

환상지방족 Isocyanate(H₁₂MDI)와 n-Hexanol의 반응속도론

김 태 훈 · 박 성 업 · 박 성 훈[†]

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 28일 접수, 1998년 9월 14일 채택)

Reaction Kinetics between a Cycloaliphatic Diisocyanate(H₁₂MDI) and n-Hexanol

Taehoon Kim, Sungyurb Park, and Sunghoon Park[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 28, 1998; accepted September 14, 1998)

요 약: 우레탄 생성반응의 동역학을 조사하기 위해 지방족 이소시아네이트인 4,4'-dihexyl methane diisocyanate(H₁₂MDI)와 1 관능기 알코올인 n-hexanol 간의 반응을 실험적 측정과 수학적 모델링을 통해 연구하였다. 실험은 dibutyltin dilaurate(DBTDL)를 촉매로, 톨루엔을 용매로 온도, 촉매농도, [NCO]/[OH] 비 등을 변화시키면서 실시하였고, 반응동역학은 NCO기와 OH기의 반응에 의한 우레탄 생성반응 및 NCO기와 우레탄간의 반응에 의한 allophanate 생성반응 등 2가지 2차반응식으로 묘사하였다. 반응속도상수는 Runge-Kutta 4th order 방법에 의한 전산모사방법으로 계산하였다. 대부분의 조건에서 실험치와 계산치가 잘 일치하여 본 연구에서 제안하는 반응 모델과 속도상수 계산방법이 적절함을 알 수 있었다. 또한 NCO기 90% 전환율에서 allophanate/urethane의 비를 계산하였는데 대부분의 조건에서 20% 이상의 높은 값이 얻어져 allophanate 생성반응이 우레탄 물성에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Reaction kinetics between 4,4'-dihexyl methane diisocyanate(H₁₂MDI) and n-hexanol in toluene with dibutyltin dilaurate(DBTDL) as catalyst was studied by experimental measurements and mathematical modeling. Experiments were carried out at various temperatures, catalyst concentrations and [NCO]/[OH] ratios, and the reaction kinetics were described by two second-order reactions, the one between NCO and OH leading to urethane and the other between urethane and NCO leading to allophanate. The rate constants were estimated by the Runge-Kutta 4th-order method. Experiments and mathematical simulations showed a good agreement for various experimental conditions. The [allophanate]/[urethane] ratios at 90% conversion of initial NCO were estimated to be over 20% for most conditions employed in the present study, indicating that allophanate formation might significantly affect the properties of urethane polymers.

Key words: Urethane-forming Reaction, Kinetics, Allophanate, Runge-Kutta Method

1. 서 론

폴리우레탄은 디이소시아네이트와 폴리올을 주원료로 생성되는 고분자로 가볍고 내마모성이 우수하여 인조가죽, 자동차 내장재, 건축자재 등 여러 용도로 사용되고 있다[1-3]. 폴리우레탄 합성의 기본 반응인 이소시아네이트와 알코올 사이의 반응은 원료의 종류는 물론, 혼합순서, 사용비율 등에 크게 영향을 받으며, 또한 용매의 종류, 온도, 촉매의 종류나 농도 등 합성방법에 따라서도 크게 변한다. 따라서 폴리우레탄의 물성과 관련하여 이들 반응은 응용 연구의 대상이 되어왔다[4-8].

초기 연구자들은 이소시아네이트 NCO와 알코올 OH의 반응이 단순 2차 반응을 따른다고 제안하였다. 그러나 최근 대부분의 연구들은 이 반응이 단순 2차 반응을 벗어난다고 지적하고 있다[9-15]. 그 이유는 주로 이소시아네이트와 반응물 내 알코올 이외의 활성 수소를 갖는 물질간의 부반응 때문이라 알려져 있다. 특히 이소시아네이트와 알코올 간의 반응에서는 생성된 우레탄에 이소시아네이트가 다시 첨가되어 만들어지는 allophanate가 가장 중요한 부반응 생성물이라고 알려져 있다. 이 경우 allophanate 생성정도는 반

응물 내 pH에 많은 영향을 받으며 반응물에 존재하는 각종 산성 혹은 염기성 불순물에 크게 좌우된다[16]. Braun 등은 적외선 분광광도계를 이용하여 allophanate의 존재를 실험적으로 밝힌 바 있고[17], Baker 등은 핵자기 공명 분광 광도계를 이용하여 allophanate가 부반응의 주 생성물임을 증명할 바 있다[18, 19]. 또한 Hofmann 등도 phenyl isocyanate와 ethanol의 반응에서 α, γ -diphenyl allophanate가 생성된다는 것을 보고하였다[20].

부반응이 NCO와 OH 반응에 미치는 영향도 문헌에 다수 보고되고 있다. 지금까지 보고된 중요한 결과를 보면, 먼저 Baker 등은 [NCO]/[OH]비가 1에 가까운 조건에서 di-n-butyl ether나 benzene을 용매로 사용한 경우에 대해 2차로 가정된 반응속도상수가 반응이 진행됨에 따라 증가한다고 보고하였고[21-23], Lee 등은 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)을 용매로 사용한 methylene bis(4-cyclohexyl isocyanate) (H₁₂MDI)와 여러 polyol간의 반응에서 반응속도가 2차 반응을 벗어날 수 있다고 밝혔다[24]. 또한 Yilgor와 McGrath도 bis(4-isocyanate cyclohexyl methane) (HMDI)와 n-butanol간의 반응에서 비슷한 결과를 보고하였다[7,8]. 그러나 이들 대부분의 연구들은 정량적으로 2차 반응으로부터 멀어지는 정도를 측정하지는 않았고 대신 단순 2차 반응이 만족되는 영역에서 반응속도상수를 측정하여 활성화 에너지와 촉매종류에 따른 반응속도상수의 크기를 비교하는데 그쳤다. 이에 비해 Anzuino 등은

[†] 주 저자 (e-mail: shpark@hyowon.pusan.ac.kr)

MDI와 n-butanol 혹은 poly(oxytetramethylene)과의 반응에 대해 부반응이 수반된 2차 반응식을 제안하였고, 그래프를 이용한 적분법에 기초하여 정반응과 부반응의 속도상수를 계산하는 방법을 제시하였다[6]. 또한 이 방법을 사용한 속도상수 측정을 통해 정반응 속도상수가 부반응 속도상수보다 약 40배 가량 크다고 밝혔다.

본 연구는 4,4'-dihexyl methane diisocyanate(H₁₂MDI)와 n-hexanol의 반응속도를 규명하는 것을 목적으로 한다. H₁₂MDI와 n-hexanol을 대상물질로 선정한 이유는 H₁₂MDI가 황변을 일으키지 않아 인조가죽이나 수용성 코팅제 합성 등의 원료로 그 산업적 중요성이 매우 크기 때문이며, 저분자 1 관능기 알코올인 n-hexanol은 끓는점이 비교적 높고 적절한 용매를 사용할 경우 반응이 진행되더라도 점도증가에 따른 물질전달저항을 야기하지 않는다는 특징을 갖기 때문이다. 반응속도식은 Anzuino 등이 제안한 대로 부반응이 한 가지만 존재하고 정반응과 부반응이 각각 2차 속도식을 따르며[6] 부반응은 여러 연구자가 제안한 대로 allophanate 생성 반응으로 대표될 수 있다고 가정하였다. 이때 속도상수의 계산은 가장 널리 알려진 상미분방정식의 전산해석 프로그램인 Runge-Kutta 4th order 방법을 따랐다[25]. 여러 실험 조건에서 부반응이 포함된 2차 속도식이 NCO의 소모속도를 잘 묘사할 수 있음을 증명하고, 부반응이 차지하는 중요성을 논의하였다.

2. 실험

사용된 시약은 모두 분석급으로 H₁₂MDI는 Mobay사 제품이었다고, n-hexanol, dibutyltin dilaurate(DBTDL), toluene은 각각 Aldrich, Fluka, Sigma사 제품이었다. 반응기로는 질소주입구, 냉각기 및 교반기가 장착된 250 mL짜리 분리가능한 둥근 플라스크가 사용되었다. 실험 진행시 반응속도를 정확히 유지하는데 많은 주의를 기울였다. 먼저 용매인 toluene과 H₁₂MDI를 반응기에 투입한 후 충분히 교반하면서 원하는 반응온도까지 가열하였다. 그리고 다른 플라스크에서 미리 반응온도까지 가열한 n-hexanol과 촉매용액을 가급적 짧은 시간내에 단번에 반응기에 투입하여 반응이 시작되게 하였다. 반응진행과정에서는 oil bath를 이용하여 오차 ±0.5 °C 범위에서 온도를 유지하였다.

반응진행 중 적당한 시간간격으로 3~4 g의 시료를 채취하여 NCO농도를 측정하였다[26]. 시료를 과량의 0.1 N 아민 용액(25 mL)이 들어 있는 삼각플라스크에 넣고 약 3분간 NCO를 전부 반응시킨 후 isopropyl alcohol 100 mL을 혼합하고 남아있는 아민의 양을 0.05 N HCl 용액으로 역적정하였다(ASTM D1638-59T). 이때 아민으로는 dibutyl amine(DBA)을, 그리고 역적정 지시약으로는 bromophenol을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 속도상수 계산

H₁₂MDI에서 두 NCO기는 대칭이므로 동일한 반응성을 갖는다고 가정하고 또 NCO 한 개의 반응이 같은 분자 내 또 다른 NCO 기의 반응에 영향을 미치지 않을 경우 이소시아네이트(NCO)와 알코올(OH)의 반응은 2차식으로 표현할 수 있다. 만일, 부반응이 존재하지 않는다면 회분 반응조에서 NCO의 소모속도는 다음 식으로 표현된다.

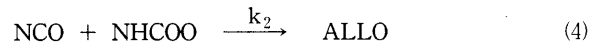


$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k_1 [\text{NCO}][\text{OH}] \quad (2)$$

이 때, t=0에서 NCO와 OH가 같은 몰수로 존재하고 그 농도가 [NCO]₀이라면,

$$\frac{1}{[\text{NCO}]} = k_1 t + \frac{1}{[\text{NCO}]_0} \quad (3)$$

만일 부반응이 존재하고 우레탄 NHCOO와 NCO사이에 일어나는 allophanate(ALLO) 생성반응이 이를 대표하며 이를 2차식으로 표현할 수 있다면[9-11], ALLO의 생성속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$\frac{d[\text{ALLO}]}{dt} = k_2 [\text{NCO}][\text{NHCOO}] \quad (5)$$

이 경우 NCO의 소모속도는 단순 2차반응을 벗어나며 (2) 식과 (5)식으로부터 다음과 같이 얻어진다[6].

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k_1 [\text{NCO}][\text{OH}] + k_2 [\text{NCO}][\text{NHCOO}] \quad (6)$$

식 (6)에서 정반응속도 k₁은 t=0에서 NCO vs. 시간 그래프의 기울기로부터 얻을 수 있다. 이에 비해 부반응속도 k₂는 NCO vs. 시간 그래프의 전 구간을 가장 잘 만족하는 값을 data fitting으로부터 구해야 하는데, 이를 위해 Anzuino가 제안한 그래프 적분법[6]이나 미분방정식의 전산해법을 이용할 수 있다. 이중 그래프 적분법은 NCO농도의 시간에 대한 적분값을 그래프로부터 계산하는 방법에 기초를 두고 있는데 계산이 번거로울 뿐 아니라 계산상 오차가 많이 발생할 수 있으므로 본 연구에서는 대표적인 미분방정식 전산해법인 Runge-Kutta 4th order 방법을 이용하였다[25]. 이 경우 k₂의 초기값은 대략 0.01k₁로 두었다. 그리고 (6)식의 초기농도에 대하여 [NCO]/[OH] ratio 1.0인 경우와 1.0이 아닌 경우에 대하여 각각 다른 Runge-Kutta 4th order의 프로그램을 적용하였다.

3.2. 반응온도의 영향

Figure 1은 반응온도에 따른 NCO 소모를 경시적으로 보여준다. H₁₂MDI와 n-hexanol의 초기 투입량은 각각 0.375 mol/l 및 0.75 mol/l로 NCO와 OH의 비가 1:1이 되도록 하였고, 촉매인 DBTDL의 농도는 1.66×10⁻⁵ mol/l로 하였다. 그리고 용매인 toluene은 중량비로 전체 반응물의 80%가 되도록 하였다. 온도 55~85 °C 범위에서 온도가 증가할수록 반응속도가 빨라지며 또 각 온도에서 반응이 진행됨에 따라 NCO의 소모속도가 감소하는 것을 알 수 있다. Figure 1의 반응이 NCO와 OH사이의 단순 2차 반응을 만족하는지 알아보기 위해 (3)식에 따라 NCO농도의 역수를 시간에 대해 도시해 보았다(Figure 2). 모든 온도 범위에서 반응초기부터 직선성을 현저히 벗어나므로 우레탄 생성반응을 단순한 2차 반응으로 묘사하기는 어렵다는 것을 알 수 있다. 동일한 실험결과를 부반응을 고려하는 (6)식을 사용하여 묘사해 보았다(Figure 1의 실선 및 Table 1). k₁값은 NCO vs. 시간(t)의 초기 기울기로부터 구했고 k₂값은 Runge-Kutta 방법을 이용하여 실험값과 오차를 가장 작게 하는 값을 취했다. Figure 1에서 알 수 있는대로 모든 온도범위와 시간범위에서 계산값과 실험값은 매우 잘 일치하였고 상관계수의 일종인 r²(correlation coefficient r squared)값이 모두 0.985 이상의 만족할 만한 수준으로 나타났다. 이 결과를 Figure 2와 대비시켜 볼 때, 대표적인 부반응 한 가지를 고려하는 식 (6)이 우레탄 생성반응의 정량적 묘사에 매우 적절하다고 판단된다.

Figure 3에는 계산과정에서 얻어지는 우레탄 생성반응의 각 반

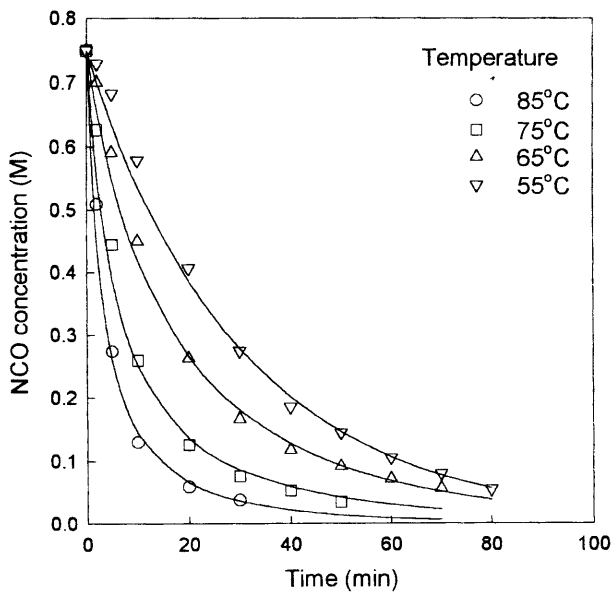


Figure 1. Effect of temperature. Symbols represent experiments and lines represent computer simulations.

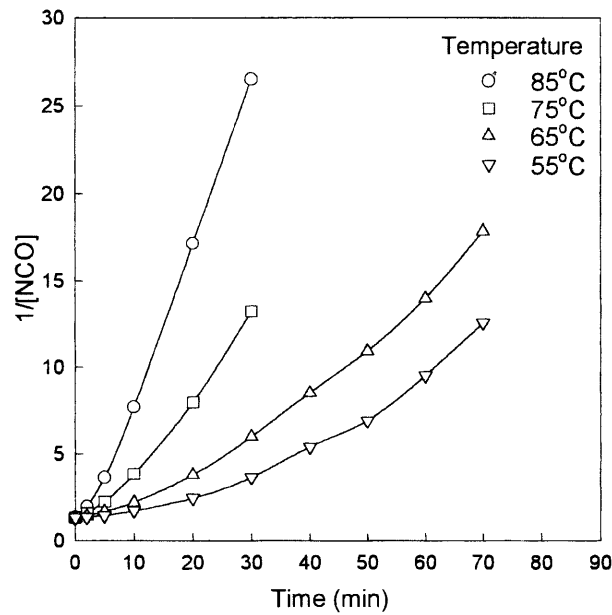


Figure 2. Second-order plot for Figure 1.

Table 1. Effect of Reaction Temperature on Rate Constants

Temperature	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^4$
55 °C	1.17	2.00
65 °C	1.58	2.67
75 °C	3.00	4.00
85 °C	5.83	5.83

* unit : l/mol-sec

응물과 생성물의 농도를 온도 조건 65 °C에 대해 도시하였다. 같은 몰수의 NCO와 OH가 반응에 사용되었을 때 약 10% 정도의 반응

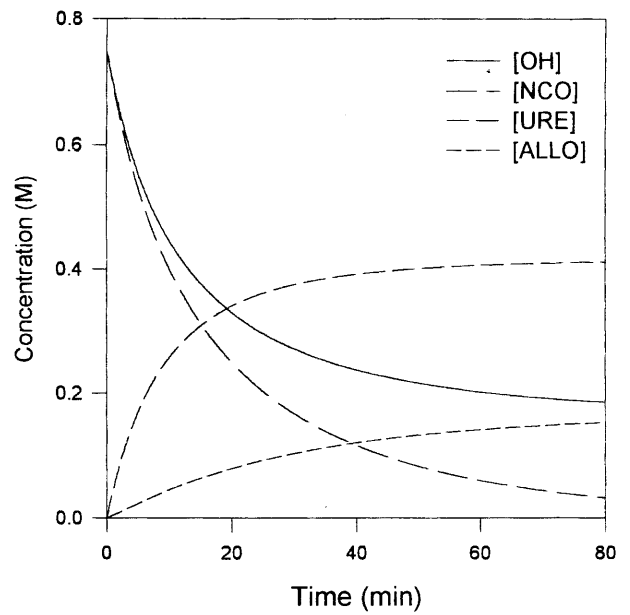


Figure 3. Computer simulation showing the variation of reactants and products during the reaction between H₁₂MDI and n-hexanol. Reaction temperature, catalyst concentration and [NCO]/[OH] ratio were 65 °C, 1.66×10^{-5} mol/l and 1.0, respectively.

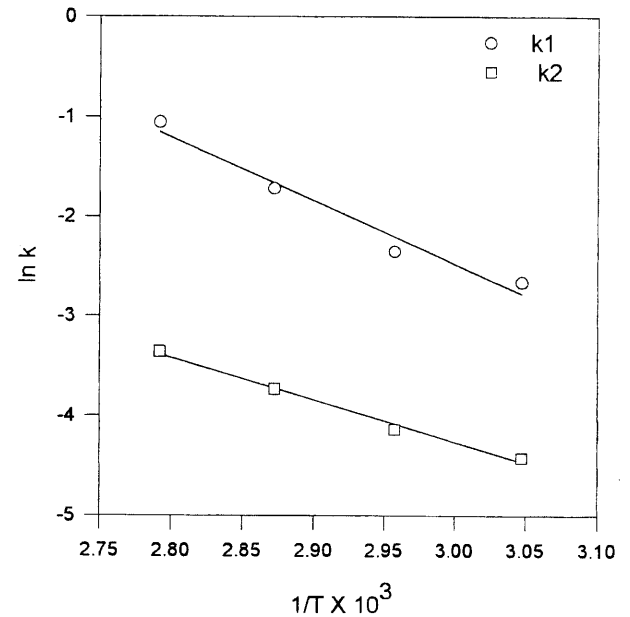


Figure 4. Arrhenius plot for reaction constants.

이 진행된 후부터 NCO농도와 OH 농도 사이에 차이가 발생하기 시작하며 이 차이는 반응이 진행될수록 점차 증가하였다. 그리고 부반응 생성물인 allophanate 농도는 NCO농도와 OH농도의 차이와 동일하였고 반응이 종료되었을 때 최종 allophanate 생성량은 주 생성반응물인 urethane의 약 37%에 달하였다.

반응온도의 영향을 종합적으로 Table 1과 Figure 4에 정리하였다. k_1 과 k_2 의 값은 각각 $1.17 \times 10^3 \sim 5.83 \times 10^3$ l/mol-sec 및 $2.00 \times 10^4 \sim 5.83 \times 10^4$ l/mol-sec로 얻어졌고, 이들은 Arrhenius plot의 직

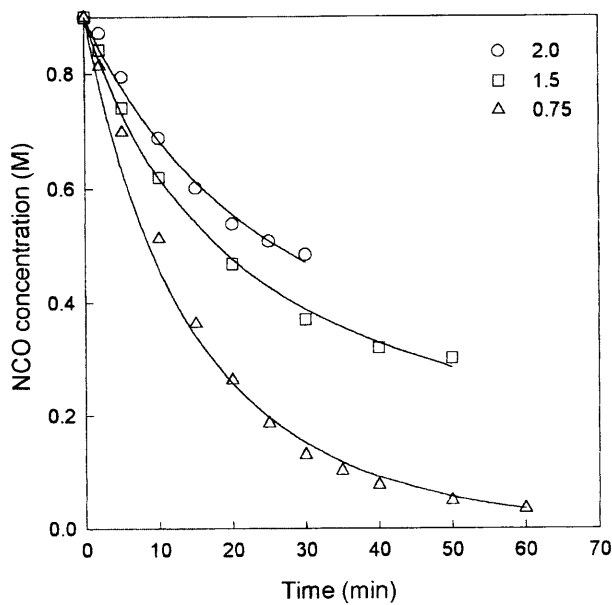


Figure 5. Effect of [NCO]/[OH] ratio. Reaction temperature and catalyst concentration were 65 °C and 1.66×10^{-5} M respectively.

선식을 비교적 잘 만족하였다. 반응속도 상수의 경우 반응물의 종류나 촉매가 달라지면 그 절대값이 현저히 달라지므로 단순비교가 쉽지 않으나, Lee 등은 본 연구와 동일한 이소시아네이트와 촉매를 사용하고 알코올만 고분자 polyol을 사용하였으므로 그 값을 비교하는 것이 가능하다[24]. 본 실험의 경우 85 °C에서 단위 촉매농도당 NCO 반응속도상수(k_1 /[DBTL], $l^2/mol\ NCO \cdot mol\ DBTDL \cdot sec$)가 약 5.0×10^2 였으나 Lee 등의 실험값은 80 °C에서 약 1.3~4.5 정도이다. 이는 100 배 이상의 큰 차이로 polyol과 저분자 알코올이 갖는 반응성 외에도, 물질전달의 영향이 반영된 것으로 판단된다. 한편 활성화 에너지는 k_1 의 경우 12.74 kcal/mol, 그리고 k_2 의 경우 8.43 kcal/mol로 얻어졌다. 이 값은 Anzuino 등이 MDI와 1-butanol에 대해 측정된 실험치로부터 계산한 9.71 kcal/mol (k_1) 및 8.59 kcal/mol (k_2)과 매우 비슷하였다[6]. 또한 Lee 등이 단순 2차반응을 가정하고 H₂MDI와 여러 polyol과의 반응에 대해 얻은 값(PHC, 8.1 kcal/mol; PTAd, 9.8 kcal/mol; PPG, 11.7 kcal/mol)과 비슷하였다[24].

3.3. [NCO]/[OH]비의 영향

[NCO]/[OH]비의 영향을 0.75~2.0 범위에서 조사하였다(Figure 5, 6). 온도와 촉매의 농도는 각각 65 °C와 1.66×10^{-5} mol/l로 고정하고 H₂MDI와 n-hexanol의 초기 농도는 각각 0.325~0.480 mol/l 및 0.870~0.480 mol/l의 범위에서 원하는 [NCO]/[OH]비가 얻어지도록 변화시켰다. 용매인 toluene의 양은 전체 반응물 중량의 80%가 되도록 넣어주었다. Figure 5는 NCO농도의 실험 측정값과 계산값을, 그리고 Figure 6은 반응속도상수를 [NCO]/[OH]비의 함수로 보여준다. 앞서 온도의 영향에서와 마찬가지로 실험값과 (6)식에 의한 계산값은 [NCO]/[OH]비에 관계없이 잘 일치하며, 또한 반응속도상수 k_1 과 k_2 의 값은 모두 [NCO]/[OH]비에 관계없이 거의 일정하였다. 이는 부반응을 포함하는 2차 반응식과 Runge-Kutta 방법으로 계산한 반응속도상수가 우레탄 반응의 동력학을 잘 묘사할 수 있음을 다시 한번 보여주는 결과이다.

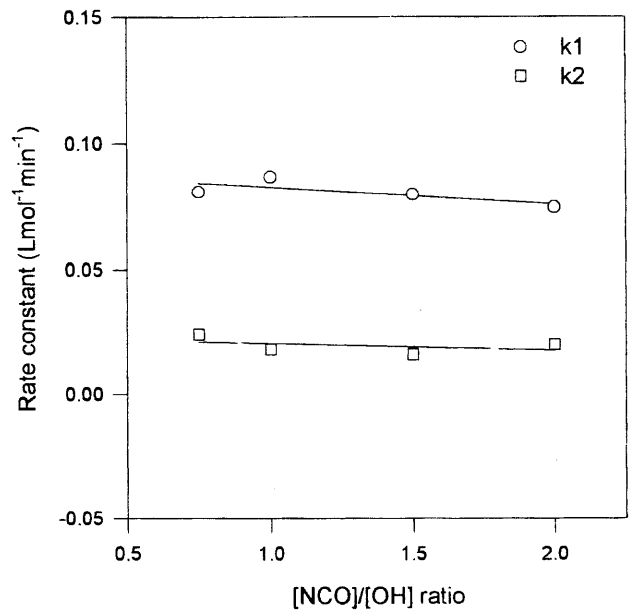


Figure 6. Effect of [NCO]/[OH] ratio on the reaction rate constants.

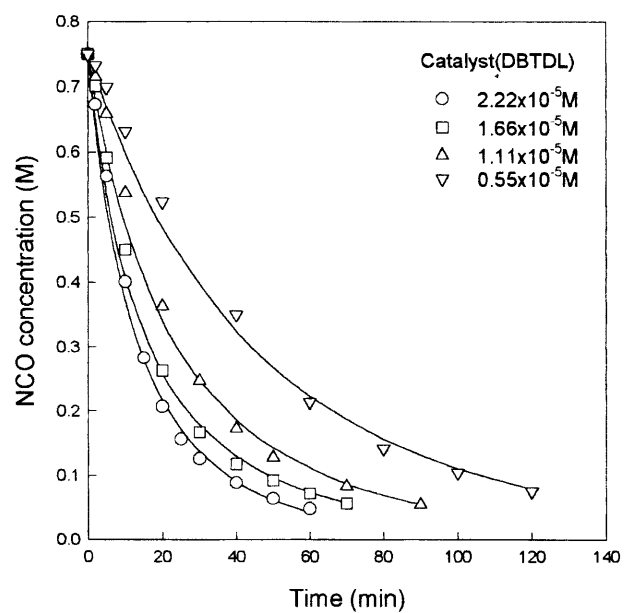


Figure 7. Effect of catalyst concentration. Symbols represent experiments and lines are computer simulations.

3.4. 촉매 농도의 영향

촉매 농도가 우레탄 생성반응에 미치는 영향을 0.55×10^{-5} mol/l~ 2.22×10^{-5} mol/l 범위에서 조사하였다(Figure 7, 8). 반응온도는 65 °C로 고정하였고 원료의 사용량은 온도 영향 실험과 동일하게 하였다. Figure 7에서 알 수 있듯이 NCO농도의 시간에 따른 변화는 식 (6)에 의한 이론적 계산값과 잘 일치하였다. 또 Figure 7에서 구한 정반응과 부반응에 대한 속도상수를 촉매농도에 대해 도시하였을때(Figure 8), 실험범위 내에서 촉매농도에 비례하여 증가하였다. 이 결과 역시 식 (6)이 우레탄 생성반응을 잘 만족시키며 본 연구에서 채택한 k_1 과 k_2 의 계산방법이 적절하다는 것을 뒷받침

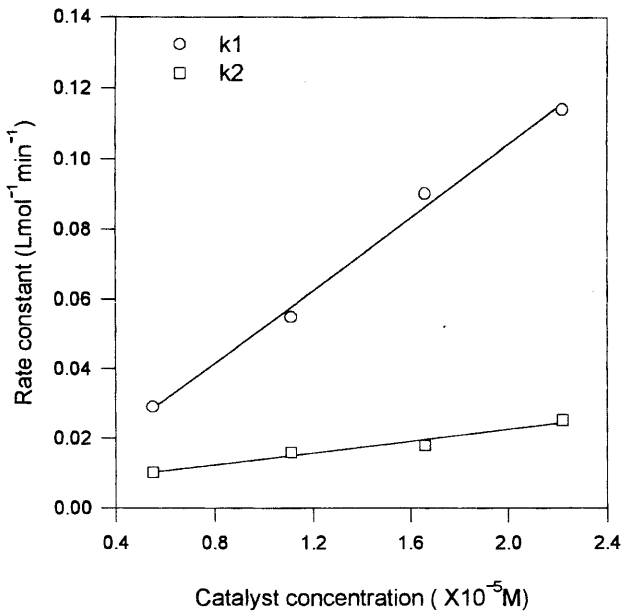


Figure 8. Effect of catalyst concentration on the reaction rate constants.

Table 2. Effect of Reaction Conditions on the Reaction Time for 90% Conversion of Isocyanate and Allophanate/Urethane Ratio at 90% Conversion

Temperature	[NCO]/[OH] Ratio	Catalyst concentration(M)	Time for 90% conversion (min)	[ALLO]/[URE] (%)
55 °C	1	1.66×10 ⁻⁵	79	35
65 °C	1	1.66×10 ⁻⁵	53	34
75 °C	1	1.66×10 ⁻⁵	30	27
85 °C	1	1.66×10 ⁻⁵	17	21
65 °C	0.75	1.66×10 ⁻⁵	44	23
65 °C	1.5	1.66×10 ⁻⁵	(-)*	(-)*
65 °C	2.0	1.66×10 ⁻⁵	(-)*	(-)*
65 °C	1	0.55×10 ⁻⁵	130	71
65 °C	1	1.11×10 ⁻⁵	74	58
65 °C	1	2.22×10 ⁻⁵	40	43

(-)* : 90% conversion cannot be obtained due to the high initial [NCO]/[OH] ratio.

해준다. 또한 Figure 8에서 비례관계가 나타난 것은 주어진 촉매농도범위에서 반응속도는 촉매농도에 의해 제한을 받고 물질전달의 영향은 받지 않는다는 것을 의미한다.

3.5. 반응시간과 부반응 생성물의 비율

여러 실험조건에서 NCO의 90%전환에 소요된 시간과 이 때의 [ALLO]/[URE]비율을 Table 2에 정리하였다. 반응온도가 증가할수록, 그리고 촉매농도가 증가할수록 90% 전환율에 도달하는데 걸리는 시간이 단축되었다. 특히 반응시간은 온도의 영향을 많이 받는 것으로 나타났는데, 예를 들어 NCO의 90% 전환에 55 °C에서는 약 79분이 소요되었으나 85 °C에서는 단지 17분만이 소요되었다. 촉매농도가 너무 낮거나 [NCO]/[OH]비가 높은 경우에는 너무 오랜 시간이 소요되어 실험적으로는 그 시간을 구할 수 없었다.

[ALLO]/[URE]의 비율은 반응시간이 길어질수록 높게 나타났다. 즉, 온도나 촉매농도가 낮아질수록 allophanate 생성비율이 높아졌다. 일반적으로 온도가 증가할수록 부반응이 증가하는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서 다루고 있는 우레탄 생성반응의 경우 반대의 결과가 얻어졌으며, 이는 부반응 속도상수 k₂의 활성화 에너지가 정반응속도상수 k₁의 활성화 에너지보다 높는데 기인한다. 이에 대해 Anzuino 등은 본 연구에서와는 반대로 온도가 높아질수록 [ALLO]/[URE] 비율이 높아진다고 하였다. 그러나 이는 반응시간을 고정한 경우이며 이들의 반응에서 나타난 활성화 에너지 값을 고려할 때 만일 전환율을 고정한다면 이들도 본 연구에서와 동일한 결과를 얻었을 것으로 판단된다. 또한 초기 [NCO]/[OH]비율이 높은 경우에도 allophanate 생성량이 높게 나타났다. 이는 [OH]가 거의 소모된 후에도 상당량의 [NCO]가 남아 있으므로 시간이 경과함에 따라 [NCO] 전환율이 높아지면서 상대적으로 [ALLO]/[URE]의 비도 높아진 것으로 판단된다.

Table 2에 표시된 [ALLO]/[URE]비는 실험적으로 측정된 값은 아니지만 그 값이 대부분의 경우 20% 이상으로 매우 높았다. 저분자 알코올인 1-hexanol을 사용한 본 연구의 결과가 고분자 polyol을 사용하는 실제 우레탄 합성반응에 그대로 적용될 수 있는지는 단정하기 어렵다. Lee 등의 결과에 의하면 polyol의 분자량이 감소할수록, 그리고 [NCO]/[OH]비가 높거나 촉매의 활성이 높을수록 부반응의 영향이 커지는 것을 발견하였는데[24], 이는 대략 반응속도에 미치는 물질전달의 영향이 적어지는 영역에서 부반응의 상대적 중요성이 증가한다는 뜻이다. 상업적인 합성조건에서는 일반적으로 용매의 사용량이 적고 분자량이 큰 원료가 사용되므로 반응속도에 미치는 물질전달의 영향이 클 것으로 예상되며 따라서 부반응 생성물의 양이 본 연구에서 추정된 값보다 매우 낮을 가능성도 배제할 수 없다. 그러나 어떠한 경우이던지 본 연구 결과 나타난 부반응 생성물의 양은 일반적으로 인식되는 것보다 매우 높으며 따라서 우레탄 물성에 미치는 부반응의 영향은 보다 신중하게 다루어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 H₁₂MDI와 n-hexanol의 우레탄 생성반응의 동역학을 조사하였다. 이 반응은 NCO기와 OH기의 반응에 의한 우레탄 생성반응 및 NCO기와 우레탄 간의 반응에 의한 allophanate 생성반응 등 2가지 2차 반응식으로 잘 묘사될 수 있었다. 반응속도상수는 Runge-Kutta 4th order 방법으로 구할 수 있었고, 온도, 촉매농도, 초기 [NCO]/[OH]비 등을 변화시키면서 구한 반응속도상수들은 부반응이 수반된 2차 반응식과 Runge-Kutta 법에 의한 속도상수계산이 적절하였음을 뒷받침해 주었다. 본 연구가 제시한 반응속도식과 반응속도상수 계산방법은 추후 여러 다른원료를 사용하는 폴리 우레탄 생성반응의 동역학을 연구하는데 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 연구에서는 전환율 90%에서 [ALLO]/[URE]의 비가 20%를 상회할 수 있음을 밝혔는데, 이는 우레탄 고분자의 물성에 많은 영향을 줄 수 있는 수준으로 앞으로 계속적인 연구가 필요하다.

감 사

본 연구는 '97 한국생산기술연구원 생산기술연구비(지역센터 지원과제)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 전산프로그램 작성에 도움을 준 안대명균(부산대)과 실험에 도움을 준 김병규 교수(부산대)께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane: Chemistry and Technology", High Polymer Series, XVI, Wiley-Interscience, New York, Part I (1962), and Part II (1964).
2. R. W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Wiley-Interscience, New York (1967).
3. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Applied Science, London (1973).
4. D. C. Allport and W. H. Janes, "Block Copolymers", Applied Science, London (1973).
5. D. J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49 (1960).
6. G. Anzuino, A. Pirro, G. Rossi, and L. Polo Friz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **13**, 1667 (1975).
7. I. Yilgor and J. E. McGrath, *J. App. Polym. Sci.*, **30**, 1733 (1985).
8. I. Yilgor, E. H. Orhan, and B. M. Baysal, *Makromol. Chem.*, **179**, 109 (1978).
9. R. P. Tiger, S. G. Entails, *Kinetikai Kataiz.*, **6**, 554 (1965).
10. S. Ephraim, A. E. Woodward, and R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1326 (1958).
11. A. E. Oberth, and R. S. Bruenner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 8540 (1968).
12. R. B. Moodie and P. J. Sansom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 664 (1981).
13. D. J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49 (1960).
14. M. Ganburoza-Jukic, Z. Gonzi, and J. Mencer, *J. App. Polym. Sci.*, **47**, 513 (1993).
15. M. C. Chang and S. A. Chen, *J. Polym. Sci.; Part A ; Polym. Chem.*, **25**, 2543 (1987).
16. H. L. Heiss, F. P. Combs, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, and E. E. Hardy, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 929 (1959).
17. G. Braun and D. Laurer, *Kunststoffe*, **55**, 249 (1965).
18. M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, and J. Kanzawa, *Makromol. Chem.*, **78**, 146 (1964).
19. H. Okutto, *Makromol. Chem.*, **98**, 148 (1966).
20. A. W. Hofmann, *Ber.*, **4**, 247 (1871).
21. J. W. Baker and J. B. Holdworth, *J. Chem. Soc.*, 713 (1947).
22. J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 9 (1949).
23. J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 27 (1949).
24. Y. M. Lee, B. K. Kim and Y. J. Shin., *Polymer(Korea)*, **15**, 447 (1991).
25. James B. Riggs, "An Introduction To Numerical Methods For Chemical Engineers", 2nd edition, Texas Tech University Press (1987).
26. D. J. David and H. B. Staley, "Analytical Chemistry of Polyurethanes", High Polymer Series, XVI, Part III, Wiley-Interscience, New York (1969).