라이너 Premix 보관조건에 따른 반응성 비교

홍윤택, 장시권, 이덕범,*박병찬
(주)한화 대전공장, *국방품질연구소

- 요 약 -

본 연구는 추진제 연소관 내부에 도포 되는 내열재 라이닝 공정을 최적화하기 위해 라이너 Premix 반응성을 실험하고 그결과를 토대로 Premix 저장조건을 설정하였다. HX-계열의 Bonding agent를 사용하는 LH-2, LH-5, LH-6 라이너를 선택하여 각각 20, 30, 40℃하에서 5주간 저장후 경화제와 경화촉매를 주입하고 초기점도를 측정하여 반응성을 예측하였다. 그 결과 Bonding agent로 HX-868을 사용하는 LH-5, LH-6 라이너가 HX-752를 사용하는 LH-2보다 반응성이 빠르며, 경화제와 경화촉매로 DDI와 T-12를 사용하는 LH-5 라이너가 IPDI와 $Fe(AA)_3$를 사용하는 LH-6 라이너 보다 반응성이 빠르게 나타났다. 이러한 저장온도와 기간에 따른 반응성을 토대로 공정 적용시 급격한 점도 상승에 의한 작업의 불안정성을 피하기 위해 일정 점도를 초과하지 않는 라이너 Premix 저장조건을 설정하였고, 향후에는 Bonding agent로 HX-868을 사용하는 LH-5, LH-6 라이너는 보다 공정성이 양호한 HX-752로 바꾸어 주는 것이 바람직 할 것이다.

1. 서 론

혼합형 복합 추진제의 내열재인 라이너는 모타 연소시 Case 열적 안정성을 유지시키는 물질로서 제조시 계절별 작업장 온도 변화와 저장기간에 따라 반응성에 민감하게 영향을 끼치므로 연소관에 라이너 도포시 점도의 급상승으로 많은 어려움을 초래해 왔다. 추진제 연소시 모타내에 고온 고압의 가스가 발생되는데 만약 연소관 라이너 도포시 점도가 빠르게 상승하면 연소관 표면에 라이너가 고르게 도포 되지 않아 특정부분이 엷게 되고 이 부분이 연소시 고온 고압가스에 의해 파열을 일으킬 수 있다. 따라서 이와 같은 점도상승 현상을 방지하기 위해 각 라이너 Premix의 반응성을 예측하여 라이너 Premix의 저장조건을 설정할 필요성을 느끼게 되었다.

2. 실험방법

본 실험을 수행하기 위해 1 G/L 혼합기를 이용하여 LH-2, LH-5, LH-6 의 3 Type 라이너 Premix를 표.1의 조성으로 제조하였다. 이를 각각 20/30/40 ℃하에서 5주간 보관하면서 주 단위로 Premix에 경화제와 경화촉매를 투입하고 Brookfield 점도계를 이용하여 5분 간격으로 25℃에서 점도를 측정하였다.

표.1 라이너 종류 및 주요원료

종류 / 기능	원 료		
	LH-2	LH-5	LH-6
Prepolymer	HTPB	HTPB	HTPB
Bonding agent	HX-752	HX-868	HX-868
Curing agent	IPDI	DDI	IPDI
Curing catalyst	$Fe(AA)_3$	T-12	FeAA
Filler	Silica	Silica	Silica
etc	-	-	-

위 조성을 살펴보면 프리폴리머는 HTPB (Hydroxl-terminated polybutadiene)를 사용하였고 결합제로는 LH-2와 LH-6는 HX-752 { 1,1'-(1,3-Phenylene dicabonyl)bis 2-methyl-aziridine }이고 LH-5는 HX-868 {1,1',1"-(1,3,5-Benzenetriyltricarbonyl)tris 2-ethyl-aziridine}로써 그들은 모두 HX계열의 Aziridine계 화합물이다. 그리고 경화제로는 IPDI (Isophorone diisocyanate)와 DDI (Dimeryl diisocynate)를 경화촉매로는 $Fe(AA)_3$와 T-12 (Dibutyltin dilaurate)를 사용하고 있다.

HX-752 HX-868

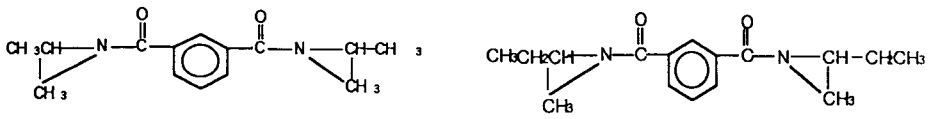

그림1. HX-752 및 HX-868의 구조식

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 LH-2 반응성

아래 그림에서 볼 수 있듯이 저장온도가 높을수록 반응성이 빨라짐을 확인할 수 있다. 라이너 Premix를 1주 보관후 경화제와 경화촉매를 주입 후 Viscosity가 1000 poise에 도달하는데 20℃에서 저장한 Premix는 45분 후에 도달하였고 30℃에서 보관시는 42분, 그리고 40℃에서 저장시는 33분만에 도달하였다. 즉, 저장온도가 상승함에 따라 Viscosity build-up이 증가하는 경향을 보이고 있다.

이와 같은 현상은 저장기간의 경과에 따라서도 유사한 경향성을 보이는데 저장기간이 증가할수록 1000 poise에 도달하는데 걸리는 시간이 빨라짐을 알 수 있다. 결과적으로 각 Liner의 반응성은 저장온도와 저장기간에 비례함을 확인 할 수 있으며 온도조절에 의해 반응성을 조절할 수 있게 되었다.

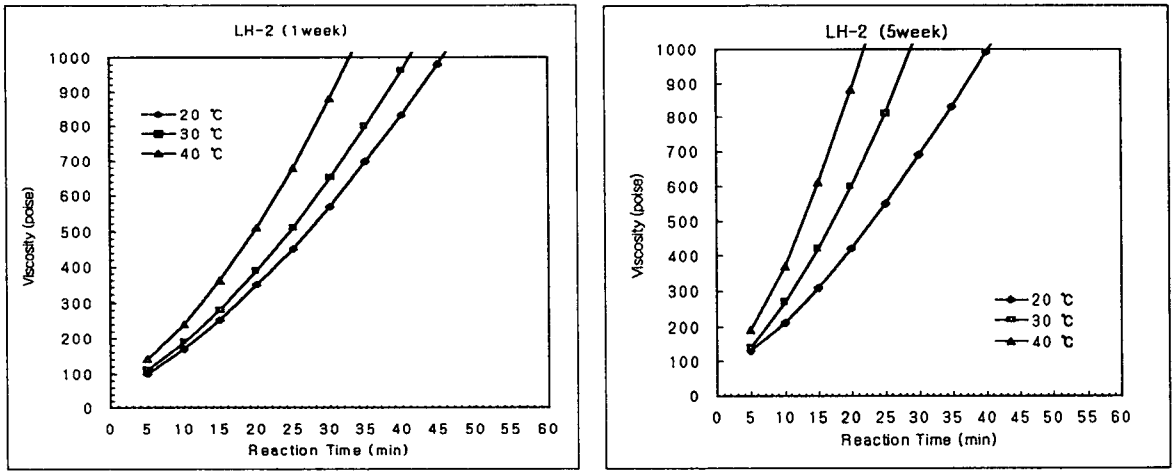

그림2. LH-2 라이너Premix 저장조건별 Viscosity build-up

3.2 LH-5 반응성

위에서 검토한 LH-2와 같이 LH-5도 같은 경향성을 보이고 있다. 라이너 Premix를 1주 보관후 경화제와 경화촉매 투입 후 Viscosity 가 1000 poise 도달하는데 20℃에서 70분, 30℃에서는 38분 그리고 40℃에서는 17분이 걸려 LH-2보다 훨씬 빨리 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 저장기간의 경과에 따라서도 Viscosity의 증가경향이 유사하게 나타났으며, 저장기간에 따른 반응성도 LH-2보다 훨씬 빠르게 나타났다. 즉, 앞에서 언급한 LH-2보다 열에 의한 반응성이 크며, 동일의 열 에너지를 가했을 때 LH-2 보다 LH-5가 반응이 빨리 진행된다는 결론을 내릴 수 있는데 그 이유는 결합제로 사용되는 LH-2의 HX-752보다 LH-5의 HX-868이 열에 의한 분해정도가 빨라 라이너 제조시 Wetting agent의 역할이 감소되어 점도가 상승함을 알 수 있다 . 물론 경화제와 경화촉매의 요인도 있지만 일정 조성비에서 그들이 미치는 영향보다는 결합제에 의한 영향이 훨씬 크게 작용하는 것으로 알려지고 있다.

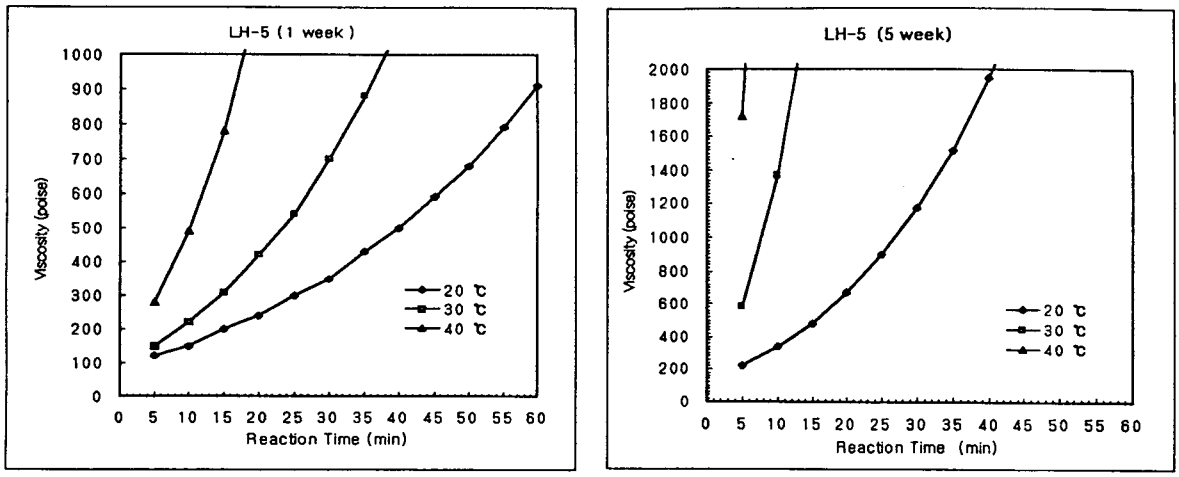

그림3. LH-5 라이너Premix 저장조건별 Viscosity build-up

3.3 LH-6 반응성

LH-6 라이너 Premix는 LH-2 라이너Premix와 비교하여 반응성이 빠르고 LH-5 라이너 Premix 와 비교하여서는 반응성이 느리다. 1주 보관후 경화제와 경화촉매를 주입후 1000 poise 도달하는데 20℃에서는 37분, 30℃에서는 31분 그리고 40℃에서는 22분후에 도달하였다. 또한 저장기간의 경과에 따라서도 유사한 경향성을 보여 LH-2보다는 빠르고 LH-5보다는 느리다. LH-2보다 빠른 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 Bonding agent를 HX-868로 사용하기 때문이며, LH-5보다 느린 이유는 LH-6 라이너 Premix에서 사용하는 경화제와 경화촉매 즉, IPDI와 $Fe(AA)_3$가 LH-5 라이너 Premix에서 사용하는 DDI와 T-12보다 반응성이 떨어지기 때문이다.

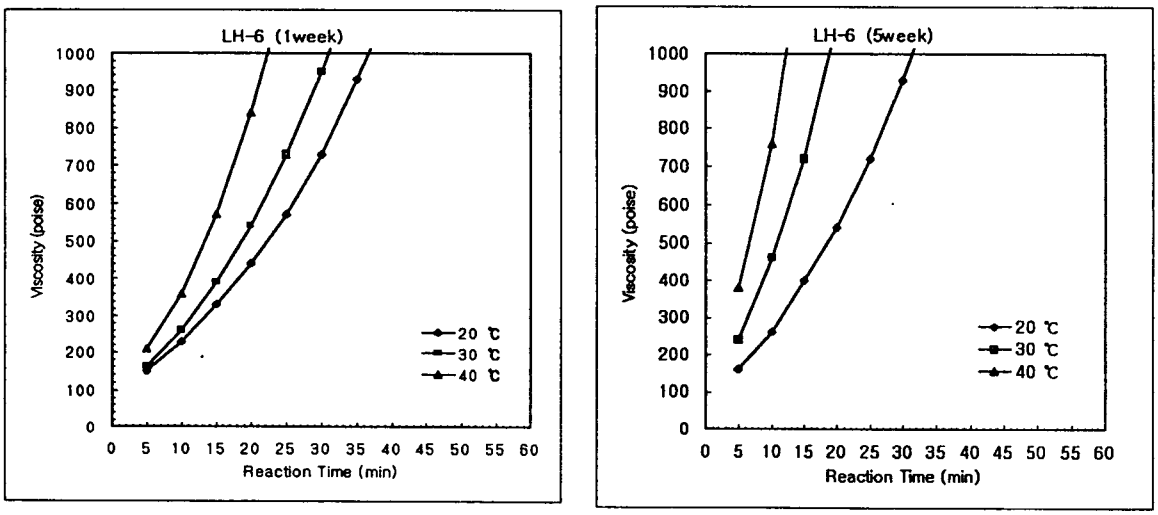

그림4. LH-6 라이너Premix 저장조건별 Viscosity build-up

4. 각 라이너 Premix별 상대적 반응성 비교

4.1 LH-2와 LH-6의 반응성 비교

온도와 저장기간의 증가에 따라 LH-2 보다 LH-6가 반응성이 크게 나타나고 있다. 그 원인을 찾기 위해 우선, 두 라이너 Premix의 Bonding agent로 LH-2 는 HX-752를 사용하고 LH-6는 HX-868을 사용하고 있다. 이 Bonding agent는 Slurry상태에서 Wetting agent로 작용하여 라이너의 점도를 감소시키는 역할을 한다. 이를 실험적으로 확인하기 위해 HX-752함량을 1.5/2.0/2.5% 로 조절하여 점도변화를 확인해 본 결과 HX-752함량이 증가할수록 점도상승비가 줄어듦을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 공정적용시 매우 중요한 점도변화의 역할을 하는 라이너의 Bonding agent로 사용되는 HX-868이 HX-752보다 열에 민감하여 쉽게 분해됨에 따라 HX-868의 기능이 감소되어 LH-2보다 LH-6의 반응성이 크게 나타나고 있으며, 또한 경화촉매로 작용하는 $Fe(AA)_3$의 함량도 LH-2에 비해 2배 정도 많다. 이러한 이유로 LH-6가 LH-2보다 반응이 쉽게 진행됨을 알 수 있다.

4.2 LH6와 LH-5의 반응성 비교

LH-5 라이너 Premix가 LH-6 라이너 Premix 보다 반응성이 크게 나타나고 있다. 이 또한 위와 같이 조성차이로 부터 그 원인을 규명하면 이 두 라이너의 결합제로 모두 HX-868을 사용하나 경화제와 경화촉매를 다르게 사용하고 있다. LH-6는 LH-2와 같이 경화제와 경화촉매를 IPDI와 $Fe(AA)_3$를 사용하나 LH-5 는 DDI와 T-12를 사용하고 있다. 그간 보고된 자료에 의하면 같은 조성비에서 경화제와 경화촉매를 DDI와 T-12를 사용한 경우가 IPDI와 $Fe(AA)_3$를 사용한 경우보다 5배정도 반응성이 크게 나타난다고 보고되고 있다.

결론적으로 라이너간 상대적 반응성의 정도는 LH-2 < LH-6 < LH-5 순으로 증가하며 그 이유는 LH-5와 LH-6에서는 경화제와 경화촉매로 사용되는 DDI와 T-12가 IPDI와 $Fe(AA)_3$보다 반응성이 큰 이유로 LH-5의 점도 상승율이 크며, LH-6가 LH-2보다 반응성이 큰 이유는 LH-6에서 Wetting agent로 사용되는 HX-868이 HX-752보다 열에 쉽게 분해됨으로서 점도를 저하시키는 본래의 기능이 감소되어 LH-6의 점도 상승율이 높게 나타나고 있다.

5. 결 론

본 실험을 통하여 HX 계열의 결합제로 구성된 라이너 Premix는 저장기간과 저장온도에 따라 민감한 반응성의 차이가 있음을 확인하였다. 그 주요 요인으로 Bonding agent로 HX-868을 사용한 라이너 Premix가 HX-752를 사용한 라이너 Premix보다 반응성이 크며, 경화제와 경화촉매를 DDI와 T-12를 사용한 라이너 Premix가 반응성이 크게 나타남을 확인 할 수 있었다. 따라서 본 실험 결과를 토대로 하여 표.2와 그림.5에서와 같이 라이너 Premix 보관 조건을 설정하였다. 물론 그 조성비에 따라 차이가 있는 건 당연한 사실이며 금번 실험을 통하여 제조된 라이너 Premix의 보관조건 설정기준은 작업현장에서 Case에 라이너 도포시 Viscosity가 1000 poise이하가 가장 적합하다는 경험론적 근거에 의거 작업시간이 20분을 초과하지 않는다는 조건으로 설정하였다.

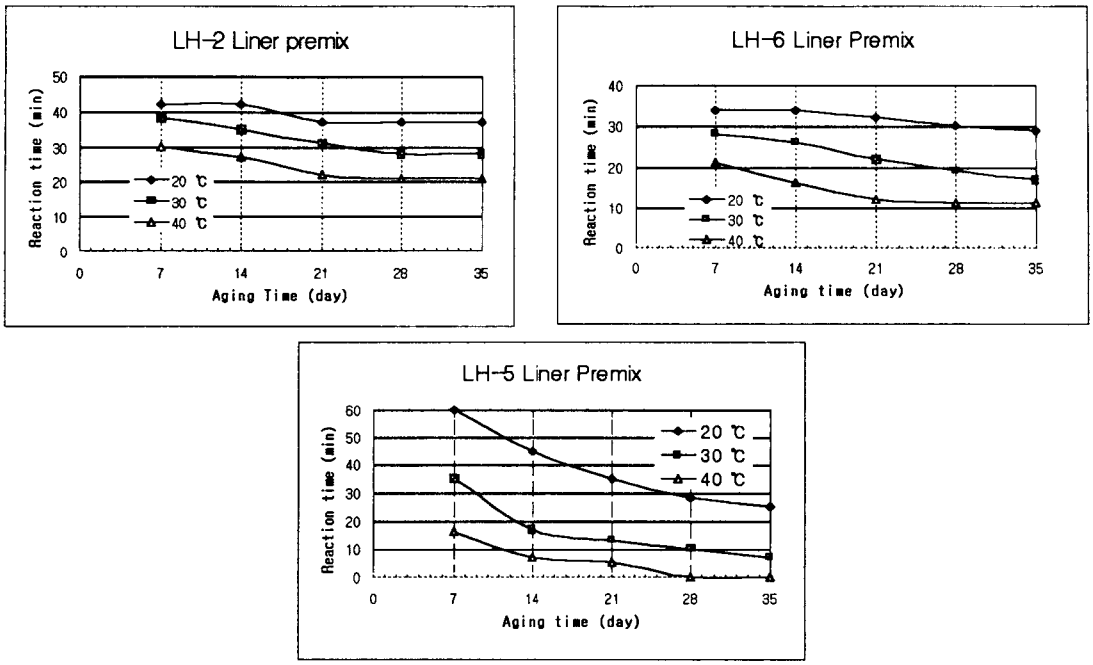

그림5. 점도 1000 poise에 도달하는 저장기간과 반응시간의 관계

종류 / 저장온도	LH-2 라이너 Premix	LH-6 라이너 Premix	LH-5 라이너 Premix
20℃	35일	35일	35일
30℃	35일	23일	13일
40℃	35일	9일	5일

표2. 각 라이너 Premix 별 온도에 다른 저장기간

위 그림은 각 저장온도에 따른 라이너 Premix에 경화제와 경화촉매를 주입후 1000 poise에 도달하는 저장기간별 경화제 투입후 시간의 관계이다. 그림.5 에서 보듯이 LH-2 라이너 Premix는 각 온도에서 저장기간이 35일 이상 되어도 경화제 투입후 20분이 지나도록 Viscosity가 1000 poise에 도달하지 않기 때문에 LH-2 라이너 Premix의 저장기간을 35일로 설정하였으며, LH-5 라이너 Premix는 위와 같은 방법으로 20℃에서 35일 이상 저장하여도 경화제 투입후 20분내에 Viscosity가 1000 poise에 도달하지 않으므로 20℃에서는 저장기간이 35일로 설정되었으며, 30℃에서는 저장기간이 13일 이후부터는 경화제 투입후 20분내에 Viscosity가 1000 poise 이상이 되므로 저장기간을 13일로 설정하였다. 40℃에서는 매우 빠르게 점도가 상승하여 장기 저장이 불가능하므로 되도록 이 온도에서는 작업을 하지 않거나 온도를 30℃ 이하로 조절한 상태에서 작업이 진행되어야 할 것이다. 이와 같은 방법으로 표2.와 같이 각 라이너 Premix의 저장온도에 따른 저장기간을 설정하였으며, 향후 Bonding agent로 HX-868을 사용하는 라이너는 HX-752로 조성 변경하여 품질 향상과 공정 안정성을 확보하여야 할 것이다.

참고문헌

1. Solid Roket Propulsion Technology , Alain Davenas , 430 (1988)
2. Principles Solid Propellant Development , Adolf E.Oberth , 3-12 (1987)