

NEPE계 추진제의 노화에 의한 안정제 감소

임유진[†] · 류백능 · 박영철 · 정병훈 · 박명규

국방과학연구소, 4-4
(1997년 8월 4일 접수, 1997년 12월 30일 채택)

Consumption of Stabilizers by Aging in NEPE Solid Propellant

Yoo-Jin Yim[†], Baek-Neung Ryoo, Young-Chul Park, Byung-Hoon Jeong and Myung-Kyu Park

Agency for Defense Development, 4-4, Yuseong P.O. Box 35, Taejeon 305-600
(Received 4 August 1997; accepted 30 December 1997)

요 약

질화 가소제로 BTTN과 DEGDN이 사용된 NEPE계 고체 추진제에 안정제로 NMA와 2-NDPA를 사용하여 가속 노화 시험에 의해 안정제의 함량 변화를 고찰하였다. NMA와 2-NDPA 모두 0차 반응에 의해 소진되고 있음을 알 수 있었고, 반응 속도 상수가 Arrhenius 식을 따른다고 할 때 20-80 °C 온도 구간에서 NMA는 60 °C를 기점으로, 2-NDPA는 70 °C를 기점으로 서로 다른 활성화 에너지를 지니고 있었다. 따라서 장기 보관에 따른 안정제의 함량 변화를 예측할 경우에는 낮은 온도에서 얻어진 반응 속도식으로 계산하는 것이 보다 정확하였다. 고체 추진제에서 NMA와 2-NDPA가 소진되더라도 질화 가소제의 분해로 발생된 기체가 추진제 외부로 방출될 수 있는 온화한 조건에서는 gas fissuring 현상이 발생되지 않음을 알았다.

Abstract—The depletion rates of NMA and 2-NDPA were investigated by accelerated aging test in NEPE solid propellant containing BTTN and DEGDN as nitrate ester plasticizers. It was found that both NMA and 2-NDPA were depleted by the 0th order reactions and these reactions had two kinds of activation energy which showed the break-point at 60 °C for NMA and 70 °C for 2-NDPA from Arrhenius plots in temperature range of 20-80 °C. Therefore, the stabilizer content in propellant could be predicted much better by using reaction rate in the low temperature range than that in the high temperature range. The gas fissuring was not occurred under mild conditions like slow evacuation of gases from decomposition of nitrate ester plasticizers even though NMA and 2-NDPA were completely depleted in propellant.

Key words: NEPE Propellant, Stabilizers, Accelerated Aging

1. 서 론

군사용 로켓이나 위성 발사체 등에 사용되는 고체 추진제는 비추력과 밀도의 증가로 성능이 더욱 개선되는 방향으로 발전하고 있다. 이러한 고성능 고체 추진제는 대부분이 nitrate ester polyether(NEPE)계 추진제로서 폴리부타디엔계 일반 혼합형 추진제[1, 2]와 달리, 에너지를 증대시키기 위해서 nitroglycerine(NG)이나 butanetrioltrinitrate(BTTN) 등과 같은 고에너지 가소제를 추진제의 원료로 사용하고 있다[1, 3-5]. 그리고 고에너지 가소제는 오랜 시간이 경과하면서 니트로기가 분해되어 추진제 내부에 기공이 생기거나, 추진제의 폴리머 network이 절단되는 등과 같은 현상이 생기므로 이를 방지하기 위해 적절한 안정제를 사용해야만 한다[1, 6, 7].

특히 군사용으로 사용되는 고체 추진제는 10년 이상 수십년 동안 그 성능이 유지되어야 하므로 nitrocellulose(NC)와 NG가 주성분인 재래식 복기형 추진제에서는 ethylcentralite 또는 2-nitrodiphenyl amine

(2-NDPA) 등과 같은 안정제를 1-2 wt% 사용하였었다. 근래에는 안정제로 두 종류를 혼용하여 사용하는 것이 보다 효과적으로 추진제의 수명을 크게 연장시킬 수 있다는 연구 결과가 발표되었고[8], 이들 안정제는 복기형 추진제뿐만 아니라 니트로 가소제가 사용되는 NEPE 추진제에도 같은 효과가 있음을 알게 되었다[4, 9]. 또한 안정제의 구체적인 역할에 대해서는 많은 연구 결과가 발표되었으나 추진제의 노화 기간에 따른 안정제의 감소 현상은 추진제 구성 성분에 따라 차이가 있어서 추진제의 수명을 평가하기 위한 수단으로 먼저 안정제의 감소율을 예측하여 시간 경과에 따른 안정제의 함량을 예측할 수 있어야 한다.

NC와 NG가 주성분으로 된 composite modified double base(CMDB) 추진제에 안정제로 2-NDPA와 para-nitro-N-methylaniline(NMA)를 혼용한 경우에 60 °C 이상의 고온에서 가속 노화시키면서 안정제의 함량 변화를 고찰하여 장기 보관에 따른 안정제 성분 변화를 Sammour 등[8, 10-12]과 Bohn[17]이 발표한 바 있다. 본 연구에서는 BTTN과 diethyleneglycol dinitrate(DEGDN)를 가소제로 사용한 polyethylene glycol계 NEPE 추진제에 2-NDPA와 NMA를 안정제로 사용하였을 때,

[†]E-mail: eugeheim@unitel.co.kr

가속 노화에 따른 안정제 감소 현상을 분석하여 장기 보관 시의 안정제 함량을 예측할 수 있는 방법을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 추진제의 노화

경화된 고체 추진제를 길이 130 mm, 폭 30 mm, 높이 40 mm가 되도록 시편을 제조하여 윗면을 제외한 나머지 5면은 알루미늄 호일로 싸고 각 모서리는 접착제 처리를 하여 외기와외의 접촉을 피할 수 있도록 하였다. 윗 면만을 외기와 차단하지 않은 것은 실제 추진 기관에서 추진제가 한 면만이 공기에 노출되기 때문이다. 이 시편을 온도가 20, 40, 50, 60, 70, 그리고 80 °C로 일정하게 유지되는 항온기내에서 34주까지 장기간 보관하면서 일정한 시기에 시료를 꺼내어 추진제 속에 잔류하고 있는 안정제의 함량을 분석하였다.

2-2. 안정제의 분석[6, 9, 13]

추진제 시료를 약 3 g 채취하여 약 1 mm 두께의 chip 형태로 잘라 무게를 잰 후, 추출용 thimble에 넣어 150 ml의 dichloromethane으로 20시간 동안 환류시키면서 soxhlet 장치로 가소제 및 안정제를 추출하였다. 추출된 용액에서 질소 기체를 이용하여 용매를 제거하고 100 ml volumetric flask에 눈금까지 methanol로 채웠다. 이것을 high performance liquid chromatography(HPLC, Waters사 제품)로 분석하였다. HPLC 분석에서 사용된 column은 Waters사의 C-18로 NOVAPAK[®] 3.9×150 mm와 BONDAPARK[®] 8×100 mm이었다. HPLC 이동상은 degassing한 acetonitrile/methanol/water=45/10/45의 혼합 용매를 사용하였으며, 유속은 1.0 ml/min으로 설정하였다. 이때 UV 검출기 파장은 270 및 340 nm이었다. 시료내에 존재하는 안정제의 함량은 chromatogram에서 peak 면적의 평균 값을 구하여 표준 물질에 의해 미리 준비된 검정선으로 계산하였다.

3. 결과 고찰

3-1. 노화에 따른 안정제 함량 변화

질화 가소제인 BTNN과 DEGDN의 탈질화(denitration) 반응에 의해 생성된 NO, NO₂, HNO₂, HNO₃ 등과 반응하여 이들 물질에 의한 탈질화 분해 반응이 더 이상 일어나지 않도록 하는 것이 안정제의 주된 역할이다[11]. 일반적인 화학 반응과 같이 온도가 높을수록 분해성 탈질화 반응이 빨라져서 안정제의 감소 속도가 증가한다. 본 연구에서 시료로 채택한 추진제는 BTNN과 DEGDN이 각각 15, 5 wt% 함유하고 있으며, 안정제로 NMA=0.60 wt%와 2-NDPA=0.50 wt% 사용하였다. 따라서 초기의 안정제 함량은 추진제 제조 시에 함유한 양과 동일하다.

추진제를 가속 노화시킨 후에 HPLC로 NMA를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 횡축은 유출 시간, 종축은 각 UV 파장에서의 흡수도를 의미한다. 노화가 되지 않은 추진제 시료의 분석 곡선인 Fig. 1의 a에서 2.5분에서 나타난 peak가 NMA이며, 60 °C에서 21주 동안 노화(곡선 b), 그리고 80 °C에서 7주 동안 노화된 시료(곡선 c)에서는 2.5분에서의 peak가 줄어들면서 N-nitroso-NMA 유도체로 추정되는 3분 지점에서의 peak가 노화 온도가 높을수록 커졌음을 알 수 있었다. N-nitroso-NMA 유도체는 BTNN과 DEGDN의 분해 반응으로 생성된 질소 산화물(NO_x)이 NMA와 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다[1, 11]. 또한 동일한 노화 조건의 시료에 대한 2-NDPA 함량을 분석하기 위해 UV-270 nm에서 얻어진 HPLC 분석 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 270 nm 파장에서는 약 10분대에서 얻어지는 peak가 2-NDPA이다. 2-NDPA의 함량이 처음의 절반 정

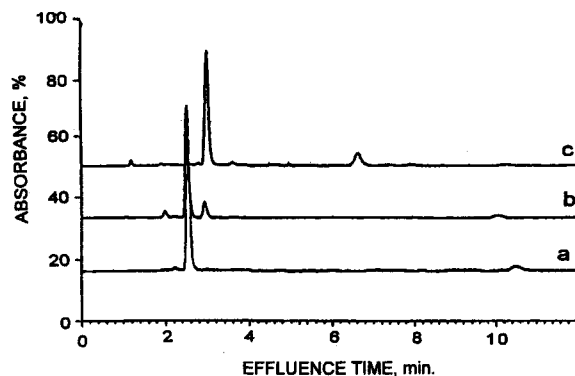


Fig. 1. HPLC chromatograms detected at UV-340 nm for NMA analysis, (a) before aging, (b) aged at 60 °C for 21 weeks, (c) aged at 80 °C for 7 weeks.

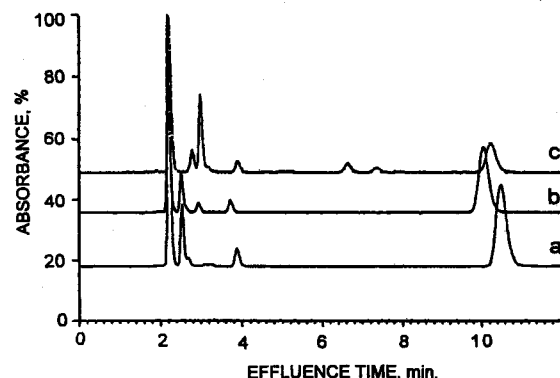


Fig. 2. HPLC chromatograms detected at UV-270 nm for 2-NDPA analysis, (a) before aging, (b) aged at 60 °C for 21 weeks, (c) aged at 80 °C for 7 weeks.

도로 분석된 Fig. 2의 곡선 c에서 6분과 8분 사이에서 나타난 작은 2개의 peak는 2-NDPA의 유도체인 것으로 판단된다[14-16].

고체 추진제 시료를 20-80 °C의 항온기에서 노화시킨 후에 HPLC에 의해 분석 및 계산된 NMA의 함량 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 노화 온도가 20-60 °C에서는 노화 기간에 따른 함량 감소가 완만하지만 70-80 °C에서는 농도 감소 속도가 급격히 증가되었음을 알 수 있다. 또한 노화 기간에 따른 NMA 함량 변화가 직선으로 나타나서 NMA의 함량에 관계가 없는 0차 반응으로 NMA가 소진되는 것을 알 수 있었다. 노화 기간에 따른 2-NDPA의 함량 변화는 Fig. 4에 도시하였다. 2-NDPA는 20-70 °C의 노화 온도에서는 시간에 따라 완만한 함량 감소를 나타내었으나, 80 °C에서 노화시킨 추진제의 2-NDPA는 함량 감소 속도가 갑자기 빨라진 것을 알 수 있고, NMA의 경우와 같이 0차 반응에 의해 함량이 감소된다는 사실을 확인할 수 있었다.

NC와 NG가 주성분으로 구성된 CMDDB 추진제에서는 안정제의 함량이 감소되는 현상이 0차 반응과 1차 반응이 조합된 반응으로 알려져 있으나[10, 17], BTNN과 DEGDN이 가소제로 사용된 PEG계 추진제에서는 두 안정제가 모두 0차 반응으로 나타났으므로 동일한 안정제일지라도 추진제의 구성 성분에 따라 화학 반응은 다르다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 3과 4로부터 계산된 0차 화학 반응에서의 반응 속도 상수를 계산하여 각 반응 온도별로 얻어진 수치를 Table 1에 정리하였다.

3-2. 안정제의 함량 해석

시간의 변화에 따른 안정제의 함량 변화가 0차 반응으로 나타났

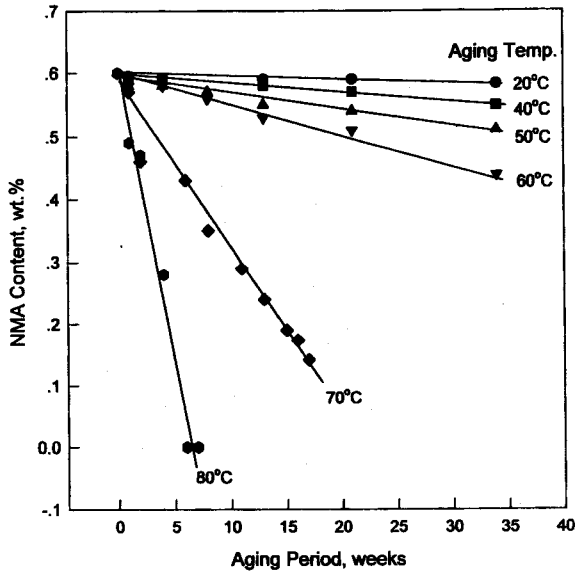


Fig. 3. NMA content variation with aging temperature and period.

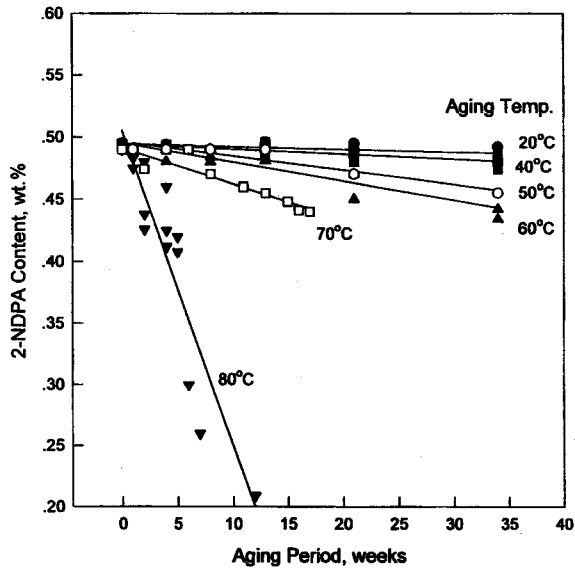


Fig. 4. 2-NDPA content variation with aging temperature and period.

Table 1. Reaction rate constant for NMA and 2-NDPA from Fig. 3 and 4

Temperature(°C)	Reaction rate constant(wt%/week)	
	NMA	2-NDPA
20	7.846×10^{-5}	2.249×10^{-4}
40	8.859×10^{-4}	4.104×10^{-4}
50	2.044×10^{-3}	1.151×10^{-3}
60	4.188×10^{-3}	1.539×10^{-3}
70	2.317×10^{-2}	2.882×10^{-3}
80	8.941×10^{-2}	2.548×10^{-2}

○므로 반응 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = k$$

$$C = C_0 - kt$$

(1)

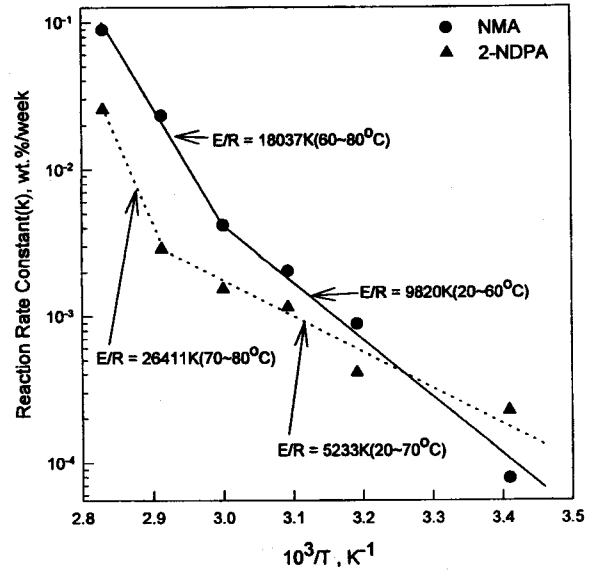


Fig. 5. Arrhenius plot for stabilizer depletion rate.

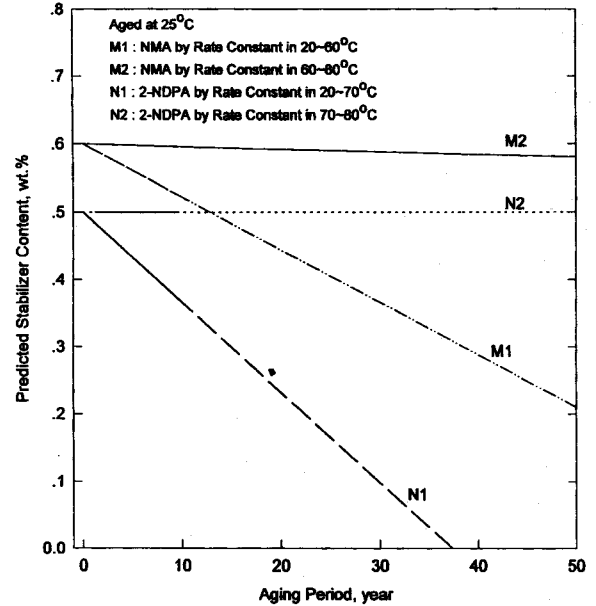


Fig. 6. Predicted stabilizer content of NEPE propellant aged at 25 °C.

위 식에서 C 는 안정제의 함량이고 t 는 노화(반응) 기간, k 는 반응 속도 상수이고 C_0 는 안정제의 초기 농도이다. 반응 속도 상수 k 가 Arrhenius 식을 따른다고 가정하면

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

와 같이 표현된다. 식 (2)에서 k_0 는 빈도 계수이고 E 는 활성화 에너지, R 은 기체 상수, 그리고 T 는 반응 온도이다. 따라서 활성화 에너지와 빈도 계수를 계산하기 위하여 두 안정제에 대한 Arrhenius 식으로 해석, 도식한 것이 Fig. 5와 6이다.

안정제의 화학 반응에서 반응 상수와 반응 온도의 관계를 나타낸 Fig. 5에서 NMA는 활성화 에너지가 60 °C를 분기점으로 급격히 증가하였음을 알 수 있다. 노화 온도가 20-60 °C인 범위에서는 $E/R=9,820$ K이었으나 60-80 °C에서는 $E/R=18,037$ 로 거의 2배 증가하였다. 또한 2-NDPA 역시 시험 온도 구간인 20-80 °C에서 동일한 활성화 에

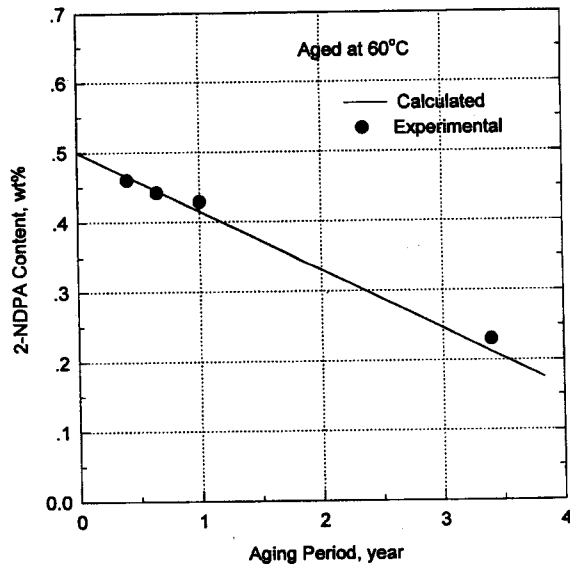


Fig. 7. 2-NDPA content vs. aging period at 60 °C.

너지를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 즉, 2-NDPA의 감소 반응에 대한 E/R은 온도가 20-70 °C에서는 5,233 K이었고, 70-80 °C 온도 구간에서는 26,410 K로 약 5배 증가하는 것으로 나타났다. 노화 기간에 따른 안정제의 함량 변화를 빠른 시간에 파악하기 위해서 비교적 높은 온도에서 가속 노화하는 것이 일반적이다. Sammour[10], Bohn[17], 그리고 Bivin 등[7]의 발표에서도 알 수 있듯이 60-90 °C에서 노화 실험을 하여 얻은 결과로 추진제의 수명을 예측하였다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 60 °C 이상의 높은 온도에서는 안정제의 반응 속도가 60 °C 이하에서의 반응 속도보다 매우 빠르기 때문에 높은 온도에서 얻어진 반응 속도식으로 상온에서 보관 기간에 따른 안정제의 함량을 예측하면 큰 오류가 생길 수 있다.

안정제 중 NMA는 60 °C를 기준으로, 2-NDPA는 70 °C를 기준으로 반응 속도 상수가 다르게 나타났으므로 본 연구에서 얻어진 반응식을 바탕으로 25 °C에서 추진제를 저장할 경우에 두 안정제의 함량 변화를 도기한 것이 Fig. 6이다. 높은 온도 구간에서 얻어진 반응식으로 예측한 안정제의 함량(Fig. 6에서 직선 M2와 N2)은 50년간 거의 변화가 없는 것으로 나타나고 있는데, 이것은 Fig. 3과 4의 실험 결과와도 매우 불일치하는 것으로 낮은 온도 구간에서 얻어진 반응식으로 해석한 Fig. 6의 직선 M1과 N1으로 해석해야 할 것으로 판단된다. 따라서 고체 추진제가 사용된 추진 기관의 보관 온도는 실제로 60 °C를 넘는 경우가 없기 때문에 낮은 온도에서 계산된 반응 속도식으로 안정제의 함량을 계산하는 것이 타당할 것이다. 2-NDPA가 0.5 % 사용된 NEPE계 고체 추진제를 60 °C에서 약 3년 반 동안 보관한 시료를 HPLC로 분석한 결과와 본 연구에서 계산된 반응식으로 예측한 2-NDPA의 함량을 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 계산된 예측치와 실험치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3-3. Gas Fissuring 현상

질화 가소제가 사용된 추진제에서 안정제의 함량이 일정 농도 이하로 낮아지면 가소제에서 분해로 생성된 질소 산화물들의 기체에 의해 추진제 내부에 기공이 생기고 추진제의 기본 골격을 유지하고 있는 고분자 구조가 분해되어 분자량도 감소하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 안정제의 함량이 감소하는 현상에 대한 함량 분석뿐만 아니라, 추진제 내부에 기공이 발생하는 gas fissuring 현상을 고찰해 보았다. 즉, 길이 150 mm, 폭 20 mm, 높이 50 mm의 추진제

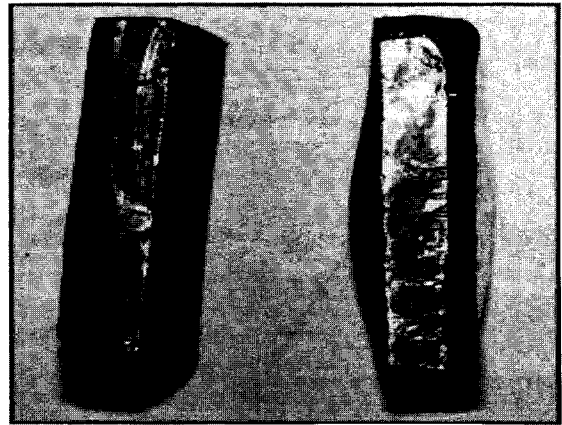
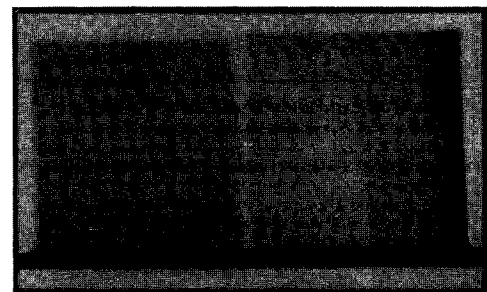


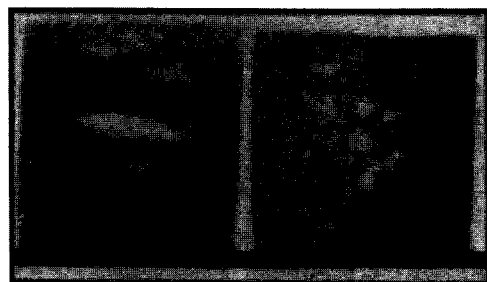
Fig. 8. Photograph of NEPE propellant sample before(left) and after gas fissuring(right).

시료를 알루미늄 호일로 외면을 완벽하게 밀착시켜 추진제 외면과 공기의 접촉이 전혀 없도록 한 채 80 °C에서 보관하였다. 그 결과 6주만에 추진제 내부에 기공이 생기는 현상으로 Fig. 8과 같이 추진제 시료의 옆 면이 불룩하게 튀어나오는 것을 발견할 수 있었다. 또한 시편의 길이가 50 mm인 정육면체 형으로 만들어서 앞의 시험 조건과 동일하게 보관한 추진제를 X-ray로 촬영한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 추진제 내부에 기공이 다수 발생한 것을 알 수 있다.

이렇게 기공이 발생한 추진제에는 안정제가 거의 소진되거나 0.1 wt% 정도로 매우 미량 존재하는 것으로 분석되었다. 질화 가소제에서 분해 생성된 질소 산화물을 안정제가 효과적으로 소진시키지 못하면 추진제의 내부에 기공이 발생하는 것으로 알려져 있다[1]. 기타 다른 조건에서 시험한 예로, 추진제의 외면을 밀봉하지 않고 80 °C에서 8주간 노화시킨 추진제는 안정제가 없는 것으로 분석되었음에도 기공이 발생되지 않았으며, 단지 폴리머 구조가 대부분 파괴되어



a. Before gas fissuring



b. After gas fissuring

Fig. 9. Fluoroscope X-ray photographs of NEPE propellant sample for inspecting gas fissuring.

Shore A 경도계로 측정한 경도(ASTM D-2240)가 55에서 0으로 되었다. 또한 안정제의 초기 함량을 NMA/2-NDPA=0.4/0.2 wt% 사용한 추진제를 길이 50 mm인 정육면체로 만들어 60 °C에서 4년간 보관한 결과, 안정제는 전혀 없는 것으로 분석되었으나 기공 발생 현상은 발견되지 않았고, 추진제의 경도가 50에서 30으로 낮아졌다. 이와 같은 gas fissuring 실험결과로부터 추진제 내부의 기공은 안정제가 소진되었다고 해서 반드시 생기는 것이 아니라 추진제 외면의 밀폐로 추진제 내부에서 생긴 기체가 외부로 방출되지 않도록 하면서 반응이 빨리 진행되도록 높은 온도에서 보관하여야 발생되는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

질화 가소제로 BTTN과 DEGDN이 사용된 NEPE계 고체 추진제에 안정제로 NMA와 2-NDPA를 사용하여 가속 노화 시험에 의한 안정제의 함량 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) NMA와 2-NDPA 모두 0차 반응에 의해 소진되고 있음을 알 수 있었고, 반응 속도 상수가 Arrhenius 식을 따른다고 할 때 20-80 °C 온도 구간에서 NMA는 60 °C를 기점으로, 2-NDPA는 70 °C를 기점으로 서로 다른 활성화 에너지를 지니고 있었다.

(2) 따라서 고체 추진제의 저장 조건이 대부분 60 °C 이하이므로 장기 보관에 따른 안정제의 함량 변화를 예측할 경우에는 낮은 온도에서 얻어진 반응 속도식으로 계산하는 것이 보다 정확하였다.

(3) NEPE계 고체 추진제의 안정제가 소진되더라도 질화 가소제의 분해로 발생된 기체가 추진제 외부로 방출될 수 있는 온화한 조건에서는 gas fissuring 현상이 발생되지 않음을 알았다.

사용기호

C : stabilizer content [wt%]
 C₀ : initial stabilizer content [wt%]
 E : activation energy in Arrhenius eq. [J/kmol]
 k : reaction rate constant [wt%/week]
 k₀ : frequency factor [wt%/week]
 R : universal gas constant [J/kmol · K]

T : temperature [K]

참고문헌

1. Oberth, A. E.: "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Pub. No. 469(1987).
2. Yim, Y. J. and Hwang, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 547(1990).
3. Davenas, A.: "Solid Rocket Propulsion Technology", Pergamon Press (1993).
4. Rho, M. K. and Yim, Y. J.: *J. of Kor. Soc. for Aero. and Space Sciences*, **22**, 114(1994).
5. Yim, Y. J.: "Performance Prediction of Aluminized High Energy Propellant", Proceedings of the 6th Symposium of the Society for Korean Propulsion Engineers, pp. 121-127, May(1996).
6. Carver, J. G.: "Selective Detection of Minimum Smoke Stabilizers: Final Report", U.S. Army Missile Command, Technical Report RD-PR-86-3, Jul.(1986).
7. Bivin, R. L., Johnson, J. T., Markovitch, I. L. and Methrotra, A. K.: "Development of a Class 1.3 Minimum Smoke Propellant", AIAA Paper 92-3724(1992).
8. Bellamy, A. J., Sammour, M. H. and Bellerby, J. M.: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **18**, 223(1993).
9. Lee, B. J., Jeong, Y. T., Seo, T. S. and Baek, G. H.: "Analysis of Stabilizers in Minimum Smoke Propellant by HPLC", Agency for Defense Development, MSDC-421-93142, Feb.(1993).
10. Sammour, M. H.: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **19**, 82 (1994).
11. Sammour, M. H. and Bellamy, A. J.: *ibid*, **20**, 126(1995).
12. Sammour, M. H.: "Effect of Solid Propellant Ballistic Modifiers on the Reaction of Stabilizers", The Proceedings of International ICT Conference, Germany, 104(1994).
13. Kansas, L. and Robertson, D.: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **19**, 171(1994).
14. Bellerby, J. M. and Sammour, M. H.: *ibid*, **16**, 235(1991).
15. Bellerby, J. M. and Sammour, M. H.: *ibid*, **16**, 273(1991).
16. Bellamy, A. J. and Sammour, M. H.: *ibid*, **18**, 46(1993).
17. Bohn, M. A.: *ibid*, **19**, 266(1994).