

Synthesis and Characterization of Polyformals for Plasticizer and Binder

방정우, 한상욱, 이한섭

인 하 대 학 교 섬 유 공 학 과

재래식 추진제의 결합제로 열경화성 Elastomer 형태가 주로 사용되어 왔다. 그러나, 열경화성 결합제는 성형이 까다롭고 폐기시 환경문제를 야기시키는 단점이 있다. 따라서, 최근에는 성형이 가역적이고 성형품의 폐기후 재사용이 가능한 Thermoplastic Elastomer 형태가 관심을 모으고 있다. Thermoplastic Elastomer의 구성은 강도를 유지하고 용융 온도가 높은 Hard Segment와 유연하고 유리 전이 온도, 용융 온도가 낮은 Soft Segment로 되어 있는데, 이는 재래식 열경화성 결합제가 가지는 여러 가지 문제점을 해결할 수 있다. 이와 같은 결합제의 Soft Segment로 사용될 수 있는 Polyformal류의 고분자 화합물은 분자량을 조절하여 추진제의 Mixing과정에서 점도를 유지하는 가소제로도 사용될 수 있다.

본 연구에서는 가소제 및 결합제로 사용될 수 있는 Polyformal류의 합성을 시도하였다. 반응은 다양한 Diol과 Paraformaldehyde를 Sulfolane용매 존재 하에서 BF_3 촉매를 사용하여 행하여 졌다.

Polyformal 합성시 BF_3 촉매의 양이 고분자량의 화합물을 얻는데 중요한 인자로 작용하고 있으며, Diol : formaldehyde : $\text{BF}_3 = 1 : 1 : 1$ 의 mole ratio가 최적 조건임을 확인하였다. 그림 1은 최적 조건에서 반응 시간에 따른 GPC Chromatogram이다. 시간에 따라 분자량이 증가 하고 있으며 반응 시간이 2시간 이후 부터 분자량이 급격히 증가 하다 일정 시간 이후 부터는 평형에 도달하는 것을 볼 수 있다. 또한, Paraformaldehyde가 활성화된 Formaldehyde가 되었을 때 반응에 참여하게 되는데, 이 때 활성화되는 시간이 Polyformal 중합도에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 그림 2는 시간에 따라 생성되는 Formaldehyde의 C=O Stretching Peak 면적을 나타낸 것이다. C=O Stretching Peak의 강도가 반응 2시간이후부터 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 때 생성된 Formaldehyde가 반응에 참여 할 것이므로 그림 1의 결과와 밀접한 연관이 있음을 예측할 수 있다.

Diol의 Chain Length가 중합도에 미치는 영향을 관찰하였으며 1,9-Nonanediol, 1,8-Octanediol, 1,7-Heptanediol, 1,6-Hexanediol 순서로 중합도가 높은 고분자 화합물이 얻어졌다. 이는 반응에 참여하는 Diol의 Chain Length가 커짐에 따라 고리화 반응이 일어날 수 있는 확률이 적어지기 때문이다. 따라서, End-to-End Effect가 반응물의 중합도에 중요하게 작용하고 있음을 알 수 있다.

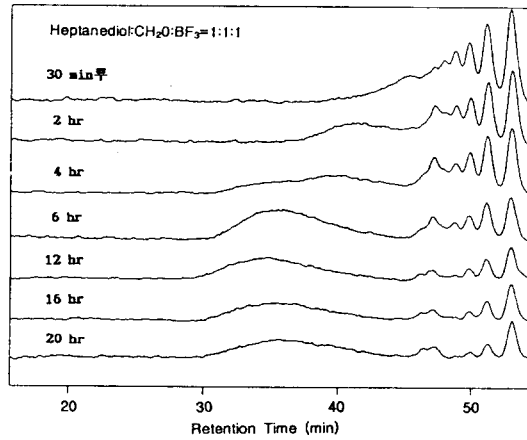


그림 1. GPC Chromatogram of Polyformal

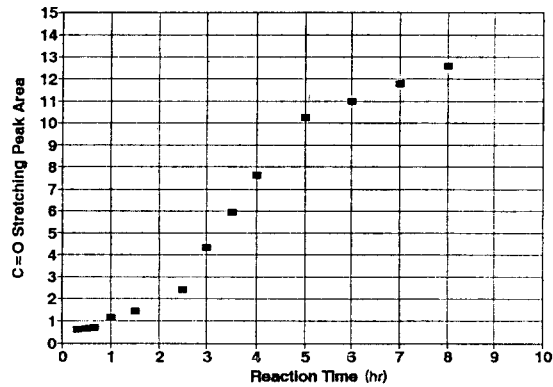


그림 2. C=O Stretching Peak Area of Formaldehyde