

Research Paper

DOI: <https://doi.org/10.6108/KSPE.2020.24.4.033>

## 접착 보조제 종류에 따른 고체 추진제 접착 특성 분석

장명욱<sup>a</sup> · 구명준<sup>a</sup> · 윤재호<sup>a</sup> · 이덕범<sup>a,\*</sup>

### Analysis of Adhesion Characteristics of Solid Propellants by Kind of Barrier Coat

Myungwook Jang<sup>a</sup> · Myungjun Koo<sup>a</sup> · Jaeho Yun<sup>a</sup> · Dug Bum Lee<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Quality Assurance Team, Hanwha Coporation Daejeon Plant, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [somehappy@hanwha.com](mailto:somehappy@hanwha.com)

#### ABSTRACT

A sturdy on the adhesion properties of solid propellants, liners, and insulation was carried out according to the types of barrier coats. A barrier coats were used to prevent migration of the plasticizer or curative between the propellant/liner/insulation, and the barrier coat was selected out of Isocyanates with different molecular weight and number of -NCO in one molecule. As a result, it was found that the more the -NCO group and the larger molecular weight, the stronger adhesion. In addition, as a result of experiments about effects of the pot life after applying the barrier coat on bond strength, the adhesion strength was shown to increase as the pot life was short.

#### 초 록

접착 보조제 종류에 따른 고체 추진제, 라이너 그리고 내열재의 접착 특성에 대한 연구를 수행하였다. 추진제/라이너/내열재 간의 가소제 또는 경화제의 이동을 막기 위하여 접착 보조제를 사용하였다. 접착 보조제의 종류는 Isocyanate계를 사용하였으며, 한 분자 내에 Isocyanate의 개수, 분자량에 대하여 접착 특성을 확인하였다. 시험 결과, -NCO기가 많을수록, 접착 보조제의 분자량이 클수록 접착력이 증가하는 것으로 확인하였다. 또한 접착 보조제를 도포한 후 가사시간에 따른 접착력을 비교한 결과, 가사시간이 짧을수록 접착력이 증가하는 것으로 확인되었다.

Key Words: Solid Propellant(고체 추진제), Liner(라이너), Insulation(내열재), Adhesion(접착력), Barrier coat(접착 보조제)

#### 1. 서 론

Received 3 December 2019 / Revised 13 May 2020 / Accepted 17 May 2020  
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers  
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2019년도 추계학술대회(2019. 11. 27-29, 해운대 그랜드호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

일반적인 고체 로켓 모터은 추진제 충전체의 연소 시 연소가스 및 화염에 노출되는 연소관을 보호하기 위해 모터 내부에 내열재와 라이너를

사용한다. 내열재는 주로 니트릴-부타디엔 고무(Nitrile-Butadiene Rubber; NBR)에틸렌-프로필렌 고무(Ethylene Propylene Diene Monomer; EPDM) 등의 내열 성능이 우수한 고무가 사용되며, 연소관 위에 접착되어 추진제 연소 시 연소 가스 및 화염으로부터 연소관을 보호하고 기밀을 유지하기 위한 재료로 사용된다. 라이너는 탄성이 있는 고무 재질로써 내열재와 추진제 사이에 도포하여 사용된다. 라이너는 추진제와 내열재 간의 접착력을 향상시키며, 추진제와의 화학적 계면접착을 형성하여 추진제 연소 시 이면 연소를 방지하며, 설계된 연소 면적을 유지시키는 역할을 한다[1-4].

고체 로켓 모터에서 추진제/라이너/내열재 간의 접착력은 상당히 중요하다. 이들이 접착력에 문제가 발생되면 추진기관 취급 중 그레인 변형이 일어나거나 추진제 충전체 연소 시 이상 연소로 인해 모터 폭발 등 이상 현상이 발생할 가능성이 있으며, 장기 저장 시 추진제/라이너/내열재의 노화 현상으로 인해 로켓 모터의 성능에 큰 영향을 미칠 수 있다[5].

추진제/라이너/내열재간의 접착력을 저하시키는 주된 원인은 Fig. 1과 같이 내열재와 라이너, 라이너와 추진제 계면 사이에서 이소데실 펠라고네이트(Isodecyl Pelargonate; IDP), 디-2-에틸헥실 아디페이트(Di(2-Ethylhexyl) Adipate; DOA), 디-2-에틸헥실 세바케이트(Di(2-Ethylhexyl Sebacate;

DOS)와 같은 가소제 또는 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone Diisocyanate; IPDI), 디머틸 디이소시아네이트(Dimeryl Diisocyanate; DDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene Diisocyanate; HDI)와 같은 경화제 등의 물질 이동 현상에 의해 발생된다[6].

이러한 문제를 해결하기 위해 통상적으로 접착 보조제(Barrier coat)를 내열재 위에 도포하는 공정을 추가하여 가소제 및 경화제의 물질 이동 현상을 방지하고 있다[6,7].

본 연구에서는 접착 보조제의 종류 별로 내열재/라이너/추진제의 접착 특성을 비교 분석하였으며, 접착 보조제의 분자 구조, 분자량 및 가사 시간에 따라 접착 특성을 비교 분석하였다. 또한 접착 보조제의 종류 별 가속노화에 따른 접착 특성을 진행하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 내열재/라이너/추진제 선정

본 연구에 선정된 내열재, 라이너 및 추진제는 통상적인 고체 로켓 모터에 주로 사용되는 것으로 아래 Table 1과 같이 선정했다.

내열재는 EPDM 고무 1종(시편 두께 2.0 mm)으로 사용하였고, 라이너는 HTPB 계열의 라이너를 사용하였다. 라이너 원료의 기본 구성은 바

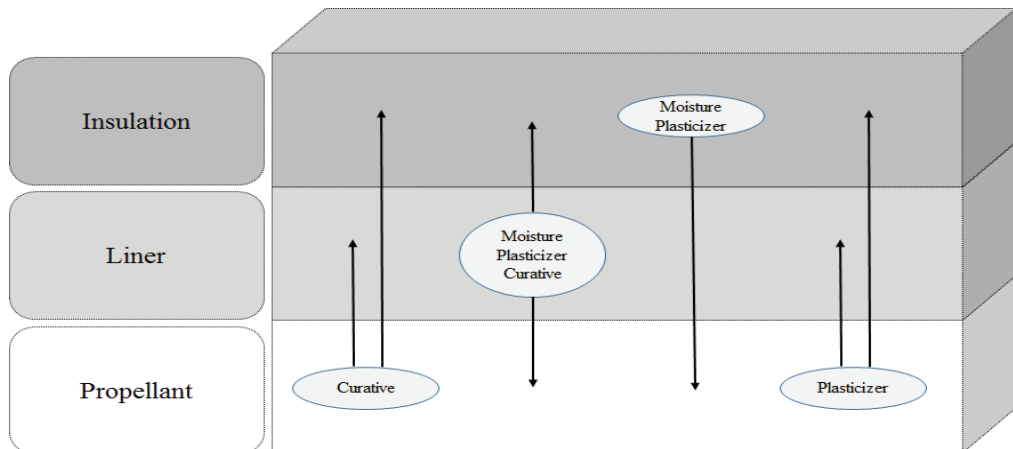


Fig. 1 Transport phenomena of Propellant/Liner/Insulation interface.

인더로 HTPB(Hydroxyl terminated polybutadiene)를 사용하였으며, 경화제로 DDI, 충전제로는 C.B(Carbon black), 가소제로 DOA, 결합제로 HX-752(1.1'-(Phenylene dicarbonyl)bis (2-methyl aziridine)을 적용하였으며, 경화 당량비는 1.20으로 제조하였다.

추진제는 HTPB/AP/AL계 추진제 1종과 NEPE(Nitrate Ester Polyester)계 추진제 1종을 각각 적용하였다. 추진제 원료의 기본 구성은 하기 Table 2에 나타내었다.

## 2.2 접착 보조제의 선정

본 연구에 적용한 접착 보조제는 Fig. 2에 표기한 바와 같이 Isocyanate계이며, -NCO 관능기는 2~3개가 분자 내 존재하는 것으로 사용하였다. 사용된 접착 보조제는 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(Toluene-2,4-diisocyanate; TDI, -NCO 관능기 2개), 트리페닐메탄 트리이소시아네이트(4,4,4-Triphenylmethane triisocyanate; Desmodur RE, -NCO 관능기 3개), N-100, N-3200(Homopolymer Hexamethylene diisocyanate, -NCO 관능기 3개), 그리고 TDI와 HTPB를 상온에서 반응하여 제조한 고분자 경화제(-NCO 관능기 2개)[7]를 적용하여 내열재 위에 도포하여

시편을 제조하였다. 적용한 조건은 Table 3에 명시하였다.

## 2.3 추진제/라이너/내열재 접착 시편 제작

내열재 시편(두께 2.0 mm)의 표면을 연마공정을 실시한 후, 유기 용매(MX-100)으로 세척을 하고, 72시간 동안 60℃에서 충분히 건조된 내열재 시편(두께 2.0 mm) 위에 상기 선정된 접착 보조제를 도포를 하고 건조공정을 통해 제작하였다. 이 때 비교군으로 접착 보조제가 미적용된 내열재 시편 또한 추가로 준비하였다.

접착 보조제가 도포된 내열재 시편에 상기 선정된 라이너(두께 2.0 mm)를 도포하고 48시간 동안 60℃로 경화 후 경화된 라이너 위에 추진제(두께 35.0 mm)를 충전하여 5일에서 10일간 경화하였다.

통상적으로 로켓모터에는 내열재 두께보다 라이너의 두께가 얇게 도포가 되는데(통상 1.0 mm 이하) 시험의 용이성과 접착 분리 현상을 명확히 구분하기 위해 내열재와 라이너의 두께를 2.0 mm로 동일하게 적용하였다.

## 2.4 추진제/라이너/내열재 접착력 시험

제작된 추진제/라이너/내열재 접착력 시편을

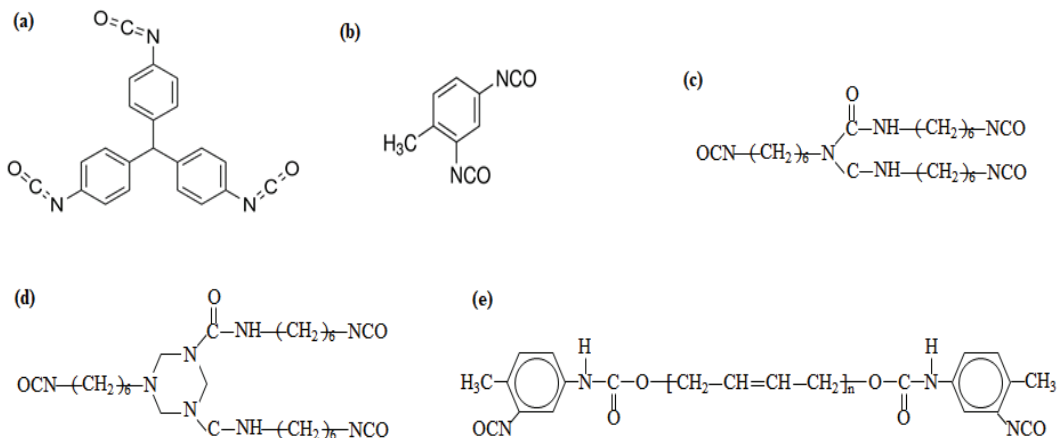


Fig. 2 Chemical Structure of Barrier Coats.

- (a) 4,4,4-Triphenylmethane triisocyanate(Desmodur RE), (b) Toluene-2,4-diisocyanate(TDI)  
 (c) Homopolymer Hexamethylene diisocyanate(N-100), (d) Homopolymer Hexamethylene diisocyanate(N-3200)  
 (e) Polymeric Curative(Syntesis of HTPB + TDI)

Table 1. Test Samples of Insulation/Liner/Propellant.

Test Sample	
Insulation	EPDM
Liner	HTPB Type Liner
Propellant	HTPB/AP/AL Type NEPE Type

Table 2. Propellant Formulations.

Component	HTPB Type (wt%)	NEPE Type (wt%)
AP	66.90	-
AL	18.00	-
RDX	-	28.80
HNIW	-	30.00
Plasticizer	2.30	29.20
Cat*	0.52	1.30
BS**	-	3.60
Binder***	12.28	7.10

AP : Ammonium perchlorate

AL : Aluminum powder

HNIW : Hexanitrohexaazaisowurtzitane

RDX : Trimethylenetrinitroamine

Cat\* : Burning Catalyst + Cured Catalyst

BS\*\* : Burning Stabilizer

Binder\*\*\* : Prepolymer + Curative, etc.

Table 3. Test Samples of Barrier Coats.

Test Sample	
#0	Bare
#1	TDI 27% in Ethyl acetate
#2	Desmodur RE 27% in Ethyl acetate
#3	N-100 27% in Ethyl acetate
#4	N-3200 27% in Ethyl acetate
#5	Polymeric Curative

절단하여 박리접착강도(Peel Test, Speed 2.0 in/min., KSM 3725), 전단접착강도(Shear Test, Speed 0.5 in/min., KSM 3734), 인장접착강도(Cubic Test, Speed 0.5 in/min., KSM 3722)에 따라 수행하였다.

Table 4. Mechanical Properties of Propellants.

Test Sample	Stress (bar)	Strain (%)	Modulus (bar)	Hardness
HTPB Type	8.61	45.40	30.28	61
NEPE Type	5.62	10.33	13.11	41

Table 5. Mechanical Properties of Propellants.

Test Sample	Stress (bar)	Strain (%)	Modulus (bar)	Hardness
Liner	21.03	480.22	8.01	23

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 적용 추진제, 라이너의 기계적 물성

본 연구에 적용된 추진제, 라이너의 기계적 물성을 측정하여 Table 4, 5에 명기하였다. 접착력은 모재(추진제/라이너)의 기계적 물성과 연관되어 작용함으로 기본적인 데이터를 확립하기 위해 수행하였다.

#### 3.2 접착 보조제에 따른 추진제/라이너/내열재 접착력

각 접착 보조제에 따른 추진제/라이너/내열재의 접착력을 확인하였다(Fig. 3, 4). 접착력 시험 결과, 파단되는 부분은 접착 보조제를 도포하지 않은 #0번 시료에서는 추진제/라이너 분리 모드가 형성이 되며, 접착 보조제를 도포한 #1~#5번 시료들 모두 다 추진제 부분에서 파단되는 결과를 확인하였다. 또한, 접착 보조제를 도포하지 않은 시편 대비 접착력이 모두 증가하는 것으로 확인되었으며, -NCO 관능기가 많을수록 접착력이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 분자 내 -NCO 관능기가 3개를 보유한 접착 보조제의 분자량이 증가할수록 접착력이 소폭 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

이러한 이유는 접착 보조제 내에 존재하는 -

NCO 관능기들이 내열재 위에 코팅되어 라이너를 도포하였을 때, 라이너에 존재하는 바인더의 -OH 관능기와 Urethane Bonding을 형성하여 도막을 발생시키고, 추진제/라이너 내에 존재하는 분자량이 작은 가소제 또는 경화제의 물질이동을 현저히 저하시킬 수 있을 것이다. 또한 복잡한 분자구조나 분자량이 큰 접착 보조제의 구조적인 차이로 인해 망상 구조의 도막을 형성시켜 물질이동을 저하시키는 것으로 유추할 수 있다[1,7].

추진제 조성에 따라서 접착력의 경향은 유사

하며, HTPB/AP/AL계 추진제의 경우, NEPE계 추진제에 비해 접착력이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 NEPE 추진제의 바인더 및 시스템(Prepolymer + Curative + etc.)의 함량 및 성분(HTPB계 추진제 Prepolymer : HTPB, NEPE계 추진제 Prepolymer : PEG) 이 라이너 바인더 시스템과 달라 나타나는 현상으로 확인된다.

3.3 접착 보조제 가사시간에 따른 접착특성 분석  
 접착 보조제 도포 후 가사시간에 따른 추진제/라이너/내열재 접착력을 확인하였다. 접착 보

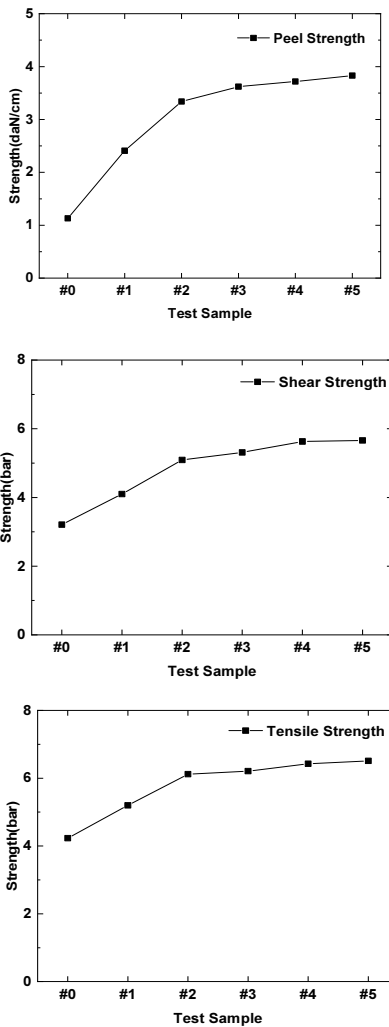


Fig. 3 Propellant/Liner/Insulation Adhesion(HTPB/AP/AL Type Propellant).

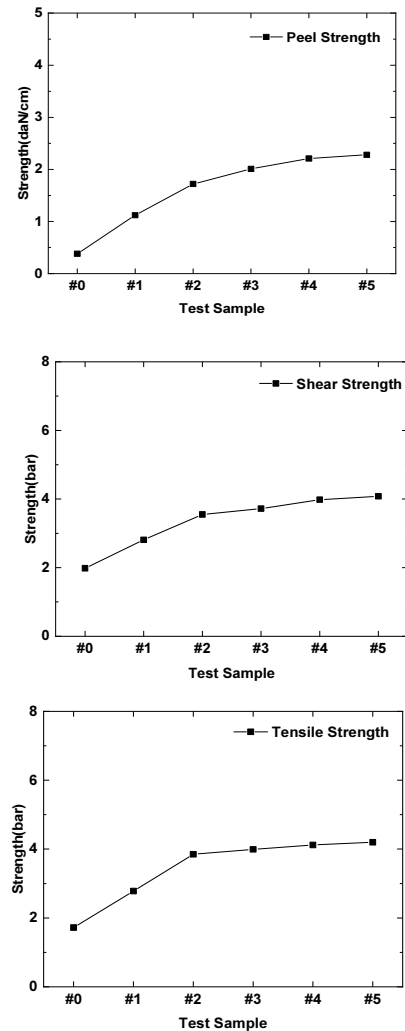


Fig. 4 Propellant/Liner/Insulation Adhesion(NEPE Type Propellant).

조제 도포 후, 건조공정을 거친 내열재 시편을 가사시간에 따라 라이너 도포 및 추진제 충전을 진행하여 접착력을 비교 분석하였다. 접착 보조제 도포 후 내열재 시편의 보관은 수분의 접촉을 최소화하기 위해 밀봉 후 데시케이터에 보관하였으며, 24시간 간격으로 최대 1주일의 가사시간으로 시편을 제작하였다(Fig. 5, 6). 시험 결과, 가사시간이 증가할수록 접착력은 3일차부터 급속하게 저하되는 것으로 확인이 되었으며, 5일차부터 접착 보조제를 도포하지 않은 기준 시편과 동

등수준으로 수렴하는 것으로 확인할 수 있었다.

내열재 시편에 접착 보조제 도포 후 가사시간 별(Desmodur RE 도포 후, 0 day, 5 day 비교) 관능기 변화를 FT-IR로 분석한 결과, 접착 보조제 분자 내 존재하는 -NCO기는 수분과 반응성이 빠른 관능기로 공기 중에 존재하는 소량의 수분과 반응하여 Urea Bonding을 형성되면서, 접착 보조제가 코팅된 내열재면에 수분 도막이 형성되어 접착력을 저하시키는 것으로 확인된다(Fig. 7).

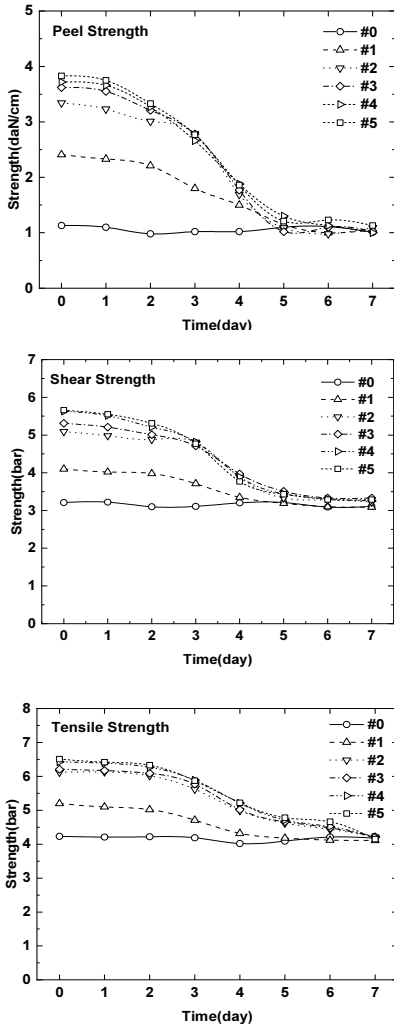


Fig. 5 Propellant/Liner/Insulation Adhesion of Barrier Coat with Pot Life(HTPB/AP/AL Type Propellant).

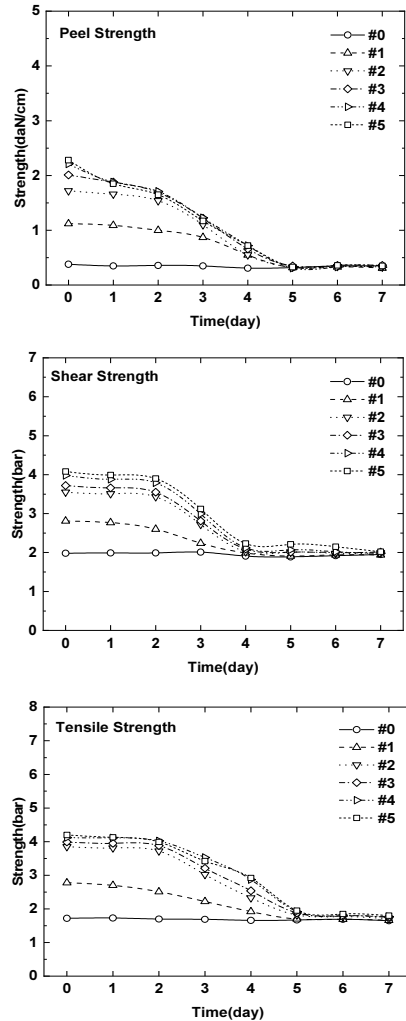


Fig. 6 Propellant/Liner/Insulation Adhesion of Barrier Coat with Pot Life(NEPE Type Propellant).

## 4. 결 론

접착 보조제의 종류에 따른 추진제/라이너/내열재의 접착 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

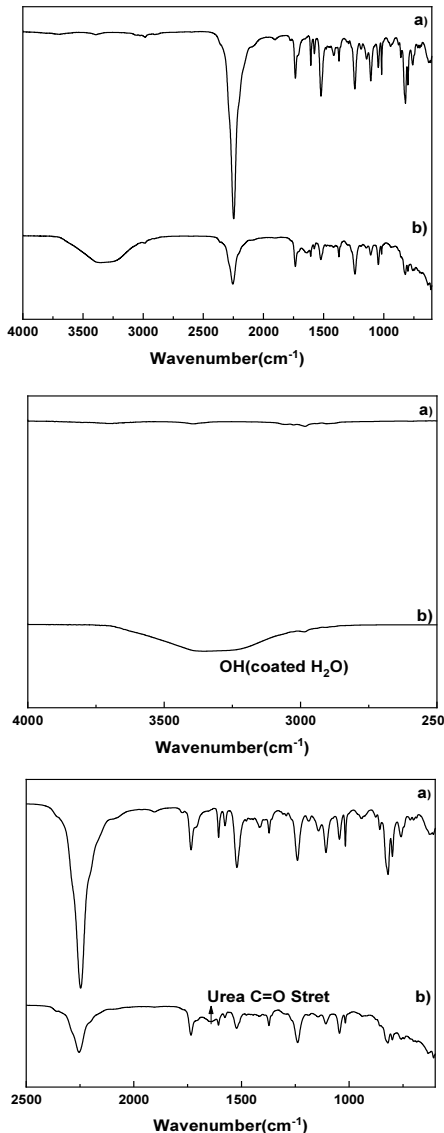


Fig. 7 FT-IR Spectrum of Barrier Coat with Pot Life; a) Insulation Coated with Barrier Coat (Desmodur RE, Pot Life 0 day) b) Insulation Coated with Barrier Coat(Desmodur RE, Pot Life 5 days).

- (1) 접착 보조제는 추진제/라이너/내열재 간의 접착력을 향상시켜 주며, 접착 보조제를 미도포한 시편 대비 약 200% 수준의 향상된 접착력을 가지는 것으로 확인할 수 있다.
- (2) 접착 보조제 분자 내에 존재하는 -NCO 관능기의 개수가 증가할수록 접착력은 향상하며, 복잡한 분자구조(가지달린 분자구조, #2~#5 시료) 또는 분자량이 증가할수록(Polymeric Curative, #5 시료) 망상구조의 도막을 형성하여 작은 분자량을 가진 가소제 또는 경화제의 물질이동현상을 차단하는 효과가 증가하는 것으로 확인할 수 있다.
- (3) 접착 보조제 도포 후 가사시간에 따른 접착력을 분석한 결과 가사시간이 증가할수록 접착력이 급속하게 떨어지며, 약 5일이 지나면 접착 보조제 미도포한 시편과 동일 수준의 접착력을 가지는 것으로 확인할 수 있다.

## References

1. Hong, M.P., Seo, T.S. and Yim, Y.J., "A study on the adhesion of HTPB liner and PCP propellant," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 5, No. 3, pp. 60-70, 2001.
2. Twichell, S.E. and Keller, R.B., "Solid Rocket Motor Internal Insulation," NASA-SP-8093, 1976.
3. Ashraf F.A. and Soung V.H., "thermal insulation by heat resistant polymers for solid rocket motor insulation," *Journal of Composite Material*, Vol. 46, No. 13, pp. 1549-1559, 2001.
4. Davenas, A., *Solid rocket Propulsion Technology*, 1<sup>st</sup> edition, Pergamon Press, 1993.
5. Song, H.J., Hong, S.P. and Park, J.W. "The

- sturdy on service life evaluation test of composite solid propellant," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers Fall Conference*, Korea, pp. 572-575, 2012. 11.
6. Oberth, A.E., "*Principles of Solid Propellant development*," CPIA Publication, 469, 1987.
7. Jeong, B.H., Seo, T.S. and Hong, M.P., "Improvement of Bonding Process and Bond Streng of HTPB Propellant/Liner using a Polymeric Curative," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 10, No. 2, pp. 110-114, 2006.