

Technical Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2014.18.2.067>

## Carbon black이 충전된 라이너 특성 연구

김정은<sup>a,\*</sup> · 류태하<sup>a</sup> · 홍명표<sup>a</sup>

### Characterization of Carbon Black-filled Liner

Jeongeun Kim<sup>a,\*</sup> · Taeha Ryu<sup>a</sup> · Myungpyo Hong<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Core Tech R&D Lab., LIG Nex1 Co., Ltd., Korea

\*Corresponding author. E-mail: jeongeun.kim@lignex1.com

#### ABSTRACT

In this study, the viscosity of carbon black filled HTPB liner, mechanical properties and bonding force between propellant and liner were investigated. It is difficult to apply carbon black filled HTPB liner to the motor case in using a horizontal centrifugal casting because of its high viscosity. This problem is solved as a ageing premix at 60°C. The viscosity of premix is drastically decreased from 464 to 200 poise after 6days ageing.

#### 초 록

본 연구에서는 HTPB에 보강제로 Carbon black이 충전된 라이너의 점도, 기계적 특성, 추진제와의 접착력을 고찰하였다. Carbon black이 충전된 라이너는 점도가 높아 수평원심 주조 방법으로 라이닝에 문제가 있었다. 이 문제점을 해결하기 위해 프리믹스를 60°C에 6일 숙성시킴으로써, 점도 464 poise에서 200 poise로 감소시킬 수 있었다.

Key Words: HTPB(수산기말단 폴리부타디엔), Liner(라이너), Propellant(추진제), Carbon Black(카본 블랙), Silica(실리카)

#### 1. 서 론

라이너는 탄성이 있는 고무재질로써 연소관과 추진제 사이에 존재하며 그 역할은 다음과 같다. 첫째, 외부 기계적 충격으로부터 추진제 그레이

을 보호하고 둘째, 추진제의 슬리버 연소 때의 열로부터 연소관을 보호해주는 역할을 한다. 셋째, 추진제와 연소관의 접착이 잘 이루어져 탄의 급가속에 일어나는 전단력에 의한 추진제 그레이의 접착 유지 및 열에 의한 추진제 그레이의 수축·팽창에 대한 추진제와 라이너 사이의 접착을 유지해주며, 마지막으로 추진제 연소 시 추진제 뒷면에서의 연소를 제어하여 이상 연소를 방지하는 역할을 한다[1].

Received 13 December 2013 / Revised 2 March 2014 / Accepted 8 March 2014  
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers  
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548 / <http://journal.kspe.org>  
[이 논문은 한국추진공학회 2013년도 추계학술대회(2013. 12. 4-5, 경주 현대호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

이러한 라이너와 추진제간의 접착 문제는 라이너의 기능을 극대화시키기 위해서는 필수적으로 해결해야한다. 접착 문제를 해결하기 위해서는 일반적으로 추진제와 동일한 베이스의 바인더를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

예를 들어 HTPB계 추진제의 경우 이와 동일한 바인더인 HTPB를 라이너에 이용하는 것이 적합하다[2]. 그러나 동일한 바인더를 사용하였다고 하여 접착 문제가 해결되는 것은 아니다. 대부분의 라이너 연구에서는 사용된 물질 간의 이동 현상을 파악하는 것이 매우 중요하다[3].

추진제 경화 시, 미경화된 물질이 라이너로 이동되며 추진제와 라이너 계면에서 연화현상을 일으켜 접착력을 현저하게 저하시킨다. 이러한 현상을 개선하기 위해 HX-752, HX-868과 같은 Aziridine bonding agent를 라이너에 적용하고 있다. 또한 가소제의 이동 현상을 방지하기 위해서는 추진제에 사용되는 동일한 가소제를 사용하며, 그 함량은 일반적으로 추진제에 사용하는 가소제의 함량 비율에 맞추어 사용하는 것이 좋다. 이밖에 라이너 조성에는 노화(aging)에 견딜 수 있도록 사용하는 노화방지제(antioxidant), 경화시키기 위해 사용하는 경화제(curing agent), 경화반응을 촉진시키는 경화촉매제도 각각 사용된다. 또한 라이너 보강제로는 Silica와 Carbon black이 사용되고 있다.

Silica의 경우, 라이너의 점도가 낮아 수평원심 구조에 의한 라이닝 방법에 적합한 원료이긴 하지만, 밀도가 높아지고 고속 회전 시 원심력에 의해 보강제가 침강되는 문제점을 가지고 있다.

반면, Carbon black의 경우 그 자체의 낮은 밀도로 인해 라이너의 밀도가 낮고, 고속 회전 시 원심력에 의한 침강 현상도 적을 뿐 아니라, 보강제의 역할에도 적합하다. 그러나 Carbon black의 단점으로는 점도가 높아 수평원심 구조에 의한 라이닝 방법에는 문제가 있다.

이에 Carbon black을 사용할 때에는 입자가 굵은 것을 사용하여 점도를 낮추고, 함량을 줄여 사용하여야 한다.

본 실험에서는 Carbon black의 함량을 Silica의 함량으로 유지하되, 경화제와 경화촉매제를

제외한 프리믹스를 오븐에 수일동안 숙성 시켜 사용하는 방법으로 점도를 낮추어 수평원심 구조에 의한 라이닝 방법을 시도하여 라이너에 대한 기계적 특성 및 추진제와의 접착시험을 확인하고자 한다.

## 2. 원료 및 실험

### 2.1 원료

프리믹스에 사용된 라이너의 조성은 아래 Table 1과 같다.

본 실험에 사용된 프리폴리머 HTPB는 삼양화학에서 제조한 원료로 OH index 0.75 meq/g, Viscosity(25℃) 60 poise이고, 경화제로 사용된 D.D.I (dimeryl diisocyanate)는 Henkel사 제품으로 NCO index 3.25 meq/g을 사용하였다. 보강제로 사용된 Silica인 OO Smoke는 UNIMIN사 제품으로 입도사이즈 2 μm, 밀도는 2.6 g/cc를 사용하였다.

Carbon black은 Thermal black인 OCI사의 제품으로 입도사이즈는 0.3 μm, 밀도는 1.8 g/cc를 사용하였다.

### 2.2 실험

#### 가. 점도 측정

점도 측정은 Brookfield (model : RVT) viscometer를 사용하여 Spindle number 03, RPM 10의 조건으로 시간별, 온도별, 경화촉매제 함량 별로 각각 측정하였다.

Table 1. The recipe of premix (NCO/OH = 1.15).

Raw Material	Wt. Ratio	
	KH13-08	KH13-09
HTPB	-	-
Plasticizer, Antioxidant	10.3	10.3
Carbon black	0	40
Silica	40	0
Aziridine bonding agent	5	5

#### 나. 기계적 특성 분석

제조된 라이너의 기계적 특성을 실험하기 위하여 Instron 5967을 사용하였으며, KSM 6518규격에 준하여 인장 속도 50 mm/min으로 인장강도(Sm), 파괴신율(Er), 100%, 200% 신율에서의 강도(E<sub>100</sub>, E<sub>200</sub>)값을 얻었다.

접착력 시험에 사용한 추진제는 혼합형 추진제로 Al powder가 과량 함유된 HTPB/AP/Al계를 사용하였으며, Instron 5967을 사용하여 시험 속도 50 mm/min으로 인장접착력(tensile), 전단접착력(shear), 박리접착력(peel) 시험을 각각 진행하였다.

#### 다. 밀도 측정

경화된 라이너는 가로 × 세로 × 높이 = 15 × 15 × 5 mm의 크기로 시편 5개를 제조하였다. 20℃온도에서 METTLER TOLEDO사의 Density kit를 사용하여 3시간 안정화 후, 각 시편에 대한 공기 중 무게, 오일 속 무게를 제어 계산하였다.

### 2.3 라이너 프리믹스 혼합 공정

프리폴리머, 가소제, 보강제, 노화방지제를 조성에 따라 Cowles dissolver를 이용하여 실온에서 30분 동안 혼합하였으며, 이때 보강제는 1/3씩 소분하여 3회 걸쳐 투입하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 점도 측정

#### 가. 시간 변화에 따른 점도 변화

프리믹스를 제조한 후 60℃에서 숙성시켜 시간 변화에 따른 점도 변화를 관찰하였다.

이때, 점도측정은 25℃에서 진행하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같이 Silica가 함유된 프리믹스의 초기점도는 낮은 반면, Carbon black이 함유된 프리믹스의 초기점도는 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 Carbon black의 입자는 0.3 μm로 Silica의 2 μm 입자보다 작고, Carbon black의 밀도는 1.8 g/cc로 Silica의 밀도 2.6 g/cc보다

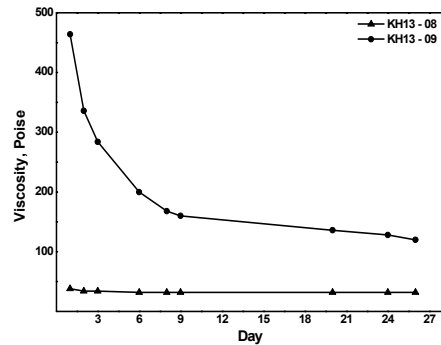


Fig. 1 The viscosity of carbon black-filled liner as a function of time.

작으므로, 보강제의 파괴 분율이 작아 점도가 높은 것으로 설명할 수 있다.

또한 Carbon black을 사용한 프리믹스의 점도가 높은 것은 가소제의 함량이 본 조성으로부터 30%를 감한 70%를 적용하였기 때문이라 예상된다.

Silica의 경우, 혼합 후 초기 점도가 낮기 때문에 시간 변화에 따른 점도 값의 차이가 크게 없었으며, Carbon black의 경우, 초기 점도가 높고 Carbon black 주위 Moisture의 영향으로 비극성인 HTPB의 Wetting의 문제점으로 60℃ 오븐에서 숙성시켜 Wetting이 잘되도록 하는 원리를 이용한 것이다.

$$\cos\theta_t = \cos\theta_x [1 - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (1)$$

$\theta_t$  = The contact angle at any time

$\theta_x$  = The equilibrium contact angle

$\theta$ 가 작을수록 wetting이 잘되며, 이때  $k_1$ ,  $k_2$ 는 constant이다.

$$k_2 = \frac{\gamma_{lv}}{\eta L} \quad (2)$$

$\gamma_{lv}$  = Free energy

$\eta$  = Polymer viscosity

$L$  = length

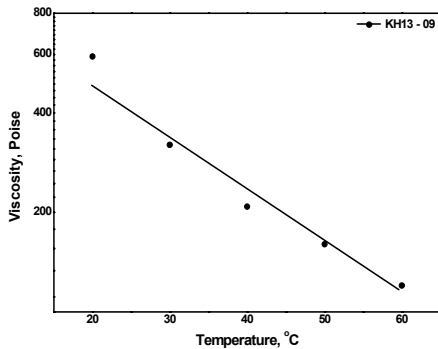


Fig. 2 The result of viscosity with temperature.

위의 Eq. 1, 2[4]으로 볼 때, 고분자의 점도는 낮을수록, 온도는 높을수록, 시간이 지남에 따라 Wetting은 잘 이루어지는 것을 알 수 있다.

60°C 오븐에서 장시간 숙성시킬 경우, 결합제로 사용되는 Aziridine bonding agent가 변질되어 개환반응이 진행되는데, 이때 결합제의 역할을 제대로 할 수 없게 된다[5]. 본 실험에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 프리믹스 제조 시 가스제의 함량 70%를 사용하여 프리믹스 제조한 후, 남은 30%의 가스제와 결합제를 혼합하여 경화제 투입하기 전, 혼합하는 방법을 적용하였다. 이렇게 제조된 프리믹스를 60°C 오븐에 25일 숙성시킨 후, 수평원심 주조 방법을 이용하여 라이닝을 수행하였으며, 이 결과 큰 문제가 없었음을 확인할 수 있었다.

#### 나. 온도 차이에 따른 점도 변화

60°C 오븐에서 30일 동안 경화한 후의 프리믹스를 이용하여 온도에 따른 점도 변화를 확인하였다(Fig. 2).

낮은 온도인 20°C 근처에서는 Arrhenius 식에서 벗어나는 현상을 보였으나, 이 Arrhenius 점도식은  $T_g + 100^\circ\text{C}$  이상에서만 유효하고 그 이하 온도에서는 Williams-Landel-Ferry 식이 적절하다고 보고되어 있다[6]. 본 라이너의 유리전이 온도를 측정된 결과  $T_g$ 는  $-85^\circ\text{C}$ 이었다.

#### 다. 경화촉매제의 함량에 따른 점도 변화

경화촉매제 FeAA(ferric acetylacetonate)는 벤

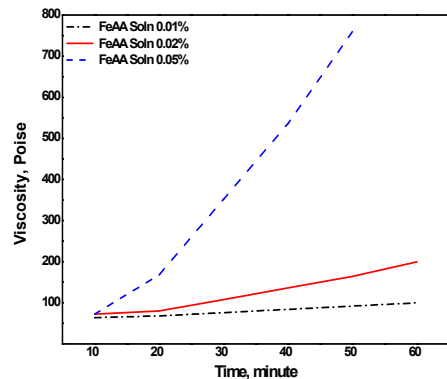


Fig. 3 The result of viscosity with FeAA contents.

젠 90%에 FeAA 10%의 농도로 용액을 희석하여 제조하였으며, FeAA 함량이 증가함에 따른 점도 결과는 Fig. 3에서 확인할 수 있었다.

벤젠 용액으로 희석한 FeAA 용액 0.01%, 0.02%, 0.05%를 첨가하여 25°C의 일정한 온도에서 시간에 따른 점도값을 비교한 결과, FeAA 함량이 증가함에 따라 경화반응이 촉진되어 점도가 증가됨을 확인할 수 있었다. 특히, FeAA 용액 0.05%를 첨가할 경우, 점도 상승 변화가 매우 급격하여 라이너 공정에는 부적합한 것으로 확인 되었으며, FeAA 용액 0.02%를 첨가한 경우, 수평원심 주조 방식을 이용하여 라이너 공정을 수행함에 있어 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2 기계적 특성 분석

#### 가. 라이너의 기계적 특성

프리믹스 제조 후 숙성기간 없이 경화 된 라이너와 60°C 오븐에서 25일 숙성 후 경화된 라이너의 기계적 특성을 측정하여 Table 2에 나타내었다.

숙성 기간을 거친 라이너의 경우, 인장강도와  $E_{100}$ ,  $E_{200}$ 이 증가되고 신율이 감소하는 것으로 보아 숙성 과정을 거친 라이너가 더욱 견고한 기계적 특성을 보여줌을 확인할 수 있었다. 이는 60°C 오븐에서 숙성과정을 거치는 동안 프리믹스 내의 수분이 제거되면서 경화반응이 잘 이루어진 것으로 판단된다.

Table 2. Mechanical properties of KH-liner.

	Silica (KH13-)	Carbon black (KH13-)	
	0801 (1D)	0901 (1D)	0902 (25D)
Sm (kg/cm <sup>2</sup> )	17.9	26.2	34.7
Er (%)	600.6	688.1	540.0
E <sub>100</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	2.9	4.3	4.4
E <sub>200</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	4.8	7.7	9.1
Hs	17	24	23

Table 3. The result of adhesion force of KH-liner / propellant.

	Silica (KH13-)	Carbon black (KH13-)	
	0801 (1D)	0901 (1D)	0902 (25D)
Peel (daN/cm)	2.7	2.2	3.3
Shear (bar)	6.0	7.0	6.4
Tensile (bar)	5.6	6.3	6.3

나. 라이너와 추진제 간의 접촉 시험

제조된 프리믹스 라이너와 추진제와의 접촉력을 확인하기 위해 시편을 제조하였다.

EPDM/Kevlar 인슐레이션을 사포로 Buffing하고 세척한 후, 60℃ 오븐에서 3일정도 건조시켰다. 건조된 인슐레이션에 다관능기인 이소시아네이트류를 도포하여 건조시키고 그 표면 위에 라이너를 도포하고, 경화시켜 시편을 제조하였다.

이렇게 제조된 시편의 접촉력 시험 결과 값은 Table 3에서 확인할 수 있었으며, 그 결과 값도 양호하였다.

3.3 밀도 측정

경화된 라이너 시편 5개를 측정된 평균값을 Table 4에 나타내었다.

Carbon black계 라이너의 경우 Silica계 라이너보다 보강제 자체 밀도 값의 영향으로 동일한

Table 4. The result of density of KH-liner.

	Silica (KH13-)	Carbon black (KH13-)	
	0801 (1D)	0901 (1D)	0902 (25D)
Density (g/cc)	1.255	1.161	1.160

함량을 첨가하였을 때 Silica계 라이너보다 낮은 밀도 값을 확인할 수 있었다.

Silica를 사용하여 수평원심 주조 방법으로 라이닝 할 때 Silica의 높은 밀도, 낮은 점도값의 영향으로 보강제가 연소관 벽 쪽으로 침전될 우려가 있으나, Carbon black의 경우, 높은 밀도, 낮은 점도값의 영향으로 침전 문제는 해결될 것으로 판단된다.

원심력에 의한 고체 입자들의 침강속도 식은 다음과 같다[7].

$$\nu = AD_p^2 \frac{(\rho_p - \rho)}{18\mu} \tag{3}$$

$\nu$  = Sedimentation velocity (m/s)  
 $A$  = Acceleration( $rw^2$ ) (m/sec<sup>2</sup>)  
 $D_p$  = Particle diameter (m)  
 $r$  = Case radius (m)  
 $w$  = Angular velocity (rad/sec)  
 $\rho_p$  = Particle density (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\rho$  = Solution density (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\mu$  = Solution viscosity (kg/m · sec)

4. 결 론

본 연구에서는 고온에서 프리믹스를 장시간 숙성시킬 경우, Aziridine bonding agent의 개환 반응이 일어날 수 있으므로, 가소제의 일부와 결합제를 제외한 프리믹스를 혼합 제조하였다. 이때, 소량의 가소제와 결합제는 분리하여 혼합한 후, 경화제와 경화 촉매제를 첨가하기 전 단계에 투입하였다.

그 결과, 가소제와 결합제의 혼합이 잘 이루어졌으며, 프리믹스의 장시간 보관에도 라이너의 물성과 추진제와의 접착은 양호했다.

Carbon black을 40% 충전한 라이너의 프리믹스 점도값은 초기점도 464 poise이였으나, 일정한 온도 60℃에서 25일 숙성시킨 결과, 120 poise로 현저히 감소되었음을 확인할 수 있었다.

프리믹스 60℃ 오븐에서 6일 이상 숙성시켰을 경우, 점도값 200 poise로 수평원심 주조 방법을 적용하는데 문제없었다.

60℃에서 25일 숙성시킨 프리믹스 라이너와 추진제와의 접착 결과, 인장접착력 6.3 bar, 전단 접착력 6.4 bar, 박리접착력 3.3 daN/cm로 양호함을 확인할 수 있었다. 기계적 특성치도 인장강도 34.7 kg/cm<sup>2</sup>, 파괴신율 540%, 100% 신율에서의 강도 4.4 kg/cm<sup>2</sup>, 경도 23으로 우수하였으며, 이때, 밀도 값은 1.16 g/cc이었다.

#### References

1. Hong, M.P., Seo, T.S. and Yim, Y.J., "A Study on the Adhesion of HTPB Liner and PCP Propellant," *Journal of the korean society of propulsion engineers*, Vol. 5, No. 3, pp. 60-70, 2013.
2. Jeong, B.H., Seo, T.S., and Hong, M.P., "Improvement of Bonding Process and Bond Strength of HTPB Propellant/Liner Using a Polymeric Curative," *Journal of the korean society of propulsion engineers*, Vol. 10, No. 2, pp. 110-114, 2006.
3. Adolf, E., "Principles of Solid Propellant Development," Chapter 8, pp. 6, Mar. 1987.
4. Kinloch, A.J., "Adhesion and Adhesives Science and Technology," Chapman & Hall, pp. 44, 1987.
5. Adolf, E., "Principles of Solid Propellant Development," Chapter 8, pp. 6-7, Mar. 1987.
6. Williams, M.L., Landel, R.E. and Ferry, J.D., "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glassforming Liquids," *J. Am. Chem. Soc.* 77, pp. 3701-3706, 1955.
7. Lamb, H., *Hydrodynamics*, 6th ed., Cambridge University Press., pp. 598-599, 1994.