



A Study on Reaction Kinetics of PTMG/TDI Prepolymer with MOCA by Non-Isothermal DSC

WonSool Ahn[†] and Seong-Ho Eom

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

(Received March 10, 2015, Revised April 15, 2015, Accepted April 16, 2015)

Abstract: A study on reaction kinetics for a PTMG/TDI prepolymer with 2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline (MOCA), of which formulations may be generally used for fabricating high performance polyurethane elastomers, was performed using non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). A number of thermograms were obtained at several constant heating rates, and analysed using Flynn–Wall–Ozawa (FWO) isoconversional method for activation energy, E_a and extended-Avrami equation for reaction order, n . Urea formation reaction of the present system was observed to occur through the simple exothermic reaction process in the temperature range of 100 ~ 130°C for the heating rate of 3 ~ 7 °C/min. and could be well-fitted with generalized sigmoid function. Though activation energy was nearly constant as 53.0±0.5 kJ/mol, it tended to increase a little at initial stage, but it decreases at later stage by the transformation into diffusion-controlled reaction due to the increased viscosity. Reaction order was evaluated as about 2.8, which was somewhat higher than the generally well-known 2nd order values for the various urea reactions. Both the reaction order and reaction rate explicitly increased with temperature, which was considered as the indication of occurring the side reactions such as allophanate or biuret formation.

Keywords: isocyanate prepolymer, MOCA, non-isothermal DSC, reaction kinetics

Introduction

폴리우레탄 (PU) 탄성체는 전통적으로 원샷 (one-shot) 방식이나 프리폴리머 (prepolymer)법 중의 한 가지 방법으로 만들어 진다. 원샷 방식은 폴리올과 이소시아네이트, 사슬연장제, 촉매 등의 모든 재료들을 한꺼번에 혼합하여 반응시키는 방법으로서 반응조절이 어려운 대신에 가장 쉽고 빠르게 제품을 만들 수 있어 경제적인 측면에서 유리한 면이 있다. 이와는 달리 프리폴리머 방식은 화학 반응의 기구나 최종 제품의 구조나 열적 기계적인 물성 등을 매우 미세하게 조정하는 것이 용이하기 때문에 수요자 맞춤형의 일반적 제품이나 고성능 코팅 및 페인트 등의 분야에서 일반적으로 많이 사용되는 기술이다.¹⁻³ 따라서 이에 대한 반응기구 및 속도론을 자세히 이해하는 것은 제품의 물성 조절을 위하여 필수적인 사항이라 할 수 있다. 산업적인 측면에서는 방향족 프리폴리머가 PU 제품의 물성 조절이나 반응조절이 상대적으로 용이하므로 매우 중요하다.

이소시아네이트 (isocyanate)는 반응성이 매우 높고 -OH 및 -NH 등의 활성수소를 관능기로 가진 화합물과 반응하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 다양한 화합물을 생성한다.⁴ 이

소시아네이트가 핵친화성(nucleophilic) 시약과의 반응성이 매우 높은 것은 -N=C=O로 구성된 관능기 중에 있는 탄소의 높은 양(+) 전하성에 기인하는 것이다. 관능기 중의 산소와 질소 원자의 전기음성도에 의하여 탄소는 높은 전자친화성(electrophilic) 특성을 가지게 된다.

이소시아네이트와의 반응은 일반적으로 우레탄 반응으로 불리며 이에 대한 반응기구 및 속도론은 주로 GPC,⁵ FTIR,⁶ DSC 및 TGA,^{7,8} 등의 기기를 이용하여 연구되어 왔다. 그러나 우레탄 반응은 반응 속도가 매우 빠른 경우가 많기 때문에 많은 제약 조건이 따르게 되며, 또한 Figure 1에 보이는 바와 같이 우레탄, 우레아, 알로파네이트 (allophanate), 뷰렛 (biuret) 반응 등의 매우 복잡한 반응기구를 포함하고 있으므로 현재까지도 그 반응기구가 완전히 밝혀져 있지는 않다. 따라서 제품의 성능을 원하는대로 잘 제어하기 위해서는 이러한 시스템의 반응 기구를 올바르게 이해하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 시판되는 PTMG/TDI 타입의 이소시아네이트 프리폴리머와 활성수소를 가진 아민화합물인 MOCA와의 반응에 대하여 dynamic DSC법을 이용하여 서로 다른 승온 속도에 대한 열분석 곡선을 얻고, 이로부터 등전환율법의 대표적인 해석 방법인 Flynn–Wall–Ozawa (FWO)의 이론을 적용하여 반응기구를 해석하고자 하였다.

[†]Corresponding author E-mail: wahn@kmu.ac.kr

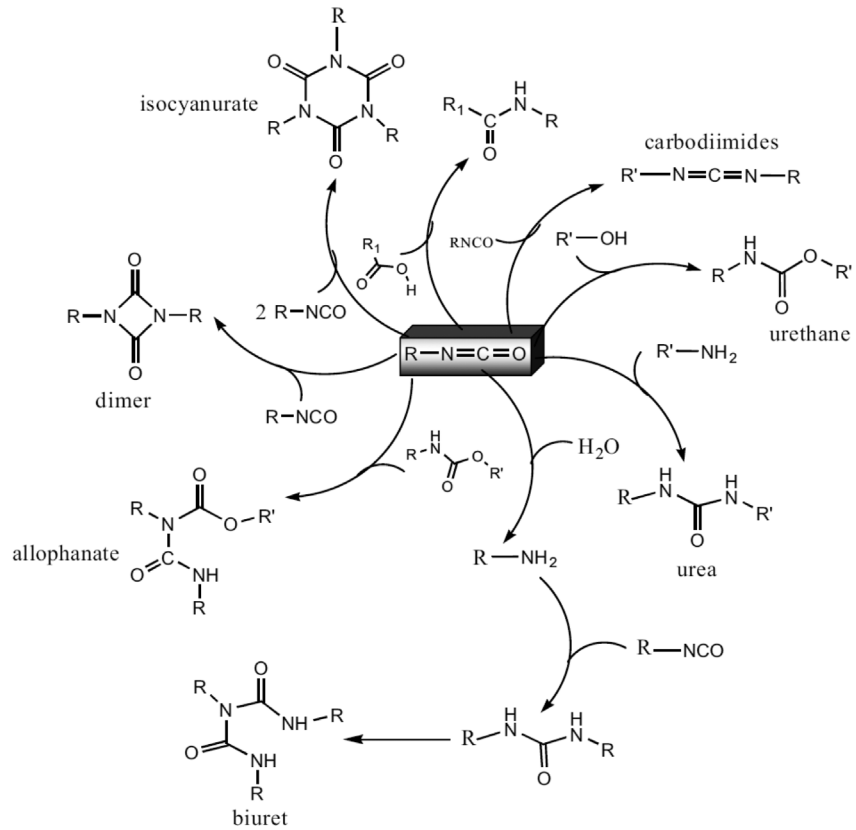


Figure 1. Various reactions of isocyanate with different reactants.¹

Experimental

1. 실험재료

실험에 사용된 MOCA (2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline)는 상온에서 연한 노랑색을 띠는 펠릿 (pellet) 형태의 고체로서 Figure 2에서 보이는 바와 같은 화학 구조를 가지며 사슬연장제 (chain extender) 및 경화제 (curative)로 사용되어진다.

이소시아네이트 프리폴리머는 (주)동성화학의 DSE-195P를 사용하였다. DSE-195P는 PTMG (polytetramethylene glycol) 과 TDI (toluene diisocyanate)의 반응에 의하여 만들어지는 NCO% 6.6±1인 이소시아네이트 프리폴리머로서 주로 주형용롤 (castable roll)이나 부싱(bushing) 등의 제품을 만드는 데 사용된다.

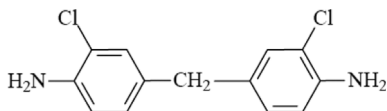


Figure 2. Chemical structure of MOCA.

2. 샘플제조

MOCA의 당량은 133.6이므로 DSE-195P 100 part와 반응하기 위하여 필요한 MOCA의 량은 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{MOCA 필요량} &= \frac{(\text{Preopolymer 량})(\text{MOCA 당량})}{4200/\text{NCO}\%} \\ &= \frac{(100)(133.6)}{4200/6.6} = 20.1 \end{aligned}$$

계산에 의하여 정량된 MOCA는 매 실험 때 마다 120°C에서 녹인 후에 이소시아네이트 프리폴리머 (DSE-195P)에 투입하면서 빠르게 교반하면서 상온으로 냉각하여 즉시 샘플로 사용함으로써 혼합을 용이하게 하면서도 실험 전에 사전 반응이 일어나는 것을 최소화하였다.

3. 실험방법

Dynamic DSC에서의 승온율에 따른 열분석 곡선을 얻기 위하여 Perkin Elmer DSC-7 differential scanning calorimeter (DSC)를 사용하여 공기분위기 하에서 3, 4, 5, 6 및 7 °C/min

의 서로 다른 승온속도로 상온에서 180 °C까지 온도를 올리면서 온도변화에 따른 열량 변화 곡선을 얻었다. 샘플 무게 약 10 mg에 대하여 얻어진 열량 변화 곡선으로부터 임의 온도에서의 반응 전환율, $\alpha(T)$ 는 다음의 식 (1)에서와 같이 전체 피크 면적에 대한 각각의 온도에서의 상대적인 면적비로 계산하였다.

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH/dT)dT} \quad (1)$$

여기서 T_0 및 T_∞ 는 반응 피크의 시작 및 완결점의 온도를 나타낸다.

Results and Discussion

일반적으로 샘플 재료의 반응에 의한 반응속도식은 다음의 식 (2)에서와 같이 온도 (T) 및 전환율 (α)의 두 개 독립변수로 이루어진 식으로 표시될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (2)$$

식 (2)에서 도출되는 주요한 의미 중의 하나로서 전환율이 일정할 때의 반응속도는 단지 온도만의 함수가 된다는 것이며, 이러한 사실은 등전환율법을 적용하여 반응기구를 해석하는 데에 기본적인 근거가 된다. 반응활성화에너지 E_a 를 구하기 위하여 식 (2)로부터 도출되는 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)의 해석 방법은 각각의 승온속도 (β)에서의 일정 전환율에 이르는 온도를 알면 식 (2)는 여러 단계의 정교한 수학적 처리과정을 거쳐 식 (3)과 같이 FWO식으로 표시될 수 있다.^{9,10}

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE_a}{F(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

여기서, $F(\alpha)$ 는 전환율 또는 온도에 관한 적분항으로서

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT$$

로 표시된다. 따라서 복수의 서로 다른 승온속도에 대한 열분석 곡선을 얻은 다음 이로부터 일정 전환율에 이르는 각각의 온도를 구하면 $\ln \beta$ vs. $1/T$ 플롯으로부터의 기울기에서 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 이러한 FWO 해석의 가장 큰 장점 중의 하나는 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화를 살펴 볼 수 있으므로 주어진 반응시스템의 경과에 따른 반응 기구 변화를 살펴볼 수 있다는 데에 있다.

한편, 반응차수와 관련된 파라미터는 Ozawa에 의하여 Avrami 이론을 확장한 식 (4)로부터 도출된 식 (5)으로부터 구할 수 있다.^{9,10}

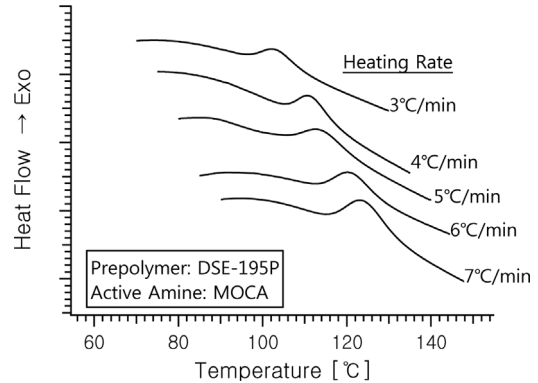


Figure 3. DSC thermograms of DSE-195P/MOCA system with $\beta = 3, 5, 6,$ and 7 °C/min.

$$\alpha_T = 1 - \exp\left[-\frac{k}{\beta^n}\right] \quad (4)$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha_T)] = \ln k - n(\ln \beta) \quad (5)$$

여기서 α_T 는 각각의 승온속도에서 주어진 반응온도 T에 이르는 전환율을 나타내며, k 는 온도 T에서의 반응속도상수 β 는 승온속도, n 은 반응차수와 연관된 Ozawa exponent를 나타낸다. 따라서 각각의 승온속도에서 주어진 온도에 이르는 전환율 α_T 를 찾으면, $\ln[-\ln(1-\alpha_T)]$ vs. $\ln \beta$ plot에 의하여 기울기 및 절편으로부터 반응차수 n 과 k 값을 계산할 수 있다.

Figure 3에는 여러 가지 서로 다른 승온속도에 대한 DSC 열분석 곡선을 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 본 연구 시스템에서의 폴리우레아 생성반응은 발열 반응으로서 전환율 0.5 정도에서의 최고반응이 일어나는 피크점의 온도는 100 ~ 130 °C의 온도 범위이며 승온속도가 빨라질수록 샘플의 열평형에 이르는 온도가 더 높아지게 되므로 반응에 의한 발열 피크는 점점 더 높은 온도로 이동해가는 것을 알 수 있다. 또 다른 한 가지는 1 °C/min 작은 승온 속도 차이에 따라서도 피크의 이동현상이 심한 것으로 볼 때, 이 반응이 온도 변화에 대하여 매우 민감한 반응임을 알 수 있다.

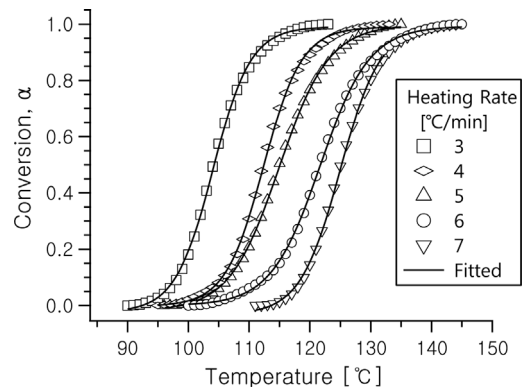


Figure 4. Degrees of conversion as function of temperature with several different heating ratios for DSE-195P/MOCA system.

한편 식 (1)로부터 계산되는 각 온도에서의 전환율 α 는 생성반응 전체 피크 면적에 대한 각 온도에서의 면적비로 정의되므로 Figure 3으로부터 각각의 승온속도에서의 온도에 따른 전환율을 구하여 플롯해 보면 Figure 4에서 보이는 바와 같다.

그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 반응 초기 및 후기를 제외한 온도에 따른 전환율은 전형적인 sigmoid 형태를 따르고 있으며 식 (6)에서 보이는 바와 같은 일반적인 sigmoid 함수의 형태를 이용하여 curve fitting하면 양 극단을 제외하고는 매우 잘 맞는 것을 알 수 있다.

$$\alpha(T) = k_0 + \frac{k_1}{1 + \exp\left(\frac{k_2 - T}{k_3}\right)} \quad (6)$$

여기서 k_0 , k_1 , k_2 , 및 k_3 는 매개변수로서 특히 k_3 값이 작아질수록 계단함수 모양에 근접하게 된다. 식 (6)을 이용하여 curve fitting한 수식에서의 각각의 승온속도에서의 상수 값들을 Table 1에 나타내었다. 테이블에서 보아 잘 알 수 있듯이 k_0 와 k_1 은 각각 반응 시작과 완결 점에서의 전환율을 나타내기 때문에 $k_0 = 0$ 과 $k_1 = 1$ 인 값을 나타내며, k_2 는 전환율 0.5에 해당하는 x-축의 온도 값을 나타낸다.

한편 Figure 4로부터 등전환율법 (isoconversional method)을 적용하여 도출된 식 (3)의 FWO의 해석방법에 따라 일정 전환율에서의 활성화에너지를 구하기 위한 $\log \beta$ vs. $1/T$ 플롯을 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전체적인 기울기는 거의 같으나 초기 전환율에서는 실험치의 curve fitting한 편차가 심하지만 전환율이 높아질수록 편차가 적어짐을 관찰할 수 있다. 이를 좀 더 자세히 보기 위하여 각각의 전환율에서의 기울기로부터 구한 활성화에너지를 Figure 6에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 활성화에너지는 전반적으로 53.0 ± 0.5 kJ/mol로서 거의 일정한 값을 보이고 있으나 초기 반응에서는 약간 씩 증가하다가 전환율이 높아질수록 점점 감소해가는 경향을 보인다. 이러한 사실은 초기 반응에서는 kinetic factor가 반응에 주로 관여하지만 반응이 진행됨에 따라 반응물들의 확산 이동이 어려워지기 때문에 생기는 확산 제한 반응(diffusion controlled reaction)으로 전환되기 때문

Table 1. Constants of the Sigmoid Function Fitted for the DSE-195P/MOCA System Shown in Figure 4

β [°C/min]	Values				
	$-k_0$	k_1	k_2	k_3	χ^2
3	0.023	1.01	104.06	3.11	0.003
4	0.002	0.99	112.36	3.15	0.004
5	0.019	1.02	114.92	4.10	0.002
6	0.001	0.993	121.67	4.04	0.003
7	0.032	1.03	124.97	3.31	0.003

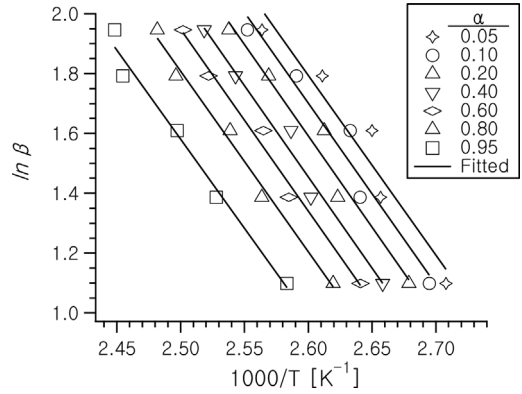


Figure 5. FWO plot for the DSE-195P/MOCA system.

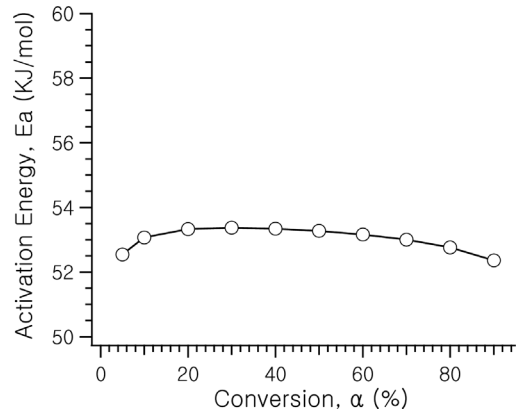


Figure 6. Activation energy calculated from FWO plot for the DSE-195P/MOCA system.

인 것으로 생각된다.¹¹

반응차수와 관련하여 확장된 Avrami 식을 적용하여 Avrami exponent를 구하기 위하여, MOCA의 용융점 부근의 몇 개 온도에 대하여 식 (5)에서 나타낸 $\ln[-\ln(1-\alpha_T)]$ vs. $\ln \beta$ plot를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 110 및 115 °C에서는 직선성이 잘 보이지만 온도가 120 °C 정도로 더 높아지면 직선성으로부터 상대적으로 벗어나는 것을

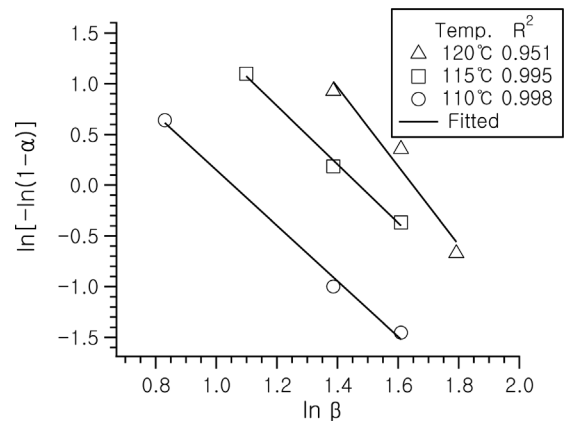


Figure 7. Plots of $\ln[-\ln(1-\alpha_T)]$ vs. $\ln \beta$ at the specified temperatures.

Table 2. Avrami Kinetic Parameters at Several Specific Temperatures

Kinetic parameter	Temperature [°C]		
	110	115	120
n	2.7	2.8	3.8
ln k	2.9	4.2	6.4

관찰 할 수 있다. 이러한 사실은 반응온도가 높아질수록 allophanate나 biuret반응과 같은 부반응에 의한 복합반응이 일어남으로서 반응차수의 변화가 생길 수 있음을 암시하는 것으로 생각된다.

Figure 7에서의 기울기로부터 계산된 Ozawa exponent와 $\ln k$ 값을 Table 2에 나타내었다. 표에서 보아 잘 알 수 있듯이 본 연구에서의 시스템에 대한 반응차수는 110 °C 부근의 반응온도에서 2.75 ± 0.05 의 값을 나타내지만, $\ln k$ 의 값은 온도에 의존하므로 온도가 높아질수록 매우 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 아민과 이소시아네이트의 반응은 반응시스템이 반응물의 화학물 종류, 용액반응이나 벌크반응, 또는 반응온도 등의 주어진 반응조건에 따라 각각 다르게 나타나지만 대개는 2차반응으로 잘 알려져 있다.¹² 그러나 본 연구에서의 n값은 이보다 좀 더 큰 값으로 계산된 이유는 반응성이 높은 아로마틱 아민인 MOCA와 고점성의 프리폴리머와의 벌크 반응으로서, MOCA의 촉매작용을 겸한 높은 반응성 및 용융점 이상에서의 고온 조건에서 반응이 이루어지기 때문으로 보인다. 우레아 반응에서의 allophanate나 biuret 생성 반응은 상대적으로 더 높은 반응온도에서 일어나기 쉬우며 이러한 부반응에 의한 가교반응 등이 동시에 수반됨으로서 겉보기 반응차수는 더 크게 나타나는 것으로 생각된다.¹³ 이러한 사실로부터 본 연구에서의 DSE-195P 프리폴리머/MOCA 시스템의 벌크 반응은 110 °C 부근에서 이루어질 때 부반응 없는 단순 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

Conclusion

주어진 MOCA와 이소시아네이트 프리폴리머와의 우레아 반응에 대하여 dynamic DSC 법을 이용하여 서로 다른 승온 속도에 대한 열분석곡선을 얻고 이로부터 전환율과 온도와의 관계를 구한다음 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법과 확장된 Avrami식을 적용하여 활성화에너지 및 반응차수를 계산하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1) 승온속도 3 ~ 7 °C/min에서의 MOCA와 이소시아네이트 프리폴리머의 우레아 반응은 100 ~ 130 °C의 온도 영역에서 일어나는 단순 발열반응의 형태를 나타내었다.

2) 일정 승온속도에서 온도에 따른 전환율의 관계는 반응 초기 및 끝 부분을 제외하고는 일반적인 sigmoid 함수의 패턴에 매우 잘 따르고 있음을 알 수 있었다.

3) Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법에 따른 활성화에너지는

53.0 ± 0.5 kJ/mol로서 거의 일정한 값을 보였으나, 반응초기에는 전환율이 높아질수록 조금씩 높아지다가 더 높은 전환율에서는 오히려 감소하여 높아진 점도에 의한 확산제어형 반응형태로 전환되는 모습을 보였다.

4) 확장된 Avrami 이론에 의한 반응차수 값은 110 ~ 115 °C 온도 영역에서 2.8로 나타났으며 온도가 높아질수록 알로파네이트 또는 뷰렛 생성 등의 부반응에 의한 반응차수 및 반응속도의 증가현상이 뚜렷하게 커지는 현상을 보였다.

References

1. A. L. Daniel-da-Silva, J. C. Moura Bordado, and J. M. Martin-Martinez, "Moisture Curing Kinetics of Isocyanate Ended Urethane Quasi-Prepolymers Monitored by IR Spectroscopy and DSC", *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 700 (2008).
2. K. Gisselält and B. Helgee, "Effect of Soft Segment Length and Chain Extender Structure on Phase Separation and Morphology in Poly(urethane urea)s", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 265 (2003).
3. X.-D. Chen, N.-Q. Zhou, and H. Zhang, "Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethylthioltoluene diamine", *J. Biomed. Sci. Eng.*, **2**, 245 (2009).
4. D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Raju, "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352 (2007).
5. C. M. Thompson, S. G. Taylor, and W. W. McGee, "Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics. I. The effect of catalyst", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 333 (1990).
6. S. Parnell, K. Min, and M. Cakmak, "Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy", *Polymer*, **44**, 5137 (2003).
7. V. W. A. Verhoeven, A. D. Padsalgikar, K. J. Ganzeveld, and L. P. B. M. Janssen, "A kinetic investigation of polyurethane polymerization for reactive extrusion purposes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 370 (2006).
8. C. Yanjun, H. Ling, W. Xinling, and T. Xiaozhen, "Evaluation of the cure kinetics of isocyanate reactive hot-melt adhesives with differential scanning calorimetry", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2708 (2003).
9. T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer*, **12**, 150 (1971).
10. T. Ozawa, "Non-isothermal kinetics and generalized time", *Thermochim. Acta.*, **100**, 109 (1986).
11. M. Popović, J. Budinski-Simendić, M. Jovičić, J. Mursics, M. Điporović-Momčilović, J. Pavličević, and I. Ristić, "Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives

- studied by isoconversional method”, *Hem. Ind.*, **65**, 717 (2011).
12. L. Xiaolie, L. Jin, and M. Dezhu, “Exploration of the Difference of Reaction Rates for Polyester and Polyether Urethane Prepolymers with 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 467 (1996).
13. L. I. Majoros, B. Dekeyser, R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, J. Geeraert, N. Haucourt, and U. S. Schubert, “Kinetic Study of the Polymerization of Aromatic Polyurethane Prepolymers by High-Throughput Experimentation”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 570 (2010).