

고체 추진제용 폴리우레탄 바인더를 위한 새로운 폴리에테르 공중합체 디올(HTPE)의 합성

신범식* · 이범재 · 유호준** · 박영철***

Synthesis of Novel Hydroxy-terminated Polyether for Solid Propellant Polyurethane Binder

Bum-Sik Shin* · Ho-Joon You** · Young-Chul Park*** · Bum-Jae Lee*

ABSTRACT

Novel synthetic routes were proposed for hydroxy-terminated Poly(EO-co-THF) by Cationic ring-opening copolymerization of Tetrahydrofuran(THF) and Ethylene oxide(EO). It was carried out using Boron trifluoride tetrahydrofuranate(BF₃ · THF complex) as catalyst in the presence of 1,4-butandiol. The resultant products are well-defined linear polyetherpolyol. Polyurethane(TPU) were prepared using resultant polyetherpolyol with IPDI/N-100 as curing agent and TPB(Triphenylbismuth) /MA(Maleic anhydride) mixture as cure catalyst. Mechanical properties of TPU prepared from poly(EO-co-THF) polyol were investigated and compared with polyurethane using ATK HTPE

초 록

Hydroxy-terminated polyether의 새로운 합성방법인 양이온 개환 공중합에 의해서 Ethylene oxide 와 Tetrahydrofuran을 공중합 하였다. 중합은 1,4-Butandiol 존재 하에 BF₃·THF를 촉매로 반응이 진행되어 잘 제어된 Polyetherdiol을 합성할 수 있었다. Polyurethane 반응은 Polyetherdiol과 경화제로서 I-PDI/N-100 혼합물을 사용하였고, 경화촉매로 TPB/MA 혼합물을 사용하여 합성하였다. 이렇게 합성된 Polyurethane은 현재 미국에서 시판중인 ATK HTPE를 이용한 Polyurethane과 기계적 특성과 경화 거동을 비교 분석하였다.

Key Words : Cationic ring-opening polymerization, Ethylene oxide, Tetrahydrofuran, BF₃ · THF, Polyurethane

1. 서 론

* 충남대학교 바이오응용화학과
** (주)두산 전자
*** 국방과학연구소
연락처, E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

혼합형 고체 추진제는 세 종류의 기본 성분으로 구성되어 있다. 첫째로 추진제의 연소에 필요

한 산소를 공급해주는 고체 성분인 산화제(Oxidizer), 추진제 연소 시 높은 에너지를 방출시키는 금속(환원제)연료분말, 그리고 산화제와 연료를 물리적으로 결합시켜주는 결합제(binder)로 이루어진다. 매우 오래전부터 사용된 흑색화약 이후 등장한 복기 추진제는 한동안 로켓 추진제로 사용되어 왔으나 로켓 추진기관 모터의 크기가 점차 대형화 되면서 더 높은 내탄도력 특성과 더 우수한 기계적 성질을 가진 추진제가 요구되면서 그 한계점에 달하게 되었다. 그 이후 1950년대 중반 폴리우레탄 추진제가 새롭게 개발되면서 근래까지 쓰이고 있다. 폴리우레탄 추진제 바인더는 수산기를 갖는 유기물을 이소시아네이트와 반응시킴으로써 고무상 매트릭스 구조를 형성하여, 이 매트릭스 속에 산화제, 금속 연료분말 및 각종 첨가제를 혼합 분산시키면 폴리우레탄 혼합형 추진제가 제조된다. 폴리우레탄 추진제 바인더의 프리폴리머로써 디올(diol) 또는 트리올(triol)이 사용되며, 골격 구조에 따라 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리부타디엔계 등이 있다[1-2].

이 중에서 현재까지 가장 우수한 특성을 보이는 추진제로는 HTPE(hydroxy-terminated polyether)추진제가 있다. 일반적으로 HTPE로 대변되는 폴리에테르 글리콜은 폴리우레탄의 soft segment component로써 폭넓게 사용되고 있다[3]. 대표적인 예로는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜 등이 있으며, 또한 이들의 공중합체 형태로써 Ethylene oxide(EO)와 Tetrahydrofuran(THF)의 양이온 개환 중합에 의한 다양한 조성을 가지는 copolymer가 있다. 일반적으로 양이온 개환 중합을 통해 합성된 EO/THF계 HTPE는 macrocyclic oligomer들이 부반응으로 생성되는데 폴리우레탄 프리폴리머로써 적용하는데 많은 문제를 야기시켰다[4-8]. 하지만 많은 연구 끝에 양이온 개환 중합 중 디올의 존재 하에 반응이 진행되는 AM(Activated monomer) mechanism이 발견되어 활성점의 backbiting으로 인해 형성되는 cyclic form이 현저히 줄어들면서 고분자 양말단에 수산기가 완벽하게 존재할 수 있게 되었

다. 그로 인해 폴리우레탄 적용에 적합한 선형 폴리올의 합성이 가능해졌다[9-11].

본 연구에서는 양이온 개환 중합 방법의 하나인 AM mechanism을 이용하여 EO/THF copolyether glycol을 합성하여 추진제용 바인더에 사용되는 HTPE 프리폴리머의 최적 합성 조건을 확립하고, 합성된 HTPE를 이용하여 폴리우레탄 바인더를 제조하여 그 기계적 특성을 확립함으로써 합성된 HTPE의 추진제로의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서는 단량체로써 THF(Tetrahydrofuran, J. T. Baker Co., HPLC grade)를 CaH_2 (Aldrich Co.)가 들어있는 flask에서 교반 시켜 수분을 제거한 후 High-vacuum line(10^{-6} torr)을 이용하여 증류하여 사용하였다. EO(Ethylene oxide, Fluka Co., 99.8%)는 수분 제거를 위해 NaOH로 충전된 컬럼을 통과시켜 정제하였다. 용매로 사용되는 MC(Methylene chloride, Samchun, 99%)는 CaH_2 를 넣고 교반 시켜 수분을 제거한 후 진공 증류하였다. 1,4-Butandiol(1,4-BD, Aldrich Co., 99%)은 molecular sieve를 넣어 교반한 후 High-vacuum line을 이용하여 40°C 의 온도에서 degassing 방법으로 정제하였다. 촉매로 사용되는 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ (Boron trifluoride THF Complex, Aldrich Co.)는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2.2. 분석

2.2.1. 합성된 HTPE의 분석

합성된 HTPE의 구조적인 특성을 분석하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ (JEOL Led., Akishima, Japan ; JNM-AL400 ; 400MHz)을 이용하였다. 용매로는 Chloroform- d_6 (Aldrich Co., 99.9atom %D)를 사용하였으며, 표준 물질로 Tetramethylsilane(TMS)를 이용하였다. 합성된 HTPE의 분자량을 측정하

기 위해서 GPC(Waters 2690)를 이용하였다. 컬럼은 Waters사의 Styragel HR-0.5(0~1,000g/mol), HR-1(100~5,000g/mol), HR-2 (500~20,000g/mol)를 사용하였다. 표준물질로는 Polyethylene glycol standard(Mn : 12,000, 6,240, 4,450, 1,500, 970, 600, 420, 194)를 사용하여 검량선을 얻은 후 분자량을 계산하였다. 마지막으로 합성된 HTPE의 Hydroxyl Equivalent weight를 측정하기 위해서 Phthalation titration(ASTM E 222-94)을 이용하였다.

2.2.2. 합성된 폴리우레탄의 분석

합성된 폴리우레탄의 기계적 특성을 분석하기 위해서 만능 재료 시험기(Lloyd Co.)를 이용하였다. Mold에서 경화된 폴리우레탄을 dog-bone 형태의 시편으로 제작하여 측정하였고, Crosshead speed의 조건은 35mm/min으로 고정하였다. 그리고 경화 거동을 확인하기 위해 고무경도계(Shore A TH-200)를 이용하였다. 마지막으로 HTPE의 수산기와 isocyanate (NCO)와의 반응성을 확인하기 위해 지수 측정 방법(ADP-STD-1064)을 이용하였다.

2.3. HTPE 합성

콘덴서가 설치된 jacket reactor에 질소를 약 30분 동안 purge 해준 후 MC를 cannular transfer 방법을 이용하여 반응기에 첨가하였다. 순환식 항온수조를 이용하여 반응기 내에 온도를 0~5°C로 유지하면서 개시제인 1,4-Butandiol과 촉매인 BF₃THF를 주사기로 반응기에 첨가하고 preinitiation을 유도하였다. 정제된 단량체인 EO와 THF는 저장용기에 일정 비율로 혼합하여 저온으로 보관하면서 cannular transfer 방법을 이용하여 반응기 내에 방울방울 적하시켰다. 단량체는 분자량 변화를 알아보기 위하여 4~8시간 동안 첨가하였으며, 단량체 첨가 후에도 온도를 유지하면서 부가반응을 실시하였다. 합성이 끝난 후 증류수를 첨가하여 촉매의 활성을 제거하여 반응을 종료하였다. 반응 종료 후 저분자량 디올과 cyclic oligomer를 제거하기 위해서 증류수를

이용한 액액 추출을 통하여 유기층을 분리한 후 진공흡출기를 이용하여 60°C에서 용매를 제거한 후 60°C 진공오븐에서 12시간 이상 건조 후 120°C로 승온하여 1시간 추가 건조 후에 투명한 점성의 HTPE를 얻을 수 있었다.

2.4. Polyurethane의 합성

합성된 HTPE를 건조한 후에 플라스크에 건조된 HTPE와 경화촉매인 TPB/MA 혼합물을 HTPE의 무게비의 0.35wt%/0.35wt%로 넣고 교반한 후 60°C 진공오븐에서 기포를 제거한 후, 플라스크에 [NCO]/[OH] 당량비에 맞게 경화제인 IPDI/N-100을 넣고 균일혼합물을 얻기 위해서 60°C 진공흡출기를 이용하여 기포를 제거하면서 혼합하였다. 기포 제거 후 액상혼합물을 teflon으로 코팅된 mold에 부어서 60°C 진공오븐에서 4~6일간 경화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 변화에 따른 합성 HTPE의 비교

HTPE를 폴리우레탄에 적용할 때 HTPE의 분자량과 functionality에 따라서 물성에 큰 영향을 준다. 일반적으로 양이온 개환 중합에 사용되는 BF₃OEt 촉매는 말단의 ethoxy기로 되어있는 monofunctional의 HTPE가 형성되어 polyurethane 제조 시 불순물로 작용하여 물성 저하를 초래하게 된다. 이를 방지하기 위해서 본 실험에서는 BF₃THF를 촉매로 사용하여 HTPE를 합성하였다. Fig. 1.에 두 가지 촉매를 이용하여 합성된 HTPE의 ¹H-NMR spectra를 비교하여 도시하였으며, 이를 통하여 BF₃OEt 촉매를 이용한 HTPE는 1.1ppm 부근에 monofunctional이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 2.에서 보면 합성된 HTPE를 이용한 폴리우레탄 바인더의 stress-strain curve를 나타내었으며, modulus, elongation, stress의 모든 면에서 BF₃THF 촉매를 사용한 HTPE가 우수함을 확인할 수 있었다.

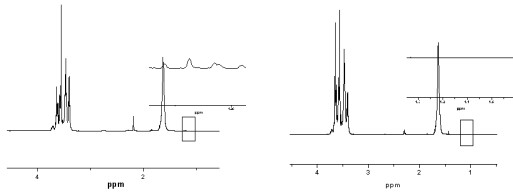


Fig. 1. Change of local structure of the HTPE terminus at the change of cationic catalyst

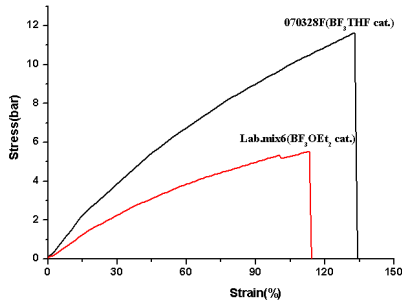


Fig. 2. Stress-Strain curve of polyurethane at the change of the cationic catalyst

3.2. BF₃THF 촉매를 이용한 HTPE 분자량 조절

HTPE의 폴리우레탄 적용 시 분자량의 따른 물성을 확인하기 위해서 HTPE를 다양한 조건으로 분자량 조절을 시도해 보았다. [Monomer]/[Initiator]의 비를 변화하였고, 단량체 부가 시간을 달리하여 실험하였다. 그 결과 합성 시 측정된 고분자의 분자량은 촉매의 농도가 낮아 활성점이 감소하여 수율이 낮아지는 것 이외에는 전반적인 합성 조건에서 분자량을 쉽게 조절할 수 있었다. Table 1.에서 보면 [Monomer]/[Initiator]의 비가 증가할수록 분자량이 비례적으로 증가함을 확인할 수 있었으나 4,000g/mol 이상의 분자량의 경우 그 변화폭이 점차 줄어드는 경향을 확인할 수 있었다. Table 2.에서 보면 부가시간의 변화에 따른 합성된 HTPE가 5,000g/mol까지 분자량 조절이 잘 되었고 예상 분자량과 실제 분자량의 차이가 없이 거의 일치함을 확인할 수 있었다. Fig. 3에 그 변화를 그래프로 나타내었는데 linear한 그래프가 나

타나는 것으로 보아 다양한 조건을 통한 HTPE의 분자량 조절이 가능함을 확인할 수 있었다.

Table 1. Change of the molecular weight of HTPE at the various [monomer]/[initiator] ratio

#	[mon]/[ini]	Molecular weight			Yield (%)	
		Cal.Mn (g/mol)	GPC			OH index HEW (g/mol)
			Obs.Mn (g/mol)	PDI		
1	69.2	3290	2860	1.55	3350	81
2	74.8	3600	3480	1.40	3780	83
3	77.8	3830	3710	1.48	4120	82
4	81.0	3980	3450	1.55	4260	81
5	87.0	4100	3780	1.46	4320	80

Table 2. Change of the molecular weight of HTPE at the various dropping time

#	drop time (h)	Molecular weight			Yield (%)	
		Cal.Mn (g/mol)	GPC			OH index HEW (g/mol)
			Obs.Mn (g/mol)	PDI		
1	4.0	2980	3220	1.43	3020	88
2	5.5	3380	3370	1.60	3320	76
3	6.5	4290	3510	1.50	4060	83
4	7.0	4430	3710	1.59	4500	78
5	7.5	4970	4520	1.45	4970	82
6	8.0	5040	4630	1.46	4980	78

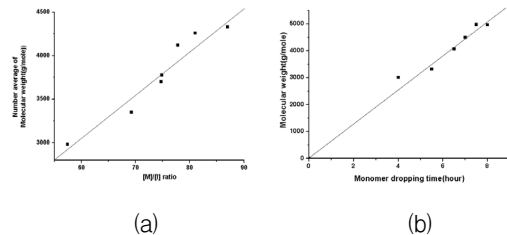


Fig. 3. Relationship of between [M]/[I] ratio and Mn.(a) and between dropping time and Mn.(b)

3.3. 폴리우레탄의 유동 특성

추진제 제조 공정 중 경화반응이 일어나기 전에 고체 산화제 및 각종 첨가제들을 바인더에 혼합시키므로 혼합된 상태는 밀가루 반죽을 한 상태와 비슷한 성질을 갖게 되며 고체 분말로 인해 그 점도가 매우 높다. 혼합의 반죽 상태가 좋지

않거나 점도 상승이 너무 빠르면 추진제 주조 공정을 진행하지 못하기 때문에 반죽 혼합물의 유동성과 유동성 유지기간은 주조 공정에서 매우 중요한 특성이라고 볼 수 있다. 이러한 특성을 확인하기 위해서 60°C에서 폴리우레탄을 합성하여 시간에 따른 점도의 변화를 Brooks Field DV II + viscometer를 이용하여 측정하였다. Fig. 4의 그래프를 보면 7시간 이후 점도가 급격히 상승하는 것을 알 수 있었으며, 추진제 제조 시 충분한 유동성과 시간을 유지함을 확인할 수 있었다.

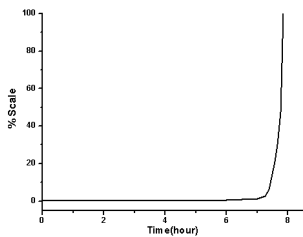


Fig. 4. Change of the HTPE's viscosity at the various time in polyurethane

3.4. 폴리우레탄의 경화 거동

추진제 제조 공정 중 주조 공정이 끝난 후에 경화 공정에 들어가는데 경화시간이 요구된 특성에 부합되도록 조절되어야 한다. 경화거동을 확인하기 위해서 Shore-A TH 200 고무 경도계를 이용하여 24시간마다 경도를 측정하였다. 폴리우레탄의 경도는 Fig 5에 나타나듯이 2일까지 급격하게 증가하다가 4~6일까지 서서히 증가 후 그 이후로는 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 변화가 없는 것으로 보아 폴리우레탄 경화 반응은 4~6일 이내로 완료됨을 확인할 수 있었다.

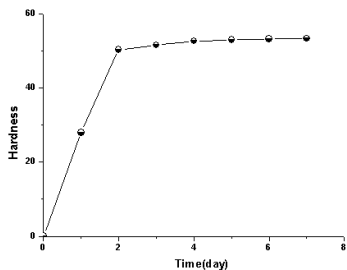


Fig. 5. Change of HTPE's hardness in curing time

3.5. 폴리우레탄의 기계적 특성

추진제는 보관, 운송, 발사되는 여러 환경 속에서 열적 순환, 조작, 진동, 점화 압력 등에 영향을 받게 된다. 그러므로 추진제는 이러한 영향으로부터 충분히 견딜 수 있는 물리적, 기계적 성질을 보유하고 있어야 한다. 이러한 특성을 확인하기 위해서 합성된 HTPE를 폴리우레탄 바인더로 제조하여 기계적 특성을 확인하였다. Fig. 6에서 보면 분자량이 증가함에 따라 elongation은 일정한 경향성을 가지고 증가함을 확인할 수 있었고 modulus는 일정한 경향성을 가지고 감소함을 확인할 수 있었다. 그리고 비교 샘플인 ATK HTPE를 이용한 폴리우레탄 바인더와 기계적 특성을 비교하였을 때 합성된 HTPE를 이용한 폴리우레탄 바인더의 물성이 더 좋은 경향성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

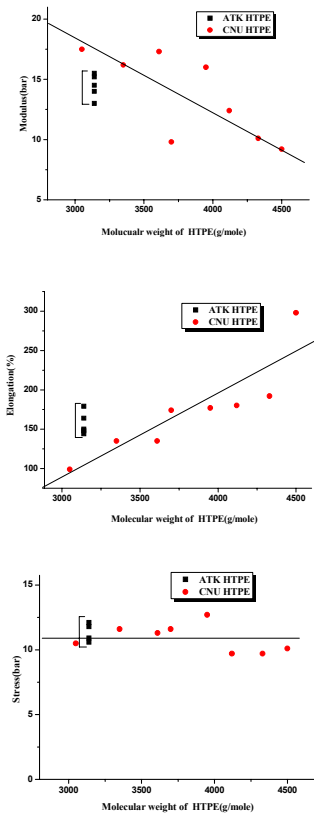


Fig. 6. Change of the modulus, elongation, stress at the various molecular weight in polyurethane

4. 결 론

본 연구는 양이온 개환 중합 중 부반응이 적고 분자량 조절이 용이한 AM mechanism으로 진행시키기 위하여 디올(1,4-Butandiol)을 개시제로 하고 촉매로써 $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ 를 사용하였다. 그리고 단량체를 EO/THF를 사용하여 둔감화 추진제의 프리폴리머인 HTPE를 성공적으로 합성할 수 있었다. 프리폴리머 합성 시 일정한 개시제의 농도와 촉매의 농도 하에서 단량체 부가 시간의 변화를 통해서 원하는 분자량을 자유롭게 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한 일반적으로 쓰이는 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 촉매를 대신하여 $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ 촉매를 사용함으로써 HTPE의 functionality가 저하되는 문제점을 해결하였다. 그리고 합성된 HTPE의 경화 거동과 유동 특성은 추진제를 제조함에 있어서 큰 문제가 없음이 확인되었고, 기계적 특성 또한 미국의 ATK HTPE에 비교하여 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 추진제 프리폴리머인 HTPE의 국산화 기틀이 마련되었음을 기대할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. European Patent 0997449 (1999)
2. U. S. Patent 6,508,894 (2000)
3. B.Zhang, H. Tan, "Studies of novel segmented copolyether polyurethanes", *Eur. Polym. J.*, Vol. 34, No. 3-4, March 1998, pp 571-575
4. J. M. Hammond, J. F. Hooper, W. G. P. Robertson, "Cationic copolymerization of

tetrahydrofuran with epoxides. I. polymerization mechanism in the presence of a glycol", *J. Polym. Sci., Part A-1, Polymer chemistry*, Vol. 9, No. 2, February 1971, pp 265-279

5. German Patent DE 2401126 (1974).
6. J. M. Mckenna, T. K. Wu, and G. Pruckmqyr, "Macrocyclic Tetrahydrofuran Oligomer", *Macromolecules*, Vol. 10, No. 4, July 1977, pp 877-879
7. S. Penczek, P. Kubisa, "Cationic Ring-Opening Polymerization : Ether", *Academy of Sciences*, 1996, pp 751-786
8. S. Penczek, P. Kubisa, "Cationic Ring-Opening Polymerization", D. J. Brunelle, ed., 1993, pp 13-86
9. M. Bednarek, P. Kubisa, "Coexistence of Activated Monomer and Active Chain End Mechanisms in Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide", Vol. 32, No. 16, July 1999, pp 5257-5263
10. M. Bednarek, P. Kubisa, "Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Ethylene Oxide in the Presence of Diols : Composition, Microstructure and Properties of Copolymers", *J. Polym. Sci. : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 37, No. 17, September 1999, pp 3455-3463
11. S. Penczek, P. Kubisa, "Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 24, No. 10, December 1999, pp 1409-1437