

주조형 복합화약용 HTPB 고분자 바인더의 상용모델 특성연구

이승재* · 김재우* · 박종완*

The Research of Commercial HTPB Polymer Binder Characteristics for Castable Plastic Bonded Explosive

Seungjae Lee* · Jaewoo Kim* · Jongwan Park*

ABSTRACT

Type A and Type B and are commercial HTPB models, which are very popular prepolymer for polyurethane binder family. So the study has been performed on the physical, chemical characteristic of HTPB and viscosity, mechanical property of PBX-A applying to HTPB. But We excluded the Type A from Application test, because of low Hydroxyl value. And in the case of Type B, Type B-1, 2 has mechanical disadvantage to apply to HTPB in the process comparing with B-3. It seems to make no problem if we change equivalence ratio or curing condition within standards. But if we are to apply process condition like R-45HT(US-sample), it would be essential to apply HTPB with higher Hydroxyl Value and hydroxyl Functionality.

초 록

폴리우레탄 계열 바인더용 Prepolymer로 많이 사용되고 있는 HTPB의 상용모델에는 Type A와 Type B 2종류의 모델이 있다. 이에 국내외에서 생산되고 있는 이 2가지 모델에 대해 이화학적 특성과 주장약 PBX-A에 적용하여 점도 및 기계적 특성 등을 연구하였다. Type A는 Hydroxy value가 낮아 주장약에는 적용하기 힘들다고 판단되어 시험에서 제외하였으며, Type B의 경우 Type B-3 대비 Type B-1, 2를 공정에 적용하기에는 불리한 기계적 특성을 보였다. 하지만 Type B-2, 3의 공정조건(당량비/경화조건)을 규격 내에서 변경 적용한다면 이상은 없을 듯하나 Type B-3와 같은 공정조건으로 적용하기 위해서는 높은 Hydroxyl Value와 Functionality의 HTPB를 적용할 필요가 있다.

Key Words: Hydroxyl Terminated Polybutadiene(HTPB), Castable Plastic Bonded Explosive(주조형 복합화약)

1. 서 론

* (주)한화 대전사업장

† 교신저자, E-mail: pjw1203@hanwha.co.kr

주조형 복합화약은 혼합형 고체 추진제에 사

용되어 온 결합제 체계와 같은 방법으로 제조하는 방식으로 그 중 현재 주조형 복합화약 원료로 사용하고 있는 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)는 저점도의 Liquid Prepolymer로써 Isocyanate functional group을 갖는 Curative와 반응해 Polyurethane의 Polymer로 추진제와 주장약용 바인더로 널리 사용되고 있다. 특히, 많이 사용되고 있는 HTPB의 상용모델에는 국내외에서 생산되는 Type A와 Type B 2가지가 있으며, 이들은 유사한 특성을 가지고 있으나 제조회사별, 제조모델별로 품질특성이 상이하어 주조형 복합화약에 적용할 경우, 기계적 특성 및 공정성 등이 달리 나타난다. 이에 본 연구에서는 국내외에서 생산되고 있는 Type A와 Type B에 대한 이화학적 특성분석과 주장약 적용을 통한 물성분석을 진행하였다.

2. HTPB의 주요 특성

2.1 Characteristics

HTPB는 대개 terminal hydroxyl group이 있는 allylic type을 기본적으로 보유하고 있다. 이러한 결합 구조는 aromatic diisocyanate와 강한 반응성을 보인다. 일반적으로 Type B의 Hydroxyl functionality보다 Type A보다 높은 편이다. 이때 높은 functionality는 일반적으로 높은 중량조성비에 의해 결정된다. 또한 HTPB의 점도는 온도에 의한 영향도가 큰 편이다.

2.2 HIPB 제조모델에 따른 Antioxidant의 종류와 역할

Type A과 Type B에 적용되는 Antioxidant는 미국방규격과 국과연등 정부기관의 규격에 명시되어있다.

추진제와 주장약에서 산소에 의해 발생하는 여러 가지의 활성 중합 라디칼들은 Urethane Chain 길이를 불균일하게 만들어 추진제와 주장약이 hard 해지거나 brittle 해져 장기저장성에 악영향을 미치게 되나 산화방지제가 이러한 라디칼들과 반응하여 HTPB의 산화중합으로 인해 분해가 일어나는 현상을 방지하는 역할을 한다.

3. 분석 및 시험

3.1 Hydroxyl Value 측정

Hydroxyl Value의 정의는 샘플 1g의 acetylation에서 생성되는 acetic acid를 중성화하는데 필요한 KOH의 miligram의 수로, 일반적으로 Type B가 Type A에 비해 Hydroxyl Value가 높은 편이다.

측정방법은 OH기를 가진 시료와 과량의 A산 무수물과 B 용액을 반응시켜 에스테르화를 형성시키고, 여분의 A산 무수물을 가수 분해시켜 A를 만들어 준 후 수산화나트륨 표준용액으로 적정하는 방법으로, blank test와 actual test에서 가해진 수산화나트륨의 부피차이로 Hydroxyl Value를 계산할 수 있다.

3.2 Hydroxyl Functionality 측정

Hydroxyl Functionality는 한 개의 고분자내 보유하고 있는 Functional group의 수로, 측정방법은 HTPB와 NCO기를 가진 Isocyanate를 반응시켜 일정시간동안 gel화 시켜 측정하며, 이 때 용액이 흘러내리지 않는 경계점을 확인하여 Functionality를 결정할 수 있다.

3.3 Polydispersity Index 측정

Polydispersity Index(PDI)는 주어진 고분자 샘플들의 분자량 분포를 측정하는 것으로, 보편적으로 고분자들의 PDI 값은 2보다 크나, PDI가 1에 가까울수록 고분자의 체인의 길이가 일정하다고 볼 수 있다. 이번 연구에서 Polydispersity Index(PDI)의 측정은 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 이용해서 측정하였다.

3.4 주조형 복합화약 적용시험

3.4.1 주조형 복합화약의 제조

Type A와 Type B-1, B-2, B-3를 각각 적용한 주조형 복합화약(PBX-A)에 대한 특성을 시험하기 위하여 Prepolymer인 HTPB와 Isocyanate functional group을 갖는 Curative(Isophorone Diisocyanate, IIPDI)를 혼화 및 경화하는 과정을 진행하였다. 단, Type A의 경우 Hydroxyl Value

가 작음에 따라 탄의 성능을 극대화하기 위해 혼합형 추진제에 비해 바인더의 함량이 작고 산화제와 연료의 함량이 많은 주조형 복합화약에 적용하기에는 물리적 특성 및 장기저장성의 저하를 야기 시킬 것이라 판단되어 제외하였으며 이화학시험만 진행하였다.

3.4.2 Viscosity 측정

HTPB를 사용한 polyurethane 반응의 점도변화 특성을 알아보기 위하여 Brookfield Viscometer를 사용하였으며 spindle은 T-spindle로 사용하였고, spindle의 RPM과 측정온도를 각 2.5와 50°C로 하여 1시간 간격으로 측정하였다.

3.4.3 기계적 특성 시험

기계적인 특성을 측정하기 위하여 복합화약을 JANNAF 시편으로 가공하여 시험하였으며, 시험장비는 Instron 5582를 사용하였다. Crosshead Speed는 2 inch/min으로 하였으며, 복합화약당 5개의 시료에 대해 시험하여 시편의 인장강도 (Sm), 최대 신장율(Em) 등을 얻었으며, 경화거동을 확인하기 위하여 경화일수에 따른 경도를 Shore A Type으로 측정하였다

4. 결과 및 고찰

4.1 이화학적 특성분석 결과

Hydroxyl Value는 Type B-2 > Type B-3 > Type B-1 > Type A 순으로 나타났으며, Hydroxyl Functionality의 경우는 Type B-3 > Type B-2 > Type B-1 > Type A 순으로 나타났다. 단, 제조사와 제조 Batch에 의해 Hydroxyl Value, functionality 분포는 상이할 수 있다.

또한 GPC를 사용하여 측정한 PDI의 경우 Type A > Type B-1 > Type B-2 > Type B-3 순으로 좁게 나타났다.

4.2 주조형 복합화약 적용결과

4.2.1 Viscosity

HTPB 제조모델에 따른 점도변화 특성을 측정하기 전에 PBX-A에 적용할 가장 좋은 당량비를

찾기 위한 시험을 진행하였다. 당량비 변화에 대한 각 연결선은 일반적인 직선의 경향을 보여 시간의 흐름에 따라 점도가 상승함을 알 수 있었다. 이것은 망상구조를 이루는 반응에서의 일반적인 현상으로 반응이 진행됨에 따라 분자의 망상구조 농도가 증가하여 점도의 상승이 빨라짐을 보여주는 것이다.

대체적으로 Fig. 1과 같이 당량비를 변화시켜도 초기 4시간까지의 점도 변화는 큰 차이를 보이지 않아 당량비 변화에 대한 초기 점도의 변화는 거의 보여주지 않음을 알 수 있다. 다만 그 그래프에서 볼 수 있는 것처럼 당량비가 0.9, 0.95인 경우에 비해 당량비가 1.0인 경우가 기울기가 다소 증가한 것으로 보아 반응이 보다 빨리 진행됨으로써 격자구조의 형성에 가장 좋은 당량비로 간주 될 수 있다.[1]

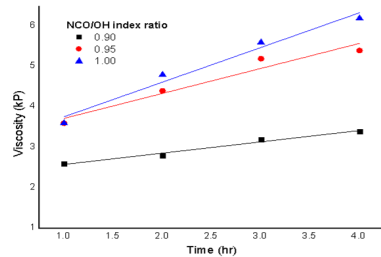


Fig. 1 Effect of NCO/OH ratio on viscosity of PBX-A

Type A와 Type B-1, B-2, B-3를 각각 적용한 PBX-A의 초기 점도는 Fig. 2와 같이 2.6 ~ 3.4 kP의 범위 값이었으며 4시간 후의 점도는 3.6 ~ 5.8 kP 값을 나타냈다. 공정성측면에서는 3개 모델 모두 제조시 특별한 문제가 없을 것으로 판단되었다.

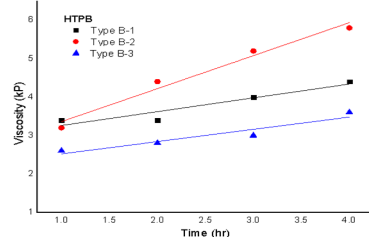


Fig. 2 Effect of HTPB type on viscosity of PBX-A

4.2.2 기계적 특성

주장약에 대한 경도의 경우, 당량비와 경화조건 등에 의하여 결정된다. 당량비가 낮을 경우에는 반응에 참여할 수 있는 NCO 관능기의 농도가 낮아짐에 따라 고분자 사슬 및 격자구조의 진행이 상대적으로 크게 감소하여 적은 분자량의 물질들이 주로 분포함으로써 경도의 상승은 기대할 수 없다.[1]

특히 이번 연구에서 Type B-3의 경우, 낮은 당량비와 낮은 경화온도 조건에서 시험이 진행되었으나 초기의 경도 증가율이 Type B-1, B-2와 유사하거나 급속하게 진행되는 것을 볼 수 있었으며 최종경도도 크게 차이가 나지 않았다. 이러한 경향은 Type B-3의 Hydroxyl Functionality가 Type B-1, B-2에 비해 높음에 따라 높은 반응성을 보이고 있기 때문이다. 또한 공정성 측면에서는 PBX-A에 대한 경도조건이 30이상으로 HTPB 3개 모델 모두 제조시 특별한 문제가 없을 것이라고 판단된다.

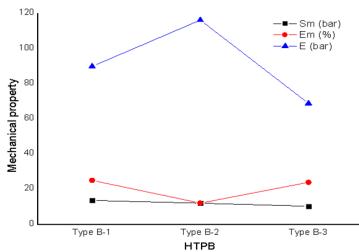


Fig. 3 Effect of HTPB type on mechanical property of PBX-A

기계적 특성측면에서는 전체적으로 Type B-1와 Type B-3의 기계적 특성은 유사하게 나타났으나 Type B-2의 경우, 상대적으로 신장율(Em) 등이 감소하고 young's modulus가 증가하는 등 기계적 특성이 감소하는 경향을 보였다. 이 중 Type B-3는 경화온도와 혼화 및 충전온도를 동일하게 적용하여 온도충격을 최소화하였으며, 낮은 당량비에 비해 유사한 기계적 특성을 보임에 따라 Type B-1, B-2에 비해 우수한 특성을 가지고 있다고 볼 수 있다.

5. 결론

HTPB의 제조모델에 따른 이화학적 특성과 주장약 PBX-A의 원료로 적용하여 점도 및 기계적 특성 등을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. HTPB의 이화학적 특성에서는 Type B-3가 Type A, B-1, B-2에 비해 높은 Hydroxyl Value 과 Hydroxyl Functionality를 가지고 있다.
2. 점도면에서는 Type B-1, B-2, B-3 모두 유사한 수준을 보이며, 공정성에서 차이가 없다.
3. 초기 경도 및 경도 증가율면에서는 Type B-2를 사용하는 것보다 Type B-1, B-3를 사용하는 것이 경화반응성이 좋아 유리하다.
4. HTPB의 제조모델별로 적용한 주장약은 Type B-3>Type B-1>Type B-2순으로 우수한 기계적 특성을 나타냈다. 이러한 결과는 HTPB의 이화학적 특성상 Hydroxyl Value 및 Hydroxyl Functionality의 차이로 인해 발생하며 이 2개 특성 값이 높을수록 유리하다.

상기 결론을 종합하여 볼 때 현재 Type B-3 대비 Type B-1, B-2를 공정에 적용하기에는 기계적 특성에서 불리한 면을 보인다. 당량비와 경화조건 등을 공정규격 내에서 변경하여 적용한다면 이상은 없을 듯 하나 현재 적용중인 Type B-3와 같은 공정조건으로 적용하기 위해서는 보다 높은 Hydroxyl Value(≒0.9)와 Hydroxyl Functionality(≥3)의 HTPB의 적용이 필요할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 전용구, 함덕순, 이근득, "주조형 복합화약 DXD-03 제조 및 탄두충전기술 이전 결과", GWSD-519-940328, 국방과학연구소, 1994
2. 김정국, 함덕순, 이근득, "주조형복합화약 제조원리 및 특성", ADDR-519-081510, 국방과학연구소, 2008
3. Adolf E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Publication, 1987