

## Silane화합물이 추진제용 PEG, PCP바인더의 경화 및 특성에 미치는 영향

홍 명 표\*

### The Effect of Silane Compound on the Cure Reaction and Mechanical Properties of PEG, PCP Binder for Propellant

Myung-Pyo Hong\*

#### ABSTRACT

The silane compounds as a coupling agent have been used in the propellant in order to enhance the mechanical property and lower the viscosity. They showed great effects in the PEG propellant. In PCP propellant, however, the silane compounds not only made a severe cure problem but also deteriorated the mechanical property.

In this study, TESP as a silane compound was applied in PEG and PCP binder for finding above factors. The main reason was that the main chains of PCP were broken due to the trans-esterification reaction of ester groups in PCP and alcohol which was produced by reacting silane compounds and moisture in the solution of liquid binder.

#### 초 록

추진제의 기계적 특성을 증진시키고 점도를 낮추기 위하여 소량의 coupling agent인 silane 화합물이 적용되어왔다. silane 화합물 적용시 PEG(polyethylene glycol)계 추진제에서는 그 효과가 크게 나타났으나, PCP(polycaprolactone)계 추진제에서는 오히려 기계적 특성이 감소될 뿐 아니라 경화반응에도 심각한 문제를 일으키고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 규명하기 위하여 silane 화합물로 TESP(triethoxysilyl propionitrile)을 PEG, PCP 바인더에 적용하여 연구하였다. 그 원인은 silane의 alkoxy 그룹이 바인더 용액의 수분과 반응을 하여 생성된 alcohol이 PCP의 ester기와 trans-esterification 반응으로 주 사슬이 끊어지는 현상이었다.

#### 1. 서 론

섬유 강화 플라스틱 또는 입자가 충전 되어있는 플라스틱 혹은 고무의 기계적인 특성을 보강하기 위해서 coupling agent를 적용한다. 이 coupling agent는 모재와 충전제의 경계면에서

결합력을 증진시켜 기계적 강도를 높이는 것으로 메카니즘이 규명되어 있다. 더욱이 coupling agent는 모재와 충전제를 혼합할 때 입자 주위에 모재가 잘 wetting 되도록하여 점도를 낮추는 효과도 있으므로 고무, 플라스틱 산업에 많이 적용되고 있다. 이들은 silane이나 titanium

\* 국방과학연구소(Agency for Defence Development)

계 화합물들이 주류를 이루고 있다. 이러한 장점으로 인하여 고체 추진제에도 silane coupling agent의 적용시도가 많이 있었으나<sup>2)</sup>, HTPB (Hydroxy Terminated Polybutadine) / AP(Ammonium Perchlorate)계에서는 흔히 볼 수가 없었다. 그러나 PEG (Polyethylene Glycol)/Nitramine계의 무연 추진제 계열에서는 혼합시 점도의 감소 뿐만 아니라 기계적인 강도의 증가를 나타내어 coupling agent의 효과를 나타내고 있다는 보고가 있다<sup>3)</sup>. 이런효과에 따라 PCP(Polycaprolactone) / Nitramine계 추진제에 silane coupling agent를 적용 시도하였으나, 경화 반응에 심각한 영향을 주어 추진제가 잘 경화되지 않았다<sup>4)</sup>. 사용된 silane coupling agent는 TESPN (Triethoxysilyl propionitrile)이다. PEG 추진제와 PCP 추진제에서 기타 모든 성분은 동일하나, PEG 추진제에서는 경화가 잘 진행되고 PCP 추진제에서는 경화반응에 문제가 있는지 그 원인을 규명하는 것이 본 연구의 요지이다.

본 연구에서는 silane coupling agent로 TESPN을 사용하여 추진제 성분 중 산화제를 없앤 고무 성분만인 바인더로 경화의 문제를 살펴 보았다. 사용된 바인더는 경화반응이 잘 진행된 PEG바인더와 경화가 잘 안된 PCP바인더, PEG과 PCP를 혼합 사용한 바인더의 세 종류를 시도하였다. TESPN이 이들 바인더 경화에 어떠한 영향을 주는지 고찰하여 보았다.

표 1. Weight ratio for preparation of binder

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
PEG	2.245	2.245	2.245	4.245	4.245	4.245	0	0	0	0	0
PCP	2.000	2.000	2.000	0	0	0	4.245	4.245	4.245	4.245	4.245
BTTN	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500	15.500
TMETN	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
DNSA	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0
TPB	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0
TESPN	0	0.200	0.500	0	0.200	0.500	0	0.200	0.500	0	0.200
N-100	0.504	0.504	0.504	0.413	0.413	0.413	0.605	0.605	0.605	0.605	0.605
A-187	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
FeAA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15

## 2. 원료 및 실험

### 2.1 원료

프리폴리머로는 PEG-4500 및 PCP0260 두 종류를 사용하였다. PEG은 Carbowax사 제품으로 분석한 OH index는 0.454 eq/Kg이었고 PCP0260은 Union Carbide 제품이며, OH index는 0.665 eq/Kg이었다 경화제로는 Isocyanate기의 관능기의 수가 3-5인 N-100을 사용하였으며 Mobay사 제품이었다. isocyanate 분석 결과 NCO index는 5.13 eq/Kg이었다. 가소제는 한화제품의 BTTN(1, 2, 4-Butanetrioltrinitrate)과 Trojan사 제품의 TMETN (Trimethylol ethane trinitrate)을 사용하였다. 경화촉매로는 TPB (Triphenyl bismuth)/ DNSA(Dinitro salicylic acid)를 사용하였으며, 한편으로는 경화정도를 비교하기 위하여 또다른 촉매인 FeAA(Ferric acetyl acetate)를 사용하였다.

Coupling Agent로는 앞서 논한 TESPN과 silane A-187(Glycidoxypropyl trimethoxy silane)을 적용 비교하였다. 이들은 모두 Aldrich 제품이었다.

### 2.2 실험

#### 2.2.1 바인더의 제조

프리폴리머, 가소제, DNSA, TPB의 무게를 표

1과 같이 무게를 달아 rotary evaporater에서 70°C 1시간동안 감압하에서 건조시킨 후 경화제와 촉매를 넣고 잘 저은 후 테프론 코팅된 판상의 주형에 부어 60°C 오븐에서 이틀간 반응하여 경화시켰다.

### 2.2.2 기계적 특성 시험

바인더의 기계적 특성을 측정하기 위하여 Instron 1122을 사용하였으며 인장속도 50mm/min으로 하여 시편의 인장강도(Sm), 파괴신율( $\epsilon r$ ), Young율(E) 값을 얻었다. 사용된 시편은 TL로서 그림 1과 같다.

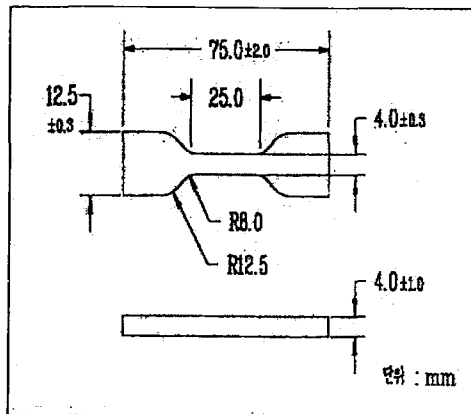


그림 1. Dimension of TL specimen

## 3. 결과 및 고찰

먼저 PEG에 대한 Silane 화합물인 TESP의 영향을 보기 위하여 TESP의 함량을 0, 0.2, 0.5로 변화시킨 표 1의 D, E, F 조성으로 바인더를 혼합하였다. 그의 기계적 특성치들은 표 2와 같았다.

표 2. Mech. property of PEG binder with variation of TESP

property \ batch	D	E	F
Sm(bar)	3.1	2.9	2.7
$\epsilon r(\%)$	186	170	165
E(bar)	2.8	2.8	2.6

상기 결과에서 보듯이 TESP의 함량변화에 따라 경화상태 모두 양호하였고, 기계적 특성치도 별다른 변화를 보이지 않고 있다.

다음으로 PCP의 영향을 보기 위하여 PEG에 PCP를 혼용한 바인더에 TESP의 함량을 0, 0.2, 0.5로 변화시킨 표 1의 A, B, C 조성으로 바인더를 혼합하였다. 그의 기계적 특성치들은 표 3과 같았다.

표 3. Mech. property of PEG/PCP binder with variation of TESP

property \ batch	A	B	C
Sm(bar)	1.14	1.44	0.79
$\epsilon r(\%)$	150	275	330
E(bar)	1.13	0.82	0.35

본 바인더들도 모두 경화가 양호한 상태이었으며 위의 결과에서 보듯이 TESP의 함량이 가장 큰 C의 조성이 가장 연한 바인더의 특성을 나타내고 있다. 마지막으로 PCP에 TESP의 영향을 보기 위하여 TESP의 함량을 0, 0.2, 0.5로 변화시킨 표 1의 G,H,I 조성으로 바인더를 혼합하였다. TESP이 첨가되지 않은 G의 조성은 경화가 잘되어 기계적 특성이 양호한 반면 H의 조성은 경화는 되었으나 아주 연한 성질을 나타내었고, I의 조성의 경우는 경화상태가 극히 불량하여 기계적 특성을 측정할 수 없었다. 그 결과는 표 4에 나타나있다.

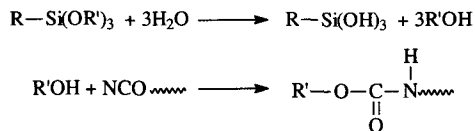
표 4. Mech. property of PCP binder with variation of TESP

property \ batch	G	H	I
Sm(bar)	2.7	0.34	경화불량
$\epsilon r(\%)$	362	237	경화불량
E(bar)	1.17	0.21	경화불량

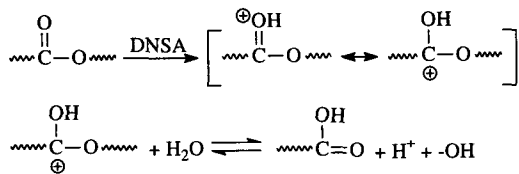
상기와 같은 일련의 실험에서 TESP하에서 PEG이 존재하는 바인더는 경화가 잘 되지만 PCP만의 바인더에서는 경화가 잘 되지 않는다

는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 TESP나에서 PEG /PCP혼용시 PCP의 함량이 증가할수록 경화반응에 장애가 된다. 즉 PCP, TESP, DNSA의 계에서 경화 반응의 문제가 발생하는 것으로 생각된다. 이러한 문제점이 야기되는 요인은 세 가지로 예측할 수 있다.

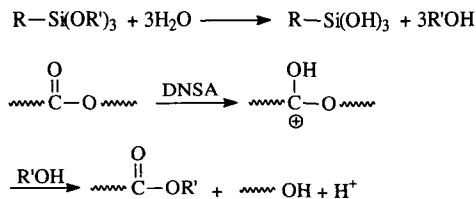
첫째, silane의 alkoxy 그룹이 프리폴리머, 가소제 용액의 수분과 반응을 하여 alcohol이 N-100의 isocyanate와 반응하여 프리폴리머와 반응할 isocyanate기의 부족현상.



둘째, 60-70℃로 수분을 제거 정제하는 동안 DNSA의 산 촉매 하에서 PCP의 ester기가 수분과 가수분해 반응으로 PCP의 주 사슬이 끊어지는 현상.



셋째, silane의 alkoxy 그룹이 프리폴리머, 가소제 용액의 수분과 반응을 하여 생성된 alcohol이 DNSA의 산 촉매하에서 PCP의 ester기와 trans-esterification 반응으로 주 사슬이 끊어지는 현상.



첫 번째의 요인은 가능성이 희박하다. 표 1에서 조성 D, E, F의 PEG바인더의 경우도 마찬가지로 경화반응에 문제가 있어야하나 전혀 문제가 발생하지 않았다. 다음으로, 표 1의 H조성으로 수분을 정제할 때, 모두 DNSA, TPB를 함께 넣어 정제하였으나, 두 번째의 요인을 보기 위하여 DNSA, TPB를 경화제 가할 때 마지막에

적용하였다. 전자의 방법을 택하여 제조된 바인더의 기계적 특성은 표 4에 있고, 후자의 방법을 이용한 바인더의 기계적 특성은 인장강도는 0.30bar, 신율은 272%, 탄성계수는 0.15bar로 별 차이가 없었으며 또한 조성 G와 H를 비교하여 보면 DNSA, TPB가 동일하게 함유된 상태에서 60-70℃하에서 수분을 정제하였는데도, G의 조성은 경화가 잘 진행된 반면, H의 조성은 G조성에 비하여 경화 상태가 아주 불량하다. 이런 결과를 볼 때, 두 번째의 원인이라고 할 수 없다. 다음으로 silane의 차이를 보기 위하여 A-187를 TESP나대신 적용하여 보았다. J의 조성을 가지고 바인더를 제조하였다. H의 조성과 마찬가지로 경화 상태가 좋지 못하였다. 즉 silane의 alkoxy기로 인하여 경화 반응에 문제점이 존재함을 알 수 있다. 셋째 요인의 가능성이 클 것으로 보아 PCP, DNSA, TESP나의 혼합액을 60℃로 반응시킨 후 THF 용액 하에서 GPC로 분자량의 변화를 살펴 보았다. 이때 혼합액의 무게비는 PCP 4.245, DNSA 0.05, TESP나 0.24 이었다. 그 결과는 그림 2와 같았으며, 원래의 PCP 수평균분자량 4300 보다도 작아진 2170이었으며 그 분포도 넓어져 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 세 번째 요인이 주요 인자라고 하는 것을 입증하여 주고 있다.

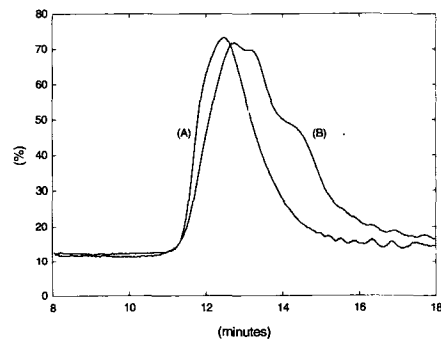


그림 2. GPC curve for PCP(A) and the solution after reaction of PCP, TESP나 & DNSA(B)

이러한 trans-esterification 반응이 산 촉매 하에서 잘 진행되므로 산성을 지닌 DNSA와 TPB계의 반응 촉매 대신 FeAA 촉매를 사용하여 K의 조성으로 바인더를 제조하였다. DNSA와 TPB계를 사용한 바인더 H와 비교하여 볼 때,

FeAA 촉매를 사용하여 K의 조성으로 한 바인더는 경화가 아주 양호하게 되었다. 경화된 K 바인더의 기계적 특성은 인장강도 1.28bar, 신율 191%, 탄성계수 0.98bar 이었다. 이러한 일련의 실험을 통하여 볼 때 PCP에 silane의 적용은 합당치 못하며, 부득이 silane을 사용하고자 할 때는 산 촉매인 DNSA를 피하는 것이 바람직하다.

#### 4. 결 론

Silane 화합물인 TESPNI가 추진제로 사용되는 PEG 및 PCP 바인더의 경화 반응에 미치는 영향을 바인더의 특성을 통하여 연구한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TESPNI과 같은 silane 화합물은 TPB, DNSA계의 촉매 하에서 경화반응을 방해하며, PEG 바인더에서는 무관하다. 그 이유는 silane의 alkoxy그룹이 PCP, 가소제 용액의 수분과 반응을 하여 생성된 alcohol이 DNSA의 산 촉매 하에서 PCP의 ester기와 trans-esterification 반응으로 주 사슬이 끊어지는 현상이다.
2. silane첨가 하에서 PCP 바인더를 사용할 경우 TPB, DNSA 촉매 계에서 DNSA

함량을 감소시키는 방향으로 또는 산을 이용하지 않는 촉매계가 이용되는 것이 경화 반응에 유리하다.

#### 참 고 문 헌

1. R.P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, London, p22, 1982.
2. An Lu Leu and Shin Ming Shen, The effects of Silane Coupling Agent on the Improvement of Thermal Stability and Mechanical Properties of HTPB / HMX Composite System, 101-1, 20th. International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, 1990.
3. 임유진, 정병훈, 백국현, "고에너지 추진제의 조성 연구" 국방과학연구소 보고서 MSDC-421-980121 L, 1998.
4. 정병훈, 홍명표, 임유진, "Polycaprolactone이 PEG/HMX 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향", 한국추진공학회, 제2권, 제3호, 12월, 1998.