

## Aziridine계 Bonding agent 합성 및 특성연구

임정온\* · 양의석 · 류희진 · 유광호 · 손원중\*\*

# The Synthesis of Aziridine bonding agent and the Study of Characteristics

Jeong-On Lim\* · Eui-Seok Yang · Hee-Jin Ryu · Kwang-Ho Yoo, Won-Jung Son\*\*

### ABSTRACT

We synthesized a aziridine bonding agent that play an important role in increasing the adhesion property between polymer binders and solid particles. It increases the physical properties of polymer-based propellant. Chemical reaction between two materials increase the interface adhesion. We analyzed and studied the chemical characteristics of the material and physical properties of a liner applied the aziridine bonding agent. We also studied the adhesion property of a liner/propellant applied the aziridine bonding agent. 3M<sup>®</sup> was use as control group. In accordance with US MIS(Missile Interim Specification) we examined the chemical properties. As a result of our study, newly synthesized aziridine bonding agent was as good as quality of 3M<sup>®</sup> HX-868.

### 초 록

본 논문에서는 고분자의 바인더와 고체물질 사이의 결합력을 증진시켜 물성을 향상시키는 역할과 화결합에 의한 두 재질간의 접착력을 향상시킬 목적으로 사용되는 Aziridine계 bonding agent를 합성하여 이화학 특성을 분석하고 이를 라이너에 적용하였을 때 물성 및 접착력 특성에 관한 연구를 하였다. 비교 실험을 진행하기 위해 미국 3M사에서 제조한 HX-868을 동일한 조건에서 사용했고 미국 규격에 규정된 항목과 각 항목에 대한 표준화된 방법으로 분석하였다. 그 결과 국내기술로 합성한 HX-868이 미국에서 제조된 HX-868과 동일한 품질 수준으로 갖는 것으로 평가 되었다.

Key Words: Aziridine bonding agent(Aziridine계 결합제, HX-868), physical property(기계적 성질), adhesion property(접착력)

### 1. 서 론

합성 대상 물질은 그림 1의 화학 구조식과 같이 벤젠 고리에 에틸이민기가 3개 붙어있는 aziridine 계열 물질로 HX-868라고 불리는 물질이다. 또 다른 이름으로는 Buthyleneimide of trimesic Acid의 약어로 일명 BITA라고도 명명되기도 하며, 정식

\* (주)한화 대전공장

\*\* 거원기술

연락처, E-mail: ljo8401@hanwha.co.kr

화학명칭은 1,1,1-(1,3,5- benzene tricarbonyl) tri 2-ethyl-aziridine이다.

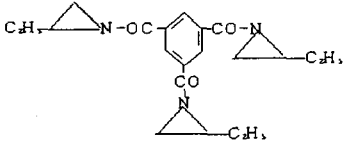


그림 1. HX-868(BITA) 분자 구조식

이 물질은 고분자의 바인더와 고체물질 사이의 결합력을 증진시켜 물성을 향상시키는 역할과 화학결합에 의한 두 재질간의 접착력을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이 물질은 제조 공정 조건이 까다롭고 개시제의 가격이 비싸기 때문에 제조 비용이 높다. 그러므로 본 물질은 일반적인 상용품에 적용되는 경우는 거의 찾아볼 수 없고, 특수하게 로켓 미사일의 고체 추진제와 라이너를 제조하는데 사용되고 있다.

HX-868 은 acid 분위기하에서 aziridine이 고체입자 주변에 딱딱한 껍질을 형성하는 균일반응(homopolymerization)을 일으켜 고체입자 표면에 딱딱한 껍질을 형성한다. 이렇게 형성된 hard shell은 바인더와의 수소결합, Van der waals결합과 같은 화학결합으로 고체입자와 바인더의 계면에서 높은 결합력을 갖게 된다. 그 결과 고체입자 주변에서 고분자의 dewetting 현상을 막아 고체입자와 바인더의 계면접착력을 증가시키게 된다. 추진제, 라이너 물성과 추진제와 라이너간의 접착력은 로켓을 개발하는데 있어서 성능 못지않게 중요한 작용을 한다. 로켓에 충전된 추진제는 저장기간 동안 외부 온도변화에 따른 지속적인 반복 하중을 받게 된다. 이러한 과정에서 추진제나 라이너의 물성이 취약하거나 추진제와 라이너간 접착력이 취약하면 추진제의 균열이나 미접착을 발생시키게 된다. 특히 이러한 하중은 로켓 모터의 직경이 클수록 심한 하중을 받게 된다. 로켓 모터에 추진제의 균열이나 미접착이 있으면 추진제가 연소하는 과정에서 갑작스런 연소표면적 증가의 원인이 되고, 그 결과 추진

기관내 이상 압력 작용에 의한 연소관을 파열시키는 치명적인 악작용을 유발시키게 된다. 그러므로 로켓 모터 제조분야에서 추진제 균열이나 미접착은 가장 치명적인 결함으로 분류하여 전 제품에 대하여 비파괴 검사를 실시하여 관리하고 있다. HX-868은 혼합형 고체 추진제에서 물성과 접착계면의 접착력을 증가시키는데 중요한 역할을 하는 결합제로 사용되는 물질이다.

## 2. HX-868 합성

### 2.1 결합 반응 이론

HX-868은 염기성 특성을 갖는 물질로 산성 분위기 조건에서 반응하는 물질이다. 문헌에 밝혀진 HX-868이 결합제로 작용하는 이론은 다음과 같은 몇가지 이론이 있다. 그 첫 번째 이론이 HX-868의 homopolymerization 반응에 의한 접착력을 증진시키는 작용을 하는 것이다.

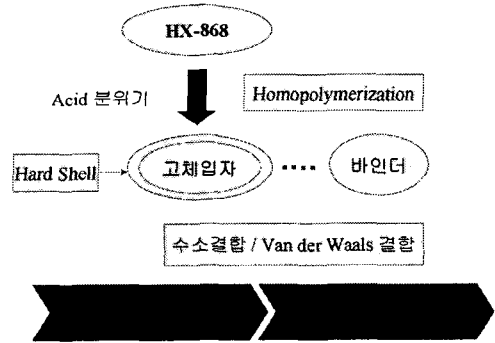


그림 2. HX-868의 반응 메카니즘

즉, HX-868이 산성인 Ammonium perchlorate (AP) 입자표면에 흡착된 후 분해되기 쉬운 Imine기의 고리가 깨지면서 homopolymerization 반응으로 AP 표면 주위를 딱딱하게 감싸게 된다. 고체입자 주위에 딱딱하게 형성된 HX-868과 고분자 물질인 바인더간의 화학결합 작용으로 고체입자와 바인더 간의 dewetting 현상을 막아 결국 bulk와 계면의 기계적 성질을 향상시키게 된다. HX-868의 homopolymerization 반응

속도는 aziridine ring에 붙어있는 절소원자의 염기도가 클수록 빠르게 일어난다.

또 다른 접착반응은 그림 3과 같은 바인더의 Hydroxyl(OH)기와 Imine간의 반응과 그림 4와 같은 Isocyanate(-NCO)기와의 반응으로 Imidazolidone 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.

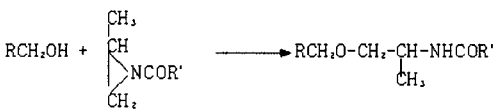


그림 3. Hydroxyl기와 Aziridine기 반응

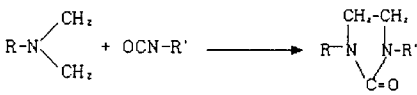


그림 4. Isocyanate와 Aziridine기 반응

그 밖에 접착에 관련된 2차 화학반응으로 수소 결합, Van der waals 반응 및 쌍극자 반응이 작용하는 것으로 알려지고 있다. 그런데 이러한 화학반응이 원활하게 이루어지기 위해서는 1차로 HX-868이 고체입자 표면속으로 흡착이 잘 일어나야 한다. 그리고 바인더가 비극성 특성을 보일수록 결합제 작용이 효과적인 것으로 알려지고 있다. 그러므로 HX-868은 바인더가 HTPB 계열 이고 AP를 산화제로 사용하는 고체 추진제 조성에 적합한 반면, polyethylene glycol (PEG)를 바인더로 사용하고, RDX를 산화제로 사용하는 추진제에는 부적합한 것으로 알려져 있다.

## 2.2 주요 특성 및 규격

본 물질은 상온에서 액상으로 옅은 담황색의 점성을 갖는 염기성 물질이다. 이 물질은 온도에 민감하여 상온에서 장기간 보관시 Imine기가 쉽게 분해되는 불안정한 특성을 보이기 때문에

변질을 방지하기 위하여 평소에  $-18^\circ\text{C}$  의 저온 하에서 보관하며 사용한다. 또한 이 물질은 인체에 유해한 독성 물질로 취급시 각별한 주의가 요구된다.

표 1. 이화학 특성 기준표

항 목	단 위	기준값(MIS-23469A)
Imine equivalent	eq. wt%	135~150
Water content	wt %	0.25이하
hydrolyzable Chloride	wt %	0.9이하
Color	-	옅은 담황색

## 2.3 반응기구

HX-868 합성은 1, 2단계의 화학반응 단계와 정제 과정을 걸쳐 제조한다. 1단계는 Imine화 반응단계로 2-amino butanol을 개시제로하여 황산으로 처리 후 이를 다시 알칼리 용액으로 중화시켜 물분자를 떼어냄으로써 butylene imine(BI)을 제조하는 단계이다. 그림 5는 butylene imine의 반응 기구를 나타낸 것이다. 2 단계 반응은 축합반응 단계로 개시제인 benzene tricarbonyl trichloride(BTCTC)와 1단계에서 제조한 butylene imine을 염기성 촉매에 반응시켜 최종 제품인 HX -868을 제조하는 단계이다. 이 반응에서 중요한 것은 수분이 없는 상태에서 반응시키는 것이다, 수분이 존재하면 정상적인 반응이 진행되지 않는다. 그 다음은 합성된 HX-868내에 존재하는 HCl을 제거하는 것이 중요하다. HX-868내에 HCl이 존재하면 imine기를 파괴하여 노화를 촉진시키기 때문이다.

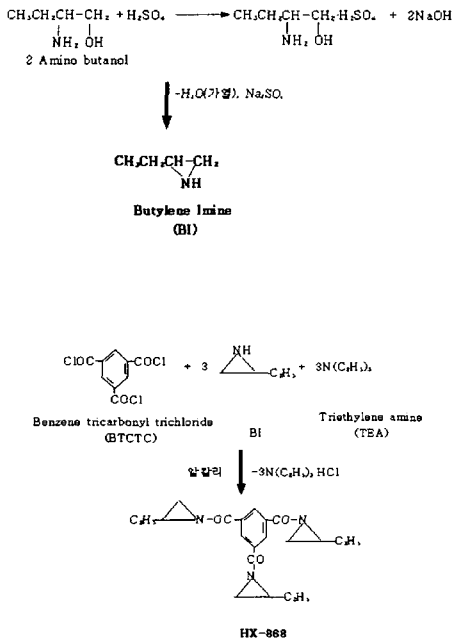


그림 5. BI(Butylene Imine) 및 HX-868 합성 반응

### 2.4 시약 및 합성장치

Imide화 반응에 개시제로 순도 97%인 2-Amino butanol, 축합반응 개시제로 순도 98%인 benzene tricarbonyl trichloride(BTCTC)를 Aldrich사에서 구입하여 정제하지 않은 상태로 사용하였다. 치환용 시약으로 95%황산, 98% NaOH를 사용하였다. 축합반응 단계에서 촉매는 98% triethylene amine(TEA)를 사용하였다, 용제는 100% 톨루엔을 사용하였고 세척용 물은 증류수를 사용하였다.

시험장치는 스테인레스 스틸에 유리로 라이닝된 100리터 용량의 반응기와 스테인레스 재질의 반응기를 준비하였다. 각 반응기는 반응 중 온도 제어가 가능하도록 자켓 구조에 진공을 잡을 수 있도록 진공펌프를 설치하였다. 그리고 합성 후 합성물중에 포함된 용매인 톨루엔 제거를 위하여 rotary falling film evaporator 장치를 설치하였다.

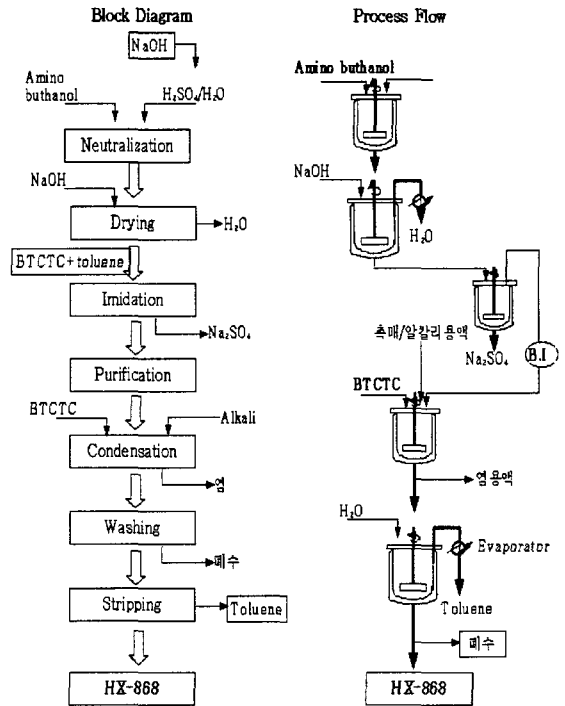


그림 6. HX-868 제조 Block Diagram 및 Process Flow

그림 6은 HX-868 합성의 flow diagram과 공정 흐름도를 개략적으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 5단계의 반응기를 걸쳐 수행하였다.

### 3. 이화학 특성 분석

합성된 HX-868의 이화학 분석은 미국 규격인 MIS-23469에 규정된 항목과 각 항목에 대한 표준화된 분석방법에 따라 분석하였다. HX-868 품질은 미국의 3M사 제품을 기준으로 하여 분석시 항상 동일한 환경에서 분석함으로써 두 제품간의 특성 차이를 비교하였다. 또한 규격과는 별도로 노화 경향분석도 제품의 특성을 평가하는데 중요한 요소라고 판단하여 규격에는 없지만 노화 기간에 따라 품질의 변화상태도 확인하였다.

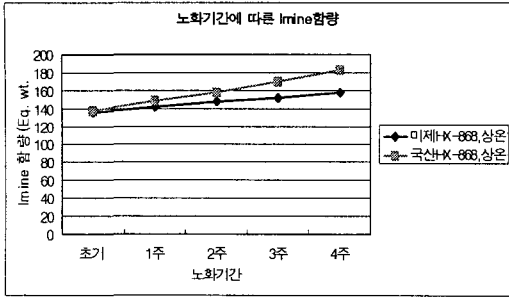


그림 7. 노화 기간에 따른 Imine 함량 변화

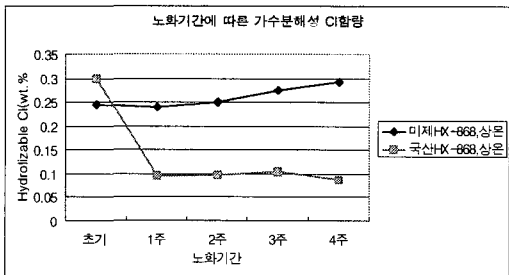


그림 8. 노화에 따른 가수분해성 Cl 함량 변화

HX-868 특성 중 가장 중요한 특성이 Imine 함량인데 초기치의 imine 함량은 같은 수준을 보였다. 그러나 노화시킬수록 국산이 미제 보다 약간 빠른 속도로 Imine 함량이 증가되는 결과를 보였다(그림 7 참조).

가수 분해성 염소의 함량은 초기에는 미제의 경우에는 노화기간에 따라서 거의 변화가 없는 것으로 나타났고, 국산의 경우에는 상온에서 1주 노화 후에 초기값 0.3wt%에서 0.097wt%로

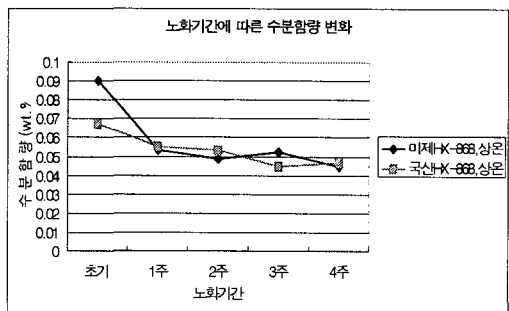


그림 9. 노화에 따른 HX-868의 수분함량 변화

큰 폭으로 떨어졌고 이후에는 일정한 값을 유지했다(그림 8 참조). 국산이 가수 분해성 염소값이 미제와 달리 초기에 이러한 변화를 보이는 이유는 아직 정확하게 밝혀지지 않았다.

그러나 국산이 미제에 비하여 낮은 수치를 보이는 것은 좋은 측면으로 해석할 수 있다. 수분 함량 역시 규격 요구조건에 충분하게 만족하였다. 또한 노화 기간에 따라서 서서히 감소하는 경향을 보였다(그림 9 참조). 이렇게 수분함량이 감소한 이유는 저장하면서 수분이 증발되었기 때문으로 추측된다.

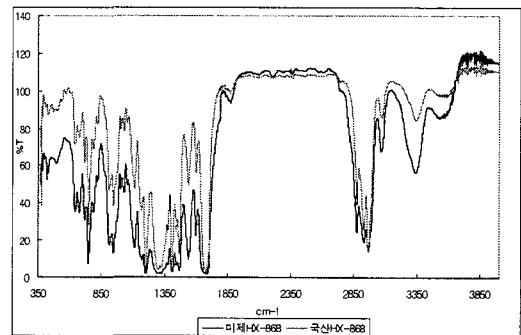


그림 10. 합성 HX-868과 미제 HX-868의 FT-IR비교

다음은 규격에는 없지만 합성물질의 분자 구조를 상세하게 비교하기 위하여 IR을 분석한 결과이다. HX-868은 구조적으로 세 개의 에틸이민기가 벤젠고리에 결합되어 있다. 즉, C-N-C 결합이 ring 구조로 되어있고 에틸기가 그중 하나의 Carbon과 결합되어 있고 N에는 OCH<sub>2</sub>가 연결되어있고 다시 OCH<sub>2</sub>의 carbon이 벤젠고리에 연결되어 있다.

HX-868에 대한 주요 IR peak를 분석해보면 C-N bond는 frequency가 1180-1280 mm<sup>-1</sup>, 1400-1420mm<sup>-1</sup> 위치에서 나타나고, 에틸기는 2850-2990mm<sup>-1</sup> 에서 나타난다.

그림 10은 미제와 국산의 노화 전 HX-868의 IR peak를 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 양사간의 제품이 동일한 peak 형상을 보이고 있는 것으로 보아 화학적 구조가

일치함을 알 수 있다.

#### 4. 라이너 적용 및 물성 분석

아래 그림 11에서와 같은 방법으로 합성된 HX-868을 적용하여 라이너를 제조하였고 이를 물성 분석에 사용하였다.

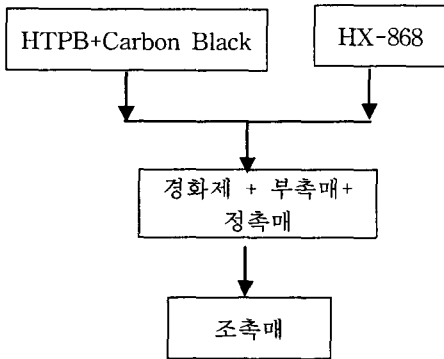


그림 11. 라이너 제조 Block Diagram 및 Process Flow

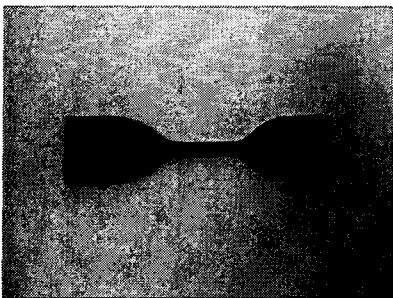


그림 12. HX-868 적용 라이너 물성 측정 시편

HX-868을 40℃에서 노화시킨 후에 이를 라이너에 적용하여 라이너의 물성을 측정된 결과 국산과 미제 모두 거의 같은 경향을 나타내었다. 미제의 경우 Sm은 초기에 42.7bar였으나 HX-868의 노화가 진행됨에 따라 그 값이 증가하여 4주후에는 52.1bar가 되었다. 국산은 초기에 Sm값이 48.7bar였으나 4주후에는 52.2bar로 노화가 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보였다.

미제와 국산의 Sm을 비교했을때 사실상 거의 비슷한 값을 가지고 있음을 보였다.

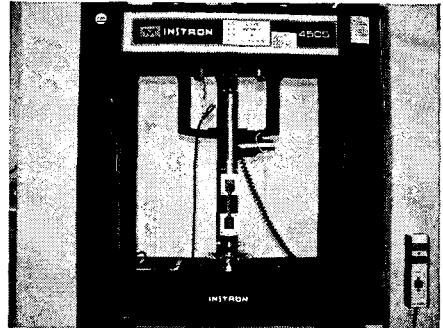


그림 13. 라이너 물성 측정 INSTRON 장비

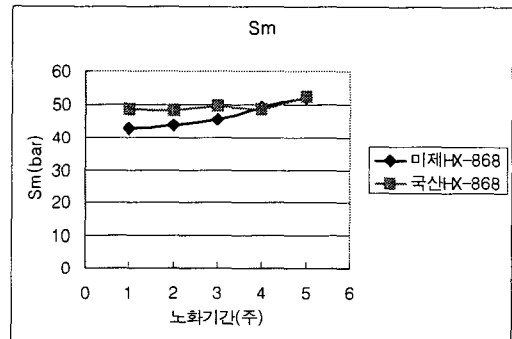


그림 14. 노화기간에 따른 HX-868 적용 라이너의 물성변화(Sm)

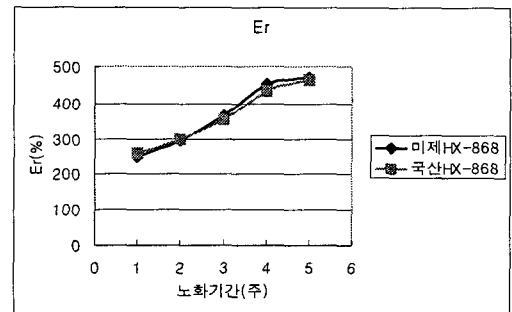


그림 15. 노화기간에 따른 HX-868 적용 라이너의 물성변화(Er)

Er값은 노화가 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보였고 미제와 국산의 경우 같은 경향을 보였고 그 값도 거의 일치했다. Modulus 값은 노화기간이 증가함에 따라 그 값이 감소했으며 역시 미제와 국산의 경우 모두 동일한 경향을 보이고 그 값에서도 큰 차이를 보이지 않았다. 라이너의 Hardness도 노화기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고 미제와 국산 모두 같은 결과를 보였고 4주 노화후에 경도 값도 각각 미제 44, 국산 45로 비슷했다.(그림 14, 15, 16, 17 참조)

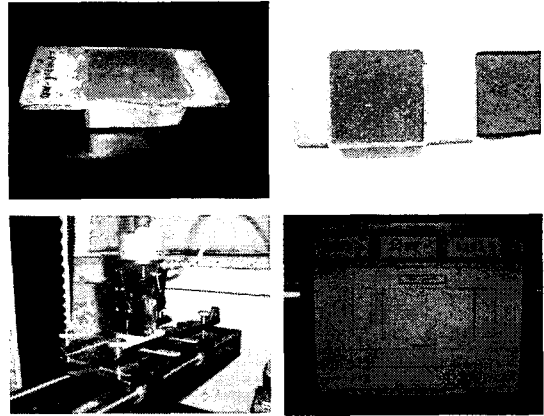


그림 18. HX-868 적용 라이너의 접착력 측정

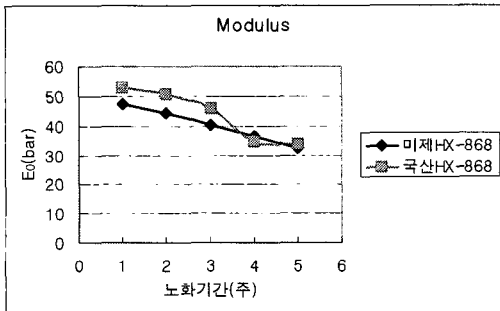


그림 16. 노화기간에 따른 HX-868 적용 라이너의 물성변화(Modulus)

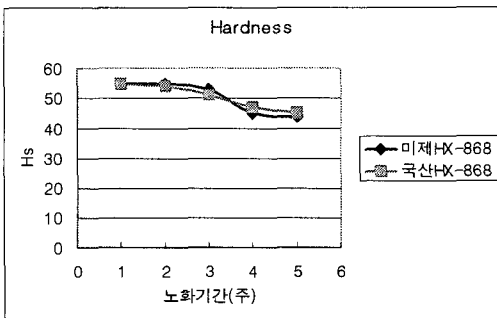


그림 17. 노화기간에 따른 HX-868 적용 라이너의 물성변화(Hardness)

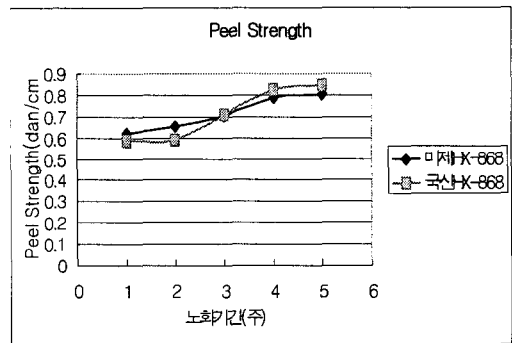


그림 19. HX-868 적용 라이너의 접착력 측정 결과

그림 19에서와 같이 라이너/추진제의 접착력을 측정된 결과 국산과 미제의 HX-868을 사용하여 제조한 라이너를 이용하여 접착력을 시험한 결과 모두 미국 규격치인 0.43dan/cm 이상의 값을 보였으며 측정값도 유사하였다. 한편 노화시킨 HX-868을 사용하여 제작한 접착력은 경과 기간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 국내에서 합성한 본 물질이 접착특성에 미치는 영향이 미제와 차이가 없음을 보여준 것으로 판단할 수 있다.

## 5. 접착력 측정 분석

## 6. 맺 음 말

국내기술로 합성한 aziridine계 bonding agent (HX-868)의 imine함량, 가수분해성 Cl함량, 수분함량이 규격치를 충분히 만족하였으며 미국 3M사의 HX-868의 분석값과 유사한 수준을 보였다. IR Peak의 분석 결과 3M사 제품과 동일한 Peak형상을 보여 동일한 성분으로 구성되어 있음을 정성적으로 확인할 수 있었다. 또한 라이너 적용시험을 통하여 국내 기술로 합성한 HX-868을 이용하여 제조한 라이너의 물성 Sm, Er, E<sub>0</sub>, H<sub>S</sub>을 측정한 결과 미제 3M사의 HX-868을 사용하여 제조한 라이너의 물성값과 거의 일치함을 보여 물성에 있어서도 국산 HX-868이 미제 HX-868과 동일한 특성을 가지고 있음을 검증하였다. 또한 라이너/추진제와의 접착력을 측정함으로써 국산 HX-868을 이용하여 제조된 라이너/추진제와의 접착력이 미제 HX-868을 사용하여 제조한 시편의 접착력 값과 거의 동일한 값을 보여 접착 특성에서도 유사함을 알 수 가 있었다.

일정기간 동안의 노화 특성을 분석한 결과 이화학 분석, 라이너 물성, 접착력에 있어서 3M사의 HX-868이 보이는 특성과 비교했을 때 거의 일치함을 보여 미제 3M사의 HX-868의 품질과 유사함을 알 수 있었다. 결론적으로 국내기술로 합성된 HX-868은 미제 HX-868의 품질수준과 동일한 수준으로 판단되며 성공적으로 라이너에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. Price, E.W., " History of Solid Rocket Motors(1940-1960)", AIAA paper 98-3978, 1998
2. Beckstead, M.W., "Solid Propellant Combustion Mechanism and Flame Structure" Pure and Applied Chemistry, Vol. 65, No.2, 1993, pp.297-307
3. Kuo & Summerfield, "Fundamentals of Solid-propellant Combustion" Vol.90, Progress in Astronautics and Aeronautics
4. D. M. French, "Functionally Terminated Butadiene Polymer" Rubber Chem. Technol., 42, 71-72, 97(1969)
5. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "High Polymer: Polyurethane Chemistry and Technology," Interscience Publishers, New York, Vol. 16, Part 1, pp.129-131, 264-293(1962)
6. F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber," Academic Press, New York, pp.157-165, 330-332, 440-444(1978)
7. F. Bueche, "Physical Properties of Polymer," Interscience Publishers, New York, pp.41-44(1962)
8. L. E. Nielson, "Mechanical Properties of Polymer and Composites," Vol. 2, pp. 176-177(1974)
9. L.H. Layton, "Chemical Aging Effects on Composite Solid Propellant", AIAA, No. 75-1281, 1981
10. N.S.Chohen, et.al, AIAA/SAE/ASME, 19th joint propulsion conference, June 27-29, (1983)
11. Anon, "Solid Propellant Mechanical Behavior Manual", CPIA Pub. 21, Section 4.3.6, Chemical Propulsion Information Agency, Laurel, MD.(1988)