

Carboxyl Terminated Polybutadiene 의 노화가 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향

유희진·김계용·임유진*

한양대학교 공업화학과

*대전 기계창

(1988년 10월 14일 접수, 1989년 3월 17일 채택)

Thermal Degradation of Carboxyl Terminated Polybutadiene and Its Effect on Propellants

Hi-Jin Rhyu, Kea-Yong Kim, and Yoo-Jin Yim*

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul

*Daejeon Machine Depot, Daejeon P.O. Box 35

(Received 14 October 1988; accepted 17 March 1989)

요 약

Polybutadiene 계 Polymer 인 Carboxyl Terminated Polybutadiene(CTPB)을 여러 온도 조건하에서 열적노화를 시켜 물리 화학적 특성변화를 고찰하였다. CTPB 는 노화 온도가 높을수록 특성변화가 심하게 나타났다. CTPB 노화의 주원인은 Polybutadiene 양 말단에 위치한 카르복시 작용기가 분해되면서 노화가 시작됨을 실험으로 확인하였다. Arrhenius 식으로부터 구한 카르복시기 감소에 대한 활성화에너지는 19.5 kcal/mole 이었다. 노화된 CTPB 로 추진제를 제조하여 기계적 성질과 Gel 함량을 비교하였다. 그 결과 추진제의 기계적 성질이 CTPB 노화에 따라 큰 감소현상을 나타내었는데, 이는 CTPB 의 반응성 저하가 주원인임을 알았다.

Abstract—Liquid carboxyl terminated polybutadiene (CTPB) was aged at various temperature and analyzed for the physicochemical properties. The CTPB properties were degraded with the aging time and temperature. CTPB thermal degradation was observed due to the decomposition of carboxyl functional group situated at the end of butadiene chain. The activation energy for carboxyl group decreasing rate from Arrhenius plot was found to be 19.5kcal/mole. Solid composite propellants were manufactured with aged CTPB and mechanical properties and gel contents were tested. The mechanical properties of propellants decreased with the degree of CTPB aging condition, because the reactivity of aged CTPB was reduced.

1. 서 론

혼합형 고체 추진제는 높은 추진력을 이용하여 인공 위성 발사체나 장거리 유도 무기 등에 사용되는 연료로써 폴리머와 경화제의 반응에 의한 바인더와 산화제로 이루어져 있다. 여기에 가소제, 연소안정제 및 경화촉

매 등으로 혼합되어 만들어지는 일종의 복합체이다[1-3].

혼합형 고체 추진제의 기계적 성질은 추진기관의 안정성과 장기저장성 측면에서 그 중요성이 강조되고 있다. 그런데, 추진제의 기계적 성질은 바인더의 주성분인 프리폴리머와 경화제 종류에 크게 의존하고 있다[4,

5]. 그래서 추진제의 발전과정도 프리폴리머에 따라 변화되었다[6, 7].

CTPB 추진제는 1959년 미국 Thiokol Chemical Co.에서 개발하여 오늘에 이른 것으로 타 고체 추진제에 비하여 우수한 기계적 성질을 갖고 있으며 넓은 온도범위($-60 \sim 70^{\circ}\text{C}$)에서 사용이 가능한 장점을 지니고 있다[8].

본 연구에서는 CTPB의 열적노화에 의한 특성변화를 고찰한 후, 이 노화된 CTPB를 사용하여 추진제를 제조하였을 때 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 CTPB 시료는 B. F. Goodrich 회사에서 공급하는 Hycar 2000 \times 165를 사용하였다. CTPB 노화는 20°C , 35°C , 50°C 및 70°C 온도하에서 50일, 100일, 150일 간격으로 저장한 후 그 특성을 분석하였다.

2-1. CTPB 특성분석

먼저 CTPB 반응성에 직접적인 영향을 주는 카르복시기 함량은 0.1N KOH 표준용액으로 적정하여 분석하였다. 둘째, 분자량은 GPC(Waters Co., GPC 200)로 측정하였다. 점도측정은 Brookfield 점도계 RVT 형을 이용하였는데, 측정용 스피들은 원통형이었으며 Shear Rate는 1.4sec^{-1} 으로 25°C 에서 수행하였다.

2-2. 추진제 제조

노화로 특성이 변화된 CTPB와 경화제인 Glycerol Epoxide(EPON 812)를 1:1의 당량비로 84%의 고체를 충전시켜 추진제를 제조하였다. 추진제의 혼합은 용량이 1 gallon인 수직혼합기로 60°C 에서 수분제거와 기포의 형성을 억제하기 위하여 진공상태에서 수행되었다. 혼합된 미반응상태의 추진제를 경화시키기 위하여 60°C 항온기에서 7일간 보관하였다.

2-3. 추진제 특성시험

추진제에 대한 특성시험은 기계적 성질, 겔 함량과 팽윤비를 측정하였다. 기계적 성질을 측정하기 위하여 추진제 시편을 Fig. 1과 같은 모양과 크기로 만들어 인장시험기(INSTRON 1122)를 이용하여 50mm/sec

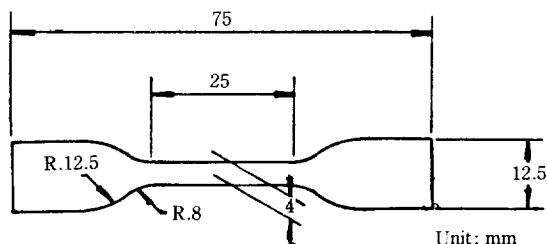


Fig. 1. Dimension of specimen.

의 인장속도로 측정하였다.

추진제에서 노화 정도에 따른 각 CTPB의 화학반응도를 검토하기 위하여 겔 함량을 측정하였다. 겔 함량을 구하기 위하여 추진제의 시편을 $1 \times 1 \times 1\text{mm}$ 크기로 잘게 만들어 15% 농도의 메틸에틸케톤 수용액에 2일간 침적시킨 후, 벤젠용매에 5일간 담가두었다. 이때 추진제 시편과 용매가 평형에 이르게 되고 경화반응에 참여하지 못한 졸 성분이 용매 속으로 용해되어 나온다. 겔%는 졸 부분을 분리해 낸 후, 잔여 회발물질을 제거하기 위하여 50°C 진공 항온기내에 24시간 저장하였다.

팽윤시험을 하기 위하여 추진제를 길이 3cm, 두께 1mm로 정확히 자른 후, Xylene 용매에 5일간 침적시켜 평형상태에서 늘어난 길이를 재었다. 팽윤비(VR)는 원시료의 길이가 l_0 이고 팽윤 후 늘어난 길이가 l 일 때 $VR = (l/l_0)^3$ 으로 계산된다. 겔%와 팽윤비를 이용하여 다음의 식 (1)에 의하여 상대 가교 결합밀도(Relative Number of Crosslinking Bond, RNB No.)를 계산하였다[9].

$$\text{RNB No.} = VR^{-2/3} \times (\text{Gel \%}) \quad (1)$$

식 (1)은 Flory[9]의 팽윤 이론을 응용한 Branch Point에서의 상대 가교 결합밀도를 나타내는 식이다[10, 11].

3. 결과 및 고찰

3-1. CTPB의 특성

CTPB의 카르복시기 함량은 Fig. 2와 같이 노화 온도가 높고 기간이 길수록 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 카르복시기의 감소는 불포화산의 산화로 인하여 $-\text{COOH}$ 가 CO_2 기체로 분해되기 때문이다[12].

임의의 온도에서 시간에 따른 카르복시기의 감소속도(K)는 다음의 식 (2)와 같이 정의된다.

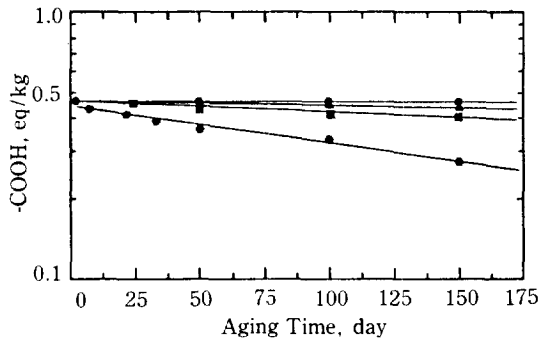


Fig. 2. Effect of aging time and temp. on the carboxyl index in CTPB.

(●) 20 °C; (▲) 35 °C; (■) 50 °C; (◆) 70 °C

$$K = \frac{-(\ln P - \ln P_0)}{t - t_0} = \frac{-\ln (P/P_0)}{\Delta t} \quad (2)$$

여기서 P 는 시간 t 에서의 카르복시기 함량이고, P_0 는 시간 t_0 에서의 카르복시기 함량을 나타낸 것이다. 식 (2)에 의하여 계산된 K 값과 온도와의 관계를 알기 위하여 Arrhenius Plot을 한 도표를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서도 알 수 있듯이 K 는 Arrhenius 관계를 잘 따르고 있었으며, 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 19.5 kcal/mol이었다. 이 활성화에너지로부터 기타 온도조건에서의 CTPB 카르복시기 함량 변화를 예측할 수 있다.

노화된 CTPB의 분자량 분포를 GPC에 의하여 측정 한 결과는 Fig. 4와 같으며 노화가 심한 CTPB는

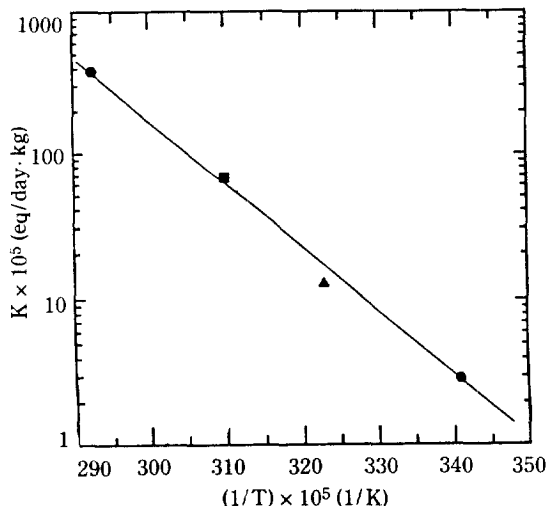


Fig. 3. Temp. dependence of the -COOH decreasing rate in CTPB.

(●) 20 °C; (▲) 35 °C; (■) 50 °C; (◆) 70 °C

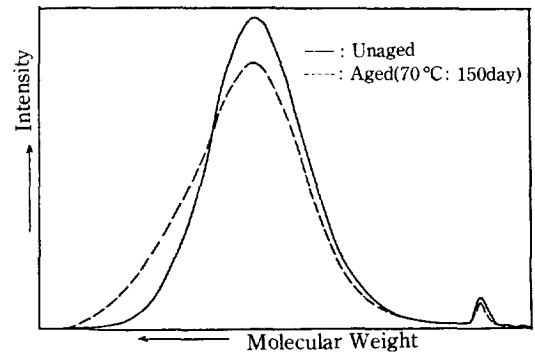


Fig. 4. Molecular weight distribution of CTPB (by GPC).

분자량 분포곡선이 분자량이 큰 왼쪽으로 이동되었으며, 그 분포범위는 넓어졌음을 보여주고 있다. 노화된 CTPB의 평균분자량이 크고 분포가 넓은 이유는 카르복시기가 분해되면서 형성된 라디칼이 대부분 반응하여 큰 분자를 형성하고 일부는 미반응상태로 존재하기 때문으로 판단된다.

분자량과 밀접한 상관관계가 있는 CTPB의 점도 [13]를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 노화된 CTPB일수록 점도가 높게 나타나 있는데, 이로부터 노화에 따라 CTPB의 분자량이 커짐을 다시 확인할 수 있었다. 즉, 노화가 안된 CTPB의 M_n , M_w 와 Polydispersity는 6908, 16991, 2.46이었는데, 70°C에서 150일 노화시킨 CTPB의 값들은 8091, 24735, 3.06으로 매우 증가하였다.

3-2. 추진제의 특성

노화된 CTPB로 제조한 혼합형 고체 추진제의 기계적 성질을 측정 한 결과, CTPB가 노화될수록 추진제

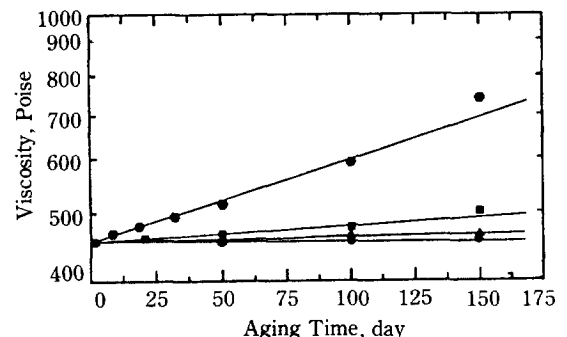


Fig. 5. Effect of viscosity on the aging time and temp. in CTPB.

(●) 25 °C; (▲) 35 °C; (■) 50 °C; (◆) 70 °C

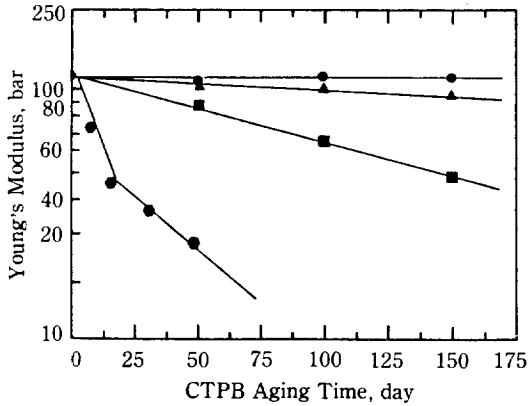


Fig. 6. Effect of CTPB aging time and temp. on the Young's modulus in propellant.
(●) 25°C; (▲) 35°C; (■) 50°C; (◆) 70°C

의 인장강도와 Young율은 감소하는 반면에 신장율은 증가하는 경향을 나타내었다. 노화된 CTPB로 제조한 추진제의 Young율과 파괴신장율을 CTPB의 노화 온도 및 시간에 따라 도시한 것이 Fig. 6과 7이다.

추진제의 성분 중 바인더의 젤% 역시 CTPB의 노화 정도가 클수록 감소하는 결과를 얻었다(Fig. 8). 추진제의 기계적 성질과 RNB No. 측정결과를 종합적으로 고찰해 볼 때, 추진제의 기계적 성질 저하는 Fig. 9에 도시한 바와 같이 CTPB의 노화로 인한 반응성 저하와 밀접한 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 즉, CTPB의 카르복시기이 감소한 상태에서 분자량의 증대로 인하여 반응성이 감소하고, 노화되어 반응성을 상실한 분자가 추진제 내에서 내부 가소제 역할을 하므로 추진제의 인장력이 감소하고 신장율이 증가한 것으로 판단된다.

특히 70°C에서 50일 이상 노화시킨 CTPB를 사용

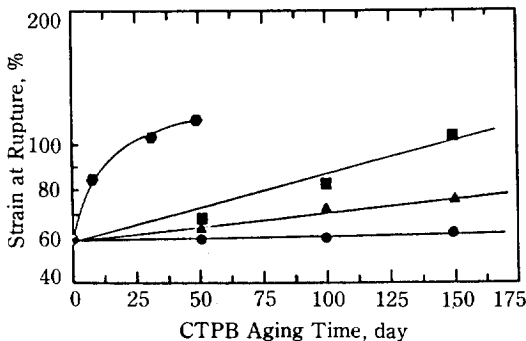


Fig. 7. Effect of CTPB aging time and temp. on the strain at rupture in propellant.
(●) 25°C; (▲) 35°C; (■) 50°C; (◆) 70°C

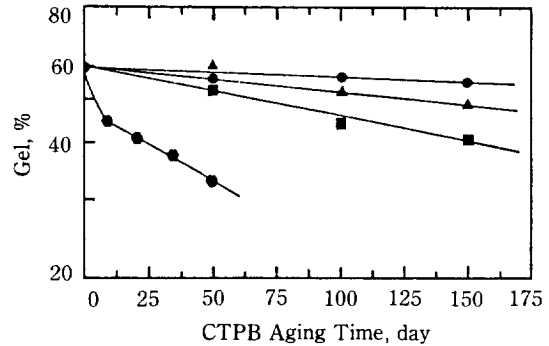


Fig. 8. Effect of CTPB aging time and temp. on the gel content in propellant.
(●) 25°C; (▲) 35°C; (■) 50°C; (◆) 70°C

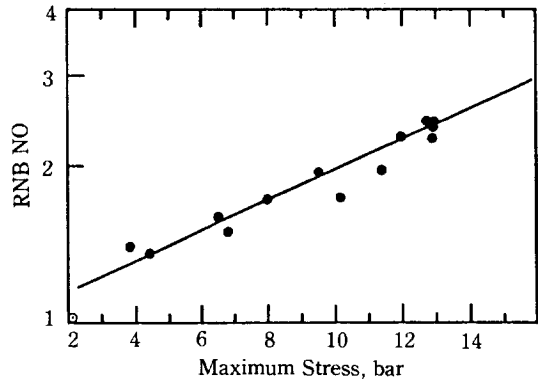


Fig. 9. Simple regression analysis of RNB No. and maximum stress in propellant.

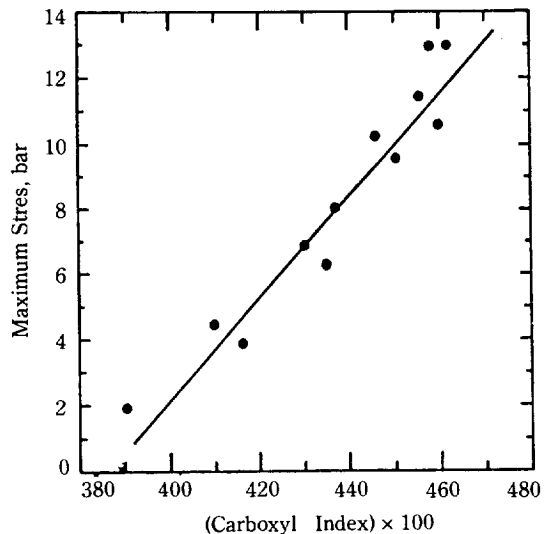


Fig. 10. Simple regression relation of max. Stress and the carboxyl index in propellant.

한 추진제는 경화반응이 거의 일어나지 않아 추진제의 기계적 성질을 측정할 수 없을 정도로 경도가 낮았으며 추진제의 점도는 비이상적으로 높았다. Fig. 10은 CTPB의 카르복시기 함량과 추진제의 인장력관계를 나타낸 것으로 두 인자간에 깊은 상관성을 보여주고 있다. 따라서 우수한 기계적 성질을 갖는 추진제를 제조하기 위해서는 CTPB의 선택과 사용전 보관조건이 매우 중요하다는 사실을 구체적으로 인식할 수 있게 되었다.

4. 결 론

CTPB는 노화 온도가 높고 노화기간이 길수록 그 특성변화가 심하였는데, 노화원인은 CTPB의 분자 말단에 존재하는 카르복시기가 CO_2 기체로 분해되는 것이 주원인이었다. 이로 인하여 카르복시기의 함량 감소와 카르복시기가 분해된 위치에 라디칼이 형성되면서 라디칼끼리 반응하여 분자량이 커지고 그 분포도가 넓어짐을 알았다. CTPB의 노화에 따른 카르복시기 함량의 감소속도를 Arrhenius 식으로 처리한 결과 이에 대한 활성화에너지는 19.5 kcal/mol임을 알았다.

노화된 CTPB로 제조한 추진제의 기계적 특성은 CTPB의 반응성 저하 및 일부 분자들의 내부 가소제 역할로 인하여 현저히 저하되는 결과를 얻었다.

NOMENCLATURE

K : carboxyl group decreasing rate(eq/kg/day)
 l : extended length in sample after swelling (mm)
 l_0 : original sample length (mm)
 Mn : number-average molecular weight (g/g-mole)
 Mw : weight-average molecular weight (g/g-mole)

P : carboxyl group content in CTPB (eq/kg)
 P_0 : initial carboxyl group content in CTPB (eq/kg)
 RNB No. : relative number of crosslinking bond(-)
 t : time (day)
 t_0 : initial time (day)
 VR : swelling ratio in volume(-)

REFERENCES

1. Koppes, C.R.: "JPL and the American Space Program", Yale Univ. Press, New Haven (1982).
2. Williams, F.A., Burere, M., and Huang, N.C.: "Fundamental Aspects of Solid Propellants Rockets", Technical Service Slough, England (1969).
3. Landel, R.F. and Rembaum, A.: "Solid Propellants", Chemistry in Space Research (1972).
4. McGuchan, R. and Spickerell, G.T.: *Propellants and Explosives*, **1**, 33 (1976).
5. Kishore, K., Pai Verneker, V.R., Gayathri, V., Shubha, K.R., and Sridhara, K.: *J. of Spacecraft and Rocket*, **20-4**, 371 (1984).
6. Sutton, E.S.: AIAA Paper No. 84-1236 (1984).
7. Klager, K.: AIAA Paper No. 84-1239 (1984).
8. Boyas, C. and Klager, K.: "Propellant Manufacture, Hazard, and Testing", American Chemical Society, Washington D.C. (1969).
9. Flory, P.J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 576 (1953).
10. French, D.M. and Rosbrough, L.: *J. of Appl. Poly. Sci.*, **10**, 273 (1966).
11. Consaga, P.J. and French, D.M.: *J. of Appl. Poly. Sci.*, **15**, 2941 (1971).
12. Swern, D.: "in Autoxidation and Antioxidant", Vol. I, W.O. Lundbery, ed., Interscience, N.Y., 31 (1961).
13. Billmeyer, Jr., F.W.: "Textbook of Polymer Science", 3rd ed., J. Willey & Sons Inc., 208 (1984).