

에너지함유 열가소성탄성체 적용을 위한 아지드화 폴리부타디엔/에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 블렌드 제조

윤상원* · 최명찬* · 장영욱*[†] · 노시태* · 권순길**

*한양대학교 융합화학공학과
426-791 경기 안산시 상록구 한양대학교로 55
**국방과학연구소
305-600 대전 유성구 유성우체국 사서함 35호
(2014년 8월 13일 접수, 2014년 9월 5일 수정본 접수, 2014년 9월 17일 채택)

Preparation of Azidated Polybutadiene(Az-PBD)/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer(EVA) Blends for the Application of Energetic Thermoplastic Elastomer

Sang Won Yoon*, Myung Chan Choi*, Young-Wook Chang*[†], Si-Tae Noh* and Soon Kil Kwon**

*Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi 426-791, Korea

**Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 13 August 2014; Received in revised form 5 September 2014; accepted 17 September 2014)

요 약

에틸렌-비닐아세테이트(EVA)와 아지드화 폴리부타디엔(Az-PBD)을 블렌드 함으로써 새로운 에너지함유 열가소성탄성체를 제조하고, 이들의 미세구조 및 제반물성을 SEM, DSC, DMA, 인장실험 및 연소시험으로부터 조사하였다. Az-PBD는 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔(PBD)을 첨가반응에 의해 비닐기를 브롬화시킨 후, NaN_3 를 이용하여 브롬기를 아지드기($-\text{N}_3$)로 치환시킴으로써 제조하였다. EVA/Az-PBD 블렌드는 EVA/Az-PBD 비율이 무게비로 각각 90/10, 80/20, 70/30이 되도록 용액 블렌딩으로 제조하였다. SEM, DSC, DMA 분석 결과 이들 블렌드는 부분적으로 상용성이며, EVA가 연속상을 이루고 Az-PBD가 분산상을 이루는 미세구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 인장실험으로부터 Az-PBD 함량이 증가될수록 인장모듈러스 및 영구신장변형률이 증가되고 파단신율이 감소되는 경향을 보였으나, 제조된 모든 블렌드들은 700% 이상의 파단신율과 5% 이하의 영구인장변형률을 나타내어, 일반적인 탄성고무소재와 같은 특성을 나타내었다. 또한, 연소 시 Az-PBD 함량 증가함에 따라 더 큰 불꽃이 발생되어 연소 시 더 높은 에너지를 발생시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract – A new energetic thermoplastic elastomer based on the azidated polybutadiene(Az-PBD)/ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) blends was prepared, and structure and properties of the blends were investigated by SEM, DSC, DMA, tensile testing and combustion test. The Az-PBD was synthesized via a two-step process involving the addition reaction of commercially available 1,2-PBD with Br_2 and subsequent nucleophilic substitution reaction of the brominated PBD with NaN_3 . EVA/Az-PBD with 90/10, 80/20, 70/30 (wt/wt) was prepared by a solution blending. SEM, DSC, and DMA results revealed that the blends are partially compatible and Az-PBD is dispersed in continuous EVA matrix. Tensile test showed that modulus and tension set increased while elongation-at-break of the blends decreased with increasing Az-PBD content in the blends, but all the blends showed an elongation at break as high as 700% and a tension set of less than 5%, indicating that the blends are typically elastomeric. Combustion test showed that, with increasing Az-PBD content in the blend, higher energy can be released.

Key words: Energetic Thermoplastic Elastomer (ETPE), Azidated Polybutadiene (Az-PBD), Ethylene-vinyl Acetate (EVA), Blend

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywchang@hanyang.ac.kr

*이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

복합화약은 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane(RDX), 1,3,5,7-tetraza-1,3,5,7-tetranitrocyclooctane(HMX) 등과 같은 고밀도 결정성 에너지 물질을 소량의 고분자결합제를 이용하여 성형시킨 고충전 고분자 복합체 형태로 제조된다. 이때 사용되는 고분자결합제는 치수 안정성과 성형성을 부여할 수 있으며, 외부 충격을 흡수, 분산시킴으로써 복합화약의 외부충격에 대한 안정성을 향상시키는 역할을 한다[1].

고분자결합제의 에너지 함량을 극대화시키기 위한 노력으로써 높은 분해열을 갖는 유기관능기인 azide(N_3)기, nitrate(ONO_2)기, triazole 또는 tetraazole기 등을 함유하는 glycidyl azide polymer(GAP), allyl azide polymer(AAP), poly bisazidomethyl oxetane(PBAMO), poly azidomethyl methyl oxetane(PAMMO), poly 3-nitratomethyl-3-methyloxetane(PNIMMO), poly glycidyl nitrate(PGLYN) 등과 같은 에너지함유 고분자 결합제(energetic polymer binder)의 제조에 관한 노력이 이루어져 왔다[2-9]. 이들 에너지함유 고분자결합제 들은 복합화약의 에너지밀도를 극대화시킬 수 있으며, 에너지를 함유하지 않은 비활성결합제를 적용한 복합화약에 비해 더 적은 양의 화약입자를 사용해도 되므로 더욱 우수한 안정성을 갖는 복합화약의 제조가 가능하게 된다.

최근에는 이와 같은 에너지를 함유하며 고무탄성과 용융가공성을 함께 갖는 이른바 에너지함유 열가소성탄성체(energetic thermoplastic elastomer, ETPE) 결합제가 혼합공정이 단순하고 연속적인 용융가공에 의해 제품성형이 가능하며 재활용할 수 있다는 장점이 있어 활발히 연구되어지고 있다. 이러한 ETPE로써는 양말단에 히드록실기를 갖는 에너지함유 고분자인 polyglycidyl azide(GAP), polyNIMMO, polyBAMMO, polyGLYN 등을 디이소시아네이트 및쇄연장제와 반응시켜 제조되는 segmented polyurethane 또는 polyBAMMO와 무정형의 polyAMMO 또는 GAP의 양말단으로부터 옥세탄의 개환중합을 유도하여 제조될 수 있는 삼중블록공중합체 형태 등에 대한 연구가 보고되어지고 있다[10-13].

한편, TPE는 상기한 중합법 외에도 고무/열가소성수지 블렌드에 의해서도 제조 가능하다[14-16]. 이러한 블렌드계 TPE의 경우 공중합체계 TPE에 비해 이미 상업화되어 있는 고무와 열가소성수지들을 적절히 조합하여 제조될 수 있으므로 보다 경제적이며 기계적물성과 용융가공온도를 원하는 수준으로 제어하기가 비교적 용이하다는 장점이 있다. 본 연구자들은 아지드기를 갖는 polyepichlorohydrin 고무(Az-PECH)를 범용의 열가소성수지인 styrene acrylonitrile(SAN)과 블렌드 함으로써 ETPE를 제조할 수 있음을 보고한 바 있다[17].

본 논문에서는 이러한 블렌드계 ETPE 제조 연구의 일환으로써 상업화되어 사용되고 있는 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔 고무(1,2-PBD)로부터 아지드기를 갖는 azidated PBD(Az-PBD)를 제조하고, 이를 열가소성수지인 ethylene vinyl acetate(EVA)와 블렌드하여 ETPE를 제조하고, 이들의 미세구조, 열적, 기계적특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 1,2-polybutadiene(1,2-PBD)은 입체규칙성을 지니

결정성을 갖는 JSR사의 RB830 이었으며[18], ethylene-vinyl acetate(EVA)로써는 VA 함량이 40%이고, 결정성을 가지며 일반적인 EVA에 비해 분자량이 매우 커 열가소성탄성체 거동을 나타내는 Dupont사의 Elvax 40L-03을 사용하였다[19]. NaN_3 와 Br_2 는 알드리치에서 구입하여 사용하였다. 그 밖에 사용한 용제들은 모두 Junsei에서 구입하였으며, 사용한 시약 및 용제는 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. Azidated PBD 제조

Azidated PBD는 1,2-PBD를 출발물질로 하여 제조하였다. 제조 과정은 Scheme 1에 나타내었다. 1,2-PBD를 질소 분위기 하에서 chloroform에 용해시켜 0 °C로 냉각시킨 후, 이 용액에 chloroform에 Br_2 를 용해시킨 용액을 천천히 첨가한 후, 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 얻어진 용액을 diethyl ether에 침전시켜 고형분의 생성물을 얻었다. 이렇게 얻어진 고형분 내에 존재하는 미반응 Br_2 를 제거하기 위해 chloroform에 용해시킨 뒤 diethyl ether에 침전시키는 과정을 2회 반복한 뒤 상온의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 최종적으로 1,2-비닐기에 브롬이 첨가된 bromiated PBD(Br-PBD)를 제조하였다. 제조된 Br-PBD의 브롬기를 azide(N_3)기로 치환시키기 위하여 Br-PBD를 THF에 용해시킨 후, 이 용액에 NaN_3 를 Br-PBD의 브롬기와 몰비가 각각 1:1이 되도록 첨가한 뒤 reflux 상태에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 반응부산물인 NaCl과 미반응 NaN_3 를 제거하기 위하여 여과한 후 rotary evaporator를 사용 잔여 용매를 제거하여 고형분의 생성물을 얻었다. 이렇게 얻어진 생성물을 상온의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 최종적으로 브롬기를 아지드기로 치환시킨 azidated PBD(Az-PBD)를 얻었다.

2-3. 블렌드 제조

EVA/Az-PBD 블렌드는 tetrahydrofuran(THF)를 용매로 사용하여 용액 중 고분자 고형분의 농도가 5 wt%가 되도록 용해시킨 후 48시간 동안 교반시켜 EVA/Az-PBD의 비율이 무게비로 각각 90/10, 80/20, 70/30인 블렌드를 제조하였다. 제조된 블렌드 용액은 페트리디쉬 위에 casting하여 두께 약 400 μm 인 필름을 얻었으며, 이를 미세구조 및 제반 물성 분석에 사용하였다.

2-4. Az-PBD 구조 및 열적특성 분석

제조된 Az-PBD는 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR, Varian, Varian 800) 및 1H -NMR 을 이용하여 화학적 구조를 확인하였고, differential scanning calorimetry(DSC, TA instrument, DSC2010)를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에서 스캔하여 열적전이를 확인하고자 하였다.

2-5. EVA/Az-PBD 블렌드 분석

제조된 블렌드의 모폴로지는 scanning electron microscopy(SEM, JEOL JSM-630F)을 이용하여 관찰하였다. 시편을 액체질소에서 충분히 냉각시킨 후 파단하고, 파단면을 백금 코팅한 후 부가전압 15 kV에서 표면을 관찰하였다.

블렌드의 동적기계적물성은 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer, TA instrument, DMA 2980)를 이용하여 tension mode에서 측정하였다. 이 때, 측정에 사용된 시편의 크기는 15×5×0.4 mm였으며, 시편의 변형 크기(strain amplitude)는 10%였고, 진동수는 1 Hz로 하였으며, 승온 속도는 2 °C/min로 하여 -100~150 °C까지의 구간에서

저장탄성을 및 $\tan \delta$ 의 변화를 측정하였다.

인장물성은 만능시험기(UTM, United Co., Model STM-10E)를 사용하여 상온에서 crosshead speed 50 mm/min의 속도로 5회 실험을 실시한 후 평균값을 취하였다. 얻어진 stress-strain 결과로부터 100% 모듈러스, 300% 모듈러스, 파단신율 및 파단강도 값을 구하였다. 100% 모듈러스와 300% 모듈러스 값은 각각 신율이 100% 및 300% 일때의 강도 값을 가리킨다.

블렌드의 탄성회복력을 평가하기 위한 영구인장변형률(tension set) 값은 시료에 외력을 가하여 초기 길이(L_0)의 100%까지 변형시켜 10분간 고정 후, 외력을 제거한 후 시료의 변화된 길이(L_t)를 측정하고 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{tension set}(\%) = ((L_t - L_0)/L_0) \times 100$$

또한, 제조된 블렌드의 연소 특성을 관찰하기 위하여 제조된 블렌드 시료 1 g을 연소시키면서 시료가 연소되는 과정을 디지털 카메라를 이용하여 실시간으로 촬영하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. Az-PBD의 구조 및 특성

Az-PBD의 구조 확인을 위하여 FT-IR 분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 실시하였다. Fig. 1에는 1,2-PBD, Br-PBD 및 Az-PBD의 FT-IR 스펙트럼을 함께 나타내었다. 1,2-PBD의 FT-IR 스펙트럼에서는 $-\text{C}=\text{C}$ 결합으로 인한 흡수피크가 1640 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, Br-PBD의 FT-IR 스펙트럼에서는 $-\text{C}=\text{C}$ 결합에 해당되는 흡수피크가 사라지고, $-\text{C-Br}$ 결합으로 인한 흡수피크가 600 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이로부터, 1,2-PBD의 모든 이중결합에 브롬이 부가되는 반응이 잘 일어났음을 알 수 있다. 한편, Az-PBD의 FT-IR 스펙트럼에서는 $-\text{C-Br}$ 결합으로 인한 흡수피크가 사라지며, $-\text{N}_3$ 기에 의한 2100 cm^{-1} 에서의 강한 흡수피크가 새로 생기는 것으로 브롬기가 $-\text{N}_3$ 기로 모두 치환되었음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 1,2-PBD, Br-PBD 및 Az-PBD의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 함께 나타내었다. 1,2-PBD의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의

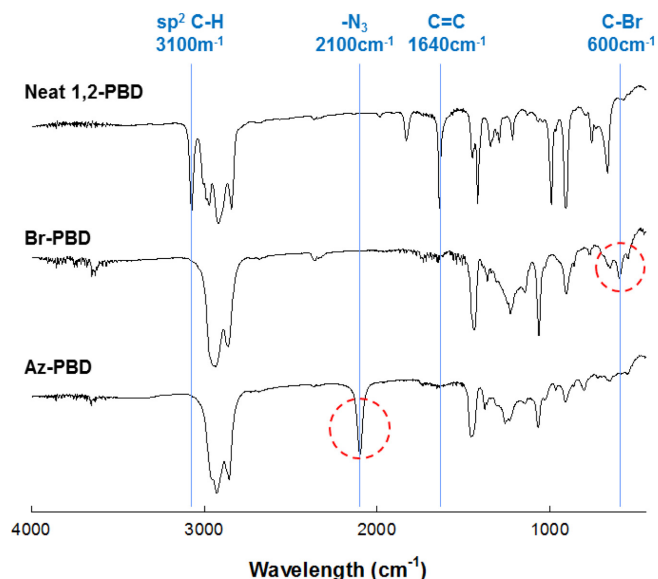


Fig. 1. FT-IR spectra of 1,2-PBD, Br-PBD, and Az-PBD.

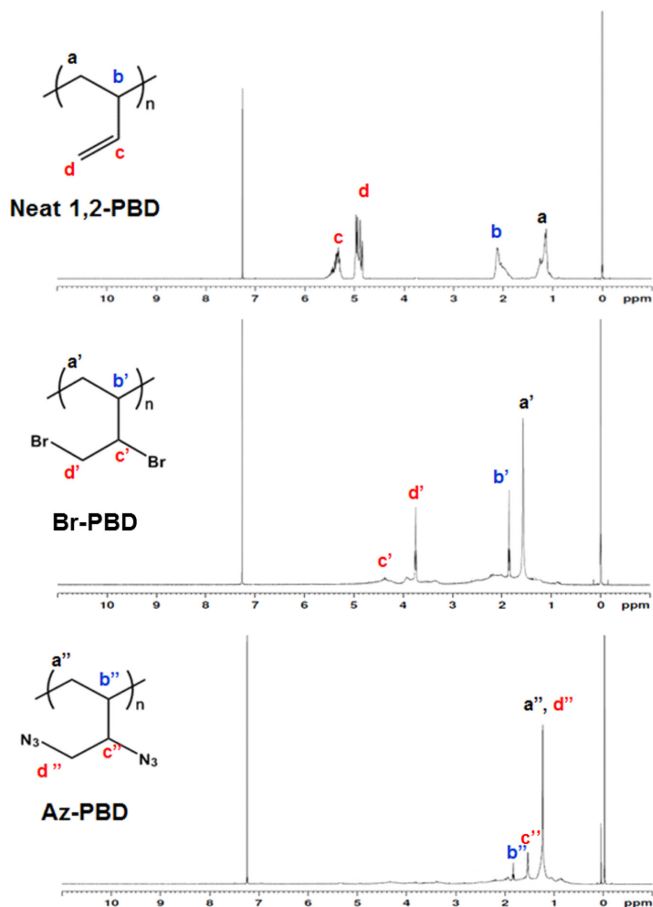
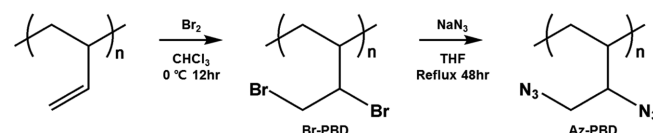


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 1,2-PBD, Br-PBD and Az-PBD.

수소피크가 4.8-5.5 ppm에서, 주사슬의 $-\text{CH}_2$ 및 $-\text{CH}$ 기에 해당하는 수소피크가 1.2 ppm과 2.1 ppm에서 각각 관찰되었다. Br-PBD의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 결합으로 인한 피크가 완전히 사라졌으며, $-\text{CHBr-CH}_2\text{Br}$ 결합으로 인한 수소피크가 3.5-4.5 ppm에서 관찰되었다. 또한, 주사슬 내의 $-\text{CH}_2$ 기에 해당하는 피크가 1.2 ppm에서 1.5 ppm으로 이동하였으며, $-\text{CH}$ 기에 해당하는 피크는 2.1 ppm에서 1.8 ppm으로 이동하였다. 한편, Az-PBD의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 주사슬 내의 메틸렌기에 해당하는 피크가 1.5 ppm에서 1.2 ppm으로 이동하였다. 또한 $-\text{CHBr-CH}_2\text{Br}$ 결합으로 인한 피크가 완전히 사라졌으며, $-\text{CHN}_3-\text{CH}_2\text{N}_3$ 결합에 의한 피크가 1.2~1.5 ppm에서 관찰되었다.

이와같은 FTIR 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과로부터 Scheme 1에 나타난 반응에 의해 반복단위에 1,2-비닐기를 이루는 탄소에 $-\text{N}_3$ 기 부가 도입된 Az-PBD를 성공적으로 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

제조된 Az-PBD의 열적전이현상을 관찰하기 위하여 DSC 분석을 실시하였으며, 이를 1,2-PBD의 DSC thermogram과 함께 Fig. 3에 나타내었다. 1,2-PBD는 104°C 근방에서 작은 용융피크가 나타나는



Scheme 1. Synthesis of Azidated PBD from 1,2-PBD.

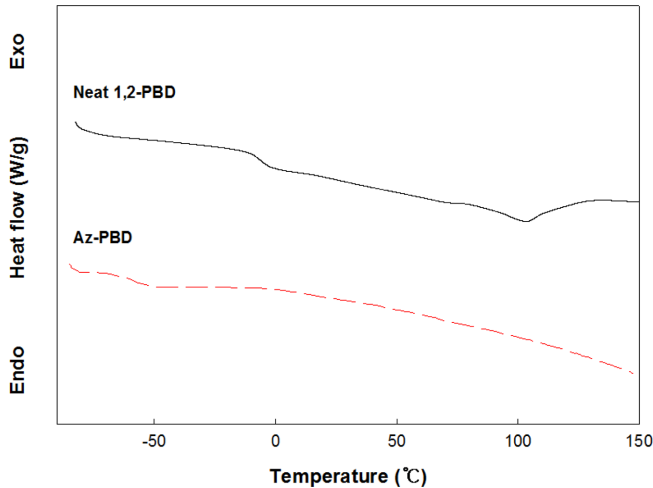


Fig. 3. DSC thermograms of neat 1,2-PBD and Az-PBD.

것으로 보아 결정성을 갖는 고분자임을 확인할 수 있다[17]. 이에 반해, Az-PBD에서는 용융피크가 관찰되지 않아 비닐기에 아지드기가 부가 도입됨에 따라 결정도메인이 형성되지 않은 무정형수지로 변화되었음을 알 수 있다. 출발물질로 사용된 1,2-PBD가 결정성을 갖는 것은 입체규칙성을 갖기 때문인데, 비닐기에 아지드기가 첨가됨으로써 이러한 입체 규칙성이 깨지게 되고, 이로 인해 결정화가 일어나지 못하는 무정형 고분자로 변화된 것으로 판단된다.

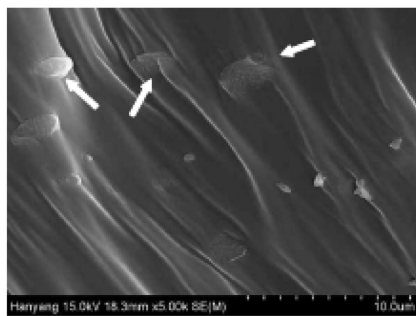
DSC thermogram에서 관찰된 유리전이온도는 1,2-PBD가 -7.5°C 에서 나타나는데 반해, Az-PBD에서는 -58.9°C 에서 나타나는 것을

관찰할 수 있다. 1,2-PBD에 비해 Az-PBD에서 유리전이온도가 크게 감소하는 이유는 현재로써는 더욱 심도있는 연구가 필요하지만, 앞서 논의한 대로 $-\text{N}_3$ 기가 도입됨에 따라 고분자의 입체규칙성이 깨지고 자유부피가 증가되기 때문으로 해석되어질 수 있다.

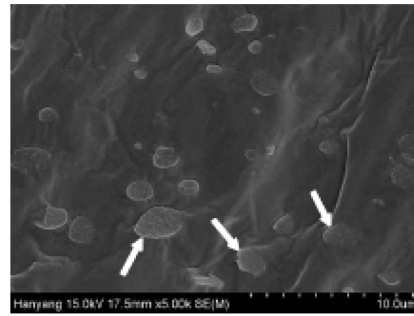
3-2. 블렌드의 모폴로지 및 열적특성

EDX-SEM으로 관찰한 블렌드의 모폴로지를 Fig. 4에 나타내었다. 분산상의 원소분석결과 아지드기의 N이 존재하는 것으로 보아, 제조된 블렌드는 연속상을 이루는 EVA 매트릭스에 Az-PBD가 분산상을 이루는 것을 확인할 수 있었으며, 블렌드 내의 Az-PBD의 함량이 증가함에 따라 Az-PBD의 분산상의 크기가 증가함을 관찰할 수 있었다.

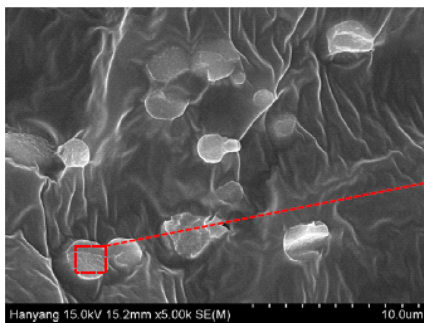
블렌드의 상용성을 관찰하기 위하여 DSC 분석을 실시하였으며, 얻어진 DSC thermogram은 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 얻어진 블렌드의 유리전이온도(T_g) 및 EVA상의 용융온도(T_m), 용융엔탈피(ΔH_m)와 결정화도(X_c)를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 이때, 결정화도는 DSC상의 용융엔탈피를 구한 후, 이를 PE의 이론적인 100% 결정의 용융엔탈피(ΔH_m^0)인 277 J/g 으로 나눔으로써 구하였다 [20]. DSC thermogram에서 관찰된 EVA와 Az-PBD의 T_g 는 각각 -27.1°C 와 -58.9°C 이며, EVA/Az-PBD 블렌드의 T_g 는 각 구성고분자의 T_g 값 사이인 $-32\sim-38^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났으며, Az-PBD의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 관찰되었다. 블렌드의 T_g 가 두 구성고분자의 각각의 T_g 값의 중간에 위치하는 것으로 보아 EVA와 Az-PBD 간의 친화성이 매우 큰 것으로 판단되었다. 일반적으로 두 고분자가 분자수준에서의 상용성을 갖는 경우 블렌드의 T_g 는 두 구성고분자의 각각의 T_g 값의 중간에서 하나로만 나타나게 된다. 그러나, 모폴



(a)

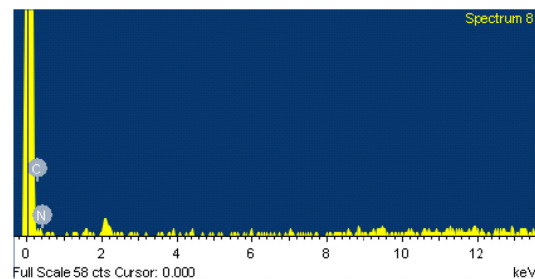


(b)



EVA/Az-PBD (70/30)

(c)



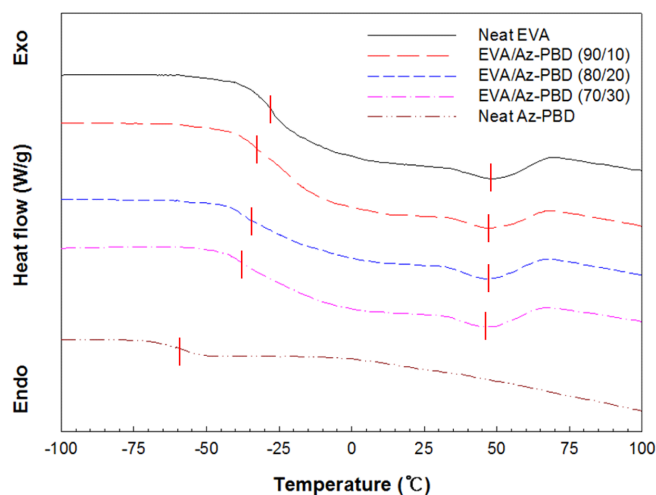
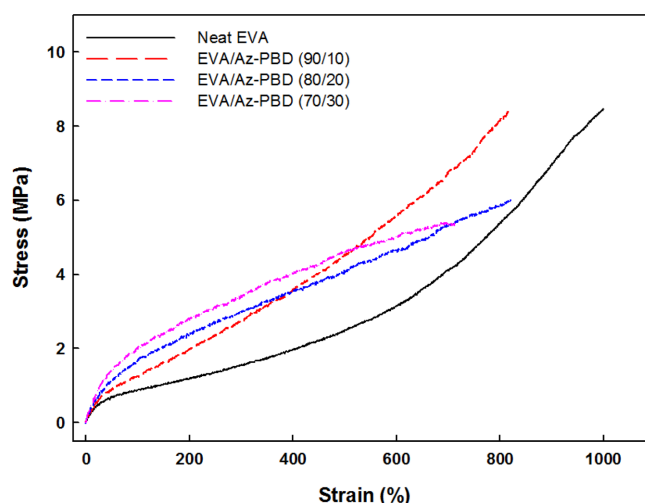
Element	Weight%	Atomic%
C K	82.61	86.97
N K	67.49	64.08
Totals	100.00	

Fig. 4. SEM micrographs of EVA/Az-PBD blends (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30.

Table 1. Thermal properties of EVA/Az-PBD blends

Sample	T_g (°C) from DSC	T_g (°C) from DMA	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
Neat EVA	-27.1	-22.9	47.6	5.01	1.80
EVA/Az-PBD (90/10)	-32.7	-27.3	46.4	4.05	1.62
EVA/Az-PBD (80/20)	-34.0	-29.8	46.1	3.36	1.51
EVA/Az-PBD (70/30)	-37.6	-30.3	45.5	2.73	1.41
Neat Az-PBD	-58.9	-	-	-	-

$\chi_c = [(\Delta H_m/w)/277] \times 100$, where w = weight fraction of EVA in EVA/Az-PBD blend.

**Fig. 5. DSC thermograms of neat EVA and EVA/Az-PBD blends.****Fig. 6. Stress-strain curves of neat EVA and EVA/Az-PBD blends.**

로지 분석에서 관찰된 바와 같이 이들 블렌드가 수 마이크론 수준에서 상분리 구조를 갖고 있음에 비추어 EVA와 Az-PBD가 분자수준에서의 상용성을 갖는다고 판단하기 어렵다. 따라서, 블렌드의 T_g 가 하나로만 나타나는 이유로는 EVA와 Az-PBD간의 부분적 친화성을 가짐으로 인해 블렌드에서의 구성성분의 T_g 가 각각 서로 가까운 쪽으로 이동하면서 각 고분자 상의 유리전이이 일어나는 영역이 중복되기 때문으로 생각되어진다. 이에 대해서는 분자수준에서의 심도있는 연구가 추가로 필요할 것으로 판단된다.

한편, 블렌드에서 EVA상의 T_m , ΔH_m 및 χ_c 값은 Az-PBD의 함량이 증가할수록 점차 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 EVA 사슬의 결정화가 Az-PBD 사슬로 인해 부분적으로 방해되었기 때문이며, 이러한 결과는 EVA와 Az-PBD간의 부분적인 상용성이 있음을 뒷받침 한다. 이러한 열적특성분석 결과를 종합해볼 때, EVA와 Az-PBD와 EVA가 부분적인 상용성을 가지는 것으로 판단되어 진다.

3.3. EVA/Az-PBD 블렌드의 인장 물성 및 동적기계적물성

EVA/Az-PBD 블렌드의 stress-strain 곡선을 EVA의 인장물성과 함께 Fig. 6에 도시하였으며, 이로부터 얻어진 100% 모듈러스, 300% 모듈러스, 인장강도 및 파단신율 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Tensile properties of EVA/Az-PBD blends

Sample	100% modulus (MPa)	300% modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Tension set (%)
Neat EVA	0.8	1.5	8.4	1000	3.1	2.0
EVA/Az-PBD (90/10)	1.2	2.7	8.4	815	7.0	3.1
EVA/Az-PBD (80/20)	1.6	3.0	6.0	820	8.1	3.5
EVA/Az-PBD (70/30)	2.0	3.4	5.3	710	10.8	4.6

Az-PBD 함량이 증가할수록 100% 신율 및 300% 신율 값에서의 강도값(100%모듈러스, 300% 모듈러스)은 증가하나, 인장강도 값은 다소 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 한편, 파단신율은 순수 EVA가 1000% 정도의 값을 보이며, Az-PBD 함량이 증가함에 따라 점차 감소되어 Az-PBD 30%인 EVA/AzPBD(70/30) 블렌드의 경우 700% 정도의 파단신율 값을 나타내었다.

EVA/AzPBD 블렌드의 고무탄성은 100% 신장 후의 영구인장변형율을 측정하여 평가하였으며, 이 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 본 연구에서 사용한 EVA는 영구인장변형율이 2% 정도로서 매우 우수한 탄성회복력을 갖는 고무소재임을 알 수 있다. EVA/Az-PBD의 영구인장변형율은 Az-PBD 함량이 증가할수록 다소 증가하였으나, Az-PBD 함량이 30 wt%까지의 조성에서 5% 이하의 값을 나타내어 일반적인 가교고무 수준의 우수한 탄성회복력을 나타내었다. 이로부터, 제조된 블렌드는 모두 우수한 고무탄성을 발휘하는 열가소성탄성체임을 알 수 있었다.

EVA/Az-PBD의 동적기계적물성을 DMA로 측정하였으며, Fig. 7(a)에는 온도에 따른 저장탄성율의 변화를, Fig. 7(b)에는 $\tan \delta$ 값의 변화를 나타내었다. 상온(25 °C) 보다 낮은 온도에서는 저장탄성율의 변화가 블렌드 조성에 따라 특정한 경향을 나타내지 않았으나, 상

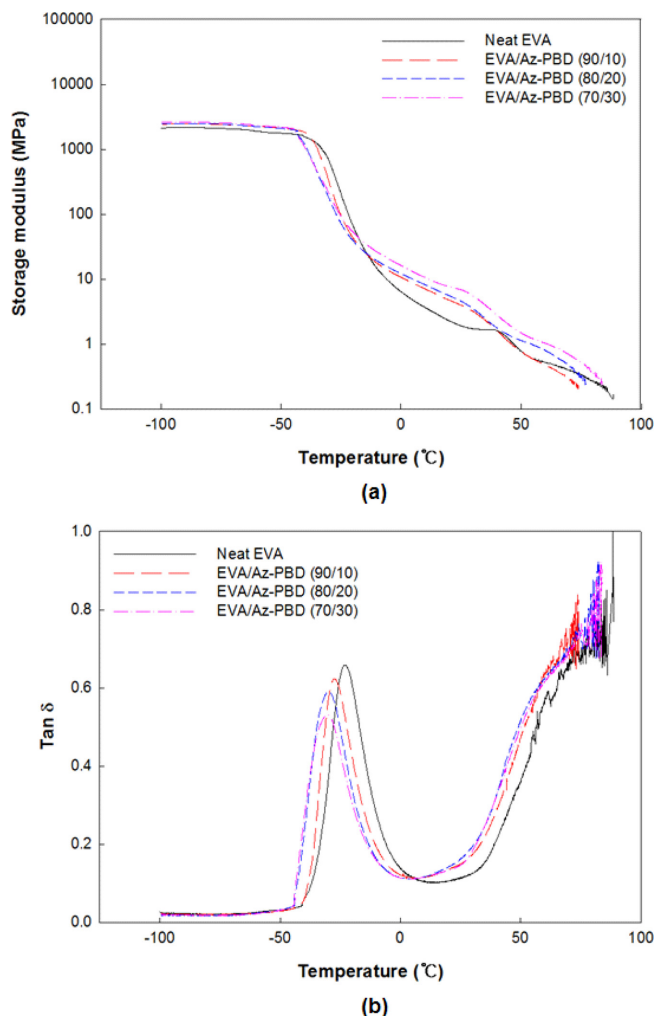


Fig. 7. (a) Dynamic storage modulus and (b) $\tan \delta$ of neat EVA and EVA/Az-PBD blends.

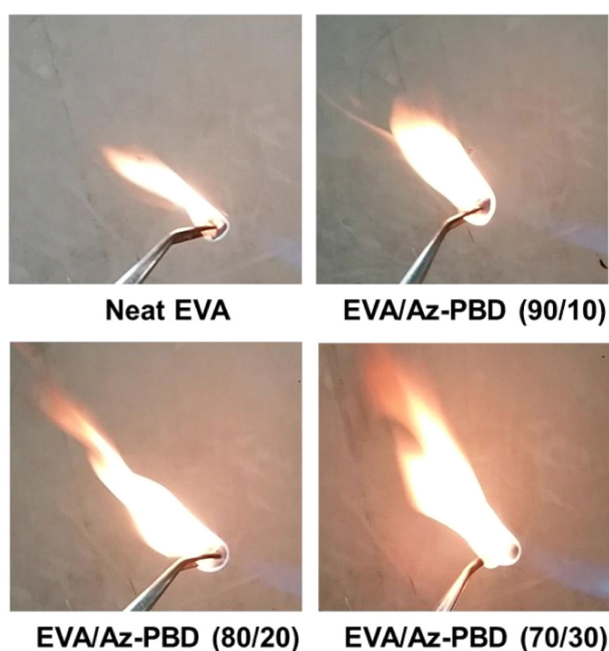


Fig. 8. Combustion of neat EVA and EVA/Az-PBD blends.

온 이상에서 용융이 일어나기 전까지 온도범위에서의 저장탄성을 낮은 Az-PBD 함량이 증가됨에 따라 증가됨을 관찰할 수 있으며, 이는 인장실험에서 관찰된 결과와 일치한다. 유리전이온도를 Fig. 7(b)로부터 $\tan \delta$ 값이 최대가 되는 온도인 Table 1에 함께 나타내었다. DSC에서 얻은 유리전이온도의 변화경향과 동일한 경향을 관찰할 수 있었다.

3-4. 연소특성

제조된 블렌드들의 연소특성은 불을 붙인 직후에 나타나는 불꽃의 크기로 비교하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 EVA/Az-PBD 블렌드는 순수한 EVA에 비해 불꽃이 더 크게 나타나는 것을 확연히 알 수 있으며, 블렌드에서 Az-PBD 함량이 증가함에 따라 불꽃의 크기가 점점 더 크고 강하게 나타나며 시료가 타들어 가는 속도가 더 커짐을 관찰할 수 있었다. 이로부터 블렌드 내의 $-N_3$ 기의 함량이 증가할수록 연소 시 더 큰 에너지를 발생시킬 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1,2-PBD로부터 에너지화 고분자인 azidated PBD(Az-PBD)를 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 Az-PBD를 열가소성수지인 EVA와 EVA/Az-PBD 조성이 90/10, 80/20, 70/30(wt/wt) 되도록 블렌드함으로써 고무탄성과 용융가공성을 갖는 에너지함유 열가소성 탄성체 (ETPE)를 제조할 수 있음을 제조된 블렌드의 모폴로지, 열적특성 분석 및 기계적물성 분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 제조된 블렌드는 Az-PBD가 분산상을 EVA가 연속상을 이루는 모폴로지를 가지며, Az-PBD 함량이 증가할수록 모듈러스가 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 일반 탄성고무와 같은 낮은 영구인장변형을 값을 보였다. 연소실험으로부터, 블렌드에서 $-N_3$ 함량이 증가함에 따라 높은 에너지가 방출될 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 대해 깊이 감사드립니다(과제번호 ADD 13-01-04-14).

References

1. Hsieh, W. H., Peretz, A. Huang, I.-T. and Kuo, K. K. "Combustion Behavior of Boron-based BAMMO NMMO Fuel-rich Solid-propellants," *J. Propul.*, **7**(4), 497-504(1991).
2. Miyazaki, T. and Kubota, N., "Energetics of BAMO," *Propel. Explos. Pyrotech.*, **17**(1), 5-9(1992).
3. Talukder, M. A. H. and Lindsay, G. A., "Synthesis and the Preliminary Analysis of Block Copolymers of 3,3'-bis(azidomethyl)-oxetane and 3-nitratomethyl-3'-methyloxetane," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**(9), 2393-2401(1990).
4. Eroglu, M. S. and Guven, O., "Spectroscopic and Thermal Characterization of Poly(glycidyl azide) Converted from Polyepichlorohydrin," *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**(9), 1361-1367(1996).
5. Varma, I. K., "High Energy Binders: Glycidyl Azide and Allyl Azide Polymer," *Macromol Symp.*, **210**, 121-129(2004).
6. Eroglu, M. S. and Guven, O., "Characterization of Network Struc-

- ture of Poly(glycidyl azide) Elastomers by Swelling, Solubility and Mechanical Measurements," *Polymer*, **39**(5), 1173-1176(1998).
7. Bui, V. T., Ahad, E., Rheume, D. and Raymond, M. P., "Energetic Polyurethanes from Branched Glycidyl Azide Polymer and Copolymer," *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**(1), 27-32(1996).
 8. Xue, H., Gao, H. and Shreeve, J. M., "Energetic Polymer Salts from 1-vinyl-1,2,4-triazole Derivatives," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2414-2421(2008).
 9. Shin, J.-A., Lim, Y.-G. and Lee, K.-H., "Synthesis of Polymers Including Both Triazole and Tetrazole by Click Reaction," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**(2), 547-552(2011).
 10. Manser, G. E. and Fletcher, R. W., "Energetic Thermoplastic Elastomers," Summary Report, Office of Naval Research Contract N00014-87-C-0098(1988).
 11. Diaz, E., Brousseau, P., Ampleman, G. and Prudhomme, R. E., "Heats of Combustion and Formation of New Energetic Thermoplastic Elastomers Based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN," *PROPELLANT-EXPLOS-PYROTECH*, **28**(3), 101-106(2003).
 12. Pisharath, S. and Ang, H. G., "Synthesis and Thermal Decomposition of GAP-Poly(BAMO) Copolymer," *Polym Degrad Stab*, **92**(7), 1365-1377(2007).
 13. Duo, Y., Tan, H. and Chen, F., "Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethanes as Binder for Novel Thermoplastic Propellant," *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(14), 2961-2966(2002).
 14. Walker, B. M. and Rader, C. P., "Handbook of Thermoplastic Elastomers," 2ndEd. New York(1998).
 15. De, S. K. and Bhowmick, A. K., "Thermoplastic Elastomers from Rubber-plastic Blends," Ellis Horwood, New York(1990).
 16. Jin, S. H., Song, G. S. and Lee, D. S., "Thermal Properties of the Thermoplastic Elastomers Based on EPDM Ionomer/polyamide-6 Blends," *Korean Chem Eng Res*, **50**(1), 167-172(2012).
 17. Choi, M.-C., Chang, Y.-W., Noh, S.-T., Kwon, J., Kim, D.-K. and Kwon, S.-K., "Energetic Thermoplastic Elastomers from Azidated Polyepichlorohydrin Rubber (Az-PECH)/styrene Acrylonitrile Copolymer (SAN) Blends," *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **20**(4), 375-380(2009).
 18. http://www.jsr.co.jp/jsr_e/pd/tpe_rb.shtml.
 19. www.dupont.com/content/.../elvax_40l_03.pdf.
 20. Shi, X. M., Zhang, J., Jin, J. and Chen, S. J., "Non-isothermal Crystallization and Melting of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers with Different Vinyl Acetate Contents," *eXPRESS Polym. Lett.* **2**(9), 623-629(2008).