

고체 추진제 접착용 코팅제 조성 연구(I)

정재윤^a · 김경민^a · 박정호^a · 최성한^{a,*}

Study on Coating Agent Composition for Adhesion of Solid Propellant(I)

Jae-Yun Jeong^a · Kyung Min Kim^a · Jung-Ho Park^a · Sung-Han Choi^{a,*}

^aPropulsion Center, Hanwha Daejeon Plant, Korea

*Corresponding author. E-mail: csh0415@hanwha.com

ABSTRACT

The adhesion strength of two kinds of solid propellants(primary propellant/secondary propellant) was studied by coating agent of adhesion composition composed of organic solvent, curing agent, and cure catalyst. The coating agent using FeAA, cure catalyst, resulted propellant breaking at more 0.14 wt% and interface breaking at less 0.10 wt%. The TPB cure catalyst of confirmed the result of the interface breaking immediately after curing of the secondary propellant. In addition, the coating agent using TPB was found to increase the adhesion strength between the primary propellant and the secondary propellant over time.

초 록

본 논문은 이중추진제(1차 추진제/2차 추진제) 접착에 필요한 코팅제에 대해 기술하였다. 코팅제는 유기용매, 고분자 경화제, 경화촉매로 구성되어 있다. 경화촉매인 FeAA를 0.14 wt% 이상 적용한 코팅제는 2차 추진제 경화 직후 시험한 결과 접착계면이 아닌 추진제가 파단되는 결과를 확인하였으며, 0.10 wt% 이하에서는 접착계면이 파단되었다. 경화촉매는 2차 추진제 경화 직후 접착계면이 파단되는 결과를 확인하였다. 또한 TPB 경화촉매를 적용한 코팅제의 경우 시간이 경과함에 따라 1차 추진제와 2차 추진제간의 접착력이 증가하는 결과를 확인하였다.

Key Words: Coating Agent for Adhesion of Propellant(추진제 접착용 코팅제), Cure Catalyst(경화촉매)

1. 서 론

유도무기 발사체에 영향을 주는 가속도는 추력, 항력 및 중력에 의해 결정된다. 가속도에 관

한 식은 Eq. 1에 나타내었다[1].

$$\vec{u} = \vec{D} + \vec{T} + \vec{g} \tag{1}$$

Eq. 1의 좌측항은 발사체의 가속도(Acceleration), 우측항은 순서대로 항력(Drag Force), 추력(Thrust), 중력(Gravity force)이다.

$$D = \frac{1}{2} \rho V^2 C_D S \quad (2)$$

특히, Ep. 2에 나타난 항력(D)은 공기밀도(ρ), 속도(V), 항력계수(C_D) 및 단위면적(S)에 의해 그 성능이 결정되는데, 유도무기 형상에 의해 결정되는 항력계수와 단위면적 및 운용고도에 의해 결정되는 공기밀도를 제외한다면 유도무기 발사체의 속도를 조절하는 것이 중요하다. 유도무기 발사체의 속도는 공기밀도가 낮은 고도에서 추력의 제공시간을 길게 발생시키는 것이 유리하다고 알려져 있다[2]. 이러한 특성을 만족시키기 위해 일부 유도무기에서는 비행초기에 높은 추력성능과 비행 중/말기에 낮고 긴 추력성능을 확보하기 위해 그레인 형상을 통해 추력성능을 조절하는 방법과 연소특성이 상이한 이중추진제를 적용하여 추력성능을 조절하는 방법을 적용하고 있다. 특히 이중추진제를 적용하는 방법은 그레인 형상을 단순하게 적용할 수 있는

장점으로 인해 공정성 및 구조적 안전성을 가지고 있는 방법이지만 이중추진제를 적용할 경우 추진제간 접착력을 고려하여야 한다. 본 연구에서는 이중추진제간 접착력을 확보하기 위한 코팅제 조성에 관한 연구를 수행하였다. 이중추진제간 접착력을 확보하기 위한 조성은 추진제 접착용 코팅제(Coating agent for Adhesion of Propellant, 이하 CAP)로 명명하였다. CAP는 크게 고분자 경화제, 경화촉매 및 경화촉매 용해제를 위한 유기용매로 구성되어 있으며 각 조성에 따른 추진제간 접착력을 분석하였고 CAP 조성에 관한 리스트를 Fig 1.에 나타내었다.

2. 실험

2.1 추진제 접착용 코팅제 조성

코팅제에 사용된 고분자 경화제는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate,

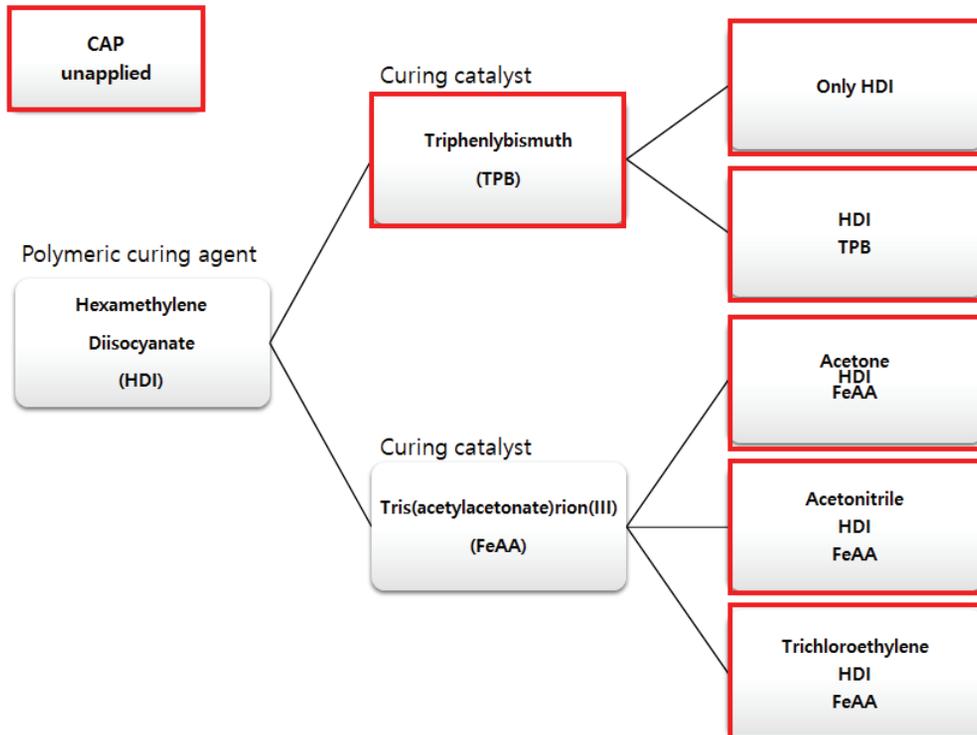


Fig. 1 CAP composition list.

이하 HDI)를 적용하였으며, 경화촉매로는 아이언(II) 아세틸아세토네이트(Tris(acetylacetonate) iron(III), 이하 FeAA)와 트리페닐비스무스(Triphenylbismuth, 이하 TPB)를 적용하였다. 경화촉매가 고분자 경화제에 고르게 분산되지 않을 경우 부분경화가 발생하여 완전한 접착을 이룰 수 없다. TPB의 경우 HDI에 용해되는 특성을 갖고 있기 때문에 유기용매를 적용하지 않았지만 FeAA는 HDI에 용해되지 않기 때문에 FeAA를 용해시킬 수 있는 용매를 적용하였다. 용매로는 아세토나이트릴(Acetonitrile), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, 이하 TCE), 아세톤(Acetone)을 적용하였다.

2.2 용해도 측정

경화촉매인 TPB는 HDI에 용해되는 특성을 갖고 있기 때문에 HDI에 대한 TPB의 용해도를 측정하였으며, FeAA는 HDI에 용해되지 않기 때문에 FeAA를 용해시킬 수 있는 유기용매를 선정하여 용해도 측정을 진행하였다. 용해도는 20℃에서 중량 분석에 의한 측정법을 활용하였다[3].

HDI 고분자 경화제에 대한 TPB 경화촉매의 용해도는 20℃로 설정된 HDI에 TPB를 과량 첨가한 후 200 rpm으로 약 5 min간 충분히 교반하여 TPB 입자가 포화된 HDI용액(용해되지 않은 TPB 입자 포함)을 제조하였다. 제조된 용액에서 용해되지 않은 TPB 입자는 PTFE membrane filter에 의해 회수되었으며, 60℃ 오븐에서 5 hr 이상 건조하였다. 회수된 PTFE membrane filter에서 용해되지 않은 TPB 무게를 확인하여 20℃ HDI에 대한 TPB의 용해도를 측정하였다.

FeAA의 경우에는 HDI에 용해되지 않기 때문에 유기용매/HDI 공용매 상태에서의 FeAA에 대한 용해도를 측정하였다. 유기용매/HDI 공용매에 대한 FeAA 용해도는 유기용매/HDI의 함량을 조절하여 시험을 진행하였다. 유기용매에

대한 HDI 비율은 Table 1.에 나타내었다. 유기용매 및 유기용매/HDI 공용매에 대한 FeAA 용해도는 HDI에 대한 TPB의 용해도 측정과 동일한 방법을 적용하였다.

2.3 추진제 혼화 및 시험용 시편 제작

CAP 성능확인을 위한 추진제 조성의 폴리머는 히드록시 터미네이트드 폴리부타디엔(Hydroxy-terminated polybutadiene, HTPB)과 이소포론디이소시아산(Isophorone Diisocyanate, IPDI)을 가소제는 디옥틸 세바케이트(Dioctyl sebacate, DOS)를 경화촉매로는 트리페닐비스무스(Triphenylbismuth, TPB)가 사용되었고 산화제는 과염소산 암모늄(Ammonium perchlorate, AP)이 고체연료는 알루미늄(Aluminum, Al)이 사용되었다. 1차 추진제는 Baker Perkins Co.에서 제작한 2 G/L Vertical mixer로 혼화하였으며 혼화가 완료된 추진제는 4x13x25 cm 박스에 충전한 후 50℃에서 10일간 경화 시켰다. 경화가 완료된 추진제를 박스에서 분리하여 절단하고, 절단면에 CAP를 도포한 후 4x13x25 cm 박스에 다시 거치하여 50℃ 오븐에서

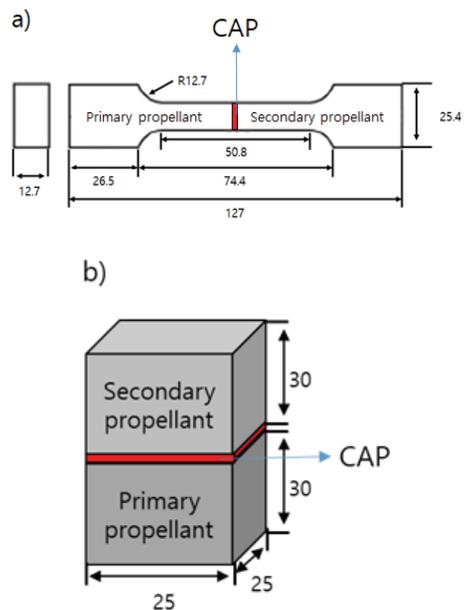


Fig. 2 Specimen of a)JANNAF and b) Cubic (unit : mm).

Table 1. Organic solvent/HDI ratio(wt%).

HDI	0	4.9	10.4	12.9
Organic solvent	100	95.1	89.6	87.1

약 3 hr간 전처리 후 2차 추진제를 충전하였다. 도포된 CAP의 양은 약 0.021 g/cm²이다. 2차 추진제 또한 2 G/L Vertical mixer를 활용하여 혼합하였으며 50℃에서 10일간 경화하였다. 경화가 완료된 추진제를 절단하여 JANNAF 시편 및 Cubic 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 형상은 Fig 2.에 나타내었다. 제작된 JANNAF 및 Cubic 시편은 크로스헤드 속도 50 mm/min으로 분석을 수행하였다[4].

3. 결 과

3.1 용해도 측정 결과

20℃에서 TPB는 순수한 HDI에 대한 용해도를 측정하였으며, FeAA 경화촉매인 FeAA는 유기용매/HDI 공용매에 대한 용해도를 측정하였다. 측정결과는 Fig 3.에 나타내었다. 20℃에서 TPB는 HDI에 대한 용해도가 8.11 g으로 측정되

었다. 그 외 20℃에서 유기용매/HDI에 대한 FeAA의 용해도는 3가지 유기용매 모두 HDI 함량이 증가할수록 FeAA의 용해도가 감소하는 결과를 확인하였으며 Acetonitrile과 Acetone의 FeAA에 대한 용해도가 TCE보다 약 4배 이상 큰 것을 확인하였다. 일반적으로 FeAA는 극성용매에 잘 용해되는 특성을 가지는데 TCE, Acetonitrile, Acetone의 극성도(polarity index)가 1.0, 5.8, 5.1을 가지는 특성으로 인해 FeAA의 용해도 차이가 발생한 것으로 판단된다[5]. 물론 단순히 극성도에 의해 용해도 차이가 발생하지는 않는다. 이러한 용해도 차이를 통해 TCE 대비 Acetonitrile과 Acetone을 적용할 경우 더 많은 양의 FeAA를 용해시켜 HDI 내부에 더 고르게 분산시킬 수 있다. 하지만 Acetone의 끓는점(Boiling point)은 56℃로 Acetonitrile 82℃, TCE 87.2℃에 비해 낮아서 취급하기에 용이하지 않고 TCE의 경우에는 유해독성물질로 1급 발암물질이기 때문에 취급에 주의가 필요한 물질이다. 위와 같은 이유로 본 연구에서는 Acetonitrile을 유기용매로 적용한 시험을 주로 수행하였으며 일부 TCE 및 Acetone을 적용하여 시험을 수행하였다. 용해도 측정결과를 바탕으로 수립한 CAP 조성은 Table 2.에 나타내었다.

Table 2. CAP composition(wt%).

No.	Organic solvent			Curing agent HDI	Curing catalyst	
	a	b	c		FeAA	TPB
#1						
#2	89.97			9.87	0.16	
#3				100.00		
#4				92.37		7.50
#5				90.47		9.53
#6				96.59		3.41
#7	88.24			9.80	1.96	
#8			92.40	9.70	2.10	
#9			93.04	9.70	2.74	
#10			94.38	9.70	4.08	
#11			91.78	9.70	1.48	
#12			90.44	9.70	0.14	
#13			90.20	9.70	0.10	
#14			90.25	9.70	0.05	
#15			90.30	9.70	0.01	

a : TCE / b : Acetone / c : Acetonitrile

3.2 기계적 물성 시험 결과

모든 시료의 기계적 물성시험 결과를 Table 3.

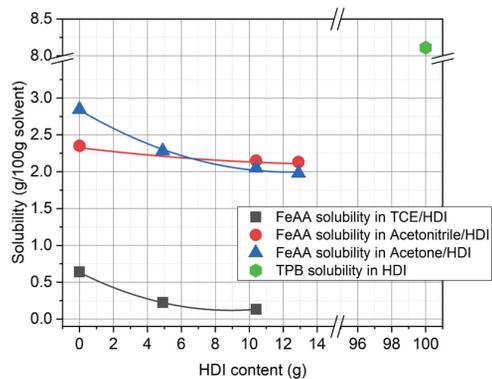


Fig. 3 Curing catalyst solubility in organic solvent/HDI at 20℃.

에 나타내었다. Table 3.에서 #1은 CAP를 적용하지 않은 시료의 기계적 물성 시험 결과이며, #3은 순수한 HDI만을 적용한 시험결과이다. 두 시험을 비교하면 HDI만을 적용한 #3의 인장강도가 #1 대비 약 3~3.5배 낮아지는 것을 확인할 수 있다. Fig 4.와 같이 HDI가 HTPB와 접착반응(우레탄 반응)을 하기 위해서는 촉매와 열이 필요한데, 촉매를 투입하지 않은 #3의 경우 접착반응이 매우 천천히 일어나기 때문에 반응에 참여하지 못한 HDI 액체층에 의해 접착력이 약해진 것으로 판단된다. 또한 유기용매의 종류(TCE, Acetone, Acetonitrile) 및 HDI에 FeAA 포화농도를 비교한 시험인 #2, #7, #8을 비교한 결과 3가지 시료 모두 추진제가 파단되는 결과를 확인하였다. 이는 유기용매가 FeAA를 용해시키며

HDI와 혼합된 후 적절하게 휘발되는 특성을 나타낸다면 1차 추진제와 2차 추진제 사이에 접착력이 추진제 파단 물성보다 강해진다는 것을 의미한다. Acetonitrile/HDI 공용매에 FeAA를 함량별로 첨가하여 시험한 JANNAF 시료의 시험결과(#3, #8~#15)를 Fig 5.에 나타내었다. 그 결과 FeAA 함량이 증가함에 따라 파단면이 접착계면 파단에서 추진제 파단으로 변화하는 것을 확인하였다. 이는 경화촉매인 FeAA의 함량이 1

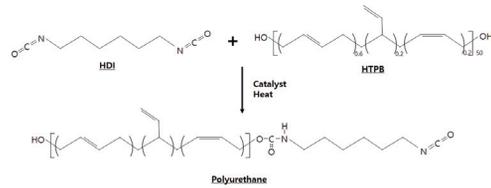


Fig. 4 Adhesion reaction of coating agent[6].

Table 3. Result of mechanical test data.

Test date	Curing end date			Curing end date + 5 days	
	JANNAF			Cubic	
No.	S_m (bar)	E_m (%)	Break type	S_m (bar)	Break type
#1	5.88	13.97	B	6.35	B
#2	8.75	40.64	A	7.46	A
#3	1.92	4.38	B	1.80	B
#4	4.69	9.76	B	7.32	A→B
#5	6.94	18.49	B	7.0	A→B
#6	3.19	7.37	B	4.59	B
#7	8.36	41.17	A	7.31	A
#8	8.25	38.88	A	7.30	A
#9	8.50	40.59	A	7.35	A
#10	8.31	40.73	A	7.12	A
#11	8.31	40.00	A	6.88	A
#12	8.15	34.91	A	7.15	A
#13	7.88	32.96	B	-	-
#14	7.48	28.16	B	-	-
#15	7.51	29.55	B	-	-

Break type A : Propellant break
Break type B : Interface break

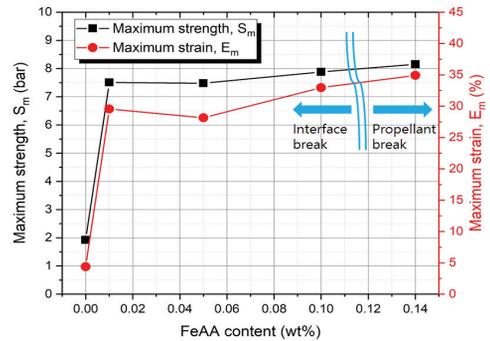


Fig. 5 Result of mechanical properties according to FeAA content.

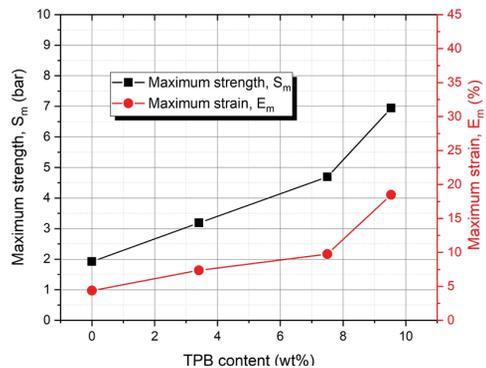


Fig. 6 Result of mechanical properties according to TPB content.

차 추진제와 2차 추진제의 접착반응속도에 영향을 주어서 나타난 결과로 판단되며 본 연구에서는 FeAA 함량 0.10 wt%까지는 접착계면 파단이 발생하였으며 0.14 wt% 부터는 추진제 파단이 발생하였다. 경화촉매인 TPB를 적용한 HDI #4~#6의 시험결과를 Fig 6.에 나타내었다. HDI/TPB를 적용한 경우 순수한 HDI를 적용한 시료인 #3보다 접착력이 높아지는 결과를 확인하였지만 3가지 시료 모두 접착계면이 파단 되었다. 이는 TPB가 HDI의 접착반응속도를 촉진하지만 FeAA 대비 많은 함량이 첨가됨에도 HDI의 접착반응속도가 매우 천천히 진행되어 발생한 결과로 판단된다. 또한 TPB 함량이 증가할수록 1차 추진제와 2차 추진제의 접착력이 높아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 HDI의 접착반응이 TPB 함량에 영향을 받는 것을 확인할 수 있는 결과이다. 단 #5의 시험결과는 과량의 TPB를 함유하기 위해 포화농도보다 높은 TPB를 투입하였고 Shaking 후 추진제에 도포하여 정확한 TPB 함량을 확인할 수는 없다.

TPB를 적용한 HDI는 다른 시료들과 달리 Cubic 시험에서는 그 결과가 상이하게 나타났다. HDI/TPB를 적용한 JANNAF, Cubic 시험 결과를 Fig 7.에 나타내었다. Fig 7.은 추진제 파단이 발생한 #2 시료의 시험결과를 기준으로 #4~#6을 비교한 결과이다. TPB 함량이 포화농도 또는

과량이었던 #4, #5 시료의 접착력은 TCE/HDI/FeAA CAP 대비 시간이 경과함에 따라 접착력이 기존과 유사한 수준으로 상승한 것을 확인하였다. 반면 TPB가 소량 적용된 #6 시료의 경우 시간이 경과되어도 접착력이 TCE/HDI/FeAA CAP 만큼 상승하지 않았다. 이는 TPB가 HDI의 접착반응 촉매로써 시간과 함량에 영향을 받아 작용하는 것을 의미한다. 이때 5일간 보관된 온도는 상온이다.

4. 결 론

본 연구에서는 이중 추진제의 접착력을 확보하기 위한 접착용 조성에 관하여 JANNAF 시편과 Cubic 시편을 제작하여 기계적물성을 측정 분석하였다. FeAA를 적용하기 위해 유기용매인 TCE, Acetone, Acetonitrile을 적용하였으며 TPB는 HDI에 용해되기 때문에 별도의 유기용매를 적용하지 않았다. 시험결과 유기용매(TCE, Acetone, Acetonitrile)/HDI/FeAA 적용시 이중추진제의 접착계면이 아닌 추진제가 파단되는 결과를 얻어 추진제 접착용 코팅제로서 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 유기용매에 따른 1차 추진제와 2차 추진제의 접착력의 차이는 발생하지 않았으며, FeAA를 적용한 CAP의 경우 2차 추진제 경화와 동시에 급속한 접착반응이 발생한 것으로 판단된다. 반면 TPB를 적용한 CAP의 경우 2차 추진제가 경화된 후 상온에서 접착반응이 서서히 발생한 것으로 판단된다. 접착반응속도의 차이는 접착계면의 정도에 차이를 나타낼 것으로 판단되는 바 추진제 노화도에 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 본 연구이후 FeAA를 적용한 CAP와 TPB를 적용한 CAP를 적용한 이중추진제의 노화시험을 수행할 예정이다.

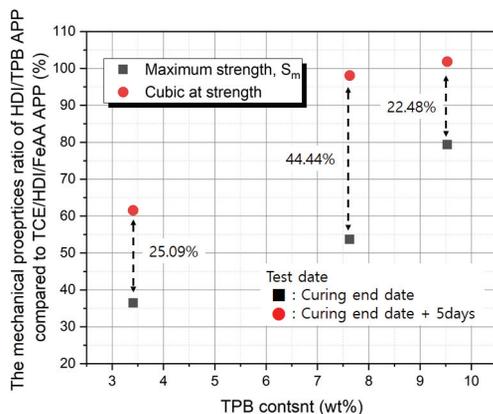


Fig. 7 The mechanical properties of HDI/TPB CAP compared to TCE/HDI/FeAA CAP.

References

1. Jeong. J. Y. and Choi. S. H., "Propellant Characteristics used for a Rocket-Assisted

- Projectile with Aluminium Contents," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 5, pp. 60~66, 2019.
2. Song. J. K., Lee. J. H., Choi. S. H., Suh. H., "A Study on Dual Thrust Solid Rocket Motors with High/Low Burning Rate Propellants," *Journal of The Korean Society of Propulsion Engineers*, KSPE Fall Conference, pp. 664~667, 2010.
 3. Jeong. J. Y., Kim. J. K., Shim. H. M., Kim. H. S., Koo. K. K., "Preparation of Cr₂O₃/AP Composites and their Thermal Decomposition Characteristics," *J.Appl. Chem. Eng.*, Vol. 26, No. 2, pp. 145~153, 2015.
 - 4 . Jeong. J. Y., Song. J. K., Kim. Y. G., Lee. B. G., "Study on the Formulation of an Energetic Thermoplastic Propellant(I)," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 1, pp. 71~78, 2019.
 5. Mayamin R., Christos D., J. F. Kim, Masound B., Enrico D., Y. M. Lee, and Gyorgy S., "Exploring and Exploiting the Effect of Solvent Treatment in Membrane Separations," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 23, pp. 11279~11289, 2017.
 6. S. M. Lee., J. H. Choi., I. K. Hong., and J. W. Lee., "Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, pp. 980~985, 2015.