

## 추진제용 PEG, PCP의 바인더 특성연구

홍명표\* · 류문삼\* · 임유진\*

### A Study on the PEG and PCP Binder for Propellant

M. P. Hong\* · M. S. Ryoo\* and Y. J. Yim\*

#### ABSTRACT

The PEG and PCP have been used as a binder of high energy and minimum smoke propellant. In this study, PEG, PCP 0260, PCP 1270 and mixed PEG/PCP as a prepolymer were used, and also used BTTN/DEGDN and BTTN/TMETN as a plasticizer. Before being cured, the solution viscosity of prepolymer and plasticizer was measured with various contents of PCP in PEG and contents of plasticizer at 20°C ~ 60°C. The results were shown the increased concentration of PCP enhanced the viscosity of solution due to the hydrogen bond of PCP, and the increased contents of plasticizer undoubtedly decrease the viscosity of solution. The cured binders were tested for mechanical properties and measured for glass transition temperature with various concentration of PCP in PEG and contents of plasticizer. The increased concentration of PCP has shown better mechanical properties. This results were attributed to the H-bond. Also, the glass transition temperature was lowered with the higher contents of PCP.

Finally, with the higher content of PCP in PEG, the better mechanical properties and the lower glass transition temperature and the higher viscosity of solution were shown.

#### 초 록

고에너지 및 무연 추진제의 바인더 중 프리폴리머로 PEG 및 PCP가 널리 사용되어왔다. 본 연구에서는 PEG 프리폴리머에 PCP0260 및 PCP1270을 혼합 사용한 경우와 PCP0260, PCP1270, PEG만을 각각 단독으로 사용한 경우에 또 가소제로는 BTTN/DEGDN, BTTN/TMETN계를 사용하여 PEG/PCP의 함량 변화, PI/Po의 함량 변화에 대한 점도 변화를 온도에 따라서 고찰하였고, 경화된 바인더로는 PEG/PCP의 함량 변화, PI/Po의 함량 변화에 따라 기계적 특성, 유리전이 온도를 고찰하였다. 그 결과 PCP의 함량이 증가함에 따라 점도는 상승하나, 유리전이 온도가 낮아지므로 저온물성이 좋아지며, 기계적

\*국방과학연구소(Agency for Defense Development)

특성이 우수한 장점을 지니고 있다. 또한 TMETN은 DEGDN에 비하여 유리전이 온도 및 점도의 상승을 보이는 단점을 나타내고 있다.

## 1. 서 론

무연 추진제의 바인더용 프리폴리머로서는 종전에는 주로 Ether 그룹을 지니고 있는 Polypropylene Glycol(PPG), Poly Tetra Methylene Glycol (PTMEG)을 사용하여 왔으나, 전자는 말단에 있는 OH 그룹이 1차, 2차 알콜로 반응성이 다른 문제점을 지니고 있고, 후자는 Polarity가 떨어져 Nitrate, Nitrate ester 가소제와의 상용성이 좋지 않은 문제점을 지니고 있다. 이러한 문제점 들을 어느정도 해결할 수 있는 프리폴리머로서 Polyethylene Glycol (PEG), Polycaprolactone(PCP)이 소개되어 왔다. 이에 당 실에서도 천마체계용 추진제에 바인더 중 프리폴리머를 PEG로 선정하여 개발하여 왔다. 그러나 미국에서 생산되어지고 있는 공대지 미사일인 Hellfire 추진제의 프리폴리머가 PEG, PCP의 혼합된 것으로, 가소제계도 우리의 경우(BTTN/DEGDN)와 달리 BTTN/TMETN계로 사용된다고 소개 되어있다<sup>1</sup> 따라서 본 연구에서는 PEG 프리폴리머에 PCP0260 및 PCP1270을 혼합 사용한 경우, PCP0260, PCP1270, PEG 만을 각각 사용한 경우, 가소제로는 BTTN /DEGDN, BTTN /TMETN 계를 사용한 계의 바인더를 제조한 후 PEG/PCP 0260, PEG/ PCP1270의 함량 비율에 따라 또한 폴리머와 가소제의 함량 변화에 따른 기계적 특성의 변화, 점도의 변화, 유리전이 온도의 변화 등을 시험하였다.

## 2. 원료 및 시험

### 2.1. 원 료

프리폴리머로는 PEG 및 PCP0260, PCP1270 세 종류를 사용하였다. PEG는 Carbowax사 제품으로 분자량은 4500이고, 분석한 OH index는 0.454 eq./kg이었다. PCP0260과 PCP1270은 Union Carbide 제품이며 분자량은 각각 3000, 4000이며, 분석한

OH index의 값은 0.665eq./kg, 0.505eq./ kg 이었다. 경화제로는 Isocyanate기의 Functionality가 3~5인 N-100을 사용하였으며 Mobay사 제품이었다. Isocyanate 분석 결과 NCO index 치는 5.13 eq./kg이었다. 가소제는 한화 제품의 BTTN(1,2,4-Butanetriol trinitrate) 및 DEGDN (Diethylene glycol dinitrate)을 사용하였고 Trojan사 제품의 TMETN(Trimethylol ethane trinitrate)을 사용하였다. 경화촉매로는 FeAA(Ferric acetyl acetate)를 벤젠에 희석시켜 10%용액으로 사용하였다.

### 2.2. 실 험

#### 2.2.1. 바인더의 제조

프리폴리머와 가소제의 무게를 달아 rotary evaporator에서 70℃ 1시간동안 감압 하에서 건조시킨 후 경화제인 N-100과 촉매인 FEAA 용액을 가하고 잘 저은 후 테프론 코팅된 판상의 주형에 부었다. 이때 NCO/OH 당량비는 모두 1.1로 NCO의 양을 약간 많이 하였으며 촉매인 FEAA 10% 용액은 프리폴리머와 가소제와의 무게 50그램 기준에 스포이드로 3 방울을 가하였다. 바인더 용액은 60℃ 오븐에서 이틀간 반응하여 경화되었다. 반응이 완료된 경화 바인더를 가지고 기계적특성 및 유리전이 온도를 측정하였다.

#### 2.2.2 기계적 특성 시험

바인더의 기계적 특성을 측정하기 위하여 Instron 1122을 사용하였으며 인장속도는 50mm/min으로 하여 시편의 인장강도(Sm), 파괴신율( $\epsilon_r$ ), Young을(E)값을 얻었다. 사용된 시편은 TL로서 그림 1과 같다.

#### 2.2.3 유리전이 온도 측정

바인더의 유리전이 온도를 측정하기 위해서 Dupont사의 DSC를 사용하였으며 -100℃에서 100℃까지 승온 속도는 분당 10도로 하여 측정하였다.

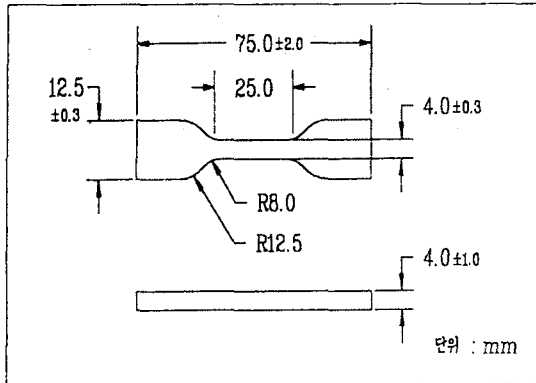


Fig. 1. Dimension of TL specimen

2.2.4. 점도 측정

프리폴리머와 가소제와의 혼합 용액의 점도를 측정하기 위해서 Brookfield viscometer를 사용하였으며 spindle는 S-27로 사용하였고 spindle의 RPM은 50으로 모두 일정하게 측정 하였으며 온도의 변화는 상온에서 60°C까지 변화 시키면서 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

3.1.1. PEG, PCP의 영향

PEG만을 사용한 바인더와 PCP 0260, PCP 1270 만을 사용한 바인더의 기계적 특성을 비교할 때 PCP만을 사용한 바인더의 인장강도, 파괴 신율

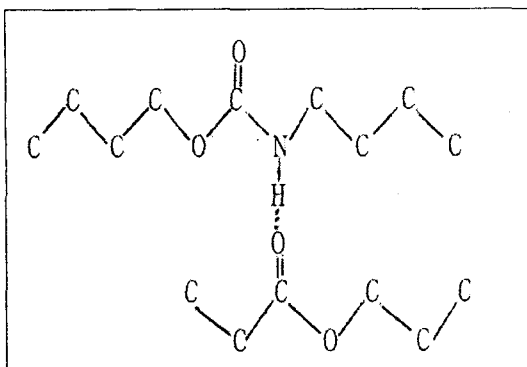


Fig. 2. H-bond between carbonyl group of PCP and urethane group.

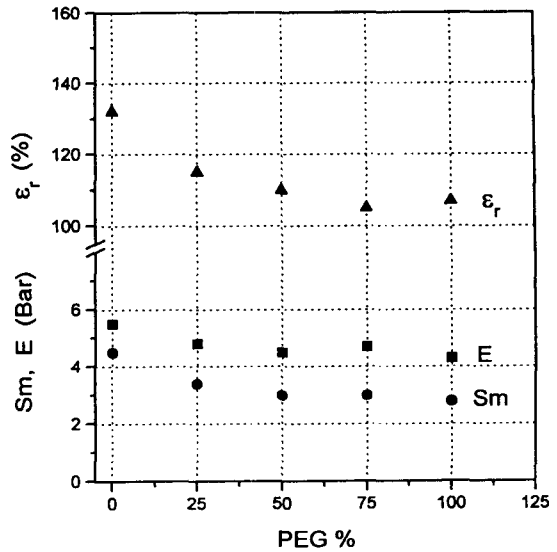


Fig. 3. Effect of PCP0260 in PEG binder on the mechanical property, BTTN / DEGDN = 3.5, PI/Po = 3.0.

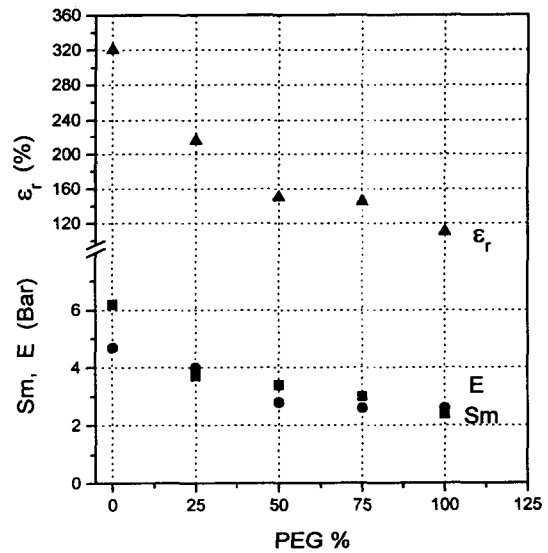


Fig. 4. Effect of PCP0260 in PEG binder on the mechanical property, BTTN/TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0.

의 값이 그림 3, 4, 5에서와 같이 증대되어 인성이 더 큰 특성을 지니고 있고 탄성계수의 면에서도 PCP 만을 사용한 경우가 PEG만을 사용한 경우 보다 더 큰 값을 나타내고 있다. 또한 PEG, PCP를 혼용한 경우, 바인더의 기계적 특성은 PCP의 함량

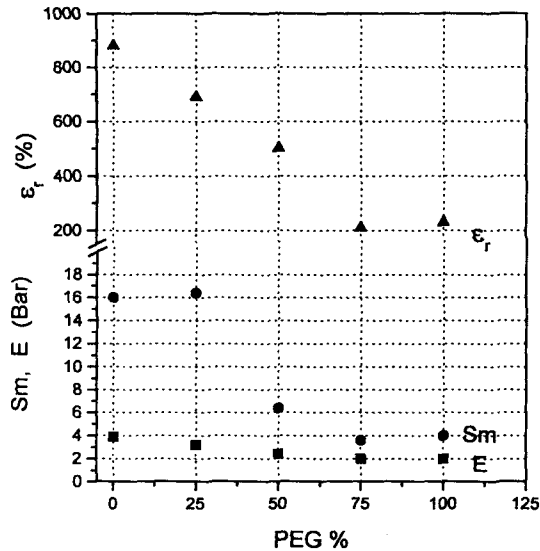


Fig. 5. Effect of PCP1270 in PEG binder on the mechanical property, BTTN / TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0.

이 증대 될수록 그림 3, 4, 5와 같이 인장 강도, 파괴 신율, 탄성 계수의 값들이 증가됨을 보이고 있다. 이들의 경향은 PEG/ PCP0260/ BTTN/ DEGDN 계인 그림 3과 가소제계가 다른 PEG/ PCP0260/ BTTN/ TMETN계인 그림 4과도 동일하였으며 그림 5인 PEG/ PCP1270/ BTTN/ TMETN계에서도 동일한 경향을 보인 것으로 보아 PEG만을 사용하기보다는 PCP의 함량을 증가시켜 제조된 바인더의 기계적 특성이 더 우수하다는 결론을 지을 수 있다. 이러한 원인은 PEG과 PCP의 수소결합에 의한 차이로 나타나는 것으로 예측된다.

PCP의 경우 사슬 내에 Ester그룹으로 되어있고, PEG의 경우는 사슬 내에 Ether그룹을 지니고 있다. 따라서 PCP의 경우는 Carbonyl기의 산소와 반응된 우레탄기와와의 수소결합이 그림 2와 같이 가능한 반면, PEG의 경우는 사슬 내에 산소가 수소결합에 참여하지 못하므로 우레탄그룹과 수소결합을 못하고 다만 우레탄그룹 간에만 수소결합이 형성될 것으로 보아 PCP를 이용하여 제조한 바인더가 PEG를 이용하여 제조한 바인더보다 더 수소결합의 농도가 증대되고 이로 인하여 기계적 특성도 우수함을 보인다고 설명할 수 있다.

이러한 예측은 IR 측정으로 우레탄그룹의 N-H의

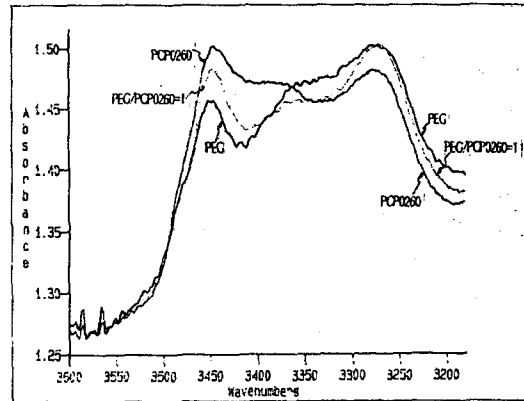


Fig. 6. IR curves for cured binder of PEG, PCP0260 and PEG/PCP0260 = 1 BTTN / TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0.

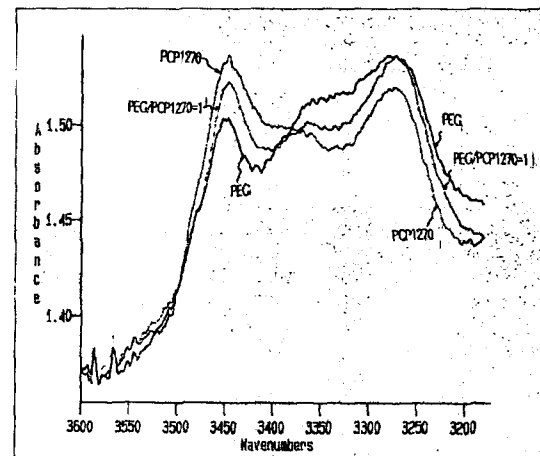


Fig. 7. IR curves for cured binder of PEG, PCP1270 and PEG/PCP1270 = 1 BTTN / TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0

이동으로 밝혀질 수 있다.<sup>2</sup> PEG만을 사용하여 제조한 바인더, PCP0260만을 사용하여 제조한 바인더, PEG/PCP0260 = 1로 혼합 사용한 바인더 세 종류에 대하여 IR 비교를 하였고 또한 마찬가지로 PCP1270을 사용할 경우도 위와 같이 세 종류에 대하여 IR을 비교하였다. 그림 6, 7에서와 같이 3450  $\text{cm}^{-1}$ 와 3275  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 Peak를 보게 되면 3450  $\text{cm}^{-1}$ 의 Peak치가 PEG만을 사용한 경우가 가장 작게, 다음으로 PEG과 PCP를 1:1로 혼용한 경우, 다음으로 PCP만을 사용한 경우가 가장 크게

나타났으며,  $3275\text{ cm}^{-1}$  에서는 PEG만을 사용한 경우가 제일 크게, 다음으로 PEG/PCP를 1:1로 혼용한 경우가 작고, PCP만을 사용한 경우가 제일 작게 나타남을 볼 수 있다. 그림 6, 7 모두 동일한 경향을 보이고 있다. 이것으로 보아 수소결합의 농도는 PCP를 사용하여 제조한 바인더 쪽이 더 큼을 입증하여 주고있다.

3.1.2 가소제의 영향

일반적으로 가소제의 함량이 증가함에 따라 파괴신율, 탄성 계수가 감소하는 연한 특성을 나타낸다<sup>5</sup>. 그림 8의 가소제 함량에 따른 탄성계수의 변화에서 보듯이 가소제와 폴리머의 비가 3.0, 3.5, 4.0으로 증가할수록 탄성계수는 감소하는 일반적인 현상과 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있다. 프리폴리머 종류인 PCP0260, PCP1270, PEG 또 PEG과 PCP0260, PCP1270을 1:1로 혼용한 바인더의 탄성계수를 비교하여 볼 때, PCP0260만을 사용한 바인더의 탄성계수가 제일 컸으며, 다음으로는 PCP1270만을 사용한 경우였고, PEG만을 사용한 경우의 바인더의 탄성계수가 가장 낮았으며, PEG과 PCP를 1:1로 혼용한 경우는 각각의 중간 값을 나타내었다. 일반적으로 고무의 탄성계수는 가교화 밀도 즉 가교점 사이의 분자량 ( $M_c$ )의 감소에 따라 증가하고, 분자간 인력인 수소결합의 농도의 증가에

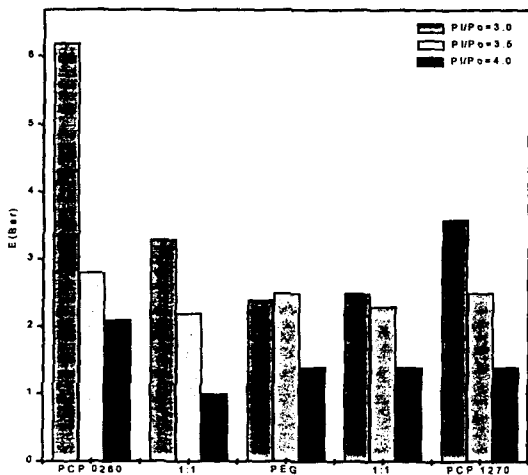


Fig. 8. Effect of plasticizer on the modulus of PCP, PEG and PEG/PCP binder BTTN / TMETN = 3.5

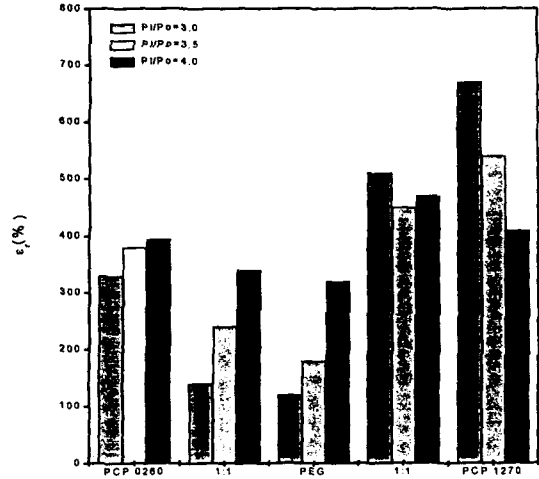


Fig. 9. Effect of plasticizer on the rupture strain of PCP, PEG and PEG/PCP binder BTTN / TMETN = 3.5

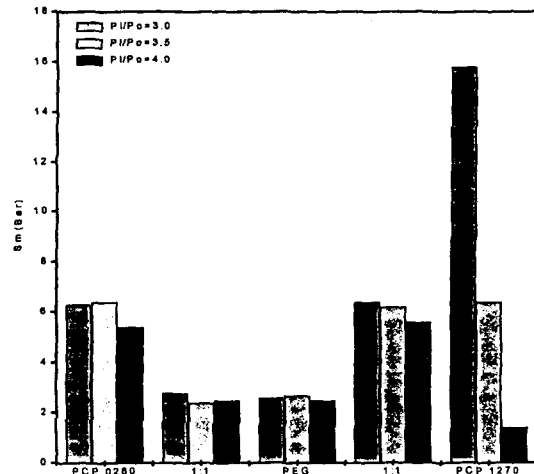


Fig. 10. Effect of plasticizer on the tensile strength of PCP, PEG and PEG/PCP binder BTTN / TMETN=3.5

따라 증가하는 바 PCP0260인 경우, 분자량이 3000으로  $M_c$ 가 가장 작고 앞서 기술한 바와 같이 수소결합의 농도도 제일 크며, 다음으로는 PCP1270으로 분자량이 4000으로  $M_c$ 는 다음이고, 마찬가지로 수소결합이 형성되고, PEG의 경우는 분자량이 4500으로  $M_c$ 도 제일 크며, 수소결합의 농도도 가장 낮으므로 탄성계수는 PCP0260, PCP1270, PEG의 순으로 감소되는 이론과 잘 일치하고 있다. 다음은 가소제 함량에 따른 PEG, PCP0260, PCP1270,

PEG/PCP = 1/1로 혼용한 경우에 파괴신율의 변화를 살펴 보았다. 가소제의 함량이 증가하면 파괴신율은 증가하는 경향으로 그림 9에서 PCP0260, PEG, PCP0260/PEG = 1/1로 혼용한 세 경우는 일반적인 경향을 따랐으나 PCP1270을 사용한 경우 및 PCP1270/PEG = 1/1로 혼용한 경우는 가소제 함량 증가에 따라 파괴 신율이 증가하지 않고 PCP1270만을 사용한 바인더의 파괴신율은 오히려 감소함을 보였다. PCP1270의 경우는 가소제의 함량이 증가함에 따라 인장시 결정화도가 낮아지고, 가소제 함량의 비가 3.0에서는 인장함에 따라 결정화도가 증가되어 인장강도가 증가함에 따라 신율도 크게 증가되기 때문이다. 이러한 인장강도의 큰 증가는 그림 10에서 PI/Po비가 3.0인 경우 잘 나타나 있다. 따라서 이 경우 가소제 함량이 증가할수록 인장시 결정화 되지 않으므로 인장강도는 감소되고, 파괴신율도 감소되는 현상을 보여준다.

가소제 함량변화에 따른 인장강도를 살펴보았다. 가소제의 함량이 증가할수록 연한 바인더로 인장강도가 감소하는 경향을 나타내고 있는데 본 실험에서도 그러한 경향을 나타내고 있다. 특히 PCP1270을 적용한 바인더의 경우, PI/Po의 비율을 3.0으로 한 경우 인장강도가 아주 크게 나타났는데 이러한 이유는 인장함에 따라 결정화가 형성됨에 기인되는 것으로 추정된다.

3.2. 점도

경화전 추진제는 액상의 바인더 10~30%에 산화제 입자가 무게비로 70~90% 함유되어있는 고점도를 지닌 Paste 상태이다. 추진제를 혼합하고 로켓트 모터에 주조하는데는 공정상 점도가 낮은 것이 유리하므로 추진제 조성 연구 시 시간 및 온도 변화에 따른 점도의 관계를 잘 이해하고 있어야 한다. 충전제인 산화제가 없는 액상의 프리폴리머와 가소제의 점도는 충전제를 함유한 추진제의 점도와 직접적인 관계를 지니고 있으므로 이곳 실험에서는 가소제와 프리폴리머의 함량(PI/Po)비의 변화, PEG/PCP 함량 비의 변화에 따른 점도 변화를 고찰하였다. 가소제의 점도는 다음 표 1과 같다. 표에서 DEGDN은 온도 변화에 의한 점도 변화가 적은 반면 TMETN의 경우는 온도 변화의 차에 의하여 점도 변화가 상

Table 1. Viscosity of DEGDN, BTTN and TMETN as a plasticizer at 20°C and 50°C(단위 : CP)

Plasticizer	Temp. 20°C	Temp. 50°C
DEGDN	8	5
BTTN	59	15
TMETN	156	25

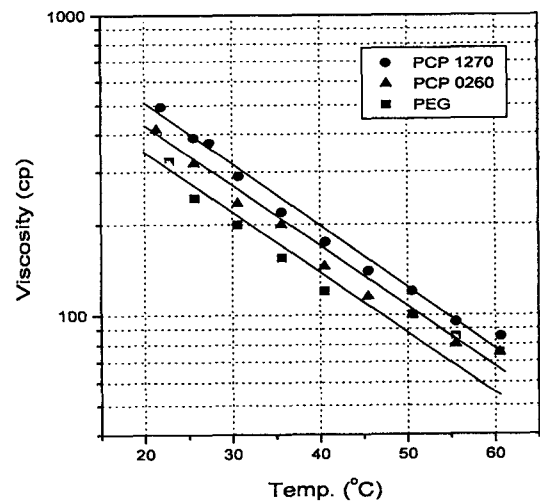


Fig. 11. The result of viscosity of PCP0260, 1270 and PEG with temp.(BTTN /TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0).

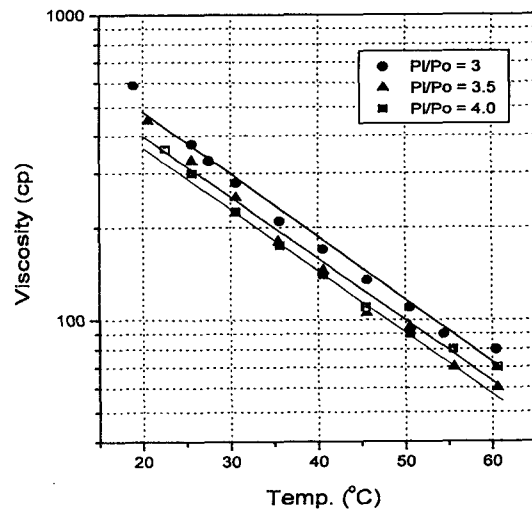


Fig. 12. The result of viscosity with temp. and plasticizer content PEG/ PCP0260 = 1, BTTN/TMETN = 3.5.

대적으로 큰 편이다. PEG과 PCP0260, PCP1270의 점도 관계를 보기 위해서는 이들의 형태가 결정 상태이므로 60°C 이상의 온도에서 만 가능하다. 따라서 이들의 점도를 측정하기 위해서 가소제를 프리폴리머에 가하여 결정이 아닌 용액 상태에서 온도 변화에 따른 점도를 측정하였다. 이때, PI/Po는 3.0으로, BTTN/TMETN의 비를 3.5로 하였으며 이들의 결과는 그림 11과 같다. 그 결과 PEG를 사용한 경우가 점도가 가장 낮았으며, PCP0260, PCP1270 순이었다. PCP0260, PCP1270에서는 분자량이 각각 3000, 4000으로 PCP1270이 점도가 높은 것이 당연하나 PEG의 경우 분자량이 4500으로 제일 높으면서도 점도는 가장 낮음을 보였다. 그 이유는 PCP 말단기의 OH기와 Carbonyl기와의 수소 결합으로 기인되는 것으로 추정된다.

또한 PEG/PCP0260의 비를 1.0으로 하고, BTTN/TMETN의 비를 3.5로 하고, 가소제의 함량을 3.0, 3.5, 4.0으로 변화시키면서 점도를 비교하였다. 그림 12와 같이 가소제의 함량이 증가할수록 당연히 점도가 감소하였다. PEG/PCP0260의 비를 1.0으로 하고 PI/Po의 비를 3.0으로 하고 BTTN/TMETN = 3.5, BTTN/DEGDN = 3.5로 하여 DEGDN과 TMETN을 사용하였을 경우 점도를 측정하였다. 그림 13과 같이 TMETN을 사용한 경우가 DEGDN을 사용한 점도보다 상당히 점도가

높음을 알 수 있었다. 따라서 추진제 제조시 점도가 낮은 프리폴리머 순으로는 PEG < PCP0260 < PCP1270이며 가소제 순으로는 DEGDN < BTTN < TMETN 순이다. 따라서 점도를 가장 낮추기 위해서는 PEG에 DEGDN의 함량을 증가시키면 되나, DEGDN의 경우 에너지와 밀도가 낮고, 휘발성이 큰 단점이 있으므로 조성 개발 시 해당 체계에 맞도록 원료를 선정하면 된다.

### 3.3. 유리전이온도(Tg)

유리전이 온도 이하에서는 추진제가 취성화 되므로 유리전이 온도 아래에서는 운반시, 운영상, 모타 작동 중 그레이인이 깨질 우려가 있으므로 유리전이 온도 이상에서만 운영이 가능하다. 따라서 추진제의 유리전이 온도가 낮을 수록 저온에서의 사용온도가 낮아진다. 우선 PEG 자체와 PCP0260 자체의 유리전이 온도를 측정하여 볼 필요가 있다. 그러나 이들은 결정성 고분자로서 DSC기기 분석으로는 유리전이 온도를 측정하기 어려우므로 이들을 우선 가소제에 녹여 용액을 제조한 후 용매인 가소제의 함량을 변화시켜 측정한 후 가소제의 함량을 0%로 외삽시켜 순수 PEG와 PCP의 유리전이 온도를 추정할 수 있다. 이런 방법으로 구한 PEG 과 PCP0260의 유리전이 온도는 각각 -40°C와 -65°C이었다.<sup>4,5</sup> PCP를 사용하여 제조한 바인더 혹은 추진제의 유리전이 온도는 PEG를 사용한 바인더 혹은 추진제의 유리전이 온도 보다 낮을 것으로 기대된다. 이와같이 PEG의 유리전이 온도가 높은 이유는 PEG의 경우 Backbone에 Flexible Chain인 -C-C-O-을 가지고 있어 C-O Bond의 Rotational Energy Barrier가 몰당 2.72 Kcal인 반면, PCP Ester 그룹의 Carbon과 인접 Carbon과의 Rotational Energy Barrier가 몰당 1.17 Kcal로 더 적기 때문인 것으로 해석된다.<sup>6</sup> 먼저 PEG, PCP0260의 함량을 변화하면서 PI/Po의 비를 3.0으로 고정시키고 또한 가소제 BTTN/TMETN, BTTN/DEGDN의 비를 3.5로 하여 바인더를 경화시켜 유리전이 온도를 측정하였다. 본 실험의 결과로 PEG, PCP0260 중 어떤 프리폴리머가 더 유리전이 온도가 낮은지, 가소제로는 TMETN과 DEGDN 중 어느 것이 유리전이 온도가 낮은지 알 수 있었다. 그 결과는 그림 14와

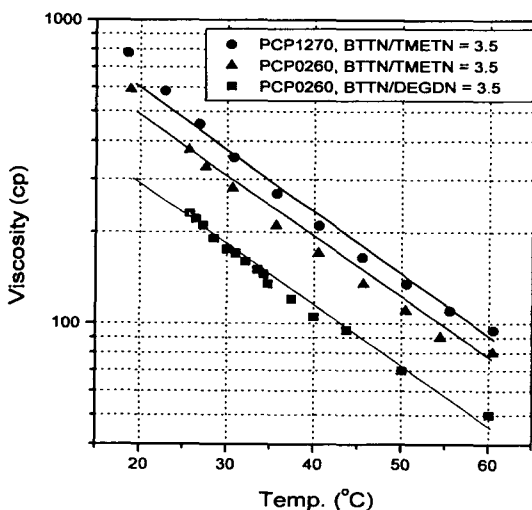


Fig. 13. The result of viscosity with temp. (PI/Po = 3.0. PEG/PCP = 1)

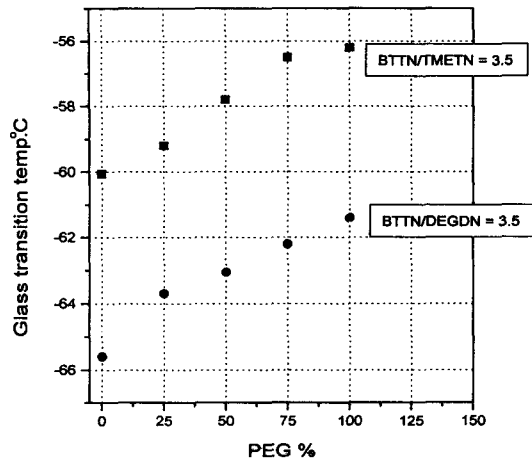


Fig. 14. Effect of PCP0260 in binder on the glass transition temp. PI/Po = 3.0.

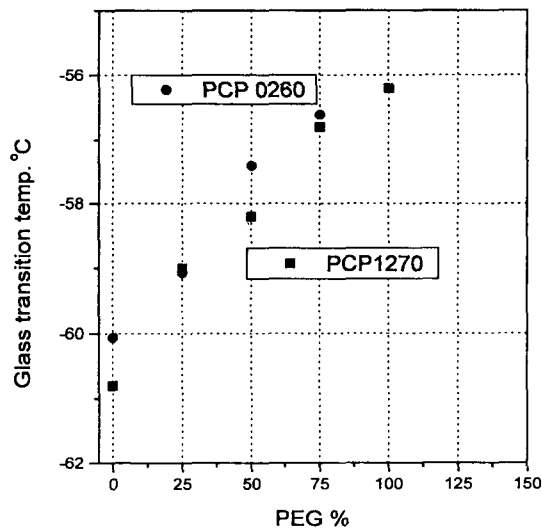


Fig. 15. Effect of PCP0260, PCP1270 in PEG binder on the glass transition temp. BTTN/TMETN = 3.5, PI/Po = 3.0

같이 앞서 예측 한 대로 PEG의 유리전이 온도가 높고 PCP0260의 유리전이 온도가 낮았으며, 가소제로는 BTTN/DEGDN을 사용한 것이 BTTN/TMETN을 사용한 것 보다 낮았다. 가소제 각각의 개별적인 유리전이 온도는 BTTN이  $-70^{\circ}\text{C}$ , DEGDN이  $-87^{\circ}\text{C}$ , TMETN이  $-59.4^{\circ}\text{C}$ 로 발표되어<sup>7</sup> 있어, DEGDN의 양을 증가 시키면 유리전이 온도는 많이 저하 되는 장점을 지니고 있다. 반대로

TMETN을 사용하면 유리전이 온도는 올라가지만 Energy면에서나, 추진제의 밀도(TMETN 밀도는 1.470, DEGDN 밀도는 1.377, BTTN 밀도는 1.515,  $20^{\circ}\text{C}$ 에서)면에서 유리하고 또한 휘발도는 DEGDN에 비하여 50배 낮으므로 위험도 및 추진제 노화 시 표면이 단단하여지는 경향이 감소된다.<sup>8</sup> PEG내에 PCP0260, PCP1270의 함량을 변화시키면서 PI/Po = 3.0, BTTN/TMETN = 3.5의 가소제로 바인더를 경화시켜 유리전이 온도를 측정하면, 그림 15에서와 같이 PCP0260과 PCP1270의 유리전이 온도는 큰 차이는 없지만 PCP1270의 경우가 유리전이 온도가 약 0.8도 낮은 결과를 보였다. 온도의 차이는 별로 없지만 그 이유로는 가교화 밀도가 PCP1270이 낮고, 수소결합의 농도도 약간 낮기 때문으로 해석된다.

다음은 가소제로 BTTN/TMETN = 3.5로 하고 PEG 또는 PCP0260을 사용하여 가소제 함량에 따라 바인더의 Tg를 측정하였을시, Tg는 그림 16과 같았다. BTTN/TMETN=3.5의 가소제 Tg는  $-67.5^{\circ}\text{C}$ 로 PEG 자체와 BTTN/TMETN의 가소제 유리전이 온도 차이와는 27.5도 차이로 큰 반면 PCP0260 자체와 BTTN/TMETN 간의 유리전이 온도 차이는 2.5도로 거의 동일하므로 PEG

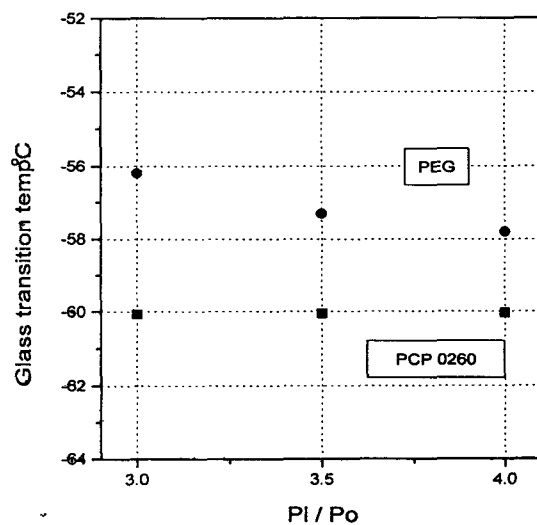


Fig. 16. Effect of plasticizer content on the glass transition temp. BTTN/TMETN = 3.5



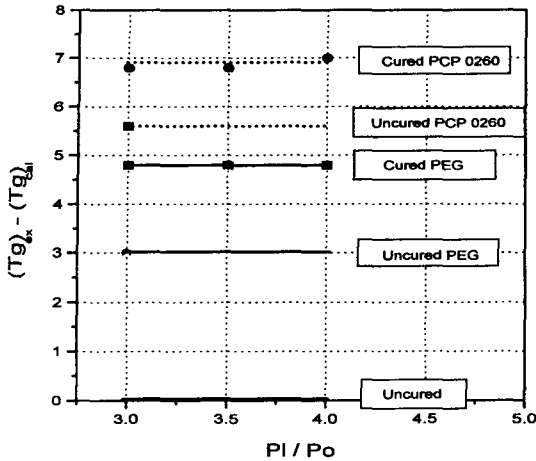


Fig. 17. Difference between Tg<sub>ex</sub> and Tg<sub>cal</sub> of PEG and PCP binders with PI/Po (BTTN/TMETN = 3.5)

의 경우에는 가스제의 함량을 증가시키면 시킬수록 유리전이 온도가 낮아지는 반면, PCP0260에서는 가스제와의 유리전이 온도 차이가 크지 않고 거의 동일하므로 가스제의 함량을 증가시키더라도 유리전이 온도는 낮아지지 않고 거의 변하지 않게 된다. 프리폴리머의 유리전이 온도는 PCP계가 PEG 보다 낮고, 가스제의 경우는 유리전이 온도가 DEGDN, BTTN, TMETN 순으로 DEGDN이 가장 낮으므로 PCP와 DEGDN을 사용할 경우가 유리전이 온도가 가장 낮다. 각 원료의 유리전이 온도와 무게 분율로 하여 혼합액의 유리전이 온도는 다음과 같이 Wood의 식<sup>9</sup>으로 표현할 수 있다.

$$T_g = T_{g1} M_1 + T_{g2} M_2$$

상기 식으로 구한 Tg<sub>cal</sub>과 실제로 측정된 Tg<sub>ex</sub>와의 관계를 살펴보면 다음 그림 17과 같다. Tg<sub>ex</sub> - Tg<sub>cal</sub> = 0이면, 위의 식과 일치하는 것이다. BTTN/TMETN=3.5에서는 경화된 PEG 바인더의 유리전이 온도(Tg<sub>ex</sub>)가 Tg<sub>cal</sub>보다도 약 4.7도가 높고, 경화된 PCP 바인더 경우에는 약 6.8도가 높다. 이와같이 Tg<sub>ex</sub>가 Tg<sub>cal</sub>보다도 높은 Positive Deviation을 갖는 이유는 폴리머와 가스제간의 부피 팽창의 계수가 다르므로 인하여<sup>12</sup>, 또는 혼합 성분들 끼리의 강한 분자간 인력에 의하여<sup>11</sup> 기인된다

고 설명되어 있다. 가스제 함량이 70~90% 범위에서 유리전이 온도의 예측치는 PEG의 경우,

$$T_{g \text{ uncured binder}} = T_{g1}M_1 + T_{g2}M_2 + 3.0$$

$$T_{g \text{ cured binder}} = T_{g1}M_1 + T_{g2}M_2 + 4.7$$

PCP의 경우,

$$T_{g \text{ uncured binder}} = T_{g1}M_1 + T_{g2}M_2 + 5.6$$

$$T_{g \text{ cured binder}} = T_{g1}M_1 + T_{g2}M_2 + 6.8$$

PCP0260만을 사용하고 PI/Po=3.0, BTTN/TMETN = 3.5로 하여 경화된 바인더와 경화되지 않고 혼합된 액의 유리전이 온도를 비교하였을 때, 각각 -60.06℃, -61.29℃로 경화된 상태에서 약 1.2도 유리전이온도가 증가되었으며, PEG만을 사용하고 PI/Po = 3.0, BTTN/TMETN = 3.5로 하여 경화된 바인더와 경화되지 않고 혼합된 액의 유리전이 온도를 비교하였을 때, 각각 -56.27℃, -58.04℃로 경화된 바인더의 유리전이 온도가 약 1.7도 높았다. 따라서 경화된 바인더와 경화되지 않고 혼합된 바인더의 경우 유리전이 온도 차이는 약 1.5도로 경화된 바인더의 유리전이 온도가 높았다. 이는 가교화가 되므로 인하여 주 사슬의 움직임이 구속되므로 인하여 유리전이 온도가 증가한다는 이론과도 잘 일치하고 있다. 또한 추진제(PEG/BTTN/DEGDN)에서의 유리전이 온도는 -58.9℃이고 동일한계의 경화된 바인더의 유리전이 온도는 -61.3℃로 추진제의 유리전이 온도가 약 2.5도 높다. 따라서 추진제의 유리전이 온도를 예측하려면 경화된 바인더의 유리전이 온도에 2.5도를 더하여 주면 된다 바인더보다도 추진제에서가 더 높은 유리전이 온도를 나타내는 이유는 산화제인 충전제와 결합제 들로 인하여 주 사슬이 구속받기 때문이다. PEG, PCP0260 프리폴리머에 BTTN/DEGDN=3.5, PI/Po=3.0의 경화된 바인더를 저온인 0℃, -20℃에 보관 후 DSC로 측정된 결과, 0℃에서는 2주간 보관하여도 결정 Peak가 나타나지 않았으나, -20℃에서 2주 보관된 것들은 결정 Peak들이 나타났다. 그러나 PEG/BTTN/DEGDN계 추진제(Batch 번호; 50-971001-502)에서는 -20℃에서 2일, 3주 보관시켜도 결정 Peak를 볼 수 없었다.

#### 4. 결 론

PEG, PCP0260, PCP1270들을 단독 사용한 프리폴리머와 PEG에 PCP를 혼합 사용한 프리폴리머에 BTTN/TMETN, BTTN/DEGDN계의 가소제를 사용하여 경화시킨 바인더의 기계적 특성, 점도, 유리전이 온도 등을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PCP를 사용한 바인더가 PEG를 사용한 바인더보다도 우수한 기계적 특성을 나타냈으며 그 원인은 수소결합의 농도가 증가함에 있다.
2. PEG 바인더의 기계적 특성을 개선시키기 위해서는 PCP를 혼합 사용하는 것이 바람직하나 PCP0260 보다는 PCP1270를 적용하는 것이 더 유리하다.
3. 점도면에서는 PCP보다 PEG를 사용하는 것이 점도가 낮아 공정에 유리하며, BTTN/DEGDN계와 BTTN/TMETN계와의 비교에서는 BTTN/DEGDN계의 점도가 낮아 공정에 유리하다.
4. 유리전이 온도 면에서는 PEG보다 PCP를 사용하는 것이 유리전이 온도가 낮으며 BTTN/DEGDN, BTTN/TMETN계에서는 BTTN/DEGDN 계가 동일 함량 비에서 유리전이 온도가 낮다.

상기 결론을 종합하여 볼 때 PCP를 사용하는 경우는 기계적 특성, 저온 특성이 개선되는 반면 점도가 높아 공정에는 불리한 면을 보인다. 이밖에 PCP는 PEG에 비하여 비추력이 낮으며, Ester 그룹이 수분의 영향으로 가수 분해되어 내 노화성이 떨어질 것으로 생각된다. 따라서 추진제 개발시 PEG에 PCP를 혼합 사용하는 경우 추진제의 기계적 특성, 저온 특성이 문제된다면 다른 특성의 불리함을 감수하더라도 PCP의 양을 증가시키고, 공정성, 노화성,

비추력에 중점을 둔다면 PCP의 함량을 감소시키되, 체계 요구조건에 부합시켜 최적화시킬 필요가 있다.

#### 참 고 문 헌

1. Adolf E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", p.2~18, CPIA, 1987.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", p.300, Applied Science Publisher, 1982.
3. Elias, "Macromolecules" Vol.2, p.1150, Plenum Press, 1984.
4. 홍명표, 이병규, 최영보 "PEG 바인더 특성 연구" PROD-421-88165, 1988.
5. 백국현, 홍명표, 노만균 "PCP/BTTN/DEGDN 바인더특성연구" MSDC-421-960084, 1996.
6. Sue Kim, Material of Seminar, 1987.
7. 백국현, 홍명표, 노만균 "PCP/BTTN/DEGDN 바인더 특성연구" MSDC-421-960084, 1996.
8. Adolf E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", p.2~25, CPIA, 1987.
9. John J. Aklonis "Introduction to Polymer Viscoelasticity", p.69, John Wiley & Sons, 1983.
10. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers" p.123, Interscience Publisher, 1962.
11. Olagoke Olabisi, "Polymer-Polymer Miscibility" p.281, Academic Press, 1979.