

# 새로운 폴리에테르 공중합체 디올(HTPE)을 사용한 추진제용 폴리우레탄 바인더

유호준\* · 송종권 · 이범재<sup>†</sup> · 황갑성\*\*

## Novel Hydroxy-terminated Copolyether-based Polyurethane system for Propellant Binder

Hojoon Yoo\* · Jongkwon Song · Bumjae Lee<sup>†</sup> · Gabsung Hwang\*\*

### ABSTRACT

Two novel synthetic route proposed for Hydro-Terminated Poly(EO-ran-THF) and tri-block(PEG-PTHF-PEG) copolymer by cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran(THF) and ethylene oxide(EO) and just by polymerization of EO on poly-THF, respectively. Polyurethane was synthesized from random and tri-block HTPE using N-100/IPDI mixture as curing agent, and TPB(Triphenylbismuth) as catalyst. The mechanical properties of resultant polyurethane after mixing with various ratio of isocyanate was also investigated. Finally, the post treatment process of HTPE based on amount of catalyst used in the synthesis was studied, to evaluate the optimum curing condition for the polyurethane propellant binder.

### 초 록

Tetrahydrofuran(THF)과 Ethylene oxide(EO) 또는 EO를 단량체로 하여 양이온 개환중합을 이용한 새로운 합성방법으로 random 또는 tri-block HTPE(Hydroxyl-terminated polyether)를 합성할 수 있었다. 합성된 random과 tri-block HTPE를 IPDI/N-100혼합 디이소시아네이트 경화제와 촉매로 TPB(triphenylbismuth)를 사용하여 폴리우레탄을 제조 하였으며, 혼합 이소시아네이트 화합물의 비율에 따른 폴리우레탄의 기계적 특성을 연구 하였다. 그리고 폴리 우레탄 추진제 바인더 제조를 위한 prepolymer인 합성된 HTPE의 최적 경화 조건을 찾기 위해 HTPE의 후처리 과정, 우레탄 합성시 사용되는 촉매의 양 등의 영향에 대해 알아보았다.

Key Words: Cationic ring-opening copolymerization, Hydroxyl-terminated Polyether, Polyurethane propellant binder, curing condition.

\* 충남대학교 공과대학 바이오응용화학부  
정밀응용화학과

\*\* 국방과학연구소

<sup>†</sup> 연락저자, E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

### 1. 서 론

로켓 추진기관 모터의 크기가 점차 대형화되

면서 PS계 추진제보다 더 높은 내탄도적 특성과 더 우수한 기계적 성질을 지닌 추진제가 요구되고 있던 1950년대 중반 폴리우레탄 추진제가 새로이 개발되었다. 폴리우레탄 추진제 바인더는 수산기를 갖고 있는 유기물질을 이소시아네이트 화합물과 반응시켜 고무상 매트릭스 구조를 만든 것으로서, 이 매트릭스 속에 산화제, 금속연료 분말 및 각종 첨가제를 혼합 분산 시키면 우레탄 추진제가 제조된다.<sup>[1]</sup> 추진제 제조공정중 경화 반응이 일어나기 전에 고체 산화제 및 각종 첨가제들을 바인더에 혼합시키므로 산화제나 각종 첨가제들을 혼합한 상태는 밀가루를 반죽한 상태와 비슷한 성질을 갖게 되며, 고체 분말로 인해 그 점도가 매우 높다. 따라서 높은 점도를 지닌 이 반죽 혼합물 내에 포함된 각 원료의 분포가 균일해야만 경화된 후 만들어진 추진제의 성질이 균일하게 된다. 또한 그 혼합 반죽상태가 좋지 않거나 점도상승이 너무 빠르게 진행되면 다음 단계인 주조공정을 진행하지 못하게 되므로 반죽 혼합물의 유동성(rheological property)과 유동성 유지시간은 혼합 및 주조공정에서 매우 중요한 특성이라고 볼 수 있다. 우레탄 추진제의 바인더로서의 prepolymer로는 디올(diol) 또는 트리올(triol)이 사용되며, 그 중 흔히 사용되는 프리폴리머는 골격구조에 따라 폴리에스테르, 폴리부타디엔계 등이 있으며,<sup>[2]</sup> 현재까지 가장 우수한 둔감화 특성을 보인 Hydroxy-terminated polyether(HTPE)를 적용한 추진제의 연구가 지속적으로 요구되고 있다.<sup>[3]</sup>

초기에는 일반적인 양이온 개환 공중합 방법에 의해 합성된 EO/THF계 HTPE에 macrocyclic oligomer들이 많이 포함되어 있어 우레탄 바인더를 위한 prepolymer로서 적용하는데 문제점이 있었던 것으로 보고되었다. 하지만 많은 연구 끝에 양이온 개환 공중합 방법이 개시제인 디올의 존재하에서 진행될 때에는 활성점의 backbiting에 의하여 형성되는 cyclic form이 현저히 줄어들고 고분자 양말단에 수산기가 완벽하게 존재하는 반응은 AM(Activated Monomer) mechanism이 발견 되면서 우레탄 바인더의 prepolymer로서의 사용이 적합한 선행

polyol의 합성이 가능해 졌다.<sup>[4,5]</sup>

본 고에서는 양이온 개환 중합을 이용하여 합성한 random 과 tri-block HTPE가 둔감화 추진제의 바인더 제조에 쓰이는 prepolymer로서의 적용 가능성과 유동특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 및 결과 분석

### 2.1 HTPE의 합성

우레탄 바인더의 prepolymer로 사용되는 HTPE를 합성하기 위하여 콘덴서를 갖춘 삼구동근바닥 플라스크에 질소를 purge한 후 용매인 methylene chloride를 넣은 다음 온도를 0~1°C로 유지하면서 개시제인 1,4-butandiol 또는 PTHF를 넣는다. 여기에 촉매인 Borontrifluoride diethyletherate를 첨가하여 preinitiation을 시킨 후 정제한 단량체를 일정한 몰비율로 섞여있는 저장 용기로부터 droplet addition 방법으로 첨가하였다. 반응의 종결은 증류수를 이용하여 촉매의 활성을 없앴으며 액체/액체 추출법을 통해 수용액층과 유기용매층을 분리하고, 용매를 제거한 후 60°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 투명한 점성의 HTPE prepolymer를 얻었다.

### 2.2 Polyurethane의 합성 및 기계적 성질

HTPE prepolymer를 사용하여 polyurethane 탄성체를 제조하여 경화 거동과 기계적 특성을 조사하였다. 모든 HTPE들의 functionality가 2에

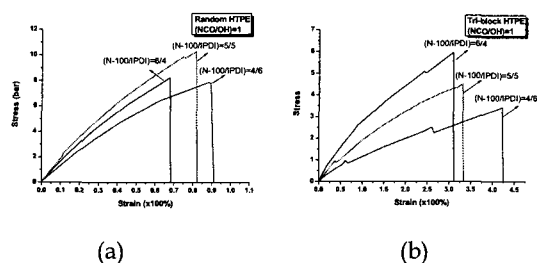


Fig. 1 plot of stress-strain curves cured polyurethane derived from (a) random HTPE and (b) tri-block HTPE

Table 1 Mechanical properties of polyurethanes derived from various HTPEs.

Sample	Code #	Prepolymer					Equivalent Ratio (-NCO/-OH)	Curatives system(N-100/IPDI)	Mechanical properties		
		Cal. Mn ( $\times 10^{-3}$ ) (PEG-PTHF-PEG)	Ob. Mn ( $\times 10^{-3}$ )	PDI	OHIndex (fn/kg)	EO/THF			E <sub>0</sub> (bar)	$\sigma_m$ (bar)	$\epsilon$ (%)
Random HTPE	1	3.50	3.40	1.69	0.565	55/45	1.0	5/5	17.4(±0.8)	10.6(±1)	86(±13)
Tri-block HTPE	4	4.00(1.00-2.00-1.00)	4.51	1.73	0.582	50/50	1.0	5/5	10(±1)	9.7(±0.6)	227(±28)
ATK HTPE	6		3.87	1.74	0.685	49/51	1.0	5/5	13.2(0.3)	9.3(±0.1)	100(±2)

근접하므로 탄성체를 얻기 위해서는 isocyanate 경화제를 polyfunctionality를 가지는 것을 써야 한다. 본 실험에서는 trifunctional인 N-100과 difunctional인 IPDI의 혼합 경화제를 사용하여 경화 촉매 TPB(0.4wt%)와 혼합 후 60°C에서 6일 동안 경화한 후 dumbbell 시편으로 절단하여 만능재료시험기를 이용하여 crosshead speed 35mm/min으로 그 기계적 특성을 알아보았다.

비결정성 또는 약한 결정성 폴리우레탄 탄성체의 기계적 특성은 일차적으로 가교 밀도에 의존하므로 혼합경화제 [N-100]/[IPDI]의 몰비, HTPE의 분자량 크기 및 전체[NCO]/[OH] 당량비에 밀접하게 관계될 것이다. 혼합 경화제 [N-100]/[IPDI]의 몰비를 5/5를 기본으로하여 6/4, 4/6을 함께 비교 하였으며, [NCO]/[OH] 당량비는 1.0으로 일정하게 유지하였다. 합성된 random, tri-block HTPE로 만들어진 polyurethane의 기계적 특성을 Fig.1과 Table 1에 나타내었다.

HTPE prepolymer의 대략적인 분자량이 3,000~4,000g/mol 범위의 copolyether diol을 추진제 바인더로 사용하고 있다고 알려져 있는데, 이 범위의 분자량을 가지고, 다른 공중합체 미세구조를 가지는 폴리우레탄의 물성을 비교하면 합성된 random 및 triblock HTPE의 경우 비교 샘플인 ATK-HTPE계 polyurethane의 물성과 전체적으로 유사함을 알 수 있었다. 본 실험범위에서 보면 ATK-HTPE polyurethane이 약간 큰 modulus 값을 가지며 작은 elongation을 가지는 특성을 가졌다.

### 2.3 촉매 및 추출조건에 따른 경화속도 경향

HTPE 합성 후 잔류하는 산촉매인 BF<sub>3</sub>를 제거하기 위하여 염기인 CaO를 처리한 HTPE를 물로 5회 추출하고 시료에 산화방지제인 BHT를

0.05wt% 첨가한 시료를 이용하여 urethane 경화 촉매인 TPB의 사용량을 0.2wt%와 0.4wt%로 달리하여 촉매양에 따른 반응성을 확인하였다. Random- 및 triblock-HTPE을 사용한 시료 모두 촉매의 사용량이 적을수록 urethane의 반응성이 감소하는 것으로 나타났으며, 합성된 urethane의 유동 특성은 CaO 처리후 물로 추출한 경우가 물로만 추출한 경우보다 향상된 우레탄의 유동 특성과 느린 OH의 반응성을 확인할 수 있었다. 경화 촉매의 사용량에 따른 urethane으로의 반응성은 큰 차이가 없었지만, 산촉매인 BF<sub>3</sub>를 제거하기 위해 추출단계에서 CaO를 사용함에 따라 urethane으로의 반응성에 큰 영향을 보였다. 촉매의 사용량과 추출조건에 따른 OH 기와 이소시아네이트기의 urethane으로의 반응성을 Fig. 2와 Fig.3에 나타내었다.

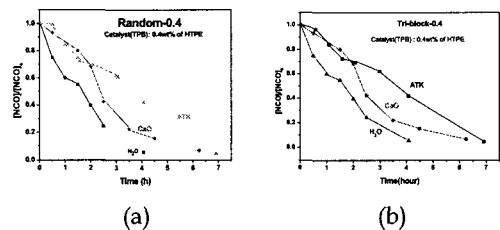


Fig. 2 OH group reactivity of (a)random- HTPE and (b)triblock-HTPE by various extraction conditions. \*ATK : 비교샘플

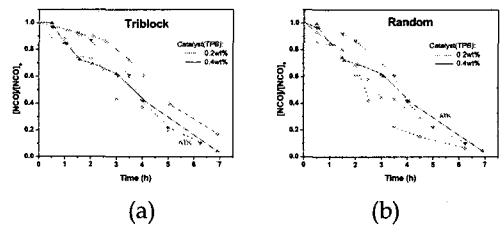


Fig. 3 OH group reactivity of (a)random-HTPE and (b)triblock-HTPE by amount of catalyst. ATK : 비교샘플

## 2.4 경화 거동.

Random-HTPE를 사용한 polyurethane의 경화 거동을 관찰하기 위하여 polyfunctional isocyanate인 N-100과 difunctional isocyanate인 IPDI의 1:1 mol ratio로 혼합 경화제를 혼합한 후 TPB 촉매 존재 하에서 60°C에서 반응시켰다. Teflon 몰드에서 경화시키면서 경화일에 따라 Shore Durometer Hardener Type A-2로 polyurethane 단성체의 경도를 측정 한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 실험결과 경화반응은 6일후에 완결되었으며 이는 기존의 다른 polybutadiene diol이나 PEG등과 유사한 경화 거동을 보였다. 또한 triblock HTPE를 사용한 polyurethane에서도 6일후에는 hardness 의 변화가 거의 없었음을 확인할 수있었고, random과 tri-block HTPE polyurethane과 큰 차이는 없었다.

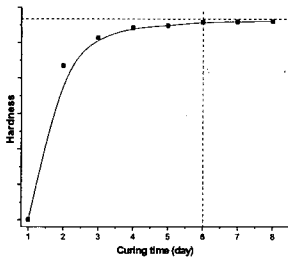


Fig. 4 Change of hardness of polyurethane upon curing time

## 3. 결 론

Ethylene oxide(EO)와 THF 단량체를 1,4-butndiol 또는 PTHF의 존재하에  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  촉매를 이용한 양이온 개환 중합방법에 의하여 polyurethane 제조에 쓰일수 있는 prepolymer로서 random 과 tri-block HTPE를 합성 하였다. 합성 반응은 Activated monomer mechanism(AMM)에 의한 성장을 유도하였으며 원하는 분자량과 높은 difunctionality를 가지는 polyetherdiol prepolymer를 얻을 수 있었다.

합성된 hydroxyl-terminated random 및 tri-block polyol을 사용하여 Polyol / mixed isocyanates(N-100/IPDI) / TPB system를 이용

하여 polyurethane을 합성하였고, 합성 시 equivalent ratio(NCO/OH=1.0)와 curative ratio (N-100/IPDI=6/4, 5/5, 4/6)를 적용하여 비교해 본 결과 추진제 바인더로는 전체적으로 random HTPE가 유망한 prepolymer가 될 수 있을 것으로 판단 되었다. 추진제 바인더 제조시 중요한 요소인 주조 공정을 위한 유동성과 유동성 유지 시간을 최적화 하기 위한 OH의 반응성을 알아 본 결과는 다음과 같았다. urethane 제조시 첨가 되는 촉매(TPB)의 양은 0.4wt%를 넣었을때, prepolymer인 HTPE의 합성시 사용된 촉매( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ )의 활성을 없애기 위한 후처리 과정으로 CaO를 처리 하였을때 효과적으로 산촉매가 제거 되었고, 유동성 및 유동성유지 시간을 최적화 하는데 적당한 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. Comfort, Theodore F. Cumberland, Maryland "Solid Rocket Propellant" EP 0 997 449 B1 (1999).
2. Beaupre, Ampleman, Nicole "Insensitive Propellant Formulations Containing Energetic Thermoplastic Elastomers" U.S. patent 6,508,894 (2000).
3. BAOYAN ZHANG and HUMIN TAN "Studies of Novel Segmented Copolyether Polyurethane" Eur. Polym. J Vol. 34, No. 3-4, (1998). pp. 571-575
4. Melania Bednarek, Przemyslaw Kubisa, "Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide in the Presence of Diols; Composition, Microstructure, and Properties of Copolymers" Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry, vol. 37, (1999). pp3455-3463
5. P. Kubisa, S. Penczek, "Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers", Prog Polym. Sci 24 (1999). pp1409-1437