

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.1.071>

고에너지 열가소성 추진제 제조 및 특성연구(I)

정재윤^a · 송종권^a · 김윤곤^{a,*} · 이병길^b

Study on the Formulation of an Energetic Thermoplastic Propellant(I)

Jae-Yun Jeong^a · Jong Kwon Song^a · Yoon-Gon Kim^{a,*} · Byeong Gil Lee^b

^a Propulsion Center, Hanwha Daejeon Plant, Korea

^b Maneuver & Firepower Technical Team, Defense Industry Technology Center, Korea

* Corresponding author. E-mail: ygkim007@hanwha.com

ABSTRACT

This paper describes the formulation and properties of a recently developed energetic thermoplastic (ETPE) propellant, which is composed of 45% of newly synthesized glycidyl azide polymer, energetic plasticizer (DEGDN) and nitramine oxidizer (RDX). Compared to conventional thermoplastic propellants, the new ETPE propellant showed approximately 7% higher performance and exhibited similar mechanical properties but a lower burn rate and a higher pressure exponent.

초 록

본 연구에서는 열가소성 추진제의 성능을 보완하기 위해 GAP(Glycidyl Azide Polymer)이 45% 함유된 고에너지 열가소성 바인더와 고에너지가소제(DEGDN), 니트라민계 산화제(RDX)를 사용하였고 기존 열가소성 추진제보다 약 7% 더 높은 성능을 가진 열가소성 추진제 제조 내용과 이의 특성에 대해 기술하였다. 개발된 고에너지 열가소성(ETPE) 추진제는 기존 열가소성 추진제와 유사한 기계적 물성을 나타내었으며 연소속도는 더 느리고 압력지수는 더 높게 나타났다.

Key Words: Energetic Thermoplastic elastomer(고에너지 열가소성 바인더, ETPE), GAP(Glycidyl Azide Polymer), Energetic Thermoplastic Solid Propellant(고에너지 열가소성 추진제)

1. 서 론

열가소성 바인더(Thermoplastic elastomer, TPE)를 적용한 고체추진제는 열경화성 고체추진

제와는 달리 고온(약 80~120℃)에서 유동성을 나타내어 그래인 성형에 유리한 특성을 가지고 있다[1]. 또한 열가소성 추진제(Thermoplastic Solid Propellant)는 열가소성 바인더의 가역적 가교결합으로 인해 노화에 의해 추진제 수명이 다했을

Received 24 July 2018 / Revised 24 November 2018 / Accepted 28 November 2018

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

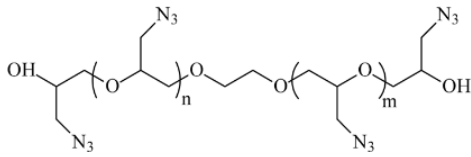


Fig. 1 Glycidyl Azide Polymer (GAP)[3].

시 폐기물이 발생하지 않고 비정상품이 제작되면 재성형을 통해 재사용이 가능한 장점을 가지고 있다[2]. 이러한 특징은 열경화성 고체추진제가 수명이 다하거나 비정상품이 제작되면 폐기 처리 하는 것에 비해 환경적, 비용면에서 많은 이득을 준다[4].

일반적인 열가소성 추진제의 경우, 열경화성 고체추진제에 비해 성능이 떨어지는 단점을 가지는데 이를 해결하기 위해 해외에서는 고에너지 열가소성 바인더 및 조성연구가 함께 진행되고 있다. Sikder et al.[5]은 GAP(Glycidyl Azide Polymer) 및 BAMO(3,3-bis(azidemethyl)oxetane) 등 고에너지 폴리머를 사용하여 고에너지 열가소성 바인더(Energetic Thermoplastic elastomer, ETPE)를 합성/분석한 내용과 고에너지 열가소성 바인더를 적용한 총·포탄용 추진제 연구 그리고 고에너지 코폴리머 바인더를 적용한 열경화성 추진제에 관하여 논하였다. 또한 You et al.[6]은 고에너지 열가소성 바인더가 적용된 추진제 조성을 압출하고 이를 열분석한 내용을 발표하였으며, Haaland et al.[7]은 고에너지 바인더를 적용한 총·포탄용 추진제 제조방법에 관하여 서술하였다. 여러 종류의 ETPE 바인더의 제작 및 이를 이용한 추진제 관련 연구는 주로 총·포탄용 추진제로 적용코자 연구개발 되어왔으며 로켓 추진기관용으로도 적용하기 위해 연구개발 되고 있을 것으로 판단되나 관련 문헌은 보이지 않고 있다.

본 연구에서는 분자량 120 K, 유리전이온도 -33℃, 열분해온도 220℃의 특징을 갖는 GAP이 45%가 함유된 고에너지 열가소성 바인더를 적용하여 총·포탄용 추진제가 아닌 고체추진기관용 추진제의 조성을 설계/제조/시험평가한 결

Table 1. Propellant Composition.

	wt%
ETPE	10.4
DEGDN	12.0
RDX	75.5
Bis-sub, ZrC	2.1

과를 기술하였다. 본 논문에 기술한 고에너지 열가소성 추진제 설계의 목표는, 일반적인 HTPB/AP 저연 추진제에 가까운 이론적 비추력을 갖도록 표준조건에서 240 s 이상, 연기등급은 AGARD AC 이상(AA~AC)으로 하였다.

2. 추진제 그레인 및 시험모터 설계

2.1 고에너지 열가소성 추진제 조성설계

본 연구에서는 고에너지 열가소성 추진제 조성에 대해 표준조건(챔버압력 6.9 MPa, 온도 20℃, 노즐 출구압력 0.1 MPa) 이론 비추력은 240 s 이상이면서 발생하는 연기는 무연(minimum smoke) 또는 희연(reduced smoke)의 2가지 경우로 목표를 세분화하여 설계를 수행하였다.

추진제 조성은 바인더 GAP 45% 함유된 고에너지 열가소성 바인더와 고에너지 가소제인 DEGDN을 적용하였으며, 산화제는 비추력을 높이기 위해 RDX를 적용하였다. 또한 첨가제로는 니트라민계 산화제인 bismuth subsalicylate와 연소 안정제인 ZrC를 적용하여 조성을 설계하였다. 설계된 조성은 Table 1에 간략하게 나타내었다.

무연 또는 저연은 이론적 연기등급 분석법인 AGARD 연기등급 기준 AC 이하로 표현되며, A는 1차 연기등급을 나타내고 C는 2차 연기등급을 나타낸다[8, 9]. 설계한 추진제 조성의 이론적 비추력은 표준조건에서 열역학적 평형계산을 통해 확인하였으며, 생성되는 기체조성으로부터 1차 연기등급과 2차 연기등급을 AGARD 연기등급 분석(AGARD Smoke Classification)으로 확인

하였다[8]. Fig. 2는 AGARD Smoke classification[9]에 따라 연기등급을 AA~CC까지 나눈 표이며 Y축은 1차 연기에 대한 등급을, 그리고 X축은 2차 연기에 대한 등급을 나타낸다. 고에너지 열가소성 추진제의 1차 연기등급은 Eq. 1로 확인하였으며, 2차 연기등급은 Eq. 2를 통해 산출하였다.

$$AGARDP = 1 - \exp\left[-\sum_i \left(\frac{\%M_{pi}N_i}{G_i}\right)\right] \quad (1)$$

$\%M_{pi}$ 는 응축물 i 의 질량 백분율, N_i 는 응축물 i 의 광학적 특성 값, G_i 는 응축물 i 의 비중이다.

1차 연기등급은 추진제의 연소에 의해 생성된 액체 및 고체산화물 입자에 의해 보이는 연기로 AGARDP가 0에서 1사이의 값을 가지며, 연기등급은 $AGARDP \leq 0.35$ 는 A등급, $0.35 < AGARDP \leq 0.9$ 는 B등급, $AGARDP > 0.9$ 는 C등급으로 구분된다.

$$AGARDS = 100(K - 0.16589 \sum f_i) \quad (2)$$

K는 공기 중 포화수증기압이 감소하는 비율이며, f_i 는 공기 중 수분을 액화시킬 수 있는 조성의 물분율이다. 대표적으로 염화수소(Hydrogen chloride, HCl), 불화수소(Hydrogen fluoride, HF), 물(H₂O) 등이 있다. 2차 연기등급은 $AGARDS \geq 90\%$ 는 A등급, $90\% > AGARDS$

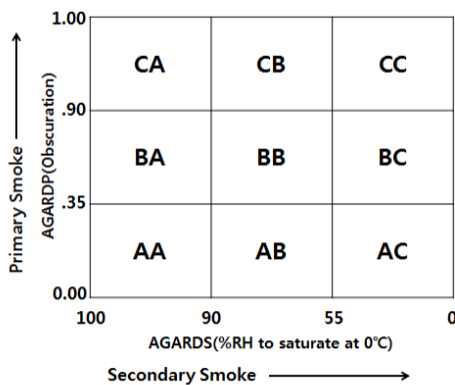


Fig. 2 AGARD Smoke Classification[9].

$\geq 55\%$ 는 B등급, 그리고 $AGARDS < 55\%$ C등급으로 구분된다. 일반적인 HTPB/AP 계열의 열경화성 고체추진제(저연추진제)의 AGARD 연기등급은 AC이다.

2.2 내탄도 해석

본 연구에서는 고에너지 열가소성 추진제의 성능평가를 위해 직경 4인치 소형시험모터를 제작하였고, 제작 전 추력 및 압력성능의 예측을 위해 내탄도 해석을 수행하였다. 시험모터의 추력 및 압력양상은 가능한 한 일정 수준 값을 갖는 형태(neutral burning)를 목표로 그레이인 형상을 설계하였으며, 시험온도 20°C에서의 내탄도 성능 예측 결과는 Fig. 3과 같다. 즉, 연소시간은 5.3 s, 평균압력은 520.2 psia, 평균추력은 65.9 lbf로 산출되었다.

2.3 추진제 그레이인 제조 및 시험모터 제작

바인더와 산화제는 EA(Ethyl Acetate)를 용제로 사용하여 Vertical Mixer에서 혼합한 후, 용제를 휘발시켰다. 용제휘발이 완료된 추진제는 압출프레스를 사용하여 작은 직경의 긴 봉 형태로 압출하였고 일정크기로 절단하여 펠렛시료를 제작하였다. 제작된 펠렛시료는 40°C 오븐에서 3일간 잔여용제를 휘발시켰다. Fig. 4의 그레이인은 진공 조건에서 250 ton 프레스를 사용하였으며, 계량된 양의 펠렛시료를 압축하여 제작되었다. 시료 압축 전 예열온도는 80°C로 하였다.

제작이 완료된 추진제 그레이인의 원통부 외면

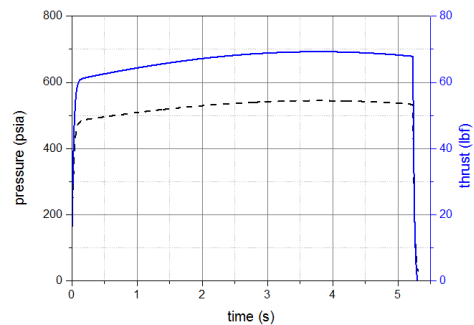


Fig. 3 Result of internal ballistic analysis (black dashed line = pressure, blue line = thrust).



Fig. 4 Energetic thermoplastic propellant grain.

및 전방부를 HTPB/Silica 계열의 인히비터로 도포한 후 노즐이 장착된 스틸 연소관 내에 위치시켜 조립하였다. 추진제 그레인 후방부를 인히비터로 도포하지 않은 이유는 연소면적을 확보하여, 중립연소(neutral burning)를 나타내도록 하기 위함이다.

2.4 추진제 기계적 물성 및 연소속도 시험

제작된 추진제를 사용하여 JANNAF 시편을 만들어 크로스헤드의 속도 50 mm/min으로 시험을 수행하였다. 펠렛시료를 압축하여 제작된 추진제의 연소속도는 Strand Burner로 측정하였다. 연소속도 시험은 직경 6 mm, 길이 120 mm이며 길이방향 연소만 가능하도록 외면에는 난연제를 도포하였다. 시험조건은 6.9 MPa, 20°C를 기준으로 ± 3.4 MPa로 하여 3가지 서로다른 압력에 대해 각각의 연소속도를 측정하였다[10].

2.5 시험모터 지상연소 시험

본 연구에서는 직경 4인치 소형시험모터를 제작하여 지상연소시험을 수행하였다. 지상연소시험은 모터를 20°C로 24 hr 온도처리 후 수행하였으며, 연소시간에 따른 압력과 추력을 측정하였다. 시험에 사용한 점화기는 간이점화기로 B/KNO₃ 파우더 10 g을 사용하였다.

Table 2. Theoretical characteristics of Propellants (under standard condition) [11, 12].

Propellant composition	Is (s)	ρ (g/cm ³)	Is.p (s.g/cm ³)	Smoke Class
ETPE/RDX	246	1.65	405.9	무연
DB/AP-HMX (XLDB)	256	1.76	450.6	저연
HTPB/AP	240-250	1.65	396.0-412.5	저연
polymer/AN	180-190	1.47	264.6-279.3	무연

3. 결과 및 고찰

3.1 고에너지 열가소성 추진제의 이론 비추력

본 연구에서 개발된 고에너지 열가소성 추진제는 GAP 45%가 함유된 고에너지 열가소성바인더를 사용하였으며, 이는 기존 TPE 추진제에 적용되는 PVC 등의 부족한 비추력을 보강할 수 있는 것이다. GAP 45%가 함유된 고에너지 열가소성 바인더를 사용한 추진제의 이론적 비추력을 열역학적 평형계산을 통해 계산한 결과 246 s의 비추력을 갖는 것으로 확인되었다.

Table 2는 고체연료가 함유되지 않은 저연 및 무연 추진제의 이론성능을 ETPE 바인더를 적용한 추진제 조성과 함께 나타낸 표이다[11, 12]. 개발된 ETPE 추진제는 XLDB 추진제 대비 이론 비추력이 약 4% 낮으며, HTPB/AP계 저연 추진제와는 유사함을 보여주고 있다.

3.2 연기등급 분석결과

열역학적 평형계산을 통해 얻은 Table 1 추진제 조성의 연소 생성물 중 고체 및 액체 입자의 물분율을 분석하였으며, 분석결과는 Table 3에 나타내었다. 연소생성물 중 1차 연기등급에 영향을 주는 성분으로는 비스무스(Bismuth, Bi)와 이산화지르코늄(Zirconium dioxide, ZrO₂)이 각각 물분율 0.00118, 0.00022로 발생하였다. 선별된 성분을 Eq. 1에 적용하여 계산한 결과, 설계한 추진제 조성의 1차 연기등급(AGARDP)은 0.12인

Table 3. Mole fraction of Gas Products (CEA).

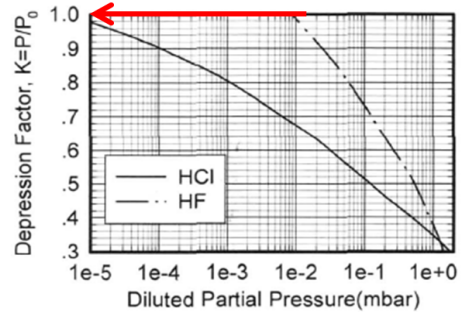
Gas product	Mole fraction
Bi (Bismuth)	0.00118
ZrO ₂ (L)	0.00022
H ₂ O	0.16783
CO, N ₂ , H ₂ etc	0.83077

Table 4. Mechanical/Burn Properties of Propellant[13].

	ETPE	TPE
Maximum Strength, S_m (MPa)	1.09	1.80
Maximum Elongation, E_m (%)	4.31	4.26
Burn rate, r_b (mm/s @6.9MPa, 20°C)	4.59	-
Burn rate coefficient, a(british unit)	0.05791	-
Pressure exponent, n	0.63	-

바, 0.35미만의 값으로 이론적 연기등급은 A등급으로 분석되었다.

본 연구의 추진제 조성은 산화제인 과염소산 암모늄(ammonium perchlorate, AP)과 금속연료인 알루미늄(aluminium, Al)을 배제한 조성으로 연소 생성물에서 불화수소(Hydrogen fluoride, HF) 및 염화수소(Hydrogen chloride, HCl)가 배제되었다. 따라서 연소생성물 중 2차 연기를 생성할 수 있는 분자는 H₂O만 확인되었으며 이의 몰분율은 0.17이었다. 2차 연기등급을 이론적으로 계산하기 위해서는 감압인자(depression factor) K 를 산출해야 한다. 감압인자 K 는 Fig. 5에서 산출할 수 있으며, Fig. 5는 Park et al.[8]이 작성한 문헌에서 Oliver R. C.가 불화수소와 염화수소의 농도에 따른 포화수증기압의 비율변화를 나타낸 것이다. 연구에 사용된 추진제의 2차 연기를 발생시킬 수 있는 연소생성물은 H₂O만 확인되었기 때문에 감압인자 K 는 1.0으로 산출하였다. 위 결과를 Eq. 2에 적용해 계산한 이론적 2차 연기등급(AGARDS)은 97.2%로 A등급에 해당한다. 본 연구에서 설계된 추진제 조성은

Fig. 5 Oliver depression factors for HCl/H₂O and HF solution[9].

CEA 코드분석을 통해 AGARD 연기등급을 계산한 결과 AA등급으로 판정하였으며, 지상연소시험을 수행한 결과, 추진제 연소화학은 관측되었으나 연소 연기는 관측되지 않았다.

3.3 기계적 물성 및 연소특성 결과

본 연구에서 개발된 추진제의 기계적 물성과 연소특성은 Table 4에 나타내었다. 기계적 물성의 경우, Biddle et al.[13]이 제시한 polyethylene succinate/poly diethylenglycol adipate(PES/ PDEGA), 1,4-butyleneisophthalate /polytetramethylene ether glycol polymer로 구성된 TPE바인더 등 여러 종류의 열가소성 바인더에 78wt% RDX가 함유된 열가소성 추진제와 비교하여 불 때 인장강도는 낮고 최대신율은 높게 나타났다. 이와 같은 차이는 바인더 시스템(TPE/plasticizer/additive등)과 공정조건에 의한 차이로 판단된다. 연소특성의 경우, 니트라민계 산화제를 적용할 경우 낮은 연소속도와 높은 압력지수의 특성을 갖는다. 본 연구에 사용된 추진제 조성 또한 니트라민계 산화제를 적용하였고, 연소속도는 4.59 mm/s(@6.9MPa, 20°C), 압력지수는 0.63을 나타내었다. 니트라민계 산화제와 과염소산암모늄을 함께 사용하면 연소속도를 높일 수 있고 압력지수는 낮출 수 있다[14].

3.4 시험모터 연소특성 분석

본 연구에서는 직경 4인치 소형시험모터를 제작하여 시험을 수행하였고, 점화기는 B/KNO₃

10g을 적용한 간이 점화기 형태로 사용하였다. Fig. 6(a)를 보면 연소초기 점화피크가 높게 형성되었는데 이는 모터 free volume 대비 과량의 점화제가 사용되어 나타난 현상으로 판단된다. Fig. 6(b)에서는 점화 이후 내탄도 해석과 유사한 일정 수준의 압력 선도를 나타내는 것을 확인할

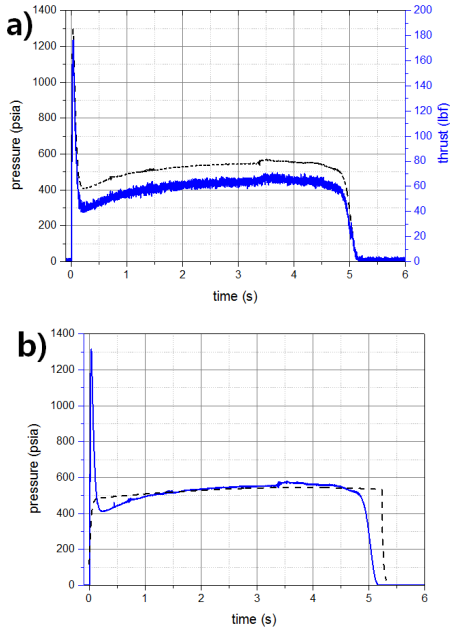


Fig. 6 (a)Pressure/Thrust-Time curves of 4-inch motor (black dot line = Pressure, blue line = thrust). (b)Pressure curve of 4-inch motor and internal ballistic analysis (black line = 4-inch motor, black dashed line = internal ballistic analysis).

수 있다. 추력선도를 분석한 결과 시험모터의 실제 비추력(delivered specific impulse)은 190.0 s로 4인치 소형시험모터의 예측 비추력인 211.7 s 대비 89.7% 이다. 이는 NASA SP-8039[15]에서 노즐목 크기에 따른 비추력 효율에 관한 내용과 유사한 수준이다.

또한 이론적으로 확인한 연기등급을 지상연소 시험을 통해 검증하였으며 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 HTPB/AP/AL 추진제를 적용한 모터이며 Fig. 7(b)는 ETPE/RDX를 적용한 모터이다. Fig. 7과 같이 ETPE/RDX를 사용한 모터는 가시적인 연기를 보이지 않았는데, 이를 통해 이론적으로 분석한 AGARD 연기등급 AA등급과 동일한 무연추진제임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 GAP 45%가 함유된 고에너지 열가소성 바인더를 적용하여 개발한 고에너지 열가소성 추진제의 이론적 비추력, 연기등급, 기계적 물성, 연소속도, 지상연소시험결과 등을 확인하였다. 이론적 비추력은 CEA 프로그램을 사용하여 설계목표인 240 s 이상인 246 s를 달성하였으며, 이는 XLDB추진제 및 HTPB/AP계열 저연추진제의 이론비추력 대비 동등 또는 이하임을 확인하였다. AGARD 연기등급은 AA등급인 무연추진제임을 이론적/실험적으로 확인하였다.



Fig. 7 Test motor plumes with HTPB/AP/AL propellant (a) and ETPE/RDX propellant (b).

또한 과염소산 암모늄을 적용하지 않은 조성으로는 연소속도가 비교적 낮으며, 압력지수가 높다는 것을 확인하였으며, 고에너지 열가소성 추진제의 물성은 기존 열가소성 추진제와 유사한 수준임을 확인하였다. 추후, GAP, BAMMO 등을 기반으로 한 고에너지 바인더의 다양화와 과염소산암모늄 첨가를 통한 조성의 다양화를 통해 실용적인 ETPE 추진제에 대한 연구를 지속적으로 수행할 것이다.

후 기

본 연구는 방위산업기술지원센터와 방위사업청의 지원을 받아 수행되었음에 감사드립니다.
(계약번호: UC160010D)

References

1. Bozic, V., Jankovski, B., Milos, M. and Bok Lee, B.J., "Composite Rocket Propellants Based on Thermoplastic Elastomer Binders," *35th KSPE Fall Conference*, Jeju, Korea, pp. 199-204, Nov. 2010.
2. Cho, J.H., Heo, J.W., Kim, D.H. and Lee, H.J., "Overview on Development for Thermoplastic Solid Propellants," *48th KSPE Spring Conference*, Jeju, Korea, pp. 495-497, May 2017.
3. Min, B.S. and Ko, S.W., "Characterization of Segmented Block Copolyurethane Network Based on Glycidyl Azdie Polymer and Polycaprolactone," *Macromolecular Research*, Vol. 15, No. 3, pp. 225-233, 2007.
4. Kwon, O.S., Ji, D.J. and Choi, S.H., "Foreign State and Domestic Development of Solid Rocket Motor Demilitarization," *30th KSPE Spring Conference*, Incheon, Korea, pp. 31-35, May 2008.
5. Sikder, A.K. and Reddy, S., "Review on Energetic Thermoplastic Elastomers(ETPEs) for Military Science," *Journal of Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 38, NO. 1, pp. 14-28, 2013.
6. You, J.S., Kang, S.C., Kweon, S.K., Kim, H.L., Ahn, Y.H. and Noh, S.T., "Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant," *Thermochimica Acta*, Vol. 537, pp. 51-56, 2012.
7. Haaland, A.C., Braithwaite, P.C., Hartwell, J.A., Lott, V.D. and Rose, M.T., "PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF HIGH PERFORMANCE GUN PROPELLANTS," US5759458, 2 JUN. 1998.
8. Park, Y.K., Yoo, J.C., Kim I.C., and Lee, T.H., "Quantitative Assessment of Solid Propellant Smoke with AGARD Smoke Classification," *Journal of The Korean Society For Aeronautical And Space Sciencess*, Vol. 27, No. 5, pp. 144-155, 1998.
9. AGARD in NATO, "Terminology and Assesment Methods of Solid Propellant Rocket Exhaust Signature," AGARD-AR-287, 1993
10. Park, S.J., Choi, S.H., Won, J.U., Park, J.H. and Park, E.Y., "Solid Propellants for Propulsion System Including A Yellow Iron Oxide," *48th KSPE Spring Conference*, Jeju, Korea, pp. 498-503, May 2017.
11. SUTTON, G.P., *Rocket Propulsion Element*, 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., Ch. 12, 2001
12. Alain Davenas, *SOLID ROCKET PROPULSION TECHNOLOGY*, 1st ed., Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, England, Ch. 13, 1993
13. Biddle, R.A. and Willer, R.L., "THERMOPLASTIC ELASTOMER-BASED LOW VULNERABILITY AMMUNITION GUN PROPELLANTS," US4919737, 24 APR. 1990.

-
14. Min, B.S., Yoo, J.C., Kim, Ko, S.W. and Kim, S.Y., "Combustion and Mechanical Properties of GAP/AN/nitramine Propellants," *40th KSPE Spring Conference*, Busan, Korea, pp. 513-516, May 2013.
 15. William H.M., "SOLID ROCKET MOTOR PERFORMANCE ANALYSIS AND PREDICTION," NASA SP-8039, 1971