으며 PE, PP, PVC, PS 등에 이어 다섯 번째로 많은 소비 시장을 가질 정도의 범용 제품으로 사용될 만큼 중요한 위치를 차지하고 있다.<sup>1,4</sup> 폴리우레탄은 활용 분야에 따라 연질용, 경질용, 및 CASE(Coating, Adhesive, Sealant, Elastomer)용 등의 다양한 형태로 분류되고 있으며 대개의 경우 다양하게 변형된 폴리에테르(polyether) 또는 폴리에스터(polyester)형의 폴리올과 MDI (methylene diphenyl diisocyanate) 또는 TDI (toluene diisocyanate) 및 그 유도체인 이소시아네이트와의 조합체를 근간으로 만들어진다.<sup>5</sup> 제품화되는 각각의 폴리우레탄 제품은 용도에 따른 성능 특성을 가지고 있다.

일반적으로 폴리우레탄의 제조 공법은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데, 폴리에테르 또는 폴리에테르기를 포함하고 있는 폴리올의 일부와 과량의 이소시아네이트를 반응시켜 생성된 프리폴리머를 폴리올, 발포제, 촉매 등을 섞어 반응시키는 프리폴리머법과, 폴리올과 이소시아네이트 및쇄연장제(chain extender) 등을 한꺼번에 전부 섞어서 반응시키는 one-shot법이 있다.<sup>6,7</sup> 전자의 경우 생산되는 폴리우레탄의 발포가 균일하므로 반경질 및 경질폼 등 품질을 중요시하는 제품생산에 많이 이용되며, 후자의 경우에는 원료 성분을 한꺼번에 혼합하여 발포시키므로 사용법이 간단하여 프리폴리머법보다는 경제적으로 유리한 이점이 있다. 주로 연질 폼 생산에 이용되고 있지만 불균일한 기포 발생으로 인한 품질에 문제점이 있을 수 있

다.<sup>8-10</sup> 폴리우레탄 탄성체는 주로 주형법(casting)이나 혼련법(milling)에 의해 제조되는데 두 가지 방법 모두 각각의 장단점을 가지고 있다. 즉, 주형법은 값싸고 복잡한 형태의 제품도 성형이 용이하며 대형제품의 성형이 쉬운 장점이 있는 반면, 원료의 탈기포나 포트라이프에 따른 작업순서의 능률화 등을 필요로 한다. 혼련법은 기존의 고무가공설비를 거의 그대로 이용 가능하지만 대형제품의 성형이 곤란하고 설비자금이 많이 드는 단점이 있다.<sup>6,7</sup>

한편 이렇게 많은 제품이 다양하게 나오고 있는 폴리우레탄 재료이지만 아직도 중합조건이나 반응 속도 등에 대하여서는 연구해야할 과제가 많이 남아있다. 특히 주형용의 폴리우레탄 중 모카 (3,3'-dichloro 4,4'-diamino diphenyl methane, MOCA)등의쇄연장제나 가교제를 사용하는 일부 조성에서는 예비혼합이나 성형에 상온 이상의 높은 온도를 필요로 하므로 원재료를 녹이거나 성형하기 위한 설비나 운전조건에 현실적인 많은 제약이 따르게 된다.<sup>11,12</sup> 따라서 본 연구에서는 이러한 주형법에 의해 제조되는 폴리우레탄의 우수한 기계적 물성을 그대로 유지하면서도 상온 혼합 및 중합반응이 시작될 수 있는 폴리우레탄 시스템에 대한 연구를 하고자 하였다. 이를 위한 기초 연구로서 기존에 사용되는 일반 용도의 폴리우레탄 재료와 MOCA를 사용하는 고온 주형용 폴리우레탄 재료, 및 상온중합이 가능한 주형용 폴리우레탄 재료를 선택하여 이들의 중합반응 및 해중합 특성을 Dynamic DSC와 TGA를 이용하여 비교 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료

실험에 사용된 폴리올은 Industrial Polymer사의 주형용 HP-6505B, BASF사의 연질용 L-1100와 주

**Table 1. Physical properties of polyols and isocyanates**

	Polyol					Isocyanate			Chain extender
	L1100	HS-209	HP6505B	D4000E	14BD	MM103C	P4100	HP6505A	MOCA
OH. Value [mgKOH/g]	104	450	359.3	29.3	-	-	-	-	-
NCO content [wt%]	-	-	-	-	-	30	6	26.9	-
Viscosity [cps@25 °C]	155	5000	2000	789	-	37	700	200	Solid

형용 D-4000E, 및 한국폴리올의 경질용 HS-209를 구입한 그대로 냉장 보관하면서 사용하였다. 이소시아네이트는 Industrial Polymer사의 HP-6505A, BASF사의 MM-103C, 및 강남화성의 P4100를 사용하였다.쇄연장제(chain extender)로는 PandexE (3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenyl methane, MOCA, 강남화성)를 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 폴리올과 이소시아네이트의 점도 및 -OH값과 -NCO 값을 나타내었다.

## 2. Formulation 및 샘플제조

일반용도의 폴리우레탄 (Sample A), MOCA를 사용하는 고온 주형용 폴리우레탄 (Sample B), 및 상온반응 주형용 폴리우레탄(Sample C)의 3 종류의 폴리우레탄 재료의 샘플을 준비하였다. Sample A의 경우에는 연질용의 L-1100과 경질용의 HS-209 폴리올을 중량비로 3:1로 혼합하여 이에 대한 당량비에 맞도록 변성 이소시아네이트 MM-103C를 계산하여 제조하였다. 혼합은 당량비로 계산된 폴리올과 이소시아네이트를 25 °C에서 약 30초간 2000 rpm의 소형교반기로 혼합한 후에 샘플로 사용하였다. 상온 반응의 경우 일반적으로 초기 수분 이내의 급격한 반응 이후에 1시간 정도 지나면 반응이 거의 완료된다.<sup>13</sup> Sample B의 경우에는 주형용으로서 P-4100과 활성아민기를 가진 MOCA를 사용하

였다. P-4100은 TDI계 프리폴리머로서 탄성 및 강인성이 우수하며 80 °C의 온도에서 취급이 용이한 적당한 점도를 가지게 되고 MOCA는 115 °C 이상에서 녹게 되므로 먼저 이 둘을 상기의 온도에서 용융시키고 난 이 후에 100 °C 정도의 성형온도에서 혼합하여 캐스팅한다. 그리고 성형온도 115 °C에서 1시간 정도 반응시킨 후에 다시 약 110 °C에서 15시간 정도 후 가교반응시키면 반응이 완결되게 된다. 그러나 dynamic DSC 시험을 위한 열분석 시료는 위와 같은 과정을 거치도록 만들기가 매우 어려우므로 MOCA는 마이크론 크기의 최대한 작은 입자로 분쇄하여 P-4100과 상온 혼합하여 사용하도록 하였다. Sample C의 경우에는 상온 경화형 주형용 폴리우레탄으로서 촉매가 미리 첨가되어 있는 PPG계열의 폴리올인 HP6505B를 사용하고 이소시아네이트로서 MDI계 예비중합체인 HP6505A를 사용하였다. 또한 실험실에서 사용하기에 너무 빠른 반응속도와 물성을 조절하기 위하여 D4000E와 1,4-butane diol(14BD)를 소량 혼합하여 사용하였다. Table 2에 각각의 샘플에 대한 혼합비를 요약하여 나타내었다.

## 3. Dynamic DSC 및 TGA

만들어진 샘플은 혼합된 순간부터 이미 중합반응을 시작하게 되므로 Dynamic DSC 열분석을 하

**Table 2. Sample formulations used in experiments**

Unit: wt%

	Polyol					Isocyanate			MOCA
	L1100	HS-209	HP6505B	D4000E	14BD	MM103C	P4100	HP6505A	PandexE
Sample A	46.2	15.4	-	-	-	38.4	-	-	-
Sample B	-	-	-	-	-	-	84.9	-	15.1
Sample C	-	-	35.6	23.8	2.4	-	-	38.2	-

기 위해서는 혼합한 이후에 최대한 빨리 실험이 시작되도록 하는 것이 중요하다. DSC 실험에 사용된 열분석기기는 Perkin-Elmer사의 DSC-7이었으며 샘플의 무게가 약 15 mg 정도 되도록 A&D사의 GR-200 Multi-Balance로 계량한 후 알루미늄 팬에 담아 사용하였다. 실험은 질소 분위기하에서 승온속도를 10, 20, 30, 및 40 °C/min으로 변화시켜 가면서 각각의 승온 속도에 따른 열분석 곡선을 얻도록 하였다. DSC 실험이 끝난 각각의 샘플은 열분해 곡선을 얻기 위하여 다시 Shimadzu사의 TGA-50을 사용하여 TGA 열분석 실험을 하였고, 이를 통하여 이미 중합된 샘플의 열분해 곡선을 얻어 중합과 분해 메카니즘을 비교 연구할 수 있도록 하였다. 얻어진 각각의 열분석 곡선으로부터 활성화 에너지 값을 구하기 위하여 Kissinger Method<sup>14</sup>를 사용하였다. Kissinger Method는 중합 또는 분해반응시

의 최대 반응속도가 일어나는 온도, 즉 피크 점의 온도( $T_p$ )와 승온속도( $q$ )로부터 활성화 에너지( $E_a$ )를 계산해내는 방법으로서 본 연구의 해석에 응용하여 본 결과 매우 유용한 분석방법인 것으로 밝혀졌다.

### III. 결과 및 고찰

Sample A, B, 및 C에 대하여 온도범위 25~250 °C 범위에서 승온속도를 각각 10, 20, 30, 및 40 °C/min으로 바꾸어가면서 행한 DSC 실험과, DSC 실험이 끝난 후의 각각의 샘플들에 대한 TGA 분석 실험을 행한 결과로부터 얻어진 열분석곡선을 Figures 1~3에 각각 나타내었다.

DSC에 대한 실험 결과를 먼저 살펴보면, Sample A는 일반 연질용의 폴리우레탄 조성으로서 Figure 1에서 보아 잘 알 수 있듯이 반응 온도 범위가 약

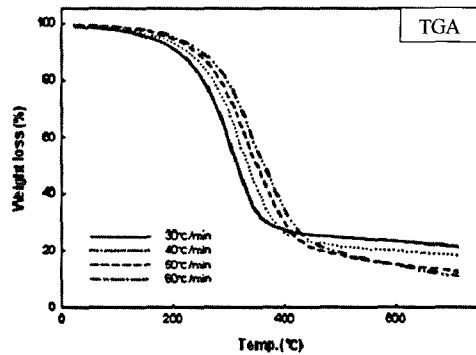
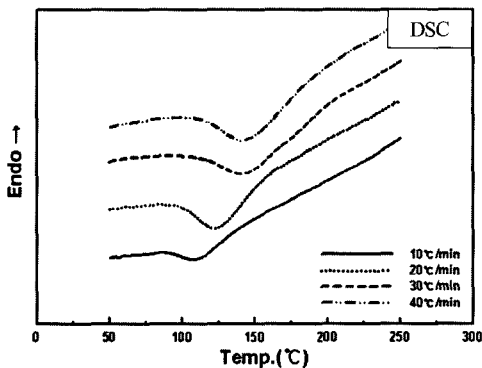


Figure 1. DSC and TGA thermograms of Sample A.

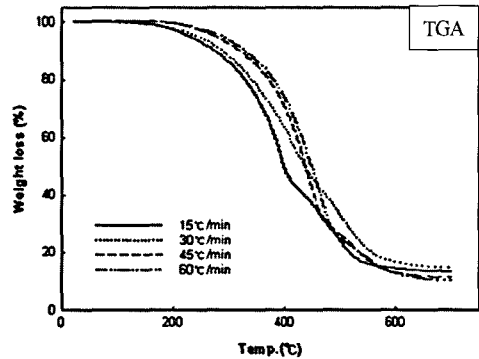
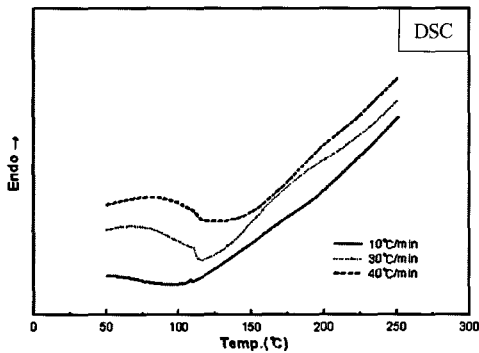


Figure 2. DSC and TGA thermograms of Sample B.

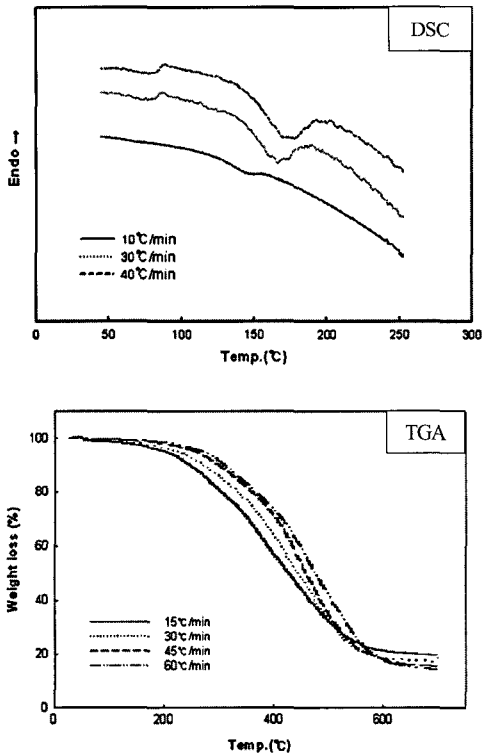


Figure 3. DSC and TGA thermograms of Sample C.

80~180 °C의 범위에서 일어나고 있는 전형적인 폴리우레탄의 발열반응 형태임을 알 수 있다. 승온속도가 빨라질수록 가교반응의 온도에 따른 발열 피크점의 온도는 더 높은 온도로 이동되는 것을 알 수 있는데, 이는 이미 잘 알려져 있듯이 승온속도에 따른 시료의 열적 평형에 걸리는 시간 때문인 것으로서 승온속도에 따라 그 만큼 더 고온의 온도 범위에서 반응이 일어나게 된다. Sample B는 MOCA를 사용하는 주형법에 의하여 만들어지는 고강도 폴리우레탄 탄성체 조성으로서, MOCA를 사용하는 일반적인 주형공정은 MOCA를 녹여서 혼합하고 캐스팅하여 고온에서 반응을 완결시키는 장치가 필요하여 상대적으로 설비투자에 대한 부담이 높고 공정 조건이 복잡해지는 경향이 있다. 한편 Sample A와 Sample B의 가교반응 곡선을 관찰해보면, Sample A에 비하여 Sample B의 경우에는 Figure 2의 DSC 열분석 곡선에서 보아 잘 알 수 있듯이 반응 피크점의 온도가 좀 더 저온

쪽으로 이동하면서 반응의 온도범위가 훨씬 더 넓어진 것을 관찰할 수 있다. 이러한 이유는 Sample B의 원료물질 중의 MOCA를 용융 혼합하지 않고 미세한 파우더로 분쇄하여 혼합함으로써 온도의 상승에 따라 MOCA 입자가 용융하면서 반응하게 되는 과정의 영향이 클 것으로 생각된다. Sample C의 조성은 MOCA등을 사용하는 고온 성형법에 의해 제조되는 폴리우레탄의 우수한 기계적 물성은 그대로 유지하면서도 성형공정을 촉매를 사용하는 상온 반응으로 진행함으로써 공정조건을 간단히 하고 생산비용을 낮추고자 하는 연구 방법으로서 제안된 것이다. Sample C에서 사용된 HP6505 A/B의 조성에 의한 상온반응형 샘플의 경우, 앞에서의 두 개 샘플의 반응형태와는 매우 다른 형태의 반응패턴을 보인다. 그 중 가장 큰 특징은 Figure 3의 DSC 열분석 곡선에 잘 나타나 있는 데로 70 °C를 전후한 온도에서의 상대적으로 저온반응이 먼저 일어난 이후에 140~170 °C의 온도범위에서 다시 고온반응이 일어나는 이중모드의 반응형태가 관찰되는 점이다. 또한 저온반응은 승온속도에 거의 무관하게 좁은 온도범위에서 일어나게 되며, 이와는 달리 고온반응은 상대적으로 승온속도에 많은 영향을 받아 넓은 온도범위에서 일어나고 있음이 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 처음에 혼합된 저분자량의 액상혼합물이 촉매의 영향을 받아 저온에서 빠른 반응을 일으킬 수 있는 반면, 고온에서의 반응은 Sample A와 B에서의 경우처럼 일반적인 폴리우레탄의 반응형태임을 나타낸다고 볼 수 있다. 다만, 뒤에서도 기술하겠지만 촉매의 영향으로 인한 활성화 에너지는 MOCA를 사용하는 경우보다는 현저히 낮아진다.

TGA의 결과로서, 앞의 DSC실험이 끝난 후의 각각의 샘플들을 이용하여 승온속도를 달리하여 실험한 분해반응의 결과를 Figure 1, Figure 2, 및 Figure 3의 각각의 그림에 DSC 열분석 그림과 비교하여 나타내었다. 분해 시작점의 온도는 Sample A의 경우에는 약 150 °C 이후이며 Sample B의 경우에는 약간 더 높아서 180 °C 전후에서 분해를 시작하고 있음을 보인다. 한편, 열분해 반응의 형태는 세 가지 샘플들이 거의 비슷한 양상을 보이고

있으며 다만 승온 속도에 따른 곡선의 shift만 조금씩 차이가 날 뿐이라는 것을 관찰할 수 있다. 이로 미루어 볼 때, 일단 중합반응이 끝난 이후의 폴리우레탄 중합체는 거의 유사한 가교 구조를 지니고 있음을 유추해 볼 수 있다. 다만 MOCA를 사용하는 Sample B의 경우에는 내열성이 좀 더 높고 약간의 상이한 분해거동이 관찰되며, Sample C의 경우에는 Sample A와 B의 양 쪽 열분해 거동을 같이 지닌다.

반응 속도를 연구하기 위하여 반응활성화 에너지,  $E_a$ 와 빈도인자 (pre-exponential factor), A를 구하는 여러 가지 방법들 중에서 DSC 또는 TGA를 이용하는 비등온 열분석법에 의한 해석방법은 실험이 빠르고 결과 해석이 상대적으로 쉽게 이루어지며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 일어나는 반응에 대해서도 해석이 가능하다는 장점이 있어 Freeman & Carroll 이후에 많은 연구자들에 의해 활발히 연구되어 왔다. 그 중에서도 Kissinger에 의해 연구되어 승온속도와 발열 피크점의 온도와의 관계식으로부터 활성화 에너지와 빈도인자를 구하는 방법은 상대적으로 신빙성이 높다는 것이 잘 알려져 있다.<sup>12,13</sup> Kissinger에 의하면 반응이 일어나는 시스템의 열분석 실험에서 다른 실험조건을 고정하고, 승온속도만을 변화시켜 가면서 열분석 곡선을 얻으면 이로부터 반응에 필요한 활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있다. 그의 이론은 “샘플에서 일어나는 화학반응의 반응속도가 최대인 점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대변곡온도, 즉, 피크점의 온도 ( $T_p$ )와 같다”라는 가정에서 시작되었고, 그는 이 가정이 대개의 반응시스템에 적용되는 유효한 가정을 증명하였다.<sup>14</sup> Kissinger에 의하면 속도상수가  $k(k=Ae^{-E_a/RT})$ 인  $n$ 차 반응시스템에서 시간에 따른 반응속도식은

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1-x)^n \quad (1)$$

으로 표시된다. 여기서  $x$ 는 전환율, A는 빈도인자,  $E_a$ 는 반응활성화에너지, R은 기체상수,  $n$ 은 반응차수를 나타낸다. 대개의 반응에서  $n$ 값은 일정하며, 이 때 반응속도가 최대인 온도( $T_p$ )에서는 이 반응

속도식의 미분값이 0이 되는 것을 이용하면 다음의 Kissinger 식이 유도되는 것이 잘 알려져 있다.

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{R}{E_a}A\right) \quad (2)$$

여기서  $q=dT/dt$ 로서 승온속도를 나타낸다. 따라서 열분석 곡선으로부터 피크점의 온도( $T_p$ )를 얻으면, 식(2)을 이용하여  $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$  vs.  $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ 를 플롯할 수 있게 되고 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지  $E_a$ 와 빈도인자 A를 구할 수 있다.

Sample A, B, 및 C의 DSC와 TGA 열분석 곡선으로부터 각각의 승온 속도에 대한 피크점의 온도를 구하고 이를 식 (2)에 따른 Kissinger Method를 적용하여 보았다. Figure 4에는 각각의 샘플에 대하여  $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$  vs.  $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ 를 플롯한 결과를 나

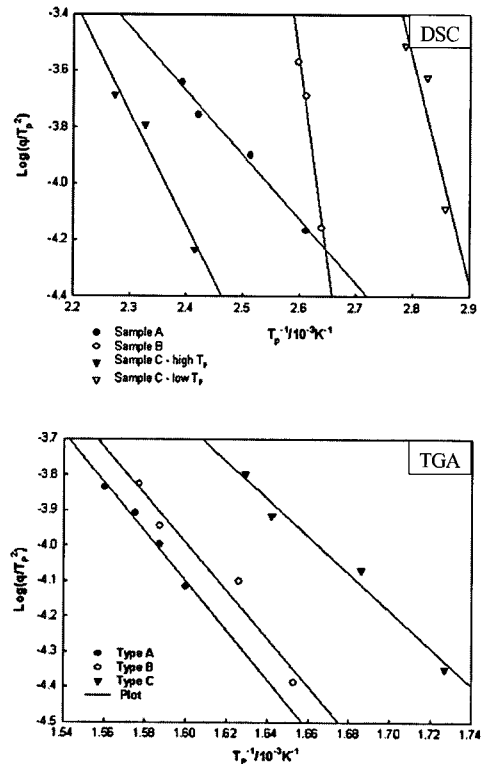


Figure 4. Kissinger plots of samples based on DSC and TGA thermograms.

**Table 3. Activation energies calculated from Kissinger Plots**

Samples	$E_a$ (kcal/mol)		
	DSC	TGA	
Sample A	10.39	31.94	
Sample B	65.85	30.84	
Sample C	Low $T_p$	36.52	24.16
	High $T_p$	18.21	

타내었다. 그림에서 보이는 결과를 살펴보면 먼저 각각의 실험 데이터에 대한 Kissinger plot이 직선성을 보이는 것으로부터 Kissinger Method가 본 연구의 반응 속도론 분석법에 적절하다는 것을 보여준다. 또한 DSC에 의한 직선의 기울기는 샘플에 따라 많은 차이를 보이는 반면, TGA에 의한 기울기는 크게 차이가 나지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 촉매 등의 여러 가지 요인이 작용하는 중합반응에서의 달리 분해반응은 거의 유사한 과정을 거쳐 일어나고 있음을 보여준다. 이러한 결과를 더 자세히 알아보기 위하여 Figure 4의 각각의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지  $E_a$  값을 Table 3에 나타내었다. DSC 실험에서 이중 모드의 반응 패턴을 보이는 Sample C의 경우에 대하여는 낮은 온도에서의 최대반응 온도점은 Low  $T_p$ , 높은 온도에서의 최대반응 온도점은 High  $T_p$ 로 표시하였다. DSC에 의한 중합반응의 경우, Sample A는 10.39 kcal/mol의 생성 활성화 에너지값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 Sample B의 65.85 kcal/mol에 비해 매우 낮은 값이며 상대적으로 상온 반응이 쉽고 빠르게 일어날 수 있음을 알 수 있다. 반면, Sample B의 경우에는 샘플 조성에서도 생각할 수 있듯이 상온에서는 쉽게 반응이 일어나지 않으며, 고온 경화 반응을 하는 것으로 생각된다. Sample C는 Low  $T_p$ 에서의  $E_a$  값은 36.52, High  $T_p$ 에서의  $E_a$  값은 18.21 kcal/mol을 나타내었다. 주형용의 조성물로서 상온경화 반응성을 보이는 점을 생각할 때에 Sample B에 비해 1/2 정도의 상대적으로 매우 낮은 생성 활성화 에너지값이 촉매로부터 기인하고 있다는 것을 이해할 수 있다. 한편 이러한 샘플의 경우 상온 경화반응이 일어난 이후에 다시 150 °C 부근의

고온 반응이 일어나고 있다는 사실은 Sample B에서와 같이 고온에서의 단일 반응시스템과는 달리 상온반응 후 고온에서의 2차반응에 의한 반응완결 과정이 반드시 필요함을 보여준다. 다만 고온에서의 낮은 활성화에너지 값 18.21 kcal/mol은 이 반응이 비교적 쉽게 일어날 수 있음을 나타내고 있다.

한편, Figure 4는 TGA 열분석 곡선으로부터의 Kissinger plot와 이로부터 측정된 분해 활성화 에너지값을 구하는데 있어서도 Kissinger Method가 적절한 분석방법임을 보여주고 있다. 각각의 샘플들에 대한 분해 활성화에너지는 앞에서와 같이 식(2)에서 구할 수 있으며 Table 3에 DSC의 경우와 비교하여 나타낸 바와 같다. 표에서 보는 바와 같이 Sample A, B 및 C의 경우 각각 31.94, 30.84, 24.16 kcal/mol의 분해 활성화 에너지값을 나타내고 있다. Sample A는 약 400 °C에서 분해반응이 완결되는데 비해 (Figure 1) Sample B는 Sample A에 비해 좀 더 높은 약 550 °C 정도까지 분해반응이 계속되지만 그 형태는 유사하다 (Figure 2). 그러나 Sample C의 경우에는 초기 분해 시작온도가 Sample A와 비슷한 데 비해 분해 완결 온도는 Sample B에서처럼 높은 온도범위에 걸쳐있기 때문에 상대적으로 낮은 분해활성화 에너지값을 나타내고 있다 (Figure 3). 따라서 Sample C의 경우에는 일단 반응이 완결된 이후에는 Sample A와 B의 양쪽 열적 특성을 지니고 있는 것으로 생각된다. 또한 Sample B의 경우, 생성 활성화 에너지값이 분해 활성화 에너지값의 약 두 배 정도 더 큰 것을 알 수 있는데, 이러한 현상은 주형용의 폴리우레탄 조성의 생성 반응이 일반용에 비하여 상대적으로 훨씬 더 일어나기 어려운 고온 경화 반응이지만 일단 반응이 완결된 이후의 열분해 거동은 모두 유사하다는 사실을 나타내고 있다. 이러한 사실은 촉매를 사용하는 Sample C의 경우에서도 비록 그 차이는 적지만 비슷하게 나타나고 있다.

#### IV. 결 론

Dynamic DSC와 TGA 열분석과 Kissinger의 해석 방법을 도입하여 일반 연질용, 고온경화 주형용,

및 상온경화 주형용의 세 가지 폴리우레탄 탄성체 샘플에 대한 가교 반응 및 분해 반응에 대한 연구를 진행하였다.

DSC에 대한 실험 결과로부터, Sample A는 약 80~180 °C의 온도 범위에서 반응이 일어나고 있는 전형적인 폴리우레탄의 발열반응 형태를 보이는 반면, MOCA를 사용하는 Sample B는 반응 피크점의 온도가 좀 더 저온 쪽으로 이동하면서 반응의 온도범위가 훨씬 더 넓어진 것을 관찰할 수 있었다. 상온경화형의 Sample C의 경우에는 70 °C를 전후한 온도에서의 상대적으로 저온반응이 먼저 일어난 이후에 140~170 °C의 온도범위에서 다시 고온반응이 일어나는 이중모드의 반응형태가 관찰되었으며, Sample C는 상온반응 후 고온에서의 2차 반응에 의한 반응완결과정이 필요함을 보여 주었다.

TGA의 결과로부터, 분해 시작점의 온도는 Sample A의 경우에는 약 150 °C 이후이며 Sample B의 경우에는 약간 더 높아서 180 °C 전후에서 분해를 시작하고 있음을 보였다. 한편, 열분해 반응의 형태는 세 가지 샘플들이 거의 비슷한 양상을 보이고 있으며, Sample C의 경우에는 Sample A와 B의 양쪽 열분해 거동을 같이 지니고 있는 것이 밝혀졌다.

Sample A, B, 및 C의 DSC와 TGA 열분석 곡선으로부터 Kissinger Method를 적용하여 본 결과, Kissinger Method가 본 연구의 반응 속도론 분석법에 적절하다는 것을 보여 주었으며, 생성활성화는 각각 10.39, 65.85, 36.52(Low  $T_p$ ), 및 18.21(High  $T_p$ ) kcal/mol로 나타났다. 또한 분해활성화 에너지는 각각 31.94, 30.84, 24.16 kcal/mol의 값을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

## 참고 문헌

1. M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, N.Y., (1999).
2. S. H. Choi, "Polyol for Polyurethane and Form", *Polymer Science and Technology*, **10**, 621-628 (1999).
3. S. Lee, "Polyurethane Technology & Applications", Huntsman International, Belgium, 2002.
4. J. B. Kim, "Polyurethanes", *Polymer Science and Technology*, **10**, 577 (1999).
5. H. J. Kim, "폴리우레탄樹脂", 大光書林, 1972.
6. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Applied Science, N.Y., 1992.
7. O. Gunter, "Polyurethane Handbook", 2nd ed, Hanser Gardner Publications, 1993.
8. T. Paul, "Polyurethanes", SITA Technology Ltd., London, 1999.
9. U. Henri, "Chemistry and Technology of Isocyanate", John Wiley & Sons, N.Y., 1996.
10. 한상준, 성용길, 조원호, 박문수, "고분자물성론", 서울대학교출판부, 1995.
11. G. Alliger and I. J. Sjothum, "Vulcanization of Elastomer", Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1963.
12. W. S. Ahn and S. H. Lee, "A Study on Vulcanization Reaction of Modified Rubber Blends Using DSC", *J. Elastomer*, **38**, 4 (2003).
13. G. Holden, H. R. Legge, R. Quirk and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomer", 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1996.
14. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, N.Y., 1983.