

로켓트 고체 연료에서의 고분자 재료

민 경 주 · 홍 명 표 · 노 만 균

서론

이미 잘 알려져 있는 바와 같이 미국, 소련 등 세계 강대국들은 자국의 방위를 위해 많은 종류의 유도탄과 로켓트들을 개발 배치 하였을 뿐만 아니라, 우주 공간에는 인공위성을 쏘아 올려 상업 및 군사용으로 크게 이용하고 있는 실정이다. 이와같은 유도탄과 로켓트 및 인공 위성 발사체의 엔진, 즉 추진 기관은 고체 추진 연료를 사용하는 고체 추진 기관과 액체 추진 연료를 사용하는 액체 추진 기관으로 대별될 수 있다. 그 중 고체 추진 기관에 사용하는 고체 연료를 고체 추진제라고 부르며, 전술 전략적인 군사용 유도탄과 로켓트 및 위성 발사체의 1단계 로켓트의 보조 기관으로 가장 많이 사용되고 있다. 최근 선진국에서 상기와 같은 목적으로 가장 흔히 사용하는 고체 추진제는 혼합형 추진제(composite propellant)라고 부르는 복합재료의 일종으로 분류될 수 있는 고체 추진제로서 무기 물질의 충전제와 고분자 물질인 결합제로 이루어져 있다.¹ 충전제 성분은 산화제와 환

원제의 고체 입자들로 이루어져 있으며 부피비로는 대략 70% 정도를 차지하고 있다. 나머지 30% 정도가 결합제를 비롯해서 주요 첨가제로 작용하는 고분자 물질들로 구성되어 있다.

고분자 재료의 개발은 현재 첨단 산업의 한 분야로서 그 재료로서의 중요성은 익히 잘 알려져 있으며, 국방 과학 기술 분야에만 국한하더라도 이미 언급한 유도탄과 로켓트 및 위성 발사체의 연료로서 뿐만 아니라 각종 방위 산업 소재, 우주 개발, 통신 위성 등 수많은 분야의 새로운 소재로서 이용되고 있거나 장차 이용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 지금부터 로켓트 고체 추진제의 결합제 및 주



홍 명 표

1973 고려대 화공과(공학사)
1981 고려대 화공과(공학석사)
1986 고려대 재료공학과
(공학박사)
1974~국방과학연구소
현재 (선임연구원)



노 만 균

1969 고려대 화학공학과
(공학사)
1974 고려대 화학공학과
(공학박사)
1984~미국 Univ. of Mass.,
1985 Polymer Science & Engr.,
Senior Scientist.
1975~국방과학연구소
현재 (책임연구원)



민 경 주

1979 인하대 고분자공학과 졸업
1986 미국 The University of Akron (Ph. D.)
1987 미국 Thiokol Corporation,
Aerospace Group, Senior
Chemist.
1989~국방과학연구소
현재 (선임연구원)

Polymeric Materials for Solid Rocket Propellants

국방과학연구소(K. J. Min, M. P. Hong, and M. K. Rho, Agency for Defense Development, Taejeon, P. O. Box 35, Daejeon 300-600, Korea)

요 첨가제로 이용되고 있는 고분자 물질이 어떤 역할을 하고 있는지 살펴 보기로 한다.

고체 추진제의 요구 특성

현재까지 알려진 로켓트 엔진의 폭발 사고는 대부분 점화한지 일 초 이내에 발생되어 왔다. 규명되어진 원인으로는 로켓트 모터가 발사되기 전에 고체 추진제 그 자체의 결합으로써 주로 연료 자체의 균열(crack) 및 모터 케이스(case)로 부터의 debonding으로 인한 갑작스런 표면적 증가로 고체 연료가 한꺼번에 연소되어 버리기 때문이다. 이로 인하여 예기치 못한 기체 압력이 그 로켓트 연소관 내에서 발생되어 연료 연소관의 파열로 인명 피해까지 일으키는 사례가 종종 발생되어 왔다. 이런 종류의 사고를 미연에 방지하기 위해서 보다 물성이 좋고 에너지 효율이 높은 고분자 결합제를 만들기 위해 많은 노력을 해 왔으며 또 꾸준한 개발이 요구되고 있다.² 근래에 선호되고 있는 고분자 결합제는 탄성체로서의 성질을 가지면서 또 산화제와 반응하여 비교적 높은 에너지를 낼 수 있는 것 등이다. 고분자 결합제가 근본적으로 가져야 할 필요한 조건들을 살펴보면 다음과 같다.

1. 로켓트가 발사되어 지는 온도 범위 ($-50^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$) 내에서 탄성체 성질을 지니고 있어야 한다.
2. 연소될 때 높은 온도를 내야한다.
3. 장기간 동안 내노후성이 양호해야 한다.
4. 가공과 취급이 용이해야 한다.

탄성체를 얻기 위해서는 분자량이 비교적 큰 고분자 물질을 사용해야 하는데 이는 폭발 물질을 다루는데 안전상 가장 주요한 과제인 가공 및 공정에 어려운 점이 많은 것이 문제점으로 대두되어 왔었다. 이러한 점들을 고려하여 결합제의 용도로써 탄성체 성질을 가지는 고분자 물질은 액체 상태로 용점이 낮은 프리 폴리머($M_w: 1000 \sim 8000 \text{ g/mole}$)를 이용하여 가교 결합을 통해 얻어지고 있다. 예를들면 양말단에 $-OH$ 기나 $-COOH$ 기를 갖는 프리폴리머를

저 분자량의 $-NCO$ 기와 반응시켜 3차원 망상 구조의 우레탄기를 갖는 탄성체의 고분자 물질을 얻고 있다. 모노머 대신에 프리폴리머를 사용하는데는 여러가지 이유가 있는데, 그 중 중요한 몇 가지는 다음과 같다.³

1. 가교 반응 도중에 심한 발열 반응으로 인한 자동점화 방지.
2. 가교 결합 중에 발생하는 부피의 수축을 최소로 함.
3. 기계적 성질을 향상시킴 (고체 추진제에서 요구되는 기계적 성질은 질기고 탄성이 있어야 함).

실제적으로, 위에서 열거한 이유 때문에 요즘은 프리폴리머를 경화시키는 방법 대신에 분자량이 대체적으로 큰 (M_w : 약 $100,000 \text{ g/mole}$) 열가소성 고분자 재료를 사용하려는 시도가 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 특히 미국 육군에서는 열가소성 고분자 재료의 이용을 위해 많은 연구비를 투자하고 있는 실정이다. 잘 알려진 바와 같이 열가소성 고분자 재료는 융점에서 흡열 반응이 일어나기 때문에 폭발 물질이 함유된 고체 추진제의 안전성 면에서는 뛰어난 잇점이 있음이 알려져 있다. 이와같이 여러가지 종류의 고분자 재료가 추진제의 결합제로 사용될 수 있음을 알 수 있는데, 본 총설에서는 지금까지 개발되어 사용되고 있거나 또는 개발이 되고 있는 고분자 결합제에 대한 기본적인 개념과 함께 그 실제적 응용의 소개 등에 관해 간단히 서술하고자 한다.

카르복시기를 말단기로 갖는 프리 폴리머

1950년경, 카르복시기를 갖는 폴리부타디엔(PBD)이 개발되어 고체 추진제의 결합제로 사용되기 시작하였는데, 이 당시의 기술 수준으로서는 매우 획기적인 것이었으며, 단시간 내에 시장 점유율이 매우 높았었다. 이 카르복시 PBD 계열 고분자의 특징은 그 당시 사용되던 고분자 결합제(폴리설파이드)보다 밀도가 낮아, 보다 많은 량의 산화제를 충전할 수 있어 추진력이 더 큰 고체 연료를 생산할 수 있

었다. 그러나 이것의 단점도 많이 지적되어 왔는데, (1) 경화시 부반응이 일어남으로 해서 노후 안전성 및 기계적 성질이 떨어지며, (2) 카르복시기들 간의 강한 수소 결합으로 인해 가공시 예기치 못한 문제점이 발생하며, (3) 카르복시기의 산소 원소와 추진제에 사용되는 높은 에너지의 가스제들과의 상용성 문제, (4) 오랜 경화 시간 (60°C에서 14일 정도) 등이다.

이러한 문제점에도 불구하고 아직까지는 이미 배치되어 있는 몇 종류의 전략 유도탄에 이 PBD가 사용되고 있다. 초기의 카르복시기를 갖는 PBD 프리폴리머는 부타디엔과 아크릴산의 랜덤 공중합체였는데, 이것의 평균 분자량은 3000 g/mole 이며, 평균 2개의 관능기를 갖고 있는데 이는 말단에 관능기가 붙어있는 telechelic 상태가 아닌 관능기의 혼합체(non, mono, di, poly 등으로 섞여 있음)를 형성하고 있기 때문에 재현성 및 노화 안전성 등에 문제점이 있어 보다 더 좋은 질의 고분자 결합체가 요구되어졌다. 이에 대응하여 1957년에 부타디엔 및 아크

로니트릴과 아크릴산의 3원 공중합체로 이루어진 PBAN (polybutadiene-acrylonitrile-acrylic acid terpolymer)이 개발되어 현재 미국에서 발사되고 있는 우주 왕복선의 추진 로켓엔진 RSRM (redesigned solid rocket motor)에 사용되어지고 있다. 이후에 카르복시기를 말단으로 갖는 폴리부타디엔 (CTPB)이 미국 Goodrich사에서 butyllithium를 촉매로 하는 리빙 중합법으로 개발되어 지금도 여러가지 종류의 미사일에 사용되고 있다.

PBAN이나 CTPB 고분자 결합체는 주로 aziridine이나 에폭시기(Table 1)에 의해 amido ester나 hydroxy ester를 형성하면서 경화되는데, 이에 는 부반응이 동반되기 때문에 당량비를 조절하기가 쉽지 않다. 예를 들면 aziridine 인 경우 단일 중합과 oxazoline 전위가 일어난다.⁴

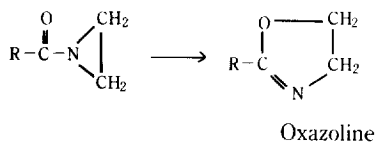
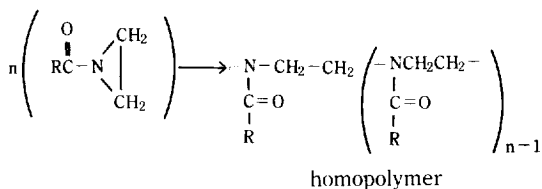


Table 1. Curing Agents for Carboxy-Functional Prepolymers

Epoxides		Aziridines	
Name	Structure		
ERLA-0510		MAPO	
EPON X-801		BITA	
DER-332		BISA	
		TEAT	

에폭시기인 경우도 폴리 에테르를 형성하는 단일 중합이 일어나지만, 이는 aziridine 경우 보다 부반응 속도가 느리기 때문에 에폭시기가 CTPB의 경화제로 많이 이용되고 있는 실정이다. PBAN과 CTPB등의 결합체는 고체 추진제의 용도로는 그리 큰 매력이 되지 못하는 기계적 및 물리적 성질을 갖고 있기 때문에 장래성이 없는 것으로 알려져 있으며 차츰 다른 종류의 고분자 결합제로 대체되고 있는 실정이다.

우레탄 계열의 추진제 결합제

이론적으로 축합 반응에서 diol과 triol의 혼합체가 diisocyanate와 반응하면 폴리우레탄(PU)의 3차원

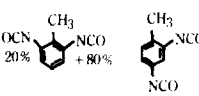
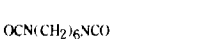
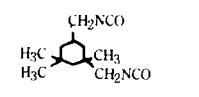
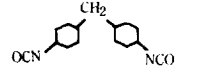
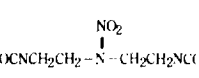
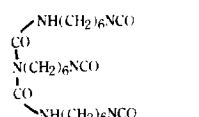
망상 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. PU는 저온 물성, 내노후성, 치수 안정성 및 가교시 발열 반응이 비교적 적은 특징들이 있음이 알려져 있다. 이런점을 감안하여 로켓트 고체 연료의 결합제로 개발되어 1950년 중반부터 사용되기 시작하였다.⁵ 초기에 사용된 우레탄 결합제로는 NPGA [poly-(neopentylglycol azelate)]과 같은 에스테르 및 PPG [poly-(1,2-propylene oxide)], PTMEG [poly-(1,4-tetramethylene oxide)]와 같은 에테르를 isocyanates (Table 2)로 경화시키고, 15~30% 정도의 지방산 에스테르류의 가소제를 첨가하여 저온에서의 기계적 성질 및 가공성을 개선하여 고체 추진제에 적용하였다. 미국의 대륙간 탄도탄 제1세대 Minuteman 추진기

관에는 PPG, PTMEG, TEA (triethanolamine)의 혼합물을 결합제로, TDI를 경화제로, 그리고 소량의 가소제를 첨가하여 제조된 고체 추진제를 충전시켰다. 그러나 이와같이 초기에 많이 사용되었던 폴리에테르, 폴리에스테르류의 결합제들은 최근들어 특수 목적 이외에는 거의 사용되지 않고 있다.

요사이 가장 많이 사용되는 결합제들로서는 HTPB (hydroxy terminated polybutadiene) 계열과 PEG (polyethylene glycol) 계열의 두 종류가 있으며, 위에서 열거한 에테르, 에스테르류의 결합제로 제조된 추진제보다 각종 성능이 훨씬 우수한 추진제를 만들 수 있다. 그중 HTPB 계열 추진제는 산화제인 AP (ammonium perchlorate) 분말 및 금속 연료인 Al (aluminium) 분말을 고체 성분으로 포함하는 고무상 매트릭스 (rubbery matrix) 구조를 갖고 있는 기계적 성질이 우수한 추진제로서 현재 가장 흔히 사용되는 비폭발성 (non-detonable) 추진제이다. HTPB는 이미 언급한 CTPB 프리폴리머의 말단기인 카르복실기가 히드록실기로 치환된 폴리부타디엔의 기본 구조를 갖고 있는 결합제이다. 그러나 HTPB는 CTPB와 마찬가지로 질산 에스테르와 같은 고에너지 가소제와 혼합되지 않으므로 고에너지 추진제로는 사용될 수가 없다.

HTPB는 밀도 및 점성이 낮기 때문에 HTPB를 결합제로 하는 추진제에 충전되는 고체 성분인 산화제 (AP)와 금속 연료 (Al) 함량을 크게 높일 수 있으므로 그 내탄도적 성질을 향상시킬 수 있다. HTPB는 라디칼 중합 반응에 의해 제조되는 미국 ARCO사의 R-45M이 가장 흔히 쓰이는 프리폴리머이며 그 유효 작용기수 (effective functionality)는 2.2~2.4 정도이다. HTPB 구조내의 히드록실기가 경화제 (diisocyanate)와 반응할 때 히드록실기가 모두 경화 반응에 참여하게 되면 형성된 가교 결합 밀도 (crosslinking density)가 너무 높아져서 신장율 (elongation)이 너무 감소하므로 경화제의 양을 적당히 조절하는 것이 필요하다. HTPB 내의 이중결합은 전이 금속 이온이 촉매로 작용하는 산화 반응 및 자동 산화 반응으로 쉽게 반응하므로 추진제의 내탄도 성질

Table 2. Commonly Used Isocyanates

Structure	Name/ abbreviation	B _p °C/mmHg
	Toluene diisocyanate TDI	120°/1.3
	Hexamethylene diisocyanate HDI	130°/1.73
	Isophorone diisocyanate IPDI	217°/13.3
	Bis(isocyanato- hexyl) methane H ₁₂ MDI	245°/7.2
	3-Nitrazapentane diisocyanate XIII-diisocyanate	130°/0.025
	Biuret triisocyanate desmonour N-100	

개선제로 사용되는 철 혹은 구리 화합물을 첨가할 때는 특별히 주의할 하여야 한다.

매우 다양한 중합도를 갖고 있는 PEG 계열 프리폴리머 중 분자량 4000 정도의 프리폴리머가 추진제 결합제로서는 가장 흔히 쓰여지고 있다. PEG는 질산에스테르와 같은 고에너지 가소제와 섞일 수 있는 장점 이외에도, PEG 구조내에 탄소 원자 2개당 산소 원자 1개를 보유하고 있음으로 연소 반응에 필요한 산소가 덜 필요하다는 잇점도 있다. 따라서 PEG 결합제와는 고에너지 니트라민 (HMX 또는 RDX)을 사용할 수 있으므로 비추력이 높은 추진제가 제조될 수 있다. 또한 질산 에스테르의 가소제를 사용하여 연소에 필요한 산소의 공급은 물론 추진제의 가공성도 좋게 할 수 있다. 그러나 산화제 AP를 PEG 추진제에 혼합하는 것은 내탄도 성질을 변화 시키거나 연소 속도의 압력 인자(pressure exponent)를 낮추는 경우처럼 매우 제한된 범위에서만 사용되고 있다.

맺 음 말

선진국 여러나라에서는 로켓트 고체 추진제의 결합제로 사용되어지는 프리폴리머를 꾸준히 연구 개발하여, 군사적으로는 단·중·장거리 미사일을 보유하면서 강대국이라는 면모를 과시하고 있으며, 평화적으로는 통신 위성을 발사시키고 또 우주 여행을 현실화 시키고 있다. 또한 막대한 연구 개발비를 투자해서 고성능화 및 고기능화된 로켓트를 지속적으로 개발시켜 방위 산업을 통해 국력을 신장시키는 밑거름으로 삼고 있음은 주지할 사실이다. 이미 언

급한 여러 종류의 프리폴리머는 군사적으로 이용되는 이유로 인해 선진국으로 부터 원료 수입은 물론 관련된 고체 추진제에 관한 기술 및 정보 유출이 철저히 통제되고 있다. 따라서 우리나라의 경우, 고체 추진제에 사용되는 결합제를 개발하기 위해서는 보다 안전하고 더 높은 추진력을 내는 동시에 경화 후 기계적 성질도 우수한 독창적인 프리폴리머를 개발해야 할 필요성이 있다. 또한 선진국에서 최근 활발히 개발중인 열가소성 고분자 재료를 응용한 고체 추진제의 경우처럼, 경화를 시키지 않고 보다 안전한 압출식 공정으로 추진제를 연소관에 주입시킬 수 있는 열가소성 고체 추진제를 개발함과 동시에 그 비추력을 높이는 고에너지 첨가제에 대한 연구를 병행하는 것이 바람직할 것으로 보여진다.

참 고 문 헌

1. G. P. Sutton, "Rocket Propulsion Elements" 5th Ed. John Wiley & Sons, 1986.
2. F. N. Kelley, "Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and aging", Advances in Chemistry, series 88, ACS, 1969.
3. M. Shorr and A. J. Zaehring, "Solid Rocket Technology", John Wiley & Sons, 1967.
4. R. Steinberger and P. D. Drechsel, "Manufacture of Cast Double Base Propellants", Ref. 2., P 1.
5. A. E. Oberth and R. S. Bruenner, "Polyurethane Based Propellants, Ref. 2, P 84.