

접촉각 측정에 의한 RDX/EVA의 표면 에너지 해석

The Analysis of surface free energy of RDX/EVA from contact angle measurements

심정섭*
Jung-Seob Shim

김현수**
Hyoun-Soo Kim

이근득**
Keun-Deuk Lee

ABSTRACT

Plastic bonded explosive(PBX) is mainly composed of the nitramine explosives, RDX, HMX, and polymer binders. When the adhesion between nitramine crystals and binder is not particularly strong and can be failed under stress, dewetting occurs rather suddenly and this leads to a significant drop in tensile strength of explosives. Mechanical property of plastic bonded explosive depends on the surface characteristics of filler and binder. In order to design for better adhesion, an understanding of the surface properties of explosive and binder is essential.

In this study, 2 kinds of RDX and 4 kinds of ethylene vinyl acetate copolymers are selected, since they are widely used in many plastic bonded explosives. The technical objective of this investigation is to calculate for the surface free energy of RDX and EVA using theory of Fowkes, van Oss, Neumann approaches and Kaelble equation and to predict the interaction between filler and binder from their surface free energies.

주요기술용어 : Surface free energy, Wettability, Geometric mean, van Oss의 산·염기 이론, Kaelble equation, RDX, EVA

1. 서론

고폭화약 연구의 현 추세는 복합화약 조성의 개발인데, 복합화약은 기존 화약의 성능을 유지하거나 또는 그 이상의 성능을 확보하면서 외부로부터의 기계적 충격이나 열적 충격에는 보다 안전할 수 있도록 설계된 화약이다. 복합화약의 주요 구성요소인 활성충전재(원료화약)와 고분자 결합제간의 결합력이 약한 경우 외부로부터 응력을 받으면 결합제계로부터

활성충전재가 쉽게 분리됨으로써 기공이 생성되는데 이러한 기공들은 복합화약의 물성을 현저히 저하시켜 원하지 않는 기폭현상의 원인이 될 수도 있으므로, 취급하기에 안전한 조성 개발을 위해서는 활성충전재와 고분자 결합제간의 결합을 증대시켜서, 결합제계로부터 활성충전재의 분리되는 현상을 억제하여야 하며, 위와 같은 현상은 원료물질간의 표면에너지를 측정 결합력을 예측함으로써 설계가 가능하다. 고분자 결합제가 활성충전재의 표면에 접촉되는 정도는 각각의 물질의 표면특성과 직결되며, 따라서,

* 국방과학연구소 연구원

** 국방과학연구소 선임연구원

접착효과에 의한 결합력을 증대시키기 위해서는 고체물질의 표면특성에 대한 정확한 이해가 선행되어야 한다. 젖음성(wettability) 시험결과로부터 표면 자유에너지를 계산하는 방법은 고체 표면의 특성을 설명할 수 있는 좋은 방법중의 하나이다.

고체의 표면에너지를 결정하는 방법은 기본적으로 세 가지 이론이 사용되어진다. 첫째는 성분분리이론으로 γ_s 가 다른 내부 분자간의 상호작용에 의해 여러 성분으로 나누어 진다는 가정으로부터 표면에너지의 분산 성분(γ_s^d)과 비 분산성분(γ_s^b)의 기하평균식과 조화평균식 또는 γ_s^d 의 조화평균식과 γ_s^d 의 기하평균식의 합으로 표현되어진다. 또한 최근 van Oss에 의해 Lifshitz-van der Waals성분의 기하평균식과 두상의 전기 공여체와 전기 수용체의 기하평균식으로 표현되는 산염기 성분과의 합으로 나타낸 van Oss 접근방법이 발표되어 널리 이용되고 있다^[1-3].

γ_s 를 결정하는 두 번째 이론은 Girifalco 와 Good에 의해 제안되어 졌는데, γ_s 는 여러 성분으로 나누지 않고 물질의 고유한 성질인 상호 작용 매개변수 ϕ 값으로 각 상이 가지는 표면자유에너지의 기하평균식으로 표현되어진다⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 그러나, 고체-액체 계에 대해 ϕ 값을 계산하는 것은 어려운 문제임으로 1990년 Neumann에 의해 γ_{SL} 과 ϕ 와의 선형관계임을 가정한 상태방정식이 제안되어 이로부터 γ_s 를 결정하였다. 하지만 Neumann의 상태방정식은 1개의 액체시료마다 표면에너지를 계산하는 것이기 때문에 여러 개의 액체시료를 가지고 계산되는 다른 방법에 비해 신뢰도나 정확도 면에서 많이 떨어진다고 볼 수 있다.

γ_s 를 결정하는 세 번째 이론은 Kaelble에 의해 제안되었고, γ_s 는 극성성분과 나머지 force를 포함하는 비극성 성분의 합으로 이루어 졌으며, 접촉각 및 접촉일 data를 사용하여 고체의 표면에너지를 구할 수

있다.

본 연구에서는 복합화약의 원료로 사용되는 분체 형태의 RDX 2종과 결합제로 사용되는 EVA 4종을 선택하였으며, 액체시료로는 물, 쌍극성(bipolar) 액체, 비극성(apolar) 액체(비극성 분자들로서 분자들간에 작용하는 분산력에 크게 영향을 받는 액체)들과의 접촉각 자료를 이용하여⁽⁶⁾, Fowkes의 성분분리이론(Geometric mean), Van Oss의 산·염기이론, Neumann의 상태방정식, 그리고 Kaelble equation 등의 방법으로 표면에너지를 계산 비교하여 RDX/EVA의 표면 특성해석에 이용하였다.

2. 이론

2.1. Fowkes의 성분분리이론

고체의 표면에너지는 (1)식으로 표현되는 Young 식으로부터 고체와 액체와의 접촉각을 기본으로 하여 결정한다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} - \Pi_{eL} = \gamma_L \cos \theta_L \quad (1)$$

여기서, γ_{SL} 은 고체-액체계면에너지, θ 는 고체와 액체의 접촉각이며, Π_{eL} 은 고체 표면의 필름 압력으로 접촉각이 0보다 더 큰 균일 고체 표면에서는 일반적으로 무시한다.

Fowkes에 의해 제안된 성분분리이론을 근거로 하여 고체와 액체의 표면자유에너지는 London 분산 힘(γ^d), Debye 유도 힘(γ^i), Keesom 쌍극자-쌍극자 힘(γ^p), 수소결합(γ^h)간의 상호작용에 의해 여러 성분으로 나누어진다고 하였다. 이 이론으로부터 γ 는 식 (2)와 같이 표현된다^[7-8].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h \quad (2)$$

그러나, 실제적으로 γ 는 분산(dispersion, γ^d)과 비분산(nondispersion, $\gamma^n = \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h$)성분의 합으로 표현되어진다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (3)$$

γ^d 와 γ^n 과의 기하평균식(geometric mean)으로부터 γ_{SL} 는 (4)식과 같이 표현되어진다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} \quad (4)$$

2.2. Van Oss의 산·염기분리이론

성분분리이론을 근거로 하여 γ 를 결정하는 다른 접근방법은 Van Oss에 의해 제안되어졌는데^{(9),(12)}, (5)식과 같이 Lifshitz-van der Waals 상호작용성분 γ^{LW} 와 Lewis 산-염기 상호작용성분 γ^{AB} 두 성분으로 나누어진다고 하였다.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (5)$$

여기서, γ^{LW} 는 비공유 Lifshitz-van der Waals, 그리고 γ^{AB} 는 Lewis-acid base 상호작용으로부터 야기되어지며, γ^{LW} 는 (6)식과 같이 표현되어진다.

$$\gamma^{LW} = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p \quad (6)$$

γ^{AB} 는 전기-공여체(γ^+)와 전기-수용체(γ^-)의 기하평균의 함수로 표현되어진다.

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (7)$$

Van Oss의 접근방법을 사용하여 γ_{SL} 은 (8)식과 같이 정리할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (8)$$

2.3. Neumann의 상태방정식이론

Girifalco 와 Good은 각 상의 고유한 성질로부터 야기되는 상호작용 매개변수 ϕ 에 의해 고체와 액체의 표면자유에너지 값의 기하평균 함수로써 γ_{SL} 을 (9)식과 같이 나타내었다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi\sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} \quad (9)$$

고체-액체 계에서 ϕ 의 계산은 매우 어렵기 때문에 Neumann은 ϕ 와 γ_{SL} 과의 선형관계식을 제시하였다[13].

$$\phi = -\alpha\gamma_{SL} + \beta \quad (10)$$

식(10)에서 α , β 는 실험상수 값으로 각각 0.0075, 1 값을 가진다. (9)식과 (10)식에서 γ_{SL} 에 대한 상태방정식을 (11)식과 같이 얻을 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2}{1 - 0.015 \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L}} \quad (11)$$

(4), (8), (11)식과 (1)식을 결합하면 (12), (13), (14)식을 얻을 수 있다.

$$\gamma_L(\cos\theta + 1) + \Pi_{eL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} \quad (12)$$

$$\gamma_L(\cos\theta + 1) + \Pi_{eL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (13)$$

$$\gamma_L \cos \theta + \Pi_{eL} = \gamma_S - \frac{[\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L}]^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_S \gamma_L}} \quad (14)$$

2.4. Kaelble equation에 의한 표면에너지

젖음성(wettability) data로부터 표면에너지를 계산하는 또 다른 방법으로 표면에너지는 dispersion force(d)와 dipolar interaction(p)으로 구성된다. Fowkes의 이론에 기초한 Kaelble equation을 사용하고 있으며, 기본 식은 다음과 같다.

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (15)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_S^2 + \beta_S^2 \quad (16)$$

서로 다른 두 물질이 부착(adhesion)되어 있는 계에서 두 물질의 계면을 분리시키는데 필요한 가역 일(reversible work)인 부착일은 측정된 접촉각 data로부터 (17)식과 같은 Young-Duprè 식으로부터 구할 수 있다.

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (17)$$

또한 (17)식은 (15), (16)식을 적용하여 다음과 같이

(18), (19)식으로 표현할 수 있다.

$$W_A = 2(\alpha_L \alpha_S + \beta_L \beta_S) \quad (18)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S \left(\frac{\beta_L}{\alpha_L} \right) \quad (19)$$

『여기서, α_L, β_L = square root of the respective dispersion

γ_{LVd} and polar γ_{LVp} parts of γ_{LV}

α_S, β_S = square root of the respective dispersion

γ_{SVd} and polar γ_{SVp} parts of γ_{SV} 』

식(19)는 Kaelble equation이며, 접촉각 및 부착일 data를 사용하여 (19)식에 의해 도출하면 절편과 기울기 값으로부터 고체의 α_S, β_S 와 표면에너지를 구할 수 있으며 표 1에 표면에너지를 구하는데 관련된 상관식을 정리하였다.

3. 실험방법

접촉각 실험은 고분자 물질과 분체, 액체, 섬유 등의 접촉각 측정에 널리 사용되는 DCA-312 Dynamic

[Table 1] 표면에너지 측정에 사용된 상관식

Authors	Equations
Fowkes	$\gamma_L(\cos \theta + 1) + \Pi_{eL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}$
van Oss	$\gamma_L(\cos \theta + 1) + \Pi_{eL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}$
Neumann	$\gamma_L \cos \theta + \Pi_{eL} = \gamma_S - \frac{[\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L}]^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_S \gamma_L}}$
Kaelble	$\frac{W_A}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \right)$

Contact Angle 측정장치를 사용하였다. 측정시료가 상온에서 고체인 polymer는 적당한 온도(70-90°C)에서 압축한 sheet를 가로 2.5 cm, 세로 3 cm, 두께 3 mm 정도의 시편을 만들어 사용하였으며, 고무상 polymer는 완전히 용해되는 solvent를 선택하여 적당량을 용해시켜 가로 2 cm, 세로 2.5 cm 크기의 glass sheet에 코팅하여 상온에서 48시간 이상 건조시켜 용매를 모두 제거하여 접촉각을 측정하였다. 분체는 진공오븐에서 5시간 이상 건조시켜 수분을 완전히 제거하였으며 입자 크기가 균일한 시료를 사용하여 하단에 glass filter가 부착된 높이 8 cm, 내경 0.9 cm의 pyrex tube에 일정량의 시료를 충전하였으며, 충전밀도를 균일하게 하기 위해 tapping 과정을 거친 다음 분체를 적시는 액체의 무게를 측정하여 접촉각을 구하였다. 접촉각 측정에 사용된 액체는 formamide의 11종으로 Aldrich사의 순수 시약을 사용하였으며, 표 2에 실험조건을 요약하였다.

(Table 2) 실험조건

Test Sample	Polymer	Explosives
Sample	Ethylene Vinyl Acetate 4종 2.5 cm × 3.0 cm × 0.3 cm	RDX CL-1 : 190 μm RDX CL-5 : 20 μm
Column Dia. (cm)		0.9
Column Height (cm)		10
Filter		Sintered glass filter
Temperature	20	20
Time (min)	10	10
Analysis	Geometric mean(Fowkes) Acid-base approach(van Oss) Equation of state(Neumann) Kaelble equation(Kaelble)	

4. 결과 및 고찰

4.1 원료화약과 고분자의 접촉각

표 3에 RDX 2종과 EVA 4종에 대한 액체시료와의 접촉각을 나타내었다. RDX CL-1은 극성 액체인 water가 제일 높은 84.12 값을 보인 반면에 같은 극성 액체인 ethylene glycol의 접촉각이 36.52로 제일 낮은 값을 얻었다. 그리고 비극성 액체의 접촉각은 55.05, 67.13을 얻을 수 있었으며, 비극성 액체인 tricresyl phosphate의 접촉각은 80.76으로 측정 시료 중에서 표면장력값이 제일 낮음에도 불구하고 상대적으로 높은 값을 보이고 있어 표면에너지 계산에서는 제외하였다. RDX CL-5는 CL-1보다 많은 액체 시료에서 접촉각을 얻었으며, 극성액체인 water가 83.50 이고 비극성액체인 tricresyl phosphate가 84.36으로 제일 높은 값을 보였으며, 비극성 액체인 bromonaphthalene 가

(Table 3) Measured Values of Contact Angle for Liquid

Solid Liquid	γ _L	Explosives					
		RDX CL-1	RDX CL-5	EVA ₁₅	EVA ₁₈	EVA ₃₁	EVA ₆₀
θ _W	72.8	84.12	83.50	72.8	73.08	72.77	73.91
θ _G	64.0	-	-	59.78	65.51	63.23	60.89
θ _F	58.3	67.13	47.69	53.17	57.64	59.62	61.90
θ _D	50.8	55.05	39.66	0	0	0	0
θ _E	48.3	36.52	45.40	44.58	54.48	54.50	60.36
θ _B	44.6	-	29.31	0	0	0	0
θ _T	40.0	80.76	84.36	1.135	12.04	12.62	26.32
θ _{ET}	28.6	-	60.32	8.00	23.32	31.41	30.37

θ_W : water, θ_F : formamide, θ_D : diiodomethane, θ_E : ethylene glycol
θ_B : bromonaphthalene, θ_T : tricresyl phosphate, θ_{ET} : 2-ethoxy ethanol
θ_G : glycerol, θ_{DS} : dimethyl sulfoxide

29.31로 제일 낮은 값을 얻을 수 있었다.

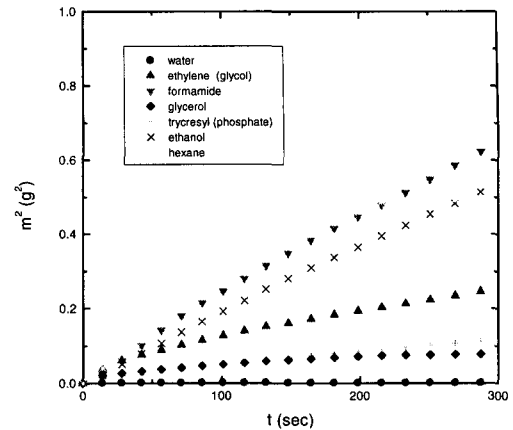
원료화약의 접촉각은 EVA 접촉각 측정 때 보다 많은 용액에서 complete wetting 현상을 볼 수 있었으며, RDX CL-5 보다는 CL-1에서 그 현상은 더 심하게 나타났다. 그것은 다음의 식(20)에서 c값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력 값이 가장 낮아 모든 고체에

$$m^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad (20)$$

대해 완전 적심 액체인 헥산($\gamma_L=18.4 \text{ mNm}^{-1}$)을 사용하였기 때문에 밀도와 점도항을 보정하면 표면장력 값이 높은 몇 가지 용액에서도 고체에 완전 적심이 일어나기 때문으로 볼 수 있다.

그림 1에 측정액체와 RDX CL-1의 Wicking 실험에서 얻은 시간에 따른 흡착량의(m^2)관계를 나타내었다. Water 같은 표면장력이 큰 액체의 흡착량은 매우 적음을 볼 수 있는 반면에 hexane 같은 낮은 표면장력의 액체는 비교적 높은 흡착량으로 인하여 낮은 접촉각을 나타내고 있으며, 같은 액체에서 입자가 큰 CL-1 보다 입자가 작은 CL-5에서의 흡착량이 모세관 현상에 의하여 훨씬 많은 흡착량을 보였는데 hexane 같이 표면장력이 매우 낮은 액체 시료는 complete wetting 현상에 의해 고체와의 반응 초기에 이미 최대 흡착량을 보였다.

복합화약의 결합제로 사용되는 EVA의 접촉각은 표에서 보듯이 액체의 표면장력값이 낮을수록 시료와의 접촉각은 작아짐을 알 수 있는데 이는 표면장력의 높은 극성성분이 고-액체 계면에 complete non-wetting을 유발하여 높은 접촉각을 보이며, 상대적으로 낮은 극성성분의 액체는 complete wetting 현상으로 인하여 낮은 접촉각을 나타내었다. 그리고 VA 함량이 커질수록 같은 용매에서 접촉각이 높아짐을



(Fig. 1) 시간에 따른 원료화약(RDX CL-1)의 흡착량

알 수 있는데 이는 VA가 측정 용매들과 non-wetting 현상이 강하다는 것을 나타내주는 것으로 볼 수 있다.

4.2 Fowkes의 성분분리이론에 의한 표면 에너지 계산

접촉각 자료와 극성-비극성 액체쌍에 대해 식(12)를 사용하여 γ_s^d , γ_s^n 을 결정하였으며, 식(12)에 사용되는 액체의 γ_L^d , γ_L^n 은 문헌치^[14]로부터 표 4에 나타내었다. (12), (13)식에서 분체의 접촉각은 0보다 크기 때문에 $\cos \theta = 0$ 으로 계산하였으며, RDX는 접촉각 실험전에 상수(C)값을 결정하기 위해서 표면장력이 가장 낮은 hexane을 사용하였지만 액체시료의 밀도와 점도를 보정하면 표면장력이 hexane 보다 높은 몇 가지 용액에서도 고체에 완전 적심이 발생하여 고분자 시료의 접촉각 측정 실험보다 상대적으로 적은 액체시료에서 접촉각을 얻을 수 있었다. RDX CL-1은 5가지 액체시료(극성 3, 비극성 2)에서 접촉각을 얻을 수 있었으며 RDX CL-5는 7가지 액체시료(극성 3, 비극성 4)에서 접촉각을 얻었다. 표 5에 식

(Table 4) Values of the γ_L^d and γ_L^n from the literature⁽¹⁴⁾

Liquid	γ_L^d	γ_L^n	γ_L
Water	21.8	51.0	72.8
Glycerol	34.0	30.0	64.0
Formamide	39.0	19.0	58.0
Ethylene glycol	29.0	19.0	48.0
Tricresyl phosphate	39.2	1.7	40.9
Diiodomethane	50.4	0.38	50.8
1-Bromonaphthalene	44.4	0.0	44.4
Dimethyl sulfoxide	42.9	29	13.9
Hexadecane	27.6	0.0	27.6
2-ethoxy ethanol	28.6	23.6	5.0
Ethanol	17.0	5.4	22.4

(12)로 부터 계산된 RDX 2종의 γ_s , γ_s^d , γ_s^n 값을 나타내었다. RDX CL-1의 표면에너지는 22.59 ~ 39.28 mNm⁻¹로 평균 31.55 mNm⁻¹를 나타냈으며, 값의 차이는 RDX 표면에 흡착된 용매의 양 차이로 볼 수 있다.

RDX CL-5의 표면에너지는 값이 많은 차이를 보였는데 22.56 ~ 56.87 mNm⁻¹로 평균 40.45 mNm⁻¹를 나타내었다. 두 가지 모두의 원료화약에서 비극성 액체 중 ethoxy ethanol, tricresyl phosphate 는 평균값에서 많이 벗어났으며, 극성액체인 water, formamide, ethylene glycol 그리고 비극성액체인 diiodomethane액체쌍의 표면에너지 값이 비교적 다른 액체쌍보다 평균값에 근접한 결과를 얻었다. 표 4는 극성-비극성 순서쌍에 의하여 계산되어 졌으며, Panzer⁽¹⁵⁾ 극성-극성 또는 비극성-비극성 순서쌍의 계산은 큰 실험 오차를 유발한다고 하였으며, 실제로 본 실험에서도 극성-극성, 비극성-비극성 값을 계산한 결과 음수의

(Table 5) Values of the γ_s^d and γ_s^n components of the RDX and EVA calculated by Geometric mean

Solid	Liquid Pairs	γ_s^d	γ_s^n	γ_s
RDX CL-1	WD	27.55	5.03	32.58
	FD	28.01	4.16	32.17
	ED	23.82	15.46	39.28
	WT	9.12	13.46	22.58
	FT	7.75	23.38	31.13
RDX CL-5	WD	37.10	2.86	39.96
	WB	39.07	2.52	41.59
	FD	33.39	9.76	43.15
	FB	39.07	6.75	45.82
	ED	36.46	3.73	40.19
	EB	39.07	2.78	41.85
	WX	6.55	16.00	22.55
	WT	7.76	14.85	22.61
	FT	4.32	52.55	56.87
	ET	4.79	45.05	49.84
EVA ₁₅	WT	34.86	9.10	43.96
	W2E	14.87	18.90	33.77
	GT	36.51	5.52	42.03
	G2E	12.79	19.60	32.39
	FT	36.14	5.97	42.10
EVA ₁₈	F2E	11.59	25.60	40.20
	WT	34.73	7.44	42.16
	W2E	14.02	17.07	31.09
	GT	37.08	3.17	40.26
	G2E	13.06	19.51	32.57
EVA ₃₁	FT	37.96	2.07	40.03
	F2E	7.32	40.85	48.16
	WDS	16.42	15.66	32.08
	W2E	11.93	18.91	30.84
	GDS	24.11	10.54	34.65
EVA ₆₀	G2E	12.38	22.36	34.74
	FDS	25.98	7.66	33.63
	F2E	5.81	43.76	49.57
	WDS	17.19	14.43	31.62
	W2E	12.66	17.50	30.16
EVA ₆₀	GDS	8.43	31.29	39.72
	G2E	8.49	31.17	39.66
	F2E	7.87	33.85	41.72

W: Water, F: Formamide, E: Ethylene glycol, T: Tricresyl phosphate

X: Ethoxy ethanol, B: 1-Bromonaphthalene, D: Diiodomethane

DS: Dimethyl sulfoxide, 2E: 2-ethoxy ethanol

값을 얻을 수 있었다.

고분자 EVA의 표면에너지는 VA함량이 다른 4종 모두 30 ~ 40 mNm⁻¹의 값을 보였으며 평균값은 EVA₁₅ = 39.08 mNm⁻¹, EVA₁₈ = 39.05 mNm⁻¹, EVA₃₁ = 35.92 mNm⁻¹, EVA₆₀ = 36.58 mNm⁻¹ 이었고 편차는 RDX 보다 크지 않았다.

4.3 Van Oss의 산-염기 분리이론에 의한 표면에너지 계산

(13)식을 사용하는데 필요한 액체시료의 γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^- 값을 표 6에 나타내었다. 이 값들과 측정된 접촉각으로부터 분체 RDX CL-1, CL-5의 γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^- 값을 결정하였으며, 극성-비극성-비극성 액체쌍으로부터 계산된 각 성분 값들을 표 7에 나타내었다. 표 6의 Lewis 산·염기 값은 각 값들의 고유성질로서, 비극성 액체 중에서 bromonaphthalene의 산·염기는 0의 값을 나타냈으며, tricresyl phosphate와 ethoxy ethanol 값은 문헌에서 찾을 수 없었고 또한 이 액체들에서 측정된 접촉각의 오차가 심하여 산·염기 분리이론에서는 제외하고 계산하였다.

(Table 6) Values of the γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^- , from the literature(16)

Liquids	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	γ_L^{AB}	γ_L
Water	21.8	25.5	25.5	51.0	72.8
Formamide	39.0	2.28	39.6	19.0	58.0
Ethylene glycol	29.0	1.92	47	19.0	48.0
Diiodomethane	50.8	0.72	0.0	0.0	50.8
1-Bromonaphthalene	44.4	0.0	0.0	0.0	44.6
Dimethyl sulfoxide	29.2	0.2	237	13.8	42.9
Tricresyl phosphate	39.2	-	-	1.7	40.9
Glycerol	34.0	3.92	57.4	30.0	64.0

(Table 7) Values of the γ_s^{LW} , γ_s^+ and γ_s^- components of the RDX and EVA calculated by Van Oss approach

Solid	Liquid Pairs	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{AB}	γ_s
RDX CL-1	WDF	28.16	0.28	6.28	2.68	34.87
	WDE	28.78	1.15	3.67	4.10	32.89
	FDE	30.84	0.19	3.62	1.64	32.49
RDX CL-5	WDF	38.42	0.89	7.45	5.15	46.76
	WEB	39.25	0.54	2.24	3.29	42.03
	WDE	41.61	2.14	0.36	1.75	43.35
	WBF	39.25	1.72	0.85	2.41	41.82
EVA15	WDsF	41.66	0.04	12.61	1.47	43.13
EVA18	WDsF	29.66	0.24	14.26	3.72	33.39
EVA31	WDsF	33.25	0.06	14.21	1.83	35.08
EVA60	WDsF	24.46	0.27	16.96	4.24	28.70

W: Water, F: Formamide, E: Ethylene glycol, T: Tricresyl phosphate

X: Ethoxy ethanol, B: 1-Bromonaphthalene, D: Diiodomethane
DS: Dimethyl sulfoxide

산·염기 분리 이론에서 얻은 RDX CL-1의 표면 에너지는 33.42 mNm⁻¹를 얻었는데, 32.49 ~ 34.86 mNm⁻¹ 정도의 값으로 큰 편차를 보이지 않았으며, 측정시료중에서 극성액체는 water, formamide, ethylene glycol, 비극성 액체로는 diiodomethane를 사용하였다. 계산과정에서도 볼 수 있었듯이 극성과 비극성과의 혼합에서만 적절한 값을 얻을 수 있었으며, 극성-극성 또는 비극성-비극성 액체쌍에서는 값들이 많은 차이를 보였으며 음수의 값도 볼 수가 있었다. RDX CL-5의 표면에너지는 43.49 mNm⁻¹의 값을 얻을 수 있었으며, 특히 극성-비극성 순서쌍 중에서 FEB 와 FED의 값에서는 음수의 값을 보였는데, 이는 접촉각 측정값의 오차에서 발생된다고 판단된다. RDX CL-5는 극성액체 3개 비극성 액체 2개의 순서쌍시료에서 표면에너지를 구하였다.

EVA의 표면에너지는 EVA15 = 43.13 mNm⁻¹, EVA18 = 33.39 mNm⁻¹, EVA31 = 35.08 mNm⁻¹, EVA60 = 28.70 mNm⁻¹ 값을 얻었으며 극성-비극성-극성 액체 순서쌍이 몇 가지 값에서 음수의 값을 보이고 있어 water-dimethyl sulfoxide-ethylene glycol 의 순서쌍에서만 값을 얻었다.

4.4 Neumann의 상태방정식에 의한 표면 에너지 계산

유기액체로부터 측정된 접촉각을 식(14)를 사용하여 계산된 분체 RDX CL-1 & CL-5의 표면에너지를 표 8에 나타내었다. RDX CL-1의 표면에너지는 15.92 ~ 35.25 mNm⁻¹로 액체 시료에 따라 편차가 심하게 발생하였으며, CL-5도 14.19 ~ 43.58 mNm⁻¹로 CL-1과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 두 종류 모두에서 비극성액체인 tricresyl phosphate의 접촉각으로 계산된 표면에너지가 가장 작았으며, RDX CL-1은 극성액체인 water가 가장 큰 값을 보였으며, CL-5도 극성액체인 formamide의 접촉각에서 계산된 표면에너지가 큼을 알 수 있었다. 성분분리이론과 산·염기 분리이론으로부터 얻은 결과와 비교하였을 때 사용된 액체에 따라 다른 결과를 보였으며, 대체로 비극성액체보다 극성액체의 표면에너지가 다른 방법을 사용한 값과 유사함을 볼 수 있었다.

EVA의 표면에너지는 다른 방법에 비해 편차가 심하지 않았으며 35 ~ 40 mNm⁻¹의 비교적 높은 값을 얻을 수 있었다.

4.5 Kaelble에 의한 표면에너지 계산

Kaelble equation식(19)을 사용하는데 필요한 RDX CL-1과 CL-5의 접촉각과 부착일, 액체시료의 표면장

(Table 8) Values of the Surface Free Energy of the RDX and EVA calculated by equation of state

Solid	Liquid	γ_s	W_A
RDX CL-1	W	35.25	80.25
	F	16.24	80.96
	D	21.05	79.90
	E	30.57	87.11
	T	15.92	46.52
RDX CL-5	W	35.78	81.05
	F	43.58	97.54
	D	40.84	89.91
	E	36.18	82.22
	B	39.35	83.49
	T	14.19	44.03
EVA ₁₅	2E	16.49	42.76
	W	48.04	98.22
	G	42.28	96.21
	F	40.81	93.25
	Ds	40.15	79.29
EVA ₁₈	2E	28.29	56.92
	W	44.64	93.98
	G	38.95	90.53
	F	38.39	89.50
	Ds	35.38	77.42
EVA ₃₁	2E	26.35	54.86
	W	45.23	94.36
	G	40.28	92.83
	F	37.22	87.78
	Ds	32.03	73.15
EVA ₆₀	2E	24.68	53.01
	W	43.93	92.97
	G	41.65	95.14
	F	35.94	85.76
	Ds	38.11	72.98
	2E	24.03	53.28

W: Water, F: Formamide, E: Ethylene glycol, T: Tricresyl phosphate
 2E: 2-ethoxy ethanol, B: 1-Bromonaphthalene, D: Diiodomethane,
 Ds: Demethyl sulfoxide

력값 중에서 극성 성분과 비극성 성분의 값들을 계산하여 그림 2에 RDX CL-1의 극성 성분과 비극성 성분을 도해하였으며, 표 9에 RDX와 EVA의 표면에너지 값을 정리하였다. 이 결과로부터 EVA의 γ_s 는 30.14 ~ 37.78 (mNm⁻¹)의 값을 얻었는데, VA함량이 많아질수록 표면에너지는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 원료화약은 RDX CL-1이 35.25(mNm⁻¹), CL-5가 42.7 (mNm⁻¹)의 값을 보였는데 입자가 작은 CL-5의 γ_s 가 더 높게 나타났다.

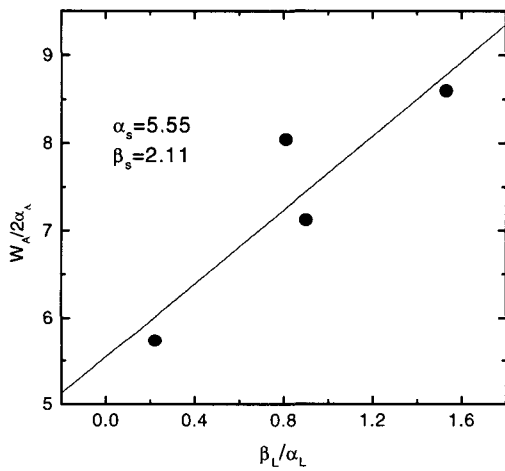


Fig. 2 Surface energy curve of $(W_A/2\alpha_L)$ vs. (β_L/α_L) based on Kaelble equation for RDX CL-1

위의 네 가지 방법 모두에서 RDX CL-5의 표면에너지가 CL-1에 비해 큰 값을 나타냈는데 이것은 이들 물질의 접촉각 실험시 용매의 흡착량이 서로 다른 값을 보이기 때문이다. 분체의 접촉각은 식 (20)에 의해 결정되는데 이 Wicking 방법은 고체의 충전층내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 접촉각을 측정하는 방법이다. 충전관내 빈 공간의 부피는 식 (21)로 계산되어 지며 본 실험에서처럼 입자 크기가 다른 경우 CL-1과 CL-5의 충전관내 빈 공간의 부피

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varepsilon \quad (21)$$

충전관내 빈 공간의 액체의 무게

$$m = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varepsilon \cdot \rho \quad (22)$$

극률(ε)차이에 의한 충전관내 빈 공간의 부피 V' 가 서로 다르기 때문에 그에 따른 용매의 흡착량 차이가 발생하게 된다. 결국, 식(22)에서 보듯이 용매의 흡착량은 충전관내의 공극률에 영향을 받기 때문에 같은 종류의 RDX에서도 입자 크기에 따른 흡착량 차이로 인하여 접촉각의 차이가 발생하게 되며 이 값을 이용하여 표면에너지를 계산하는 방법을 사용하는 한 입자크기에 따른 표면에너지 차이는 발생하게 되는 것이다.

(Table 9) Surface free energy of RDX and EVA by Kaelble equation

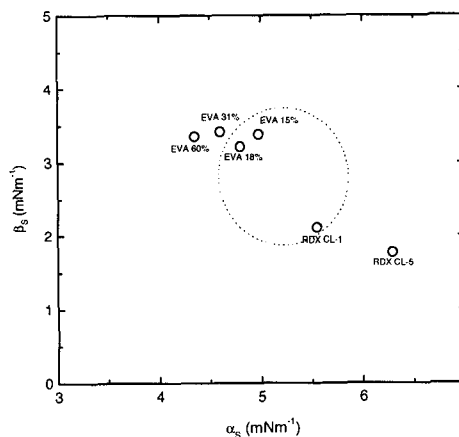
Material	α_s	β_s	vs^D (= α_s^2)	vs^P (= β_s^2)	vs (= $vs^D + vs^P$)	vs^P / vs
RDX CL-1	5.55	2.11	30.80	4.45	35.25	0.126
RDX CL-5	6.29	1.77	39.56	3.13	42.70	0.073
EVA ₁₅	4.98	3.38	24.80	11.42	36.22	0.315
EVA ₁₈	4.80	3.21	23.04	10.30	33.34	0.309
EVA ₃₁	4.60	3.41	21.16	11.63	32.79	0.355
EVA ₆₀	4.35	3.35	18.92	11.22	30.14	0.372

(Table 10) Average values of the surface free energy

Solid Powders	Fowkes approach			Van Oss approach				state equation approach	Kaelble equation approach		
	γ_S^d	γ_S^n	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-	γ_S	γ_S	γ_S^D	γ_S^P	γ_S
RDX CL-1	19.25	12.30	31.55	29.26	0.54	13.57	33.42	23.81	30.80	4.45	35.25
RDX CL-5	24.76	15.69	40.45	39.63	1.32	2.73	43.49	32.34	39.56	3.13	42.70
EVA ₁₅	24.46	14.62	39.08	41.66	0.04	12.61	43.13	39.91	24.80	11.42	36.22
EVA ₁₈	24.53	15.02	39.05	29.66	0.24	14.26	33.39	36.74	23.04	10.30	33.34
EVA ₃₁	16.11	19.97	35.92	33.25	0.06	14.21	35.08	35.89	21.16	11.63	32.79
EVA ₆₀	10.08	25.64	36.58	24.46	0.27	16.96	28.70	36.73	18.92	11.22	30.14

표 10에 Fowkes의 성분분리이론, Van Oss의 산·염기 이론, Neumann의 equation of state, Kaelble equation에서 계산된 각각의 표면에너지 평균치와 그 성분 값을 나타내었다. 상태방정식에서 구한 값이 VA 함량 변화에 따른 편차가 제일 적은 반면 van Oss 산·염기 방법에 의해 계산된 값은 편차가 많이 발생함을 볼 수 있었고 전체적으로 VA 함량이 감소할수록 표면에너지 값은 증가함을 볼 수 있었으며, Kaelble equation에서 구한 값이 좋은 경향성을 나타내었다.

그림 3에 표면에너지의 극성 과 비극성 성분을 도해하였으며, 이 자료로 원료간의 부착력을 예측할 수 있으며, 실 예로 복합화약에 사용되는 모든 원료(원료화약, 결합제, 가소제)의 표면에너지의 극성 성분 과 비극성 성분을 도해하여 원을 형성한 후 사용하고자 하는 물질이 원 내부에 포함되어 있으면 상호간에 결합이 잘 이루어지지만 원 밖에 있는 물질은 계면간에 결합력이 약하거나 잘 이루어지지 않는다고 볼 수 있다. 또한 원료간에 형성되는 원이 작을수록 계면 결합력이 우수하다고 판단 할 수 있다.



(Fig. 3) 표면에너지 도해

5. 결론

복합화약의 원료로 사용되는 분체 형태의 원료화약인 RDX 와 결합제로 사용되는 EVA 4종 에 대해 극성액체와 비극성액체들과의 접촉각을 측정하였으며, 실험결과와 각 유기액체의 표면장력 값으로부터 Fowkes의 성분분리이론, Van Oss 산·염기이론, Neumann의 상태방정식, Kaelble equation의 방법들을

사용하여 표면에너지를 결정하였는데 위의 방법 중 Kaelble equation을 이용하여 계산된 표면에너지값이 가장 적합한 결과를 얻을 수 있었다.

이런 연구의 결과는 복합화약에 사용되는 여러 원료간의 부착력을 예견하는데 이용되며, 앞으로의 연구 방향은 이런 값들을 이용하여 각 물질들의 고체 표면의 특성해석을 통하여 복합화약의 원료로 사용되는 물질간의 상호 결합력을 예측하고, 최종적으로 조성 및 공정의 최적화를 기하고자 한다.

참 고 문 헌

1. Janczuk, B., Wejcik, W. and Zdziennicka, A.: Powder Technolo., **76**, 233(1993).
2. Janczuk, B., Bruque, J.M., Gonzalez-Matin, M.L. and Morere del poze, J.: Powder Technolo., **80**, 127(1994).
3. Janczuk, B. and Zdziennicka, A.: J. Material Sci., **29**, 3559(1994).
4. Li, D. and Neumann, A. W.: J. Colloid Interface Sci, **137**, 304(1990).
5. Janczuk. B. and Biolopodtrowicz, T.: J. Colloid Interfaca Sci., **127**, 189(1989).
6. 심정섭, 김현수, 이근득, "원료화약 및 결합체의 접촉각 측정 기법", GWSD-419-971694, 1997.
7. Wu, S.: "Polymer Interface and Adhesion", Dekker, NY, p.184, 1982.
8. Adamsom: "Physical Chemistry of Surface", Wiley(1982).
9. Janczuk, B., Bruque, J.M., Gonzalez-Matin, M.L. and Pozo, M.D.: J. Colloid Interface Sci., **161**, 209(1993).
10. Janczuk, B., Chibowski, E., Bruque, J.M., Kerkeb, M. and Caballero, G.: J. Colloid Interface Sci., **159**, 421(1993).
11. Janczuk, B., Wejcik, W. and Zdziennicka, A.: Powder Technolo., **76**, 233(1993).
12. Janzuk, B., Bruque, J.M., Gonzalez-Matin, M.L. and Morere del poze, J.: Powder Technolo, **80**, 127(1994).
13. Spelt, J.K., Absolom, D.R. and Neumann, A.W.: Langmuir, **2**, 620(1986).
14. Van Oss, C. J.: "Interfacial Forces in Aqueous Media", Dekker, NY(1994).
15. Panzer, J., J. Colloid Interface Sci., **44**, 142, 1973.
16. B. Bouali, F. Ganachaud, J. P. Chapel, C. Pichot, and P. Lanteri, "Acid-Base Approach to Latex Containing Specific Groups Based on Wettability Measurements", J. of Colloid Interface Sci., **208**, 81-89(1998).