

Nitramine계 산화제로 충전된 PEG 추진제에서 충전제와 모재와의 경계면 접착 강화

홍명표[†] · 임유진 · 정병훈 · 백국현 · 박영철

국방과학연구소, 4-4-3

(1996년 2월 23일 접수)

Reinforcement of the Interfacial Bonding between the Filler and Binder Using a Synthesized Bonding Agent in PEG/Nitramine Propellant

Myung-Pyo Hong[†], Yoo-Jin Yim, Byung-Hun Jeong,

Gook-Hyun Baek, and Young-Chul Park

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

(Received February 23, 1996)

요약: Polyethylene glycol을 예비 중합체로 사용하고 butanetriol trinitrate와 diethyleneglycol dinitrate를 가스제로, cyclotrimethylene trinitramine (RDX)과 과염소산 암모늄을 산화제로 사용한 고체 추진제를 제조하여 이들의 인장 강도를 증진시키기 위한 연구를 하였다. 이들 추진제의 인장력을 증대시키기 위해 사용된 결합체로서 acrylonitrile과 2-hydroxyethylacrylate를 80:20의 중량비로 합성된 공중합체가 methyl acrylate까지 사용한 삼원 공중합체보다 우수하였는데, 이것은 결합체의 용해도가 RDX의 용해도와 유사하였기 때문이었다. 또한 결합체의 분자량은 50000 정도의 것이 가장 효과적이었으며, 추진제의 혼합 과정에서 결합체가 산화제 표면에 효과적으로 흡착될 수 있도록 온도를 조절하는 것이 매우 중요함을 알았다.

ABSTRACT: The solid propellants were manufactured using polyethylene glycol, butanetriol trinitrate, diethyleneglycol dinitrate, cyclotrimethylene trinitramine and ammonium perchlorate, and their mechanical properties were studied. The copolymer consisted of acrylonitrile (AN, 80 wt%) and 2-hydroxyethylacrylate (HEA, 20 wt%) was more prominent for the enhancement of tensile strength of the propellant than that consisted of AN, HEA and methyl acrylate. This is because the solubility of bonding agent used in this study is similar to that of RDX. The optimum molecular weight of bonding agent was found to be about 50000 and it could be known that control of mixing temperature was important for the effective adsorption of bonding agent on oxidizer particles.

Keywords: polyethyleneglycol, bonding agent, mechanical property, solid propellant.

서 론

입자가 큰 충전제를 적용한 탄성 재료가 하중을 받게 될 때 충전제와 모재 경계면에서 접착력이 크지 않으면 경계면의 약화로 계면이 분리되는 현상이 일어나 기계적 특성이 저하된다. 이들을 개선하기 위하여

silane, titanium계 결합체들이 소개되고 연구되어 왔다.¹ 추진제 분야에도 이들의 사용을 시도하였으나 큰 효과를 보지 못하였다. 비극성인 hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) 모재에 ammonium perchlorate (AP)를 충전제로 사용한 추진제에서는 결합제 (bonding agent : 또는 BA로 약함)로 alkanol-

amine, polyamine 및 aziridine계 화합물이 사용되어 왔다.² 그리고 극성인 polyethylene glycol (PEG) 모재에 nitramine계 산화제가 충전된 추진제에서는 nitrocellulose (NC), cellulose acetate butyrate (CAB), cellulose acetate propionate (CAP)와 같은 셀룰로오스 유도체들이 결합제로 사용되어 왔다.³ 그러나 이들 셀룰로오스 유도체들은 원하는 분자량, 추진제가 경화되기전 용액에서 결합제의 용해도, 분자내 니트로화되지 않고 남아 있는 수산기의 수 등을 조정하는 것이 어려운 문제점이다.

추진제에서 결합제는 HTPB 또는 PEG와 같은 프리폴리머와 가소제가 같이 혼합되어 예비 혼합액을 형성한다. 이때 결합제는 예비 혼합액에 용해되어 균일하게 혼합되어져 있어야만 하며 고체 충전제가 혼합될 때 결합제가 고체 충전제에 대하여 더 친화력이 커서 예비 혼합액으로부터 모두 이동되어 흡착되어야 한다. 고체 표면에 흡착된 결합제는 결합제 내의 수산기와 경화제 내의 isocyanate group과 반응하여 고체 표면에서 질긴 고분자막을 형성한 다음 이 고분자막이 예비 혼합액내 존재하는 수산기와 강한 우레탄 결합을 형성하게 된다. 이러한 경계면 강화 기구에 따라 결합제는 예비 혼합액에 어느 정도 용해되어야 하며 nitramine계 산화제인 cyclotrimethylene trinitramine (일명 RDX라 칭함)과 친화력이 크도록 결합제의 용해도 인자를 결정해야 한다. 또한 결합제의 분자량이 너무 작으면 용액에 용해되고 고체 표면에 석출되지 않으므로 결합제의 역할을 다하지 못하고 또한 분자량이 커지면 예비 혼합액에 용해되지 않게 된다. 또한 결합제에는 수산기를 갖게하여 모재와의 우레탄 결합을 형성시켜야 한다.

이러한 요건을 갖추는 결합제로서 2-hydroxyethylacrylate (HEA)로 수산기를 부여하고 acrylonitrile (AN)과 methyl acrylate (MA)로 극성의 정도를 조절하여 공중합체의 성분비와 분자량을 변화시켜 합성하였으며 추진제에 적용시 혼합 온도와 결합제의 함량도 변화시켜 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

결합제의 합성. 결합제의 합성 방법에 대한 내용은

이전에 발표된 바와 같다.⁴ 결합제를 합성하기 위한 원료는 AN, MA, HEA의 중량 비율을 60:30:10, 65:20:15 및 80:0:20로 하였고, Perkin Elmer Model 240C의 원소 분석기와 Bruker사의 AC-200F NMR spectrometer로 합성된 결합제의 특성을 분석하였다. 또한 합성 조건을 변화시켜서 분자량이 22000에서부터 85000의 범위인 결합제를 합성하였으며 분자량과 그 분포는 Waters사의 GPC로 분석하였다.

추진제의 제조와 기계적 특성. 추진제의 원료로는 Union Carbide사의 PEG4600 (OH index = 0.408 eq/kg)를 프리폴리머로, Trojan사의 1,2,4-butane-triol trinitrate (BTTN)와 diethyleneglycol dinitrate (DEGDN)를 가소제로 사용하였다. 그리고 고체 산화제로는 RDX와 AP를 사용하였다. 경화제는 H₂O와 hexamethylene diisocyanate를 반응시켜 제조한 Mobay사 제품으로 NCO 관능기 수가 3~4인 N-100을 사용하였다.

고체 추진제는 Baker Perkins 회사의 1 pint vertical planetary mixer를 이용하여 혼합 제조하였는데, 온수 순환에 의해 미리 혼합기의 온도를 65 °C로 예열한 후에 프리폴리머 (PEG4600)와 21 wt%의 가소제 그리고 1 wt%의 안정제를 넣고 진공 혼합 하였다. 다음에 acetonitrile에 40 wt%로 용해시킨 결합제 용액을 넣고 진공 혼합한 후 50 °C에서 70 wt%의 산화제 분말을 투입하여 혼합한다. 그리고 40 °C에서 경화제를 넣어 혼합하고 최종적으로 50 °C에서 진공 혼합한 다음 주조를 하여 40 °C 항온기에서 1주일간 경화시켰다. 여기서 수산기를 지닌 프리폴리머와 결합제 및 NCO 관능기를 가진 경화제의 총량은 8 wt%로 하였으며, 경화 당량비(NCO/OH)는 1.0으로 정해서 추진제를 제조하였다.

경화된 추진제를 Fig. 1과 같은 치수로 틀칼을 이용하여 시험용 시편을 제작한 후 50 kg인 load cell을 장착한 Instron 인장 시험기 모델 1122를 이용하여 분당 50 mm/min의 인장 속도로 기계적 성질을 측정 하였으며 측정 항목은 최대 인장 강도(S_m), 파단시 인장 강도(S_r), 최대 용역시 신율(ϵ_m), 파단시 신율(ϵ_r) 그리고 영율(E_0)이다.

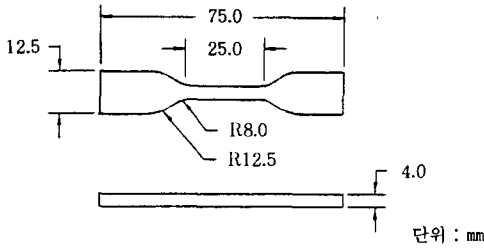


Figure 1. Dimension of test specimen.

결과 및 고찰

서론에서 설명한 바와 같이 고체 추진제가 응력을 받게 되면 가장 취약한 부분인 고체 충전제 주위에서 micro vacuole이 형성되고 이것이 점차 발달하여 바인더로부터 고체 충전제가 분리되는 현상이 일어나면서 부피가 증가하여 파괴된다. 따라서 고체 충전제 주위에 생기는 고분자막에 의해 추진제의 기계적 성질이 좌우되는데^{5,6} 본 연구에서 합성한 결합제에 의해 고체 입자 주위에 강한 고분자막이 형성된 증후를 신율에 대한 응력을 나타낸 Fig. 2에서 알 수 있다. 즉 결합제를 사용하지 않았을 때는 특성이 유사한 nitramine계 산화제인 RDX와 cyclotetramethylene tetranitramine (HMX)과 같은 고체 입자의 종류에 따라 기계적 성질이 다르나(Fig. 2 (a)와 (b)) 결합제를 사용하면(Fig. 2 (d)와 (e)) 같은 형태의 인장 곡선을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 NC (RS1/2 type, $M_n=8000$, $M_w=37000$, dispersity=4.58)를 결합제로 사용한 추진제의 인장 강도가 (Fig. 2의 (c)) 결합제가 없는 Fig. 2의 (a)보다 증가하였으나 본 연구에서 합성된 결합제보다 절반 수준의 응력을 나타내었는데, 그 이유는 다음 항에서 용해도 인자에 대한 개념으로 설명하였다. 이와 같이 결합제의 사용으로 추진제의 폴리머와 산화제 입자간에 강한 고분자 막이 형성되어 응력이 매우 증대된다는 것을 알 수 있었다.

이들 추진제에 대한 인장 시험시에 발생하는 부피 변화로 micro vacuole의 생성량을 알 수 있다. 따라서 Farris가 고안한 gas dilatometer를 이용하여 측정된 인장 시험시의 부피 증가량을 Fig. 3에 도시하였다. 인장시 부피의 증가가 크다고 하는 것은 충전제와 바인더 경계면의 접착력이 약화되어 vacuole의

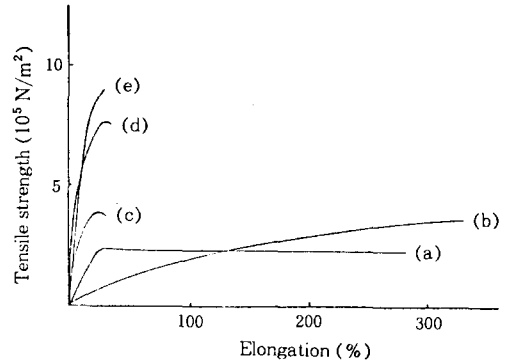


Figure 2. Effect of bonding agent having different composition and particle size on the mechanical properties of propellant : (a) No BA, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%, (b) No BA, HMX 200 μ /6 μ =25/20 wt%, (c) NC=0.4 wt%, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%, (d) BA=0.4 wt%, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%, (e) BA=0.4 wt%, HMX 200 μ /6 μ =25/20 wt%.

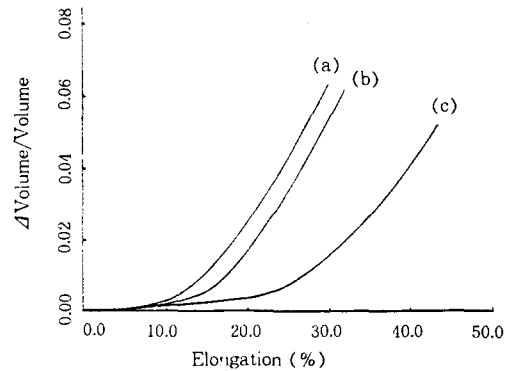


Figure 3. Effect of bonding agent on the dilatation properties of propellant : (a) No BA, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%, (b) NC(RS1/2)=0.4 wt%, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%, (c) BA=0.4 wt%, RDX 30 μ /5 μ =25/20 wt%.

생성량이 증가됨을 의미한다. 그러므로 결합제를 사용하지 않은 Fig. 3의 (a)는 신율이 증가함에 따라 부피 증가가 가장 컸고 NC를 사용한 (b)보다는 BA를 사용한 (c)가 인장율에 따른 부피 증대율이 가장 적으므로 결합제의 효과가 크다는 사실을 알 수 있었다.

공중합체 조성 및 분자량의 영향. 추진제의 결합제

로 사용된 공중합체의 조성에 따라 용해도 인자가 변하는데, 이 용해도 인자에 따른 추진제의 기계적 특성 변화를 고찰해 보기 위해 Table 1과 같은 공중합체의 조성으로 결합제를 제조하여 추진제에 0.4 wt% 사용하였고, 이때의 인장 시험 결과를 동시에 Table 1에 나타내었다. 여기서 합성된 결합제들의 분자량은 모두 50000이었고 조성이 다르므로 용해도 인자가 다른 것들이다. 또한 결합제의 용해도 인자는 PEG, BTTN 그리고 DEGDN으로 이루어진 예비 혼합액의 용해도 인자인 $23.54 \times 10^3 (\text{J/m}^3)^{1/2}$ 보다 크고 RDX의 용해도 인자인 $31.93 \times 10^3 (\text{J/m}^3)^{1/2}$ 보다 작도록 합성되었다. Table 1에서 삼원 공중합체인 경우에는 조성에 따라 추진제의 기계적 성질에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 이원 공중합체인 경우에는 삼원 공중합체의 결합제를 사용한 추진제보다 용력이 증가하였는데 이것은 AN만 증가시킴에 따라 용해도 인자가 증가하여 RDX의 용해도 인자인 $31.93 \times 10^3 (\text{J/m}^3)^{1/2}$ 에 근접하므로 결합제의 고체 산화제에 대한 흡착 능력이 향상되었기 때문으로 판단된다. 따라서 인장 강도와 신율이 모두 증가하였으며 본 추진제의 경우는 AN, MA, HEA의 삼원 공중합체보다는 AN, HEA의 공중합체의 기계적 특성이 양호함을 알 수 있었다. Figure 2에서 NC를 결합제로 사용한 추진제의 용력이 BA를 사용한 것보다 매우 낮은 것도 용해도 인자로 설명할 수 있는데, NC의 용해도 인자는 $21 \sim 28 \times 10^3 (\text{J/m}^3)^{1/2}$ 이며 본 연구에서 합성된 BA보다 낮으므로 NC가 RDX 표면에

흡착되는 양이 매우 적어서 나타난 결과이다.

앞의 결과에서 AN, MA, HEA의 삼원 공중합체 보다는 AN, HEA의 공중합체로 합성된 결합제가 본 연구의 대상인 추진제의 인장력을 증진시키는데 보다 유리하였으므로 AN과 HEA의 조성비가 80:20인 조성으로 결합제의 합성 공정을 조절함으로써 Table 2와 같은 분자량이 다양한 5종의 결합제를 합성하였다. 결합제의 분자량에 따라 추진제의 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰해보기 위하여 0.4%의 결합제를 추진제에 사용하여 얻어진 결과를 Table 2에 기술하였고 분자량의 범위가 22000~85000일 경우에 추진제의 용력에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 결합제의 분자량이 50000인 경우에 추진제의 용력이 $6.5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 로 최대치를 나타내었다. 이러한 이유는 결합제의 분자량이 너무 작으면 예비 혼합액에 대한 용해도가 커서 분산 용해되어 있으므로 분자량이 큰 결합제 분자만 충전제 표면 상으로

Table 2. Effect of Molecular Weight of Bonding Agent on the Mechanical Properties of Propellant

M_n of BA ^a	dispersity of BA	S_m (10^5 N/m^2)	S_r (10^5 N/m^2)	ϵ_m (%)	ϵ_r (%)	E_o (10^5 N/m^2)
85000	1.24	5.3	4.8	33	36	43
68000	1.22	5.5	4.6	29	31	42
50000	1.23	6.5	5.4	27	31	50
37000	1.22	6.1	5.3	23	34	42
22000	1.21	4.9	4.6	20	25	39

^a Composed of AN : HEA = 80:20.

Table 1. Effect of Terpolymer Composition of Bonding Agent on the Mechanical Properties of Propellant

No.	composition of BA ^a	solubility parameter ^b [$10^3 (\text{J/m}^3)^{1/2}$]	S_m (10^5 N/m^2)	S_r (10^5 N/m^2)	ϵ_m (%)	ϵ_r (%)	E_o (10^5 N/m^2)
	[mol%] AN : MA : HEA						
1	59 : 30 : 11	28.33	3.9	3.8	25	24	55
2	60 : 30 : 10	28.37	3.9	3.6	24	27	54
3	60 : 30 : 10	28.37	4.0	3.8	25	28	58
4	65 : 22 : 13	28.96	4.3	4.0	21	22	56
5	65 : 21 : 14	29.01	4.3	3.9	23	25	50
6	65 : 20 : 15	29.05	3.8	3.5	24	27	50
7	80 : 0 : 20	30.62	5.8	5.5	36	38	50
8	81 : 0 : 19	30.66	6.1	5.7	32	37	56
9	82 : 0 : 18	30.70	6.3	6.0	30	34	62

^a Terpolymer composition determined by EA and ¹H-NMR and copolymer composition determined by EA.

^b Solubility parameter calculated by Hoy equation.⁷

석출되기 때문에 흡착점이 적게된다. 그리고 분자량이 너무 클 경우에는 분산 용해되어 있던 결합제가 충전제 표면에 너무 석출되어 용액상으로 석출된다. 이러한 석출 현상은 Fig. 5에서 보여주는 것과 같다. 이상과 같이 결합제의 분자량이 적절하지 못하면 고체 표면에 흡착이 적어 효과적으로 추진제의 인장력을 증대시키지 못하므로 기계적 성질이 저하됨을 알 수 있었다. 따라서 본 실험 결과 분자량이 50000인 결합제가 본 추진제에 가장 적합한 것으로 생각된다.

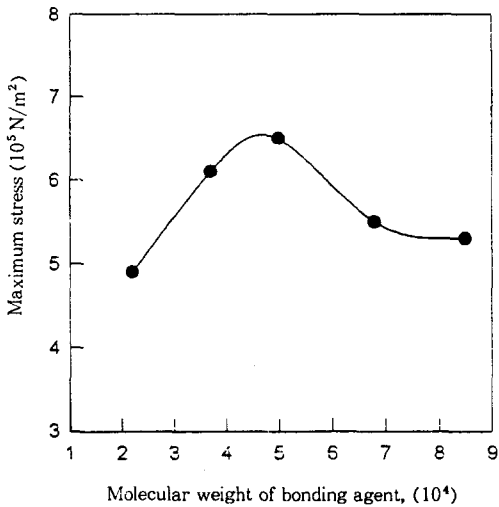


Figure 4. Effect of molecular weight of bonding agent on the maximum stress of propellant.

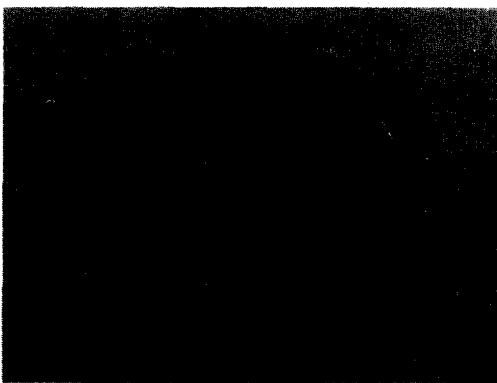


Figure 5. Photograph of agglomeration of bonding agent in submix.

결합제의 함량과 추진제의 혼합 온도 변화. AN, HEA의 조성비가 80:20이고 분자량이 50000인 결합제의 함량을 0.2%에서 0.8%까지 변화시키면서 경화 당량비는 1.0으로 동일하게 제조된 추진제의 기계적 성질을 Table 3과 Fig. 6에 나타내었다. Table 3과 Fig. 6에 의하면 결합제가 0.2% 사용된 추진제는 이미 신율이 69%에서 계면 분리 현상이 발생하므로 추진제에서 결합제의 역할이 매우 약하다는 것을 알 수 있으며 결합제의 함량이 증가함에 따라 인장 강도가 증가하고 신율이 감소함을 알 수 있으나 0.6% 이상에서는 그 효과가 크지 않음을 볼 수 있다. 0.8% 사용할 때에는 결합제가 더 이상 인장력 증가폭이 매우 둔화되었고 신율만 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 원인은 분자당 수산기수가

Table 3. Effect of Bonding Agent Content on the Mechanical Properties of Propellant

BA ^a wt(%)	S _m (10 ⁵ N/m ²)	S _r (10 ⁵ N/m ²)	ε _m (%)	ε _r (%)	E ₀ (10 ⁵ N/m ²)
0.2	4.9	4.6	69	73	40
0.3	5.7	5.1	32	64	44
0.4	6.4	5.7	29	41	47
0.6	7.1	6.7	27	33	50
0.8	7.2	6.7	30	38	48

^a Composed of AN : HEA=80:20 and 50000 of M_n.

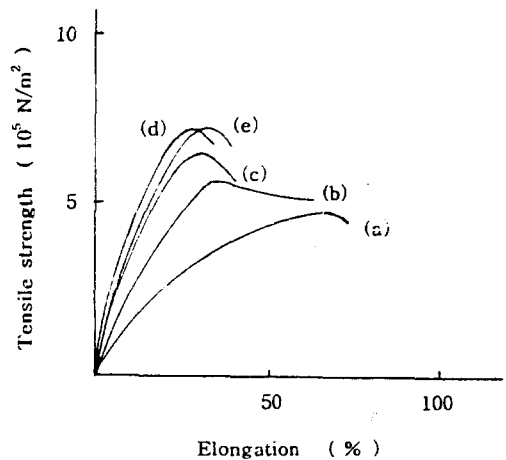


Figure 6. Effect of the content of bonding agent on the mechanical properties of propellant: (a) BA = 0.2 wt%, (b) BA = 0.3 wt%, (c) BA = 0.4 wt%, (d) BA = 0.6 wt%, and (e) BA = 0.8 wt%.

Table 4. Effect of Mixing Temperature on the Mechanical Properties of Propellant

mix process	submix	BA	RDX	curative	final mix	S_m (10^5N/m^2)	S_r (10^5N/m^2)	ϵ_m (%)	ϵ_r (%)	E_0 (10^5N/m^2)
1	65°C	65°C	40°C	40°C	50°C	5.4	5.1	26	52	48
2	65°C	————→	50°C	50°C	50°C	6.3	5.9	27	30	50
3	65°C	————	————→	40°C	50°C	7.6	7.4	20	21	65
4	65°C	————	————	50°C	50°C	7.7	7.7	26	26	61

100~200개로 다량 포함되어 있으며, 결합제가 지나치게 많이 존재하면 반응 속도에 따라 입체적인 장애로 인하여 더 이상 수산기와 반응하지 못하는 저분자량의 경화제가 추진제의 신율을 증가시킨 것으로 사료된다. 그리고 결합제를 0.6% 이상 사용하게 되면 고체 입자에 대한 흡착력이 증가하여 추진제의 점도가 증가하므로 구조에 의해 특정한 형상의 고체 추진제를 제조하기에 어려움이 많다.

AN, HEA의 조성비가 80:20이고 분자량이 50000인 결합제를 0.4% 사용하였을 때 혼합 온도 변화에 따른 추진제의 기계적 성질은 Table 4에 나타내었다. Table 4에 의해 결합제 혼합시 온도를 65°C로 유지하다가 RDX 투입시 온도를 40°C, 50°C로 낮추면 인장력이 저하됨을 알 수 있는데 (혼합 공정 1과 2) 이는 예비 혼합액에 용해되어 있던 결합제가 온도가 달라짐으로 인해서 분자량이 큰 것은 용해도가 작아 석출되는 과정에서 RDX 주위에 균일하게 분산되지 못하고 동시에 낮은 온도로 인하여 결합제의 유동성이 둔화되어 충분한 흡착이 되지 못한 것으로 추정된다. 그러나 RDX 혼합시까지 65°C를 유지한 후 50°C로 낮추면 65°C에서 결합제가 잘 용해되어 있다가 용해도 인자가 유사한 RDX로 결합제가 이동하여 RDX 표면상으로 이동이 이루어진 후 온도를 낮추게 되므로 RDX 표면에 석출이 이루어져 결합제가 고체 표면위에 최대로 흡착이 된다. 이 상태에서 경화제인 N-100이 첨가되어 결합제의 OH기와 경화제의 NCO기가 반응하여 우레탄 결합을 형성하게 되므로 기계적 특성이 더욱 증대되었다고 판단된다.

결 론

프리폴리머로 PEG, 가소제로 BTTN, DEGDN 그리고 고체 산화제를 70% 사용한 추진제에 합성

결합제를 적용하여 기계적 성질 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEG/RDX계 추진제의 기계적 특성 증진을 위한 결합제는 RDX와 유사한 용해도 인자를 갖는 것이 고체입자 주위에 흡착하는데 효과적이므로 용해도 인자를 증가시킬 수 있는 AN/HEA의 공중합체가 AN/HEA/MA의 삼원 공중합체보다 유리하며 조성비는 80:20이 우수하였다.
2. 결합제의 분자량은 고분자량일 때 예비 혼합액에 대한 용해도가 적고 저분자량일 때는 예비 혼합액에 모두 용해되어 고체 표면에 흡착이 부족하므로 수평균 분자량이 50000일 때가 가장 적당하였다.
3. 결합제의 함량이 증가하면 인장 장도가 증가하고 신율이 감소함을 알 수 있으나 0.6% 이상 사용할 때에는 큰 효과가 없음을 알 수 있으며 추진제의 점도가 증가하게 되어 공정상에는 역효과를 나타내었다.
4. 결합제를 적용하여 추진제를 제조하기 위한 혼합 온도 변화는 결합제가 예비 혼합액에 균일 분산되어 있다가 고체 입자 표면으로 이동되도록 하고 온도를 낮추는 것이 결합제가 고체 입자 주위에 흡착되는데 효과적임을 추진제의 기계적 성질을 통하여 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. J. Monte and G. Sugeran, "The Potential of Titanate Coupling Agents in Solid Rocket Fuel Systems", Joint Symposium on Compatibility of Plastic/Materials with Explosives, Propellants and Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients, Sponsered by the American Defense Preparedness Association, Vol. I, p. 1, Phoenix, Arizona, 1982.

2. A. E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Pub. No. 469 (1987).
3. E. M. Pierce, U. S. Patent 4, 216, 039 (1980).
4. M. P. Hong, B. J. Lee, and Y. T. Jeong, *Polymer (Korea)*, **17**(4), 399 (1993).
5. C. S. Kim, P. N. Noble, C. H. Youn, D. Tarrant, and A. Gao, *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, **17**, 51 (1992).
6. C. S. Kim, P. N. Noble, C. H. Youn, and A. Gao, *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, **17**, 38 (1992).
7. J. Brandrup et al., "Polymer Handbook", 2nd ed., IV-337, Wiley-Interscience Publication, 1975.