

Glycidyl Azide Polymer를 포함하는 에너지화 열가소성 폴리우레탄의 합성 및 성질

Synthesis and Properties of Energetic Thermoplastic Polyurethane included Glycidyl Azide Polymer

김형석 ^{*,***}	유종성 [*]	권정옥 [*]	노시태 [*]
Hyoung-Sug Kim	Jong-Sung You	Jung-Ok Kweon	Si-Tae Noh
권순길 ^{**}	이정환 ^{**}	유재철 ^{***}	최근배 ^{***}
Soon-Kil Kwon	Jung-Hwan Lee	Jae-Chul Yu	Keun-Bae Choi

Abstract

Thermoplastic polyurethane elastomer(PU-TPE) and energetic thermoplastic polyurethane Elastomer(E-PU-TPE) were prepared from Hexamethylene diisocyanate(HDI), 1,4-BD/AA ester polyol and glycidyl azide polymer(GAP-2400) as an energetic material by the addition polymerization. The PU-TPE and E-PU-TPE were characterized by FT-IR and GPC. Viscometer, DSC and UTM were used to investigate the viscose behavior with a various solvent, thermal properties and mechanical properties of PU-TPE and E-PU-TPE, which are of potential interest for the development of high performance binder of energetic solid propellants.

It was found that M_w of PU-TPE and E-PU-TPEs are over 100,000 and decreased with increase of GAP-2400 contents. T_m and ΔH as thermal properties decreased and also tensile strength and elongation at break as mechanical properties decreased with increase of GAP-2400 contents.

Keywords : Glycidyl Azide Polymer(GAP), Energetic Thermoplastic Polyurethane Elastomer(ETPE), Polyurethane, Addition Polymerization

1. 서론

고성능 추진제 개발에서 요구되는 것은 무엇보다도 새로운 에너지화 물질을 사용하는 것과, 환경 친화적인 산화제를 사용하는 것이다. 이러한 목적에 부합하는 새로운 chlorine-free 산화제 등이 합성 연구되어져 왔다^[1]. 그러나 이러한 물질들을 추진제로 사용하는데 있어 사용하기 전에 적합성, 혼화성 그리고 충격에 대한 감도 등 다양한 측면에서 검토해 보아야 한다. 에

† 2009년 5월 20일 접수~2009년 8월 31일 게재승인
 * 한양대학교 화학공학과(Hanyang University)
 ** 국방과학연구소(ADD)
 *** (주)헵스켄 기술연구소(R&D Center, Hepce Chem)
 책임저자 : 김형석(khs@hepce.com)

너지화 및 청정 추진제의 배합에 사용되어질 수 있는 고분자는 바인더 역할은 물론 에너지를 추가적으로 부여할 것으로도 기대된다. 이러한 미래의 고체 추진제에서 연소 연기를 최소화하고, 오염을 감소시키고, 감도가 낮은 에너지화 바인더로서 기대되는 것 중의 하나가 glycidyl azide polymer(GAP)이다^[2,3]. GAP에 대한 합성^[4], 구조^[5], 열적거동^[6], 물리적, 화학적 그리고 폭발 성질^[7] 등의 연구는 많이 시행되어져 왔다.

고체 추진제를 위해 에너지화 바인더 개발에서 GAP은 경화제를 사용하여 고분자인 폴리우레탄으로 변화시키기도 한다^[8]. 여기서의 경화제는 추진제의 성능에 적합한 최소한의 strain, stress 그리고 기계적 성질에 적합한 경도에 부합하도록 선택하는 것이 1차적으로 중요하다^[9]. 실질적으로 우레탄 바인더의 제조는 단순하지만은 않다. 이는 미량의 불순물로 존재하는 습기와 경화제와의 부반응이 우레탄을 형성하는데 문제를 야기 시키기 때문이며, 이러한 것들은 elastomer matrix의 결점으로 작용할 수도 있기 때문이다. GAP을 경화시키는 연구는 수없이 지속적으로 연구되어져 왔다^[10]. 그리고 일반적 경화제로 알려진 polyisocyanate는 GAP과의 반응으로 우레탄을 형성할 수 있으나 여기에는 반응속도를 일반적 수준으로 올리기 위해서는 촉매가 필요하다. 더욱이 추진제로의 응용을 위해서는 바인더와 모든 구성물의 완벽한 특성 분석은 물론 바인더 물질의 열적 탄도성 그리고 기계적 물성에 구성물이 미치는 영향에 대해서도 충분히 이해할 필요가 있다^[11]. 이러한 필요성 때문에 GAP과 GAP을 기초로 한 혼합물의 열적 성질에 대해 연구한 결과들이 보고되어져 있다^[12-14]. 그리고 이러한 연구들은 여러 에너지화 물질에 대한 GAP의 적합성 연구를 실시하였으며 이는 DSC와 TGA를 이용해 분해온도에 있어 변화하는 항목에 대해 일반적 연구를 실시하였을 뿐만 아니라 저온에서의 바인더 특성에 대해 연구하였다^[11].

그러나 이러한 연구들은 고체 추진제의 응용에 있어 작업성을 고려한 에너지화 우레탄의 T_m 조절에 대한 연구는 보고되지 않고 있다. 한편 가공 부분에서는 압출을 통한 가공성, 작업성 향상을 위해서는 바인더의 흐름성이 60~90°C 범위에 형성되면서 상온에서는 추진제로서 갖추어야 할 일반적 물성을 만족해야 한다. 이는 추진제의 구성물질과 GAP의 분해온도를 고려하여 압출 공정에서의 압력에 의한 분해를 최대한 방지하여 작업의 안전성을 확보하기 위해서이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 요구에 적합한 에너

지화 우레탄 바인더를 개발하는데 있어 기초 실험의 한 부분으로 GAP이 도입되지 않으면서, T_m 이 60~90°C인 우레탄 바인더를 합성하고 여기에 GAP을 도입하고 이 GAP의 함량 변화가 우레탄 바인더의 분자량, 열적성질 그리고 기계적 성질에 미치는 영향을 검토해 보고자 한다.

2. 실험

가. 시약

폴리올로 사용한 에스테르 폴리올은 1,4-butandiol/adipic acid를 이용하여 합성한 ester polyol(1,4-BD/AA ester, $M_w=2,000$, 송원산업)을 감압 하에서 수분을 제거하여 사용하였으며, diisocyanate인 hexa-methylene diisocyanate(HDI, Bayer)는 고감압(10^{-3} mmHg)상태에서 증류하여 사용 하였다. 에너지를 부여하는 에너지함유 폴리올은 glycidyle azide polymer(GAP-2400 $M_w=2400$, HEPCE CHEM Co., Ltd.)를 정제 없이 사용하였다. 그 외에 실험을 위해 사용한 용제 즉 ethyl acetate(EA), methyl ethyl ketone(MEK), *N,N*-demethylformamide(DMF) 그리고 methylene chloride(MC)는 시약급을 정제 없이 사용하였으며, 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBT DL)를 사용하였다.

나. PU-TPE와 E-PU-TPE의 합성

둥근 플라스크 1L 3구 반응기에 교반기, 온도계 그리고 질소를 흘려보낼 수 있도록 장치한 반응조에 에스테르폴리올 또는 에스테르폴리올과 GAP-2400, HDI 그리고 촉매를 넣고 2,500rpm의 교반속도로 교반하여 반응시켰다. 이때 열원은 미리 80°C에 맞춰놓은 oil bath를 사용하였다. 반응시간은 시약투입을 완료한 순간부터 30초 동안 빠른 시간 내에 실시하였으며, 30초에 이르면 반응물을 이형지가 있는 판에 붓고, 이를 3mm 두께로 넓게 펼친 후 90°C 오븐에 12시간 방치하여 PU-TPE와 E-PU-TPE들을 합성하였다. 이때 사용한 formulation은 Table 1에 나타내었으며, 합성 process는 Scheme 1, 2에 나타내었다.

다. 분석

합성한 PU-TPE와 E-PU-TPE들의 분자량(수평균분자량, 무게평균 분자량) 측정은 Gel Permeation Chromatography(GPC, Model Jasco GPC 9000 series)를

열적 성질은 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Model TA Instrument DSC-2010)를 사용, 측정온도 범위는 25~150℃이며 가열속도는 질소 충전 상태에서 10℃/min로 가열하여 측정하였다. 또한 기계적 강도는 UTM(Universal Test Machine, Model Hounsfield HTE-5000)을 사용, 상온에서 cross head speed를 50mm/min 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. PU-TPE과 E-PU-TPE의 합성 및 분석

PU-TPE 합성은 모델 반응으로 이소시아네이트는 HDI를 사용하였으며, 폴리올로는 1,4-BD/AA type의 결정성이 좋은 에스테르 폴리올을 사용하였다. 이는

가공온도는 낮추고 상온에서는 고체추진제의 바인더로서 요구되는 일반적 물성을 부여하는 목적으로 결정성을 높이기 위해서이다. 그리고 E-PU-TPE 합성에서는 모델반응을 바탕으로 양 말단에 -OH기를 가지고 있어 우레탄 반응에 직접 참여할 수 있는 물질로 잘 알려진 GAP-2400을 사용하였다.

이러한 합성결과는 Fig. 1의 FT-IR 결과에서 보는 바와 같이 반응물에서 나타나는 -OH(3200~3300cm⁻¹)에서 크고 broad한 peak기와 -NCO(2200cm⁻¹)기의 peak가 나타나지 않고 3342cm⁻¹에서 우레탄의 -NH- peak와 1731cm⁻¹에서 우레탄의 C=O peak가 나타남으로서 확인하였다. 특히 전체 FT-IR spectra(Fig. 1(a))에서 원으로 표시된 부분인 2102cm⁻¹에서 GAP-2400의 특성 피크인 -N₃ peak를 확인하였으며, 이들의 함량이 증가함으로써 peak의 강도가 크게 나타남을 확인하였다(Fig. 1(b)).

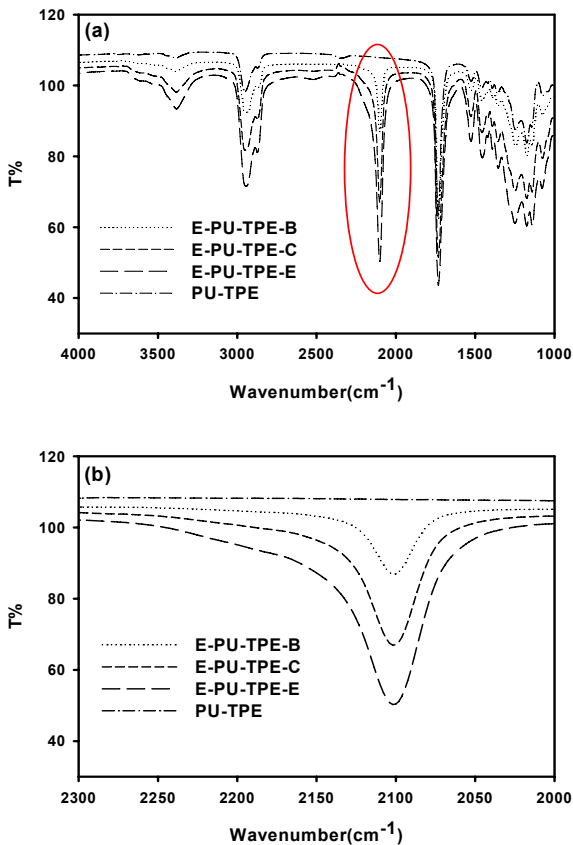


Fig. 1. FT-IR spectra of PU-TPE and E-PU-TPEs ; (a) Full spectra, (b) Magnification spectra of circle on (a)spectra

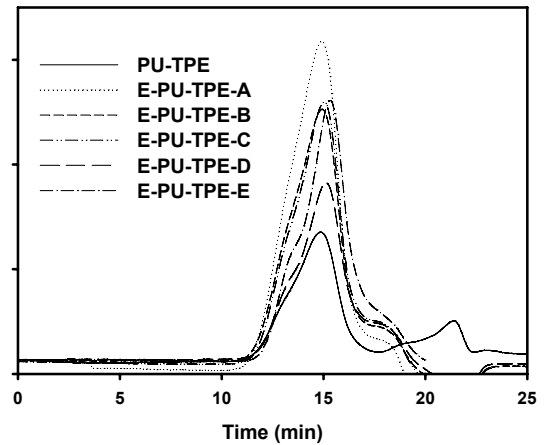


Fig. 2. GPC spectra of PU-TPE and E-PU-TPEs

Table 2. GPC results of PU-TPE and E-PU-TPEs

Exp. No.	M _w	M _n	PDI (M _w /M _n)
PU-TPE	270,300	64,500	4.19
E-PU-TPE-A	223,600	21,600	10.35
E-PU-TPE-B	201,200	13,500	14.87
E-PU-TPE-C	187,200	11,300	16.57
E-PU-TPE-D	162,000	8,600	18.93
E-PU-TPE-E	130,200	6,100	21.46

또한 GPC분석 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 여기서 보면, 에너지화 물질인 GAP-2400의 함량이 증가할수록 PDI(Poly Dispersity Index = M_w/M_n)값이 증가함을 알 수 있었다. 이는 GAP-2400의 구조를 볼 때 한쪽 -OH기가 2차 알코올로서 반응성이 상대적으로 낮아 그 함량이 증가함에 따라 E-PU-TPE의 분자량이 작아지고, 그 분자량 분포가 상대적으로 넓게 분포되어지는 것으로 판단되어졌다. 즉 중합도가 낮아진다고 판단되어졌다.

나. 용매에 따른 점도 특성

PU-TPE와 E-PU-TPE의 용매에 따른 점도 거동을 확인하기 위하여 일정한 용매에서 고형분을 증가시켜 측정하였다. 특히 에너지화 열가소성 우레탄의 경우는 GAP-2400이 24.5%가 함유된 것만을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

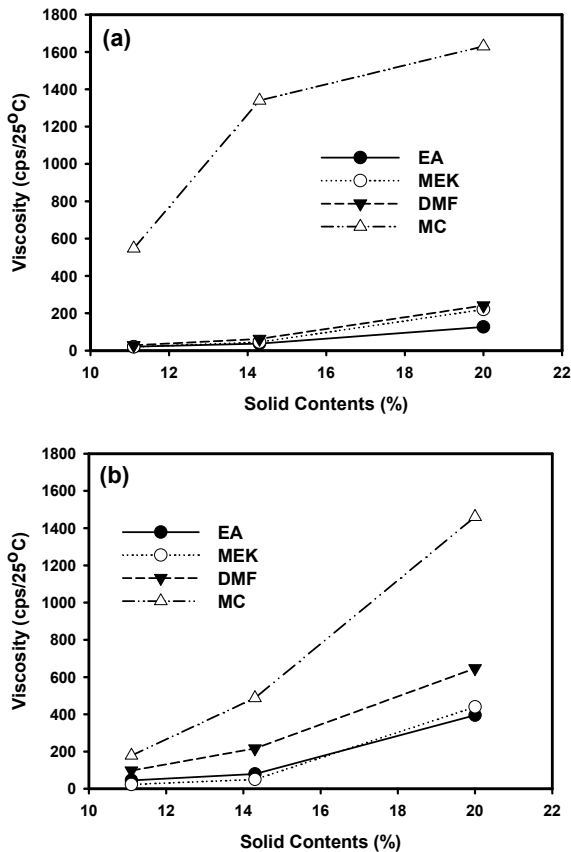


Fig. 3. Viscosity curves of PU-TPE(a) and E-PU-TPE-C(GAP-2400 24.5%)(b) in various solvents

Fig. 3에서 보면, 일반적 결과와 같이 고형분이 증가할수록 점도가 증가하는 결과를 얻었으나 GAP-2400이 포함되지 않은 열가소성 우레탄이 GAP-2400이 포함된 에너지화 열가소성 우레탄에 비해 점도가 높음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 GAP-2400이 도입됨으로써 용매에 대한 용해도가 높아졌기 때문이며, 또 다른 추정엔 GAP-2400의 도입으로 우레탄의 분자량이 앞선 GPC분석 결과에서와 같이 상대적으로 작아졌기 때문으로 판단되어졌다.

다. 열적 성질

본 연구에서는 에너지화 열가소성 우레탄의 가공성을 높이면서 가공 안전성을 확보하는데 그 목적이 있어 측정 온도범위를 25~150°C로 제한하였으며, 특히 T_m 에 대한 관찰을 위주로 실시하였다. 그리고 그 결과를 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3. DSC result of PU-TPE and E-PU-TPEs

Exp. No.	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PU-TPE	61	58.26
E-PU-TPE-A	56	57.41
E-PU-TPE-B	51	47.93
E-PU-TPE-C	52	42.18
E-PU-TPE-D	50	31.67
E-PU-TPE-E	49	28.46

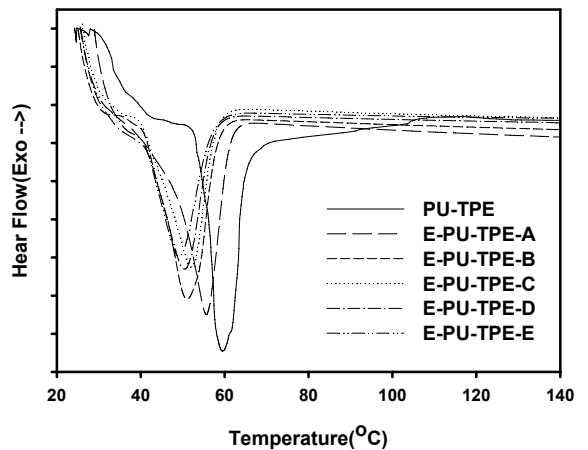


Fig. 4. DSC thermograms of PU-TPE and E-PU-TPEs

Table 3에서 보면, GAP-2400의 함량이 증가할수록 T_m 이 61℃에서 49℃로 낮아지고 $\Delta H(J/g)$ 는 58.26에서 28.46으로 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 GAP-2400의 함량이 증가할수록 결정화도가 낮아졌기 때문으로 판단되어졌다.

라. 경화필름의 기계적 성질

경화 필름의 기계적 성질을 확인하기 위하여 GAP-2400이 포함되지 않은 열가소성 우레탄과 GAP-2400의 함량을 변화시켜 얻은 에너지화 열가소성 우레탄의 인장강도와 파단시 신장율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

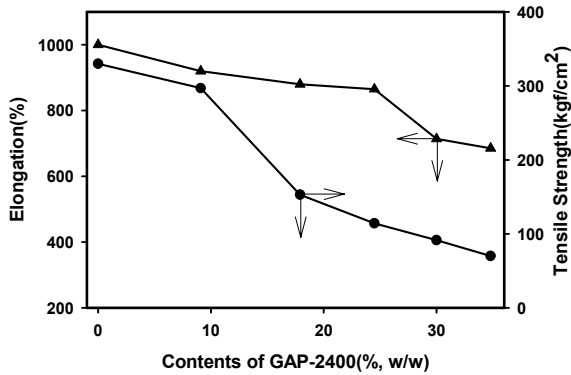


Fig. 5. Mechanical properties of PU-TPE and E-PU-TPEs according to GAP-2400 contents

Fig. 5에서 보면 에너지화를 부여하는 GAP-2400의 함량이 증가할수록 인장강도와 신장율이 함께 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과의 원인은 GAP-2400의 함량 증가로 인해 분자량이 감소하였을 뿐만 아니라 고분자량 분포도(PDI 값, Table 2)가 증가하여 나타난 결과라고 예측되어졌다. 이는 GAP-2400의 반응성이 상대적으로 낮기 때문이며, 이러한 낮은 반응성은 고분자 모폴로지에서도 우레탄 결합 부분으로 구성되는 hard segment와 폴리를 부분으로 구성되는 soft segment간의 phase separation 정도를 낮추는 원인으로 작용했을 것으로 추정해 볼 수 있었다.

4. 결론

고성능 추진제 바인더(binder)로 새롭게 대두되는

Energetic Thermoplastic Polyurethane Elastomer(E-PU-TPE)를 합성하기 위하여 모델반응으로 T_m 이 60℃인 Thermoplastic Polyurethane Elastomer(PU-TPE)를 합성하였으며, energy 부여 물질로 양 말단에 우레탄 반응에 참여할 수 있는 -OH기를 갖는 glycidyle azide polymer (GAP-2400)를 사용하여 T_m 이 50℃ 부근에서 형성되는 E-PU-TPE들을 합성하였다. 이는 FT-IR과 GPC 분석을 통하여 확인 하였다. 그 결과, 분자량은 대부분 100,000 이상으로 확인되었으며, E-PU-TPE의 경우 GAP-2400의 함량이 증가할수록 분자량은 감소하고 고분자량분포도(PDI 값)는 넓어짐을 확인하였으며, 이는 에너지화 물질인 GAP-2400의 한쪽 말단이 2차 알코올로 되어 있어 상대적으로 반응성이 낮기 때문으로 판단하였다.

또한 GAP-2400의 함량이 증가할수록 용매에 따른 점도거동에서는 전체적으로 점도가 낮아졌으며, 열적 성질에서는 T_m 과 $\Delta H(J/g)$ 값이 낮아지는 결과를 얻었다. 그리고 기계적 성질에서도 인장강도와 신장율이 동시에 낮아지는 결과를 얻었다. 이는 GAP-2400의 반응성이 낮기 때문이며, 이로 인하여 합성한 우레탄의 분자량이 작아졌을 뿐만 아니라 분자량 분포가 넓어졌기 때문으로 판단되어졌다.

본 연구를 통하여 GAP-2400의 함량이 24.5%가 도입된 E-PU-TPE의 경우, T_m 이 52℃로 목표치보다 다소 낮지만 기계적 성질을 고려해 볼 때 열가소성 고체 추진제의 바인더로 사용 가능성이 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소 기초연구 과제(계약번호 UD070038AD)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Reference

- [1] Simpson, R. L., "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer(GAP) and GAP-based Binders for Composite Propellants", *Propel. Explos. Pyrotech.*, Vol. 22, p. 249, 1996.
- [2] Frankel, M. B., Grant, L. R., Flanagan, J. E., "Historical Development of Glycidyl Azide Polymer",

- J. Propuls. Power, Vol. 8, p. 560, 1992.
- [3] Kubota, N., Yano, Y., Miyata, K., "Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets(II)", Propel. Explos. Pyrotech., Vol. 16, p. 287, 1991.
- [4] Wahner, R. I., etc., "Glycidyl Azide Polymer and Method of Preparation", U. S. Patent, 4937361, 1990.
- [5] Kubota, N., "Combustion of Energetic Azide Polymers", J. Propuls Power, Vol. 11, p. 677, 1995.
- [6] Chen, J. K., Brill, T. B., "Thermal Decomposition of Energetic Materials Kinetics and Near-surface Products of Azide Polymers AMMO, BAMO, and GAP in Simulated Combustion", Combust. Flame, Vol. 87, p. 157, 1991.
- [7] Agrawal, J. P., etc, "High-speed Photographic Study of the Impact Response of Ammonium Dinitramide and Glycidyl Azide Polymer", J. Propuls. Power, Vol. 13, p. 463, 1997.
- [8] Sutton, G. P., Rocket Propulsion Elements, 6'th ed., Wiley, New York, 1992.
- [9] Kuo, K. K., summerfield, M., Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, American Institute of Astronautics and Aeronautics, New York, Vol. 90, 1984.
- [10] Desilets, S., etc, "¹³C-NMR Spectroscopy Study of Polyurethane Obtained from Azide Hydroxyl-terminated Polymer Cured with Isophorone Diisocyanate(IPDI)", J. Appl. Polym. Sci. A, Vol. 35, p. 2991, 1997.
- [11] Selim, K., etc, "Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer(GAP) and GAP-based Binders for Composite Propellants", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 77, p. 538, 2000.
- [12] Shen, S. M., etc, "Thermal Characteristics of GAP, GAP/BDNPA/BDNPF and PEG/BDNPA/BDNPF and the Energetic Composites Thereof", Thermochemica Acta, Vol. 180, p. 251, 1991.
- [13] Oyumi, Y., "Thermal Decomposition of Azide Polymer", Propel. Explos. Pyrotech., Vol. 17, p. 226, 1992.
- [14] Jones, D. E. G., etc, "Thermal Analysis of GAPTRIOI, an Energetic Azide Polymer", Thermochemica Acta, Vol. 242, p. 187, 1994. ; Shen, S. M., etc, "Thermal Decomposition of Cured GAP-AP Propellants Containing Catocene", Thermochemica Acta, Vol. 216, p. 255, 1993.