PGN 바인더 특성 연구

홍명표* · 서태석* · 박영철* · 류문삼*

The study on the properties of PGN binder

Myung-Pyo Hong* · Tae-Seok Seo* · Young-Chul Park* · Moon-Sam Ryoo*

ABSTRACT

Recently, the development of propellant trends toward minimum smoke signature, insensitivity and high performance. PSAN has been used as a oxidizer for less senstive minimum smoke propellant. Unfortunately, it provides low performance to propellant. Energetic polymers such as GAP and PGN are frequently proposed for use in minimum smoke propellants to overcome the energy penalty imposed by using AN as the oxidizer.

In this study the mechanical properties, glass transition temperature and viscosity of PGN and EPGN binder were investigated.

초 록

최근 고체 추진제의 개발은 무연이면서 둔감하며 고성능화 되어지고 있다. 둔감화시키면서 무연화시키는 산화제로는 PSAN이 사용되고 있으나 성능 면에서 저하되므로 일반적으로 에너지를 많이 함유한 바인더를 사용하고 있다. 이런 종류들로는 여러 가지가 소개되고 있으나 그 중 GAP을 많이 사용하고 있다. 본 연구에서는 GAP과 견줄 만한 바인더 PGN이 소개되어 이들에 대한 특성을 고찰하였다. 본 연구에서는 PGN과 PGN의 사슬을 연장시킨 EPGN의 가소제의 함량 및 온도 변화에 따른 점도와 경화시킨 바인더의 유리전이온도와 기계적인 특성을 검토하였다.

1. 서 론

추진제의 연구는 기존 HTPB/AP계에서 더욱 배기가스를 무연화 시키며, 비추력을 높혀 고 에너지화 시키며, 둔감화 시키는 방향으로 나아가고 있다.[1] 또한 체계의 추진제 요구조건도 복잡 다양화되어지고 있다. 위에 언급한 무연화, 고 에너지화, 둔감화의 세 가지 요구 조건을 모두 만족시키는 추진제의 개발은 아주 어려울 것으로 생각된다. 에너지를 높이면 역으로 추진제는 민감화 되어지기 때문이다. 선진국에서는 이제 무연, 고에너지 추진제의 개발은 종료되어 가고 있고, 보다 안전한 무연, 둔감추진제 연구를 수행하고 있는 중이다. 무연, 둔감 추진제의 경우는 고 에너지 추진제와는 달리 니트라민 계열의

*국방과학연구소(Agency for Defence Development)

산화제의 양을 대폭 줄이고 상안정화시킨 질산암모늄 염(PSAN : phase stabilized ammonium nitrate)을 사용한다. 이때 에너지는 감소되어진다. 이 감소된 에너지를 다소 증가시킬 목적으로 고에너지를 함유하고 있는 바인더를 사용하는 것이다. 이런 유형의 것들은 주로 GAP(glycidyl azide polymer), PGN(poly glycidyl nitrate)이다. 추진제의 사용은 먼저 GAP이 많이 사용되어 왔으나, 후에 미국의 Thiokol사에서 GAP과 경쟁하기 위하여 PGN을 개발하게 되었다. PGN은 GAP보다 합성이 용이하며, GAP 합성에서 사용하고 있는 고가의 sodium azide를 사용하지 않으므로 합성 단가가 낮아 가격이 저렴할 뿐 아니라, 성능 면에서도 우수하다고 보고 되어있다[2]. 현재 PGN을 이용한 추진제의 연구 사례는 1.3급수의 AN base의, min. smoke추진제, 1.1급수의 nitaramine base의 min. smoke추진제, 가스발생장치용 추진제, clean space 추진제 등으로 발표 되어있다[2] 따라서 앞으로 활용 가치가 기대 될 것으로 판단하여 국내에서도 PGN의 합성 연구를 시도하여 시제품을 생산한 바 있다.

본 연구에서는 국내에서 합성한 PGN을 이용하여 추진제용 바인더로서의 특성을 검토하였다. 연구는 PGN을 N-100(biuret triisocyanate)으로 경화시킨 PGN/N-100계와 경화시스템을 N-100과 HDI (hexamethylene diisocyanate)를 혼합 사용한 PGN/N-100/HDI계 및 PGN을 HDI로 반응시켜 체인을 연장한 EPGN(extended poly glycidyl nitrate)에 N-100(biuret triisocyanate)으로 경화시킨 EPGN/N-100계의 세종류에 대하여 가소제 (TMETN ; trimethylolethane trinitrate와 BTTN ; butane triol trinitrate)의 함량 비율 변화에 따른 점도의 변화, 유리전이온도 변화, 기계적 특성 변화를 살펴보았다.

2. 원료 및 시험

2.1. 원 료

프리폴리머로는 한국 화인케미칼에서 합성한 PGN을 사용하였다. Waters 사의 GPC로 분석한

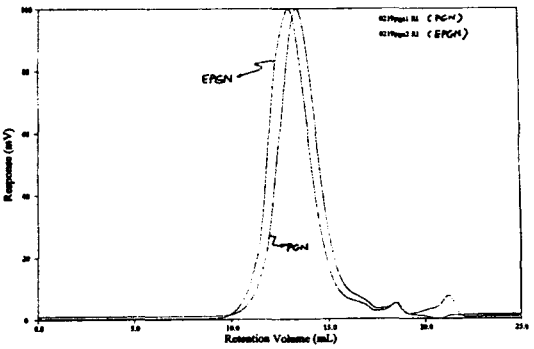


Fig. 1 GPC curve of PGN and EPGN

수 평균 분자량은 1860이고, 중량 평균 분자량은 3622이다. 또한 분석한 OH index는 0.583 eq./kg 이었다. EPGN의 경우는 PGN 2몰에 HDI 1몰을 반응 시켜 사슬을 연장 시켰다. 이때 분석한 수 평균 분자량은 3310이고, 중량 평균 분자량은 9240이었다. 또한 분석한 OH index는 0.296 eq./kg이었다. EPGN의 평균 분자량 및 OH index의 값을 PGN과 비교하여 볼 때, PGN과 HDI의 반응은 잘 이루어진 것으로 추정된다. PGN 과 EPGN의 측정된 분자량 분포는 Fig. 1과 같다.

경화제로는 Isocyanate기의 Functionality가 3-5인 N-100을 사용하였으며 Mobay사 제품이었다. Isocyanate 분석 결과 NCO index 치는 5.13 eq./kg이었다. 가소제는 한화 제품의 TMETN과 BTTN을 사용하였다. 사용한 무게비율은 BTTN이 TMETN의 3배이었다. 경화촉매로는 TPB(tri phenyl bismuth)와 DNSA(dinitro salicylic acid) 사용하였다.

2.2. 실 험

가. 바인더의 제조

프리폴리머와 가소제의 무게를 달아 rotary evaporator에서 70℃ 1시간동안 감압 하에서 건조시킨 후 경화제인 N-100 혹은 N-100/HDI과 촉매인 TPB/DNSA을 가하고 잘 저은 후 테프론 코팅된 판상의 주형에 부었다. 이때 NCO/OH 당량비는 모두 1.1로 NCO의 양을 약간 많이 하였으며, 촉매인 TPB는 0.1%, DNSA는 0.05%가하였다. 사용된 가소제의 무게비율은 BTTN이 TMETN의

3배이었다. 혼합바인더 용액은 60℃ 오븐에서 이틀간 반응하여 경화시켰다. 반응이 완료된 경화 바인더를 가지고 기계적 특성 및 유리전이 온도를 측정하였다.

나. 기계적 특성 시험

바인더의 기계적 특성을 측정하기 위하여 Instron 1122을 사용하였으며 인장 속도는 50mm/min으로 하여 시편의 인장강도(Sm), 파괴신율(ε_r), Young율(E) 값을 얻었다. 사용된 시편은 TL로서 Fig. 2와 같다.

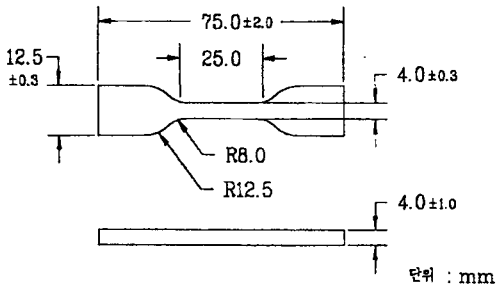


Fig. 2 Dimension of TL specimen

다. 유리전이 온도 측정

바인더의 유리전이 온도를 측정하기 위해서 Dupont사의 DSC를 사용하였으며 -100℃에서 100℃까지 승온 속도는 분당 10도로 하여 측정하였다.

라. 점도 측정

프리폴리머와 가소제와의 혼합 용액의 점도를 측정하기 위해서 Brook field viscometer를 사용하였으며 spindle은 S-27로 사용하였고 spindle의 RPM은 50으로 모두 일정하게 측정 하였으며 온도의 변화는 상온에서 60℃까지 변화 시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 특성

가. PGN/N-100계의 바인더

PGN을 사용하여 N-100으로 경화시키고, 가소제로는 BTTN/TMETN을 3/1의 비율로 바인더를 제조하였으며 이때 가소제의 함량 비율(Pl/Po)을 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시켜 기계적 특성을 검토하였다. 그 결과는 Fig. 3과 같았다. 가소제의 함량이 증가 할 수록 인장강도가 감소하고, 탄성계수가 감소하며, 파괴 신율은 증가함을 나타내었다.

Pl/Po의 비가 1.0, 1.5, 2.0일 때 인장강도의 값은 각각 1.3, 0.9, 0.3 bar로 PEG 바인더의 2.5 bar와 비교하여 볼 때 상당히 낮은 결과를 보여 주고 있다.[4] 더욱이 PEG 바인더에서는 Pl/Po의 비가 3.5인 경우에서였다. 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. PGN의 경우는 Fig. 4와 같이 주 사슬에 nitrate 그룹이 pendant로 달려 있으므로, PEG과는 달리 분자의 충전 효과(molecular packing)가 감소될 뿐 아니라 load capability도 떨어진다. 이로 인하여 가소제의 농도를 PEG에서 만큼 크게 증가시킬 수 없다.

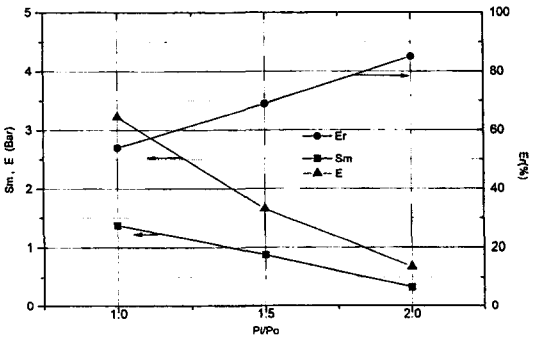
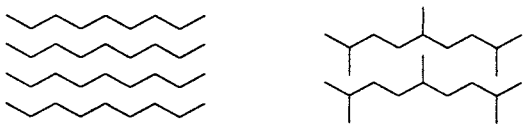


Fig. 3 Mech. property of PGN binder with plastisizer content.
Pl(BTTN/TMETN=3) NCO/OH=1.1



PEG PGN

Fig. 4 Structure of molecules of PGN and PEG

나. PGN/N-100/HDI계의 바인더

앞의 결과에서 보듯이 파괴 신율이 PI/Po의비가 1.0, 1.5, 2.0인 경우 각각 53, 69, 85%로 낮아 파괴 신율을 증가시킬 목적으로 경화제의 N-100 중 일부를 HDI로 교체시켰다. N-100과 HDI의 비율(N-100/HDI)은 100/0, 90/10, 82/18, 73.3/26.7로 하였다. 그 결과는 Fig. 5와 같았으며, HDI의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하고 탄성계수도 감소함을 나타내고 있으나 파괴 신율은 HDI를 사용하지 않은 경우에 비하여 크게 증가되었다. 이것은 HDI를 사용하므로 경화제의 평균 관능기수의 감소로 인하여 가교 밀도가 낮아지기 때문이다.

본 실험 중 N-100/HDI의 비율이 73.3/26.7로 한 경우는 PGN 2몰과 HDI 1몰을 반응시켜 PGN의 사슬을 연장시키는 효과인데, 한 용액 하에서 반응하는 관계로 PGN, HDI, N-100이 규칙적으로 반응하여 PGN-HDI-PGN-N100-PGN-HDI-PGN-N100과 같이 되는 것이 아니라, 반응이 빠른 것부터 반응하게 되어져 그 sequence가 불규칙하게 될 것으로 생각된다. 따라서 다음 실험은 규칙적인 sequence와 비교하기 위하여, 먼저 PGN 2몰과 HDI의 1몰을 반응시켜 만든 EPGN을 가지고 후에 N-100으로 경화시키는 EPGN/N-100계의 바인더 특성을 고찰하였다.

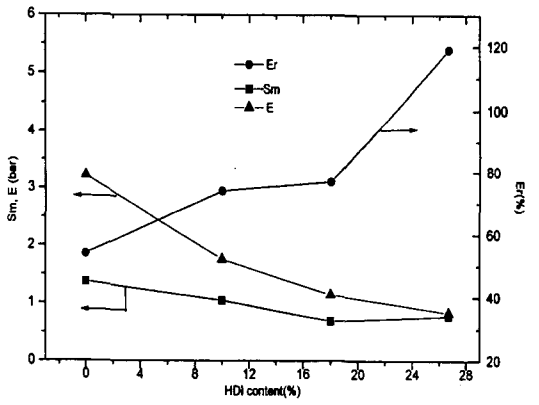


Fig. 5 The effect of HDI content in N-100 on the mech. property of PGN binder
PI/Po=1.0, PI(BTTN/TMETN=3)
NCO/OH=1.1

다. EPGN/N-100계의 바인더

PGN 2몰과 HDI의 1몰을 반응시켜 만든 EPGN인 경우 PGN-HDI-PGN으로 PGN의 분자량보다 약 두배 증가되었다. 이는 앞서 언급한 GPC에 의한 분자량 분석 및 OH index의 분석 결과에서도 볼 수 있다. 합성된 EPGN에 N-100으로 경화시키고, BTTN/TMETN의 비율이 3인 가소제로 가소화 시키고 가소제의 함량 변화(PI/Po)를 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시키면서 PGN/N-100/HDI계의 바인더와의 특성을 비교하였다. 그 결과는 Table 1과 같았다.

앞의 PGN/N-100 바인더의 특성과 마찬가지로 가소제의 함량이 증가될수록 인장강도가 감소되며, 신율이 증가되는 연한 특성을 나타내고 있다. 그러나 가소제의 함량이 2배인 경우는 너무 연하여 인장시험이 어려울 정도였다.

EPGN/ N-100계에서 PI/Po의 비율이 1.0인 경우와 PGN/N-100(73.3)/HDI(26.7)계의 PI/Po의 비율이 1.0인 경우에 기계적인 특성을 비교하여 볼 때 아주 유사한 값들을 나타내었다. 이 결과를 볼 때 기계적인 면에서만 보면 EPGN을 사용하는 장점이 없다. EPGN의 단점으로는 합성의 단계가 추가적으로 필요하며, 점도가 높을 것으로 생각되나, 장점으로는 추진제 제조 공정상 HDI를 다루지 않고, 이미 HDI가 폴리머에 묶여있으므로 하여, 추진제 경화 시 HDI가 라이너 쪽으로 이동되지 못하므로 추진제와 라이너간의 계면에서 추진제의 연한 특성이 야기되는 현상을 막을 수 있다.

Table 1. Comparision of mech. property for EPGN/N-100 and PGN/N-100/HDI binder. (BTTN/TMETN=3)

PI/Po / Property	EPGN/N-100			PGN/N-100(73.3)/ HDI(26.7)
	1.0	1.5	2.0	1.0
S_m (bar)	0.9	0.5	Too soft	0.8
E (bar)	0.9	0.9		0.8
ε_r (%)	138	147		133

3.2. 점도측정

PGN 및 EPGN 자체의 점도를 온도 변화에 따라 측정하였고, PGN과 가소제(BTTN/TMETN = 3)의 비율 즉 Pl/Po 함량을 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시키면서 온도에 따라서 점도를 측정하였다. EPGN도 마찬가지로 가소제의 함량을 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시키면서 온도에 따라서 점도를 측정하였다. PGN 자체 및 가소제가 함유된 용액의 점도 결과는 Fig. 6과 같으며, EPGN 및 EPGN에 가소제가 함유된 용액의 점도 결과는 Fig. 7과 같이 나타났다.

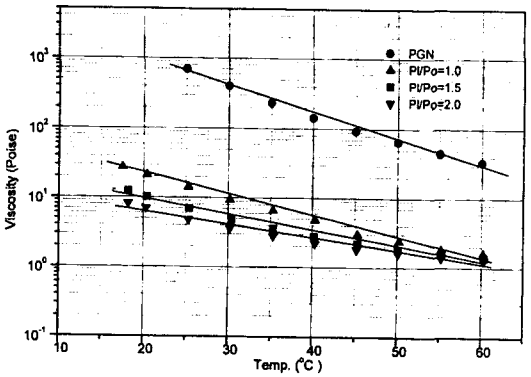


Fig. 6 The result of viscosity with temp. and plastisizer content.
Po(PGN), Pl(BTTN/TMETN=3.0)

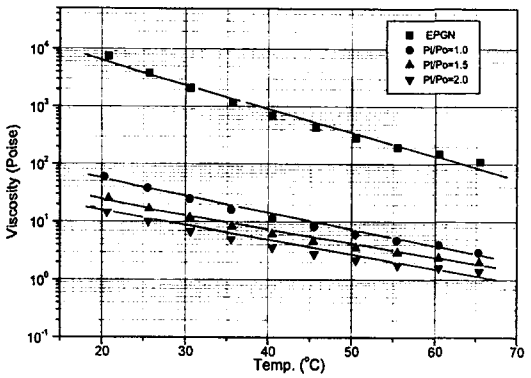


Fig. 7 The result of viscosity with temp. and plastisizer content.
Po(EPGN), Pl(BTTN/TMETN=3.0)

Fig. 6, 7의 결과에 의하면, 25℃에서 PGN자체의 점도는 700 poise, EPGN 자체의 점도는 4000 poise 이었으며, 60℃에서는 PGN자체의 점도는 34 poise, EPGN 자체의 점도는 150 poise 이었다. PGN과 EPGN의 분자량의 차이는 두 배에 해당되나, 동일 온도 하에서 점도의 차이는 여섯 배나 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 분자량이 증가하면서 점도도 비례하여 증가되지만, 분자량의 증가가 어떤 임계 점을 벗어나게 되면 점도는 지수 함수적으로 증가하는데 이것은 분자의 entanglement로 기인된다고 설명되어지고 있다.[3] 또한 온도가 증가됨에 따라 점도가 크게 감소되는데, 이 경우 점도는 온도에 의존도가 상당히 큼을 알 수 있다. 이것은 극성이 강한 니트레이트 그룹이 강한 분자간 결합인 2차 결합(secondary bonding force)을 이루고 있다가 온도 상승에 의하여 결합력이 약하여 지기 때문으로 생각된다. 따라서 PGN 추진제를 잘 혼합하기 위해서는 즉 점도를 대폭 낮추기 위해서는 승온시키는 것이 필수 적이다. 다음으로 가소제에 의한 점도를 비교하여 보면 BTTN/TMETN=3, Pl/Po = 1.5인 경우 25℃하에서 PGN용액의 점도는 7 poise, EPGN용액은 17 poise로 가소제를 가하지 않은 경우 PGN 700poise, EPGN 4000 poise에 비하여 상당히 감소되었다. Fig. 7의 결과에서 보듯이 Pl/Po의 비의 차이에서는 점도의 큰 차이가 나타나지 않으므로 점도를 낮추기 위하여 가소제의 양을 증가시키는 것은 바람직하지 못하다. PGN이나 EPGN 모두 가소제의 함량이 1.5배 가해지고 추진제의 혼합온도 60℃에서의 용액 점도는 각각 1.4, 2.4 poise 로 추진제를 혼합하기에는 문제가 없으리라 본다. 참고적으로 PEG용액의 경우는 0.8 poise 이다[4]

3.3. 유리전이온도

PGN, EPGN 자체와 가소제 함량을 변화시켜 경화시킨 바인더의 유리전이온도를 측정한 결과는 표 2 및 Fig. 8, 9에 나타나있다.

PGN, EPGN의 유리전이온도는 Table 2에서와 같이 -23℃근처로 아주 유사하였다. 유리전이온도는 분자량이 증가함에 따라 약간 상승되지만 PGN과 EPGN의 분자량 차이의 두 배 정도에서는 별 영향

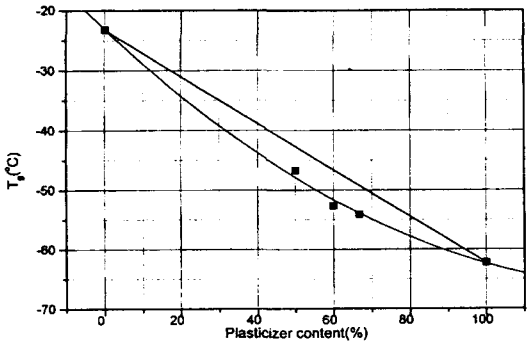


Fig. 8 The glass transition temp. of PGN binder with plasticizer content.
PI ; BTTN/TMETN=3/1

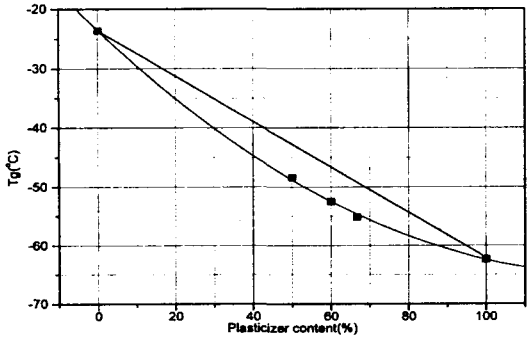


Fig. 9 The glass transition temp. of EPGN binder with plasticizer content.
PI ; BTTN/TMETN=3/1

Table 2. Glass transition temp. of PGN, EPGN, PEG & their cured binder.
BTTN/TMETN=3/1

	PGN	EPGN	PEG
prepolymer	-23.21℃	-23.59℃	-40℃
PI/Po=1.0 (0.5/0.5)	-46.75℃	-48.38℃	-56℃ (PI/Po=3.0)
PI/Po=1.5 (0.6/0.4)	-52.65℃	-52.46℃	
PI/Po=2.0 (0.67/0.33)	-54.1℃	-55.15℃	

이 없었다. 또한 가소제의 함량 증가에 따라 유리전이온도는 낮아졌으나, 가소제의 함량 비율이 낮은 PI/Po=1.0 에서와 프리폴리머 자체의 유리전이온도를 비교하여 볼 때, 적은 가소제의 함량에도 불구하고 상당히 낮은 유리전이온도를 보여 주고 있다.

이것은 Fig. 8, 9 결과에서 보듯이 가소제 함량에 따른 유리전이온도 곡선이 성분비에 의한 이론 유리전이온도 직선보다 오목한 형상을 보여 주고있기 때문이다. 그러나 PEG의 경우에서는 이와 반대로 가소제 함량에 따른 유리전이온도 곡선이 성분비에 의한 이론 유리전이온도에서의 직선보다 볼록한 형상을 나타내고 있다.[4] 이러한 현상은 BTTN/TMETN계의 가소제가 PGN보다 PEG에 비하여 더 상용성이 우수한 것으로 판단된다. 그 이유는 PGN이나 BTTN, TMETN 모두 분자 내에 nitrate 그룹을 소유하고 있으므로 극성의 정도가 더 유사하리라 판단된다. 따라서 PGN 프리폴리머에 가소제 BTTN/TMETN 계를 사용한 추진제의 저온특성에는 사용상 전혀 문제가 되지 않으리라 판단된다. 다음으로 PGN과 PEG의 유리전이온도를 비교하여 볼 때 PGN은 -23.21℃이고 PEG의 경우는 -40℃로 PEG의 유리전이온도가 상당히 낮은 편이다. 그 이유는 PEG의 경우 주 사슬에 pendant 그룹이 없어 주 사슬의 움직임에 영향을 주지 않는 반면 PGN의 경우는 주 사슬에 pendant 그룹이 존재하며 더욱이 극성이 강한 $-ONO_2$ 그룹이 붙어 있으므로 주 사슬이 움직이는데 큰 장애가 되므로 유리전이온도가 높은 것으로 해석된다. 이러한 예는 PVC와 폴리아크릴로니트릴 등에서 찾아 볼 수 있는데 이들의 유리전이온도는 각각 87℃와 103℃ 이다.[5]

4. 결 론

이상과 같은 PGN, EPGN을 적용한 추진제용 바인더 특성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PGN 자체의 점도는 25℃에서 700poise로 높은 편이나 점도의 변화가 가소제와 온도의 의존성이 크므로 추진제 혼합 온도(50℃~60℃) 및 가소제의 함량 비율 PI/Po=1.0, 1.5에서 점도는

1.5poise로 크게 낮아진다.

2. PGN의 유리전이온도는 -23.2℃로 높은 편이나 nitrate ester 가소제와 혼용하므로 -50℃ 이하로 낮출 수 있다.
3. PGN 바인더의 기계적 특성에 있어서 PEG 바인더보다는 열등하지만 HDI를 사용하던가 PGN을 HDI로 사슬을 연장시키면 신율을 향상시킬 수 있다.
4. PGN/N-100계에서는 Pl/Po의 비를 1.5로 하는 것이 추진제의 기계적 특성에 바람직하다.
5. EPGN이나 PGN/N-100/HDI계에서는 Pl/Po의 비를 1.0으로 하는 것이 추진제의 기계적 특성에 적합하다.

참 고 문 헌

1. Klaus Menke et al., Characteristic properties of AN/GAP-propellents, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 21, 139~145, 1996.
2. Rodney L. Willer, Roberts S. Day, Proceedings for the Joint International Symposium on Compatibility of plastics and other materials with explosives, propellants, pyrotechnics., 258~269, 23~25th. Oct., 1989.
3. D.W. Van Krevelen, "Property of polymers", p389, Elsevier SCientific Pub. Co., 1976.
4. 홍명표, 류문삼, 임유진, "추진제용 PEG, PCP의 바인더 특성연구", 한국 추진공학회지 Vol.2, No.3, Dec. 1998.
5. John J. Aklonis, William J. MacKnight, "Introduction to polymer viscoelasticity", p73~77, 2nd. ed., John Wiley & Sons, 1983.