(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104935
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/83 (2006.01) *C06B 45/10* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/831 (2013.01)
C06B 45/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0187673
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57(어은동, 한빛아파트) 101동 401호
박서인
대전광역시 유성구 가정로 63(신성동, 럭키하나아파트) 109동 1005호
(74) 대리인
특허법인 플러스

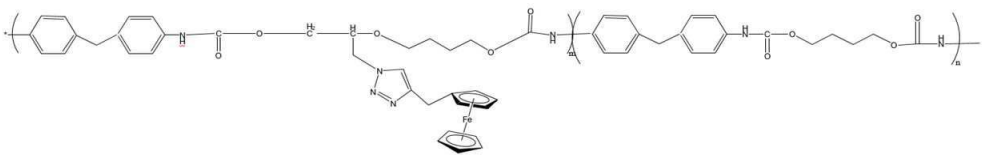
전체 청구항 수 : 총 13 항

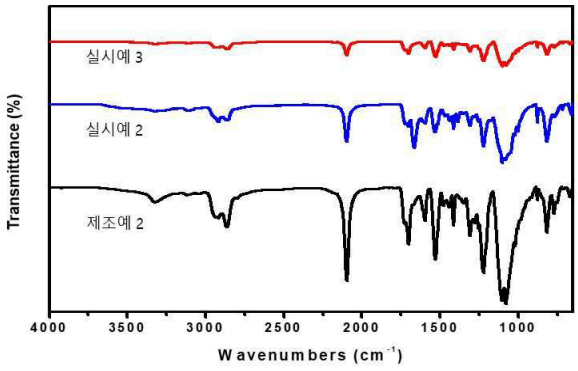
(54) 발명의 명칭 **고체 추진체용 폴리우레탄 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고체 추진체용 폴리우레탄 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 페로센 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1





(52) CPC특허분류
C08G 18/3275 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179955
과제번호	20013138
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업(소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발사업)
연구과제명	기능성 박막형 열가소성 발포 탄성소재 및 친환경 생산공정 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주) 동성케미컬
연구기간	2020.08.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 페로센 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것인, 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것인, 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린을 양이온개환중합을 통해 제조된 것인, 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린의 몰 비율은 1: 0.3 내지 3인 것인, 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 6

제3 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따른 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것인, 고체추진용 폴리우레탄 제조방법.

청구항 8

알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한, 고체 추진체용 폴리우레탄.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것인, 고체추진체용 폴리우레탄.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것인, 고체추진체용 폴리우레탄.

청구항 11

제8 항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 고체추진체용 폴리우레탄.

청구항 12

제8 항에 있어서,

상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따른 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것인, 고체추진체용 폴리우레탄.

청구항 13

제8 항 내지 제12 항 중에서 선택되는 어느 한 항의 고체추진체용 폴리우레탄을 포함하는, 고체추진체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체 추진체용 폴리우레탄 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 메탈로센은 촉매 반응뿐만 아니라 고체 추진제의 산화제, 가소제 및 연소 첨가제 등에 기계적 특성을 향상시킬 목적으로 사용되어 왔다. 다만, 상기 메탈로센과 고분자를 단순 혼합할 경우 분산성이 저하되는 문제점이 있다.

[0003] 종래의 페로센을 공유결합한 폴리 에틸렌 옥사이드 또는 폴리 프로필렌 옥사이드 구조체의 경우 페로센이 분산성이 우수하고 폭발성이 매우 우수한 장점은 있지만, 폴리올레핀 옥사이드 계열에 따라 가공성 및 기계적 강도

가 낮아 외부의 충격에 의해 구조체가 손상되거나 셀프 폭발하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

[0004] 폴리우레탄의 경우 우수한 가공성 및 기계적 특성을 가지고 있으며, 특히 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트의 적절한 조합으로 인하여 적절한 탄성 및 기계적 강도를 가질 수 있다. 다만, 일반적인 폴리우레탄의 경우에는 가열시 발열량이 적어 고체추진제로 사용되기 어려운 점이 있다. 이에 본 발명은 기계적 물성 및 일정 수준의 탄성을 지녀 내구성이 매우 우수하면서 동시에 발연성이 매우 우수한 고체추진체용 폴리우레탄을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 종래의 페로센과 공유결합한 폴리 에틸렌 옥사이드 또는 폴리 프로필렌 옥사이드 구조체보다 가공성 및 기계적 물성이 우수하면서 동시에 우수한 발열량을 가질 수 있는 고체추진용 폴리우레탄을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 페로센 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계;를 포함하는 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린을 양이온개환중합을 통해 제조된 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린의 몰 비율은 1: 0.3 내지 3인 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따른 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것일 수 있다.

[0016] 본 발명읠 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따른 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄을 포함하는, 고체추진체를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법을 제공함에 따라, 종래의 폴리우레탄의 우수한 기계적 물성 및 가공성을 유지하면서 동시에 6,000 cal/g이상의 발열량을 달성하는 고체추진용 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 고체 추진체용 폴리우레탄의 구조 및 제조예 2, 실시예 2 및 실시예 3의 FT-IR 그래프이다.

도 2는 제조예1 내지 3에서 Poly(Epichlorohydrin-co-Tetrahydrofuran)diol의 FT-IR과 ^{13}C-NMR 이미지이다.

도 3은 제조예 1 내지 3의 Poly(Epichlorohydrin-co-Tetrahydrofuran)diol의 도 3은 FT-IR 및 ^{13}C-NMR 그래프이다.

도 4는 제조예 1 내지 3의 아지도-폴리우레탄의 FT-IR 및 ^{13}C-NMR 그래프이다.

도 5는 제조예 1 및 실시예 1 내지 3의 ^{1}H-NMR 이미지이다.

도 6은 제조예 2, 실시예 2 및 비교예 1의 기계적 강도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0022] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0023] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0024] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 또한, 본 발명에서 “폭발성” 및 “발연성”은 서로 관련되어 있는 것으로 폭발성이 높으면 발연성이 높은 것이며, 반대로 발연성이 높으면 폭발성이 높은 것이다.

[0026] 종래의 페로센을 포함하는 폴리 에틸렌 옥사이드 또는 폴리 프로필렌 옥사이드 구조체의 경우 페로센을 함유함에 따라 폭발성이 매우 우수한 장점은 있지만, 폴리올레핀 옥사이드 계열에 따라 가공성 및 기계적 강도가 낮아 외부의 충격에 의해 구조체가 손상되거나 셀프 폭발하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

[0027] 폴리우레탄의 경우 우수한 가공성 및 기계적 특성을 가지고 있으며, 특히 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트의 적절한 조합으로 인하여 적절한 탄성 및 기계적 강도를 가질 수 있다. 다만, 일반적인 폴리우레탄의 경우에는 가열 시 발열량이 적어 고체추진제로 사용되기 어려운 점이 있다. 이에 본 발명은 기계적 물성 및 일정 수준의 탄성을 지녀 내구성이 매우 우수하면서 동시에 발연성이 매우 우수한 고체추진제용 폴리우레탄을 제공하고자 한다.

[0028] 이에 본 발명은 알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 페로센 화합물이 공유결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계; 를 포함하는 고체추진체용 폴리우레탄 제조방법을 제공함에 따라, 종래의 페로센 고체 추진제보다 더욱 우수한 가공성 및 발열량을 가질 수 있는 고체추진용 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

[0029] 일반적인 폴리우레탄에 페로센을 혼합하여 고체추진제용 폴리우레탄을 제공할 수는 있으나, 상기 페로센과 폴리우레탄의 단순 블렌징으로는 기계적 강도가 우수하지 않으면서 동시에 폭발성 또한 낮은 단점이 있다. 이에 본 발명은 아자이드기를 포함하는 특수한 구조의 폴리우레탄을 제조하고 이에 알카인기를 포함하는 페로센을 클릭 반응하여 페로센을 포함하는 고체추진용 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

[0030] 상기 고체추진용 폴리우레탄은 폴리우레탄 구조에 폭발성이 우수한 아자이드 및 페로센을 포함하면서 동시에 상기 페로센이 공유결합 구조인 트리아졸 구조로 폴리우레탄에 결합되어 있어 폴리우레탄의 내구성이 비약적으로 증가하면서 동시에 발열량이 월등히 향상되는 장점을 가지고 있다. 이는 종래의 페로센을 포함하는 폴리 에틸렌 옥사이드 또는 폴리 프로필렌 옥사이드와는 비교할 수 없는 우수한 기계적 물성 및 외부 충격 안정성을 가지면

서 동시에 발열량이 우수한 점이 있다.

[0031] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것일 수 있으며, 구체적으로 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.3 내지 7 인 것일 수 있으며, 구체적으로 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.4 내지 0.6 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

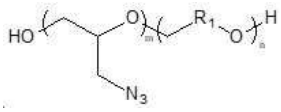
[0032] 상기 고체추진용 폴리우레탄의 아자이드기와 페로센의 몰랄 비율이 상기 조건을 만족함에 따라 가공성 및 기계적 물성이 매우 우수하면서 동시에 발연성이 매우 우수한 장점이 있다.

[0033] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것일 수 있다.

[0034] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올과 이소시아네이트계 화합물로 중합되는 특수한 구조의 폴리우레탄 조성물이다.

[0035] 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] 

[0038] (상기 화학식 1에서 R_1은 각각 C_1~C_{20}의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0039] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학식 1에서 m, n의 몰 비율은 1:9 내지 9:1 것 일 수 있으며, 바람직하게는 m, n의 몰 비율이 3:7 내지 7:3 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 구체적으로 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린을 양이온개환중합을 통해 제조된 것일 수 있으며, 상기 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린의 몰 비율은 1: 0.3 내지 3인 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린의 몰 비율은 1:0.4 내지 2.5 인 것일 수 있으며, 구체적으로 1: 0.8 내지 1.2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 테트라하이드로퓨란 및 에픽클로로하이드린의 몰 비율을 만족하는 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 고체추진용 폴리우레탄은 매우 우수한 기계적 물성 및 발연성을 동시에 만족할 수 있다.

[0041] 상기 몰 비율을 만족함에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄의 분자량 분포값(PDI)의 값이 2 이하를 만족할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

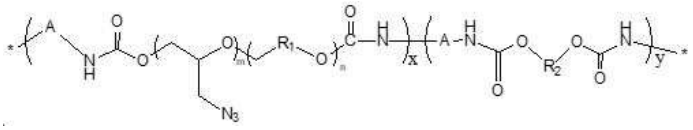
[0043] 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량이 바람직하게는 200 내지 30,000 g/mol 일수 도 있으며, 더욱 바람직하게는 500 내지 10,000 g/mol일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 또한, 상기 폴리알킬렌 다이올은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세롤 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0045] 상기 이소시아네이트계 화합물은 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 방향족 이소시아네이트계 화합물, 지환족 이소시아네이트계 화합물, 지방족 이소시아네이트계 화합물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 방향족 이소시아네이트계 화합물일 수 있다.

[0046] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 구체적으로, 하기 화학식 2를 만족하는 것 일 수 있다.

[0047] [화학식 2]



[0048]

[0049] (상기 화학식 2에서, A는 C_6~C_{30}의 방향족기 또는 C_1 내지 C_6의 알킬기가 치환된 C_6~C_{30}의 방향족기이고, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{20}의 알킬렌기이며, m, n, x 및 y는 각각 1 내지 100의 정수이다.)

[0050] 상기 아자이드기를 갖는 폴리우레탄은 그 중량평균분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 2,000 내지 100,000g/mol, 구체적으로 3,000 내지 80,000g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위에서 인장강도, 신율 등의 기계적 물성 향상에 유리한 특성을 가지나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 상기 중량평균분자량은 워터스(Waters)사 겔침투크로마토그래피(GPC) 장비를 이용하여 측정하였다. 분석 컬럼은 WATERS사의 Styragel HR을 사용하였으며, 표준물질로는 폴리스티렌을 사용하였다. 이동상 용매로는 HPLC급 테트라하이드로퓨란(THF)를 사용하고 컬럼히터 온도 40℃, 이동상 용매 흐름속도 1.0 mL/min의 조건으로 측정한 것이다.

[0051] 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 상기 아자이드기로 인하여, 알카인기를 포함하는 화합물과 클릭 반응(Click reaction)을 진행할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따라 아자이드기와 페로센의 몰랄 비율 1: 0.5인 페로센 폴리우레탄이 아자이드 폴리우레탄에 비해 발열량이 높게 측정되어, 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것인 것일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄은 ASTM D412에 따른 인장강도가 3 내지 10 MPa, 구체적으로 5 내지 10 MPa, 구체적으로 5 내지 6 MPa일 수 있으며, ASTM D412에 따른 인장신율은 300 % 이상, 구체적으로 350 내지 700 %, 구체적으로 400 내지 600%, 구체적으로 400 내지 500%일 수 있다.

[0054] 본 발명의 고체추진용 폴리우레탄은 상기 인장강도 및 인장신율을 만족하면서 동시에 발열량이 6,000 cal/g 이상을 만족함에 따라 가공성 및 내구성이 우수하면서 동시에 폭발성 또한 우수한 장점이 있다.

[0055] 본 발명은 알카인기를 포함한 페로센 화합물 및 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체를 클릭 반응하여 제조한, 고체추진체용 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

[0056] 상기 고체추진용 폴리우레탄은 앞서 상세히 기술하였으므로 여기서는 생략한다.

[0057] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 아자이드기와 알카인기를 포함한 페로센의 몰랄 비율은 1: 0.1 내지 1 인 것일 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 폴리우레탄은 아자이드기를 포함하는 다이올을 포함하는 다이올계 화합물과 이소시아네이트계 화합물이 반응하여 제조된 것일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 다이올은 수평균 분자량 100 내지 50,000 g/mol의 다이올 또는 폴리알킬렌다이올에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄은 Isoperibel Bomb Calorimeter Parr Instrument 6300EF 장치에 따른 발열량이 6,000 cal/g 이상인 것일 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고체추진체용 폴리우레탄을 포함하는, 고체추진체를 제공할 수 있다.

[0063] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0065] [기계적 물성]

[0066] 기계적 물성은 ASTM D412에 기재된 시험방법에 따라 시험하여 측정하였다.

[0068] [제조예 1]

[0069] [Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

[0070] 메틸렌클로라이드(Dichloromethane, aldrich) 270 g을 콘덴서가 장착된 반응기에 투입하였다. 반응 용액을 교반시키면서 개시제로 사용되는 1,4-부탄디올(1,4-butanediol, aldrich) 5.66ml를 주사기(실린지)로 첨가하였다. 양이온 촉매인 BF_3-THF 1.746ml을 실린지로 첨가하고, 20분간 교반시켰다. 상기 반응기에 에픽클로로하이드린(epichlorohydrin, ECH) 74.5 g 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 135.49 g (몰 비율 3:7)를 방울방울 적하하면서 4시간 동안 천천히 첨가하였다. 4시간 동안 모든 혼합단량체의 첨가가 끝난 후 상온(25℃에서 2시간 동안 추가 반응시켰다. 증류수 20ml를 실린지로 첨가하여 반응을 종결시켰다. 상기 증류수 첨가 후 20분간 더 교반하여 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다.

[0072] [Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol의 제조 방법]

[0073] 플라스크에 Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol 100g를 넣고 DMF 100g에 녹였다. 녹인 용액을 교반하면서 소듐아자이드(NaN_3) 87g을 첨가한 후 90℃에서 17시간 반응시켰다. 상기 용액을 감압여과하여 생성된 염을 제거하였다. 증류수 1,000ml 이 담긴 비커에 상기 용액을 부어 정제하는 과정을 5회 수행하여, Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다. 상기 정제된 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 60℃진공오븐에서 24시간 건조 후, 120℃로 승온하여 4시간 추가로 건조시켜 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol를 제조하였다.

[0075] [Azido-Polyurethane의 제조 방법]

[0076] 반응기에 상기 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol 20g, 1,4-부탄디올(1,4 Butanediol) 1.53 ml, MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate) 6.5g, 용매인 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, 28g), 촉매로 T-12(Dibutyltin dilaurate) 0.02 ml를 넣고 60℃에서 6시간 동안 교반하여 아지도 폴리우레탄(Azido-Polyurethane) 용액을 제조하였다. 상기 용액을 24 시간동안 80 ℃에서 건조하여 아지도 폴리우레탄 파우더를 수득하였다.

[0078] [제조예 2]

[0079] 제조예 1에서 [Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol 제조시, 에픽클로로하이드린(epichlorohydrin, ECH) 118g 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 92g (몰 비율 5:5)로 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0081] [제조예 3]

[0082] 제조예 1에서 [Poly(epichlorohydrin-co-tetrahydrofuran)diol 제조시, 에픽클로로하이드린(epichlorohydrin, ECH) 82.6 g 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 27.6 g (몰 비율 7:3)로 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0084] [실시예 1]

[0085] 제조예 2의 아지도 폴리우레탄 4 g을 용매 디메틸포름아마이드 40ml 에 완전히 용해시킨 후, Azide-alkyne click reaction을 위해 촉매 구리(Ⅱ) 설페이트 (Copper(Ⅱ 0.1mol%) 0.3633 g와 환원제로 소듐-L-아스코르베이트(Sodium-L-ascorbate, 0.2mol%) 0.5765 g를 첨가하였다.

[0086] 이 후, [Azide]: [Alkyne] 당량비를 1:0.3 으로 조절하여 에티닐페로센(Ethynylferrocene, Aldrich)을 천천히

투입하였다. 40℃에서 24시간 반응 후, 증류수에서 2~3회 침전잡으며 잔여 촉매 및 환원제를 제거하였다. 미반응물 제거를 위해 메탄올에 2~3회 washing 한 후, 60℃진공오븐에서 24시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

[0088] [실시예 2]

[0090] 제조예 2의 아지도 폴리우레탄 4 g을 용매 디메틸포름아마이드 40ml 에 완전히 용해시킨 후, Azide-alkyne click reaction을 위해 촉매 구리(Ⅱ) 설페이트 (Copper(Ⅱ 0.1mol%) 0.3633 g와 환원제로 소듐-L-아스코르베이트(Sodium-L-ascorbate, 0.2mol%) 0.5765 g를 첨가하였다.

[0091] 이 후, [Azide]: [Alkyne] 당량비를 1:0.5 으로 조절하여 에티닐페로센(Ethynylferrocene, Aldrich)을 천천히 투입하였다. 40℃에서 24시간 반응 후, 증류수에서 2~3회 침전잡으며 잔여 촉매 및 환원제를 제거하였다. 미반응물 제거를 위해 메탄올에 2~3회 washing 한 후, 60℃진공오븐에서 24시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

[0093] [실시예 3]

[0095] 제조예 2의 아지도 폴리우레탄 4 g을 용매 디메틸포름아마이드 30ml 에 완전히 용해시킨 후, Azide-alkyne click reaction을 위해 촉매 구리(Ⅱ) 설페이트(Copper(Ⅱ 0.1mol%) 0.3633g 와 환원제로 소듐-L-아스코르베이트(Sodium-L-ascorbate, 0.2mol%) 0.5765 g를 첨가하였다.

[0096] 이 후, [Azide]: [Alkyne] 당량비를 1:0.8 으로 조절하여 에티닐페로센(Ethynylferrocene, Aldrich)을 천천히 투입하였다. 40℃에서 24시간 반응 후, 증류수에서 2~3회 침전잡으며 잔여 촉매 및 환원제를 제거하였다. 미반응물 제거를 위해 메탄올에 2~3회 washing 한 후, 60℃진공오븐에서 24시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

[0098] [비교예 1]

[0099] 제조예 1의 Azido-TPU와 실시예 2의 Ferrocene TPU 및 제조예 1의 Azido-TPU에 실시예 2의 함량의 에티닐페로센을 투입하고 일방적으로 혼합한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

표 1

[0101]

	제조예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
Mw	86574	121842	133199	132630
PDI	2.33	2.91	3.30	3.41

표 2

[0103]

시료명	시험 항목	단위	결과	시험분석방법*
제조예 2	발열량	cal/g	5530	기기 분석
실시예 2	발열량	cal/g	6129	기기 분석

[0105] 도 2는 제조예1 내지 3에서 Poly(Epichlorohydrin-co-Tetrahydrofuran)diol의 Cl 함량을 FT-IR과 ^{13}C-NMR을 통해 측정하였으며, 도 2를 바탕으로 에픽클로로하이드린의 비율이 높을수록 Cl가 증가함을 확인할 수 있다.

[0106] 또한 도 3은 FT-IR 및 ^{13}C-NMR을 통해 제조예 1 내지 3의 Poly(Epichlorohydrin-co-Tetrahydrofuran)diol의 Cl기가 전부 아자이드기로 치환된 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 도 4는 제조예 1 내지 3의 아지도-폴리우레탄을 FT-IR 및 ^{13}C-NMR 측정한 것으로 FT-IR 과 ^{13}C-NMR 모두 아자이드 Peak가 존재하는 것을 확인하였다.

[0107] 도 5에서는 제조예 1 및 실시예 1 내지 3의 ^{1}H-NMR을 측정한 것으로 ^{1}H-NMR을 통해 Click당량이 높아질수록 Ferrocene의 Cp ring 피크가 증가함을 확인하였으며, Click reaction이 진행되면서 생기는 Triazole 피크를 확인하였다.

[0108] 도 6은 실시예 2와 비교예 1 및 제조예 2의 기계적물성 차이를 나타낸 것으로 클릭 반응으로 공유결합된 실시예 2의 샘플이 가장 우수한 기계적 물성을 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다.

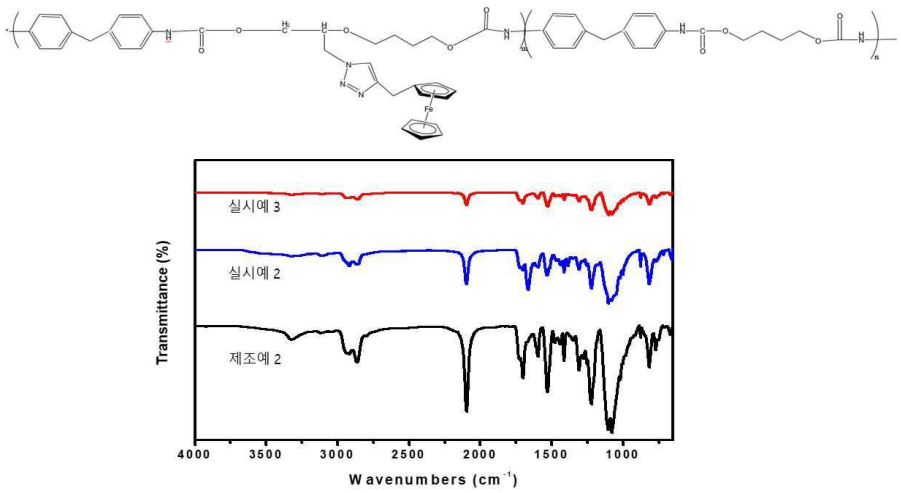
[0109] 또한, 표 2에서 제조예 2의 아지도-폴리우레탄과 실시예 2의 페로센-폴리우레탄과의 발열량을 비교해 본 결과 실시예 2의 소재가 6,129 cal/g으로 제조예 2보다 발열량이 더욱 우수한 것을 확인 할 수 있었다.

[0111] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

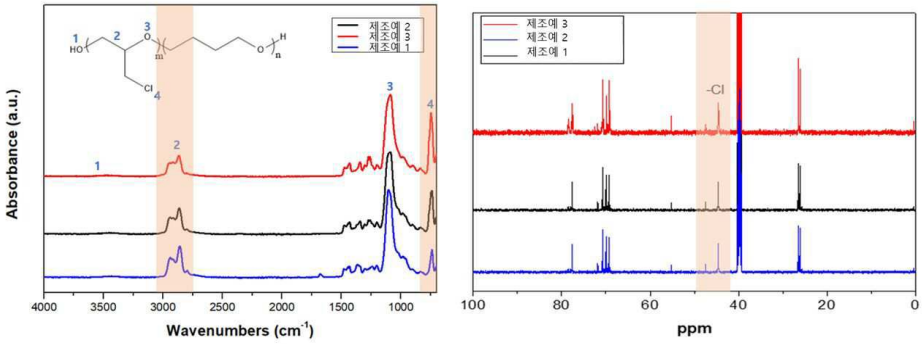
[0112] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

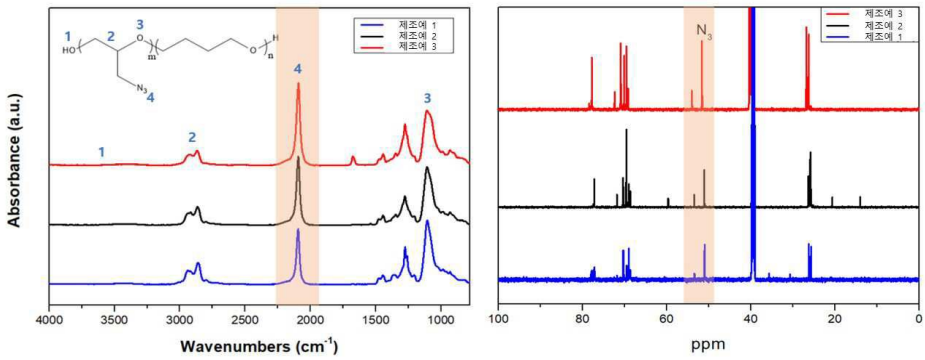
도면1



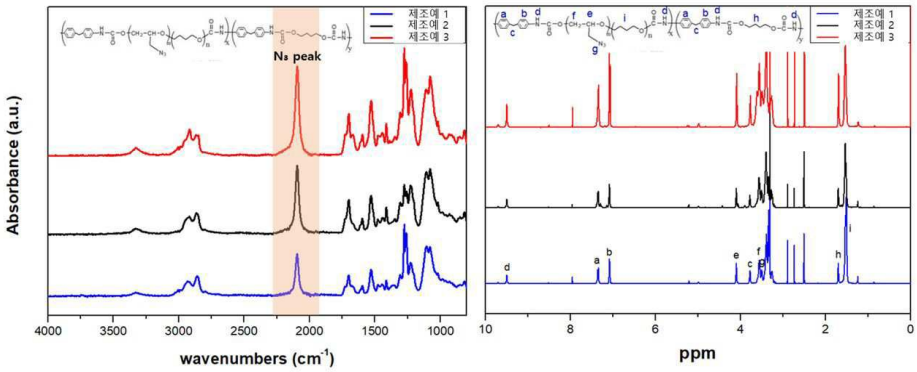
도면2


제조예 2
제조예 3
제조예 1
Absorbance (a.u.)
Wavenumbers (cm-1)
-Cl
ppm

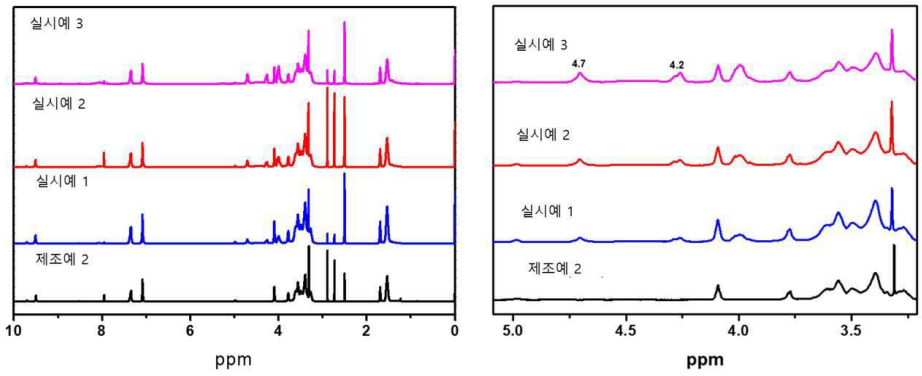
도면3


제조예 1
제조예 2
제조예 3
Absorbance (a.u.)
Wavenumbers (cm-1)
N3
ppm

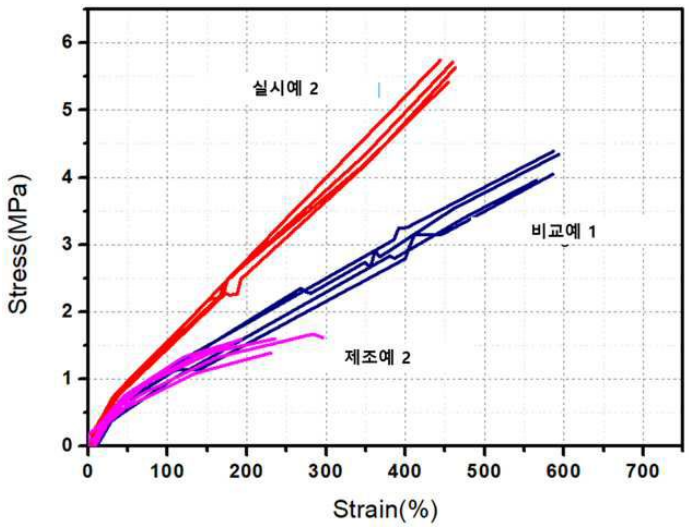
도면4


제조예 1
제조예 2
제조예 3
N3 peak
Absorbance (a.u.)
wavenumbers (cm-1)
ppm

도면5


실시예 3
실시예 2
실시예 1
제조예 2
10
8
6
4
2
0
ppm
실시예 3
4.7
4.2
실시예 2
실시예 1
제조예 2
5.0
4.5
4.0
3.5
ppm

도면6


실시예 2
비교예 1
제조예 2
Stress(MPa)
Strain(%)
0
1
2
3
4
5
6
0
100
200
300
400
500
600
700