

가소제를 포함한 셀룰로오스 유도체의 유변학적 거동

최형진* · 유재림* · 김성태* · 현형수**

Rheological properties of cellulose derivative including plasticizer

Hyoung Jin Choi* · Jae-Lim You* · Sung-Thae Kim* · Hyoung-Soo Hyun**

ABSTRACT

Molecular characteristics and rheological properties of cellulose acetate butyrate (CAB), cellulose acetate propionate (CAP) and nitrocellulose (GC-519) which are being widely used as propellants were investigated. Their weight-average molecular weight (Mw) and number-average molecular weight (Mn) were estimated via Gel Permeation Chromatography (GPC). Cellulose derivatives were mixed with di-n-propyl adipate (DNPA) which acted as plasticizer in acetone, and then rheological properties of the mixture of cellulose derivatives and this plasticizer in acetone were investigated at 0°C by rheometer.

초 록

본 연구에서는 셀룰로오스 유도체로 사용되어지는 cellulose acetate butyrate (CAB), cellulose acetate propionate (CAP), nitrocellulose (GC-519)의 분자량에 의한 유변학적 특성의 영향을 분석하기 위하여 각각의 셀룰로오스 유도체를 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 각각의 분자량을 측정하였다. GPC를 이용하여 셀룰로오스 유도체의 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)을 측정하였다. 각각의 셀룰로오스 유도체에 가소제인 di-n-propyl adipate (DNPA)를 첨가한 뒤 아세톤에 녹여 레오미터를 이용하여 0°C에서 가소제가 포함된 셀룰로오스 유도체의 유변학적 특성을 측정하였다.

Key Words: 셀룰로오스 유도체, 가소제, 분자량, 유변학적 특성

* 인하대학교

** 국방과학연구소

연락처, E-mail: hjchoi@inha.ac.kr

1. 서론

고체추진제는 연료에 산화제를 섞어 장치하고 산소의 도움 없이 연료와 산화제를 연소시켜 로켓 추진 효과를 나타내도록 한 것이다. 고체추진제도 일종의 에너지 물질이며 주원료인 산화제와 연료 뿐 아니라 첨가제의 종류와 양에 따라 성능이 달라지며 각 추진기관에 맞도록 추진제의 원료 성분들을 구성한다. 조성별로 크게는 균질성·니트라민·불균질성계 추진제로 나뉜다. 미사일이나 우주개발용으로 쓰는 것은 주로 불균질성계의 복합형으로서 이것을 복합형 고체추진제라고 한다.

고체로켓 추진제 재료의 복잡한 비선형 점탄성 거동 때문에 일반적으로 추진제 응력해석에 적용할 수 있는 점탄성 거동의 실험과 모델링 적용은 현재까지 지속적인 연구의 대상이 되고 있다. 고체 추진제인 혼합형 고체 추진제는 로켓에 추진력을 발생시키는 연료로 사용되며 점탄성 거동을 나타내는 고분자 결합체에 고체 미립자가 고 충전된 점탄성 재료이다. 고체 미립자는 강체에 가까우며 결합체는 약하게 가교된 사슬의 무정형 고분자로서 두 재료가 결합되어 복잡하고 심한 비선형 거동을 나타낸다. 입자가 큰 충전제를 적용한 탄성재료가 하중을 받게 될 때 충전제와 모재 경계면에서 접착력이 크지 않으면 경계면의 약화로 계면이 분리되는 현상이 일어나서 기계적인 물성을 저하시킨다. 이들을 개선하기 위하여 silane, titanium계 결합제들이 사용되어 왔다. 비극성인 hydroxy terminated polybutadiene(HTPB) 모재에 ammonium perchlorate(AP)를 충전제로 사용한 추진제에서는 바인더로 hydroxy terminated polybutadiene(HTPB)[1, 2] Crosslinked double base(XLDB) 또는 고에너지 추진제의 바인더로 polyethylene glyco(PEG) Glycidyl azide polyer(GAP)등이 연구되어왔다 [3~5]. 극성인 polyethyle glyco(PEG)에 nitramine계의 산화제가 충전된 추진제에서는 nitrocelluoce(NC), Cellulose acetate propionate(CAP)와 같은 셀룰

로오즈 유도체들이 결합제로 사용되어 왔다[6].

그러나 셀룰로오즈 유도체들은 분자량이나 추진제가 경화되기 전 용액에서 결합제의 용해도, 분자내에 니트로화되지 않고 남아있는 수산기의 수등을 조정하는 것이 어려운 문제점으로 대두되고 있다.

본 연구에서 사용되어지는 추진제는 Double base propellant로써 대부분 fibrous nitrocellulose와 gelatiniser 또는 plasticiser로 nitroglycerine 또는 compound (ethylene glycol dinitrate)와 같은 물질들로 구성되어 있다.

Nitroglycerine은 일반적으로 폭발물로 사용되어 지고 있으며 nitroglycerine가 개질화 되었을 때 각각의 어는점과 결정의 형태가 나타난다. 추진제의 견고도는 nitroglycerine에 포함되어있는 nitrocellulose의 농도와 점도에 따라 다르게 나타난다. 대부분의 Double base propellant는 50~60%의 nitrocellulosed와 30~40%의 nitroglycerine의 함량으로 사용되어진다. Double base propellant에 첨가되어지는 gelatiniser 또는 plasticiser를 통해 공정의 개선과 저장성의 향상, 연소 특성의 향상을 얻을 수 있다[7]. 본 실험은 이러한 복잡한 유변특성을 분석하기 위해 각각의 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 첨가한 뒤 가소제에 의한 유변학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

셀룰로오즈 유도체의 분자적 해석의 기본이 되는 각각의 분자량과 그 분자량 분포를 확인하기 위해 각각의 셀룰로오즈 유도체 Cellulose acetate butyate(CAB), Cellulose acetate propionate(CAP), Nitrocellulose(GC-519, 질소함량 13.44%)을 solvent인 THF에 녹인 뒤 GPC(Water 41RI detector, Water 510 HPLC pump, USA)를 이용하여 용액의 elution time에 따른 최대 분자량 피크와 그 피크 폭에 따른 분자량 분포를 측정하였다.

가소제 Di-n-propyl adipate(DNPA)의 분자량은 230.3으로 그 구조는 아래 Fig 1. 와 같다.

가소제를 포함한 셀룰로오즈 유도체의 유변학적 특성을 분석하기 위해 각각의 셀룰로오즈 유도체인 Cellulose acetate butyrate(CAB), Cellulose acetate propionate(CAP), Nitrocellulose (GC-519) 4g을 아세톤 16g에 첨가한다. 가소제인 Di-n-propyl adipate(DNPA)를 2g을 셀룰로오즈 유도체를 포함한 아세톤에 넣고 vortex(G-560, Scientific industries, USA)를 이용하여 녹인 뒤 0°C에서 레오미터(MCR 30, Physica, Germany)를 이용하여 유변학적 거동을 측정하였다.

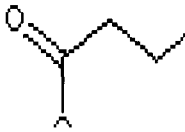


Fig 1. 가소제 DNPA의 분자구조

3. 결과 및 고찰

3.1 GPC를 이용한 분자량 측정

셀룰로오즈 유도체 종류	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Polydispersity (Mw/Mn)	
CAP	207900	76800	2.71	
CAB	203200	61400	3.31	
NC	GC519	167800	64000	2.62

Table 1. GPC를 이용한 셀룰로오즈 유도체의 분자량

GPC를 이용하여 각각의 셀룰로오즈 유도체를 solvent인 THF를 이용하여 질량평균 분자량과 수평균분자량을 구하였고 분자량 분포를 확인하였다. 각각의 셀룰로오즈 유도체의 분자량은 Table 1.에 나타내었다 [8].

3.2 응력증가 실험

각각의 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 2g씩 넣었을 때 0.01~10²의 shear rate 조건에서의

shear stress의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 대부분의 셀룰로오즈 유도체들은 낮은 전단속도(약 10² 1/s이하)이하에서는 단조증가하는 경향을 보이다가 높은 전단속도(약 10² 1/s)에서는 과잉응답거동을 보였다.

각각의 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 첨가하였을 때 과잉응답현상이 가소제를 첨가하지 않았을 경우와 비교하였을 때 shear rate 10² 1/s 이하에서부터 나타나기 시작하여 과잉응답현상이 더 빨리 일어났다.

3.3 용융점도의 전단속도 의존성

Fig.2는 각각의 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 2g 첨가하였을 때의 점도 그래프이다. 0.01~10²의 shear rate 조건에서 실험을 수행하였을 때 GC-519, CAB, CAP는 낮은 전단속도 영역에서부터 높은 전단속도까지 거의 점도가 변하지 않고 일정한 값을 갖는 뉴턴유체의 성질을 보였다. 가소제를 넣지 않았을 때의 점도와 비교해 보았을 때 가소제를 첨가하였을 때 가소제의 영향에 의하여 점도가 감소하는 경향을 보였다. 대부분의 니트로 셀룰로오즈에 가소제 DNPA를 넣었을 때 점도가 가장 많이 감소하였으며 전단담화(shear thinning) 현상이 일어나는 shear rate가 감소하였다. 셀룰로오즈 유도체 CAP의 경우 가소제를 첨가하였을 때 가소제를 첨가하지 않았을 때와 점도차이가 거의 나지 않아 가소제에 의한 점도의 영향이 없을 알 수 있었다.

4. 결론

CAP, CAB, GC-519의 각각의 셀룰로오즈 유도체의 분자량과 셀룰로오즈 유도체에 가소제 DNPA를 첨가하였을 때의 유변학적 거동을 측정하였다.

각각의 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 첨가하였을 때 첨가하지 않았을 때와 비교하면 점도와 shear stress가 감소하였으며 과잉응답거동의 크기와 과잉응답이 나타나는 shear rate의 크기가

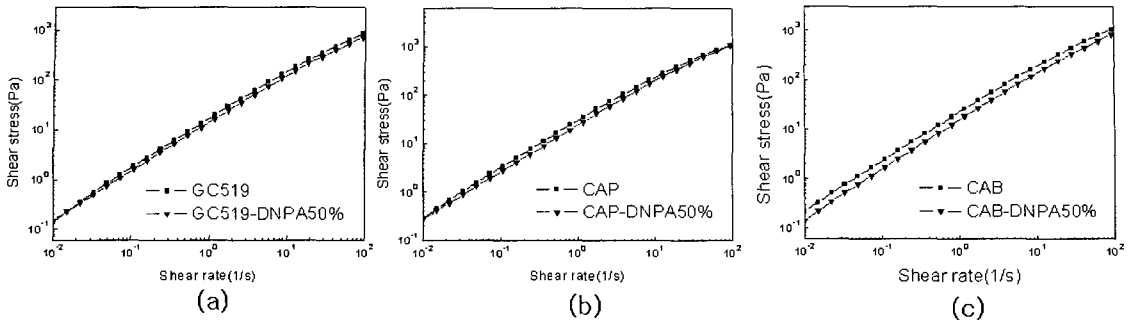


Fig.1 셀룰로오즈 유도체의 Shear stress (a)GC-519, (b)CAP, (c)CAB

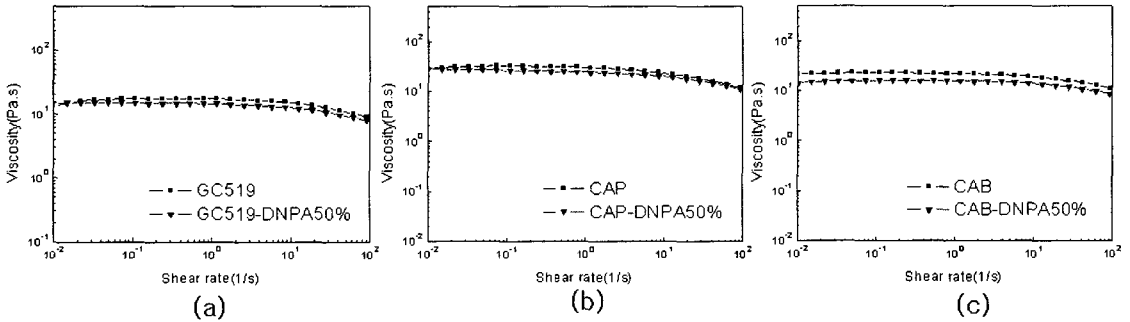


Fig.2 셀룰로오즈 유도체의 점도 (a)GC-519, (b) CAP, (c)CAB

다르게 나타나 shear rate의 변화에 따른 유변학적 거동의 차이를 보였다. 셀룰로오즈 유도체에 가소제를 첨가하였을 때 가소제 첨가에 의해 점도가 낮아지고 과잉반응이 나타나는 shear rate의 크기가 셀룰로오즈 유도체의 종류에 따라 다르게 나타난다.

감사: 본 연구는 국방연구소 지원의 고에너지물질 센터 연구과제로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. W. Li, G. C. Andrews, *J. Mechn. Trans. Auto. Degin.*, 108, 471, 1986.
2. P. W. Linkins, *J. Guid. Control Dynam.* 15, 1245, 1992.
3. T. R. Kane, P. W. Linkins, D. A. Levinson, *Spacecraft Dynamics*, McGraw-Hill, New York, 1983.
4. J. E. Cochran, *J. Guid. Control Dynam.* 15, 1245, 1992.
5. J. W. Kamman, R. L. Huston, *J. Appl. Mechan.* 15, 899, 1984.
6. E. M. Pierce, U. S. Patent 4, 216, 039, 1987.
7. P. Folly, P. MäDER, *CHIMIA*, 6, 58, 2004
8. S. T. Kim, J. Y. Lim, H. J. Choi, H. S. Hyun, *J. Ind. Eng. Chem.* Accepted for publication, 2005.