

복합화약 조성설계에서의 이론적 연구(I)

A Theoretical Study for the Formulation Design of PBX(I)

심정섭* 김현수*
 Shim, Jung-Seob Kim, Hyoun-Soo

ABSTRACT

A Plastic Bonded Explosive(PBX) is mainly composed of nitramine explosive and polymer binder. The great number of serious applications of PBX requires the good adhesion between nitramine crystals and binder, which depends on the surface characteristics of a filler and binder. In the pursuit of the better design to achieve the enhanced adhesion, profound knowledge of the surface and interfacial characteristics of explosive and binder should be exploited. In this study, the influences of physicochemical properties between RDX and binders such as interfacial tension(γ_{SL}), latent heat(Q_m), and density(ρ) on impact sensitivity of PBX were investigated. As experimental results, the major contribution factor to impact sensitivity of PBX was the interfacial tension, compare with other surface properties. The correlation coefficient of H_{50} versus γ_{SL} is 0.9932 when a polynomial regression method was used.

주요기술용어(주제어) : PBX, Binder, Interfacial Tension, Impact Sensitivity, Desensitizer

1. 서론

재래식 화약에 비하여 복합화약은 조성에 첨가되는 성분이 많아 이들의 계면상태를 해석하는데 많은 어려움이 있다. 지금까지는 SEM 사진을 통한 분석과 표면에너지 값을 이용한 계면장력과 부착력 등의 계면성질을 통하여 계면상태를 해석하여 왔으나^[1,2], 최근의 연구들은 계면에서의 계면장력(interfacial tension), 부착력(work of adhesion), 퍼짐계수(spreadign coefficient), 복합화약의 잠열(melt latent heat), 밀도(density), 마찰 계수(friction coefficient), 경도

(hardness)등의 물리화학적 성질(physicochemical properties)이 복합화약의 감도, 성능 등에 미치는 영향을 계산하여 이들의 상관관계를 규명하는 연구가 활발히 진행되고 있다^[3~6].

복합화약 조성개발에 있어서 가장 문제가 되는 것은 결합체계로부터 활성충전재의 분리 현상이다. 니트로아민계의 원료화약과 고분자 결합체간의 결합이 약한 시스템의 경우 외부로부터 응력을 받으면 결합체계로부터 활성충전재의 분리가 쉽게 일어나며, 이러한 현상은 복합화약의 기계적 물성을 현격하게 저하시키는 물론 성능(performance) 및 감도(sensitivity)에도 영향을 미친다. 결합체계로부터 활성충전재가 분리됨으로써 기공(void)이 생성되는데 이러한 기공들은 복합화약이 기계적 충격(impact)이나 충격파(shockwave)에 의해 단열압축(adiabatic compression)

† 2008년 2월 27일 접수~2008년 4월 4일 게재승인

* 국방과학연구소(ADD)

주저자 이메일 : sjs4149@yahoo.co.kr

될 때 기폭역할을 하게 된다^[7,8].

본 연구에서는 RDX(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)와 복합화약의 결합제로 사용되고 있는 polymer 6 중을 선정하였다. 활성충전재와 결합제의 접촉각을 Wicking method와 Wilhelmy plate method로 측정하였으며, 접촉각 측정 결과로부터 Kaelble equation을 사용하여 표면자유에너지(surface free energy)의 극성 성분과 비극성 성분을 계산하였다. 이들 값으로부터 원료화약과 결합제계의 계면에너지, 잠열, 그리고 밀도 등의 물리화학적 성질을 측정하여 이들 특성이 복합화약의 감도에 미치는 영향을 파악하였으며, 또한 이들 성질과 복합화약 감도간에 상관식을 계산하여 상관관계를 규명하였다.

2. 이론

가. 접촉각 측정

고분자 결합제의 접촉각 측정은 식 (1)의 Wilhelmy method을 사용하였다^[9].

$$F_o = p\gamma\cos\theta \quad (at \quad d=0) \quad (1)$$

여기서, p = plate perimeter,
 γ = liquid surface tension,
 θ = contact angle

분체인 RDX의 접촉각은 고체의 충전층 내 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 모세관 오름속도를 결합함으로써 분체와 액체의 접촉각을 측정하는 Wicking 방법을 이용하여, 식 (2)의 Washburn equation을 적용하였다^[10].

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

여기서, c = constant,
 ρ, η = density and viscosity of liquid
 γ_L = surface tension of liquid

나. 표면에너지

고체의 표면에너지(γ_s)는 다음의 식 (3)으로 표현되는 Young식으로부터 고체와 액체와의 접촉각을 기본으로 하여 결정하였다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} - \Pi_{eL} = \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

여기서, γ_s = surface tension of solid
 γ_{SL} = interfacial tension between solid and liquid
 Π_{eL} = equilibrium spreading pressure

표면에너지는 Fowkes의 이론에 기초한 Kaelble^[11] 식으로 설명할 수 있으며, 기본 식은 다음과 같다.

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (4)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_S^2 + \beta_S^2 \quad (5)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S(\beta_L/\alpha_L) \quad (6)$$

여기서, α_L, β_L = square root of the respective dispersion γ_L^d and polar γ_L^p parts of γ_L
 α_S, β_S = square root of the respective dispersion γ_S^d and polar γ_S^p parts of γ_S

식 (6)은 Kaelble식인데, 접촉각 및 접촉일 data를 사용하여 이식에 의해 도식하면 절편과 기울기 값으로부터 고체의 α_S (비극성 성분), β_S (극성 성분)와 표면에너지를 계산할 수 있다.

다. 계면에너지

복합화약의 계면에서 작용되는 에너지는 식 (7)의 geometric mean method로 표현되며, 두 물질이 계면을 형성하고 있을 때 두 물질의 성질이 비슷할 수

록 계면장력은 낮은 값을 나타내며 계면간의 부착력은 좋은 것으로 해석할 수 있다.

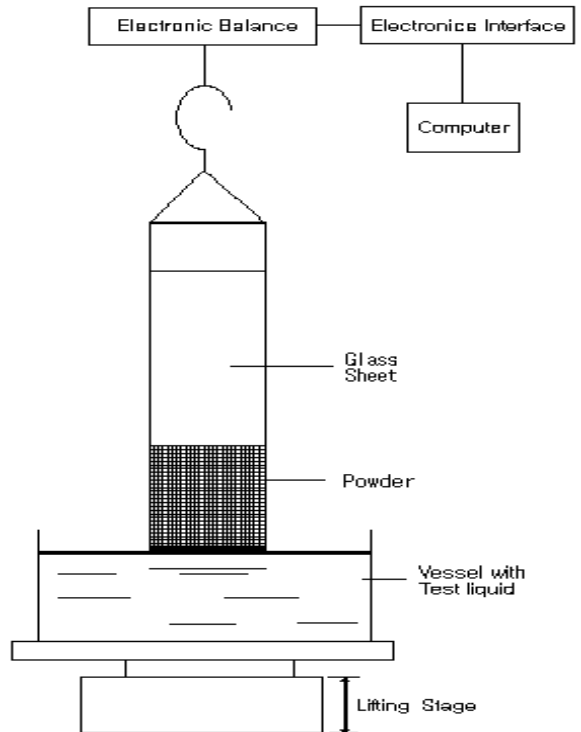
$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_{SV}^D \cdot \gamma_{LV}^D)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

- 여기서, γ_{SL} = interfacial tension of solid-liquid
- γ_{SV} = surface energy of solid
- γ_{LV} = surface tension of liquid
- γ_{SV}^P = polar phase of solid-surface-energy
- γ_{SV}^D = disperse phase of solid-surface-energy

3. 실험

가. 접촉각 측정

고분자 결합제와 원료화약의 접촉각 측정은 고분자 물질과 분체, 액체 등의 접촉각 측정에 널리 사용되는 DCA-312 dynamic contact angle 측정장치를 사용하였다^[12]. 상온에서 고체상태인 EVA 3종(VA 함량 15%, 31%, 60%)과 Viton 그리고 Estane 결합제는 70~90℃의 온도에서 sheet 형태로 압착하여 가로 2.5cm, 세로 3cm, 두께 3mm 정도의 시편을 만들어 사용하였다(표 1). 상온에서 고무상 결합제인 HyTemp는 완전히 용해되는 ethyl-acetate 용매를 사용하여 적당량을 용해시켜 가로 2cm, 세로 2.5cm 크기의 glass sheet에 코팅하여 상온에서 48시간 진공 건조하여 사용하였다. 분체는 진공 오븐에서 5시간 이상 건조시켜 수분을 완전히 제거하였으며 입자 크기가 균일한 시료를 사용하였다. 고분자 결합제는 전진각과 후진각을 사용하여 접촉각을 계산하였으며, 분체의 접촉각 측정은 glass filter가 부착된 높이 9cm, 내경 1cm의 pyrex tube에 일정량의 시료를 충전하였다(그림 1). Packing 정도는 균일하게 하였으며 분체를 적시는 액체의 무게를 측정하여 접촉각을 계산하였다. 실험은 상온에서 진행되었으며, 접촉각 측정에 사용된 액체는 water(증류수) 외 11종이며 Aldrich사의 순수 시약을 사용하였다.



[그림 1] Schematic view of dynamic contact angle system

[표 1] Experimental Conditions in contact angle system

Test	Polymer	Explosive
Sample	EVA 3종, Viton HyTemp, Estane	RDX
Column size (cm)		0.9(D)×10(H)
Sample size (cm)	3(W)×4(L) ×0.5(T)	
Filter		Sintered glass filter
Time(min)	10	10
Analysis	Washburn equation Kaelble method Geometric mean method Multiple Regression method	

나. 잠열 측정

복합화약의 잠열은 열분석 장비인 TA 8000 계열 DSC 821(스위스 Mettler사)을 이용하였으며, 측정시료는 10mg 이하의 소량을 사용하였다.

다. 충격감도 측정

충격감도는 일정한 무게의 추 높이를 변화시키면서 자유낙하 하여 50% 범위에서 반응이 일어나는 높이와 이에 해당하는 에너지를 계산하는 실험실적 감도 측정 방법으로 본 연구에서는 충격감도시험기(독일 Julius Peter사)를 사용하였다. 실험은 MIL-STD-1751A의 Group 1010 Impact Sensitivity Test Method^[13]에 준하여 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 원료화약과 결합제의 접촉각

표 2에 액체시료와 원료들간의 접촉각을 나타내었다. 고분자 결합제의 접촉각은 예상한대로 극성액체인 water가 측정시료 모두에서 제일 높은 값을 나타내었다. 이는 표면장력이 측정 시료중에서 제일 크기 때문에 nonwetting 현상에 가까운 높은 접촉각을 나타낸 반면, 비극성 액체중에서 n-hexadecane, n-dodecane, ethanol 등은 낮은 표면장력으로 인하여 complete wetting 현상인 $\cos\theta=1$ 이상의 값을 나타내었다. 또한, 접촉각 측정에 사용된 액체 시료의 γ_L 값이 낮아질수록 접촉각은 작아짐을 확인할 수 있었으며, 표 2에는 $\cos\theta=1$ 이하의 접촉각을 갖는 액체시료만 표기하였다.

분체 형태의 분자화약인 RDX는 결합제와는 달리 비교적 높은 접촉각을 나타내었다. 극성 액체인 water의 접촉각은 측정시료중 제일 높은 값을 나타내었다. RDX의 접촉각은 고분자 결합제보다 많은 용매에서 완전 적심(complete wetting) 현상인 $\cos\theta=1$ 이상의 값을 나타내었는데, 그것은 식 (2)에서 c값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력 값이 가장 낮아 모든 고체에 대해 완전 적심 액체인 헥산($\gamma_L=18.4\text{mNm}^{-1}$)을 사용하였기 때문에 밀도와 점도를 보정하면 표면장력 값이 높은 몇 가지 용액에서도 고체에 완전 적심이

일어나기 때문에 볼 수 있다^[1,14].

[표 2] Contact angles of binders and explosive^[9]

Test liquid	γ_L	EVA ₁₅	EVA ₃₁	EVA ₆₀	HyTemp	Viton	Estane	RDX
Water	72.8	65.56	72.77	73.91	63.53	62.06	50.85	84.12
Glycerol	64.0	59.78	63.23	60.89	56.32	49.58	34.67	
Formamide	58.3	53.17	59.62	61.90	60.11	43.8	25.69	67.13
Diiodo methane	50.8							55.05
Ethylene glycol	48.3	44.58	54.5	60.36	45.67	38.05	17.76	36.52
Dimethyl sulfoxide	43.5				30.26		6.86	
Trycresyl phosphate	40.9	1.135	16.62	26.32	34.86	24.51		80.76
Dimethyl formamide	37.3					26.68	3.43	
2-ethoxy ethanol	28.6	8.0	31.41	30.37				

나. 표면에너지

식 (6)의 Kaelble식에서 표면에너지값의 극성성분과 비극성 성분인 α_s (intercept)와 β_s (slope)를 구하기 위해서 먼저 측정 액체 시료의 γ_{LV}^D (dispersion force)와 γ_{LV}^P (polar force) 값을 문헌^[15]에서 구하였다. 측정된 접촉각으로부터 원료화약(RDX)과 결합제(5종)의 표면에너지 값을 계산하여 표 3에 정리하였으며 그림 2~3에 나타내었다.

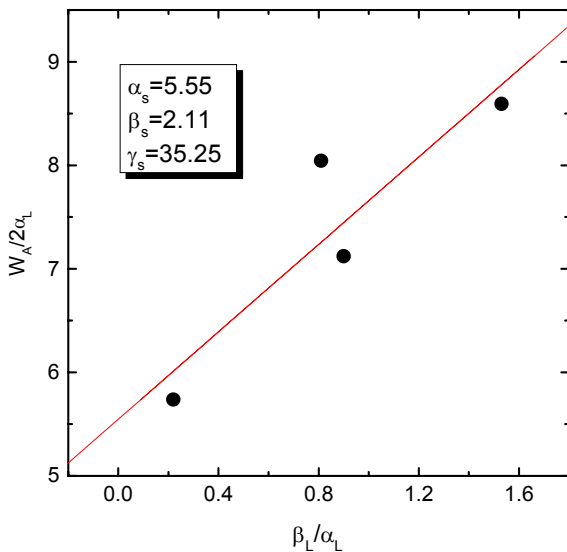
표 3에서 보듯이 EVA 계열의 γ_s 는 $30.14\text{mNm}^{-1} \sim 36.22\text{mNm}^{-1}$ 로 VA함량이 많을수록 비극성 성분이 감소하여 표면에너지값은 적어짐을 알 수 있었으며, HyTemp은 38.10mNm^{-1} , Viton은 41.96mNm^{-1} 그리고 Estane은 결합제 중에서 제일 높은 49.39mNm^{-1} 의 값을 얻을 수 있었다. 또한 고분자 결합제에서 비극성 성분이 극성 성분보다 큰 값을 보임을 알 수 있었는데 이는 분자간에 발생하는 polar forces 보다는 London dispersive forces에 기인한 dispersion force

가 더 크게 작용하기 때문에 볼 수 있다^[16,17].

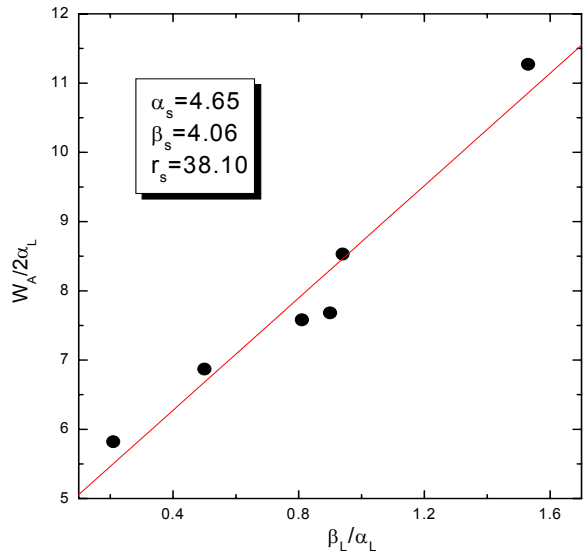
원료화약의 표면에너지는 35.25mNm⁻¹로 Martin^[16]과 Shengying^[18] 등의 연구에서 발표된 값과는 약간 차이가 발생됨을 확인하였다. 이는 그들이 사용한 시료를 일정한 두께의 pellet으로 만들어 그 위에 액적을 떨어뜨려 접촉각을 측정하는 Sessil drop method^[19]과, 본 연구에서 사용한 Capillary rise method의 차이 때문이라 볼 수 있는데, 이는 측정하는 방법과 얻을 수 있는 접촉각 범위가 서로 다르기 때문이다.

[표 3] Surface free energy of binders and explosive [mNm⁻¹]

Material	α_s	β_s	γ_s^D	γ_s^P	γ_s	γ_s^P/γ_s
EVA ₁₅	4.98	3.38	24.80	11.42	36.22	0.3152
EVA ₃₁	4.60	3.41	21.16	11.63	32.79	0.3547
EVA ₆₀	4.35	3.35	18.92	11.22	30.14	0.3723
HyTemp	4.65	4.06	21.62	16.48	38.10	0.4320
Viton	4.88	4.26	23.81	18.15	41.96	0.4326
Estane	4.76	5.17	22.66	26.73	49.39	0.5412
RDX	5.55	2.11	30.8	4.45	35.25	0.1262



[그림 2] Surface free energy of RDX



[그림 3] Surface free energy of HyTemp

다. 물리화학적 성질이 충격감도에 미치는 영향 식 (7)의 geometric mean equation을 사용하여 원료화약과 결합제간의 계면장력을 계산하였다.

두 물질이 계면을 형성하고 있을 때 두 물질간의 성질(표면에너지)이 비슷할 수록 상호간의 간섭현상이 적어 계면장력은 낮은 값을 나타내며, 계면상태가 좋은 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 원료화약과 결합제 사이의 계면장력이 낮은 복합화약이 화약과 결합제의 coating 정도가 좋을 것이며, 더 나아가 감도에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

RDX-binder로 구성된 6가지 복합화약의 계면장력은 RDX를 solid로 하고, binder를 liquid로 적용하였으며, 밀도, 잠열, 충격감도를 계산 및 측정하여 표 4에 정리하였다. 충격감도(H_{50})는 값이 클수록 50% 확률로 기폭시키는 에너지가 크게 되므로 둔감함을 의미한다.

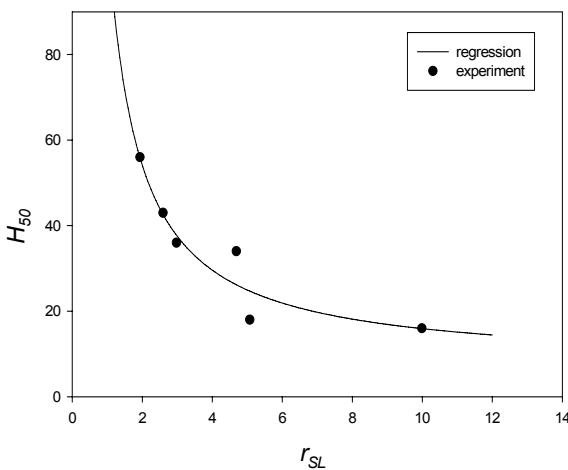
표 4에서 보듯이 계면장력이 감소할수록 즉 계면의 결합상태가 우수할 수록 복합화약의 충격감도인자(H_{50})는 증가하여 둔감해지는 결과를 알 수 있었으나, 잠열과 밀도에 관해서는 충격감도와의 특별한 연관성을 발견하지는 못하였다. 결과적으로 계면장력이 충격감도에 가장 큰 영향을 미치는 요인임을 알 수 있었으며 복합화약과 결합제의 계면장력이 낮을수록 원

료화약에 대한 결합제의 피복효율이 우수하기 때문에 복합화약의 둔감효과도 개선됨을 알 수 있었다.

물리화학적 성질 중에서 감도에 가장 영향을 미치는 계면장력과 충격감도(H_{50})와의 상관관계를 도시하면 그림 4와 같이 나타낼 수 있었다. 그림 4에서 식

[표 4] Physicochemical properties of RDX-Based PBXs

PBX Material	Interfacial Tension (mNm ⁻¹)	Latent heat (J/g)	Density (g/cm ³)	H_{50} (cm)
RDX-EVA ₁₅	1.937	131.4	1.666	56
RDX-EVA ₃₁	2.594	132.0	1.669	43
RDX-EVA ₆₀	2.978	132.2	1.687	36
RDX-HyTemp	4.689	129.4	1.708	34
RDX-Viton	5.075	152.3	1.802	18
RDX-Estane	9.991	138.4	1.762	16



[그림 4] Comparison between the values of with r_{SL} versus H_{50} by polynomial regression

(8)의 다항식(polynomial equation)을 유도 하였으며 상관계수는 0.9932로 실험값과 매우 근접함을 알 수 있었다.

$$H_{50} = 7.23 + 85.08/\gamma_{SL} + 17.50/\gamma_{SL}^2 \quad (8)$$

5. 결론

본 연구에서는 원료물질의 표면특성과 이들 원료물질을 사용하여 제조한 복합화약의 물리화학적 성질이 복합화약의 감도에 미치는 영향을 파악하였으며, 이들 성질과 복합화약의 감도간에 상관식을 계산하여 상관관계를 해석하였다.

복합화약의 여러 물리화학적 성질중에서 계면에너지가 충격감도에 가장 크게 영향을 미침을 확인하였으며, 이로 인해 복합화약의 충격 감도 예측이 가능할 수 있었다. 그 밖에 부착력, 잠열, 밀도 등의 다른 물리화학적 성질들은 복합화약의 충격감도 예측에 크게 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

본 연구에서는 몇 가지 물리화학적 성질이 감도와 상관관계를 연구하였지만, 연구 대상이 제한된 연구결과 이므로 추가적으로 복합화약에 사용되는 모든 분자화약과 결합제계를 대상으로 실험을 확대하여 물리화학적 인자들이 복합화약의 감도에 미치는 영향을 규명할 필요가 있다.

참 고 문 헌

- [1] J. S. Shim, H. S. Kim and K. D. Lee, "The Analysis of Surface Free Energy of RDX/EVA from Contact Angle Measurements", J. of the Korea Institute of Military Science and Technology, 3(2), 219~230, 2000.
- [2] E. S. Barak and T. Kaully, "Sensitivity of pressed PBX : Influence of binder and mechanical properties", *Proceedings of the 35th International Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, p. 99, 2004.

- [3] O. Planinšek, R. Pišek, A Trojak, S. Srčić, "The utilization of surface free-energy parameters for the selection of a suitable binder in fluidized bed granulation", *International Journal of pharmaceutics*, 207, Issues 1~2, 77~88, 2000.
- [4] H. Hengjian, D. Haishan, Z. Ming, C. Kemei and Z. Yufen, "A Quasi-Theoretic Method for the Selection of Desensitizers in the Designs of Explosive Formulations", *2003 Int'l Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 5, 54, 2003.
- [5] H. S. Kim, J. S. Shim, K. D. Lee, B. S. Park, "Effects of surface interactions on the mechanical properties of PBXs : part 1. surface free energy of solids" *Proceeding of the 31th International Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, pp. 101, 2000.
- [6] J. M. Bellerby and Ch. Kiriratnikom, "Explosive binder adhesion and dewetting in nitramine filled energetic materials", *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 14, 82, 1989.
- [7] T. Kaully and T. Kimmel, "Failure Mechanism in PBX", *Proceeding of the 29th International Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, p. 19, 1998.
- [8] J. S. Shim, H. S. Kim, K. D. Lee and J. K. Kim, "A Study on the Interfacial Characteristics on Nitramine Explosive-Polymer Binder", *2004 Annual Conference of AIChE*, Texas, USA, p. 102, 2004.
- [9] Wu, S., "*Polymer Interface and Adhesion*", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [10] Janczuk, B., Bruqueu, J. M., Gonzalez-Matin, M. L. and Morere del poze, "The Surface Free Energy of Fluorite in Presence of Sodium Dodecyl sulfate", *J. Power Technolo.*, 80, 127, 1994.
- [11] D. H. Kaelble, P. J. Dynes and D. H. Cirlin, "Interfacial bonding and environmental stability of polymer matrix composites", *J. Adhesion*, 6, 23, 1974.
- [12] Cahn Instrument Inc., "DCA-312 instruction manual", 1994.
- [13] MIL-STD-1751A, "Safety and Performance tests for the Qualification of explosives", 2001.
- [14] S. B. Rho and M. A. Lim, "Determination of Contact Angle and Surface Free Energy of Polymer Powder by Wicking Method", *HWAHAK KONGHAK*, 36(2), 215, 1998.
- [15] Van Oss, C. J., "*Interfacial Forces in Aqueous Media*", Marcel Dekker, New York, 1994.
- [16] E. C. Martin and R. Y. Yee, "Effects of Surface Interactions and Mechanical Properties of PBXs on Explosive Sensitivity", NSWC, NWC-TP-6560, 1984.
- [17] D. K. Owen and R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *J. App. Pol. Sci.*, 13, 1741, 1969.
- [18] L. Shengzing, J. Chengwei and I. Shengziang, "An Investigation of Interfacial Interaction in PBX.", *Proceeding of the 21st International Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, p. 109, 1990.
- [19] J. S. Allen, "An Analytical Solution for Determination of Small Contact Angles from Sessile Drops of Arbitrary Size", *J. Colloid Interface Sci.*, 261(2), 481, 2003.