

# NEPE 추진제의 노화 특성에 관한 연구

## A Study on the Aging Characteristics of NEPE Propellants

류백능, 박명규, 박영철(국방과학연구소)  
B.N. Ryoo, M.K. Park, Y.C. Park(ADD)

Keywords : NEPE Propellant(추진제), Stabilizer(안정제), Gas Fissuring(내부 균열 발생), Crosslink Density(가교 밀도), Berthelot Equation, Mechanical Property(기계적 물성)

ABSTRACT : The aging characteristics of NEPE propellant is studied by HPLC analysis, cube crack test, swelling, and mechanical property test. The depletion of mixed stabilizer NMA/2-NDPA is analysed by Berthelot's law. The stabilizer NMA was completely consumed after 16 weeks at 70°C and after 6 weeks at 80°C and the cracks developed in the sample. The aging trend of the propellant was shown hardening phenomena in the range of 20~60°C due to evaporation of energetic plasticizers.

### 1. 서론

NEPE(nitrate ester polyether) 추진제는 혼합형 추진제와 복기 추진제의 양면성을 지니고 있으며, 성능을 증대시키기 위해 에너지성 가소제(energetic plasticizer)로서 니트로(nitro) 가소제, 니트로에스테르(nitroester) 또는 니트라토에스테르(nitratoester) 가소제를 사용하며, 이 추진제의 노화에 있어서 안정제의 역할과 그 노화 안정성에 미치는 영향이 매우 중요하다.

NEPE 추진제는 내부에서 발생하는 기체에 의하여 균열이 생기는데, 이를 내부 균열 발생(gas fissuring 또는 gas cracking)이라 한다.<sup>1-5)</sup> 이 내부 균열 발생은 추진제 중의 니트로에스테르 가소제 또는 니트라토에스테르 가소제와 azido 화합물, 또는 이들 혼합물에서 발생하는 기체 분해 생성물에 의하여 일어난다. 내부 균열 발생은 보통 에너지성 화합물을 함유하지 않은 추진제에서는 일어나지 않는다. 만약 일어난다면, 그것은 주로 추진제 중의 수분이 이소시아네이트와 반응하여 다량으로 발생하는 CO<sub>2</sub> 때문이거나, 추진제 성분간의 화학적인 비상용성(incompatibility) 때문이다.<sup>1)</sup>

본 보고에서는 추진제의 유연성(simoky)을 무연화(smokeless or reduced smoke)하고, 그 성능을 개선하기 위하여 수년간 연구 개발해 온 혼합형 NEPE 추진제의 노화 특성 연구 중 일부를 기술하였다. 이 추진제는 혼합형 추진제의 성질과 nitrocellulose(NC)/nitroglycerine(NG)계 복기 추진제의 성질을 동시에 가지고 있기 때문에 이들 추진제의 노화 시험 기법을 적용하여, 추진제 중의 안정제 함량 감소와 추진제의 분해 기체로 그 내부에서 균열이 생기는데 걸리는 시간에 의하여 추진제의 수명을 예측 비교하였다. 노화 온도와 시간에 따른 기계적 성질의 변화를 비교하였으

며, 이들의 물성 변화에 영향을 미치는 추진제 바인더 구조 변화를 알아보기 위하여 팽윤 시험에 의하여 팽윤비와 상대 가교 밀도를 구하여 그 상관 관계를 설명하였다.<sup>2)</sup>

### 2. 이론적 고찰

#### 2.1 안정제 함량 변화 분석

단기, 복기 추진제에서 안정제 함량이 감소되는 반응 속도는 온도의 함수이며, 주로 Arrhenius 식과 Berthelot 식, Bohn 식을 사용하여 해석하고 있다.<sup>4-8)</sup>

본 연구에서는 주로 가장 많이 사용하고 있는 다음의 Berthelot 식을 적용하였다.<sup>4-6)</sup>

$$\log k = a T + b \quad (1)$$

여기서  $k$ 는 온도  $T$ 에서의 반응 속도 상수,  $T$ 는 절대 온도,  $a$ ,  $b$ 는 상수이다. 고체 추진제에서는 반응 차수와 반응 메커니즘이 알려져 있지 않기 때문에 계산이 쉽지 않으므로 다음 관계를 이용하여 주로 계산한다.

$$k=c/t \quad (2)$$

여기서  $c$ 는 안정제의 농도, 즉 감소되고 남은 양이며,  $t$ 는 농도  $c$ 를 얻는데 걸린 시간이다. 식 (2)를 식 (1)에 대입하여 정리하면, 임의의 온도에서 안정제가 임의의 농도(예: 20, 50%) 만큼 감소되는데 걸리는 시간과는 직선 관계에 있음을 알 수 있다.

$$\log (c/t) = a T + b \quad (3)$$

온도  $T_1$ 에서  $T_2$ 로 10°C 증가할 때의 같은 안정제의 양  $c$ 가 감소하는데 걸리는 시간의 비율( $=t_1/t_2$ ) 또는 온

도 10°C 증가에 따른 반응 속도의 증가 비율을  $\beta_{10}$ 이라 하면, 다음과 같은 관계식이 얻어진다.<sup>4-6)</sup>

$$t_1 = t_2 [\beta_{10}^{(T_2 - T_1)/10}] / 365 \quad (4)$$

여기에서  $\beta_{10}$ 은 온도차가 10°C인 각 노화 온도에서 동일한 양의 안정제로 감소되는데 걸리는 시간 비율의 평균(예: c=10, 20, 30, 40, 50% 감소)이다.

### 2.2 내부 균열 발생

추진제에서 충전제 입자를 둘러싸고 있는 결합력보다 내부 기체 압력이 커지면 균열이 생기기 시작하며, 추진제가 딱딱할수록 또는 가교 밀도가 증가할수록 균열이 생기는데 걸리는 시간이 증가한다고 보고<sup>1)</sup>된 바 있다.

또한 추진제가 노화됨에 따라 많은 기체가 생성되어 압력이 커지고, 이에 따라 바인더 매트릭스에 녹는 기체의 양은 증가한다.<sup>1)</sup> 발생된 기체는 추진제 표면으로 확산되어 빠져나가는 것보다 더 빠르면 내부 압력은 증가된다. 내부 압력이 그 매트릭스의 결합력(cohesive strength)보다 커졌을 때 기포가 형성되어 균열이 생길 것이다. 추진제 매트릭스의 결합력은 그 탄성 계수에 비례하며, 균열이 생기는데 걸리는 시간(겉보기 안정성)은 가교 밀도의 증가에 따라 현저하게 증가된다.

추진제의 내부에 균열이 발생할 때의 임계 압력( $P_c$ )은 다음과 같은 관계가 있다.

$$P_c = \frac{2\sigma_m}{1 + 2\varepsilon_b} \quad (5)$$

여기서  $\sigma_m$ 는 long-term 인장 응력이고,  $\varepsilon_b$ 는 파단 신장률이다.

### 2.3 가교 밀도와 팽윤비

고분자 물질의 팽윤비와 가교 밀도는 Flory-Rehner 식에 의하여 나타낸다.<sup>9)</sup>

$$V_r^{5/3} \approx (V_o/\nu_e)(1/2 - \chi_1)/\nu_1 \quad (6)$$

여기서  $V_r$ 은 부피 팽윤비,  $V_o$ 는 팽윤전의 시료의 부피,  $\nu_e$ 는 망목의 유효 사슬 수,  $\chi_1$ 은 폴리머-용매 상호 작용 파라미터,  $\nu_1$ 은 용매의 몰랄 부피이고,  $\nu_e/V_o$ 는 가교 밀도이다. 식 (6)에서  $(1/2 - \chi_1)/\nu_1$ 은 상수이고, 폴리머의 가교 정도에 따라 달라지는 양이므로 가교 밀도는 팽윤비의 상대적인 값으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Relative crosslink density}(RXLD) = (V_r)^{-5/3} \quad (7)$$

그리고 각 노화 온도에서 추진제 시편의 내부 균열 발생 시간의 관계를 나타내는 그래프를 이용하면 추진제의 유효 수명을 예측할 수 있으며, 이 때 여러 가지 화학 반응에 대한 온도의 속도 의존성은 Arrhenius 형태의 관계식에 따른다.<sup>1,2)</sup>

$$\log t_1 = C(1/T_1 - 2/T_2) + \log t_2 \quad (8)$$

여기서  $t_1$ ,  $t_2$ 는 각각 절대 온도  $T_1$ ,  $T_2$ 에서 추진제가 기체 발생으로 인하여 시편 내부에 균열이 생기는데 걸리는 시간이다.

## 3. 실험

### 3.1 시료 제조

본 연구에 사용된 추진제 시료는 5갈론 용량의 수직 혼합기(Baker Perkins사 제품)를 사용하여 제조하였으며, 고체 함량이 72.5%인 저연 추진제이다. 바인더는 polyethyleneglycol(PEG, Mw=4,500)/biuret triisocyanate(N-100)의 폴리머, 에너지성 가소제인 butanetriol(BTTN)과 diethylene glycol dinitrate(DEGDN), 기타 첨가제로 구성되어 있다. 사용한 안정제는 p-nitro-N-methylaniline(NMA, Eastman Kodak Co.)과 2-nitrodiphenylamine(2-NDPA, American Cyanamid Co.)의 혼합 시스템이다. 고체 산화제는 trimethylenetrinitramine(RDX)와 ammonium perchlorate(AP)이다.

### 3.2 노화 조건

추진제는 노화 온도 20, 40, 50, 60, 70, 80°C에서 각각 34주 동안 보관하여 주기적으로 꺼내어 시험하였다.

### 3.3 HPLC에 의한 안정제 함량 분석

#### 3.3.1 시약 및 분석 장치

유기 용매로 무수 methanol(J.T. Baker, spectrograde), acetonitrile(J.T. Baker, spectrograde), dichloromethane(Aldrich, A.C.S. grade)과 dimethylformamide(Aldrich, A.C.S. grade)을 사용하였고, deionized water는 Millipore사의 Milli-RO plus와 Milli-Q plus를 사용하여 제조하였다. 표준 물질인 NMA와 2-NDPA는 정제하지 않고 사용하였다.

실험에 사용된 high performance liquid chromatography(HPLC) system은 Waters사 제품으로 Waters 712 WISP sample processor, Waters 600E multisolvent delivery system, Waters 490 programable multiwavelength detector 및 Waters 845 chromatography data & control station으로 구성되어 있다. column은

Waters사의 C-18 column으로 NOVAPAK 3.9×150mm와 BONDAPAK radial 8×100mm를 사용하였고, column heater(Waters RCM-100)로 30°C 항온을 유지하였다.

### 3.3.2 안정제 추출

추진제 시료의 안정제 성분은 dichloromethane을 용매로 Soxhlet 장치를 이용하여 추출하였다. 추진제 시료 약 3g을 약 1mm 두께의 chip으로 잘라 무게를 잰 후 extraction thimble에 넣어 약 150mL의 dichloromethane로 20시간 동안 환류시키면서 추출하였다.

추출이 끝나면 질소 가스를 이용하여 용매를 모두 제거하고 methanol에 녹여 100mL volumetric flask로 옮긴 후 눈금까지 methanol로 채웠다.

### 3.3.3 표준 물질 검정선

NMA는 약 0.1g, 2-NDPA는 약 0.05g 정도 무게를 정확히 달아 100mL volumetric flask에 넣고 methanol로 녹여 눈금까지 채웠다. 이 원용액을 사용하여 1/2, 1/4, 1/10로 희석시켜 만든 표준 용액을 시료 분석과 동일한 조건에서 분석하여 표준 물질 검정선을 만들었다.

### 3.3.4 시료 분석

HPLC 이동상으로 degassing한 acetonitrile/methanol/water를 사용하였으며, UV 검출기 파장은 254, 270, 322, 340nm이었다. 분석 결과 얻어지는 chromatogram에서 peak 면적의 평균값을 구하여 표준 물질 검정선으로부터 안정제 함량을 계산하였다.

$$\text{안정제 함량(wt\%)} = \frac{\text{측정한 안정제량(g)}}{\text{추진제 시료량(g)}} \times 100 \quad (9)$$

### 3.4 팽윤 시험과 가교 밀도 측정

추진제 시료를 1.0×3.0×30.0mm 정도로 잘라 정확히 잰 후 200mL 시료병에 넣고 100mL의 dimethyl-formamide을 넣어 팽윤시킨다. 5일 경과 후 그 치수를 측정하여 부피 팽윤비( $V_r$ )를 계산한다.

$$V_r = \left[ \frac{L}{L_0} \right]^3 \quad (10)$$

여기서  $L_0$ 는 시편의 처음 길이,  $L$ 은 팽윤된 시편의 길이이다.

### 3.5 시편 내부 균열 측정

추진제에서 분해되는 기체에 의하여 시편 내부에 생기는 균열 여부는 2인치 정육면체를 알루미늄 호일로 잘 싸서 오븐에 넣은 후 주기적으로 육안 검사 또는 Fluoroscope 또는 절단하여 확인하였다.

### 3.6 기계적 물성 측정

추진제의 인장 성질은 크로스헤드 속도 50mm/min에서 표점 거리가 68.58mm이고 두께가 12.5mm인 dogbone 형태의 Joint Army-Navy-NASA-Airforce (JANNAF) 인장 시편을 사용하여 용량이 500kg인 인장 시험기(Instron 1122)로 측정하였다. 경도는 Shore A-2 경도기를 사용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 안정제 함량 감소에 의한 분석

추진제 시료를 20, 40, 50, 60, 70, 80°C의 오븐에 보관하였다가 주기적으로 꺼내어 HPLC로 분석<sup>4-7,10-13)</sup>한 NMA와 2-NDPA의 결과는 Fig. 1, 2와 같다.

노화 초기에는 NMA의 감소가 심하였고, 2-NDPA는 초기보다는 후반에 많이 소모되는 경향을 나타내었고,

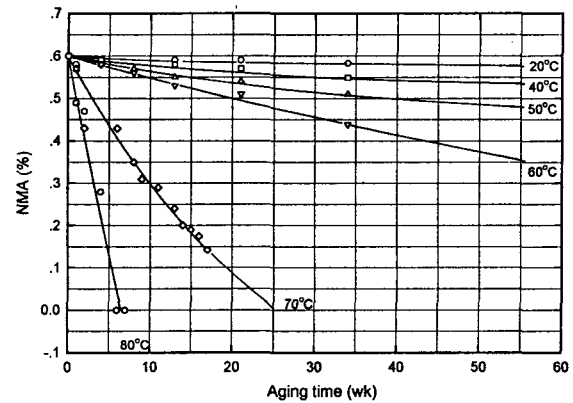


Fig. 1. Effect of aging temperature on NMA stabilizer for NEPE propellant. Batch No. 5R-94789.

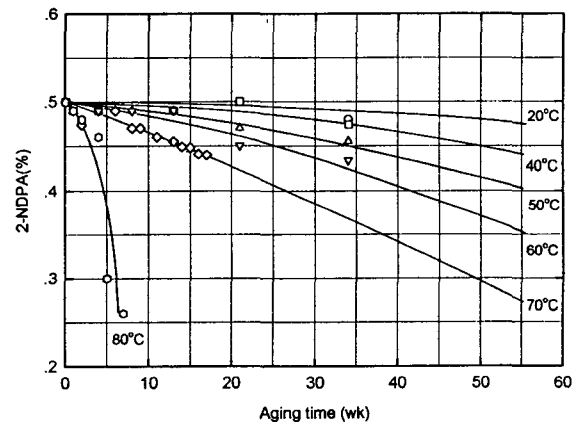


Fig. 2. Effect of aging temperature on 2-NDPA stabilizer for NEPE propellant. Batch No. 5R-94789.

70°C에서는 16주 후에 NMA가 거의 소모되었으나, 이때 2-NDPA는 12% 정도 소모되었다. 80°C에서는 6주 만에 NMA가 완전히 소모되었고, 2-NDPA는 50% 정도 소모되었다.

Fig. 1, 2의 결과를 식 (3)을 이용하여 Fig. 3과 같은 Arrhenius 형태의 그래프로 나타내면 안정제 함량의 감소에 따른 추진제의 유효 수명을 예측할 수 있다.<sup>3-6)</sup>

#### 4.2 내부 균열 발생에 의한 안정성

추진제 시료를 20, 40, 50, 60, 70, 80°C의 온도에 보관하였다가 주기적으로 꺼내어 육안 검사, Fluoroscope, 절단 시험 등을 이용하여 시편 내부에 발생한 균열의 유무를 확인하였다. 80°C에서 균열이 발생한 시료의 형태는 Fig. 4와 같으며, 5, 6주에 균열이 발생하였고, 균열이 발생하는 시간은 안정제 NMA가 거의 다 소모되는 시점과 일치하였다. 70°C에서는 NMA 초기량이 0.6%에서

0.14%로 감소하였을 때 시료 내부에 균열이 발생하였다. 60°C 이하에서는 2년이 경과하였으나 균열이 발생하지 않았으며, 계속 진행 중에 있음을 알 수 있다. 이와 같이 온도에 따라 추진제 시편 내부에 균열이 발생하는 시간을 측정하여 얻은 결과를 Fig. 5에 도시하였으며, 미국 POLARIS 계획<sup>1,2)</sup>에 따라 제조된 PEG/FEFO 시스템의 추진제 시험 결과와 비교하여 나타내었으며, 실선은 70, 80°C의 결과를 외삽하여 그린 것이다. 본 연구에 사용된 PEG/BTTN/DEGDN 시스템 추진제의 노화 안정성이 보다 우수한 것으로 판단된다.

시편 내부에 균열이 발생하는 시간은 시편의 크기에 따라 1주일 정도의 차이가 생겼으며, 알루미늄 호일로 싸면 발생한 기체가 외부로 빠져 나가는 것을 약 3배 정도 억제시킬 수 있는 효과가 있다. 또한 충전제와 바인더간의 계면 접착력이 좋은 경우와 추진제가 딱딱할

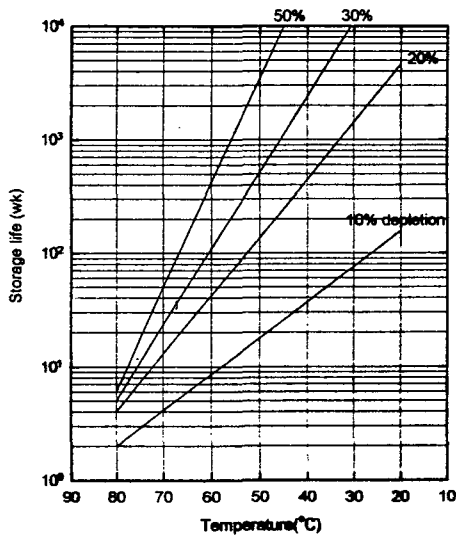


Fig. 3. Storage life prediction of NEPE propellant by depletion of stabilizer.

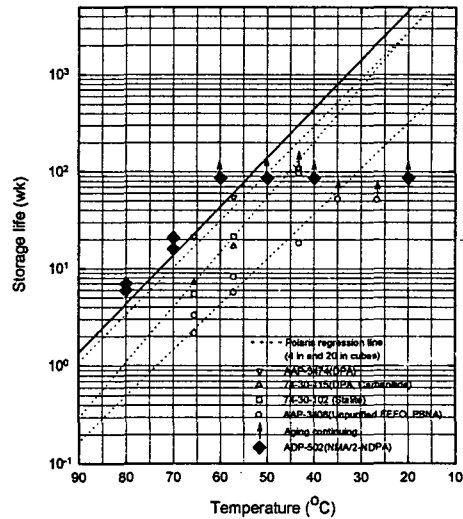


Fig. 5. Storage life prediction of NEPE propellant by determination of time-to-fissure.

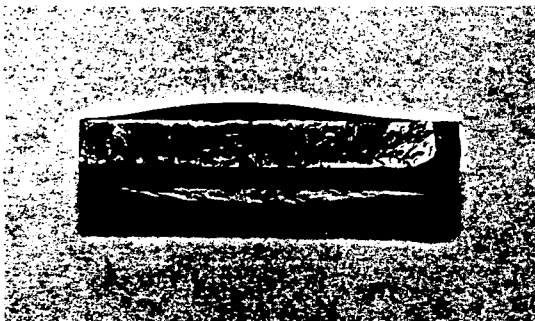


Fig. 4. Propellant sample before and after gas fissuring at 80°C.

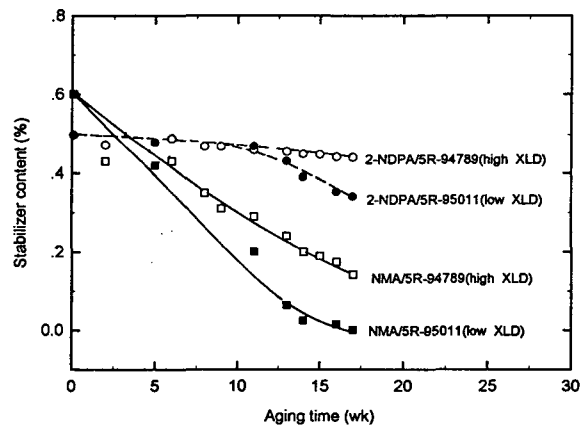


Fig. 6. Effect of relative crosslink density on depletion of both stabilizers for NEPE propellant aged at 70°C.

수축, 즉 가교 밀도가 높을수록 폴리머의 사슬을 파괴하는데 필요한 에너지가 증가하므로 균열 발생 시간이 길어지며, Fig. 6은 초기 물성이 다른 추진제를 70°C에서 보관하면서 측정한 결과이다. 이때 추진제의 내부에 균열이 발생될 때의 임계 압력( $P_c$ )은 식 (5)를 이용하여 계산하면 약  $5.0\text{kg/cm}^2$ 이다.

70°C에서의 균열 발생 시간은 17주였으며, 이 때의 안정제의 함량은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 NMA는 0.44%, 2-NDPA는 0.14%였고, RXLD는 0.106였다. 그리고 80°C에서는 균열 발생 시간이 6주였으며, 이 때의 NMA의 함량은 0%, 2-NDPA는 0.3%, RXLD는 0.86이었다.

#### 4.3 가교 밀도에 따른 안정제 함량 변화

34주 동안 각 온도에서 노화된 시료의 안정제 함량과 상대적인 가교 밀도와의 관계를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 이 가교 밀도는 Flory-Rehner 식<sup>9)</sup>을 이용하여 상대적인 값을 구한 것이며, 열에 의하여 폴리머 사슬들이 절단되어 추진제가 연화될수록 RXLD는 감소되었고, 이 때의 안정제의 함량도 감소되는 경향을 나타내었다.

#### 4.4 기계적 물성 변화

추진제의 기계적 물성은 20, 40, 50, 60, 70, 80°C에서 34주 동안 보관하면서 최대 응력, 최대 신장률, 탄성률, 경도를 주기적으로 측정하였으며, Fig. 9, 10에 최대 신장률과 탄성률의 변화를 나타내었다. 20~60°C에서 노화 경향은 경화되었으나, 70, 80°C에서는 노화될수록 폴리머 사슬의 열분해 반응이 일어나므로 연화되었다. 60°C 이하에서 노화 온도와 시간이 증가할수록 추진제는 경화되었으나 RXLD는 오히려 약간 감소하는 경향이 있

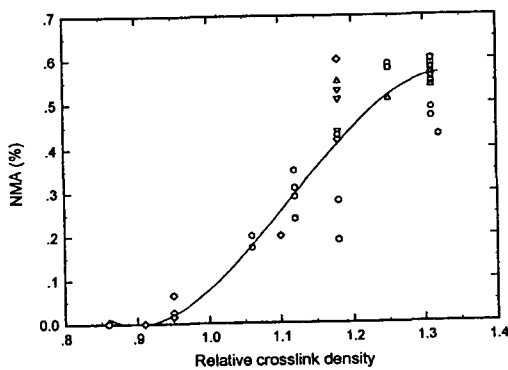


Fig. 7. Effect of relative crosslink density on depletion of NMA stabilizer for NEPE propellant.

음을 알 수 있었다. 이는 노화에 의하여 가교도는 감소되지만, 추진제 중의 가소제가 증발하여 일어나는 현상으로 보이며, 그 예로 공기와 접촉되는 면은 내부보다 경도나 탄성률이 높은 결과로부터도 알 수 있는 것이다.

70°C에서는 이 NEPE 추진제 중의 안정제 NMA가 0으로 되고 시료 내부에 균열이 발생하는 16주에서는 최대 응력과 탄성률은 초기보다 각각 33, 56% 감소하였고, 최대 신장률은 80% 증가하였다. 80°C에서는 6, 7주 후에 NMA 안정제는 0으로 되고, 균열이 발생하였는데 이 때의 최대 응력, 탄성률, 경도는 초기의 약 50 정도 감소하였고, 최대 신장률은 2배 이상 증가되었다.

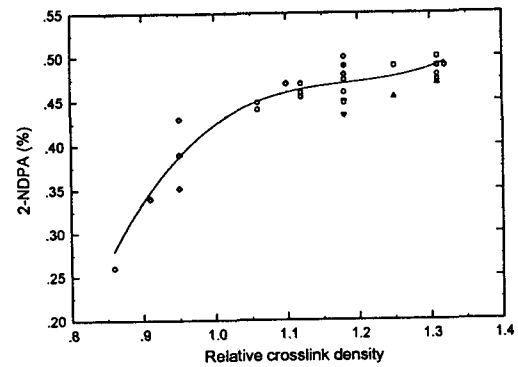


Fig. 8. Effect of relative crosslink density on depletion of 2-NDPA stabilizer for NEPE propellant.

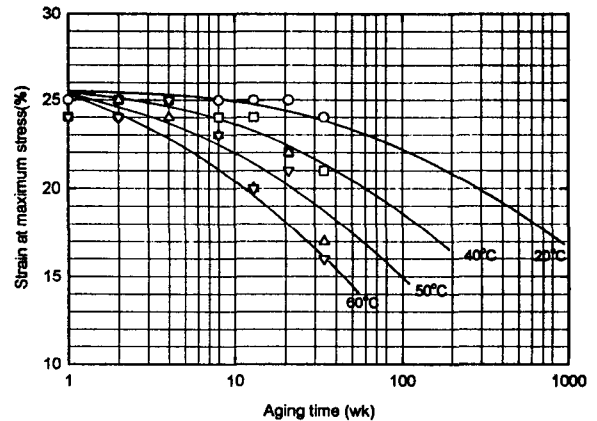


Fig. 9. Effect of temperature on strain at maximum stress for NEPE propellant.

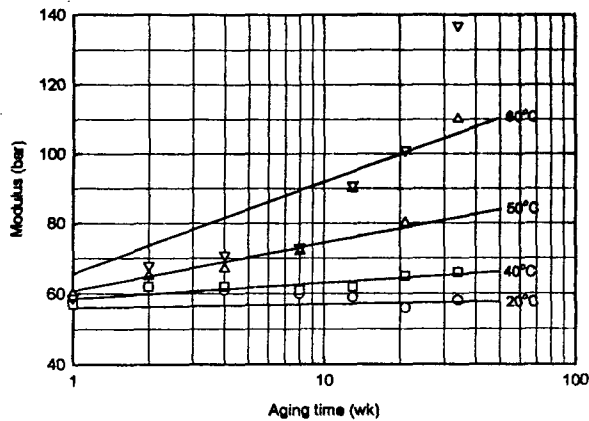


Fig. 10. Effect of temperature on modulus for NEPE propellant.

### 5. 결론

NEPE 추진제의 노화 특성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) HPLC 분석법은 단기, 복기 추진제와 마찬가지로 안정제 함량의 분석에 잘 적용되었으며, 노화 초기에는 NMA가 2-NDPA보다 안정제로서 빨리 작용함을 알 수 있었다.
- (2) 시편 내부의 생기는 균열은 80°C에서 6주만에 발생하는데, 이 때 안정제 NMA는 거의 다 소모되고, 2-NDPA는 50%정도 감소되었다. 70°C에서는 16주 후에 균열이 발생하였고, NMA는 거의 다 소모되었으나, 2-NDPA는 초기량의 약 12%정도 감소되었다.
- (3) 가교 밀도는 추진제가 노화되어 안정제의 함량이 감소될수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 폴리머 망목 사슬 절단에 의한 현상으로 판단된다.
- (4) 20~60°C에서 RXLD가 감소함에도 경화되는 현상은 추진제 중의 가소제의 증발에 의한 영향이 클 수 있다. 70, 80°C에서는 연화되는 경향을 나타내었으며, 80°C, 6주에서 시료 내부에 균열이 발생하였는데, 최대 응력, 탄성률, 경도는 초기의 약 50 정도 감소하였고, 최대 신장률은 2배 이상 증가되었다.

### 참고 문헌

1. A.E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Pub. 469, Chap. 7, Sept., USA(1987).
2. R.L. Lou, K.Klager, R.S. Bruenner, and J.P. Coughlin, "Performance of FEFO Containing Composite Propellants", in "Technology of Energetic Materials: Manufacturing and processing Valuation of Product Properties", 18th International Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, 1-3 Jul., 7-1~7-14 (1987).
3. G.I. Evans and J.F. Bingham, "Propellant Gas Cracking in Solid Propellant Rocket Motor", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42-1~42-12 (1987).
4. M.H. Sammour, "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part V: Prediction of Propellant Safe Life", *ibid*, 19, 82~86(1994).
5. F. Volk, M.A.Bohn, and G. Wunsch, "Determination of Chemical and Mechanical Properties of Double Base Propellants during Aging", *ibid*, 12, 81~87 (1987).
6. N.S. Garman, J.P. Picard, S. Polakski, and J.M. Murphy, "Prediction of Safe Life of Propellants", Technical Report TR-4504, Propellant Division, Feltman Research Laboratory, Picatinny Arsenal, Dover, N.J., USA(1973).
7. M.A. Bohn, "Prediction of Life Times of Propellant-Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 19, 266~269(1994).
8. M.A. Bohn, "Modellierung des Stabilisatorverbrauchs in Treibmitteln", 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 28~July 1(1994).
9. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Chap. XIII, Cornell University Press, London, 1971.
10. J.M. Bellerby and M.H. Sammour, "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part I: HPLC Determination of Stabilizers and their Derivatives in a Propellant Containing the Stabilizer Mixture para-Nitro-N-Methylaniline and 2-Nitrodiphenylamine Aged at 80°C and 90°C", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 16, 235~239 (1991).
11. A.J. Bellamy and M.H. Sammour, "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part III: Evidence for Stabilizer Interaction during Extraction of Propellant for HPLC Quantitative Analysis", *ibid*, 18, 46~50(1993).
12. E.S. Easr, T. Abdel Rahman, and S.Abdel Halim, "Kinetics of Decomposition of Double Base Propellants at High Temperatures and Its Use in the Prediction of Its Useful Life Time", in "Analysis of Propellants and Explosives Chemical and Physical Methods", 17th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, June 25~27(1986).
13. N.J. Curtis and P.E. Rogasch, "Determination of Derivatives of Diphenylamine in Australian Gun Propellants by High Performance Liquid Chromatography", *ibid*, 12, 158~163(1987).