

# Glycidyl Azido Copolyetherdiol을 이용한 Polyurethane의 합성과 특성분석

신범식\* · 이범재 · 박영철\*\* · 황갑성\*\*

## Synthesis of Glycidyl Azido Copolyetherdiol for Solid Propellant Polyurethane Binder

Bum-Sik Shin\* · Bum-Jae Lee · Young-Chul Park\*\* · Kab-Sung Hwang\*\*

### ABSTRACT

The well-defined copolymers derived from Epichlorohydrin(ECH), Tetrahydrofuran(THF) were synthesized by Cationic ring-opening polymerization(CROP) with 1,4-Butandiol, a initiator, and  $\text{BF}_3\text{THF}$  Complex, a catalyst via Activated monomer mechanism, which could lead to hydroxyl-terminated polyethers. The molecular weight of polymers were dependant on the ratio of [monomer]/[diol], Copolymer structures were controlled by monomers feed ratio, ECH and THF added. This polymers were functionalized from Chlorine group to Azide group using  $\text{S}_\text{N}2$  reaction. Synthesized polymers were found to be as the prepolymer for polyurethane. Polyurethane was synthesized in the presence of N-100/IPDI mixture, a curing agent, and TPB(triphenyl bismuth)/MA(Maleic anhydride) mixture, a catalyst system. The curing behavior and mechanical properties of polyurethane after mixing with various prepolymer's composition and the molecular weight were studied.

### 초 록

양이온 개환중합법을 이용하여 Epichlorohydrin(ECH)과 Tetrahydrofuran(THF)을 공중합 하였다. 중합은 1,4-Butandiol 존재 하에  $\text{BF}_3\text{THF}$ 를 촉매로 사용하여 잘 제어된 Copolyetherdiol을 합성하였다. 분자량은 [monomer]/[diol]비를 조절하였고, 공중합체 조성은 ECH와 THF의 투입몰비를 변화하여 조절하였다. 합성된 Copolyetherdiol의 Chlorine기는  $\text{S}_\text{N}2$ 반응을 이용하여 Azide기로 치환하였다. 합성된 고분자를 프리폴리머로 사용하여 경화제인 N-100/IPDI와 경화촉매인 TPB/MA 혼합촉매를 이용하여 Polyurethane을 합성하여 경화거동과 기계적 특성은 비교 분석하였다.

Key Words : Cationic ring-opening polymerization, Epichlorohydrin, Tetrahydrofuran, Azidation, Polyurethane

\* 충남대학교 바이오응용화학과

\*\* 국방과학연구소

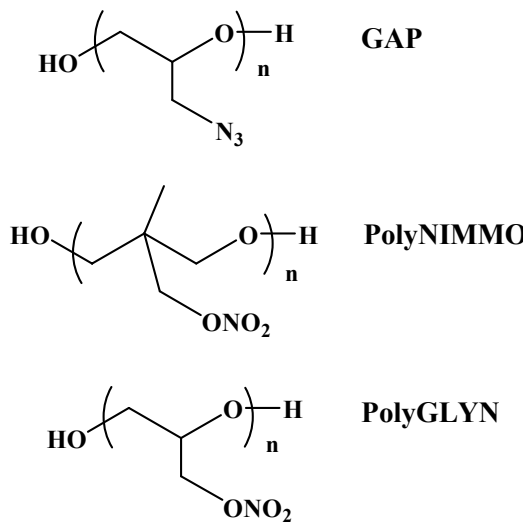
연락처, E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

최근에 개발되고 있는 새로운 타입의 고에너지 추진제는 안정한 산화제, 에너지를 가지는 바인더 그리고 가소제로 구성되어 있다. 이러한 고에너지 추진제는 생성열이 높아야 하므로 분자 내에 산소 또는 질소 함유량이 높아야 한다. 초기에 사용된 에너지화 화합물은 니트라토기(-ONO<sub>2</sub>)를 함유한 니트라토 셀룰로우스와 니트라토 글리세린으로서 복기추진제에 적용되었다. 최근에는 둔감추진제에 사용되는 PEO 계열의 프리폴리머의 주 사슬에 아자이드(-N<sub>3</sub>), 니트로(-NO<sub>2</sub>)와 Difluoroamine 기들과 같은 에너지화 관능기를 함유한 화합물들이 혼합형 고체 추진제에 다양하게 적용되고 있다.[1]

특히 Glycidyl Azide Polymer(GAP)은 고에너지 바인더로써 연기가 적고, 친환경적이며 둔감화 특성을 가지는 화합물로 기대를 모으고 있다. GAP에 대한 합성, 구조, 열적 거동, 물리 화학적 특성 등은 현재 다양하게 연구되고 있는 실정이다.[2-3] 이 외에도 PolyNIMMO (Poly(3-nitratomethyl -3-methyloxetane)과 PolyGLYN (Poly(glycidyl nitrate)도 고에너지 추진제 바인더로써 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재 위에서 언급한 고분자들은 비슷한 구조를 가지고 있으며, 낮은 분자량을 가지는 올리고머 형태의 에너지와 가소제로 현재 추진제에 적용되고 있다.[4]

하지만 현재까지 GAP을 프리폴리머로 적용하여 제조한 추진제는 기계적 특성이 좋지 않다는 보고가 많이 올라오고 있는 실정이다. 경화 과정에서 생성되는 불순물과 습기에 의한 부반응과 아자이드 치환기에 의한 탄성력의 저하가 물성 저하의 원인으로 파악되고 있다.

그래서 우리는 양이온 개환중합방법을 이용하여 Epichlorohydrin(ECH)에 탄성력을 높여주는 Tetrahydro -furan(THF)를 함께 공중합하여 실험을 진행하였다. 중합은 1,4-Butandiol 존재 하에 BF<sub>3</sub>THF를 촉매로 사용하여 잘 제어된 Copoly -etherdiol을 합성하였다. 일반적으로 양이온 개환 중합에서 야기되는 Back biting에 의한 cyclic oligomer는 chlorine 치환기의 steric effect 효과에 의해서 최소화되었고, 분자량은 [monomer]/[diol]비를 조절하였고, 공중합체 조성은 ECH와 THF의 투입물비를 변화하여 조절하였다.[5-9] 합성된 Copolyetherdiol의 Chlorine 기는 SN<sub>2</sub>반응을 이용하여 Azide기로 치환하였다. 합성된 고분자를 프리폴리머로 사용하여 경화제인 N-100/IPDI와 경화촉매인 TPB/MA 혼합촉매를 이용하여 Polyure -thane을 합성하여 기존에 사용되는 GAP 다이올과 경화거동 및 기계적 특성을 비교 분석함으로써 그 가능성을 확인하고자 하였다.[10]



## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에서는 단량체로써 ECH(Aldrich, 99%)는 CaO를 ECH의 25wt%로 flask에서 교반시켜 수분 및 불순물을 제거한 후 High-vacuum line(10-6torr)을 이용하여 증류하여 사용하였고, THF(Tetrahydrofuran, J. T. Baker Co., HPLC grade)를 CaH<sub>2</sub>(Aldrich Co.)가 들어있는 flask에서 교반시켜 수분을 제거한 후 High-vacuum line(10-6torr)을 이용하여 증류하여 사용하였다. 1,4-Butandiol(1,4-BD, Aldrich Co., 99%)은 molecular sieve를 넣어 교반한 후 High-vacuum line을 이용하여 40℃의

온도에서 degassing 방법으로 정제하였다. 촉매로 사용되는 BF<sub>3</sub>·THF (Boron trifluoride THF Complex, Aldrich Co.)는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. Polyurethane에 사용되는 경화제는 데시케이터에서 수분을 차단하면서 보관하였고, 경화촉매인 TPB과 MA는 60°C의 온도에서 수분 제거 후 데시케이터에서 보관하였다.

## 2.2. 분석

### 2.2.1. 기능성화 Copolyetherdiol의 분석

합성된 기능성화 Copolyetherdiol의 구조적인 특성을 분석하기 위하여 1H-NMR(JEOL Ltd., Akishima, Japan ; JNM-AL400 ; 400MHz)을 이용하였다. 용매로는 Dimethylsulfoxide-d<sub>6</sub> (Aldrich Co., 99.9atom %D)를 사용하였으며, 표준 물질로 Tetramethylsilane(TMS)를 이용하였다. 합성된 기능성화 Copolyetherdiol의 분자량을 측정하기 위해서 GPC(Waters 2690)를 이용하였다. 컬럼은 Waters사의 Styragel HR-0.5(0~1,000g/mol), HR-1(100~ 5,000g/mol), HR-2 (500~20,000g/mol)를 사용하였다. 표준물질로는 Polyethylene glycol standard (Mn : 12,000, 6,240, 4,450, 1,500, 970, 600, 420, 194)를 사용하여 검량선을 얻은 후 분자량을 계산하였다. 마지막으로 합성된 기능성화 Copolyetherdiol의 Hydroxyl equivalent weight를 측정하기 위해서 Phthalation titration(ASTME 222-94)을 이용하였다.

### 2.2.2. 합성된 폴리우레탄의 분석

합성된 폴리우레탄의 기계적 특성을 분석하기 위해서 만능 재료 시험기(Lloyd Co.)를 이용하였다. Mold에서 경화된 폴리우레탄을 dog-bone 형태의 시편으로 제작하여 측정하였고, Crosshead speed의 조건은 35mm/min으로 고정하였다. 그리고 경화 거동을 확인하기 위해 고무경도계(Shore A TH-200)를 이용하였다. 마지막으로 기능성화 Copolyetherdiol의 수산기와 isocyanate (NCO)와의 반응성을 확인하기 위해 지수 측정 방법(ADP-STD-1064)을 이용하였다.

## 2.3. 실험 절차

### 2.3.1. 기능성화 Copolyetherdiol 합성

콘덴서가 설치된 jacket reactor에 질소를 약 30분 동안 purge 해준 후 MC를 cannular transfer 방법을 이용하여 반응기에 첨가하였다. 순환식 항온수조를 이용하여 반응기 내에 온도를 25°C로 유지하면서 개시제인 1,4-Butandiol과 촉매인 BF<sub>3</sub>THF를 주사기로 반응기에 첨가하고 preinitiation을 유도하였다. 정제된 단량체인 ECH와 THF는 저장용기에 일정 비율로 혼합하여 cannular transfer 방법을 이용하여 반응기 내에 방울방울 적하시켰다. 단량체는 분자량 변화를 알아보기 위하여 4~5시간 동안 첨가하였으며, 단량체 첨가 후에도 온도를 유지하면서 부가반응을 실시하였다. 합성이 끝난 후 증류수를 첨가하여 촉매의 활성을 제거하여 반응을 종료하였다. 반응 종료 후 저분자량 디올과 cyclic oligomer를 제거하기 위해서 증류수를 이용한 액액 추출을 통하여 유기층을 분리한 후 진공흡출기를 이용하여 60°C에서 용매를 제거한 후 60°C 진공오븐에서 12시간 이상 건조 후 120°C로 승온하여 1시간 추가 건조 후에 투명한 점성의 Copolyetherdiol을 얻을 수 있었다.

### 2.3.2. Azidation 반응

콘덴서와 온도계를 설치하고 500ml 3-neck flask에 DMF에 녹인 Poly(ECH-co-THF)를 넣고 당량비에 맞게 NaN<sub>3</sub>를 넣어준 후 다양한 온도에 시간에 따라서 반응을 진행하였다. 반응 종결 후 bath를 분리하여 온도를 식힌 후 2-3번의 여과 과정을 거쳐서 미반응 NaN<sub>3</sub>와 NaCl을 분리하였고, 분리된 생성물은 분별깔대기에 증류수와 Methylene chloride를 이용하여 2차 분리과정을 거쳤다.[11] 이렇게 얻어진 고분자를 건조 후 2차 후처리 과정으로 acetone에 용해시킨 후 methanol에 re-precipitation을 통하여 최종 생성물을 얻을 수 있었다.[12]

### 2.3.3. Polyurethane의 합성

합성된 Copolyetherdiol을 건조한 후에 플라스틱에 건조된 polyol과 경화촉매인 TPB/MA 혼

합물을 HTPe의 무게비의 0.35wt%/0.35wt%로 넣고 교반한 후 60℃ 진공오븐에서 기포를 제거한 후, 플라스크에 [NCO]/[OH] 당량비는 1.02로 IPDI/N-100을 넣고 균일혼합물을 얻기 위해서 60℃ 진공흡출기를 이용하여 기포를 제거하면서 혼합하였다. 기포 제거 후 액상혼합물을 teflon으로 코팅된 mold에 부어서 60℃ 진공오븐에서 5~7일간 경화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ECH와 THF의 합성

합성된 polyol을 폴리우레탄에 적용할 때 polyol의 분자량과 고분자 말단의 구조에 따라서 물성에 큰 영향을 준다. 기존의 양이온 개환중합에 따라서 분자량 변화와 분자 구조의 변화를 확인하기 위해서 [monomer]/[initiator]의 비와 [ECH]/[THF]의 feed ratio를 조절하여 다양하게 실험을 진행하였다. Table. 1에 [monomer]/[initiator]의 변화에 따른 분자량 증가가 일정함을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 시간에 따른 분자량 증가를 나타냈다. Fig. 1을 보면 약 4시간의 반응 시간과 2시간의 부가 시간이 가장 적합한 반응 시간임을 확인할 수 있다.

Table 1. Change of the molecular weight of Poly (ECH-co- THF) at the various [monomer]/[initiator] ratio

#	[mon]/[ini]	Molecular weight				Yield (%)
		<sup>1</sup> H-NMR (ECH/THF)	GPC		OH index	
			Obs.Mn (g/mol)	PDI	HEW (g/mol)	
1	31.9	52 / 48	2310	1.36	2270	95
2	35.8	55 / 45	2290	1.61	2720	96
3	38.3	48 / 52	3220	1.40	3180	95
4	44.7	51 / 49	3370	1.39	3620	97
5	51.1	40 / 60	3430	1.41	3990	98
6	57.6	47 / 53	3710	1.44	4300	98

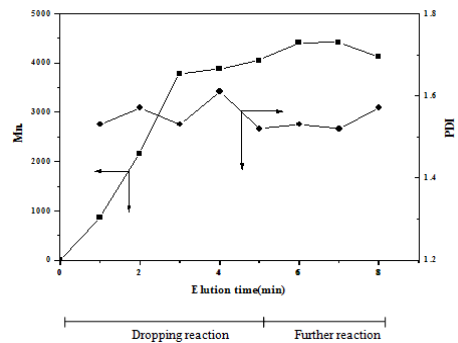


Fig. 1 Change of the molecular weight and PDI at various reaction time

#### 3.2. Poly(ECH-co-THF)의 Azidation 반응

합성된 Poly(ECH-co-THF)의 Chlorine기를 NaN<sub>3</sub>를 이용하여 아자이드기로 치환하였다. 아자이드 치환 반응은 S<sub>N</sub>2 반응으로 NaN<sub>3</sub>가 친핵체로 작용하여 Polyol을 back attack하여 Chlorine 치환기가 이탈되고 아자이드기 치환되는 반응이다. S<sub>N</sub>2 반응은 2차 반응으로 친핵체와 고분자의 두 반응물의 농도에 따라서 반응속도가 결정되기 때문에 다양한 반응조건에서 실험을 진행하였다. Table 2에서 보면 다양한 조건에서 반응을 진행하였고, 반응시간은 12시간, 반응온도는 약 100℃에서 당량비는 1:2로 2차 정제과정을 거쳐서 총 치환율은 약 99%에 이르는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 2차 정제 과정을 거친 고분자의 IR spectra로 747cm<sup>-1</sup>에 존재하는 chloromethyl 피크가 사라지면서 2106cm<sup>-1</sup>의 N<sub>3</sub> 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

Table 2. Change of azide contents at various reaction condition

#	Feed ratio (Cl/N <sub>3</sub> )	Conc. react.	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (h)	Substitution Yield (%)	Yield (%)
1	1 / 1	0.045	120	10	80	95
2			100		82	96
3			80		62	95
4	1 / 2	0.090	100	15	86	97
5					95	98
6					0.185	68

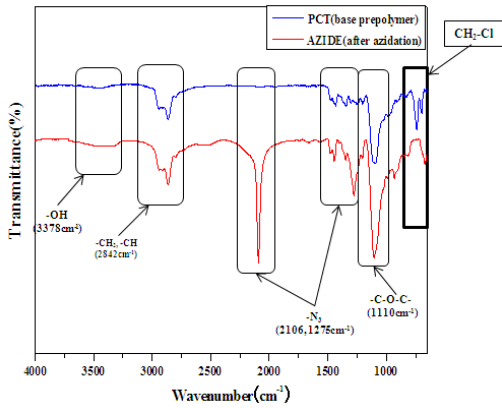


Fig. 2 FT-IR spectra of energetic copolyetherdiol after re-precipitation

### 3.3. 폴리우레탄의 경화 거동 및 기계적 특성

추진제 제조 공정 중 주조 공정이 끝난 후에 경화 공정에 들어가는데 경화시간이 요구된 특성에 부합되도록 조절되어야 하며, 보관, 운송, 발사되는 여러 환경 속에서 열적 순환, 조작, 진동, 점화 압력 등에 영향을 받게 된다. 그러므로 추진제는 이러한 영향으로 충분히 견딜 수 있는 물리적, 기계적 성질을 보유하고 있어야 한다. 이러한 특성을 확인하기 위해서 합성된 polyurethane을 Shore-A TH 200 고무 경도계를 이용하여 24시간 마다 경도를 측정하였고, 이 결과는 Fig. 3에 나타내었는데 2일까지 급격히 증가하다가 7일정도 까지 서서히 증가되는 경향성을 나타내었습니다. 이는 경화공정에서의 충분한

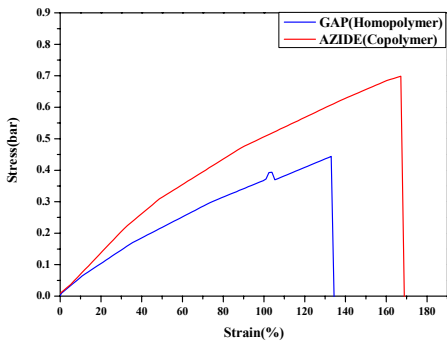


Fig. 4 Comparison of mechanical properties of polyurethane for energetic propellant

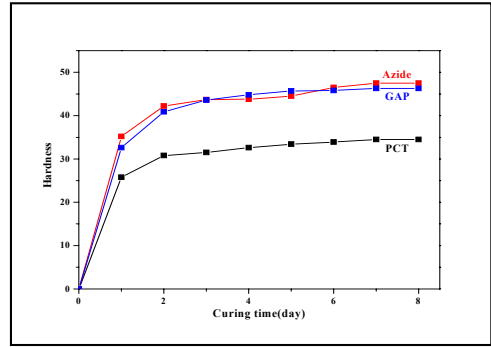


Fig. 3 Change of energetic copolyetherdiol's curing behavior in curing time

주조 시간을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었습니다. 그리고 Fig. 4에 확인하듯이 탄성력이 높은 THF의 첨가로 PCT 고분자의 elongation은 400%의 이상은 높은 탄성력을 나타내었으며 이로 인해 기존의 GAP으로 만든 polyurethane에 비하여 합성된 copolyetherdiol의 기계적 특성이 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구는 양이온 개환 중합 중 부반응이 적고 분자량 조절이 용이한 AM mechanism으로 진행시키기 위하여 디올(1,4-Butandiol)을 개시제로 하고 촉매로써  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 를 사용하였다. 그리고 프리폴리머 합성 시 일정한 개시제의 농도와 촉매의 농도 하에서 단량체 부가 시간의 변화를 통해서 원하는 분자량을 자유롭게 조절할 수 있었다. 합성된 polyol의 chlorine 치환기를 아자이드기로의 치환은 반응온도  $100^\circ\text{C}$ , 반응시간 12시간, 당량비 1:2의 조건 하에서 2차 정제과정을 거쳐서 높은 수율로 치환되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 합성된 copolyetherdiol의 경화 거동은 추진제를 경화 공정 시 주조시간에 있어서 큰 문제가 없음이 확인되었고, 기계적 특성은 현재 다양하게 연구 중인 GAP diol에 비교하여 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 하여 ECH와 THF의 랜덤 공중합체의 고에너지 추진제 바인더용 프리폴리머로써의 가

능성을 확인할 수 있었다. 추가적으로 NCO/OH 당량비, 분자량과 분자구조에 따라서 더 우수한 기계적 특성을 가질 것으로 예상할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Provatas, "Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulation-A Review of Recent Advances", DSTO-TR-0966, 2000
2. K. Selim, S. Ozkar, L. Yilmaz, "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-based Binders for Composite Propellant", J. Polym. Sci., Vol. 77, 2000, pp 538-546
3. Y. Murali Mohan, K. Mohana Raju, "Synthesis and Characterization of GAP-THF Copolymers", International Journal of Polymer Materials, Vol. 55, 2006, 203-217
4. G. Bharti, L. Bimlesh, V. Choudhary, I. K. Varma, "Azido Polymer - Energetic Binders for Solid Rocket Propellants", Polymers Review, Indian Institute of Technology Delhi, November 2003, 503-545
5. S. Penczek, P. Kubisa, B. Tadeusz, "Polyepichlorohydrin Diols Free of Cyclics : Synthesis and Characterization", J. Polym. Sci. : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 29, 1991, 619-628
6. J. M. Hammond, J. F. Hooper, W. G. P. Robertson, "Cationic copolymerization of tetrahydrofuran with epoxides. I. polymerization mechanism in the presence of a glycol", J. Polym. Sci., Part A-1, Polymer chemistry, Vol. 9, No. 2, February 1971, pp 265-279
7. J. M. McKenna, T. K. Wu, and G. Pruckmeyer, "Macrocyclic Tetrahydrofuran Oligomer", Macromolecules, Vol. 10, No. 4, July 1977, pp 877-879
8. S. Penczek, P. Kubisa, "Cationic Ring-Opening Polymerization : Ether", Academy of Sciences, 1996, pp 751-786
9. M. Bednarek, P. Kubisa, "Coexistence of Activated Monomer and Active Chain End Mechanisms in Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide", Vol. 32, No. 16, July 1999, pp 5257-5263
10. S. Penczek, P. Kubisa, "Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers", Prog. Polym. Sci., Vol. 24, No. 10, December 1999, pp 1409-1437
11. B. Zhang, H. Tan, "Studies of novel segmented copolyether polyurethanes", Eur. Polym. J., Vol. 34, No. 3-4, March 1998, pp 571-575
12. B. Ugo, P. Giovanni, M. Roberto, "Synthesis of Energetic Polyethers from Halogenated Precursors", Macromol. symp., Vol. 234, 2006, 51-58