**Appl. Chem. Eng.,** Vol. 30, No. 6, December 2019, 673-680
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1072

Article

# GAP 및 GAP-co-BO Copolymer계 에너지 함유 열가소성 폴리우레탄의 합성 및 특성

**설양호 · 권정옥 · 김용진 · 진용현 · 노시태*,†**

(주)제이캠, *한양대학교 재료화학공학과
(2019년 9월 10일 접수, 2019년 10월 1일 심사, 2019년 10월 9일 채택)

# Synthesis and Characterization of GAP or GAP-co-BO Copolymer-based Energetic Thermoplastic Polyurethane

**Yang-Ho Seol, Jeong-Ohk Kweon, Yong-Jin Kim, Yong-Hyun Jin, and Si-Tae Noh*,†**

*J.Chem Inc., 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 15588, South Korea*
**Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 15588, South Korea*
*(Received September 10, 2019; Revised October 1, 2019; Accepted October 9, 2019)*

초 록

GAP 및 GAP-co-BO계 에너지 함유 열가소성 탄성체(ETPE)의 하드세그먼트 함량을 30~45% 범위에서 변화시켜 합성하여 열적 특성 및 기계적 특성을 비교 연구하여 고찰하였다. FTIR 분석 결과로부터 GAP-co-BO계 ETPE와 GAP계 ETPE는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 수소결합을 형성하는 능력이 증가하였으며 GAP-co-BO계 ETPE의 수소결합 능력이 GAP계 ETPE보다 크게 나타났다. DSC와 DMA 분석 결과로부터 GAP계 ETPE의 유리전이온도($T_g$)는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 증가하였으나, GAP-co-BO계 ETPE의 유리전이온도($T_g$)는 하드세그먼트가 증가하여도 유사한 값을 유지하였다. 상온 storage modulus는 GAP-co-BO계 ETPE의 값이 GAP계 ETPE 값보다 더 크게 나타났다. 이러한 거동은 GAP-co-BO계 ETPE 내의 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 강한 상분리 거동의 결과로 볼 수 있다. 그 결과 GAP-co-BO계 ETPE는 GAP계 ETPE보다 더 큰 파단강도와 더 낮은 파단신율 값을 나타냈다.

**Abstract**

GAP or GAP-co-BO based energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) were synthesized by changing the hard segment content percent in the range of 30~45% by 5% difference. Thermal and mechanical properties of GAP-co-BO based ETPEs were compared to those of GAP based ETPEs. FT-IR results showed that the capability of forming hydrogen bond increases with increasing the hard segment content in GAP/GAP-co-BO based ETPE, and also the GAP-co-BO based ETPEs are stronger than GAP based ETPEs in the hydrogen bond formation. DSC and DMA results showed that the glass transition temperature ($T_g$) of GAP based ETPEs increased with the increment of the hard segment content, while the $T_g$ of GAP-co-BO based ETPEs was maintained even the hard segment content increased. The storage modulus at room temperature of the GAP-co-BO based ETPEs was higher than that of the GAP based ETPEs. This was due to the strong phase separation behavior of the hard and soft segment of GAP-co-BO based ETPEs, which further resulted in the stronger breaking strength and lower tensile elongation at break point for GAP-co-BO based ETPE than the GAP based one.

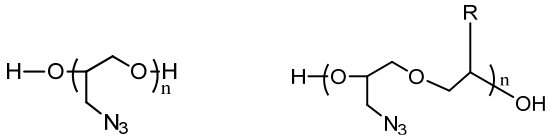
***Keywords**: Glycidyl azide polymer, Energetic thermoplastic elastomer, Polyurethane*

## 1. 서 론

최근, glycidyl azide polymer (GAP)는 추진제 및 고분자 결합제계 화약류(polymer-bonded explosive, PBX)에 응용되는 앞선 기술의 결합제 종류로써 사용되기 시작한 물질이다. GAP과 같이 고분자 주쇄에 일반적으로 nitro, nitrate, azido기와 같은 에너지기를 함유하고 있는 고분자를 에너지 함유 고분자라고 한다[1]. 그들의 연소생성물은 막대한 양의 질소 가스를 포함한다. 그들은 연소하는 동안 높은 에너지를 분출함으로써 그들을 포함하는 계의 성능을 증가시킨다. 이에 더하여 GAP은 비교적 간단하고 낮은 비용의 합성 공정을 갖는데, 이것은 미래에 에너지를 함유하는 물질 분야에서 밝은 응용 전망을 할

† Corresponding Author: Hanyang University,
Department of Materials Science and Chemical Engineering, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 15588, South Korea
Tel: +82-10-5230-7248 e-mail: stnoh@hanyang.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.




(a) GAP-diol (b) GAP-copolymer

**Figure 1. Molecular structure of (a) GAP-diol and (b) GAP-copolymer.**

수 있게 한다[2-7]. 가공성 및 기계적 물성의 요구조건을 충족시키기 위하여 에너지 함유 고분자를 구성성분으로 하는 에너지 함유 열가소성 탄성체(ETPE)로 제조 및 응용된다.

Kraton, estane, viton 또는 styrene-butadiene-styrene (SBS) copolymer 등과 같은 많은 열가소성 탄성체가 추진체와 화약류의 조성체로 보고되었다[8]. 이들은 혼합 시 어려움을 일으키는 높은 용융점도를 가지며, 일부는 부적절한 가공성을 나타내는 용매공정을 필요로 하기도 한다. 이들 고분자는 본질적으로 비에너지 물질이며, 조성체의 에너지를 감소시켜 전체적인 성능을 감소시킨다. 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 전 세계의 과학자들은 에너지 함유 열가소성 탄성체(ETPE)를 개발했다[9-12].

폴리올과 폴리이소시아네이트, 쇄연장제 등을 주성분으로 하는 폴리우레탄은 styrene-butadiene-styrene triblock copolymers 및 poly(ether-ester) multiblock copolymers 등과 함께 주요 열가소성 탄성체 중에 한 종류이다[13,14]. 선형 폴리우레탄은 종종 multiblock copolymers 또는 segmented block copolymers라고 한다. 블록은 소프트세그먼트와 하드세그먼트로 구성되어 있다. 소프트세그먼트는 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, $T_g$)로 인하여 탄성 특성을 조절하는 긴 사슬의 다이올로 구성되며, 반면에 하드세그먼트는 쇄연장제로 사용되는 짧은 사슬의 다이올과 디이소시아네이트로 구성된다. 폴리우레탄에서 두 블록은 열역학적으로 서로 비혼화성이며 따라서 미세상 분리현상을 일으킨다. 미세구조는 약 5~50 nm 길이 범위에서 불균일하다. 소프트세그먼트가 풍부한 미세상은 상온보다 충분히 낮은 유리전이온도를 가지며, 따라서 상대적으로 상온에서 유동적이다. 반면에 하드세그먼트가 풍부한 미세상은 상대적으로 높은 유리전이온도를 가지며 결정성 특성을 갖기도 한다. 우레탄결합 사이의 넓은 영역에 걸친 수소결합은 미세상 분리를 증대시키는데 기여한다. 그러므로 이들 하드도메인은 하드도메인보다 상대적으로 많은 부피분율을 갖는 소프트세그먼트상을 물리적으로 가교시키고, 상온에서 단단한 특성을 갖는다. 하드도메인은 단단한 충진제 입자로 작용하여 폴리우레탄이 뛰어난 탄성 특성을 갖는데 기여한다.

본 연구에서는 폴리올로 GAP과 GAP의 극성인 곁사슬 아지드기를 일부 비극성인 알킬기로 변성시킨 GAP계 공중합체를 이소시아네이트와의 우레탄 반응을 통하여 GAP계 공중합계 ETPE를 제조하여 열적 특성과 기계적 특성을 고찰하였다. GAP계 공중합체로는 GAP과 butylene oxide (BO)의 공중합체인 GAP-co-BO를 도입하였으며, GAP-co-BO계 ETPE의 물성을 GAP계 ETPE의 열적 특성과 기계적 특성을 비교 고찰하였다. GAP과 GAP-co-BO의 구조는 Figure 1(a), (b)에 나타냈다.

## 2. 실 험

### 2.1. ETPE 합성

#### 2.1.1. 물 질

Glycidyl azide polyol (GAP; Mn = 2,500, PDI = 1.15, J.Chem)과 glycidyl azide polyol-co-poly(butylene oxide) (GAP-co-BO; Mn = 2,300, PDI = 1.23, J.Chem)의 두 폴리올은 J.Chem에서 공급받은 것을 사용하였다. 1,4-Butanediol (1,4-BD, TCI, 99.5%)은 70 ℃에서 8 h 동안 진공건조 후에 사용하였다. Liquid-4,4'-methylene-bis-(phenylisocyanate) (L-MDI, Fine Chemical. Co.)과 dibutyl tin dilaruate (DBTDL, Sigma-Aldrich Chemical Co., 95%)는 추가 정제 없이 시약 그대로 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF, Samchun Chemical Co., 99.5%)은 4 Å molecular sieves를 넣어 3 day 동안 건조시키고 사용하였다.

#### 2.1.2. 합 성

보통 세그먼티드화 폴리우레탄은 처음에 소프트세그먼트 올리고머와 과량의 디이소시아네이트의 반응을 통하여 이소시아네이트 말단의 프리폴리머를 얻는 단계와 이 프리폴리머와 화학량론적 당량의 2관능 쇄연장제의 반응으로 고분자의 폴리우레탄을 얻어내는 단계의 두 단계로 구성된 프리폴리머 방법에 의하여 합성된다.

GAP과 4,4'-디페닐메테인 디이소시아네이트(MDI)와 1,4-부탄디올(1,4-BD)을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매 하에서 용액중합으로 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 하드세그먼트 함량을 30, 35, 40 및 45 wt%가 되도록 합성하였고 이들의 sample code를 HS30, HS35, HS40 및 HS45로 표기하였다. 또한 GAP-co-BO 폴리올도 동일한 방법으로 합성하고 표기하였다. 합성 경로는 Figure 2에 나타냈다.

정량의 GAP을 THF 용매 하에서 교반하면서 50 ℃까지 승온시킨다. 그리고 촉매와 L-MDI를 투입한다. 그 반응혼합물들은 50 ℃에서 6 h 동안 교반하였다. 다음에, 50 ℃의 NCO 말단 GAP 프리폴리머 용액에 1,4-BD/THF 용액을 투입하고, 용액의 온도를 50 ℃로 유지한다.

각 반응의 완결은 FT-IR로 확인하였다. 첫 번째 단계는 하이드록실기가 나타내는 3,450 $cm^{-1}$ 구간 밴드의 소멸로 확인하였고, 두 번째 단계는 과량의 이소시아네이트가 나타내는 2,270 $cm^{-1}$ 밴드의 소멸로 확인하였다. ETPE들은 테플론 코팅된 플레이트 위에 캐스팅되었고 진공오븐에서 70 ℃에서 2 day 동안 건조되었다.

### 2.2. 측 정

폴리우레탄의 합성은 퓨리에 트래스폼 적외선분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Bio-Rad FTS-7)를 이용하여 확인하였으며, 상온 및 질소 조건의 4,000~400 $cm^{-1}$ 범위에서 KBr 셀에 THF로 용해한 1% (w/v) 용액을 얇게 코팅한 후 건조하여 측정하였다.

합성된 고분자의 평균 분자량 측정은 Water사의 겔투과크로마토그래피(gel permeation chromatographic, GPC, Waters)를 이용하여 측정했다. 표준시료는 polystyrene, 이동상은 THF, 유량은 1.0 mL/min, 컬럼의 온도는 35 ℃, 검출기는 refractive index (RI)를 사용했다. Attenuated-total-reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR, Nicolet Protege 460 FTIR spectrophotometer)를 이용하여 필름 시편의 absorbance spectra를 얻었다. 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, DSC 2010, TA Instrument)를 이용하여 합성된 고분자의 열적거동을 관찰하였고, 온도범위 -100~150 ℃에서 5 ℃/min의 승온속도로 질소 분위기하에서 측정하였다. 샘플 무게는 5~5.5 mg이었다. 유리전이온도($T_g$)는 열용량 변화의 midpoint로서 결정되었다. 동적 기

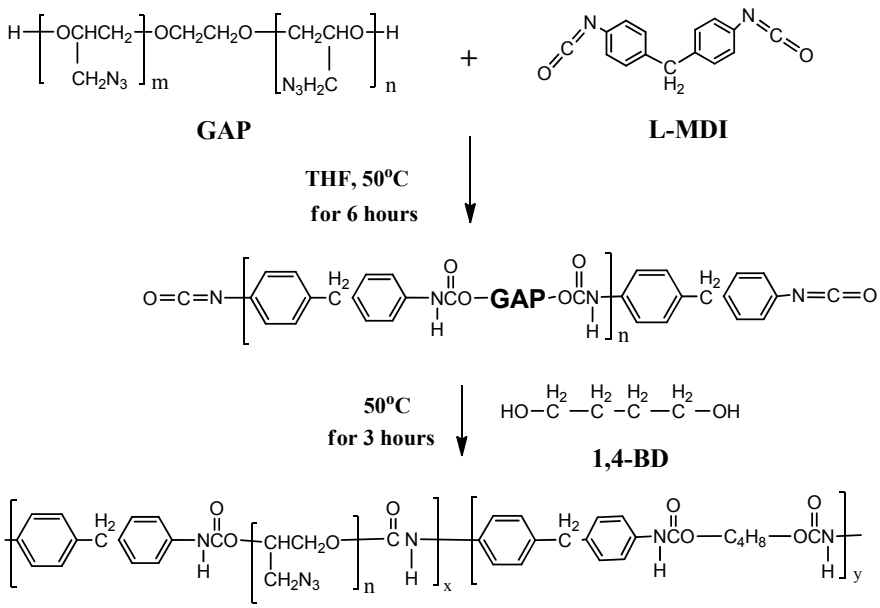



**Figure 2. Synthesis of GAP based ETPE.**

계적 분석기(dynamic mechanical analysis, DMA, DMA 2980, TA Instrument)를 사용하여 TPU의 동적기계적 특성을 조사하였다. Tension mode로 시편의 변형 크기(strain amplitude) 10 μm, 주파수는 1 Hz로 고정하고, 온도범위 -100~100 ℃, 승온 속도 2 ℃/min 조건에서 동적기계적 특성을 관찰하였다.

ETPE의 인장물성은 만능시험기(UTM, Unites Co., Model STM-10E)를 사용하여 측정하였다. Crosshead speed 50 mm/min의 속도로 파단신율 및 파단강도를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

하드세그먼드 함량을 30~45% 범위에서 변화시켜 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE 각각 합성하였다.

세그먼트화 폴리우레탄은 하드세그먼트와 소프트세그먼트 사이의 열역학적 비혼화성으로 다성분상 구조를 형성하는 열가소성 탄성체이다[15-17]. 하드세그먼트는 저분자량의 디올류 또는 디아민류에 의해 쇄연장된 디이소시아네이트로 주로 구성되며, 소프트세그먼트는 주로 분자량 600~3,000 사이의 폴리에테르 또는 폴리에스테르로 구성된다. 물리적 가교점 또는 충진제로써 작용하는 하드세그먼트는 결정성 또는 무정형 유리질 상태로 존재하고, 소프트세그먼트는 탄성(elasticity)을 주며 고무상으로 존재하므로 하드와 소프트세그먼트를 적절히 조절하여 고유한 특성의 세그먼트화 폴리우레탄을 제조할 수 있다. 세그먼트화 폴리우레탄의 특성은 고분자의 화학적 구조에 의해서도 주요하게 결정되지만 가공 및 고분자 반응 후 처리과정 동안 고분자의 다상구조(multiphase structure)와 모폴로지의 조절에 의해서도 중요하게 결정된다. 일반적으로 세그먼트화 폴리우레탄의 다상구조는 열이력 및 가공 조건 등에 크게 영향을 받아 비평형 상분리로부터 형성되는 것으로 받아들여지고 있으며, 이러한 영향들이 세그먼트화 폴리우레탄의 상거동에 미치는 영향에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[18]. 그러나 이러한 연구 방법들이 대부분 열을 가하는 annealing 방법임을 고려할 때 에너지 함유 물질의 경우 적절하지 않으며, 우레탄의 경우 부반응 등의 영향이 있을 수 있으므로, 본 연구에서는 70 ℃에서 건조 및 annealing 과정을 2 day 진행하여 시편 제조 후 상온에서 7 day 경과 시 시료의 특성을 측정하는 방법으로 열적 특성 및 기계적 특성을 고찰하였다.

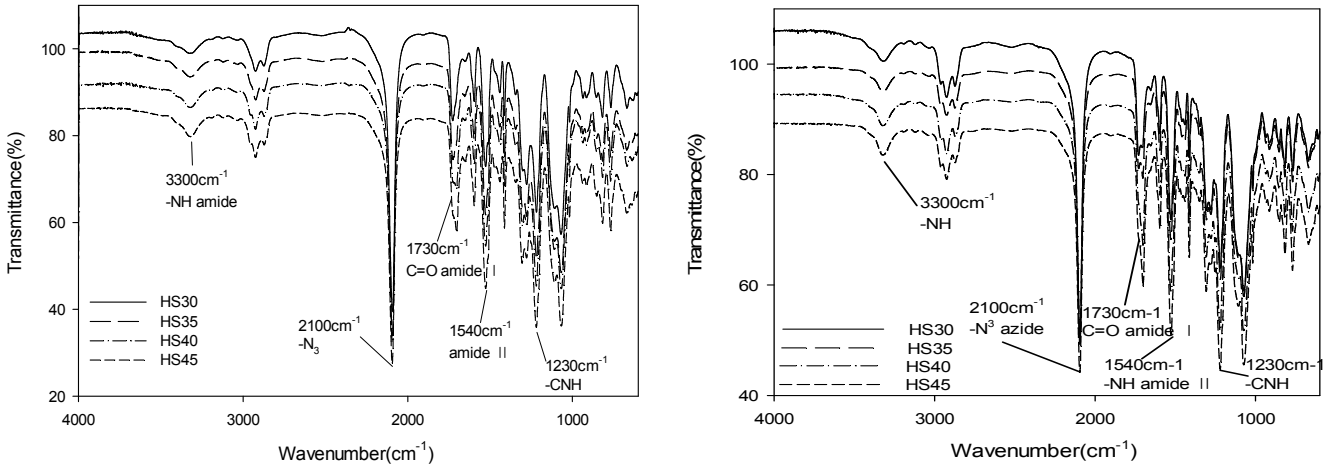
### 3.1. 합 성

Figure 3에는 GAP과 GAP-co-BO를 사용하여 프리폴리머법에 의해 합성한 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 FT-IR spectra를 나타냈다. Figure 3에서 보는 바와 같이 반응물 -OH기의 특성 피크인 3,350 $cm^{-1}$의 broad band와 NCO기의 특성 피크인 2,270 $cm^{-1}$가 거의 소멸되어 관찰되지 않는 것으로부터 반응물이 거의 모두 반응하였음을 알 수 있다. 또한 우레탄의 특성 피크인, 3,342 (-NH stretching band), 1,731 (amide I mode C=O stretching), 1,540 (amide II mode, in plane NH bending vibration) 및 1,230 $cm^{-1}$ (-CNH)가 나타났으며, GAP의 $N_3$ 피크인 2,102 $cm^{-1}$도 관찰되었다. 이 결과로부터 반응물질인 디이소시아네이트, 폴리올(GAP) 및 쇄연장제들이 모두 반응하여 아지드기를 함유한 우레탄이 형성되었음을 알 수 있다[19,20].

### 3.2. IR 특성 분석

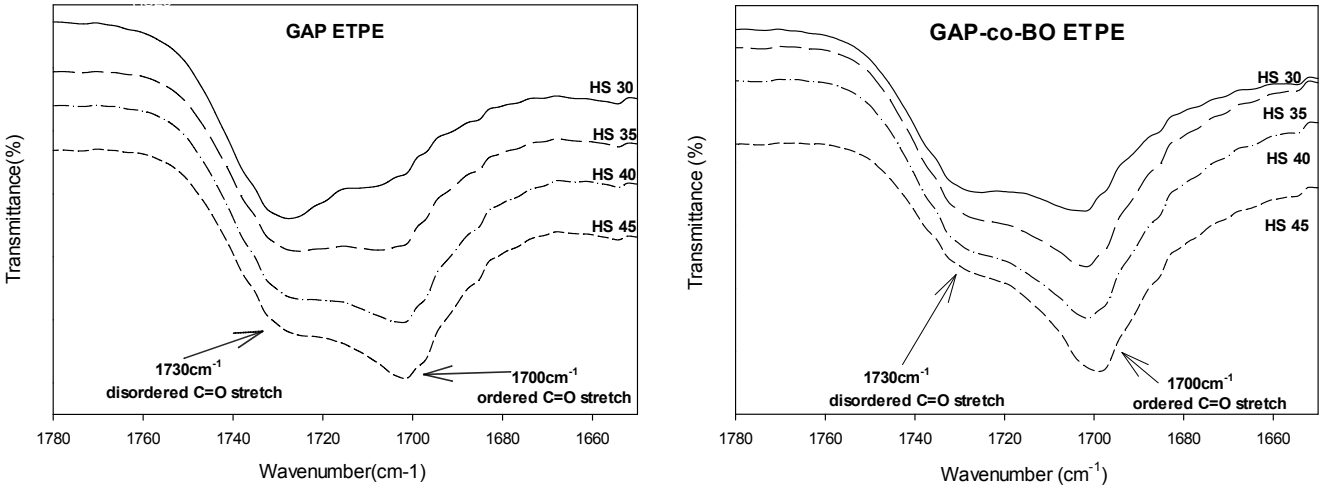
ETPE 안에서 미세상 분리를 일으키는 수소결합은 탄성체의 특성에 중요한 영향을 일으킨다. 폴리우레탄에서 수소결합의 전자 주게 역할은 주로 우레탄결합 내에 있는 NH기이며, 전자 받게 역할은 우레탄결합 내의 카르보닐기 또는 소프트세그먼트의 에스테르 카르보닐기 혹은 에테르기의 산소이다[21]. 일반적으로 -NH와 카르보닐사이의 수소결합은 하드세그먼트의 회합을 반영할 수 있다. 수소결합을 연구하는 가장 유용한 방법 중에 하나는 FTIR이다[22].

ETPE에서 -C=O의 stretching vibration mode는 1,800~1,600 $cm^{-1}$에서 관찰될 수 있다. Figure 4(a), (b)는 ETPE의 carbonyl stretching 영역의 infrared spectra를 확대한 것이다. 수소결합한 -C=O band는 free bands보다 낮은 wave numbers에서 나타난다[23]. Free, disordered hydrogen-bonded 및 ordered hydrogen-bonded C=O는 각각 1,738, 1,705 그리고 1,690 $cm^{-1}$에 위치하여 나타나며 세 개의 피크가 겉보기에 겹쳐서 나타나게 된다[24]. 카르보닐기의 수소결합 참여도는 하드세그




(a) GAP based ETPE (b) GAP-co-BO based ETPE

**Figure 3. Comparison of ATR IR of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE for hard segment contents.**




(a) GAP based ETPE (b) GAP-co-BO based ETPE

**Figure 4. ATR-IR spectra at carbonyl group of (a) GAP based ETPE and (b) GAP-co-BO based ETPE.**

**Table 1. Peak Fitting Results for ATR-IR Spectra of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPEs at Carbonyl Band**

| | Hard segment | Free C=O band ($cm^{-1}$) | Area | Disordered C=O band ($cm^{-1}$) | Area | Ordered C=O band ($cm^{-1}$) | Area | $Area_{HbondedC=O}$/ $Area_{FreeC=O}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GAP ETPE | HS 30 | 1,738 | 954 | 1,705 | 329 | 1,690 | 231 | 0.587 |
| | HS 35 | 1,729 | 768 | 1,704 | 636 | 1,683 | 76 | 0.927 |
| | HS 40 | 1,728 | 842 | 1,702 | 795 | 1,681 | 79 | 1.038 |
| | HS 45 | 1,727 | 820 | 1,701 | 847 | 1,680 | 72 | 1.12 |
| GcB ETPE | HS 30 | 1,728 | 650 | 1,703 | 538 | 1,682 | 809 | 2.07 |
| | HS 35 | 1,729 | 542 | 1,703 | 720 | 1,684 | 928 | 2.53 |
| | HS 40 | 1,729 | 525 | 1,702 | 801 | 1,681 | 972 | 3.38 |
| | HS 45 | 1,728 | 431 | 1,700 | 677 | 1,680 | 940 | 3.75 |

먼트의 결합 정도를 반영할 수 있다[25]. Carbonyl stretching 영역의 infrared spectra에서 같은 하드세그먼트 함량일 때 수소결합한 -C=O band는 GAP계 ETPE보다 GAP-co-BO계 ETPE가 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 하드세그먼트 함량이 증가할수록 수소결합 -C=O band의 피크 강도도 더 크게 증가하는 것을 볼 수 있다.

이들 곡선을 gaussian method에 의해 3개의 피크로 curve-fitting하여 Table 1에 각 피크의 위치, 면적 및 수소결합하지 않은 피크 면적에 대한 두 수소결합 피크 면적의 합의 비를 나타냈다. ETPE의 하드세그먼트 함량의 변화에 따른 수소결합하지 않은 C=O 피크 면적에 대한 수소결합한 C=O 피크의 면적비의 변화를 Figure 5에 나타냈다.

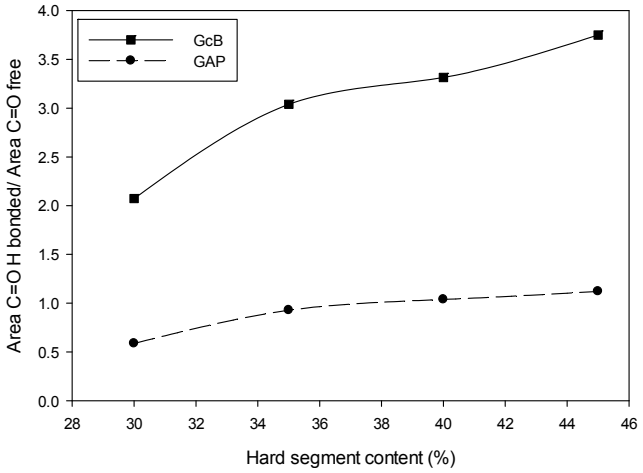



**Figure 5. Area ratio of H-bonded C=O to free C=O with hard segment content for GAP based ETPEs and GAP-co-BO based ETPEs.**

수소결합하지 않은 C=O 피크 면적에 대한 수소결합한 C=O 피크의 면적비는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, GAP-co-BO계 ETPE에서의 C=O 수소결합세기가 GAP계 ETPE에서보다 매우 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 GAP-co-BO계 ETPE에서 GAP계 ETPE에서보다 하드세그먼트의 회합이 더 크게 일어남을 알 수 있었으며, 이는 GAP-co-BO계 ETPE에서 소프트세그먼트와 하드세그먼트의 상분리가 더 잘 일어난 것을 반영한 것으로 판단할 수 있다.

### 3.3. 열적 특성

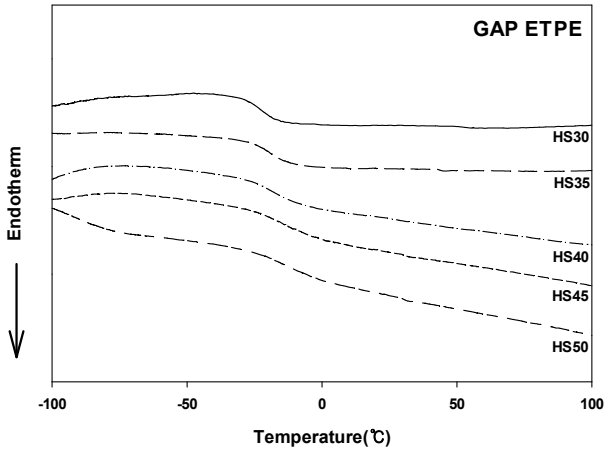
ETPE들의 유리전이온도($T_g$)는 DSC를 사용하여 특성을 규명하였다. GAP과 GAP-co-BO는 각각 -50과 -54 ℃의 저온 영역에서 한 개의 유리전이온도가 나타났으며, 이로부터 GAP7-co-BO가 GAP보다 낮은 유리전이온도를 나타냄을 알 수 있었다.

Figure 6은 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 DSC 분석 결과로부터 얻어진 thermograms이다. 저온 영역에서 한 개의 유리전이온도가 발견되었으며 이는 소프트세그먼트의 $T_g$로 판단되며, 100 ℃ 이하에서 하드세그먼트의 유리전이온도는 발견되지 않았다. Table 2에 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 DSC 분석 결과로부터 얻어진 유리전이온도를 나타냈다. GAP계 ETPE의 유리전이온도는 하드세그먼트 함량이 30에서 50으로 증가함에 따라 유리전이온도가 -23 ℃에서 -11 ℃로 증가하였다. 그러나 GAP-co-BO계 ETPE는 하드세그먼트 함량이 증가하여도 유리전이온도는 약 -25 ℃로 변화하지 않는 것으로 관찰되었다. 유리전이온도가 -50 ℃인 GAP의 유리전이온도가 ETPE에 도입되어 HS 30 wt%에서 $T_g$가 -23 ℃로 증가하였다. 에테르계 폴리올이 폴리우레탄의 소프트세그먼트로 도입되어 $T_g$가 상승하는 것은 폴리에테르 폴리우레탄의 열적거동에서 일반적으로 관찰되는 현상이다[26,27].

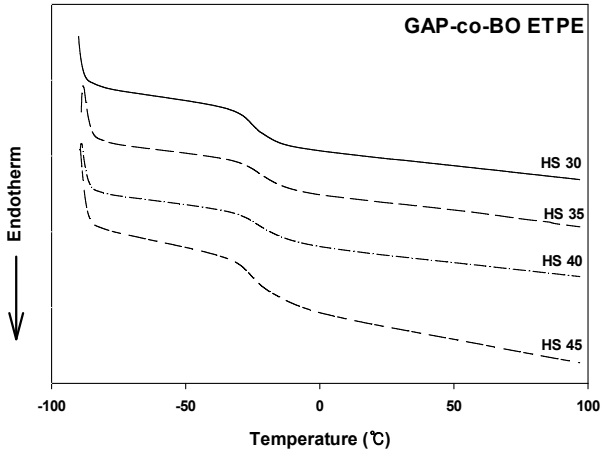
이것은 단단한 하드세그먼트와 말단기의 화학결합에 의한 사슬 운동성 제한 및 에테르 산소와 우레탄 N-H기의 수소결합 상호작용에 의한 사슬 운동성의 제한으로 폴리에테르 소프트세그먼트의 유리전이온도가 증가하는 결과를 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 하드세그먼트 함량이 증가할수록 폴리에테르 폴리올 $T_g$가 증가하는 것은 폴리에테르 폴리올과 수소결합할 수 있는 우레탄 성분의 증가, 이와 함께 증가한 우레탄 성분과의 상호작용의 결과로 soft phase와 hard phase의 혼화성의 증가로 설명할 수 있다. 그 결과 하드세그먼트사이의 회합 능력의 약화와 하드세그먼트가 소프트세그먼트로 분산되어 소프트세그먼트의 움직임을 더 제한하게 되어 나타난 결과로 볼 수 있다.

**Table 2. $T_g$ of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE from DSC**

| GAP based ETPE | $T_g$ | GAP-co-BO based ETPE | $T_g$ |
|---|---|---|---|
| HS30 | -23 ℃ | HS30 | -25.6 ℃ |
| HS35 | -19 ℃ | HS35 | -23.4 ℃ |
| HS40 | -17 ℃ | HS40 | -24.7 ℃ |
| HS45 | -13 ℃ | HS45 | -25.8 ℃ |




(a) GAP based ETPE




(b) GAP-co-BO based ETPE

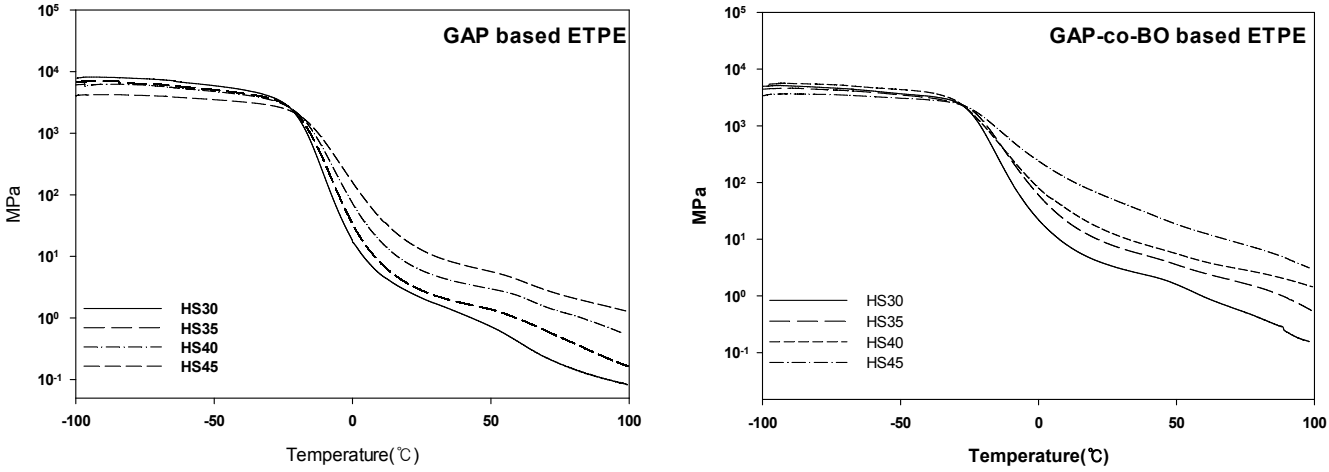
**Figure 6. DSC Thermogram of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE.**

또한 같은 성분 및 같은 wt%의 하드세그먼트를 포함하는 폴리우레탄의 형성 결과로 폴리에테르 폴리올 $T_g$의 증가 정도가 더 큰 것은 폴리에테르와 하드세그먼트의 수소결합에 의한 상호작용이 더 큰 것으로 설명할 수 있다. 상혼합의 관점에서 보면 폴리올 $T_g$의 증가 정도가 더 큰 것은 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 상호작용 즉 상혼합이 더 많이 이루어졌으며, 하드도메인의 형성이 더 적게 이루어졌다고 설명할 수 있다.

GAP-co-BO계 ETPE는 하드세그먼트가 증가하여도 유리전이온도가 증가하지 않은 것은 증가한 우레탄기와 수소결합에 의한 상호작용

**Table 3. $T_g$ and Storage Modulus of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE**

| GAP based ETPE | $T_g$ | Storage Modulus (at 25 ℃) | GAP-co-BO based ETPE | $T_g$ | Storage Modulus (at 25 ℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| HS30 | -20 ℃ | 2.1 MPa | HS30 | -24 ℃ | 3.1 MPa |
| HS35 | -19 ℃ | 2.9 MPa | HS35 | -22 ℃ | 6.5 MPa |
| HS40 | -18 ℃ | 5.9 MPa | HS40 | -27℃ | 16.6 MPa |
| HS45 | -16 ℃ | 12.7 MPa | HS45 | -22 ℃ | 56.2 MPa |




(a) GAP based ETPE (b) GAP-co-BO based ETPE

**Figure 7. DMA Storage modulus curves of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE.**

의 증가가 거의 이루어지지 않았으며, 이로부터 하드세그먼트 함량이 높은 ETPE의 경우 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 상분리가 GAP계 ETPE보다 GAP-co-BO계 ETPE에서 더 많이 이루어진 것의 결과로 볼 수 있다. 이러한 결과는 FTIR의 결과와 잘 일치하는 결과이다.

이는 소프트세그먼트인 GAP-co-BO의 비극성 곁사슬이 극성 우레탄기와의 혼화를 방해하는 역할을 하여 하드세그먼트가 증가하여도 GAP계 ETPE에서보다 더 큰 상분리 거동을 나타내는 특성을 갖는 것으로 판단된다.

### 3.4 동적기계적 물성

폴리우레탄의 DMA는 미세상 분리에 관한 정보를 얻을 수 있는 미세상 열전이 거동과 관계된 점탄성 거동에 관한 정보를 얻을 수 있어 우레탄의 연구에 매우 유용하게 이용되고 있다.

Figure 7에 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 DMA 분석 결과로부터 얻어진 storage modulus 그래프를 나타냈다. 온도 증가에 따른 storage modulus (G')의 변화 곡선은 시편에 따라 차이는 있으나, 저온에서의 1차 전이, 평탄영역, 그리고 50 ℃ 이상에서의 2차 전이 영역으로 이루어졌음을 알 수 있다. 1차 전이는 storage modulus (G') 변화 곡선의 저온에서 온도가 증가함에 따라 갑자기 감소하는 영역이 있는데 이는 소프트세그먼트의 유리전이 영역에 해당한다[28,29]. 유리전이 후 세그먼트화 폴리우레탄의 경우 우레탄 하드도메인의 수소결합으로부터 유도된 물리적 결합에 의해 고무상 평탄 영역이 나타나게 되며, 우레탄 하드도메인의 물리적 결합이 파괴되기 시작하면 연성 특성이 나타나는 구간(softening temperature, Ts)이 시작된다. 하드세그먼트 함량이 높아질수록 우레탄 하드도메인에 의하여 생기는 평탄구간이 높은 온도 영역으로 넓어지는 것은 하드도메인의 크기가 증가하고, 상호 연결되면 결합력이 점차 강화되어 파괴되기 시작되는 온도가 점차 상승하게 되기 때문이다.

Table 3에 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 DMA 분석 결과로부터 얻어진 유리전이온도와 상온에서의 storage modulus를 나타냈다.

GAP계 ETPE의 유리전이온도는 하드세그먼트 함량이 30에서 50으로 증가함에 따라 유리전이온도가 -20 ℃에서 -14 ℃로 증가하였다. 그러나 GAP-co-BO계 ETPE는 하드세그먼트 함량이 증가하여도 유리전이온도는 약 -22~-27 ℃로 범위에 분포하여 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 이러한 유리전이온도의 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE의 경향은 DSC 분석 결과와 일치한다.

상온 storage modulus는 GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE 모두 하드세그먼트가 증가함에 따라 증가하였으며, GAP계 ETPE는 2.1~12.7 MPa 범위의 값을 나타냈다. GAP-co-BO계 ETPE는 3.1~56.2 MPa 범위의 값을 나타냈으며, GAP-co-BO계 ETPE가 더 큰 모듈러스 값을 나타낸 것을 볼 수 있다.

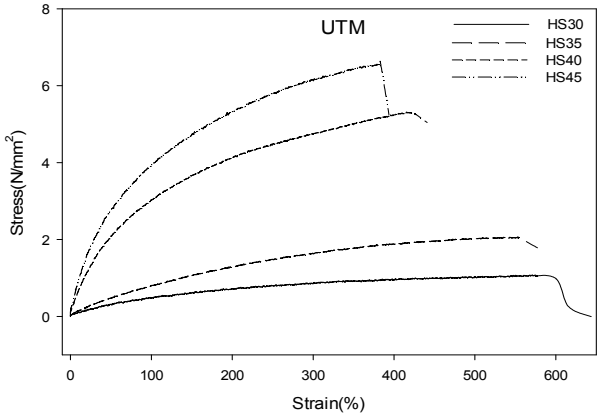
### 3.5. 기계적 물성

하드세그먼트 함량의 변화에 따른 ETPE 필름의 인장 물성을 만능시험기를 통해 분석 후 그에 따른 stress-strain 곡선을 Figure 8에 나타내었고, 100% 모듈러스, 인장강도, 및 파단신율을 Table 4에 나타내었다.

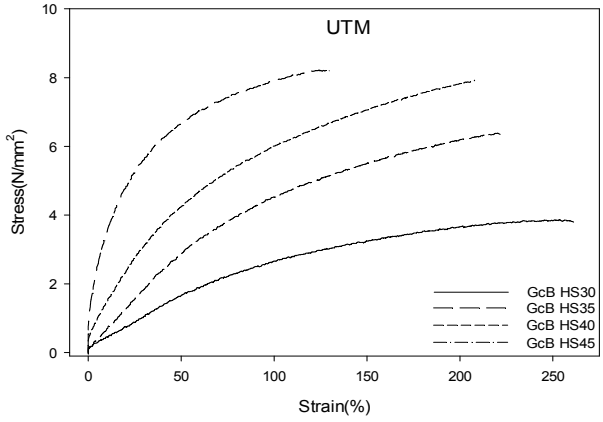
GAP계 ETPE와 GAP-co-BO계 ETPE는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라서 필름의 100% 모듈러스는 증가하는 경향을 보였다. 100% 모듈러스는 GAP-co-BO계 ETPE가 GAP계 ETPE보다 더 큰 값을 나타냈다. 이는 DMA 분석과 일치하는 결과를 나타냈다. 신장율은 감소하는 경향을 보였다. 이는 일반적인 세그멘화 폴리우레탄 수지의 필름 물성에 있어 짧은 사슬에 있는 디올의 함량이 많아짐에 따라 일정 부분에서는 우레탄기의 분포가 조밀해지는 부분이 형성된다. 이 조밀해진 부분이 많아짐에 따라 우레탄기 중의 NH의 수소와 카르보닐기

**Table 4. UTM Data**

| | 100% Modulus | Elongation (%) | Breaking strength (N/mm$^2$) |
|---|---|---|---|
| GAP based ETPE | | | |
| HS30 | 0.48 | 575 | 1.06 |
| HS35 | 0.80 | 554 | 2.05 |
| HS40 | 2.98 | 420 | 5.30 |
| HS45 | 3.88 | 380 | 6.55 |
| GAP-co-BO based ETPE | | | |
| HS30 | 2.66 | 260 | 3.83 |
| HS35 | 4.51 | 220 | 6.38 |
| HS40 | 5.99 | 205 | 7.91 |
| HS45 | 7.90 | 130 | 8.20 |




(a) GAP based ETPE




(b) GAP-co-BO based ETPE

**Figure 8. UTM curves of GAP based ETPE and GAP-co-BO based ETPE.**

의 산소와의 수소결합으로 인해서 물리적 가교를 형성하게 된다. 이에 따라 강도가 증가하고 분자의 유동성은 제한을 받게 되므로 신율에 있어서는 감소가 나타나는 것으로 해석할 수 있다[30]. 따라서 수소결합세기가 더 강하고 하드세그먼트의 상분리가 잘된 GAP-co-BO계 ETPE가 GAP계 ETPE보다 더 높은 파단 강도를 나타내고 신율에 있어서 감소한 것은 FT-IR 결과 및 DSC 결과와 잘 일치하는 결과이다.

## 4. 결 론

GAP계 ETPE의 저온 물성을 증가시키고 상혼합이 되는 단점을 극복하기 위하여 GAP-co-BO계 ETPE를 합성하였다. GAP-co-BO계 ETPE는 GAP계 ETPE보다 더 큰 수소결합 세기와 강한 상분리 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 하드세그먼트의 함량 변화에 따른 FT-IR의 수소결합 세기 관찰 결과와 DSC와 DMA로부터 얻어진 유리전이온도 변화 관찰 결과로부터 알 수 있었다. 세그먼트화 폴리우레탄에서 소프트세그먼트의 유리전이온도의 증가는 하드세그먼트의 수소결합에 의한 상호작용에 의한 것으로 알려져 있다. GAP계 ETPE에서 수소결합을 할 수 있는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 GAP계 ETPE 내 GAP의 유리전이온도가 증가한 것은 하드세그먼트와 GAP의 상호작용의 증가로 인한 상혼합의 결과라고 볼 수 있다. GAP-co-BO계 ETPE 내의 GAP-co-BO의 유리전이온도의 변화가 크지 않은 것은 하드세그먼트와 GAP-co-BO의 상호작용의 증가가 크지 않은 결과로 볼 수 있다.

이러한 결과는 GAP은 극성 작용기만을 포함하고 있는 반면 GAP-co-BO는 BO에서부터 포함하게 된 non-polar pendent를 포함하여 극성인 우레탄 하드세그먼트와의 상호작용을 방해할 수 있어, GAP계 ETPE보다 GAP-co-BO계 ETPE에서 하드세그먼트와 상분리 거동이 강하게 되기 때문으로 판단된다. 그 결과 GAP-co-BO계 ETPE는 GAP계 ETPE보다 더 큰 파단강도와 더 낮은 파단신율 값을 나타냈다.

## 감 사

본 연구는 방위사업청의 지원으로 수행되었으며 이에 대해 감사를 드립니다(과제번호 DAPA 912575201).

## References

1. Y. M. Mohan, Y. Mani, and K. M. Raju, Synthesis of azido polymers as potential energetic propellant binders, *Des. Monomers*, **9**, 201-236 (2006).
2. C. J. Tang, Y. J. Lee, and T. A. Litzinger, Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser-induced decomposition, *Combust. Flame*, **117**, 244-256 (1999).
3. N. Kubota and T. Sonobe, Combustion mechanism of azide polymer, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **13**, 172-177 (1988).
4. M. Judge, C. Badeen, and D. Jones, An advanced GAP/AN/TAGN propellant. Part II: Stability and storage life, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **32**, 227-234 (2007).
5. M. B. Frankel, L. R. Grant, and J. E. Flanagen, Historical development of glycidyl azide polymer, *J. Propulsion Power.*, **8**, 560-563 (1992).
6. M. D. Shi, Research progress of GAP and GAP propellant, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, **1**, 9-16 (1994).
7. J. F. Guery, I. S. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury, E. Robert, J. Napior, R. Wardle, C. Perut, M. Calabro, R. Glick, H. Habu, N. Sekino, G. Vigier, and B. d'Andrea, Solid propulsion for space applications: An updated roadmap, *Acta Astronaut.*, **66**, 201-219 (2010).
8. R. R. Sanghavi, S. N. Asthana, and J. S. Karir, Haridwar singh, studies on thermoplastic elastomers based RDX-Propellant compositions, *J. Energy Mater.*, **19**, 79-95 (2001).

9. E. Diaz, G. Ampleman, and R. E. Prud'homme, Polymer nanocomposites from energetic thermoplastic elastomers and Alex®. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **28**(4), 210-215 (2013)
10. G. Ampleman, P. Brousseau, S. Thiboustot, C. Dubois, and E. Diaz, Insensitive melt-cast plastic-bonded explosives containing energetic polyurethane thermoplastic elastomer binders, *US* 2002/0003016 A1 (2002).
11. G. Ampleman, A. Marois, and S. Desilets, Azido thermoplastic elastomers for propellants, *US Patent* 6,479,614 (2002).
12. E. Ahad, Azido thermoplastic elastomers, *US Patent* 5,223,056 (1993).
13. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2nd ed., Elsevier Applied Science, London (1992).
14. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd ed., Hanser, Munich (1994).
15. S. Fakirov, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim (2005).
16. G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., Hanser Gargner Publication (1996).
17. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science, New York (1992).
18. (a) Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, Multiphase structure of a segmented polyurethane: Effects of temperature and annealing, *Macromolecules*, **25**, 7365-7372 (1992); (b) S. Abouzahr and G. L. Wilkes, Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: effect of one- vs. two-stage polymerization conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2695-2711 (1984); (c) C. E. Wilkes and C. S. Yusek, Investigation of domain structure in urethane elastomers by X-ray and thermal methods, *J. Macromol. Sci. B*, **7**, 157-175 (1973); (d) R. Bonart and E. H. Muller, Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. I. Fundamentals, *J. Macromol. Sci. B*, **10**, 177-189 (1974); (e) T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart, and S. L. Cooper, Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 190-197 (1980); (f) V. A. Vilensky and Y. S. Lipatov, A criterion for microphase separation in segmented polyurethane and polyurethane ureas, *Polymer*, **35**, 3069-3074 (1994); (g) J. T. Koberstein and T. P. Russell, Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers, *Macromolecules*, **19**, 714-720 (1986); (h) C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes), *Macromolecules*, **13**, 111-116 (1980); (i) R. W. Seymour and S. L. Cooper, DSC studies of polyurethane block polymers, *J. Polym. Sci. B*, **9**, 689-694 (1971); (j) J. S. You, J. O. Kweon, S. C. Kang, and S.-T. Noh, A kinetic study of thermal decomposition of glycidyl azide polymer (GAP)-based energetic thermoplastic polyurethanes, *Macromol. Res.*, **18**(12), 1226-1232 (2010); (k) P. Liu, L. Ye, Y. Liu, and F. Nie, Preparation and properties of the main-chain-fluorinated thermoplastic polyurethane elastomer, *Polym. Bull.*, **66**(4), 503-515 (2011).
19. J. S. You, J. O. Kweon, S. C. Kang, and S. T. Noh, A kinetic study of thermal decomposition of glycidyl azide polymer (GAP)-based energetic thermoplastic polyurethanes, *Macromol. Res.*, **18**(12), 1226-1232 (2010).
20. P. Liu, L. Ye, Y. Liu, and F. Nie, Preparation and properties of the main-chain-fluorinated thermoplastic polyurethane elastomer, *Polym. Bull.*, **66**(4), 503-515 (2011).
21. R. P. Kusy and D. T. Turner, Radiation chemistry of polymers studied by depression of melting temperature, *Macromolecules*, **4**(3), 337-341 (1971).
22. L. Ning, W. De-Ning, and Y. Sheng-Kang, Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly (urethane urea) copolymers, *Polymer*, **37**(16), 3577-3583 (1996).
23. C. Zhang, Z. Ren, Z. Yin, H. Qian, and D. Ma, Amide II and amide III bands in polyurethane model soft and hard segments, *Polym. Bull.*, **60**, 97-101 (2008).
24. J. Mattia and P. Painter, A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly (ethylene glycol), *Macromolecules*, **40**(5), 1546-1554 (2007).
25. Y. I. Tien and K. H. Wei, Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios, *Polymer*, **42**(7), 3213-3221 (2001).
26. J. T. Koberstein, A. F. Galambos, and L. M. Leung, Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties, *Macromolecules*, **25**, 6195-6204 (1992).
27. Webster D, The effect of soft segments on the morphology of polyurethane elastomers, In: Frisch KC Klempner D (ed) *Advances in Urethane Science and Technology*, 110-136 Technomic, Lancaster (1992).
28. G. Holden, H. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati (1996).
29. S. Fakirov, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim (2005).
30. J. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, and N. Malwitz, Polyurethane-urea anionomer dispersions. I, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643-1650 (1994).