

HTPB 라이너와 PCP 추진제와의 접착에 관한 연구

홍명표* · 서태석* · 임유진*

A study on the adhesion of HTPB liner and PCP propellant

Myung-Pyo Hong · Tae-Seok Seo · Yoo-Jin Yim

ABSTRACT

The study of compatible liner with ADP-505 propellant based PCP was performed. HTPB/DDI was chosen as a binder of liner in order to prohibit migration of nitroester plasticizer from propellant. The possible formulations for liner were screened by peel test of EPDM insulation/liner, propellant/liner and insulation/liner/propellant. Also, the adhesion tests including tension and shear were conducted.

The adhesion of liner and propellant turned out to be very good. The peel value was shown 1.5~1.8 daN/cm, tensile force was 5.5~6.0bar and shear force was 4.2~5.0bar. In the samples of insulation/liner/propellant, they also have shown good adhesion properties. The peel, tensile and shear strength were 1.8 daN/cm, 5.0~6.0bar and 4.5~5.0bar, respectively.

초 록

PCP추진제인 ADP-505추진제와 적합한 라이너의 연구를 수행하였다. 추진제로부터의 고에너지 가소제의 이동을 막기 위하여 라이너의 바인더는 HTPB/DDI계로 선정하였고, EPDM 인슐레이션/라이너, 추진제/라이너, EPDM 인슐레이션/라이너/추진제의 박리 시험을 통하여 라이너 조성을 연구하였고, 예비 선정된 라이너로 접착력인 인장, 전단, 박리(peel) 시험을 수행하였다.

시험 결과 추진제와 라이너간의 접착력은 박리값이 1.5~1.8daN/cm, 인장력이 5.5~6.0 bar, 전단력이 4.2~5.0 bar로 우수한 편이다. 마찬가지로 인슐레이션/라이너/추진제간의 접착력도 박리력이 1.8daN/cm, 인장력이 5.0~6.0bar, 전단력이 4.5~5.0bar로 우수한 편이다.

1. 서 론

추진제가 케이스와 접착되어 있는 추진기관내에서 라이너와 인슐레이션의 역할은 다음과 같

다. 라이너의 경우는 외부 진동으로부터 추진제 그레인을 보호할 뿐 아니라, 추진제와의 계면접착을 형성하여 추진제의 이면 연소를 막으므로 설계된 모터의 원하는 압력을 유지시킬 수가 있

* 국방과학연구소(Agency for Defence Development)

으며, 또한 추진제의 마지막 연소(슬리버 연소)에 의한 열로부터 케이스를 보호할 수 있다. 인슐레이션의 경우는 추진제 연소시 화염으로부터 노출시간이 많은 앞돔 부위, 뒷돔 부위, 또는 슬롯그레인의 배면에 위치하여 열로부터 케이스를 보호한다. 연소 노출시간이 길고, 연소가스의 속도가 커 열 전달이 매우 큰 뒷돔 부위 또는 슬롯그레인의 배면에서는 필수적이다. 라이너, 인슐레이션의 개발에 중요시하여야 하는 특성들은 인장강도, 신율 등의 기계적 성질, 열전도도, 밀도 등과 같은 물리적 성질, 고온 고속의 연소가스에 의한 내열 삭마 특성, 추진제와 라이너, 라이너와 인슐레이션, 인슐레이션 혹은 라이너와 케이스간의 접착력 등이다.

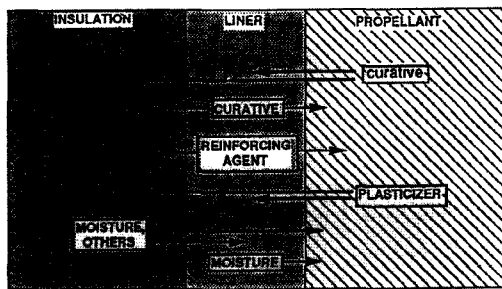


Fig. 1 Schematic diagram of transport phenomena for materials at the bond region.

라이너, 인슐레이션의 기계적 특성의 변화는 반응 작용기의 당량비 변화, 가소제 함량 변화, 충전제의 종류 및 함량 변화 등으로 조정이 가능하며, 내열 삭마 특성이나 물리적 특성의 변화는 주로 충전제의 종류와 함량에 달려 있다. 이러한 특성들은 다소 용이하게 체계 요구조건에 부합시킬 수 있으나, 추진제/라이너/인슐레이션 간의 접착력 증진 연구에 있어서는 상당한 시간과 노력이 뒤따라야만 한다. 라이너의 개발은 주로 추진제와의 접착, 인슐레이션과의 접착에 초점을 맞추어야 한다. 이들은 모두 계면에서의 물질 이동 현상에서 기인되며, 물질의 이동 현상은 Fig. 1과 같다.¹⁾

인슐레이션과 라이너 계면에서는 인슐레이션 내의 수분의 영향으로 인슐레이션 표면 위의 라이너 미경화 문제, 경화가 진행되고 있는 라이너로부터 인슐레이션으로의 경화제 이동, 경화 중 또는 노화 동안에 라이너 혹은 인슐레이션의 가소제 이동현상 등이며, 라이너와 추진제 계면에서는 경화가 진행되는 동안 미경화 추진제로부터 경화된 라이너 표면으로 가소제, 경화제의 이동 현상이 나타난다.

각 계면에서의 이러한 물질의 이동을 잘 이해하고, 추진제, 라이너, 인슐레이션 물질간의 접착 기구들을 잘 이해하고 있으면 접착의 문제는 해결된다고 보나, 변수가 많다보니 접착의 문제는 그렇게 쉬운 문제는 아니다. 접착의 이론은 몇 가지 발표되어 있다.^{2,3)} Mechanical 모델, electrical 모델, diffusion 모델, wetting 모델, chemical 모델 등이다. 이러한 이론을 보면 라이너와 추진제와의 접착은 라이너 표면 위에 추진제의 바인더 성분들이 친화력이 좋아 접촉이 잘 되고, 바인더의 일부 성분이 미량 라이너로 이동되어 추진제와 라이너와 화학적인 결합을 하든지, 라이너의 일부 성분이 추진제로 이동을 하여 추진제와 화학적인 결합을 하는 것이 이상적이다. 이런 점을 만족시키기 위해서 라이너의 바인더 선정은 주로 추진제와 동일한 바인더를 택하는 것이다. 즉 HTPB(Hydroxy Terminated Polybutadiene)추진제의 경우 HTPB 라이너를 사용하여왔다. 그러나 고에너지 가소제의 함량이 과다한 추진제에서는 라이너와 추진제에 동일 바인더를 사용하는 경우 추진제내의 가소제가 라이너로의 이동이 너무 심하여 좋지 않음으로 인하여 동일 바인더의 사용을 기피하며, 이의 해결책으로 비극성인 HTPB 라이너를 연구한 사례들이 보고되어 있다.⁴⁾ 이 경우 극성인 미경화 추진제가 비극성인 라이너 표면에 접촉의 문제가 따르며 우수한 접착을 유도하기 위해서는 라이너와 추진제와의 계면에서 화학적 결합이 이루어져야 한다. 접착 시험에는 라이너/추진제, 라이너/인슐레이션, 인슐레이션/라이너/추진제 접착체의 박리, 전단, 인장 있다. 전단 및 인장

치는 탄의 작동, 운용, 저장시 추진제 그레인의 구조설계를 하는데 긴요하게 적용된다. 그러나 박리값은 추진제 그레인의 구조 설계를 하는데 입력치로 사용하지는 않지만, 박리의 시험 모드는 추진제와 라이너의 미소 미접착에 의한 크랙진전모드와 유사하므로^{5,6)} 박리력이 크면 비록 작은 미접착이 존재하더라도 진전을 방해하므로 미접착 영역이 증가하지 않는다. 또한 박리력은 총체적인 접착력을 평가하는 좋은 기준이 되므로 라이너, 인슐레이션 조성 연구에 유용하다. 그러나 라이너의 두께, 라이너의 초기 탄성계수 등에 따라 박리력의 변화가 있으므로 품검에 활용되지는 않고 있다.⁷⁾

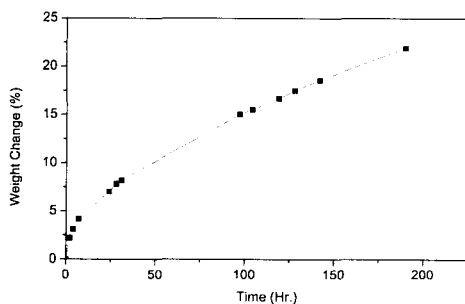


Fig. 2 Diffusion rate of BTTN/TMETN(4/1) into the PCP liner(LH13-0001) @rm.temp.

본 연구에서는 PCP(Polycaprolactone)바인더인 ADP-505추진제와 단섬유 케블라가 함유된 EPDM(Ethylene Propylene Dienemonomer) 인슐레이션(HWC-5)에 적합한 라이너 조성 연구를 수행하였다. PCP 바인더계인 ADP-505 추진제에 PCP계의 라이너를 적용시 Fig.2 에서와 같이 추진제내의 고에너지 가소제가 라이너로 이동되는 문제가 있다고 판단되어 라이너의 바인더는 HTPB를 선정하여 수행하였다. 연구 내용은 인슐레이션 상부의 피막처리(barrier coat)에 따른, 건조 기간에 따른 라이너와의 접착력, 인슐레이션의 함유된 수분 및 인슐레이션 표면의 라이너 두께에 따른 라이너의 경화도, 인슐레이션 또는 라이너 내부로의 이소시아네이트(Isocyanate)의 이동양, 라이너의 가소제 함량 변화, 아지리딘계

의 접착증진제적용, NCO/OH의 당량비 변화, 촉매종류의 변화, 충전제의 종류 등에 따른 추진제와의 접착력들을 포함하고 있다.

2. 원료 및 실험

2.1 원료

라이너의 원료는 프리폴리머로 HTPB, 가소제로는 DOA(Dioctyl Adipate), 충전제로 CB (Carbon Black, MT)와 Silica(ooSmoke), 노화방지제로는 AO2246 (2-2-Methylene Bis(4-Methyl-6-t-Butyl phenol), 경화제로 DDI (Dimeryl Diisocyanate), 경화촉매로는 FeAA(Ferric Acetylacetonate) 및 TPB (Triphenyl bismuth)/ DNSA(Dinitro Salicylic Acid)를 사용하였다. 사용된 인슐레이션은 단섬유 케블라가 SPhr 함유된 EPDM(Ethylene Propylene Dienemonomer)계의 고무이다. 본 인슐레이션의 조성은 HWC-5로 명하였다. 접착실험에 이용한 추진제는 PCP에 가소제로 BTTN(1,2,4-Butane triol trinitrate) 과 TMETN(Trimethylol ethane trinitrate), 산화제로 AP(Ammonium perchlorate)와 H NIW(Hexanitro hexaaza isowourztane)를 사용하였고, 금속연료인 알루미늄 분말도 과량 함유되어 있다. 또한 본 추진제의 조성명은 ADP-505로 명기하였다.

2.2 실험

제조된 라이너의 기계적 특성은 국방과학연구소 시험규격인 ADP-STD-2001에 준하여 시험하였으며, 라이너/추진제, 인슐레이션/라이너/추진제간의 접착력 시험은 박리, 전단, 인장 3종이 있으며 박리 시험은 ADP-STD-2005, 인장 시험은 ADP-STD-2004, 인장 시험은 ADP-STD-2003에 따라 수행하였다. 또한 인슐레이션 및 라이너로의 경화제의 이동속도는 시편의 크기를 가로 세로 25.4mm로 두께는 2.5mm로하여 한 면만 침투되도록 한 면은 알루미늄 호일로 접착시켰고 경화제에 담구었다가 시간에 따른 무게의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인슐레이션과 라이너와의 접착 관계

3.1.1 Barrier coat 시험

인슐레이션 상부에 아무것도 처리하지 않은 Bare 상태, 피막처리제로는 Chemlock-205, Chemlock-234, Chemlock-252, Desmodur RE(4,4,4-Triphenylmethane triisocyanate), polyvinyl butyral 계인 Pyrimpro를 처리한 6종이었다. 피막 처리를 한 후 60℃로 건조시키고 Table 1의 조성으로 라이너를 주조하여 60℃로 경화시켰다.

Table 1. The recipe of the liner(NCO/OH=1.1)

Raw Material	Wt Ratio
HTPB	36.0
DOA	10.0
AO 2246	0.2
HX-868	5.0
Silica(OO Smoke)	40.0
Carbon black	0.1
DDI	8.74
10% FeAA Soln	0.03

상기 시편을 제작한 후 박리 시험을 한 결과 Fig. 3과 같다.

피막처리란 인슐레이션 상부 또는 라이너 상부에 적용하여 계면에서의 물질의 이동을 막으며 접착력을 증진시키는 효과를 한다. 아무 것도 처리하지 않은 Bare 상태인 경우는 접착력이 가장 나빴으며, Chem-252, Des RE를 처리한 것은 우수함을 보였다. Chemlok 제조회사의 카탈로그에 의하면⁸ EPDM, Chloroprene와 같은 고무에서는 Chem250, 252, 253, 254 등이 추천되어있으며, NBR고무에 있어서는 Chem205, 252 등이 추천되어 있다.

본 실험에서 사용한 HWC-5 고무가 EPDM, 크로로프렌으로 되어 있으므로 Chem-252의 접착이 우수한 것으로 보인다. Des RE인 경우는 한 분자내의 반응 가능한 이소시아네이트기가 3개씩이나 있으므로 라이너의 HTPB중 OH그룹과

화학적 결합을 이루므로 접착력이 우수한 것으로 판단된다. 따라서 HWC-5 조성에 라이너의 접착에는 피막처리로 Chem-252이나 Des RE를 적용하는 것이 우수하다.

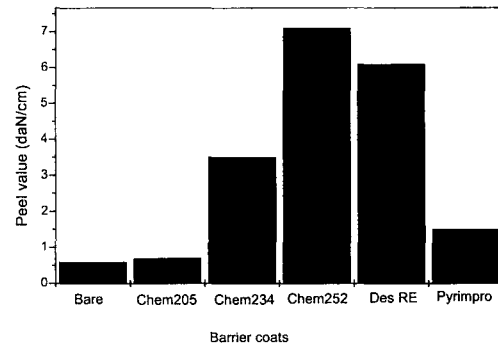


Fig. 3 The effect of barrier coats on the peel value

본 시험 중에 특이 사항은 인슐레이션 뒷면으로 흘러 얇게 들어 간 라이너는 경화가 되지 않은 매우 끈적끈적한 상태를 유지하고 있다. 인슐레이션 뒷면 모두는 피막처리제를 처리하지 않았다. 그러나 피막처리제를 처리하지 않고 만든 시편인 경우는 라이너의 경화가 양호한 편이었다. 두 경우의 차이는 두께 만이었다. 즉, 두꺼운 라이너는 경화가 되고, 아주 얇은 라이너에서는 경화가 잘 안되고 있다. 이것의 영향은 인슐레이션 내부 또는 표면의 수분과 미경화 라이너 중의 이소시아네이트가 반응하여 라이너내의 이소시아네이트의 부족으로 경화가 잘 안되며, 다른 원인으로는 인슐레이션 내부로 미경화 라이너중의 이소시아네이트가 이동되어 라이너 중의 이소시아네이트의 부족으로 라이너의 경화가 잘 안되고 있다. 그러나 두꺼운 라이너 시편의 경우는 위와 같은 현상이 발생하더라도 라이너 내부의 충분한 양의 이소시아네이트가 계면으로 공급되므로 계면에서 경화가 진행되는 것으로 생각된다. 이 현상을 규명하기 위하여 인슐레이션 내의 수분의 양을 측정하였고 인슐레이션의 건조 여부 및 인슐레이션 상부의 라이너 두께에 따른 라이너의 경화도를 검토하였다.

3.1.2 인슐레이션의 수분 함량

인슐레이션의 내부 수분 함량을 측정기 위하여 두께 2mm로 경화된 인슐레이션을 가로 세로 50mm 정사각형의 크기로 제단한 후 60°C와 110°C의 오븐에 넣어 시간 변화에 따라 무게의 증가를 조사하였다. 이 때 인슐레이션은 프레스 성형 후 여러 날 방치된 것으로 하였으며 실온 조건에서 무게의 변화가 거의 없었을 때를 기준으로 정하였다. 180시간(1주일) 건조시켰으며 그 후로는 다시 실온 상태로 놓아 수분의 증가 현상을 조사하였다. 그 결과는 Fig. 4와 같다. 60°C인 경우 하루 건조시 수분의 상당량이 인슐레이션으로부터 증발되고 그 후로는 아주 미소한 양만이 증발됨을 볼 수 있다. 증발된 수분의 양은 약 1.8%에 해당된다. 그러나 110°C에 건조시킨 경우는 마찬가지로 하루 후에 2.3%로 급속히 감소하고 그 후에도 계속적으로 감량 현상이 일어나고 있음을 볼 수 있다. 이것은 인슐레이션 내부의 수분이라기 보다는 인슐레이션의 성분인 zeosil이 수분 결정을 함유하기 때문에 110°C에서는 결정수가 끊어져 감량 현상이 일어나기 때문이다. 180시간 동안 건조시킨 후 실온 상태로 시편을 방치시킨 경우 수분의 증가 속도는 그렇게 빠르지는 않으며 원래 상태로 회복되는 데는 오랜 시간이 걸릴 것으로 보인다. 케블라가 함유된 인슐레이션은 케블라가 함유되지 않은 인슐레이션에 비하여 수분의 함량이 많다. 케블라 단섬유는 극성으로 수분과의 친화력이 좋으므로 표면 및 섬유사이에 수분이 존재하기 쉽다. 문헌에 보고된 바에 의하면 케블라 단섬유 자체에 7%까지 함유된다고 한다. 따라서 고무 혼합 전 케블라 단섬유는 250°F로 16시간 건조시켜 사용한다고 보고되어 있다.⁹⁾ 인슐레이션 상부에 라이닝 작업을 하기 전에는 인슐레이션 내부와 표면의 수분을 완전 건조시켜야 라이너의 온전한 반응이 진행된다. 수분이 제거되지 않으면 인슐레이션 내부와 표면의 수분과 라이너의 경화제가 반응하여 라이너가 약하게되며 추진제와의 접착력에도 악영향을 미치게된다.

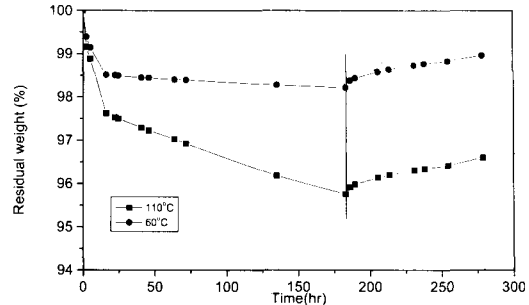


Fig. 4 The drying effect of EPDM on the weight change

3.1.3 라이너의 경화도 확인

3.1.1항에서 피막처리를 처리하지 않은 인슐레이션 상부에 라이너의 두께가 얇으면 라이너의 경화에 문제가 있음을 언급하였었다. 이 문제는 서너 종류의 원인이 있을 수 있다. 라이너 자체의 프리믹스의 수분함량, 경화되지 않은 미경화 라이너의 이소시아네이트가 인슐레이션 쪽으로 이동현상, 수분을 함유하고있는 인슐레이션의 수분이 미경화 라이너의 이소시아네이트와 반응하여 라이너의 경화반응을 방해하는 것을 생각할 수 있다.

프리믹스의 수분함량은 원료들을 처리하지 않고 실온조건에서 배합하게 되면 수분의 함량이 0.08%이나 2시간 상온 진공 상태로 건조시키면 약 0.06%로 저하되며 이를 60°C 오븐에서 하루 건조시키면 0.02%대로 감소된다. 이 정도 수분의 양은 아주 미소한 것으로 라이너의 경화 문제를 일으킬 정도는 아니다. 프리믹스의 수분의 문제를 하나 제거시키고 인슐레이션의 수분을 완전히 제거시키기 위하여 5일 동안 100°C 오븐에서 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 것과 건조안 시키고 상온에 오래 방치된 것을 가지고 경화도 시험을 행하였다. 피막처리로는 Des RE(이하 RE로 표기), Chem-252, Chem-252 처리 후 다시 RE를 적용한 Chem252/RE 3종류, 아무 것도 처리하지 않은 bare 상태의 4가지 시편을 준비하였다. 라이너의 NCO/OH의 당량비는 1.1로 하였다. 시편의 종류는 총 8종이고 가로, 세로

50mm인 정사각형이며 시편 위에 라이너를 0.3mm 정도의 두께로 도포하였다.

그 결과 건조된 시편에서는 라이너의 경화가 모두 잘 진행된 반면 건조되지 않은 방치 시편에서는 Chem252/RE의 경우를 제외하고 라이너 경화의 문제가 있었다. Chem252/RE의 경우는 이중으로 피막의 효과가 좋은 것으로 판단된다. 방치된 시편에서도 RE, Chem252의 경우도 인슐레이션 상부에 도포가 완전히 잘 되었다면 경화가 진행되었으리라 본다. 따라서 인슐레이션의 수분 문제가 라이너의 경화에 상당한 영향을 미치는 것을 볼 수 있었다. 이 문제의 해결은 우선 라이닝 전 인슐레이션을 잘 건조시켜야 되며, 피막처리제의 상태에 따라서도 라이너 경화에 영향을 미치므로 부족한 이소시아네이트를 보충하여 줄 필요가 있다. 그러기 위해서 라이너의 NCO/OH의 당량비를 1.3으로 증가시켜 상기 시험을 행하였다. 그 결과 방치된 시편의 인슐레이션 상의 라이너의 경화는 약간 진행되나, 아주 끈적거리는 상태이었으며 모든 라이너의 경화도는 NCO/OH의 당량비 1.1에 비하여 양호하였다. 본 실험 결과들을 볼 때 건조된 시편과 건조 안된 방치된 시편의 경화도 차이가 상당하며, 라이닝 전에 인슐레이션을 건조시키는 것이 필수적이다. 따라서 인슐레이션의 수분을 감안할 때 인슐레이션 상의 라이너의 NCO/OH의 당량비는 1.3으로 하는 것이 경화 실패의 확률을 감소시킬 수 있으리라 본다.

Table 1의 조성에 NCO/OH의 당량비를 1.3으로 하여 라이너를 RE가 코팅된 인슐레이션 위에 적용 후 박리시험을 한 결과 7~9 daN/cm으로 NCO/OH의 당량비 1.1로 한 라이너 때의 박리력(Fig. 3의 경우)과 비교하여 전혀 뒤지지 않고 있다.

3.1.4 인슐레이션 상부의 라이너 두께에 따른 라이너의 경화도 확인

3.1.3 항과 같은 시편을 이용하여 건조하지 않은 인슐레이션 상에 먼저 RE를 도포하고 라이너의 두께를 변화시켜 라이너의 두께를 2mm,

1mm, 0.5mm, 0.25mm로 하고 라이너의 NCO/OH 당량비를 1.1, 1.3으로 변화시켜 라이너의 경화도를 확인하였다. 실험결과 NCO/OH 당량비를 1.1로 한 경우 0.25mm 두께에서는 경화가 되기는 하나 약간 끈적거리는 감이 보이며, 잘 경화가 이루어지지 않는 경우도 발생하였다. 0.5mm인 경우는 경화가 대체로 잘 진행되나 끈적거리는 경우도 있었고 그 밖의 1mm, 2mm 두께에서는 경화가 양호하였다. NCO/OH 당량비를 1.3로 한 경우, 0.25mm 두께에서는 경화가 양호한 때도 있었으나, 끈적거리는 경우도 발생하였으나 그 외 모든 경우, 라이너의 경화가 아주 양호하였다. 이러한 결과는 4회 시험을 통하여 확인하였다.

인슐레이션을 건조하지 않은 상태에서 NCO/OH 당량비를 1.1로 하며, 라이너의 두께를 0.5mm로 적용하는 경우 라이너의 경화도가 낮아지는 현상이 발생할 수 있다. 인슐레이션 상에 라이너 두께가 아주 얇은 경우는 라이너 자체의 이소시아네이트의 절대량이 적은 상태에서 인슐레이션 쪽으로 이동되든지, 인슐레이션 내의 수분으로 이소시아네이트와 반응하여 이소시아네이트의 양이 부족으로 기인되는 것으로 판단된다. 그 이유는 알루미늄 호일 상에서는 라이너의 두께가 더 얇다 하더라도 경화가 잘 되기 때문이다.

라이너의 두께가 두꺼워 질수록 이소시아네이트의 절대량은 증가하며, 인슐레이션의 계면에서 소실된 이소시아네이트는 계면 상부 라이너로부터 이소시아네이트가 계속 공급되므로 경화가 잘 진행된다. 따라서 라이너의 두께는 인슐레이션 위의 라이너 두께는 너무 얇지 않도록 하며 0.5mm 이상 하는 것이 공정에 유리하다고 본다.

3.1.5 인슐레이션으로 이소시아네이트 이동량체크

인슐레이션 위에서 경화되지 않은 라이너가 경화되는 동안 경화제인 DDI가 인슐레이션으로 이동되는 양을 측정하였다. 시편은 가로, 세로 2.5cm 인 정사각형이며, 인슐레이션의 두께는

2.5mm이다. 시편의 종류는 아무 것도 처리되지 않은 인슐레이션, 인슐레이션에 RE를 처리한 것 2 종류이다.

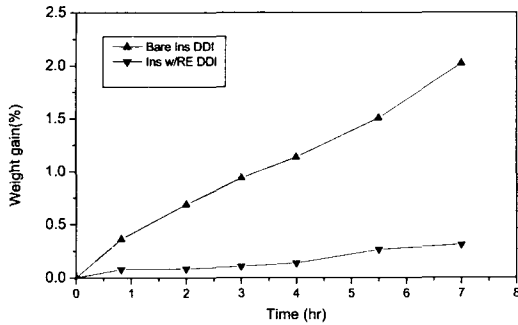


Fig. 5 Comparison for diffusion of DDI into the insulation at 60°C

시편은 뒷면으로 이동현상이 일어나지 않도록 뒷면에 알루미늄 호일을 에폭시 접착제로 접착시켰다. 이렇게 준비된 시편을 DDI액에 담귀 60°C 상태에서 시간에 따라 침투 양을 측정하였다. 결과는 Fig. 5와 같다. 결과에서 보듯이 bare 인슐레이션의 경우 DDI의 이동량이 상당히 컸다. 그러나 인슐레이션 상에 RE를 처리한 것은 DDI의 이동량이 현저히 적음을 보여주고 있다.

이 결과는 RE가 좋은 피막 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. 실제 공정에 있어서는 DDI 원액이 아니고 라이너 중에 DDI는 10% 정도이며, DDI의 이소시아네이트가 반응되므로 라이닝 3~4 시간 후면, 이동이 잘 되지 않을 것으로 본다. 따라서 이동되는 DDI 양은 인슐레이션 무게 기준으로 1% 정도로 예측하며, RE가 처리되어 있는 경우는 0.2%로 극히 적은 양이 이동될 것으로 판단된다.

상기 시험(인슐레이션의 수분함량, 인슐레이션 상에서 라이너의 경화도 확인, 라이너 두께에 따른 라이너 경화도 확인, 라이너의 경화제의 이동 양)을 통하여 볼 때, 인슐레이션 상에서 라이너의 경화 여부의 요인은 라이너 프리믹스의 수분 함량, 인슐레이션 내의 수분의 함량, 인슐레이션으로의 라이너 경화제의 이동 양 등

이 있으나 이 중에서 라이너 프리믹스 중의 수분 함량은 극히 작은 요인의 하나이고, 주 요인은 인슐레이션 내부의 수분 함량 및 라이너 경화제의 이동으로 볼 수 있다. RE가 잘 적용되었다면 위의 두 가지 위험요소를 막을 수 있다. 따라서 공정에 있어서 인슐레이션을 충분히 잘 건조시키고, 피막처리제가 잘 도포 되어야 하며, 도포 된 피막처리제는 역시 잘 건조시켜 피막을 형성시켜야 한다.

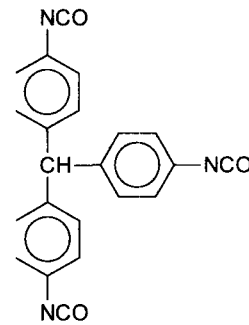


Fig. 6 Structure of Des. RE

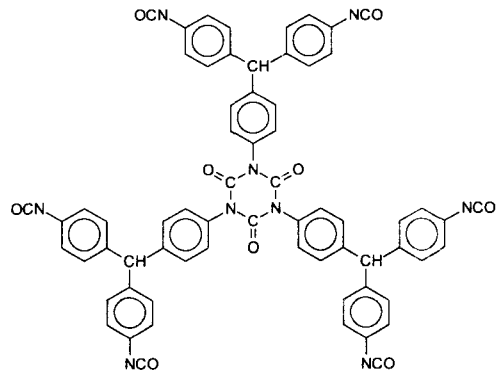


Fig. 7 Self reaction of Des. RE

RE의 구조는 Fig. 6과 같으며 관능기의 수가 3이다. RE중의 이소시아네이트는 수분과 반응하여 우레아로도 형성되지만 3개의 이소시아네이트가 커플링 되어 Fig. 7과 같이 육각환⁹⁾을 만들면서 거대분자를 형성하며 이소시아네이트의

다관능기를 소유하여 단단한 피막을 형성하게 되어 피막역할을 하는 것으로 판단된다. 접착 기구는 표면의 남아있는 활성 이소시아네이트와 라이너의 OH 그룹과 반응할 수 있으며, 또한 수분과 반응한 극성이 강한 우레아 그룹이 접착 반응에 참여하여 접착의 강도를 높이는 것으로 판단된다.

3.1.6 피막처리 후 경과 시간에 따른 라이너와의 접착력 시험

인슐레이션 상부에 피막처리제로 Chem-252와 RE를 각각 적용한 후 실온 상태에서 보관시킨 시간에 따라 라이너를 적용하여 라이너의 접착력 중 박리시험을 수행하였다. 그 결과는 Fig. 8 과 같다. 모두 피막처리제가 건조 된 직후의 박리력이 크며 방치 시간에 따라 값이 약간 저하되고 있으며 이를 경과 후부터는 급격히 저하되고 있음을 보여주고 있다. 특히 RE의 경우는 5 일 정도 경과 후에 접착력이 많이 감소 되고 있으나 이는 RE 중의 반응 할 수 있는 이소시아네이트그룹이 감소되기 때문으로 보인다. 따라서 피막 처리제를 적용한 후에는 이를 이내에 라이닝 공정에 들어가는 것이 좋을 것으로 판단된다. 이 경우 박리값들은 6~10 daN/cm로 아주 큰 값들을 보이고 있다.

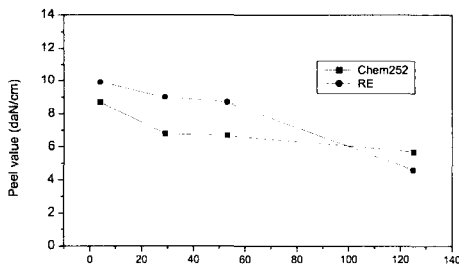


Fig. 8 The effect of keeping time at room temp. after applying barrier coats on the peel value

3.2 라이너와 추진제와의 접착 관계

3.2.1 HX-868 및 NCO/OH 당량비 변화에 의한 접착력 비교

HTPB/AP 계 추진제의 접착증진제로 작용하는 아지리딘계의 HX-868을 적용하여 보았다. 적용한 이유는 본 ADP-505 추진제의 AP가 31% 함유되어 있으므로 효과가 있으리라 보았다. HX-868의 함량을 우선 0%와 3%로 하여 시험하였다. 라이너의 조성은 아래 Table 5와 같다. Table 3과 같이 NCO/OH 당량비의 변화까지 합하여 라이너의 종류는 8종이었다. 그 결과는 아래 Table 6과 같다.

Table 2. The recipe of the liner (NCO/OH=R)

Raw Material	Wt.Ratio (R=1.1)	Wt.Ratio (R=1.3)	Wt.Ratio (R=1.1)	Wt.Ratio (R=1.3)
HTPB/DDI	59.7	56.7	54.7	51.7
DOA	0	0	5	5
AO 2246	0.2	0.2	0.2	0.2
HX-868	0	3	0	3
Silica(00 Smoke)	40.0	40.0	40.0	40.0
Carbon black	0.1	0.1	0.1	0.1
TPB/DNSA (2/1)	0.4	0.4	0.4	0.4

Table 3. The Peel value of the liner & propellant

(Unit : daN/cm)

HX-868 content	HX-868 (0 %)	HX-868 (0 %)	HX-868 (3 %)	HX-868 (3 %)
NCO/OH	R=1.1	R=1.3	R=1.1	R=1.3
DOA (0 %)	1.60	1.60	1.02	1.11
DOA (5 %)	1.50	1.21	0.96	1.07

Table 3의 결과에서 보듯이 HX-868의 함량이 0%와 3%의 경우를 보면 NCO/OH 당량비가 1.1이든 1.3이든 가소제의 함량이 0%이든 5%이든 모두 HX-868의 함량이 0% 인 경우는 1.5-1.6

daN/cm 수준이며, HX-868의 함량이 3%인 경우는 1 daN/cm 수준을 보였다. HTPB/AP계의 추진제와는 달리 HX-868을 적용하지 않는 경우가 오히려 박리력에는 유리함을 볼 수 있었다. 박리시험 종료 후 라이너와 추진제의 계면을 살펴본 결과 HX-868의 함량이 3%인 경우는 추진제의 계면이 약간 단단하여져 라이너 쪽으로 추진제가 묻어 나지 않고 깨끗한 접착면이었으나 HX-868의 함량이 0%인 경우는 추진제가 라이너에 묻어나 박리력이 증가하는 현상을 나타내었다.

3.2.2 가소제 함량 변화에 의한 접착력 비교

라이너의 가소제 함량 변화에 따른 추진제와의 접착력 시험을 수행하였다. 가소제의 함량이 적을수록 유동성분인 오일의 함량이 감소되므로 접착에는 유리할 것으로 판단되었기 때문이다. 박리 결과는 아래 Fig. 9와 같다.

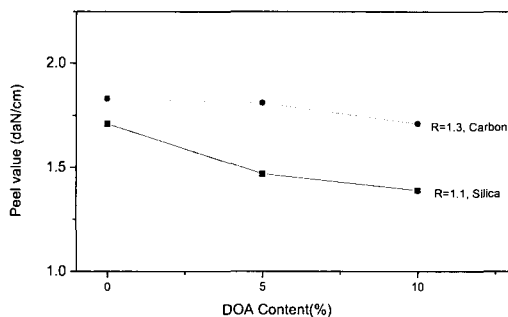


Fig. 9 The effect of DOA content on the peel value (NCO/OH=R)

가소제 함량 증가에 따라 박리력은 약간 저하되고 있다. 그 이유는 앞에서 기술한 것으로 생각되며, 박리력은 라이너 두께와 라이너의 경도에 따라 달라지므로 라이너의 두께는 일정하다고 가정할 시 경도에 따라 달라지게 되는데 경도가 작으면 박리력이 증가된다고 보고되어 있다.¹⁰ 가소제의 함량이 증가되는 경우 경도는 저하됨으로 실제 동일한 경도에서 비교한다면

가소제 함량에 따라서 박리력 차이가 더 커지리라 판단된다. 결과적으로 가소제의 함량을 0%로 하는 것이 접착력에 유리하지만 점도가 높아져 공정에 불리하다. 접착에 약간 손실이 있다 하더라도 공정에 유리하도록 가소제를 첨가하는 것이 바람직한 조성으로 판단된다.

3.2.3 충전제에 의한 접착력 비교

라이너의 충전제로는 주로 카본블랙과 쉘리카를 적용하고 있다. 카본블랙을 사용하면 쉘리카(oo Smoke)와 비교하여 밀도가 낮고, 기계적 강도도 높고 침강도 되지 않는 장점을 지니고 있으나 라이너의 점도가 높은 관계로 공정에 어려움이 있다. 이들 두 종의 충전제를 사용하여 접착력을 비교하였다. 쉘리카인 경우는 충전제의 양을 라이너의 40%로 하였고, 카본블랙을 적용시 공정이 가능한 30%로 하였다. Table 4의 접착력 결과에서 보듯이 접착력의 변화는 크지 않았으나 카본블랙을 적용시 다소 높음을 보이고 있다. 라이너의 조성은 HTPB/DDI, NCO/OH=1.3, HX-868 0%, DOA 5%, AO-2246 0.2%, 10%FeAA용액 0.03로 하였으며 쉘리카(oo Smoke) 40% 혹은 카본블랙 30%로 하였다.

Table 4. The result of adhesion force of Liner/Propellant & Ins./Liner/Propellant

	Silica(oo Smoke) 40%		Carbon black 30%	
	Liner/Propellant	Ins./RE/Liner/Propellant	Liner/Propellant	Ins./RE/Liner/Propellant
Peel (daN/cm)	1.43	1.87	1.81	1.81
Tensile (Bar)	5.8	5.0	5.9	5.1
Shear (Bar)	4.2	4.4	5.0	4.6

상기와 같은 시험을 통하여 PCP 추진제와 EPDM 인슐레이션 사이의 적합한 라이너 조성은 Table 5와 같으며, 라이너의 기계적 특성과 접착력을 나타내었다.

Table 5. The recipe of liner for ADP-505 propellant and the result of mech. properties & adhesion value

Raw Material	Wt Ratio	Wt Ratio	
HTPB/DDI(NCO/OH=1.3)	54.7	64.8	
DOA	5	5	
AO2246	0.2	0.2	
Carbon black	0.1	30	
oo Smoke	40	0	
10% FeAA soln	0.03	0.03	
Mech. property			
Sm (Kg/cm ²)	16.4	27.3	
ϵm (%)	376	482	
E100(Kg/cm ²)	7.4	6.9	
E200(Kg/cm ²)	11.8	11.8	
Hs	35	34	
Adhesion force			
L/P	Peel(daN/cm)	1.43	1.81
	Tensile(Bar)	5.8	5.9
	Shear(Bar)	4.2	5.0
INS/L/P	Peel(daN/cm)	1.87	1.81
	Tensile(Bar)	5.0	5.1
	Shear(Bar)	4.4	4.6

본 PCP 추진제와 HTPB계인 라이너와 PEG(Polyethylene glycol)계인 추진제와 HTPB계인 라이너와 접착력¹¹⁾을 비교하여 볼 때 본 PCP 추진제와 HTPB계인 라이너의 접착력이 아주 우수함을 보이고 있다. PEG계의 추진제 바인더는 폴리에테르계의 우레탄이고 라이너의 바인더는 뷰타디엔계의 우레탄이다. 서론에서 언급하였듯이 접착이 강화되기 위해서는 서로 간의 분자간 인력이 크던지 화학적 결합을 이루어야하나 극성인 PEG과 비극성인 HTPB 사이에서는 이러한 결합을 기대하기가 어렵다. 단지 PEG 바인더의 우레탄 그룹과 라이너의 우레탄 그룹에서의 수소 결합을 기대할 수 밖에는 없으나 추진제에서나 라이너에서 우레탄 그룹의 농도가 적기 때문에 강한 결합력을 기대하기는 어

렵다. 이 밖에도 PEG계인 추진제와 HTPB계 라이너의 접착력에 어려움은 추진제내의 고에너지 가스제 함량이 폴리머의 3~4배 이르기 때문이다.

이것에 반하여 PCP 추진제의 경우는 PEG과 같은 극성이지만 폴리머 사슬 중에 많은 에스터 그룹을 소유하므로 HTPB계 라이너의 우레탄 그룹과 에스터의 카보닐 그룹 간의 수소 결합 농도가 증대되므로 접착이 증대되며, 또한 추진제내의 고에너지 가스제의 함량도 폴리머의 1.5배로 적기 때문에 PEG계인 추진제에 비하여 접착력이 더 우수한 것으로 판단된다.

4. 결론

ADP-505인 PCP추진제와 HTPB 라이너의 접착 연구 결과 추진제와의 접착력, 인슐레이션/라이너/추진제와의 접착력 모두 양호한 편으로 판단되며, 세부 연구 결론은 다음과 같다.

1. 라이너 경화제의 DDI가 인슐레이션으로 상당량 이동함으로 말미암아 인슐레이션 상에 피막처리제가 반드시 필요하며, RE가 피막처리제로서 우수한 성능을 나타내고 있다.
2. 라이너의 양호한 경화를 위해서는 RE 코팅된 인슐레이션 상에 라이너 두께가 너무 얇은 것은 바람직 하지 못하며, 라이너에서 NCO/OH의 당량비를 1.3으로 상향 조정하고, 인슐레이션 내의 수분을 충분히 건조시켜야 한다. 이 경우 인슐레이션/라이너의 접착력은 6-9 daN/cm의 높은 값을 보이고 있다.
3. 추진제와 라이너 접착에 있어서는 접착 증진제인 HX-868의 첨가에 오히려 접착에 불리하고, 가스제의 함량 감소에 따라서는 접착력이 증가하나, 함량변화에 큰 변화를 볼 수 없었다. 충전제로 셀리카, 카본블랙에 따른 접착력의 차이는 크지 않았으나, 카본블랙의 경우가 약간 증가하였다. 추진제와 라이너간의 접착력은 박리력이 1.5-1.8 daN/cm, 인장력이 5.5-6.0bar, 전

단력이 4.2-5.0bar로 우수한 편이다. 마찬가지로 인슐레이션/라이너/추진체간의 접착력도 박리력이 1.8daN/cm, 인장력이 5.0-6.0bar, 전단력이 4.5-5.0bar 수준으로 우수한 편이다. 이들 접착력이 우수한 이유는 PCP 추진제 내의 에스터 그룹과 라이너 내의 수소 결합에 기인되며 추진제 내의 가소제 농도도 적기 때문이다.

참고 문헌

1. J.W. Sinclair,etal., Propellant-case interface technology program II, chemical-mechanical P/L/I properties, CPIA Pub., JANNAF Propulsion, 1993.
2. Alain Davenas "Solid Rocket Propulsion Technology" Pergamon Press, p.555-557, 1993.
3. A.J. Kinloch "Adhesion and Adhesives Science and Technology" Champman & Hall, London, Chap.3, 1984.
4. A.E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", p.8-9, 1987.
5. "Solid Propellant Mechanical Behavior Manual" CPIA Pub. No.,21, section 4.7.5-1, Nov. 1974.
6. Alain Davenas "Solid Rocket Propulsion Technology" Pergamon Press, p.555-557, 1993.
7. A.E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", p.8-4, 1987.
8. CHEMLOK Catalogue, LORD Elastomer Products 10/91, 1991.
9. C. Hepburn "Polyurethane Elastomers", Applied Sci. Pub., London, p15, 1982.
10. A.E. Oberth, " Principles of Solid Propellant Development", p.8-12, 1987.
11. 류문삼, 임유진, 백국현, 류백능, 추진제/라이너 접착력 개선 연구", TEDC-421-010188, 2001.2.15