

고분자 경화제를 사용한 라이너와 HTPB 추진제의 접착력 및 접착공정 개선

정병훈* · 서태석* · 홍명표**

Improvement of Bonding Process and Bond Strength of HTPB Propellant/Liner using a Polymeric Curative

Byung-Hun Jeong* · Tae-Seok Seo* · Myung-Pyo Hong**

ABSTRACT

The study has been performed on the improvement of bonding process and bond strength of HTPB propellant and liner using a polymeric curative. In case of liner using polymeric curative prepared from reaction of HTPB and TDI, migration of curative was decreased at bond interface. So EPDM insulation sanding and Desmodur RE coating process could be omitted in motor case preparation and bond strengths between the HTPB propellant and liner were increased. Also deterioration phenomena of bond strength could not be observed in accelerated aging test.

초 록

고분자경화제를 사용한 라이너와 HTPB 추진제의 접착력 및 접착공정의 개선연구를 수행하였다. HTPB와 TDI를 반응시켜 제조된 고분자경화제를 라이너에 사용하면, 접착계면에서 경화제의 이동현상이 줄어든다. 따라서 연소관 준비공정에서 내열제 연마 및 물질이동방지제 도포공정의 생략이 가능하며 HTPB 추진제와 라이너의 접착력이 증가되었다. 또한 가속노화 시험결과 접착력의 저하현상이 관찰되지 않았다.

Key Words: Liner (라이너), Polymeric Curative (고분자경화제), Bonding Process (접착공정), Bond Strength (접착력), HTPB Propellant (HTPB 추진제)

1. 서 론

라이너는 탄성이 있는 고무재질로서 연소관에 고체 추진제가 접착되어있는 case bonded형의 로켓추진기관에서 연소관위의 내열제와 추진제 사이에 약 0.5~3mm 정도의 두께로 존재한다. 라이너는 이들 사이에서 접착력을 향상시키고 또

† 2006년 4월 26일 접수 ~ 2006년 6월 14일 심사완료

* 정회원, 국방과학연구소 기4-5

** 중신회원, 국방과학연구소 기4부

연락처, E-mail: jeongbh@add.re.kr

한 추진기관의 저장시, 운반시 추진제 그레인을 보호하고 추진제의 연소면적을 조정함은 물론 최종 연소시 열로부터 연소관을 보호하기도 한다.

라이너가 이러한 역할을 수행하지 못하면 추진기관 취급 중 변형이 되거나 연소시 오작동하게 된다. 라이너의 기능이 잘 유지되기 위해서는 내열재위의 라이너와 추진제의 접착력이 가장 중요한 역할을 하나 상당한 문제점들이 나타나고 있다[1, 2].

이의 원인은 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 다이머릴 디이소시아네이트(Dimeryl Diisocyanate, DDI), 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone Diisocyanate, IPDI)와 같이 분자량이 적은(150~250g/mol) 경화제를 라이너에 사용하므로 경화 중 라이너의 경화제가 Fig. 1에 나타난 바와 같이 내열재(EPDM, Ethylene Propylene Diene Monomer) 내부로 이동되어 라이너의 경화에 문제가 발생하고, 또한 내열재 내부에 존재하는 수분이 Fig. 1에 나타난 바와 같이 라이너와 추진제로 이동하므로 내열재/라이너/추진제간 접착력 약화 현상이 야기된다[3, 4].

이를 해결하기 위해 기존에는 내열재 건조 및 연마를 실시하고 계면에서 트리페닐메탄 트리이소시아네이트(Desmodur RE, 4,4,4-triphenylmethane triisocyanate)와 같은 물질이동방지제를 도포한 후 라이너를 부어 경화시키고 추진제를 충전하여 경화시킴으로 추진기관을 제조하였으나, 이와 같이 제조하기 위해서는 내열재의 건조 및 연마공정, 물질이동방지제 도포공정이 필요하고 작업 중 오염의 가능성이 상존하고 있다[5].

따라서 본 연구에서는 라이너의 경화제가 이동하지 못하도록 저분자경화제를 미리 프리폴리머와 반응시켜 고분자경화제를 제조하여 라이너 제조에 사용함으로써, 내열재위에서 라이너와 추진제의 접착력이 증가되고 기존의 내열재 연마공정과 물질이동방지제 도포공정을 생략하고자 하였다[6].

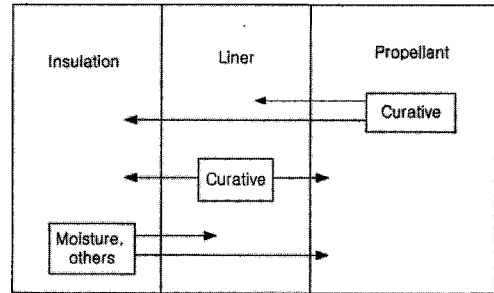
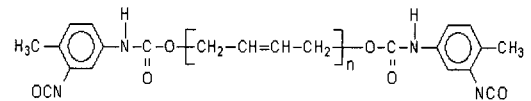


Fig. 1 Transport Phenomena of P/L/I Interface

2. 실험

2.1 고분자 경화제의 제조

이소시아네이트 관능기와 수산기의 비율이 2.05가 되도록 디이소시아네이트기를 가진 저분자경화제(TDI, 평균 분자량: 150~250g/mol)와 수산기로 종결된 폴리부타디엔(HTPB: Hydroxy Terminated Poly Butadiene, 수평균 분자량: 2000~4000g/mol)의 양을 취한 후 교반해서 상온에서 2일간 반응시켜 Scheme 1과 같은 반응 결과물의 고분자경화제를 제조하여 라이너 제조에 사용한다.



Scheme 1. Reaction of HTPB and TDI

2.2 라이너, 접착시편제조 및 접착력시험

먼저 적당한 크기의 용기에 프리폴리머로 HTPB, 가소제, 계면강화제, 산화안정제 및 충전제를 계량하여 넣은 후 임펠러가 1000~3000rpm으로 회전하는 Cowles dissolver를 이용하여 실온에서 20~30분 동안 충분히 혼합한다. 혼합물을 진공오븐에서 기포 및 수분을 제거시킨 다음 경화제와 경화촉매를 투입하여 혼합한 후 진공오븐에서 20~30분 동안 기포를 제거하여 완성한다.

상기에서 혼합된 라이너 혼합물을 Table 1에 나타낸 바와 같이 건조, 연마, 물질이동방지제 도포를 실시하거나, 실시하지 않은 내열재위에 각각 원하는 두께(1mm)의 라이너 양을 부어 균일하게 펼친 후 60°C 오븐에서 2일간 경화시킨다. 경화가 완료된 내열재/라이너 시편에 혼합된 미경화 HTPB 추진제를 3cm 이상의 두께가 되도록 부은 후 60°C 에서 7일간 경화시켜 내열재/라이너/추진제 접착시편을 제조한다. 상기에서 제조된 시편을 추진제와 라이너의 박리접착강도(KSM 3725), 전단접착강도(KSM 3734), 인장접착강도 시험방법(KSM 3722)으로 접착력을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자 경화제의 제조 결과

HTPB와 TDI 또는 IPDI와의 반응시에 시간에 따른 isocyanate의 양을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시간이 지날수록 반응된 isocyanate의 양이 증가하여 48시간 경과시 완결되는 것을 알 수 있다.

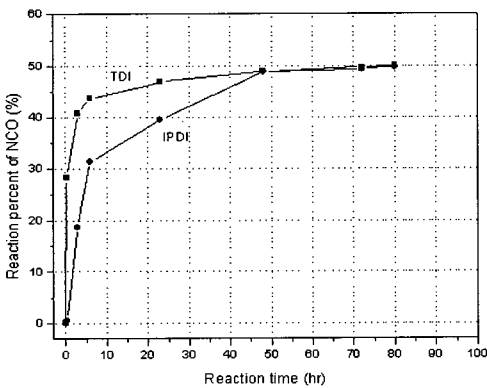


Fig. 2 Reaction Rate of HTPB and Isocyanate

생성된 고분자경화제의 NCO지수는 다음 식에 의해 계산하였으며 습식분석에 의한 결과와 거의 일치하는 것을 확인하였다.

고분자경화제의 NCO 지수 = $(1000 \times \text{HTPB의 OH지수} \times \text{TDI의 NCO지수}) \div$

$(1000 \times \text{TDI의 NCO지수} + 2050 \times \text{HTPB의 OH지수})$

3.2 고분자 경화제를 사용한 라이너 특성

3.2.1 기계적 특성 및 점도

고분자경화제 사용시 경화 당량비에 따른 라이너를 제조하여 인장시 기계적특성 값을 Fig. 3에 나타내었다. 당량비가 1.05에서 1.30으로 증가할수록 최대응력은 증가하고 최대응력하의 신율은 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 경화제의 종류에 따른 60°C에서 라이너의 점도를 도시하였는데 고분자경화제 사용시 DDI 사용시 보다 초기점도는 높으나 점도 상승속도는 느려 라이닝 공정성에 문제가 없는 것으로 나타났다.

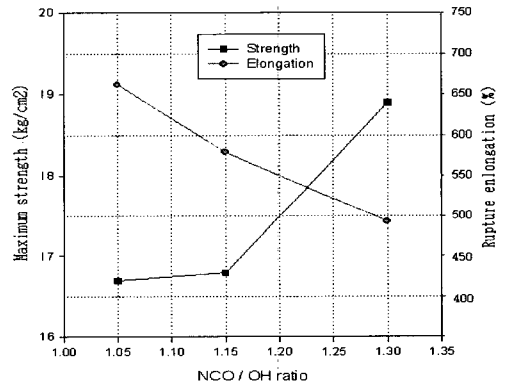


Fig. 3 Effect of NCO/OH Ratio on the Sm and em of Liner

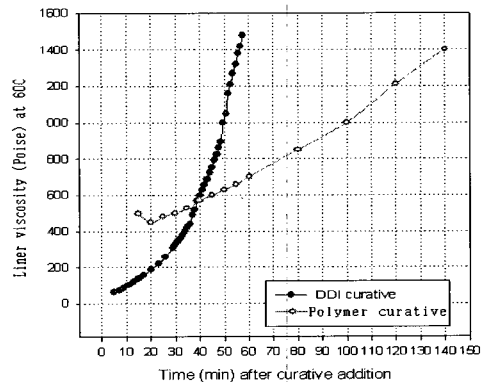


Fig. 4 Effect of Curative Type on the Liner Viscosity

3.2.2 물질이동 특성

추진제/라이너/내열재 경계면에서 물질이동 특성을 파악하기 위하여 경화제가 라이너 또는 내열재로 이동하는 양을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 접촉시간이 증가함에 따라 저분자 경화제인 DDI는 라이너, 내열재로의 이동량이 증가하나, 내열재위에 물질이동방지제인 Desmodur RE를 도포하면 DDI의 이동량이 현저히 줄어든다. 그러나 고분자경화제는 물질이동방지제를 도포하지 않아도 경화제의 이동현상은 거의 없는 것을 알 수 있다.

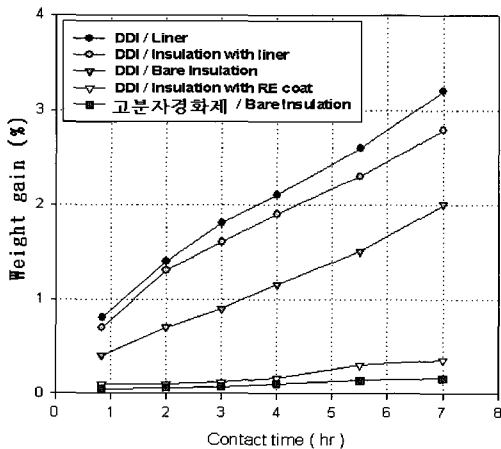


Fig. 5 Effect of Curative Type on the Migration

3.2.3 접착 및 노화 특성

전처리 공정에 따른 내열재위에 경화제 종류와 당량비에 따른 라이너를 제조하고 그 위에 추진제를 경화시켜 제작된 시편의 접착력 결과를 Table 1에 나타내었다. 라이너에 저분자경화제인 DDI를 사용시 경화당량비가 증가할수록 추진제와 라이너의 접착력이 증가하여 Peel 값이 1.50 daN/cm, Shear 값이 3.73 bar, Tensile 값이 4.39 bar 정도에 이르나, 내열재를 건조, 연마, 물질이동방지제 도포하는 전처리 공정을 거쳐야 Peel 값이 2.37 daN/cm, Shear 값이 5.68 bar, Tensile 값이 7.53 bar 로 추진기관에 적용 가능한 접착력을 얻게 되는 것을 알 수 있다.

반면에 고분자 경화제 사용 시에는 내열재의

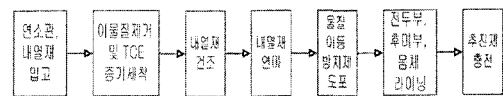
건조, 연마 및 RE 도포와 같은 전처리 공정을 거치지 않아도 Peel 값이 2.36 daN/cm, Shear 값이 5.40 bar, Tensile 값이 7.36 bar로 우수한 접착력을 얻을 수 있었고, 라이너의 경화당량비에 따라 접착력이 유사하므로 접착력의 신뢰성이 높음을 알 수 있었다. 따라서 고분자 경화제를 사용 시에는 물질이동이 방지되어 접착력 약화현상이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. Bond Test Results of Propellant/Liner

No	Insulation Condition			Liner Condition		P/L Bond strength		
	Dry	Sand	RE coat	Curative	Eq. Ratio	Peel (daN/cm)	Shear (bar)	Tensile (bar)
1	X	X	X	DDI	1.05	0.57	0.68	1.81
2	X	X	X	"	1.20	0.93	2.81	4.33
3	X	X	X	"	1.30	1.50	3.73	4.39
4	O	O	O	"	1.30	2.37	5.68	7.53
5	X	X	X	Polymer Curative	1.05	2.30	5.65	7.57
6	X	X	X	"	1.20	2.12	5.34	7.30
7	X	X	X	"	1.30	2.36	5.40	7.35
8	O	X	X	"	1.05	2.40	5.80	7.71

따라서 Fig. 6와 같이 라이너에 고분자경화제 사용시 내열재 연마, 및 물질이동방지제 도포공정의 생략이 가능하여 경제적이며, 또한 수분 및 도포공정 중 오염에 의한 불량률을 줄일 수 있는 효율적인 연소관 준비공정으로 개선할 수 있었다.

기존 공정



개선 공정



Fig. 6 Comparisons of Motor Preparation Process

그리고 고분자 경화제를 사용한 라이너로 제작된 추진제와의 접착력 시험에 대한 가속노화 시험결과를 나타낸 Fig. 7을 살펴보면 60°C에서 30주간 보관하여도 추진제의 경화현상에 의한 라이너와의 접착력 증가만 나타나고, 접착력의 저하현상이 나타나지 않는 것을 확인하였다.

따라서 라이너에 고분자 경화제를 사용하여 실제추진기관에 적용할 수 있음을 확인하였다.

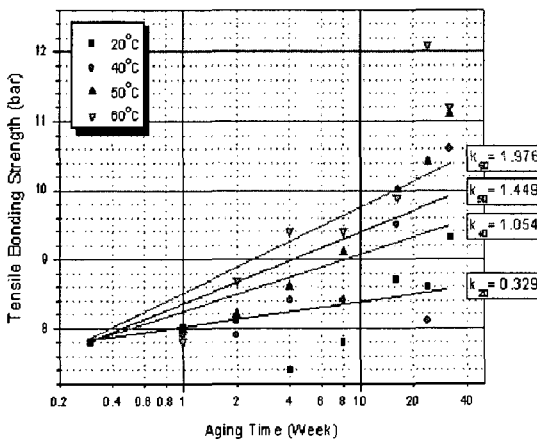


Fig. 7 Accelerated Aging Test Results of Bond Strength of P/Liner (Polymeric Curative Used)

4. 결 론

HTPB와 TDI를 반응시켜 제조된 고분자 경화제를 라이너의 원료로 사용하여 추진기관 제조 시 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 내열재로의 경화제 이동량이 저분자경화제 사용 시 보다 적은 것을 확인하였다.
2. 저분자경화제 사용 시 보다 초기점도는 높으

나 점도 상승속도는 느려 라이닝 공정성에 문제가 없었다.

3. 내열재의 연마 및 물질이동방지제 도포를 하지 않아도 HTPB 추진제/라이너의 접착력은 저분자경화제 사용 시 보다 우수하며, 안정적인 결과를 얻을 수 있다.
4. 기존의 연소관 준비공정에서 내열재의 연마 및 도포공정을 생략할 수 있다.
5. HTPB 추진제/라이너 접착력의 가속노화시험에서 30주 동안 접착력의 저하현상이 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. Alain Davenas, "Solid Pocket Propulsion Technology" Pergamon Press, 1993, pp.270
2. 정병훈, 임유진, 홍명표, "PCP가 PEG/HMX/AP추진제의 기계적 성질에 미치는 영향", 한국추진공학회지, 제2권, 제3호, 1998, pp.52-57
3. A. E. Oberth, "Principles of Solid Propulsion Technology" CPIA Publication, 1987, pp.136-139
4. J. W. Sinclair, et al., Propellant-case interface technology program II, chemical-mechanical P/L/I properties, CPIA Pub., JANNAF propulsion, 1993, pp.75-84
5. J. D. Byrd., "Factors influence propellant/liner bond strength in solid rocket motors", CPIA 340, Vol. 5, 1981, pp.231-238
6. 홍명표, 서태석, "ITPB를 적용한 라이너 연구", TEDC-421-030680, 국방과학연구소, 2003, pp.2-6