

추진제 성형에 관한 기초연구 (제2보). 우레탄 중합에 미치는 첨가제 효과

全容求 · 李益春[†] · 金時俊^{*}

인하대학교 이과대학 화학과

^{*}한양대학교 이과대학 화학과

(1980. 11. 27 접수)

Basic Studies on Propellant Casting (II). Effects of Solid Additives on Urethane Polymerization

Young Gu Cheun, Ikchoon Lee[†] and Shi Choon Kim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

Department of Chemistry Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received Nov. 27, 1980)

요 약. Solid인 Hexogen 존재하에서 hydroxyl-terminated polybutadiene 과 isophorone diisocyanate의 혼성중합반응속도에 관하여 연구하였다.

중합반응속도는 Hexogen의 첨가량이 증가할 수록 빠르게 나타났지만, Hexogen의 촉매적 역할은 없었으며, 오직 entropy control에 의한 반응임을 밝혔다. 이 반응은 2차 반응속도법칙에 잘 일치하며, activation energy는 8.4 kcal/mole로 거의 일정하다.

ABSTRACT. Kinetic studies were carried out on urethane polymerization reaction of hydroxyl-terminated polybutadiene with isophorone diisocyanate under presence of Hexogen as solid additive. The rate was found to increase with the amount of Hexogen added. However the rate acceleration was not a catalytic effect but solely due to an increase of activation entropy. The reaction was a good 2nd order process with nearly constant activation energy of 8.4 kcal/mole.

서 론

오래전부터 폭약의 충진에 대해서 연구되었으나, TNT base로 한 성형에서는 불합리한 현상과 열이나 기계적인 충격에 의한 crack이나 brittle하게 되기 쉽고, 고체화에서 수축의 폭이 커 다공성인 상태 등으로 되어 정확한 효과를 얻을 수 없다.

반면에 binder와 curing agent를 사용한 충진은 polymer 성형으로 crack이나 porosity가 없는 균일상의 특수고무 상태로 성형할 수 있다. 이와 같은 균일상은 cavity가 없고 열이나 기계적 강도가 높고 shell벽의 접착력이 강하여 마찰에 대한 감도도 감소된다. 이미 이 목적에 쓰

이는 binder인 hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)과 isophorone diisocyanate(IPDI)를 이용한 polyurethane 성형이 개발되었다.³⁻⁵ 전형적인 mixing 배합에서는 binder, catalyst 등 4~5종의 특수 용도의 물질이 사용된다.^{3,4} 이들이 성형에 미치는 개별적인 효과는 mixing 과정에서 매우 복잡할 것이다.

Binder의 반응성은 IPDI의 두 isocyanate기가 분자내에서 불균형하여 반응성의 차이가 있으며, cyclohexane의 ring 밖의 isocyanate기가 반응성이 우수함을 이미 증명하였으며, 반응성은 $-N=C=O$ 기의 탄소의 positive charge가 클 수록 또 N의 negative charge가 클 수록 클 것이 예상된다.⁶

본 연구에서는 binder의 모체인 hydroxyl-terminated polybutadiene과 isophorone diisocyanate 사이의 copolymerization에 대한 반응속도적인 면에서 관찰하였다. 또한 solid인 Hexogen 첨가시의 중합효과를 관찰하기 위하여 Hexogen을 0, 50, 75%로 증가시키면서 각 반응온도에서 반응속도를 측정하였다. 한편 혼합중합의 입체적 효과를 얻기 위하여 trimethylol propane (TMP)을 HTPB의 5%를 첨가하여 관찰하였다. 반응속도 측정방법은 infrared spectroscopy, ^{13}C NMR 등이 있으나 polymer의 산화등으로 적당치 않아 Stagg의 분석법⁷을 개량 사용하였다.

실 험

재 료

Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB)은 Goodrich Chemical 회사로부터 입수하였으며, 평균분자량(Mn)은 GPC에 의해 2,720이며 hydroxyl 값은 0.67 meq/g, 수분함량은 0.03% 이하이다.

Isophorone diisocyanate는 Thorson Chemical 회사에서 입수하였으며, $-\text{NCO}$ 값은 8.94 meq/g이다.

Hexogen은 cyclohexanone에서 재결정하여 100 μ 이하의 입자를 사용하였다. N-Dibutyl amine, chlorobenzene, methanol 등은 Merck의 특급 시약을 molecular sieve로 건조시켜 사용하였다.

반응속도측정

Hexogen 내의 binder의 량은 HTPB와 IPDI의 반응기인 $-\text{OH}$ 와 $-\text{NCO}$ 기의 equimolar로 NCO/OH 비가 1~1.02 범위로 하였다. Hexogen 내에서 두 binder인 반응물은 균일상을 이루며, 서로 잘 용해시킨다. Hexogen은 binder에 불용이지만 binder에 의하여 표면은 잘 적셔진다.

본 연구에서는 IPDI의 두 isocyanate기의 구분없이 미반응의 isocyanate 양을 측정하였다. Mixing 방법은 HTPB와 Hexogen를 충분히 혼합한 후 curing agent인 IPDI를 가하였으며, 혼합중에 dry N_2 gas를 주입하여 수분으로 인

한 분해를 방지하였다.

Mixing 후 측정시료는 각 kinetic time point에서 각각의 용기를 사용하였으며, 반응온도는 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절 가능한 항온조로 50°C 에서 부터 80°C 범위에서 측정하였다. 반응용기는 250 ml의 마개있는 삼각플라스크를 이용하였으며, pregel 시료는 약 4g, postgel 시료는 약 20g를 각각 정확히 취하여 반응시켰다.

각 kinetic time point에서 시료는 한개 내지 두개를 택했으며, 반응 후 얼음물에서 quenching시키고, 아세톤으로 세척하고 dry N_2 gas로 잘 말려 수분의 출입을 막았다.

반응 후 pregel과 postgel 시료들은 50 ml 벤젠과 20 ml dibutyl amine 용액(dibutyl amine: chlorobenzene=1:10)을 가하여 잘 붓하고 binder를 용해시켰다. 이 용액의 미반응한 isocyanate와 amine 사이에 충분한 반응을 위하여 4~5시간 상온에서 방치한 후 과량의 amine을 $\text{N}/2$ HCl 25 ml를 가하고 지시약 methylred 하에서 $\text{N}/2$ KOH로 적정하였다.

결과 및 고찰

Hexogen 없이 순수한 binder인 gumstock의 4개의 다른 온도에서 IPDI의 농도에 의한 중합반응속도 결과는 Fig. 1과 같다.

Isocyanate의 농도는 미반응의 IPDI의 "mole/

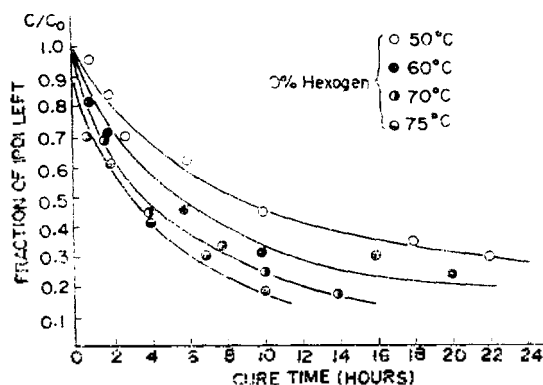


Fig. 1. Rate of isophorone diisocyanate disappearance in reaction with hydroxyl-terminated polybutadiene. C_0 =initial concentration of IPDI; C =concentration of IPDI at time t .

volume" 단위로 나타냈으며, 중합반응속도의 온도효과는 4개의 curve로 뚜렷이 나타낸다. Fig. 1의 결과를 2차 반응속도식으로 plot하면 Fig. 2와 같다. Fig. 2의 결과는 직선을 잘 나타내므로 이 반응은 2차 반응속도법칙에 잘 일치함을 알 수가 있다. 이 slope로부터 작은 온도에서의 rate constant(k)를 계산할 수 있다. Rate constant와 반응온도로부터 Arrhenius식을 써서 계산된 activation energy(E_a)는 8.4 kcal/mole이며, 일반적인 alcohol-isocyanate계에서 얻은 8.1~12.5 kcal/mole 값과 아주 유사하다.^{8,9}

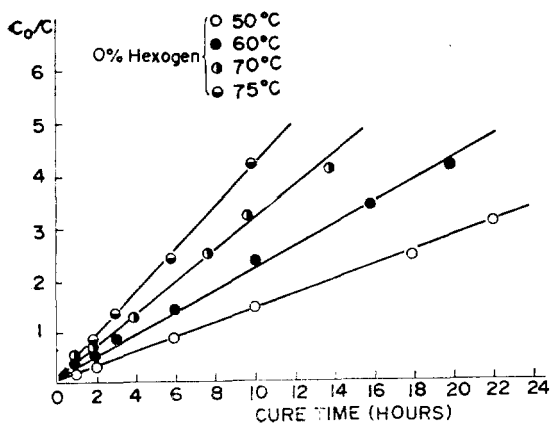


Fig. 2. Second-order plots for reaction of isophorone diisocyanate with hydroxyl-terminated polybutadiene.

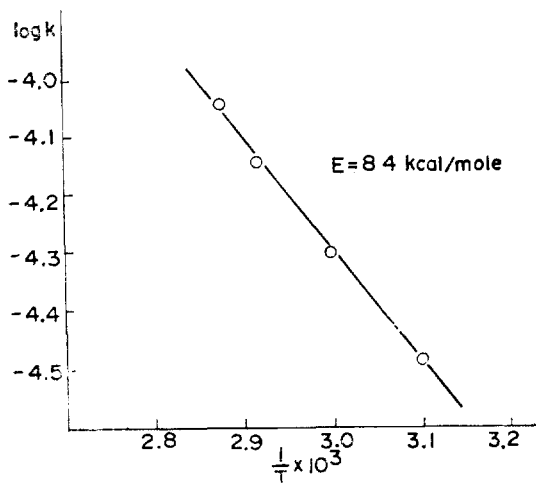


Fig. 3. Arrhenius plot for the curing of hydroxyl-terminated polybutadiene-isophorone diisocyanate system.

Hexogen 내에서 중합속도에 대한 효과를 얻기 위하여 Hexogen 0, 50, 75%를 증가시켰으며, 반응온도는 50, 60, 70°C로 변환시키면서 관찰하였다 (Figs. 4~6).

그 결과 동일한 온도에서는 Hexogen 증가에 따라 반응속도가 빠르게 나타났으며, 그 경향은 각 온도에서 동일한 현상을 나타냈다. 반면 ammonium perchlorate인 경우에는 solid 양의 증가에도 반응에는 아무런 영향이 없음을 밝힌 바 있으며, 그 결과와는 대조적인 것으로 나타났다.³

Fig. 4~6에서 각 반응온도에서의 Hexogen의 증가량에 대한 반응속도의 증가의 폭은 거의 동

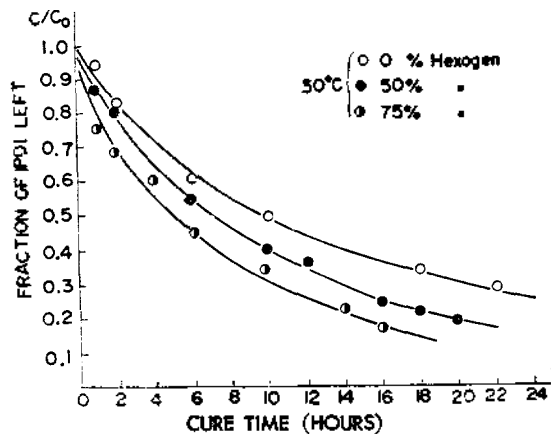


Fig. 4. Rate of isophorone diisocyanate disappearance in presence of Hexogen.

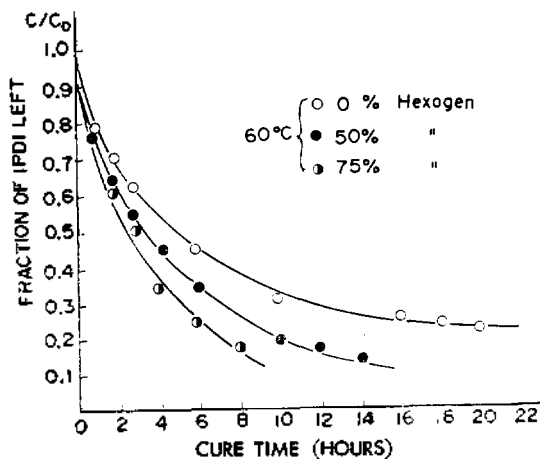


Fig. 5. Rate of isophorone diisocyanate disappearance in presence of Hexogen.

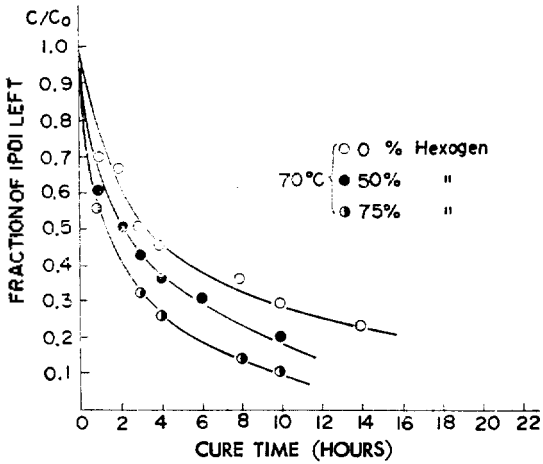


Fig. 6. Rate of isophorone diisocyanate disappearance in presence of Hexogen.

일하며, 그 결과로부터 얻은 rate constant (k)는 Table 1과 같다. 이 결과로부터 Hexogen %별 activation energy (E_a)는 Arrhenius 식으로부터 거의 일정한 8.4 kcal/mole 임을 확인할 수 있다. 이때 k 와 E_a 의 재현성은 각각 $\pm 5\%$ 와 ± 0.5 kcal/mole 이하이다 (Fig. 7).

이 결과로 ΔH^* 은 거의 일정하며, ΔS^* 은 Hexogen %의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, ΔG^* 은 ΔS^* 의 증가에 대한 값만큼 감소함을 알 수 있다. E_a 가 일정함은 Hexogen이 binder 중합반응에서 촉매적인 역할이 없음을 말해준다.

이 중합반응은 ΔS^* 의 증가로 반응이 촉진되므로 주로 entropy control에 의한 반응임을 알 수 있다. 일반적으로 ΔH^* 와 ΔS^* 은 상쇄효과¹⁰로 ΔG^* 의 근소한 증감을 나타내지만, 이 반응은 ΔS^* 의 증가에 의해서만 ΔG^* 의 감소임을 알 수 있다. 이는 Hexogen의 증가에 따른 polymer의 반응면적의 증가에 의한 반응촉진으로 생

Table 1. Summary of rate constant for polymerization in Hexogen.

Hexogen %	$k \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
	50°C	60°C	70°C
0% Hexogen	3.3	5.4	7.1
50% Hexogen	5.5	8.9	12.1
75% Hexogen	7.7	12.0	16.1

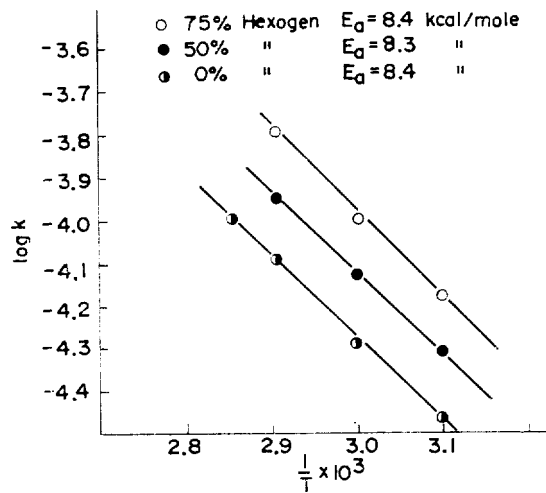


Fig. 7. Arrhenius plot for the curing of hydroxyl terminated polybutadiene with isophorone diisocyanate containing Hexogen.

각된다.

이 반응에 대한 gel point에 이르는 반응범위를 Flory 식¹¹으로부터 반응율 82~85%에 이를 때를 기준으로 구하면 Table 3과 같다.

반응온도가 50°C에서 70°C로 증가됨에 따라 gelation time이 반 이상으로 감소된다. Gelation time은 potlife의 필요에 따라 조성과 반응온도 등으로 조절할 수 있으며, 이 경우는 70°C 정도로 mixing 하였을 때 작업에 어려움이

Table 2. Activation parameters for polymerization in Hexogen at 50°C.

Hexogen %	E_a (kcal/mole)	ΔH^* (kcal/mole)	ΔS^* (e·u)	$-T\Delta S^*$ (kcal/mole)	ΔG^* (kcal/mole)
0	8.4	7.8	-8.8	2.6	10.4
50	8.3	7.7	-8.0	2.4	10.1
75	8.4	7.8	-7.1	2.1	9.9

Table 3. Extent of polymerization at gelation in 75 % Hexogen.

Temperature (°C)	Gelation time (hr.)	Extent of reaction %
50	18	82
60	11	85
70	9	85

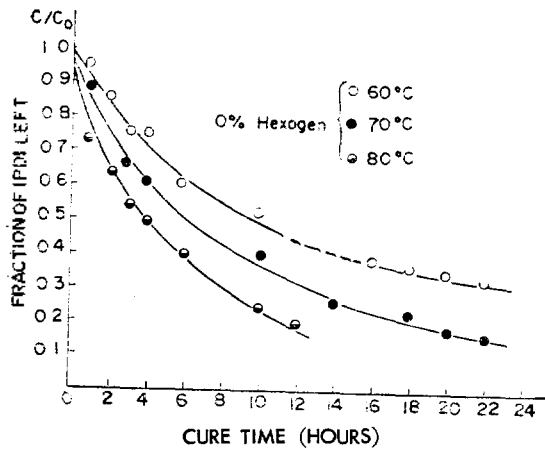


Fig. 8. Rate of isophorone diisocyanate disappearance in reaction with hydroxyl-terminated polybutadiene and trimethylol propane.

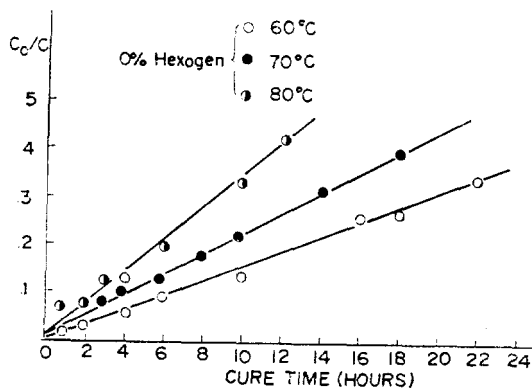


Fig. 9. Second-order plots for reaction of isophorone diisocyanate with hydroxyl-terminated polybutadiene and trimethylol propane.

없이 작업시간도 줄일 수 있는 적당한 온도임을 알 수 있다.

Polymer matrix의 gelation time 및 dimension

을 높힐 목적으로 HTPB의 (weight) 5%에 해당하는 TMP를 첨가했을 때의 중합반응속도 측정결과가 Fig. 8과 같다. Fig. 1과 비교하였을 때 반응이 대체로 느려지고 있음을 알 수가 있다.

Fig. 9에서는 TMP를 첨가하여서도 2차 반응속도법칙에 잘 따르며, 좋은 직선성을 나타낸다. Fig. 9에서 계산된 activation energy는 약 9.5 kcal/mole로 TMP 첨가로 중합반응이 더욱 느려짐을 알 수 있다. 이와 같이 polymer의 gelation time이나 반응속도에 의한 potlife 조절이 composition 조성의 변화로 조절 가능하다.

본 연구는 산학협동재단의 연구비로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인용 문헌

1. T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vols. I and II (New York: The Macmillian Co.), 1964.
2. Brigitta M. Doberatz, "Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants", Report UCRL-51319 Lawrence Livermore Laboratory, 1974.
3. R. Y. Yee and A. Adicoff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1117 (1976).
4. T. J. Thomas and V. N. Krishnamurthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1603 (1979).
5. K. Kishore, V. R. Paiverneker and R. Vasanthakumari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1603 (1979).
6. J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 713, (1947); I. Lee, Y.K. Cheun and K.W. Cha, Part I of the series: Submitted for Publication.
7. H. E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).
8. J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc. (London)*, 27 (1949).
9. J. N. Greenshieds, R.H. Peters and R.F.T. Stepto, *J. Chem. Soc.*, 5101 (1964).
10. J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction", John Wiley and Sons, New York, 1963.
11. P. I. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).