

다기능성 합불소고분자/Blocked-HMDI 블렌드계의 가교화 반응에서의 촉매 영향

안원술^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

Catalyst Effects on Cross-linking of a Multi-Functional Fluoropolymer/Blocked-HMDI Blends

WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요 약 불소를 함유하는 다기능성 합불소고분자의 가교화 반응을 위하여 페놀로 blocking된 HMDI를 사용하고 반응의 촉진을 위하여 주석계 촉매(stannous catalyst)를 사용하여 DSC 및 TGA를 사용하여 반응에 미치는 촉매의 영향을 살펴보았다. 용매 및 HMDI의 blocking제로 사용된 페놀은 약 150°C에 이르기까지 해리되면서 휘발하게 되고 230-250°C 온도에서 가교 생성반응이 이루어지는 것이 관찰되었다. 촉매의 농도에 따른 반응기구의 변화는 없는 대신 촉매가 도입될 경우 100배 이상 빨라지는 급격한 반응속도의 변화가 관찰되었으며, 이에 따른 활성화 에너지는 비촉매계에 대한 81.8 kJ/mol로부터 1 phr 촉매계의 대하여 61.7 kJ/mol까지 감소하는 것이 관찰되었다.

Abstract Effects of stannous catalyst on the cross-linking reaction characteristics of multi-functional fluoropolymer with blocked-hexamethylene diisocyanate(HMDI) were studied by dynamic DSC and non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA). Results showed that cross-linking reaction occurred around 230-250 °C after the solvent and phenol, blocking agent, were removed up to the 150 °C. It was considered that the reaction mechanism of the multi-functional fluoropolymer with HMDI might not be changed by the catalyst, however, the reaction rate became extremely faster up to 100 times, showing the change of activation energy 81.8 kJ/mol for non-catalytic system to 61.7 kJ/mol for 1 phr catalytic system.

Key Words : Fluoropolymer, blocked-HMDI, cross-linking, TGA, DSC

1. 서론

천연고무(Natural Rubber, NR)를 주성분으로 하는 고무재료는 염소화고무(Chloroprene, CR)이나 카본블랙(Carbon Black, CB)등의 다양한 충전보강제를 사용하여 복합재료로 사용함으로써 가격대비 뛰어난 물성을 나타낸다. 제품으로의 제조과정에는 분산제, 윤활제 등의 가공조제를 혼합한 CMB (Carbon Master Batch)를 먼저 만들게되고 여기에 다시 가황제 및 가황조제를 혼합한 FMB(Final Master Batch)로 가공하여, 이것을 필요한 물

드에서 일정한 온도 조건하에서 가황공정(vulcanization)을 통하여 제품으로 만들게 된다. 이러한 고무재료의 인장강도, 신율, 및 영구압축줄임율(Compression Set, CS) 같은 기계적인 물성은 재료의 포몰레이션에 따른 가황시 스텝과 가황반응조건에 따라 크게 영향을 받게 된다. 특히 한 종류 이상의 고무원료가 혼합된 경우에는 두 원료의 혼합비에 의한 가황특성이 달라지게 되고 이에 따른 물성의 변화도 영향을 받게 된다. Table 1에는 일반적으로 많이 사용되는 NR과 CR의 기계적 특성을 간단히 비교하여 나타내었다[1].

*Corresponding Author : WonSool Ahn

Tel: +82-53-580-5358 email: wahn@kmu.ac.kr

접수일 12년 04월 18일

수정일 12년 04월 27일

게재확정일 12년 05월 10일

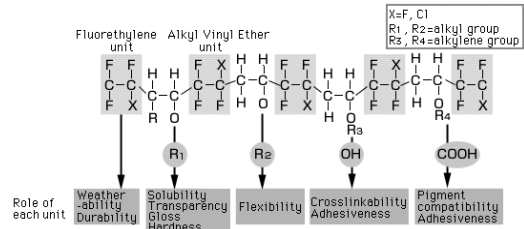
[표 1] NR 과 CR 고무의 기계적 성질[1]
[Table 1] Typical mechanical properties of NR and CR rubbers[1]

| 고무 | Mechanical Property | | | |
|----|-------------------------|----------------------------|---------|--------------|
| | 밀도 (g/cm ³) | 인장강도 (kg/cm ²) | 신율 (%) | 경도 (Shore A) |
| NR | 0.92 | 70~250 | 200~700 | 40~85 |
| CR | 1.25 | 70~300 | ~600 | 30~95 |

한편 위와 같은 고무재료의 벌크 특성과는 달리 자동차의 와이퍼 등으로 만들어진 제품에 대해서는 제품의 표면특성이 매우 중요한 물성 중의 하나로 대두된다. 즉, 자동차의 고급화에 따라서 중요부품 중의 하나인 와이퍼 시스템에 대해서도 고급 디자인화 뿐만 아니라 경량화를 포함한 닙임성, 내마모성, 유리표면과의 마찰력 감소 등의 고기능화된 표면특성을 요구하고 있다

와이퍼 제품과 같은 재료의 표면처리에는 습식 또는 건식의 염소처리에 의하여 와이퍼 블레이드 표면을 탄화시켜 유리표면과 와이퍼 블레이드의 마찰력을 감소시키는 방법이 전통적으로 사용되고 있으나 현실적으로 공정상의 유해 환경이나 고무탄화에 의한 물성 저하 및 내구성의 약화 등의 품질 면에서 많은 문제점이 노출되고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 방법으로서 염소 처리와 함께, 흑연(graphite)이나 몰리브덴(molibden, Mo) 등의 윤활성 무기재료를 사용한 고무표면의 코팅처리 방법이 병행되기도 하는데, 코팅에 사용되는 바인더 재료와 가교화된 고무 표면의 화학적 구조와의 접착성 문제로 인하여 초기 표면 특성에 비하여 경시변화가 매우 심한 문제점을 가지고 있다. 기본적으로는 실리콘이나 불소화합물의 코팅처리 등에 의한 마찰력의 감소방법 등에 대한 연구결과들이 발표되고 있으나, 이 방법들 역시 초기 마찰력 저하효과는 우수하지만 실리콘이나 불소화합물 재료의 자체 특성에 기인하는 문제 때문에 다른 물체와의 접착성을 현저히 저하시킴으로서 와이퍼 블레이드의 고무표면과의 기계밀착성이 떨어짐으로 인한 내구성 문제점이 노출되고 있다. 따라서 고무표면의 마찰력 감소를 위한 표면개질 방법에 대해서는 현재까지도 만족할 만한 성과가 현실적으로 매우 부족한 실정이다. 이러한 관점에서 우리 연구실에서는 기재와의 접착성, 표면 마찰 특성, 무기분말과의 밀착특성, 및 다른 화합물과의 화학적 반응특성 등의 여러 가지 특성을 지닌 다기능 바인더 재료를 개발하고자 하는 연구를 진행하고 있으며, 본 연구에서는 그에 관한 선행연구로서 활성수소를 포함하고 있는 다기능성 함불소고분자와 이소시아네이트의 반응에 대한 촉매 영향을 살펴보고자 하였다. 올리고머형의 다기능성함불소고분자는 상업화되어 시판되고 있는 일본 아

시히글래스(주) (Ashahi Glass Co.)의 FEVE(Fluoro-Ethylene-Alkyl Vinyl Ether)계의 공중합체로서 그림 1에서와 같은 화학적 구조를 가진 올리고머형 화합물을 선택하였다. 이 재료는 불소에 의한 표면 저마찰력 뿐만 아니라 발수성, 내후성에도 우수한 성질을 가지고 있으며, 유연성과, 안료 등의 무기물과의 혼화성, 및 기재와의 접착 특성을 모두 지니고 있어서 현재 건축물의 외벽 처리 등에 상업화되어 광범위하게 적용되고 있다[2].

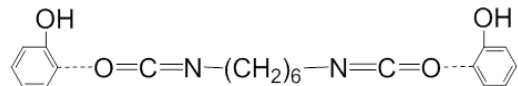


[그림 1] 다기능성 함불소고분자 화합물의 화학적 구조[2].
[Fig. 1] Chemical structure of multi-functional fluoropolymer.

2. 실험

2.1 실험재료 및 샘플제조

실험에 사용된 다기능성 함불소고분자로는 그림 1에 나타난 아시히글래스(주)에서 상품으로 판매되는 루미플론 (Lumiflon[□]-552)를 사용하였다. 루미플론의 화학구조식에서 X는 F, CF₃ 또는 Cl이며 R₁, R₂는, Methyl(-CH₃), Ethyl (-C₂H₅), Propyl (-C₃H₇) 또는 Butyl(-C₄H₉)이고, R₃ 및 R₄는 알킬렌(alkylene)을 나타낸다. 가교제로 사용된 이소시아네이트는 Hexamethylene Diisocyanate (HMDI)로서 루미플론과의 혼합 시 곧바로 가교 반응이 일어나는 것을 방지하기 위하여 HMDI의 양 쪽 이소시아네이트 그룹(-NCO)은 페놀(phenol)로 blocking 되어 있어서 일정한 온도 아래에서는 반응성이 없으므로 보관성이 좋다. 그림 2에 blocked-HMDI의 화학구조식을 나타내었다.



[그림 2] Blocked-HMDI의 화학구조.
[Fig. 2] Chemical structure of blocked- HMDI.

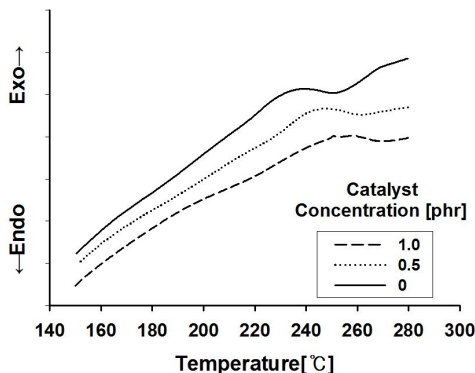
2.2 실험방법

폴리올에 해당하는 Lumiflon-552와 blocked- HMDI의 당량비를 계산하여, Lumiflon-552 100에 대하여 HMDI

20 및 Sn계의 촉매를 각각 0.5, 1, 및 2 phr 혼합한 샘플들의 가교 생성반응을 dynamic DSC로 조사하고, DSC에서 반응이 끝난 샘플에 대해서는 다시 TG/DTA 샘플로 사용하여 열안정성 및 분해 특성을 연구하였다. DSC 및 TG/DTA 분석 실험에서는 승온속도를 각각 3, 5, 7, 10, 및 15 °C/min로 달리하여 열분석 곡선을 얻고, 이로부터 Kissinger법에 의해 반응활성화 에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에는 당량비로 혼합된 Lumiflon/ HMDI 계에서 승온 속도 10 °C/min에서의 동일한 조건에서의 Sn 촉매 농도에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. 그림에서는 나타내지 않았지만 약 130 °C 부근까지는 Xylene등의 용매와 함께 blocking제로 사용되었던 페놀이 HMDI로부터 해리되어 휘발하게 되며, 이 후에는 온도가 더 증가함에 따라 그림에서 잘 보이는 것처럼 230~250 °C의 온도 영역에서 반응이 매우 활발하게 일어나게 된다는 것을 알 수 있다. 또한 촉매가 첨가된 샘플에 대해서는 같은 DSC 승온 조건에서는 촉매의 첨가에 의해 반응 피크점의 온도가 더 낮은 쪽으로 움직이 그림 3는 것이 관찰되며, 촉매 첨가량이 더 많아질수록 피크점의 온도는 더 낮은 쪽으로 이동되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 HMDI 이소시아네이트의 blocking제로 역할을 하던 페놀이 130 °C 부근에서 해리되어 휘발하게 됨에 따라 Lumiflon의 -OH와 반응이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 촉매의 영향이 반응속도를 더 빠르게 하며 따라서 같은 반응온도에서는 상대적으로 더 빨리 반응완결도를 높일 수 있다는 사실을 알 수 있다.



[그림 3] Lumiflon/blocked-HMDI 계에서의 Sn 촉매의 농도에 따른 DSC 열분석곡선.

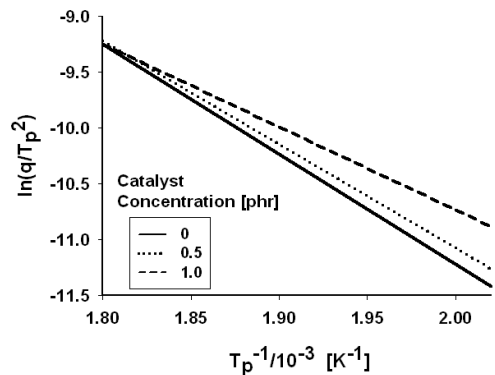
[Fig. 3] DSC thermograms of Lumiflon/ blocked-HMDI samples with Sn catalyst.

한편, 이를 좀 더 정량적으로 알아보기 위하여 Kissinger의 해석법을 도입하여 반응에 필요한 활성화 에너지를 계산하였다[3-6].

반응속도로부터 활성화에너지(E_a)를 구하기 위하여서는 Kissinger method가 많이 사용된다[3]. Kissinger method는 “샘플에서 일어나는 반응의 반응속도가 최대인 점의 온도는 열분석곡선에서의 최대변곡온도, 즉 피크점에서의 온도(T_p)와 같다”라는 가정을 바탕으로 하여 서로 다른 승온속도(q)에서의 분해 피크점 온도 T_p 와의 관계식으로부터 활성화에너지와 빈도인자를 구하는 방법으로서 상대적으로 매우 신빙성이 높다는 것이 잘 알려져 있다 [2]. Kissinger에 의하면 반응이 일어나는 시스템의 열분석 실험에서 다른 실험조건을 모두 고정하고 승온속도 q 만을 변화시켜 가면서 열분석 곡선을 얻게 되면, 이로부터 반응에 필요한 활성화에너지를 간단하게 얻을 수 있다. 즉, 반응속도가 최대인 온도 T_p 에서는 여러 단계의 수학적적인 과정을 거쳐 식 (1)에 보이는 바와 같이 유도된 Kissinger 식을 이용하여 활성화에너지를 구할 수 있다.

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

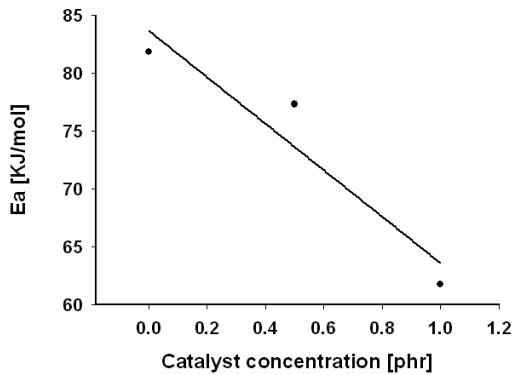
여기서 $q = dT/dt$ 로서 승온속도를 나타낸다. 따라서 열분석 곡선으로부터 피크점의 온도(T_p)를 얻으면, $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T_p}$ 플롯의 기울기로부터 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다. 그림 4에는 본 연구에서 사용된 샘플들에 대한 DSC 열분석곡선으로부터 Kissinger의 해석방법에 따른 plot을 진행한 결과를 나타낸 것이다.



[그림 4] DSC 열분석으로부터 도출된 Lumiflon/blocked-HMDI 계에서의 Sn 촉매의 농도에 따른 Kissinger plot.

[Fig. 4] Kissinger plot of Lumiflon/ blocked-HMDI samples with Sn catalyst derived from DSC results.

그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 첫 번째로는 이 plot이 직선성을 나타내고 있는 것으로부터 총괄적인 전체 반응이 같은 mechanism의 우레탄반응으로 이루어지는 것으로 볼 수 있으며, Kissinger의 해석방법이 본 실험의 해석에도 그대로 적용될 수 있음을 보여준다. 다른 한 가지 사실은 촉매가 첨가된 경우에는 기울기가 크게 달라지게 되며 0.5와 1.0 phr의 농도차이에 의한 변화도 크게 나타나는 것이 관찰된다. 이는 촉매가 0.5 phr 이상이 첨가되는 경우 촉매 첨가의 효과에 의하여 반응속도의 증가를 손쉽게 유도할 수 있는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 그림 5에 나타난 바와 같이 무촉매 시스템의 활성화 에너지가 81.8 kJ/mol인 데 비해 1 phr이 첨가된 샘플에 대해서는 61.8 kJ/mol로서 크게 감소하는 것을 알 수 있다.



[그림 5] Kissinger plot으로부터 계산된 Lumiflon/HMDI계에서의 Sn 촉매 농도에 따른 활성화에너지 변화. [Fig. 5] Changes of activation energy calculated from Kissinger plot for Lumiflon/ blocked-HMDI samples with Sn catalyst.

일반적으로 폴리우레탄 반응은 2차의 단일반응으로 진행되는 것으로 알려져 있기 때문에 위와 같이 활성화 에너지를 알면 정해진 반응온도에서의 농도와 시간의 관계를 계산함으로써 촉매에 의한 실질적인 반응시간 단축 효과를 알아볼 수 있다. 즉, 2차의 비가역 단일 반응에 대한 농도와 시간의 관계는 다음의 식 (2)와 같이 쓸 수 있다[7]. 즉, A + B → Product로 진행되는 반응에서의 반응 속도식은

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (2)$$

로 표시된다. 식(2)를 전환율(conversion, X_A)의 함수로 바꾸어 쓰고, M=C_{B0}/C_{A0}로 두고 적분하면 식 (3)와 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \ln \frac{1-X_B}{1-X_A} &= \ln \frac{M-X_B}{M(1-X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}} \quad (3) \\ &= \ln \frac{C_B}{M C_A} = C_{A0}(M-1)kt \\ &= (C_{B0} - C_{A0})kt \quad (M \neq 1) \end{aligned}$$

만약 M=1인 경우에는 식 (3)으로 간단하게 된다. 즉,

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1-X_A} = kt \quad (4)$$

본 연구에서 같이 NCO/OH=1인 경우를 가정하면 식 (4)에 따라 반응이 진행될 것으로 예상되므로 k값을 알면 전환율에 따른 시간을 계산할 수 있다. 한편, 촉매가 있을 경우의 속도상수는 무촉매계에서 비해 달리 나타나게 되고, 일정온도에서 같은 전환율에 이르는 반응시간의 비는 k₁t₁ = k₂t₂로 부터 t₂/t₁ = k₁/k₂가 된다.

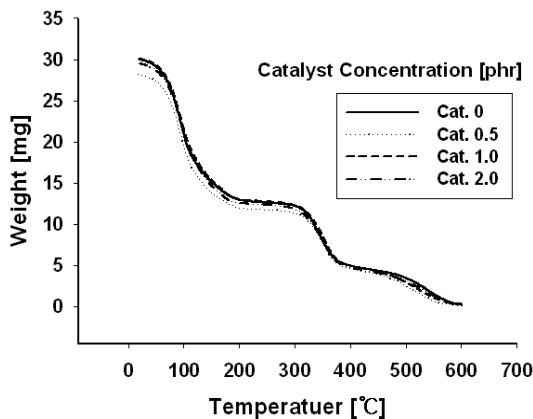
본 연구에서 사용된 blocked-HMDI의 폐놀은 약 130°C 부근에서부터 이소시아네이트로부터 해리되어 증발하게 되고 또한 DSC 열분석 결과로부터 최대반응이 일어나는 온도(T_p)가 240°C 부근이므로 이 온도에서의 1 phr 촉매와 무촉매 시스템의 반응성을 비교해 보면

$$\begin{aligned} \frac{t_{cat}}{t_{non}} &= \frac{k_{non}}{k_{cat}} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_{a,non}}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{E_{a,cat}}{RT}}} = e^{-\frac{E_{a,non}}{RT} + \frac{E_{a,cat}}{RT}} \\ &= e^{-\frac{(E_{a,non} - E_{a,cat})}{RT}} \\ &= e^{-\frac{(81,300 - 61,700)}{(8.314)(513.15)}} \\ &= e^{-4.6} = 0.01 \end{aligned}$$

따라서 촉매를 사용하는 경우, 같은 전환율에 이르는 시간이 무촉매계에 비해 100배 이상 축진되는 것을 알 수 있다.

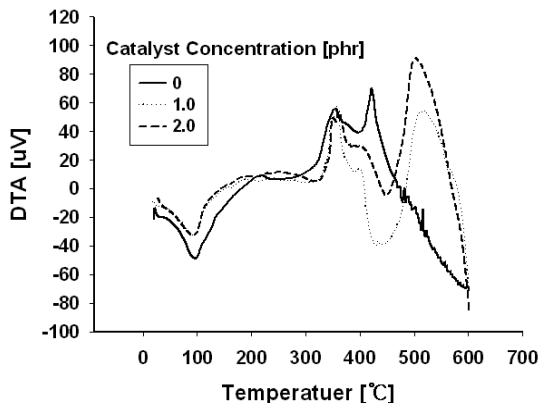
그림 6에는 Lumiflon/HMDI 계에서의 온도에 따른 TGA thermogram을 나타낸다. 그림에서 보듯이 약 150°C까지는 루미플론의 용매가 휘발하면서 blocked-HMDI에서의 폐놀이 해리되어 같이 증발하게 된다. 동시에 샘플에서는 우레탄 반응이 일어나면서 가교 물질이 생성된다. 이 후에 약 320°C까지는 가교 생성반응이 일어나면서 안정한 고체상으로 존재하다가 그 이상의 더 고온에서는 열분해 반응이 일어나게 되는 것을 알 수 있다. 한편, 이

그림에서는 촉매와 무촉매 반응시스템의 온도 변화에 따른 무게 감량의 차이가 크게 보이지 않는다. 이는 용매의 휘발이나 생성된 수지의 분해는 온도만의 함수이기 때문이다. 다만 그림 7에서 보이는 것처럼 같은 샘플의 DTA thermogram에서는 350°C 이후의 열분해 피크의 모양에서 차이가 생기는데 이로 미루어 보아 촉매시스템에서는 상대적으로 고온 안정성이 있는 가교결합이 생성되는 것으로 추측되며, 또한 분해 반응 자체도 단순 비가역반응이 아니며 복잡한 multi-step 반응에 의해 분해되는 것으로 생각된다.



[그림 6] Lumiflon/blocked-HMDI 계에서의 농도에 따른 TGA thermogram.

[Fig. 6] TGA thermograms of Lumiflon/ blocked-HMDI samples with Sn catalyst.



[그림 7] Lumiflon/HMDI 계에서의 Sn 촉매 농도에 따른 DTA 곡선.

[Fig. 7] DTA thermograms of Lumiflon/ blocked-HMDI samples with Sn catalyst.

4. 결 론

불소를 함유하는 다기능성 함불소고분자에 대하여 blocked-HMDI를 가교제로 사용하는 시스템에 대하여 주석 촉매에 의한 반응성과 생성된 가교고분자의 열분해 특성을 살펴보았다.

연구의 결과로서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) DSC 분석에서 230~250 °C 부근에 우레탄 반응이 일어나고, 촉매의 양이 증가함에 따라 최고반응온도점이 상대적으로 더 저온 쪽으로 이동하는 것이 관찰되었다. 이로부터 촉매에 의한 반응속도 증가를 예측할 수 있었다.
- 2) 촉매에 의해서 240 °C의 반응온도에서 촉매 1 phr을 첨가할 경우 무촉매 시스템에 비해 100배 이상 반응속도가 증가되는 것이 예측되었다.
- 3) TGA 분석에서는 촉매의 유무에 따른 중량 변화의 차이가 관찰되지 않았으나, DTA 분석에서는 촉매의 유무에 따른 반응물의 분해패턴이 달라지는 것을 관찰할 수 있었으며 이로부터 촉매시스템에서 보다 더 고온안정성이 있는 가교 생성물이 생겨남을 알 수 있었다.
- 5) Kissinger 해석 방법에 따라 활성화 에너지를 구할 수 있었고, 촉매의 양이 1 phr까지 증가함에 따라 활성화 에너지가 약 82.0 kJ/mol에서 약 62.0 kJ/mol까지 현저히 감소하는 것이 관찰되었다. 또한 이로부터 계산되는 반응속도의 증가로 인하여, 촉매가 가해질 경우 반응온도를 현저히 낮출 수 있고 반응 시간도 단축할 수 있음이 밝혀졌다.

References

- [1] J. S. Dick,, "Rubber Technology", 2nd ed., Hanser Publications, Cincinnati, pp. 141-171, 2010.
- [2] <http://www.agc.com/>
- [3] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, **29**(11), pp. 1702-1706, 1957.
- [4] W. Ahn and S. Yoon, "A Study on Formation and Thermal Decomposition Kinetics of PU Elastomers by Dynamic DSC and TGA Analysis", *Elastomer*, **42**(1), pp. 47-54, 2007.
- [5] W. Ahn and H. S. Kim, "Reactions and Properties of a RT-Castable PU Elastomer Modified with Oligomeric Diol", *Elastomer*, **43**(1), pp. 18-24, 2008.

- [6] S. Vyazovkin, "Isoconversional Kinetics", in "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", ed. by M. E. Brown, and P. K. Gallagher, Elsevier, N.Y., pp. 503-538, 2008.
- [7] O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons, pp. 13-33, 1999.
-

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등