

AN/HEA 공중합체와 AN/MA/HEA 삼원 공중합체의 합성 및 특성연구(I)

홍 명 표 · 이 범 재 · 정 연 태

국방과학연구소

(1993년 3월 22일 접수)

Synthesis and Characterization of AN/HEA Copolymer and AN/MA/HEA Terpolymer(I)

Myung-Pyo Hong, Bum-Jae Lee, and Yeon-Tae Jeong

Agency for Defense Development, 4-4-3, P. O. Box 35, Yuseong 305-600, Taejeon, Korea

(Received March 22, 1993)

요 약 : 고에너지 니트레이트에스테르 가소제를 사용하는 PEG/RDX 추진제에 적용할 새로운 중성 고분자형 결합제(NPBA)를 개발하기 위하여 여러가지 용해도 인자, 평균 분자량 및 수산기 지수를 가지는 아크릴로니트릴(AN)-메틸아크릴레이트(MA)-2-히드록시아크릴레이트(HEA)의 삼원 공중합체와 AN-HEA의 공중합체를 아세톤에서 AIBN을 중합 개시제로 사용하여 60°C에서 라디칼 중합으로 합성하였다. 삼원 공중합체의 AN : MA : HEA의 조성비는 64 : 27 : 9 mol%와 67 : 20 : 13 mol%이었으며, AN-HEA 공중합체의 조성비는 83 : 17 mol%이었다. 이들 NPBA의 단량체 조성 및 수산기 지수는 원소 분석과 ¹H-NMR을 이용하여 결정하였으며, 단량체 반응성비 r_1 (AN)과 r_2 (HEA)는 Kelen-Tüdös 방법으로 결정하였다 ; $r_1=1.13$, $r_2=0.65$. 이때 중합 개시제와 연쇄 이동제의 농도를 변화시켜 평균 분자량을 20,000~60,000 g/mol 범위로 조절할 수 있었다.

Abstract : Neutral polymeric bonding agent(NPBA)s have been developed as a new kind of bonding agent for the propellants in which RDX particles are dispersed in a PEG binder matrix containing highly energetic nitrateoester plasticizers. Terpolymers with 64 : 27 : 9 mol% and 67 : 20 : 13 mol% composition of acrylonitrile(AN), methylacrylate(MA), and 2-hydroxyethylacrylate(HEA), and copolymer with 83 : 17 mol% composition of AN and HEA were synthesized with AIBN as initiator by radical polymerization in acetone at 60°C as NPBA. Compositions and OH indices of the NPBA were determined by elemental analysis and ¹H-NMR. The monomer reactivity ratios, r_1 (AN) and r_2 (HEA) were determined by the Kelen-Tüdös method ; $r_1=1.13$, $r_2=0.65$. The average molecular weights of NPBA were controlled in the range of 20,000~60,000 g/mol by the concentration of initiator and/or chain transfer agent.

서 론

혼합형 고체추진제 산업에서 바인더와 고체 충전제 입자간의 결합력을 증진시키기 위한 결합제의 사용이 20여년 전에 도입되어,^{1,2} 오늘날에는 ammonium perchlorate(AP)를 충전시킨 폴리부타디엔 바인더계 혼합형 추진제에서 결합제 사용이 보편화되어 있다. 이러한 결합제들은 추진제가 응력을 받을때 바인더로부터 충전제 입자의 분리를 억제하는 작용을 하며, 일반적으로 0.5 wt. % 이내의 결합제가 함유된 추진제에서도 추진제의 기계적 성질은 크게 증가되므로 결합제의 적당한 선택은 추진제의 물성에 큰 영향을 준다.¹⁻⁴

추진제의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 추진제에 사용하는 충전제의 함량, 입자 크기, 입자 분포 및 바인더의 조성을 변화시키는 방법이 있다. 그러나 추진제의 성능 및 공정성을 우선적으로 고려하여 위의 인자들을 최적으로 선정한다음, 요구되는 추진제의 기계적 특성을 얻기 위해서는 적당한 결합제를 사용해야한다.

근래 우수한 물성을 가지는 혼합형 추진제의 바인더로는 수산기를 가지는 프리폴리머와 다관능성 이소시아네이트 경화제와의 반응으로 얻어지는 우레탄 결합으로 이루어진 삼차원적 망상 고분자가 주로 쓰여지고 있다. 이러한 혼합형 추진제에 사용되는 이상적인 결합제는 결합제가 프리폴리머와 가소제로 된 submix에 약간의 용해도를 가져서 균일하게 분산되어야 하며, 여기에 고체 충전제를 넣었을때 결합제가 고체 충전제에 대한 친화력이 매우 커서 submix로부터 고체 충전제 표면으로 모두 이동하여 흡착되어야한다. 그리고 다음 공정에서 경화제를 넣었을때 고체 충전제 표면에 흡착된 결합제가 경화제와 반응하여 고체 충전제 표면에 길긴 고분자 막을 생성한 다음, 이 고분자 막이 바인더 매트릭스내에 존재하는 수산기와 강한 우레탄 결합을 형성해야 한다. 그러므로 결합제는 2개 이상의 반응할 수 있는 관능기를 가지고 있어야 하며, 이때 사용된 결합제가 추진제의 경화, 노화, 및 공정성 등에 영향을 주지 않

아야 한다.¹

고에너지 가소제를 사용하지 않는 hydroxyterminated polybutadiene(HTPB)/AP계 추진제에 사용되는 결합제로는 alkanolamine, polyamine, aziridine, 및 precoating법⁵ 등이 알려져 있으나, 니트로 화합물(BDNPF/A)이나 니트레이토에스테르 화합물(BTTN, DEGDN, TEGDN, TMETN 등)과 같은 고에너지 가소제를 사용하는 polyethylene glycol(PEG)/cyclotrimethylene trinitramine(RDX) 추진제에 사용할 수 있는 결합제는 거의 알려져 있지 않다. 그 이유는 고에너지 가소제는 염기에 의해 쉽게 분해가 일어나기 때문에 염기성이 큰 결합제는 사용할 수 없을 뿐만 아니라, 극성이 큰 PEG과 니트레이토에스테르 가소제로 이루어진 submix와 RDX, cyclotetramethylene tetranitramine(HMX)과 같은 nitramine계 고체 산화제 사이에 극성 차이가 매우 적기 때문에 결합제가 nitramine계 고체 산화제 표면에 흡착 가능성이 적어진다. 그러므로 고에너지 가소제를 사용하지 않는 HTPB/AP계 혼합형 추진제에서 현재까지 사용해온 대부분의 저분자량의 결합제는 PEG/RDX 추진제의 submix에 완전히 용해되어서 결합제로서 작용을 할 수 없게된다. 또한 이런 작은 분자량의 결합제는 분자내에 고체 충전제 표면에 흡착하는데 이용할 수 있는 접착점(anchor site)을 충분하게 가지고 있지 않다. 그러므로 고에너지 가소제와 nitramine계 고체 산화제를 사용하는 추진제에서는 고체 충전제 표면에 흡착하는데 이용할 수 있는 접착점을 많이 가지며, 유리 아민이나 산성기가 없는 중성(pH 6~8) 고분자 화합물을 결합제로 사용하는 것이 유리하다고 보고되어져 있다.⁶

현재까지 PEG/RDX 추진제에 사용중인 결합제는 cellulose 유도체들(NC, CAB, CAP)이 보고되어 있으나,⁷ 이들의 분자량 분포가 매우 넓기 때문에 적은 분자량 부분은 submix에 용해도가 커서 고체 충전제 표면에 흡착이 일어나지 못하고, 큰 분자량 부분은 submix에 균일하게 분산되지 않는 문제점이 있었다.

본 연구에서는 고에너지 가소제로 butanetriol tri-

nitrate(BTTN)과 diethyleneglycol dinitrate(DE-GDN)을 혼합해서 사용하는 PEG/RDX 추진제에 적용할 새로운 중성 고분자형 결합제를 개발하기 위하여 poly(AN-co-MA-co-HEA)의 삼원 공중합체 및 poly(AN-co-HEA)의 공중합체를 아세톤 용매에서 라디칼 중합으로 합성하고자하였다. 이때 바람직한 높은 용해도 인자(δ)를 갖는 고분자형 결합제를 합성하기 위하여 AN 단량체 함량을 50 mol% 이상으로 유지하면서 단량체 혼합 조성비를 변화시켜 용해도 인자를 조절하고자 하였으며, HEA 단량체 함량으로 결합제내의 수산기의 수를 조절하였다. 또한 중합개시제와 연쇄 전달제의 농도를 변화시켜 결합제의 평균 분자량을 조절하였으며, 합성된 중성 고분자형 결합제의 공중합체 조성 및 수산기 지수(OH index)를 원소 분석과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 분석하고자 하였다.

실 험

시 약. 단량체인 acrylonitrile, methyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate는 Aldrich사 제품을 감압증류하여 중합 금지제를 제거한 다음 사용하였으며, 중합 용매인 아세톤과 연쇄 이동제인 n-butanethiol은 Ardrich사 제품을 상압 증류하여 사용하였다. 중합 개시제로 사용한 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Merck사 제품을 에테르로 재결정하여 사용하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 분석. Bruker사 모델 AM-300을 사용하였으며 용매는 deuterium으로 치환된 아세톤- d_6 를 사용하였다.

IR 분석. Bio-Rad Digilab사 모델 FTS-60을 사용하여 시료를 KBr pellet으로 만들어 광투과도를 측정하였다.

원소 분석. Carlo Erba사 모델 CHNS/O 1108 원소분석기를 사용하여 helium 기류하에서 탄소, 수소, 질소 및 황의 함량을 분석하였다.

열분석. 삼원 중합체와 공중합체의 유리 전이온도(T_g)를 측정하기 위하여 사용된 DSC(differential

scanning calorimetry)는 Du Pont사 모델 1090B이었으며, 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이고 질소 분위기하에서 분석하였다.

평균 분자량 및 분자량 분포 측정. 평균 분자량 및 분자량 분포는 Shodex KD-803과 KD-804 column이 장착된 GPC component 시스템(Waters Associates)을 사용하여 50°C 에서 측정하였다. 이동상은 0.05 mol LiBr이 함유된 DMF를 사용하였고, 시료 농도는 0.3 wt%이었다. 평균 분자량은 폴리스티렌 표준물질을 이용하여 계산하였다.

고분자 합성. 환류 냉각기 및 교반기가 장치된 250 ml의 삼구 플라스크에 질소 기류하에서 중합 용매인 아세톤 30 ml와 미리 결정된 조성비의 단량체 및 연쇄 이동제인 n-butanethiol을 각각 일정량 만큼 주입한 다음 60°C 에서 교반하였다. 중합 개시제로 적정량의 AIBN을 넣고 계속해서 60°C 에서 8시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 반응물을 처음 용매로 사용한 양만큼의 아세톤으로 희석시킨 다음 냉각시켰다. 이 반응물을 먼저 메탄올에서 침전시킨후 다시 소량의 아세톤에 녹여 에테르에서 재침전시켜 정제하였다. 침전물을 50°C , 1 mmHg의 진공오븐에서 12 시간 건조시켜 순수한 고분자 물질을 거의 정량적인 수율(92~96%)로 얻었다.

결과 및 고찰

중성 고분자형 결합제의 합성. 효과적인 결합제가 되기 위해서는 결합제의 고체 충전제에 대한 친화성이 submix에 대한 친화성보다 매우 커야한다는 것은 알고 있지만, 고에너지 가소제와 고체 산화제로 nitramine을 사용하는 추진제에 효과적인 중성 고분자형 결합제에 대한 기준은 알려져 있지않다. 그러므로 추진제의 기계적 성질에 대한 효과를 관찰하며 시행착오를 거쳐 최적의 중성 고분자형 결합제를 찾아내는 수 밖에 없다.

본 연구에서 개발할 NPBA를 적용할 PEG/RDX 추진제는 프리폴리머로 $\text{PEG}[M_n=4,600 \text{ g/mol}, \delta=12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}]^6$ 을 쓰며, 고에너지 가소제로는

BTTN[$\delta=11.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$]⁶과 DEGDN[$\delta=10.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$]⁶의 혼합가소제를 사용하며, 고체 산화제로는 RDX[$\delta=15.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$]⁶를 쓰고 있다. 이러한 추진제 submix의 평균 용해도 인자를 각 성분의 함량으로부터 계산하면 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이었다. 그러므로 이와 같은 구성 성분을 가지는 추진제에 효과적인 결합제가 되기 위해서는 결합제의 용해도 인자가 submix의 용해도 인자 값보다는 크고 유기 고체 산화제인 RDX의 용해도 인자 값보다는 조금 적은 것이 바람직하다. 용해도 인자가 $15.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 인 poly(acrylonitrile)⁶과 $10\sim12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 인 poly(methylacrylate)⁶의 조성비를 변화하여 용해도 인자가 $13.5\sim15.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 인 poly(AN-co-MA-co-HEA)의 삼원 공중합체와 poly(AN-co-HEA)의 공중합체를 합성하였다.

삼원 공중합체에서 AN의 함량이 64 mol%인 AN : MA : HEA=64 : 27 : 9인 조성과 AN의 함량을 67 mol%로 조금 높게하고 수산기 지수를 크게하기 위하여 AN : MA : HEA=67 : 20 : 13인 조성의 삼원 공중합체를 가능성 있는 NPBA의 조성으로 먼저 결정하였으며, 그리고 용해도인자를 크게하기 위하여 MA를 사용하지 않고 AN의 함량을 87 mol%로 높은 AN : HEA=83 : 17의 공중합체도 다른 NPBA의 조성으로 결정하였다. 또한 NPBA의 용해도 인자 변화에 따른 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향

뿐만아니라 NPBA의 분자량 변화에 따른 영향을 관찰하기위하여 위와같은 조성을 갖는 NPBA의 분자량을 변화시켰다. Table 1에 NPBA의 합성에 있어서 반응 조건에 따른 중합 반응 결과를 요약하였다. 중합 개시제와 연쇄 전달제의 농도 변화를 통하여 poly(AN-co-MA-co-HEA) 삼원 공중합체의 분자량을 30,000~60,000 g/mol 범위로 조절할 수 있었으며, poly(AN-co-HEA) 공중합체의 분자량은 20,000~50,000 g/mol 정도로 조절할 수 있었다. 이들 NPBA의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.46~1.65로 중합 조건에 관계없이 거의 유사하였다.

Poly(AN-co-MA-co-HEA)의 삼원 공중합체인 NPBA-1과 poly(AN-co-HEA)의 공중합체인 NPBA-7의 IR 스펙트럼, ¹H-NMR 스펙트럼, DSC thermogram, 및 GPC chromatogram을 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1의 IR 스펙트럼에서 O-H 신축진동이 3510 cm^{-1} 부근에서 그리고 C≡N 신축진동이 2245 cm^{-1} 에서 흡수대를 보여주고있다. Fig. 2의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 삼원 공중합체의 pendant group인 -CH₂-CH₂-에 귀속된 proton peak가 4.22 ppm과 3.71 ppm에서, 또한 -CH₃의 proton이 3.74 ppm에서 나타났다. Fig. 3의 DSC thermogram에서 삼원 공중합체인 NPBA-1의 유리 전이온도는 22.7°C, 공중합체인 NPBA-7의 유리 전이온도는 25.7°C로 단일 유리 전이온도만 관

Table 1. Polymerization Conditions and Molecular Weights of NPBA

NPBA No.	Reaction Materials					$\bar{M}_n^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$
	AN (mol)	MA (mol)	HEA (mol)	AIBN (mmol)	n-BuSH (mmol)		
1	0.18	0.08	0.025	4.40	6.25	36,000	1.52
2	0.18	0.08	0.025	3.75	6.25	49,000	1.54
3	0.18	0.08	0.025	3.75	3.13	58,000	1.60
4	0.25	0.075	0.05	4.60	12.50	34,000	1.51
5	0.25	0.075	0.05	3.22	8.75	45,000	1.57
6	0.25	0.075	0.05	2.76	6.25	56,000	1.60
7	0.25	—	0.05	4.60	12.50	28,000	1.46
8	0.25	—	0.05	3.68	10.00	36,000	1.60
9	0.25	—	0.05	2.76	7.70	50,000	1.65

^a Number average molecular weight determined by GPC calibrated using polystyrene standard.

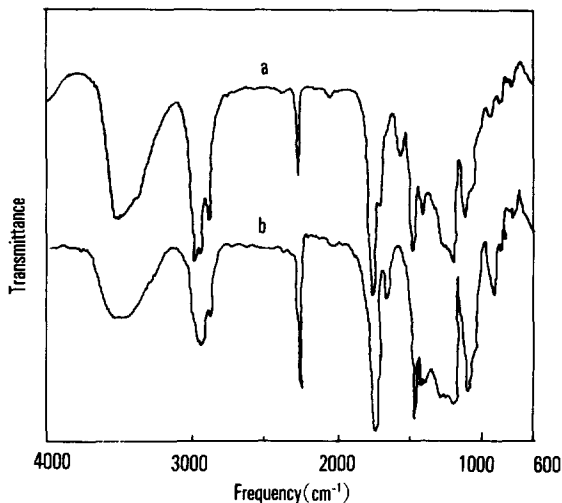


Fig. 1. IR Spectra of (a) terpolymer NPBA-1 and (b) copolymer NPBA-7.

찰되었으며, NPBA의 유리 전이온도는 NPBA의 조성이나 분자량에 크게 관계없이 유사하게 22.7~26.8°C 범위에서 나타났다.

NPBA의 조성 및 수산기 지수 결정. 추진제 제조시에 수산기에 대한 이소시아네이트의 당량비에 따라서 경화된 추진제의 기계적 성질이 크게 달라지므로 합성된 NPBA를 추진제에 적용하기 위해서 NPBA의 정확한 수산기 지수 분석이 매우 중요하다.

먼저 합성한 NPBA의 조성 및 수산기 지수를 결정하기 위하여 NPBA를 원소 분석하여 얻은 질소 함량으로 AN의 함량을 결정하고난 후, 일반적인 유기물의 수산기 지수 분석 방법인 acetic anhydride-acetylation 방법⁸으로 수산기 수를 분석하여 NPBA에 들어있는 HEA의 함량 분석을 시도하였다. 그러나 거의 정량적인 수율로 얻어진 삼원 공중합체의 조성을 이 방법으로 결정한 경우, 단량체의 주입비와 비교하여 불때 NPBA에 들어있는 HEA의 함량은 낮은 반면에 MA의 함량은 높게 나타났다. 삼원 공중합체인 NPBA-3을 acetic anhydride-acetylation 방법으로 분석한 수산기 지수는 1.04 mmol.eq/g이었으나 ¹H-NMR 스펙트럼을 이용하여 분석한 수산기 지수는 1.51 mmol.eq/g으로 0.5 정도의 큰 값 차이가 있었다. 이것은 acetic anhydride-acetylation 방

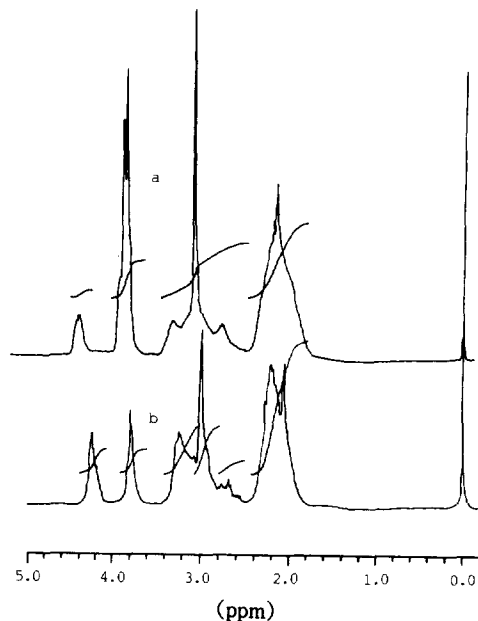


Fig. 2. ¹H-NMR Spectra of (a) terpolymer NPBA-1 and (b) copolymer NPBA-7.

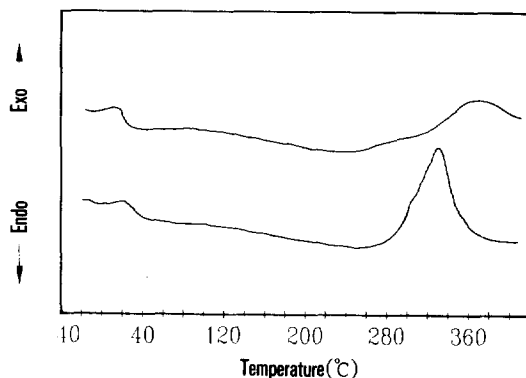


Fig. 3. DSC Thermograms of (a) terpolymer NPBA-1 and (b) copolymer NPBA-7.

법에서 과량의 acetic anhydride를 가수분해하기 위하여 사용하는 수산화나트륨 수용액에 의해 NPBA 내에 있는 에스테르기가 가수분해되어 초래된 결과로 추정되므로 합성한 NPBA의 조성결정에 있어서 수산기 지수 분석법은 적합하지 않음을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 삼원 공중합체인 NPBA의

조성을 결정하기 위하여 원소 분석과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하였다. NPBA의 원소 분석으로 AN의 함량을 결정하고, MA와 2-HEA의 함량비를 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 결정하였다. 삼원 공중합체인 NPBA-1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(Fig. 2, a)에서 pendant group인 메틸기(3.74 ppm)와 메틸렌기(4.22 ppm, 3.71 ppm)의 proton peak를 이용하여 NPBA에 들어있는 MA와 2-HEA의 함량비를 결정할

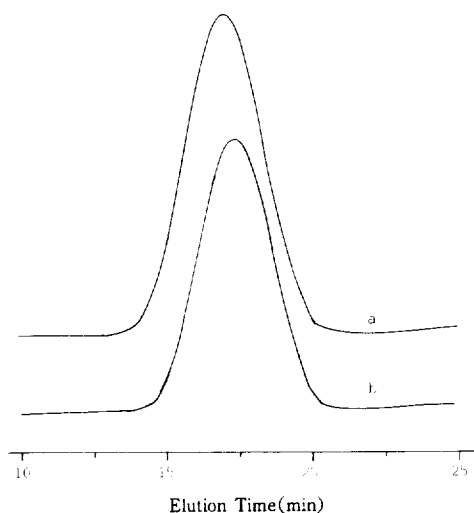


Fig. 4. GPC Chromatograms of (a) terpolymer NPBA-1 and (b) copolymer NPBA-7.

수 있었다. Table 2에 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 분석한 NPBA의 조성 및 수산기 지수를 나타내었다.

합성된 NPBA의 공중합체 구조를 알기위하여 AN(M_1)과 HEA(M_2)의 공중합 반응에서 공중합 반응의 수율을 10% 이내로 조절하면서 단량체 반응성비 $r_1(\text{AN})$, $r_2(\text{HEA})$ 를 Kelen-Tüdös 방법⁹(Table 3)으로 결정하였다. Fig. 5에 나타난 Kelen-Tüdös plot 결과 단량체 반응성비의 값은 $r_1(\text{AN})=1.13$, $r_2=0.65$ 로 나타났다. 이들 단량체의 반응성비 값인 $r_1>1$, $r_2<1$ 이며 $r_1r_2<1$ 것으로 보아 poly(AN-co-HEA)는 교대 경향을 가진 불규칙 공중합체를 이루는 것을 알수 있었다. 또한 AN(M_1)과 MA(M_2)의 공중합 반응에서 단량체 반응성비는 $r_1(\text{AN})=1.40$, $r_2(\text{MA})=0.95$ 로 보고되어 있다.¹⁰ 이들 단량체의 반응성비 값으로부터 삼원 공중합체 및 공중합체로 이루어진 NPBA에는 AN 단량체가 모든 연쇄 성장 라디칼에 대하여 반응성이 크므로 초기 공중합체내에 AN 몰비가 약간 많이 포함되어 있으나 전체적인 공중합체는 불규칙한 조성 분포를 가질 것으로 밝혀졌다. HEA에 기인된 수산기는 NPBA에 고르게 분포될수록 바람직한데 이상의 단량체 반응성비와 단일 T_g 를 나타내는 DSC 결과(Fig. 3)로부터 수산기는 비교적 고르게 NPBA에 분포된 것으로 판단되었다.

Table 2. Composition and OH Index of NPBA

NPBA No.	Monomer Feed			NPBA Composition ^a			OH Index ^b (mol. eq/kg)
	AN (mol %)	MA (mol %)	HEA (mol %)	AN (mol %)	MA (mol %)	HEA (mol %)	
1	63	28	9	60	30	10	1.43
2	63	28	9	60	30	10	1.40
3	63	28	9	59	30	11	1.51
4	67	20	13	65	20	15	2.09
5	67	20	13	65	22	13	1.92
6	67	20	13	65	21	14	2.07
7	83	—	17	81	—	19	2.89
8	83	—	17	80	—	20	2.99
9	83	—	17	82	—	18	2.84

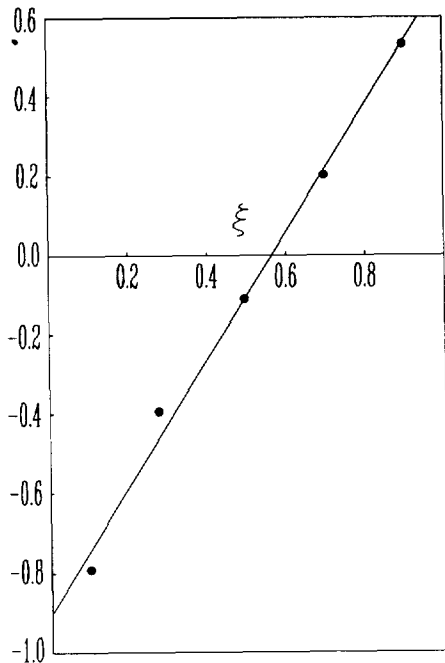
^a Terpolymer composition determined by EA and $^1\text{H-NMR}$ and Copolymer composition determined by EA.

^b OH index determined by EA and $^1\text{H-NMR}$.

Table 3. Kelen-Tüdös Parameters for Determination of Monomer Reactivity Ratios for the Copolymerization of AN(M_1) and HEA(M_2) in Acetone at 60°C, $\alpha=1.384$

Exp. No.	$X = \frac{M_1}{M_2}$	$Y = \frac{m_1}{m_2}$	X^2	$Y-1$	$F = \frac{X^2}{Y}$	$G = \frac{X(Y-1)}{Y}$	$\alpha + F$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\xi = \frac{F}{\alpha + F}$
1	0.113	0.085	0.013	-0.915	0.153	-1.216	1.537	-0.791	0.100
2	0.442	0.370	0.195	-0.630	0.527	-0.753	1.911	-0.394	0.276
3	1.026	0.773	1.053	-0.227	1.362	-0.301	2.746	-0.110	0.496
4	2.319	1.671	5.378	0.671	3.218	0.931	4.602	0.202	0.699
5	8.816	6.212	77.722	5.212	12.512	7.397	13.896	0.532	0.900

$$\alpha = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2}$$

**Fig. 5.** Kelen-Tüdös plot for the copolymerization of AN and HEA at 60°C : $r_1(\text{AN})=1.13$, $r_2(\text{HEA})=0.65$.

합성한 NPBA를 니트레이트에스테르 가소제를 사용하는 PEG/RDX 추진제에 적용하여 얻은 추진제의 기계적 성질에 대해서는 다음 논문에 발표하고자 한다.

결 론

고에너지 니트레이트에스테르 가소제를 사용하는 PEG/RDX 추진제에 적용할 중성 고분자형 결합제로

poly(AN-co-MA-co-HEA)의 삼원 공중합체와 poly(AN-co-HEA)의 공중합체의 합성과 그 특성 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

AN(M_1)과 HEA(M_2)의 단량체 반응성비를 Kelen-Tüdös 방법으로 결정한 결과 $r_1=1.13$, $r_2=0.65$ 이었으며 문헌에 보고된 AN(M_1)과 MA(M_2)의 단량체 반응성비는 $r_1=1.40$, $r_2=0.95$ 이었다. 이들 단량체 반응성비와 단일 T_g 를 나타내는 DSC 결과로부터 합성된 NPBA는 불규칙 공중합체 구조를 가지는 것으로 밝혀졌다.

중합 개시제와 연쇄 이동제의 농도를 변화시켜 NPBA의 평균 분자량을 조절할 수 있었으며 분자량 분포는 1.46~1.65 값을 나타냈다. 또한 HEA의 함량 변화로 NPBA의 수산기 지수를 조절할 수 있었다.

NPBA의 수산기 지수 결정 방법으로 acetic anhydride-acetylation 방법은 수산화나트륨 수용액에 의해 NPBA내의 에스테르기가 가수 분해될 수 있어 적합하지 않음을 알 수 있었으며, 본 연구에서는 원소 분석과 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통하여 비교적 정확한 값의 NPBA의 조성 및 수산기 지수를 결정할 수 있었다. 원소 분석과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 분석한 NPBA의 조성은 거의 단량체의 주입비와 일치하였다.

참 고 문 헌

1. A. E. Oberth and R. S. Bruenner, "Binder-Filler Interaction and Propellant Mechanical Proper-

- ties", *Bulletin of the 4th Meeting*, ICRPG Working Group on Mechanical Behavior, vol. II, p. 45, 1965.
2. H. C. Allen, *Technical Status Report RK-TPR-65-3*, US Army Missile Command(1965) and subsequent reports through RK-RSR-67-5 (1967).
3. R. E. Hoffman and T. F. Comport, "Bonding Agents for Composite Propellants", *Final Report AO 245-190-01-001*, Hercules Inc., Contract DAAH01-71-C-1459 (1972).
4. C. Gustavson, G. E. Myer and C. L. West, "Bonding Agents for Composite Propellant Study", *Final Technical Report 575-F*, Lockheed Propulsion Company, Contract DAAH01-71-C-1458 (1972).
5. H. C. Allen, *Technical Status Report RK-TPR-81-3*, US Army Missile Command (1981).
6. C. S. Kim, *US Patent*, 4,915,755 (1990).
7. A. E. Overth, "Principles of Solid Propellant Development", *CPIA Publ.*, No. 469, 6-22 (1987).
8. ASTM-E 222, "Standard Test Methods for Hydroxyl Groups by Acetic Anhydride Acetylation", *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 15.05.
9. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A-9(1), 1(1975).
10. R. Z. Grenley, "Free Radical Copolymerization Reactivity Ratios", II-153, *Polymer Handbook*, 3rd ed., ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley-Interscience, New York(1989).

용 어 해 설

BDNPF/A	: 50/50 mixture of bis(dinitropropyl)formal and acetal
BTTN	: Butanetriol trinitrate
DEGDN	: Diethyleneglycol dinitrate
TEGDN	: Triethyleneglycol dinitrate
TMETN	: Trimethylolethane trinitrate
RDX	: Cyclotrimethylene trinitramine
HMX	: Cyclotetramethylene tetranitramine
NC	: Nitrocelluse
CAB	: Cellulose acetate butyrate
CAP	: Cellulose acetate propionate
PEG	: Polyethylene glycol
AP	: Ammonium perchlorate
HTPB	: Hydroxyterminated polybutadiene