

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

송종권\* · 판샤오 · 이범재 · 전준표\*\* · 황갑성\*\*\*

### Novel Polyurethane Binder for Propellant based on Hydroxyl-terminated Copolyether

Jongkwon Song\* · Xiao Pan · Bumjae Lee · Junpyo Jeon\*\* · Gabsung Hwang\*\*\*

#### ABSTRACT

Novel two synthetic technics using cationic ring-opening copolymerization of tetrahydrofuran (THF) and ethylene oxide (EO), or just polymerized EO on Poly-THF, could lead to random hydroxyl-terminated poly(EO-ran-THF) or tri-block PEG-PTHF-PEG, respectively. These reactions were carried out using  $BF_3O(C_2H_5)_2$  as catalyst, 1,4-butanediol or PTHF as diol initiator. Copolymer structures were controlled by monomer feed ratio, or initial PTHF and EO monomer added amount. The molecular weight of polymer was merely dependant on the ratio of [monomer]/[diol], but not on catalyst. Well-defined random and block hydroxyl-terminated copolyether was found to be as the prepolymer for the propellant binder from the experiment to polyurethane with them.

#### 초 록

Tetrahydrofuran(THF)과 Ethylene oxide(EO) 또는 EO를 단량체로 하는 양이온 개환중합을 이용한 새로운 두 가지의 합성기술로서 random 또는 tri-block HTPE(Hydroxyl-terminated polyether)를 합성할 수 있었다. 이들 반응은  $BF_3O(C_2H_5)_2$  를 촉매로 하고 1,4-butanediol 또는 PTHF를 개시제로 하였다. 공중합체의 구조는 단량체의 함량비 또는 초기 PTHF와 EO의 첨가량에 의해 조절되며, 분자량의 조절은 촉매가 아닌 [단량체]/[디올]의 비로서 조절할 수 있었다. 실험결과 위 두 가지 random과 tri-block HTPE를 IPDI/N-100혼합 디이소시아네이트 경화제와 혼합하여 제조된 폴리우레탄에 적용하였으며, 추진제 바인더 제조를 위한 prepolymer로서 사용할 수 있었다.

Key Words: Cationic ring-opening copolymerization, hydroxyl-terminated polyether, EO, THF

\* 충남대학교 공과대학 신소재공학부 정밀공업화학과

\*\* 원자력연구소 방사선응용연구부

\*\*\* 국방과학연구소

연락처, E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

로켓 추진기관 모터의 크기가 점차 대형화되면서 PS계 추진제보다도 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 이소시아네이트와 반응켜 고무상 매트릭스 구조를 만든 것으로서, 이 매트릭스 속에 산화제, 금속연료 분말 및 각종 첨가제를 혼합 분산시키면 우레탄 추진제가 제조된다. 우레탄 추진제의 바인더로는 디올(diol) 또는 트리올(triol)이 사용되며, 그 중 흔히 사용되는 프리폴리머는 골격구조에 따라 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리부타디엔계 등이 있다.<sup>[1,2]</sup>

현재까지 가장 우수한 둔감화 특성을 보인 Hydroxy-terminated polyether (HTPE)를 적용한 추진제의 연구가 요구되고 있다. 일반적으로 HTPE로 대변되는 Polyether glycols들은 polyurethane의 soft segment components로서 폭넓게 사용되고 있다.<sup>[3]</sup> 유용한 Polyether Glycol들로서 대표적인 예로는 Polyethylene Glycol(PEG)과 Polypropylene Ether Glycol (PPG) 및 Polytetramethylene Ether Glycol (PTMEG) 등이 있다. 또한 이들의 공중합체 형태로서 EO와 THF의 양이온 개환 중합에 의해 다양한 스펙트럼을 가지는 copolyether glycol도 제조 할 수 있다.<sup>[4]</sup> 초기에 일반적인 양이온 개환 공중합 방법에 의해 합성된 EO/THF계 HTPE에는 macrocyclic oligomer들을 많이 포함하여 prepolymer로서 적용하는데 문제점이 있었던 것으로 보고되었지만 많은 연구 끝에 양이온 개환 공중합 방법이 양이온 개시제와 diol 존재 하에서 진행될 때에는 활성점의 backbiting에 의하여 형성되는 cyclic form이 현저히 줄어들면서 고분자 양말단에 수산기가 완벽하게 존재하는 반응인 AM(Activated Monomer) mechanism이 발견 되면서 prepolymer로서의 사용이 적합한 선형 polyol의 합성이 가능하다.<sup>[5]</sup>

따라서, 본 고에서는 양이온 개환 중합을 이용하여 EO/THF의 copolyether glycol을 합성하여

둔감화 추진제의 제조에 사용되는 HTPE prepolymer의 최적 합성 조건을 찾고자 하였으며, 이때 공중합체의 배열을 변화시킨 random hydroxyl-terminated Poly(EO-ran- THF)와 tri-block PEG-PTHF-PEG를 합성하여 HTPE prepolymer로서 둔감화 추진제용 prepolymer로서 적용 가능성을 확인 하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 및 분석

본 실험에서는 단량체로서 THF (Tetrahydrofuran, J.T.Baker Co. HPLC grade)를 CaH<sub>2</sub>(Aldrich Co.)가 들어있는 strring flask에서 하루이상 교반시켜 불순물로 존재하는 수분을 제거 한 후 high-vacuum line(10<sup>-6</sup>)을 이용하여 정제하였다. EO(Ethylene oxide, Fluka Co. 99.8%)는 포함된 수분을 제거하기 위하여 NaOH로 충전된 Column을 통과시켜 정제하였다. 용매로 사용되는 Methylene chloride(Samchun)는 CaH<sub>2</sub>로 수분을 제거 하고 상온에서 진공 증류하여 저장용기에 담아 사용하였다. 1,4-Butandiol(Aldrich co. 99+%)은 high-vacuum line을 이용하여 40℃의 온도에서 수분을 제거하면서 정제하였다. Terathane polyether glycol(Aldrich Co. Mn 650& 2,000g/mole)은 high vacuum line을 이용하여 60℃에서 정제하여 사용하였다. 촉매로 사용되는 borontrifluoride -diethyletherate(Aldrich Co.)은 소량을 사용하므로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

합성된 HTPE와 polyurethane의 구조적 특성을 분석하기위해 <sup>1</sup>H-NMR(Bruker Co., 500MHz)기기를 이용하였고, 용매로는 CDCl<sub>3</sub>(Aldrich Co., 99.5%)를 사용하였다. 분자량을 알아보기 위해 Gel-Permeation Chromatography (GPC, Waters 2690)을 이용하였고, 사용된 분자량의 표준물질은 PEG(polyethylene glycol ; Mn = 106, 194,

420, 600, 970, 1500, 4450g/mol)를 사용하였고, Column은 HR-1, HR-2, HR-3과 HR-4, 용매로는 THF(J.T.Baker Co. HPLC grade)을 사용하였으며, flow rate는 1ml/min로 하였다. 또한 Phthalation 방법(ASTM E 222-94)에 준하여 Hydroxyl equivalent weight를 측정하였다.<sup>6)</sup> 열적 특성을 알아보기 위해 DSC(PerkinElmer, U.S.A)기기를 이용하여, -140°C~50°C의 온도범위에서 승온 속도를 5°C/min로 조절하면서, 질소 조건하에 측정하였다. 또한 합성된 polyurethane의 물리적 특성을 알아보기 위해 만능재료시험기를 이용하여 crosshead speed 35mm/min으로 인장강도를 측정하였다.

## 2.2 Hydroxy-terminated polyether(HTPE)합성

Random HTPE의 합성은 콘덴서를 갖춘 삼구 둥근바닥플라스크에 질소를 30분 동안 purge를 해준 후 methylene chloride를 gas-tight syringe을 이용하여 반응기에 첨가 하였다. 이후 ice bath를 이용하여 반응기의 온도를 0~1°C로 조절하면서, 개시제로 사용되는 1,4-Butandiol을 첨가 하였다. 촉매인 Boron Trifluoride Diethyletherate를 syringe를 이용하여 반응기에 첨가하여 preinitiation을 유도하였다. 정제한 단량체 EO와 THF를 일정한 몰비율로 섞여있는 저장용기로부터 일정량을 syringe 및 cannular관을 이용하여 반응기에 첨가하였다. 단량체의 첨가는 one-shot과 droplet addition 방법으로 구분하여 수행하였고, 단량체의 첨가가 끝난 이후에도 반응기의 온도를 0~1°C로 유지하면서 1~10 시간 동안 중합반응을 시켰다. 합성이 끝난 후 증류수(혹은 sodium methoxide가 1% 가량 첨가된 증류수)를 첨가하면서 교반하여 촉매의 활성을 없앤 후 반응을 종료시켰다. 액체/액체추출을 통해 수용액층과 유기용매층을 분리하고 진공 흡출기를 이용하여 용매를 제거한 후 60°C 진공 오븐에서 24h 건조하여 투명한 점성의 random HTPE prepolymer를 얻었다.

Tri-block PEG-PTHF-PEG의 합성은 random

HTPE의 합성과 동일한 합성방법으로 개시제로서 Poly THF(terathane polyether glycol, Mn=650, 1400, 2000g/mol)를 사용하며, 단량체인 EO를 부가하면서 양 말단에 PEG를 중합하여 tri-block HTPE prepolymer를 얻었다.

## 2.3 Polyurethane의 합성

둥근바닥플라스크에 합성된 HTPE와 isocyanate계 curing agent(N-100/IPDI)를 일정한 NCO/OH index 비로 넣은 후 촉매 TPB를 넣는다. 60°C의 vacuum rotary evaporator를 이용하여 거품생성이 없을 때 까지 mixing 한다. 60°C의 vacuum oven에서 6일 동안 curing하여 polyurethane을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Molecular weight control

HTPE를 폴리우레탄에 적용할 때 HTPE의 분자량과 functionality에 따라 폴리우레탄의 물성에 큰 영향을 준다. 우선적으로 다양한 물성에 대처할 수 있도록 HTPE의 분자량 조절이 중요하다. Random HTPE를 합성할 때 측정된 고분자의 분자량은 촉매 농도가 낮을 때에는 활성도가 감소하여 수율이 적게 나온 것 이외에는 전반적인 합성조건에서 [EO·THF]/[Butanediol]의 비에 따른 완전한 선형적인 분자량 증가를 Fig. 1로부터 확인할 수 있었다.

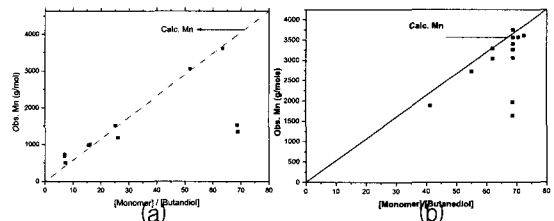


Fig. 1 Relationship between [EO·THF]/[butanediol] and observed Mw of random HTPE by one-shot(a) and droplet(b) monomer addition method

Table 1. Characteristics of random and tri-block HTPE

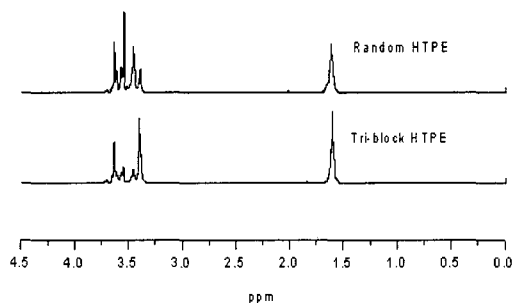
Sample code	Type	[Initiator]/[catalyst]	[monomer]/[Initiator]	Molecular Weight		
				Cal. Mn (X 10 <sup>-3</sup> )	Obs. Mn (GPC) (X 10 <sup>-3</sup> )	PDI
1	Random HTPE	4	41.4	1.83	1.88	1.55
2		4	68.8	3.41	3.00	1.48
3		4	74.0	4.02	4.10	1.48
4	Tri-block HTPE	4	25.9	1.79 (0.57-0.65-0.57) <sup>1)</sup>	1.70	1.56
5		4	36.3	3.00 (0.80-1.40-0.80) <sup>1)</sup>	2.79	1.60
6		4	45.4	4.00 (1.00-2.00-1.00) <sup>1)</sup>	4.50	1.71

1) Calculated Molecular Weight of PEG-PTHF-PEG(tri-block)

또한 tri-block HTPE의 경우 butanediol 대신 poly THF을 개시제로 사용하여 합성한 결과 [EO]/PTHF의 비에 의해 분자량을 조절할 수 있음을 Table 1에서 확인할 수 있었다.

### 3.2 Composition and sequence structure

합성된 random과 tri-block HTPE의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다. THF unit(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)의 proton피크는 1.6~1.7ppm에서 확인할 수 있고, EO와 THF unit(-OCH<sub>2</sub>-)의 proton피크는 3.4~3.7ppm 범위에서 4개로 분리되어 나타났으며, 이것은 EO-EO, EO-THF, THF-EO 및 THF-THF에 따라 피크가 분리된 것으로 판단된다. Fig. 2에서 random HTPE의 4개의 피크 영역의 적분 값이 거의 유사 하지만, tri-block에서는 EO-THF와 THF-EO hetrodiad가 EO-EO와 THF-THF homodiad보다 적은 것을 확인할 수 있으므로 성공적인 tri-block HTPE의 합성을 의미한다.

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of random and tri-block HTPE

### 3.3 Functionality 및 Cyclic ether 부산물함량

합성된 HTPE의 functionality를 확인해보기 위해서 Phthalation 방법(ASTM E 222-94)을 통한 Hydroxyl equivalent weight의 측정결과를 Table 2에서 확인할 수 있다. 또한 중합과정에서 부산물로 생성되면서 HTPE의 폴리우레탄 적용 시 불순물로 작용하는 oligomeric cyclic ether(OCE)의 함량을 단량체 첨가 또는 증류수로 추출한 결과를 Table 3.에 나타내었다. 이 결과 증류수 추출을 통해 OCE를 제거할 수 있었고 droplet 첨가 방법이 one-shot 첨가방법보다 AM mechanism에 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Functionality of One-shot and droplet addition

	One-shot addition		Droplet addition	
	Sample code	Functionality	Sample code	Functionality
Random	7	1.87	10	1.96
	8	1.88	11	1.95
	9	1.88	12	1.94
Tri-block			13	1.96
			14	1.98
			15	1.92

Table 3. content of OCE in HTPE

Sample code	OCE content in weight (%)		
	One-shot monomer addition method	Droplet monomer addition method	
		Neat <sup>2)</sup>	Purified <sup>3)</sup>
16	6	-	-
17	-	4.0	1.5
18	-	-	2.5

1) There was no diol as initiator

2) Neat HTPE without water extraction

3) Purified HTPE via water extraction

### 3.4 Thermal properties

Figure 3 에 random과 tri-block HTPE의 무정형(amorphous) 시료의 DSC 곡선을 나타내었다. Random의 경우  $-57^{\circ}\text{C}$ 와  $-25^{\circ}\text{C}$ , tri-block의 경우  $-62^{\circ}\text{C}$ 와  $-8^{\circ}\text{C}$ 의 microcrystal formation과 녹는점을 확인할 수 있다. 또한  $-82^{\circ}\text{C}$ 에서 한 개의 Tg가 측정되어 random임을 확인할 수 있고, tri-block의 경우  $-81^{\circ}\text{C}$ ,  $-73^{\circ}\text{C}$  두 개의 Tg가 측정되어 tri-block의 성공적 합성을 확인하였다. 일반적으로 PEG의 Tg는  $-72^{\circ}\text{C}$ , PTHF의 Tg는  $-82^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나는데, 이것은 합성된 tri-block에서 보이는 두 개의 Tg 값과 유사함을 알 수 있다.

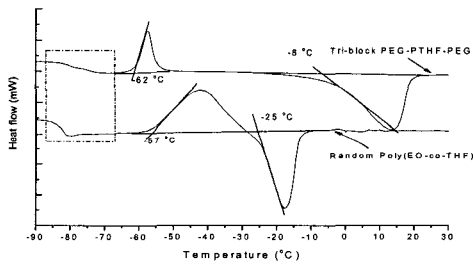


Fig. 3 Comparison of DSC thermograms of random and tri-block HTPE

### 3.5 Mechanical properties of polyurethane

Random과 tri-block HTPE를 이용하여 합성된 polyurethane의 물리적 특성을 알아보기 위해 인장강도측정을 하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Characteristics of Polyurethane

#	Type	Molecular Weight Ob. Mn (X10-3)	OH Index (tn/kg)	Units ratio (EO/THF)	Equivalent Ratio (-NCO/-OH)	Curatives system (N-100/IPDI)	Mechanical properties		
							EO (bar)	$\sigma_m$ (bar)	$\epsilon$ (%)
19	Random	4.10	0.488	50/50	1.0	5/5	2.8	3.5	253
20		2.94	0.673	50/50	1.0	5/5	9.3	8.0	146
21	Tri-block	4.50	0.459	50/50	1.0	5/5	3.1	4.2	235
22		2.79	0.748	50/50	1.0	5/5	9.8	9.5	164

## 4. 결 론

단량체로 EO와 THF를 사용하여 양이온 개환 중합 방법에 따른 둔감화된 추진제의 prepolymer로서 이용되는 hydroxyl-terminated Poly(EO-ran-THF)와 tri-block PEG-PTHF-PEG를 합성하였다.  $^1\text{H-NMR}$  분석을 통한 합성된 HTPE의 구조분석과 DSC분석을 통해 Tg값을 측정하여 random 및 tri-block의 성공적인 합성을 확인하였다. 합성조건에서 [Monomer]/[Initiator]의 비를 조절하여서 HTPE의 분자량을 조절할 수 있었고, AM 메카니즘에 유리한 droplet 첨가방법과 OCE의 함량을 줄일 수 있는 증류수추출방법을 통해 functionality를 높일 수 있음을 확인하였다. 합성된 random과 tri-block HTPE를 이용하여 추진제 바인더로 적용 가능한 polyurethane을 합성할 수 있었다.

## 참고 문헌

1. Comfort, Theodore F. Cumberland, Maryland "Solid Rocket Propellant" EP 0 997 449 B1 (1999).
2. Beaupre, Ampleman, Nicole "Insensive 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. P. Kubisa, S. Penczek, "Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers", Prog Polym. Sci 24 (1999). pp1409-1437
5. 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
6. American standard testing method E 222-94