**Determination of Interaction Parameter *χ* of the 1,2,3-Triazole**

**Crosslinked Polymer**

Dong-Hoon Lee, Sookyeong Lee\*, Kyoung Tae Kim\*\*, Hyun-jong Paik\*,

Heung Bae Jeon\*\*, Byoung Sun Min\*\*\*, and Wonho Kim†

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University*

*\*Department of Polymer and Science Engineering, Pusan National University*

*\*\*Department of Chemistry, Kwangwoon University*

*\*\*\*Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development*

*San 30 Jangjeon-Dong, Gumjung-Gu, Busan 609-735, Korea*

*\*\*Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea*

*\*\*\*Yuseong, P.O. Box 35, Daejeon 305-600, Korea*

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

† Correspondence should be addressed.

E-mail: *whkim@pusan.ac.kr*

**ABSTRACT**: The crosslinking density of polymer can be quantitatively calculated by the Flory-Rehner equation using the swelling experimental data and the lattice constant *β*1 of interaction parameter (*χ*) in this equation should be choosed cautiously. This *β*1 is the experimental data by rule of thumb, and researchers used little different values respectively. Generally, the average molecular weight between crosslink points Mc in the Flory-Rehner equation and the Mooney-Rivlin equation have the same value, and *β*1 can be calculated when the Mc in the Flory-Rehner equation is given. Therefore, in this research, firstly we calculated the Mc using the selected *β*1 (=0.34) and the swelling experimental data of 1,2,3-triazole polymer from the Flory-Rehner equation, secondly the Mc from the Mooney-Rivlin equation is calculated by the tensile experimental data, and finally two Mc were compared. As a result, two Mc values were almost same, and it was proved that the *β*1 (=0.34) was selected properly.

*Key words: crosslinking density; Flory-Rehner equation; interaction parameter; Mooney-Rivlin equation; 1,2,3-triazole polymer*

**I. Introduction**

최근 우주 항공 산업의 발전과 장거리 미사일 개발이 활발하게 이루어지면서 높은 내탄도 성능 및 우수한 기계적 물성을 가지는 고 에너지 로켓 추진제의 개발이 요구된다. 특히 저장성이 용이하고, 짧은 시간 동안 높은 추력을 발생시킬 수 있어 고속 비행체의 가속에 적합한 복합형 고체 추진제 (composite solid propellant) 의 개발이 지속적으로 연구되고 있다. 복합형 고체 추진제의 중요 성분인 바인더 (binder) 는 산화제와 연료를 물리ㆍ화학적으로 결합시켜 넓은 범위의 작동 온도 하에서 노출되어 있는 추진제 그레인이 만족할 만한 기계적 성질을 유지시켜 주고 추진력 발생에 필요한 연소성 물질로도 작용한다.1 최근에 1,2,3-트리아졸 네트워크 시스템 (1,2,3-triazole network system) 으로 제작된 바인더는 수분에 민감하지 않아 비염소계 산화제 적용에 유리하고 합성 과정 중 부산물이 발생하지 않아 친환경적인 고체 추진제 바인더 기술로서 주목을 받고 있다.2-5 1,2,3-트리아졸 결합은 아지드 (azide) 와 에티닐 (ethynyl) 작용기 사이의 1,3-이극성 고리첨가반응 (1,3-dipolar cycloaddition reaction) 에 의해 만들어지며, Huisgen 이 체계적으로 연구한 이래로 다양한 반응물과 온도, 촉매를 이용하여 여러 분야에서 연구되었다.6~8 1,2,3-트리아졸 결합으로 이루어진 고체 추진제 바인더 또한 1980년 후반부터 지금까지 많은 응용 분야에서 연구되고 있으며, 최근에 들어 영향력 있는 특허와 연구 결과물들이 보고되고 있다.4,5,7-11

 본 연구에서는 폴리카프로락톤 prepolymer 로부터 제조된 1,2,3-트리아졸 폴리머의 상호계수 *χ* 값을 구하고자 하였다. 인장 실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 으로 Mc 값을 계산 후 이 값을 이용하여 Flory-Rehner 식으로부터 상호계수 *χ* 값을 도출하였다. 도출된 *χ* 값과 팽윤 실험 데이터를 이용하여 *β*1 값을 확인하였다.

**II. Experimental**

 본 실험에서는 폴리카프로락톤을 이용하여 양 말단에 아지드기를 가지는 prepolymer 와 3 차원 망상구조를 부여하기 위하여 말단 아지드기가 3 개인 가교제를 합성하였고 양 말단에 에티닐기를 가지는 경화제를 합성하였다. 그 후 이들을 용매와 반응촉매 없이 혼합 및 가열하여 Figure 2와 같이 1,2,3-트리아졸 네트워크를 형성하였다.

 Prepolymer 를 합성하기 위하여 양 말단에 수산기를 가진 폴리카프로락톤 0260 (3000g/mol) 을 바탕으로 메틸렌클로라이드 하에서 메틸술포닐클로라이드 (MsCl) 와 피리딘을 각 4 당량을 사용하여 158 시간 동안 반응시키고, 탄산수소나트륨 (포화), 1 M 염산, 증류수로 세척한 후, 용매를 감압 증류로 제거하여 메실화시켰다. 이 반응물을 아지드화나트륨 (NaN3) 10 당량, 디메틸포름아마이드 (DMF) 하에서 48 시간 동안 100℃ 로 가열하고, 증류수와 메틸렌클로라이드를 첨가하여 유기용매 층으로 추출하고 감압 증류로 용매를 제거하여 양 말단을 Figure 3 과 같이 아지드화 하였다 (수율 58%). 가교제는 수산기가 3개인 폴리카프로락톤 0310 (900 g/mol) 을 출발 물질로 사용하여 메틸술포닐클로라이드와 피리딘을 각 5 당량, 아지드화나트륨 (NaN3)을 15 당량 사용하여 prepolymer 를 얻은 것과 동일한 방법으로 Figure 3 과 같이 말단을 아지드화시켜 사용하였다 (수율 67%). 경화제의 첫 번째로 에탄디올을 프로피올산 4 당량과 벤젠 하에서 *p*-톨루엔술폰산을 촉매로 하여 48 시간 동안 환류를 진행할 때, 딘-스탁 트랩 (Dean-Stark trap) 을 사용하여 물을 제거하였다. 반응이 끝난 후 감압 증류로 벤젠을 제거한 다음, 실리카 칼럼을 통하여 Figure 4와 같이 단분자 형태의 생성물을 얻었다 (경화제 A, 수율 56%). 두 번째 경화제로 올리고머 형태의 폴리카프로락톤 디올 (530g/mol) (Aldrich) 에 프로피올산을 3 당량 사용하여 앞의 경화제와 동일한 방법으로 제조하였다 (경화제 B, 수율 37%). 생성물의 구조분석은 핵자기 공명기 (1H NMR, 13C NMR; JNM-AL400 spectrometer, JEOL Ltd., Japan) 와 감쇠 전반사 퓨리에 변환 적외선 분광기 (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy; ATR -FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) 를 사용하였다.

**III. Results and discussion**

 1,2,3-트리아졸 폴리머의 결합 생성 과정을 확인하기 위하여 ATR-FTIR 분석을 실시하였으며, 아지드화된 폴리카프로락톤 0260 prepolymer의 분석 결과를 Figure 5 (a) 에 나타내었고 prepolymer 와 가교제, 경화제 A 를 혼합한 지 30 분 후의 피크 거동을 Figure 5 (b) 에 나타내었다. 그리고 7 일간 최종적으로 경화를 마친 후의 피크 거동을 Figure 5 (c) 에 나타내었다. 아지드화 되어서 수산기(3230 ~ 3550 cm-1) 피크가 사라져 있는 폴리카프로락톤 0260 prepolymer에 가교제와 에티닐 경화제가 투입되어 혼합한지 30 분 후, 에티닐기(2100 ~ 2260 cm-1, 3170 ~ 3340 cm-1) 의 피크가 아지드기(2030 ~ 2195 cm-1) 피크와 중복이 되면서 나타나는 것을 알 수 있었으며, 7 일 동안 경화가 진행되면서 1,2,3-트리아졸 결합이 형성되어 에티닐기와 아지드기의 피크가 함께 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 올리고머 형태의 경화제 B 를 사용하여도 같은 거동을 나타내었다.

 경화제의 형태에 따른 1,2,3-트리아졸 폴리머의 기계적 물성을 평가하여 그 결과를 Figure 6와 Table 2에 나타내었다. 경화제 A를 사용한 반응물이 경화제 B를 사용한 것보다 높은 인장강도와 모듈러스(100%, 300%)를 나타내었으며, 낮은 파단 신율을 나타내었다. 단분자 형태의 경화제 A에 비해 분자량이 큰 올리고머 형태의 경화제 B가 사용된 반응물은 말단 에티닐기가 폴리머 내에서 차지하는 비율(index)이 낮아 최종 생성물의 가교밀도가 낮아진 결과로 판단된다.

 다양한 유기용매 조건에서 1,2,3-트리아졸 폴리머의 팽윤 정도를 평가한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그 결과, 가교 폴리머 네트워크에서 나타나는 가우시안 형태의 그래프를 확인할 수 있었으며, 최대 팽윤이 일어난 지점의 용해도 상수를 폴리머의 용해도 상수로 결정한 후 가교밀도를 계산하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 가교밀도가 높은 경화제 A를 사용한 반응물이 경화제 B를 사용한 것보다 팽윤도가 낮은 점에서 기계적 물성의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

 1,2,3-트리아졸 폴리머를 이용하여 두 가지 계산 방법으로 얻어진 Mc 값을 비교해 보고 Mooney-Rivlin 식에서 얻어진 Mc 값을 이용하여 Flory-Rehner 식에 대입 후 얻어진 상호계수 *χ* 값과 *β*1 값의 계산 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 연구 결과 두 종류의 1,2,3-트리아졸 폴리머의 상호계수 *χ* 값이 각각 0.3609와 0.3986 이였으며 *β*1 값은 일반적으로 사용하는 0.34에 매우 근접하였다. 실제로 *β*1을 0.0으로 하여 Flory-Rehner 식으로 계산한 Mc와 Mooney-Rivlin 식의 결과와 비교하였을 때 상당한 차이가 발생하는 점을 알 수 있으며, 1,2,3-트리아졸 폴리머의 가교밀도를 계산할 때에는 *β*1을 0.34 로 적용하여 계산하는 것이 비교적 적절한 것으로 확인되었다.

**IV. Conclusions**

본 연구에서는 양 말단에 아지드기를 가지는 prepolymer와 아지드기가 3개인 가교제, 그리고 양 말단에 에티닐기를 가지는 친 쌍극자체(dipolarophile) 경화제 2 종을 합성하여 1,2,3-트리아졸 네트워크 폴리머를 제조하였다. 기계적 물성 분석 결과, 사용된 경화제의 분자량이 작을수록 높은 가교밀도의 형성으로 폴리머의 인장강도와 모듈러스가 높아지며 파단 신율은 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 팽윤 특성에서도 일치하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 다양한 유기용매에서 실시한 팽윤 실험을 통하여 Flory-Rehner 식으로 Mc를 계산할 수 있었다. 이를 Mooney-Rivlin 식으로 계산된 Mc 값과 비교한 결과, 두 개의 Mc 값이 거의 유사하여 선정한 *β*1 (=0.34) 값이 비교적 적절함을 증명할 수 있었으며, 폴리카프로락톤으로 제조된 두 종류의 1,2,3-트리아졸 폴리머의 상호계수 *χ* 값이 각각 0.3609와 0.3986임을 알 수 있었다. 각 연구 분야별로 Flory-Rehner 식을 사용할 때에는 *β*1을 바로 0.34로 적용하기 전에 폴리머의 특성에 따라 미 충전 시스템으로 적절한 *β*1 값을 확인해 본 후 적용하는 것이 가교밀도 연구에 큰 의미가 있을 것으로 판단된다.

**Acknowledgements**

이 조사 연구는 국방과학연구소 (Grant No; ADD-11-01-07-19) 의 연구지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

**References**

1. B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhary, and I. K. Varma, “Azido Polymers-Energetic Binders for Solid Rocket Propellants”, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **43**, 505 (2003).
2. J. A. F. Joosten, N. T. H. Tholen, F. A. E. Maate, A. J. Brouwer, G. W. Van Esse, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, and R. J. Pieters, “High-Yielding Microwave-Assisted Synthesis of Triazole-Linked Glycodendrimers by Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition”, *Eur. J. Org. Chem.*, **70**, 3182 (2005).
3. C. M. Thompson and P. M. Hergenrother, “Phenylethynyl terminated arylene ether oxadiazole and triazole oligomers and their cured polymers”, *High Perform. Polym.*, **13**, 313 (2001).
4. T. Keicher, W. Kuglstatter, S. Eisele, T. Wetzel, and H. Krause, “Isocyanate-Free Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) with Bis-Propargyl-Succinate (II)”, *Propellants, Explos., Pyrotech.,* **34**, 210 (2009).
5. A. R. Katritzky, N. K. Meher, S. Hanci, R. Gyanda, S. R. Tala, S. Mathai, R. S. Duran, S. Bernard, F. Sabri, S. K. Singh, J. Doskocz, and D. A. Ciaramitaro, “Preparation and Characterization of 1,2,3-Triazole-Cured Polymers from Endcapped Azides and Alkynes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*,. **46**, 238 (2008).
6. R. Huisgen, “1,3-Dipolar Cycloadditions Past and Future”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
7. A. R. Katritzky, S. K. Singh, N. K. Meher, J. Doskocz, K. Suzuki, R. Jiang, G. L. Sommen, D. A. Ciaramitaro, and P. J. Steel, “Triazole-oligomers by 1,3-dipolar cycloaddition”, *Arkivoc*, **5**, 43 (2006).
8. L. Wang, Y. Song, R. Gyanda, R. Sakhuza, N. K. Meher, S. Hanci, K. Gyanda, S. Mathai, F. Sabri, D. A. Ciaramitaro, C. D. Bedford, A. R. Katritzky, and R. S. Duran, “Preparation and mechanical properties of crosslinked 1,2,3-triazole-polymers as potential propellant binders”, *J. App. Polym. Sci.*, **117**, 2612 (2010).
9. R. Reed Jr., “Triazole Crosslinked Polymer”, U.S. Patent 6103029 (2000).
10. A. P. Manzara, “Azido Polymers Having Improved Burn Rate”, U.S. Patent 5681904 (1997).
11. D. Ciaramitaro, “Triazole Crosslinked Polymers in Recyclable Energetic Compositions and Method of Preparing the Same”, U.S. Patent 6872266 (2005).
12. D. J. Plazek, G. F. Gu, R. G. Stacer, L. J. Su, E. D. von Meerwall, and F. N. Kelley, “Viscoelastic dissipation and the tear energy of urethane-crosslinked polybutadiene elastomers”, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1289 (1988).
13. J. E. Mark, “Experimental Determinations of Crosslink Densities”, *Rubber Chem.Technol.*, **55**, 762 (1982).
14. N. Sombatsompop, “Analysis of Cure Characteristics on Cross-link Density and Viscoelastic Properties of Natural Rubber”, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **37**, 333 (1998).
15. N. Sombatsompop, “Practical use of the Mooney-Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates”, *J. Sci. Soc. Thailand*, **24**, 199 (1998).
16. P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, pp. 576 - 580, Cornell University Press, New York, 1971.
17. A. D. Roberts, “Natural rubber science and technology”, pp. 519 - 523, Oxford University Press, Oxford and New York, 1988.
18. L. H. Sperling, “Introduction to Physical Polymer Science”, 3rd Ed., p. 74, John Wiley & Sons, New York, 2001.

**List of Tables**

**Table 1. Sample Information**

**Table 2. Analysis of Mechanical Properties of 1,2,3-Triazole Crosslinked Polymers**

**List of Figures**

**Figure 1.** The determination of 2C1 by plotting $σ/(λ-λ^{-2})$ vs $1/λ$.

**Figure 2.** The formation of 1,2,3-triazole crosslinked network polymer.

**Figure 3.** The azidation of prepolymer and crosslinker.

**Table 2. Analysis of Mechanical Properties of 1,2,3-Triazole Crosslinked Polymers**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Codes | Elongation at break (%) | Tensile strength (bar) | 100% Modulus (bar) | 300% Modulus (bar) |
| PA | 605.9 | 13.51 | 2.75 | 5.91 |
| PB | 793.5 | 9.36 | 1.63 | 3.08 |



**Figure 2.** The formation of 1,2,3-triazole crosslinked network polymer.



**Figure 3.** The azidation of prepolymer and crosslinker.