

## Hydroxyl Terminated Polybutadiene/(설탕 또는 탄산칼슘) 현탁계의 유변물성 및 경화특성

이상목 · 홍인권 · 이재욱\*<sup>†</sup> · 정원복\*\*

단국대학교 화학공학과, \*서강대학교 화공생명공학과, \*\*㈜한화 종합연구소  
(2013년 10월 27일 접수, 2013년 12월 1일 수정, 2014년 1월 7일 채택)

## Rheology and Curing of Hydroxyl Terminated Polybutadiene/ (Sugar or Calcium Carbonate) Suspension

Sangmook Lee, In-Kwon Hong, Jae Wook Lee\*<sup>†</sup>, and Won Bok Jeong\*\*

Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 448-701, Korea

\*Applied Rheology Center, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

\*\*Hamwha Corporation R&D Center, Hamwha Corporation, Daejeon 305-804, Korea

(Received October 27, 2013; Revised December 1, 2013; Accepted January 7, 2014)

**초록:** 결합제로 열경화성의 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)을 사용한 고농축 복합화약 시뮬란트의 조성 및 공정조건에 따른 반응성과 유변학적 거동을 연구하였다. 충전제로서 평균입도비가 각각 10:1과 25:1인 bimodal의 탄산칼슘과 설탕을 사용하여 용융혼련기 내에서 최대 75 v%까지 충전하였다. 평판-평판 레오미터를 사용하여 유변물성을 관찰한 바 bimodal 현탁계를 구성할 경우 unimodal 현탁계보다 훨씬 낮은 상대점도 값을 나타내었으며 총 충전제 양 중 작은 입자 분율이 0.25에서 최저 값을 보였다. 경화 온도가 높을수록 경화 개시 및 완료가 빨랐으며 토크가 낮게 유지되었고 경화로 인한 온도 상승 폭이 작았다.

**Abstract:** Reactivity and rheological behavior of highly concentrated polymer bonded explosives (PBX) simulant was studied. As a binder, thermosetting hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) was used. By using bimodal CaCO<sub>3</sub> (size ratio 10:1) and sugar particles (size ratio 25:1) as fillers, maximum 75 v% filling was possible during melt mixing. The relative viscosities of bimodal suspension were much lower than those of unimodal one and showed minimum values at 0.25 of fine particle fraction. In curing experiment, as curing temperature increased, the time of initiation and completeness of curing reaction became shortened, the torque kept low, and the change of internal temperature decreased.

**Keywords:** highly concentrated suspension, polymer bonded explosive, simulant, hydroxyl terminated polybutadiene.

## 서 론

최근의 플라스틱 복합화약의 추세는 성능의 극대화 및 균질성 향상과 함께 생산성 및 안정성 향상을 추구하고 있다.<sup>1-5</sup> 고농축 현탁계는 입자의 농도가 높아 혼련 시 급격한 점도 상승 및 이에 따른 과량의 점성 소산열 그리고 입자응집으로 인해 적절한 분산이 매우 어렵다. 분산성은 최대 충전량, 입도, 입도분포, 입자형상, 표면에너지 등 입자특성, 고분자 결합제 수지의 유변학적 특성, 가소제 및 운전조건에 따라 지대한 영향을 받는다. 균일크기의 구형입자를 충전할 경우 random close packing 구조를 갖게 되는데 최대충전율은

0.637~0.639로 보고되고 있고,<sup>6-8</sup> 다양한 크기를 갖는 입자들로 구성되는 multimodal 현탁계의 경우 최대로 충전할 수 있는 입자의 최적 조성에 관한 많은 연구가 수행되었다.<sup>9,10</sup> 비등방입자 들에 대해서는 종횡비가 증가함에 따라 상대점도는 증가하게 되며 고유점도는 전단응력이 증가함에 따라 비등방 입자 들의 배향으로 인해 감소한다.<sup>11-13</sup> 높은 충전 부피분율에서 현탁계의 상대점도는 입자의 크기, 모양, 다분산성 등의 변화에 매우 민감하게 변하게 된다.<sup>14</sup>

현대의 폭발물은 폭발성의 증대와 동시에 예기치 않은 사고를 방지하기 위하여 충격이나 마찰에 둔감한 저감성 등 취급의 용이성을 추구하는 추세에 있다. 이에 부응하여 PBX (polymer bonded explosive)라 불리는 플라스틱 복합화약이 개발되었는데 탄성이 있는 재료(결합제)에 RDX(research department eXplosive)나 HMX(high melting eXplosive)와 같

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jwlee@sogang.ac.kr

은 니트로아민계 고성능 폭약을 고충전하여 제조한다. 복합 화약을 생산하는 기술을 개발하기 위해서는 활성 충전제와 고분자 결합제를 균일하게 분산 혼련시킬 수 있는 기술, 활성 충전제의 충전을 극대화할 수 있는 기술, 성형조건의 최적화를 통하여 성형성을 향상시키는 기술, 낮은 성형 결합과 균일한 충전 입자밀도 등을 유지하기 위한 기술 등 관련된 많은 정보를 필요로 하고 있다. 그러나 저감폭약이라 할지라도 복합화약을 구성하고 있는 활성 충전제와 고분자 결합제 수지 및 가소제 들은 폭발력이 상당히 강하므로, 복합화약을 구성하고 있는 성분들과 매우 유사한 물성과 특성을 지닌 물질로 이루어진 불활성의 시물란트(simulant)를 개발함으로써 복합화약의 압출 거동과 관련된 다양한 실험 및 수치모사<sup>15</sup> 안정적으로 수행하는 것이 필수적이다.

복합화약의 연속 제조공정 조건을 효과적으로 설정하기 위해 사용되어지는 시물란트를 위한 불활성 충전제로는 활성 충전제와 유사한 입자형상, 크기, 표면에너지 등을 고려하여 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 동공이 빈 유리구슬과 같은 무기물 충전제와 설탕 등과 같은 유기물 충전제 들이 주로 사용되고 있으며, 고분자 결합제 수지로는 성형 온도조건, 분자량, 분자량 분포, 유연물성 등을 고려하여 열경화성 수지인 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB) 등이 주로 사용되고 있다.

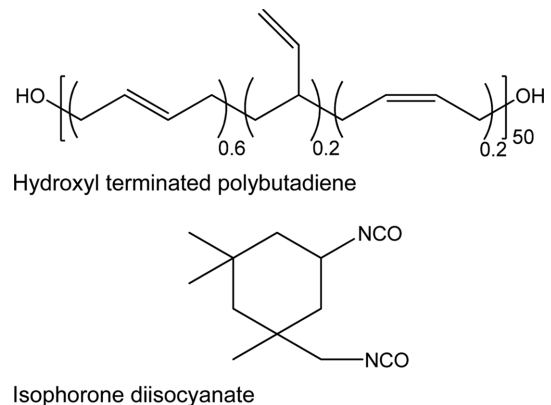
설탕은 OH기에 의한 수소 결합의 결과로 친수성을 지녀 흡습성이 매우 높고 입자간의 응집이 잘 일어난다는 단점이 있기는 하지만, RDX나 HMX 등의 활성 충전제와 같이 유기물일 뿐만 아니라 비슷한 입도분포를 갖도록 쉽게 만들 수 있으며, 주위에서 쉽게 구할 수 있는 장점이 있기 때문에 설탕을 복합화약 시물란트의 충전제로 사용한 연구 결과들이 많은 문헌에서 보고되고 있다.<sup>16-21</sup> Gallant는 ammonium perchlorate와 비슷한 밀도를 갖는 potassium chloride를 충전제로 사용하였다.<sup>22</sup> 한편, Patenaude은 충전제로 potassium chloride, 고분자 결합제로 열경화성의 HyTemp 4404(zeon chemical)를 사용하여 복합화약 시물란트를 구성하였다.<sup>23</sup>

HTPB의 경화거동에 대한 대부분의 논문들은 HTPB/경화제 혼합물의 경화 거동을 FTIR이나 DSC를 사용하여 정지한 상태에서 조사하거나 레오미터를 사용하여 매우 작은 변형 하에서 측정하였다.<sup>24-27</sup> 그러나 복합화약을 용융혼련기를 사용하여 가공할 때는 고충전 HTPB/경화제/충전제 혼합물이 동적 환경의 매우 큰 전단변형 하에 놓이게 되어, 점성소산

에 의한 열이 발생하게 되고 경화거동에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 최적의 생산 조건을 확보하기 위해서 경화 및 유연학적 물성 연구를 통하여 최소 점도를 갖는 충전 조건을 알아보려고 하였다.

## 실 험

**원료.** 고분자 결합제 수지로는 밀도가  $0.9 \text{ g/cm}^3$ 인 Arco Chemical Co.의 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)인 HTPB R-24M을, 충전제로는 유기물인 설탕과 무기물인 탄산칼슘을 대상으로 선정하여 시물란트 개발 실험을 수행하였으며 밀도가  $0.91 \text{ g/cm}^3$ 인 가소제 diethyl hexyladipate(DEHA)를 혼합하여 사용하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 충전제를 정리하여 수록하였는데, 탄산칼슘(우진케미칼)은 평균 입도가 약  $30 \mu\text{m}$ (NAC 100)인 큰 입자와 평균 입도가 약  $2.5 \mu\text{m}$ (SW300)인 작은 입자를 함께 사용하였으며, 큰 입자와 작은 입자의 충전분율 비를 변화시켜 가면서 균일한 크기의 입자가 충전된 unimodal 현탁계와 다양한 입도분포와 충전을 갖는 bimodal 현탁계를 구성하였다. 또 설탕은 평균 입도가 약  $104 \mu\text{m}$ 인 미립당(CJ 주식회사)과 이를 분쇄하여 평균 입도를  $4 \mu\text{m}$ 의 크기로 제조한 분쇄당을 사용하였다. 경화특성조사를 위한 경화제로서 isophorone diisocyanate(IPDI)와 촉매로서 dibutyltin dilaurate(DBTDL)를 사용하였다. 실험에 사용한 HTPB와 IPDI의 화학구조를 Scheme 1에 도시하였다.



**Scheme 1.** Structures of the materials used in this study.

**Table 1. Physical Properties of Filler Materials**

Trade name	Material type	Manufacturer	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
NAC 100	Calcium carbonate	Woo Jin Chemical Co.	2.7	30	1339
SW 300	Calcium carbonate	Woo Jin Chemical Co.	2.7	2.5	1339
Caster sugar	Sugar (sucrose)	CJ Corporation	1.6	104	160-186
Milled sugar	Sugar (sucrose)	Air Pulverized	1.6	4	160-186

**혼화 실험.** 시그마 블레이드가 장착된 회분식의 고전단 혼련기(Haake Rheocoder, Rheomix 600)를 사용하여 혼련속도, 혼련온도, 충전제의 함량, 주입 방법 등을 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 혼화거동에 따라 변하는 토크와 온도를 토크미터와 열전대를 사용하여 각각 측정하였다. 혼화 실험은 HTPB/CaCO<sub>3</sub>, HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub>, HTPB/sugar계에 대해 수행하였으며, 열경화성 고분자 결합제인 IPDI를 추가로 사용한 경화 실험은 HTPB/IPDI/DEHA/CaCO<sub>3</sub>와 HTPB/IPDI/DEHA/sugar에 대해 수행하였다. 시그마형 블레이드가 장착되어 일정한 온도로 예열되어 있는 혼련기에 HTPB와 DEHA를 10:2의 무게 비로 주입하고 3분간 10 rpm의 낮은 회전속도로 혼합하여 고분자 결합제를 만든 다음, 회전속도를 약간 상향 조정하여 20 rpm으로 유지하면서 한 종류의 입자를 서서히 주입하고, 이어서 다른 크기의 입자를 주입하였다. 주입이 끝난 후에는 회전속도를 40 rpm으로 올려 약 30분간 혼련하였다. 다른 언급이 없는 한 기본 혼화조건은 혼련온도는 50 °C, 회전속도는 40 rpm, 혼련시간은 30분, HTPB 대 DEHA의 무게비는 10:2, bimodal 현탁계를 구성하는 큰 입자 대 작은 입자의 부피비는 75:25로 고정하였다.

**기기분석.** 현탁계의 유변물성을 평판-평판 레오미터(Physica MCR-500, Anton Paar)를 이용하여 조사하였다. 이때 직경 25 mm의 평판을 사용하였고 0.01~10 s<sup>-1</sup>의 전단속도 범위에서 측정하였다. 현탁계의 모폴로지는 시편을 액체 질소 하에서 파쇄하여 gold coating한 후 주사전자현미경(HITACHI S-2500C, 25 kV)을 사용하여 측정하였다. 충전제의 입도분포는 입도분석기(Malvern Mastersizer 2000)를 사용하여 측정하였다.

**농축 현탁계의 경화거동.** 이축 압출기와 유사한 환경에서 HTPB/충전제/경화제 혼합물의 경화 거동을 회분식 혼련기를 사용하여 관찰하였으며, 실험 조건은 다음과 같다. 즉, HTPB와 DEHA를 주입하고 2분간 10 rpm으로 혼합한 후 회전속도를 상향 조정하여 20 rpm으로 유지하면서 60 v%의 총 충전율에 해당되는 CaCO<sub>3</sub>를 약 2분 내에 주입하고 10분 동안 40 rpm으로 혼련하여 충전제를 충분히 분산시킨 다음, 경화제인 IPDI를 HTPB 100파트에 대해 8.4파트, DBTDL를 1파트 주입하고 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계는 큰 입자와 작은 입자를 부피비로 75대 25가 되게 충전하여 bimodal 현탁계가 되도록 구성하였다.

## 결과 및 토론

**충전제 분석.** Figure 1에는 탄산칼슘 SW300의 입도분포 분석결과를, Figure 2와 Figure 3에는 탄산칼슘과 설탕의 SEM 이미지를 각각 도시하였다. SEM 이미지에서 보는 바와 같이 탄산칼슘 NAC 100은 넓은 입도분포를 갖는 것을 볼 수 있으며 탄산칼슘 SW300은 입자 크기는 크지만 응집 구조를

갖는 것으로 보이는데, 이는 Figure 1의 입도분포 분석결과에서와 같이 탄산칼슘의 경우 넓은 bimodal의 분포를 가지고 있고 특히, 1 μm 이하의 입자가 약 40% 정도 포함되어 있기 때문이라 생각된다. 미립당과 분쇄당은 평균입도가 각각 104와 4 μm로 입도가 대체로 균일하였으나 분쇄당의 경우는 입자간 응집이 상당히 일어나 있는 것을 볼 수 있었다. 평균입도가 2.5 μm인 탄산칼슘 SW300에서도 응집구조가 관찰되었으며 분쇄당이 더 큰 응집 덩어리를 형성하였다. 이는 작은 입자 크기에 기인한 표면적 증가 효과 뿐 아니라 설탕이 갖는 높은 흡습성으로<sup>28</sup> 인해 응집이 쉽게 일어난 것으로

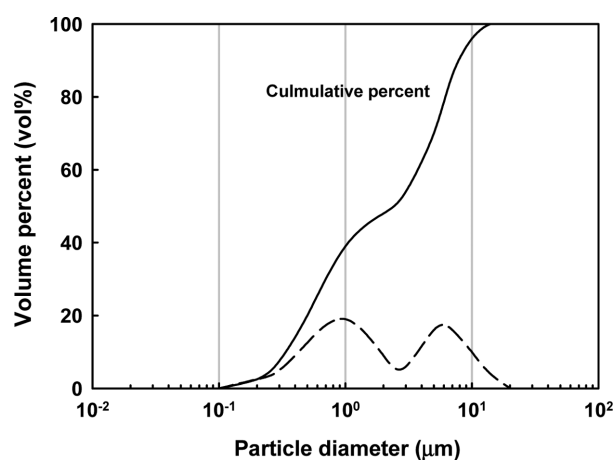


Figure 1. Particle size distribution of SW300.

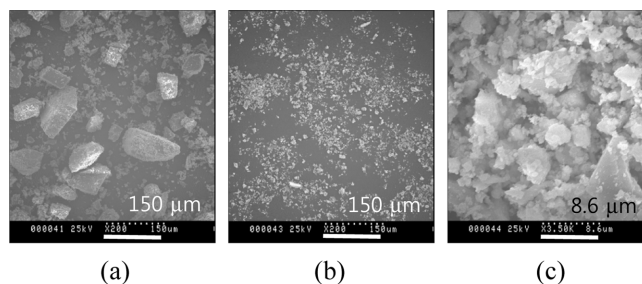


Figure 2. SEM micrographs of CaCO<sub>3</sub> (a) NAC100 (×200); (b) SW300 (×200); (c) SW300 (×3500).

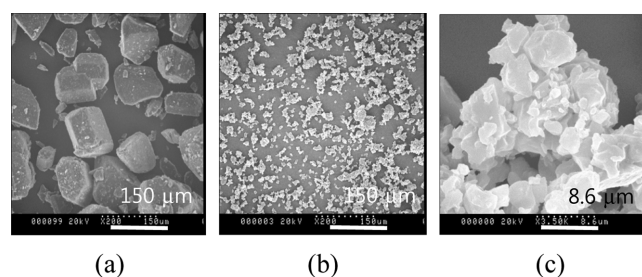


Figure 3. SEM micrographs of sugar (a) caster sugar (×200); (b) milled sugar (×200); (c) milled sugar (×3500).

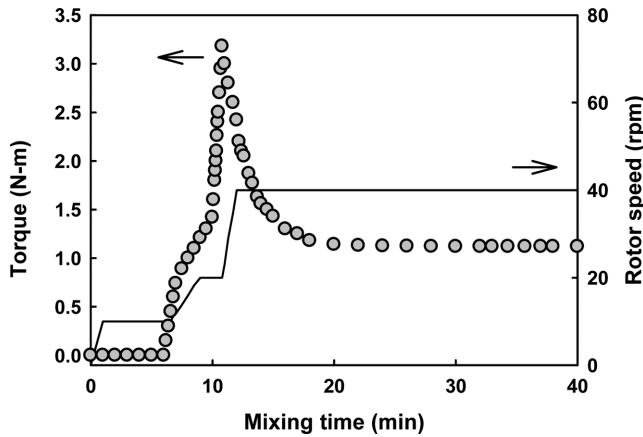


Figure 4. Typical mixing behavior of HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> unimodal suspension in HAAKE mixer.

생각된다.

**HTPB/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 혼화 거동.** 농축 현탁계의 혼화 공정에서는 고전단력을 가하여 응집체 구조를 파괴하고 미세 공극을 최소화 함으로써 분산성 향상을 극대화하고자 하였다. 혼련하는 과정의 전형적인 토크-시간 곡선을 Figure 4에 도시하였다. 시작점에서부터 약 7분까지는 HTPB 수지와 DEHA가 혼합되는 과정의 토크로 거의 영에 가까운 값을 갖지만 충전제를 주입하기 시작하면 입자와 벽면 또는 입자와 입자 간의 마찰에 의한 영향으로 토크는 급격히 증가하여 피크를 보인 다음 주입이 끝나면 전단 작용에 의해 충전제가 고분자 결합체 내로 분산되기 시작하므로 토크는 서서히 감소하는 경향을 보이게 된다. 충전제가 고분자 결합체 내에 고르게 분산될수록 현탁계의 혼련 과정에서 보이는 토크는 급격히 감소하게 되고 혼화 장치의 혼련 한계나 현탁계가 갖는 특성으로 인하여 더 이상 혼합도가 향상되지 않게 되면, 토크는 거의 평형값에 도달되는 것을 볼 수 있다. 만약 토크 값이 평형에 도달한 후에도 지나치게 혼련을 오래 계속하게 되면 충전 입자간의 극부적인 전단속도가 매우 높은 고농축 현탁계에서는 고분자 결합체의 열적, 기계적 열화에 이르게 되어 현탁계의 물성 저하를 초래하게 된다.

**HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 유변학적 거동.** Figure 5에는 평판-평판 레오미터를 사용하여 측정된 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> bimodal 현탁계의 점도 변화를 전단속도에 따라 도시하였다. 충전율 40 v% 이하에서는 전단속도에 무관하게 뉴턴 유체의 거동을 보이는 반면, 60 v% 이상에서는 전단속도 증가에 따라 점도가 서서히 감소하는 전단 박화(shear thinning) 현상을 볼 수 있으며, 낮은 전단 속도 영역에서도 점도가 영점 전단속도 점도값(zero shear rate viscosity)을 갖지 않고 전단 속도가 감소할수록 서서히 증가하는 경향을 볼 수 있었으며 이러한 경향은 충전량이 증가할수록 더욱 뚜렷하였다. 이는 충전량 증가에 따라 입자간 간격이 좁아지고 상호 접촉이

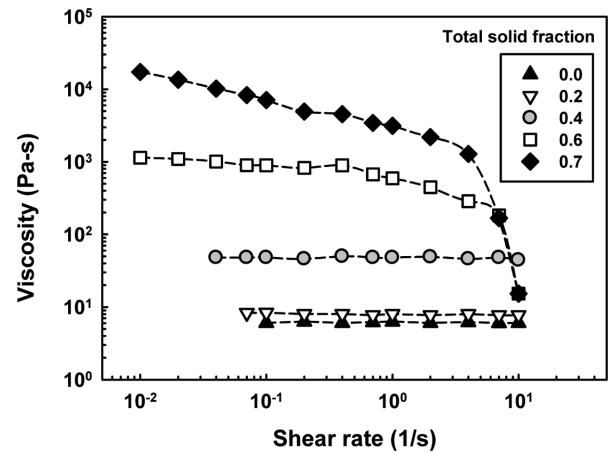


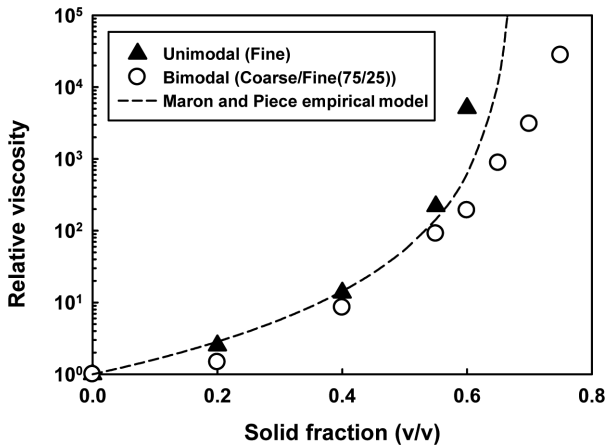
Figure 5. Viscosity vs. shear rate for HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> bimodal suspension at 20 °C (volume ratio of coarse to fine particles = 75:25).

증가함으로써 발생하는 현탁계의 고체화와 이에 따른 항복응력에 기인하는 것으로 판단된다. 또 충전율 60 v%인 경우 전단속도가 10 s<sup>-1</sup> 부근에서 점도가 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있는데 이는 현탁계 내의 입자 들이 평판-평판 사이의 중심부 쪽으로 이동하여 평판에 접하는 면에는 고분자 결합체만 남게 되어 나타나는 전단유도 벽면 미끌어짐 현상과<sup>29-31</sup> 원심력 증가로 인해 현탁계 혼합물이 평판 바깥쪽으로 빠져나가는 흐름 불안정성 때문이라고 사료된다. 더욱이 가소제의 첨가로 인해 이러한 경향이 더욱 증가한 것으로 보인다. 충전분율 0.7에서는 눈에 띄는 갑작스러운 점도의 감소를 관찰할 수 있는데 이는 수화젤(hydrogel)의 흐름에서 볼 수 있는 젤의 형성과 파괴와 유사한 것으로 고충전 현탁계에서 형성된 응집체의 입자간 연결의 파괴에 기인하는 것으로 사료된다.<sup>32</sup> 이러한 현상은 충전량이 증가할수록 더욱 더 낮은 전단속도에서 나타나는 것을 볼 수 있었다.

Figure 6에는 충전율을 변화시키면서 전단속도 0.01 s<sup>-1</sup>에서 측정된 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 점도를 충전제가 없는 HTPB/DEHA의 점도 대비 상대점도로 도시하였다. 충전율이 증가함에 따라 현탁계의 상대점도는 지수적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 입자간 상호작용이 없는 입자들이 뉴턴 유체 내에 고르게 분산된 농축 현탁계의 상대점도,  $\eta_r = \eta_s / \eta_m$  ( $\eta_s$ : 현탁계의 점도,  $\eta_m$ : 순수 뉴턴 유체의 점도)는 충전 부피 분율의 함수로 Maron과 Pierce의<sup>33</sup> 경험식을 잘 만족하고 있음을 볼 수 있다.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_m} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2} \quad (1)$$

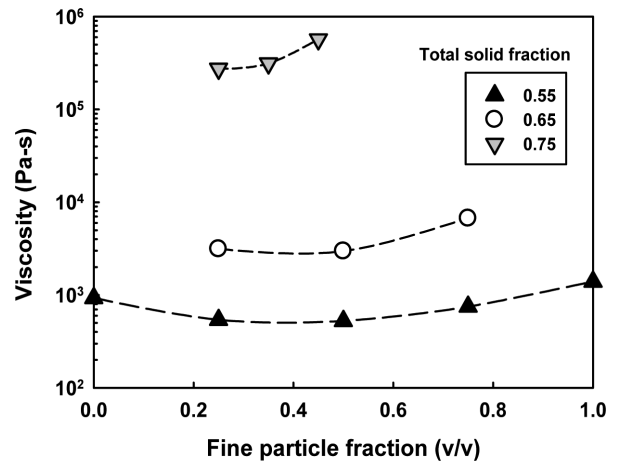
여기서,  $\phi_{\max}$ 는 최대 충전 부피 분율을 의미하며 좁은 입도 분포를 갖는 구형입자의 경우인 0.68을 적용하였다. 또 충전율이 동일한 경우에는 큰 입자(30 μm)와 작은 입자(2.5 μm)



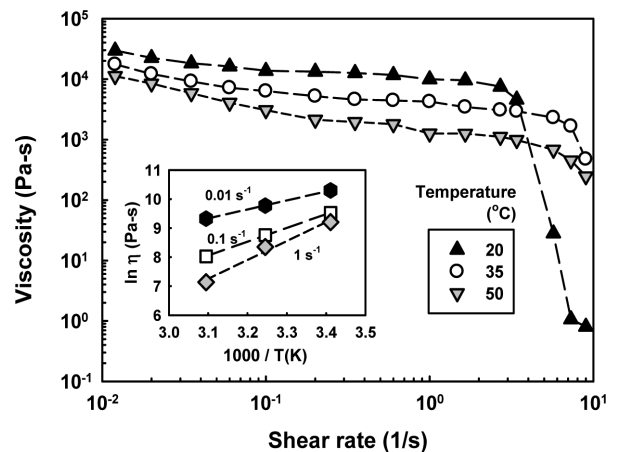
**Figure 6.** Relative viscosity( $\eta_s/\eta_m$ ) as a function of solid fraction for HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> suspension at 0.01 s<sup>-1</sup> of shear rate.

로 평균 입도가 서로 다른 입자들이 함께 충전된 bimodal 현탁계의 점도가 작은 입자만 충전된 unimodal 현탁계의 점도에 비해 훨씬 낮은 점도값을 갖는 것을 볼 수 있으며, 최대 충전율도 훨씬 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서, 작은 입자도 Figure 1과 같은 입도분포를 보이고 있는 바, 엄밀히 이야기하면 multimodal 현탁계를 구성한다고 보는 것이 타당하지만, 실제로 활성 충전제를 충전하여 복합화약을 생산하는 과정에서 균일한 크기의 입자만으로 충전된 현탁계를 구성하는 것이 용이하지 않으므로 평균 입도로 현탁계를 정의하였다.

Figure 7에는 bimodal 현탁계에서 충전입자 중 작은 입자가 차지하는 비율이 점도 거동에 미치는 영향을 도시하였는데, 충전을 60 v%까지는 unimodal 현탁계의 구성이 가능하지만 65 v% 이상이 되면 bimodal 현탁계로만 구성이 가능하게 되고 충전을 증가에 따라 bimodal 현탁계를 구성할 수 있는 범위도 좁아지는 것을 알 수 있다. 또 unimodal 현탁계의 구성이 가능한 충전율이 55~60 v%의 범위에서는 작은 입자만 충전된 unimodal 현탁계의 점도가 큰 입자만 충전되었을 때에 비해 큰 값을 가지며, 충전율이 증가할수록 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Figure 1에서 보였던 바와 같이 평균 입도가 약 2.5 μm인 작은 입자의 입도분포 분석 결과 약 40% 정도가 1 μm 이하의 크기를 갖기 때문에 브라운 운동으로 인해 응집구조를 형성할 가능성이 높고, 응집구조 내부의 공극에 채워진 고분자 결합체가 고정화됨으로써 상대적인 부피 분율의 증가를 초래하였거나 완전 혼련을 통해 고르게 분산되었다고 하더라도 작은 입자를 충전한 경우 훨씬 많은 수의 입자가 충전되기 때문에 입자간 상호작용의 증가에 기인하여 점도가 증가한 것으로 해석된다. 한편, 작은 입자가 차지하는 충전율에 따른 bimodal 현탁계의 점도 변화를 살펴보면, 55~60 v% 범위 충전율에서는 작은 입자를 약 40 v% 정도 충전하였을 때 점도가 최저값을 갖게 되지만



**Figure 7.** Viscosity as a function of fine particle fraction for HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> bimodal suspension at various total solid fractions and 0.01 s<sup>-1</sup> of shear rate.



**Figure 8.** Effect of temperature on the viscosity of HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> bimodal suspension at 60 v% of solid fraction (volume ratio of coarse to fine particles = 75:25).

60 v% 이상이 되면 총 충전율이 증가함에 따라 점도가 최저로 되는 작은 입자의 충전율은 약 25 v% 부근으로 서서히 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 임의로 충전하였을 때 Farris의 bimodal 충전이론에<sup>5</sup> 의해 구한 27 v%에 근접하는 값으로 실험적 결과와 이론적 결과가 잘 부합하고 있음을 알 수 있었다.

Figure 8에는 충전율이 60 v%인 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> unimodal 현탁계를 대상으로 수행한 온도에 따른 점도변화를 도시하였는데, 온도가 증가할수록 점도는 지수적으로 감소하는 경향을 보이며 높은 전단속도 범위에서도 흐름 안정성이 향상되는 것을 볼 수 있다. ln( $\eta$ ) vs. 1/T 관계가 직선적인 관계를 만족하고 있음에 미루어 농축 현탁계 점도의 온도 의존성을 Andrade의<sup>34</sup> 식으로 표현할 수 있다.

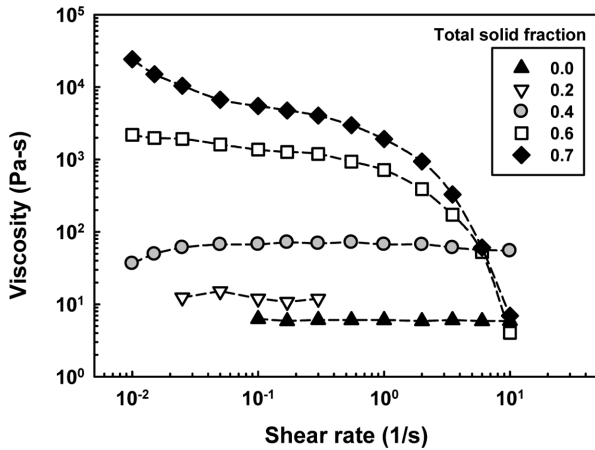


Figure 9. Viscosity vs. shear rate for HTPB/DEHA/sugar bimodal suspension at 20 °C (volume ratio of coarse to fine particles = 75:25).

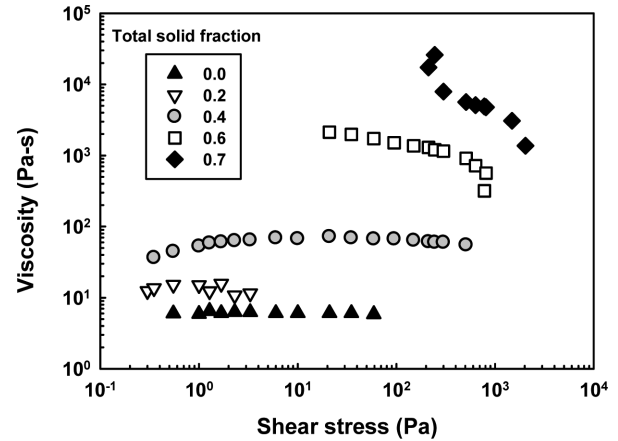


Figure 10. Viscosity vs. shear stress for HTPB/DEHA/sugar bimodal suspension at 20 °C (volume ratio of coarse to fine particles = 75:25).

$$\eta = C \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서,  $C$ 는 상수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $E_v$ 는 흐름 활성화 에너지이다.

Figure 9의 작은 그림의 기울기로부터  $E_v = 49.5$  KJ/mol 임을 알 수 있었다. 그런데 온도가 낮을수록 더 낮은 전단속도에서 갑작스러운 점도의 감소를 보였는데 이는 앞에서 기술한 바와 같이 탄산칼슘 응집체의 파괴에 따른 것으로서 온도가 낮을수록 점도가 높아 더 불안정한 응집체를 형성하기 때문이라 판단된다. 이러한 현상은 충전량이 증가할수록 더욱 더 낮은 전단속도에서 점도의 갑작스러운 감소를 보인 Figure 5의 결과와 부합하는 것으로 사료된다.

**HTPB/DEHA/Sugar 현탁계의 유변학적 거동.** 평판-평판 레오메타를 사용하여 전단속도에 따른 HTPB/DEHA/sugar 현탁계의 점도 변화를 여러 충전량에 대해 Figure 9에 도시하였다. 유변학적 거동은 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 경우와 유사하였으나 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 부근의 낮은 전단속도 영역에서는 점도가 평탄영역(plateau)을 이루지 않고 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계보다 점도의 증가 폭이 컸는데, 이는 작은 설탕 입자들이 탄산칼슘보다 응집이 더 잘 일어나 항복 응력을 증가시키는 데 기인하는 것으로 사료된다.

Figure 10과 같이 전단점도를 전단응력의 함수로 표시하면 항복응력은 더욱 명확히 볼 수 있는데, 충전율 65 v% 이상에서 항복응력이 나타나며, 충전율 증가에 따라 항복응력이 증가하는 것을 알 수 있다. 또 현탁계에 부가되는 전단응력이 10<sup>3</sup> Pa 이상이 되면 전단점도가 급격하게 감소하는 것에 미루어 이 이상의 응력이 부가되면 유동 불안정성이 나타나는 것으로 판단된다. 한편, Figure 5의 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 점도 거동과 비교해 보면 충전제의 입도분포가 달라

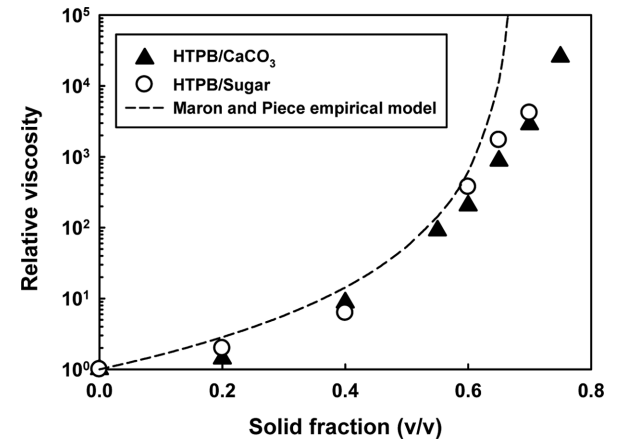


Figure 11. Comparison of the viscosities of HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> and HTPB/DEHA/sugar bimodal suspensions at 0.01 s<sup>-1</sup> (volume ratio of coarse to fine particles = 75:25).

점도값에 약간의 차이는 보이지만 충전율이 같을 경우 항복응력을 제외하고는 거의 같은 점도 거동을 보였으며 흐름 불안정성이 더 낮은 전단 속도에서 일어남을 볼 수 있다.

Figure 11에 HTPB/DEHA/sugar 현탁계와 HTPB/DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 상대점도와 충전율의 관계를 Maron과 Pierce의 경험식에<sup>33</sup> 의한 계산값과 함께 나타내었다. 두 현탁계 들은 매우 유사한 경향을 보였으나 HTPB/DEHA/sugar 현탁계의 경우 충전율 75 v%에서는 신뢰할만한 점도 데이터를 얻지 못하였다. 이는 고농축 현탁계의 흐름 불안정성, 벽면 미끄러짐, sample loading 방법 등에 영향을 받는 것으로 사료된다.

**HTPB/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 경화거동.** 경화온도 변화에 따른 HTPB/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 경화거동을 Figure 12에 도시하였다. 경화제를 주입하고 일정 시간이 경과한 후 경화가 시작되면

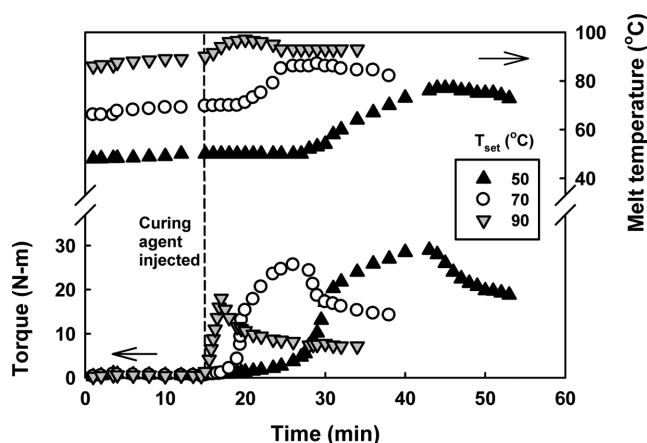


Figure 12. Curing behavior of HTPB/CaCO<sub>3</sub> at various curing temperatures.

토크가 급격히 증가한 다음 감소하여 일정 값에 도달하였다. 경화온도를 90 °C로 유지한 경우에는 경화제를 주입함과 동시에 경화가 개시되는 반면, 경화온도를 50 °C로 유지한 경우에는 느린 경화반응의 영향으로 초기에는 토크의 완만한 증가를 보이다가 경화제 주입 후로부터 약 15분이 경과한 후 경화가 활발하게 일어나는 것을 볼 수 있다. 또한 경화온도가 증가함에 따라 토크는 더 낮게 유지되었으며, 경화에 따른 내부온도 증가폭도 작았다. 경화가 진행되는 계에서의 온도 상승은 점도에 대한 두 가지 상반된 결과를 초래하는데, 첫째는 고분자 내의 자유부피를 증가시켜 점도를 감소시키는 것이고 둘째는 경화 반응을 가속화하여 분자사슬들을 가교시키고 삼차원 망상구조를 만들어 점도를 증가시키는 것이다.<sup>35</sup> 경화온도가 높을수록 최종 토크가 더 낮은 것은 가교가 거의 끝나서 첫 번째 현상이 두 번째 현상을 압도하기 때문인 것으로 생각된다. 경화온도가 낮은 경우 피크의 모양이 보다 둔탁하게 되는데 초기 토크 증가는 경화에 따른 점도상승에 기인하며 피크가 둔탁해지는 것은 경화가 상당히 진행되어 반고상의 반죽상태가 깨어지면서 나타나는 결과로 사료된다.

## 결 론

HTPB 수지에 가소제로서 DEHA를 약 20 part 첨가하여 결합제를 구성하였다. HTPB/ DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 점도는 충전율이 40 v% 이하에서 뉴턴 유체의 거동을, 60 v% 이상이 되면 전단박화 현상을 나타내었으며 항복응력 또한 관찰할 수 있었다. 이는 충전함량이 증가할수록 더욱 뚜렷하였는데 입자간 간격이 좁아져 상호 접촉으로 인한 현탁계의 고체화 및 이에 따른 항복 응력에 기인한 것으로 판단되었다. Unimodal 현탁계는 작은 입자만 충전되었을 때가 큰 입자만 충전되었을 때보다 더 큰 값을 가지며 총 충전율이 증가할수록 더욱 현저하였다. 총 충전율이 55~75 v%인 bimodal 현탁

계의 최저점도를 나타내는 작은 입자 분율은 총 충전율이 증가함에 따라 40에서 25 v%로 이동하였는데 이는 임의로 충전하였을 때 이론적으로 구한 27 v%와 잘 부합하였다. HTPB/ DEHA/Sugar 현탁계(coarse:fine=75:25)의 점도 변화는 총 충전율이 40 v%까지는 뉴턴성 유체의 거동을 보이지만, 60 v% 이상이 되면 전단박화 현상을 보였으며 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 부근의 낮은 전단속도 영역에서는 점도가 평탄영역을 이루지 않고 HTPB/ DEHA/CaCO<sub>3</sub> 현탁계보다 점도의 증가 폭이 컸는데 이는 설탕이 더 잘 응집되어 항복응력을 증가시켰기 때문으로 판단되었다. 전단응력이 10<sup>3</sup> Pa 이상이 되면 전단점도가 급격하게 감소하는 유동 불안정성이 나타났고 75 v%에서는 신뢰할만한 점도 데이터를 얻지 못하였다. 이는 고농축 현탁계의 흐름 불안정성, 벽면 미끄러짐, sample loading 방법 등에 기인하는 것으로 생각되었다. HTPB/CaCO<sub>3</sub> 현탁계의 경화거동은 경화온도가 높을수록 경화가 빨리 개시되었고 토크는 낮게 유지되었으며, 경화로 인한 온도 상승 폭도 작았다.

**감사의 글:** 본 연구는 (주)한화와 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(계약번호: UC120019GD).

## 참 고 문 헌

1. J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*, 2<sup>nd</sup> Edition, RSC, Great Britain, 2004.
2. U. Teipel, *Energetic Material: Particle Processing and Characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
3. A. S. Cumming, *J. Aerospace Tech. Management*, **1**, 161 (2009).
4. W. G. Proud, S. M. Walley, D. M. Williamson, A. L. Collins, and J. W. Addiss, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **6**, 67 (2009).
5. D. Spitzer, M. Comet, C. Baras, V. Pichot, and N. Piazzon, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 100 (2010).
6. G. D. Scott, *Nature*, **188**, 908 (1960).
7. J. G. Berryman, *Phys. Rev. A*, **27**, 1053 (1983).
8. W. S. Jodrey and E. M. Tory, *Phys. Rev. A*, **32**, 2347 (1991).
9. C. C. Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1052 (1931).
10. R. J. Farris, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 281 (1968).
11. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
12. T. M. Kwon, M. S. Jhon, and H. J. Choi, *J. Mol. Liq.*, **75**, 115 (1998).
13. H. J. Choi, T. M. Kwon, and M. S. Jhon, *J. Mater. Sci.*, **35**, 889 (2000).
14. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
15. N. Kim, H. Kim, and J. Lee, *Kor-Aust Rheol. J.*, **18**, 143 (2006).
16. M. R. Baer and W. M. Trott, *Proc. 12th International Detonation Symposium*, Aug 11-16th, San Diego, California, 2002.
17. S. G. Grantham, C. R. Siviour, W. G. Proud, and J. E. Field, *Meas. Sci. Technol.*, **15**, 1867 (2004).
18. J. C. F. Millett and N. K. Bourne, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**,

- 2613 (2004).
19. Ö. Ü. Çolak, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **28**, 55 (2004).
20. S. A. Sheffield, R. L. Gustavsen, and R. R. Alcon, *AIP Conf. Proc.*, **429**, 575 (1998).
21. J. Corky, W. Riedel, W. S. Hiermaier, P. Weidemaier, and K. Thoma, *Shock Compression of Condensed Matter*, CP620 (2001).
22. F. M. Gallant, Ph.D. Thesis, University of Maryland, College Park, 2003.
23. K. J. Patenaude, MS Thesis, University of Massachusetts, Lowell, 2001.
24. K. Hailu, G. Guthausen, W. Becker, and A. Konig, *Polym. Test.*, **29**, 513 (2010).
25. S. K. Rath, A. M. Ishack, U. G. suryavansi, L. Chandrasekhar, and M. Patri, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 393 (2008).
26. C. A. I. Mazali and M. I. Felishberti, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2222 (2009).
27. C. K. Bina, K. G. Kannan, and K. N. Ninan, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **78**, 753 (2004).
28. G. E. Downton, J. L. Flores-Luna, and C. J. King, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 447 (1982).
29. A. Yoshimura and R. K. Prud'homme, *J. Rheol.*, **32**, 53 (1988).
30. U. Yilmazer and D. M. Kalyon, *J. Rheol.*, **33**, 1197 (1989).
31. S. Lee, I.-K. Hong, Y. Ahn, and J. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **38**, 213 (2014).
32. J. Nanda, A. Biswas, and A. Banerjee, *Soft Matter*, **9**, 4198 (2013).
33. S. H. Maron and P. E. Pierce, *J. Colloid Sci.*, **11**, 80 (1956).
34. G. V. Vinogradov and A. Y. Malkin, *Rheology of Polymers*, Mir Publishers, Moscow, 1980.
35. V. Sekkar, K. A. Devi, and K. N. Ninan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1869 (2001).