

미세구조 해석을 통한 고농축 복합화약 시뮬란트의 유변물성 예측

이상목 · 홍인권 · 이재욱*[†] · 심정섭**

단국대학교 화학공학과, *서강대학교 화공생명공학과, **국방과학연구소
(2013년 10월 29일 접수, 2013년 11월 26일 수정, 2013년 12월 11일 채택)

Estimation of Rheological Properties of Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant by Microstructure Analysis

Sangmook Lee, In-Kwon Hong, Jae Wook Lee*[†], and Jung Seob Shim**

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

**Agency for Defense Development, Bugyuseong Daero 488 beongil, Yuseong, Daejeon 305-152, Korea

(Received October 29, 2013; Revised November 26, 2013; Accepted December 11, 2013)

초록: 고분자 결합제로 vinyl acetate(VA) 함량이 각각 30, 60%인 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA)를 사용하여 고농축 복합화약 시뮬란트의 유변학적 특성을 연구하였다. 충전제로는 탄산칼슘 및 research department explosive (RDX)와 물리적 특성이 유사한 Dechlorane를 사용하였다. 회분식 용융 혼련기를 사용하여 농축 현탁계를 혼련하였는데 최대 75 v%까지 충전이 가능하였다. 동적 기계적 물성 변화를 측정된 결과 Dechlorane이 탄산칼슘보다 결합제 수지와 더 높은 상호작용을 보였다. 일정 전단속도 방식과 일정 전단응력 방식의 평판-평판 레오미터를 사용하여 현탁계의 미세구조의 변화가 유변물성에 미치는 영향을 조사하였고, Krieger-Dougherty 식을 사용하여 최대 충전 부피분율 및 고유점도를 구하였다. EVA31/Dechlorane 현탁계의 최대 충전 부피분율은 약 70 v%이고, 혼련시 전단응력이 약 2000 Pa 정도 부가되는 것이 적절함을 알 수 있었다.

Abstract: The rheological properties of highly concentrated polymer bonded explosive simulant were studied by using poly(ethylene-co-vinyl acetate) with 30 and 60% vinyl acetate (VA) content as a binder, respectively. Calcium carbonate and Dechlorane, whose physical properties are similar to research department explosive (RDX)'s, were used as fillers. The suspensions were mixed in a batch melt mixer and it was possible to fill 75 v% at maximum. From dynamic mechanical analysis, Dechlorane showed higher interaction with binder resins than that with calcium carbonate fillers. The effects of microstructural change on the rheological properties of the suspensions were investigated by a plate-plate rheometer with constant shear rate and constant shear stress modes, respectively. The theoretical maximum packing fraction of EVA31/Dechlorane suspension obtained from Krieger-Dougherty equation was 70 v% and it was thought that 2000 Pa was proper shear stress condition for this melt processing.

Keywords: highly concentrated, explosive, plastic bonded explosive (PBX), simulant, microstructure.

서 론

현대의 폭발물은 폭발성의 증대와 취급의 용이성(저감성)을 동시에 추구하고 있다. 이에 부응하여 흔히 PBX(plastic bonded explosive, PBX)라 불리는 플라스틱 복합화약이 개발되었다. PBX는 탄성이 있는 재료(결합제)에 RDX(research department explosive)와 같은 화약(충전제)을 고충전하여 제조하는데 충전제 자체도 BAMO-AMMO(3,3'-bis(azidomethyl)

oxetane/3-azidomethyl-3-methyloxetane) 같이 폭발성이 있는 재료가 쓰이기도 한다.

PBX는 성능 극대화, 균질성 향상과 더불어 생산성 및 안정성 향상과 환경오염을 최소화하는 추세에 있으며 최근에는 고점도 에너지 물질을 용융 혼련하여 성형하는 공정 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 고충전에너지 물질과 같이 충전율이 매우 높은 고농축 현탁계는 혼련할 때 급격한 점도의 상승 및 이에 동반한 과량의 열의 발생, 입자간의 응집으로 인한 낮은 분산도 등 문제점이 발생한다. 따라서 이를 극복하기 위해서는 유변물성의 측정, 분석 및 예측하는 기술이 필수적이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwlee@sogang.ac.kr

높은 충전율에서, 즉 입자간 거리가 가까울 때, 낮은 전단수에서의 탄성률과 낮은 전단속도에서의 점도는 일반적인 용액의 탄성률과 점도에 비해 매우 높는데, 이러한 “무한점도” 또는 “유사고체”와 같은 거동은 입자-입자 상호작용으로 설명할 수 있으며 동적 탄성률(dynamic modulus) 측정에서 저전단수 영역의 평탄영역(plateau)과 항복응력으로 나타난다.^{1,2} 고점도 물질에서는 전단속도를 매우 작은 범위 내에서만 변화시킬 수 있기 때문에 η_0 와 η_∞ 와 같은 고분자 현탁액의 한계점도는 회전형 레오미터에서 측정이 거의 불가능하다. Kim and White³ 여러 종류의 레오미터를 사용하여 넓은 전단속도 범위에서의 전단점도를 조사하였는데, 참 항복응력(true yield stress)은 높은 전단속도의 결과로부터 외삽하여 얻어지는 겉보기 항복응력(apparent yield stress)보다 작음을 발견하였다. 겉보기 항복응력은 입자 크기뿐만 아니라 충전율에도 의존하며 어떤 경우에는 직경 $1.7 \mu\text{m}$ 의 입자들이 10 v%로 충전된 현탁액에서도 관찰되었다.⁴ Wang and Wang² Wang and Yu⁵ 탄산칼슘($0.8 \mu\text{m}$)-PP 복합체의 항복거동을 파악하기 위해 요구되는 임계응력을 입자-입자 네트워크 구조로 설명하였다. 최근 Le Meins 등은⁶ polyisobutene에 현탁되어 있는 단분산 폴리스티렌 입자의 항복을 전단응력의 증가함에 따라 점차적으로 분쇄되는 약한 입자 네트워크 구조로 설명하였고, Poslinski 등은⁷ $10 \mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 큰 유리구가 충전된 경우에는 60 v%까지도 항복응력이 나타나지 않았으나, 같은 기지수지 내에 $1 \mu\text{m}$ 크기의 세라믹 입자들이 충전된 경우에는 50 v% 농도에서도 항복응력이 존재함을 보고하였다. 강직 원형입자가 충전된 현탁액의 상대점도는 입자 크기에 무관하다고 알려져 있으나 실제로는 입자 크기에 의존하고 있다는 사실이 일부 보고되고 있다.^{4,8,9}

농축 현탁액의 유변학적 거동을 모사하기 위해 Einstein 식에^{10,11} 대한 다양한 실험적 수정식들이 제안되었다.^{9,12,13} 이러한 모델들은 입자-입자 상호작용이 지배적이지 않을 때, 즉, 브라운 운동이나 전단응력의 결합된 효과가 입자간 Van der Waals와 Coulombic 힘들보다 월등할 때의 현탁액 점도를 잘 기술하고 있다. 이 중 입자간 상호작용이 없을 때의 상대점도는 Krieger-Dougherty 모델이^{9,14,15} 가장 널리 사용되고 있으며 충전율에 대해 다음의 유변학적 상태방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}} \quad (1)$$

여기서, $[\eta]$ 는 고유 점도(intrinsic viscosity)이며 $\phi_{\max}$ 는 흐름이 불가능한 최대 충전 부피분율이다. Figure 1에 이 식을 이용한 계산값을 점선으로 표시하였는데 높은 전단속도와 낮은 전단속도에서의 라텍스 현탁액의 점도값을 잘 묘사하고 있음을 보여주고 있다. 구형 입자들에 대해 입자표면에서 유체의 미끌어짐이 없으면 $[\eta]=2.5$ (Einstein 상수)가 되지만 비등방입

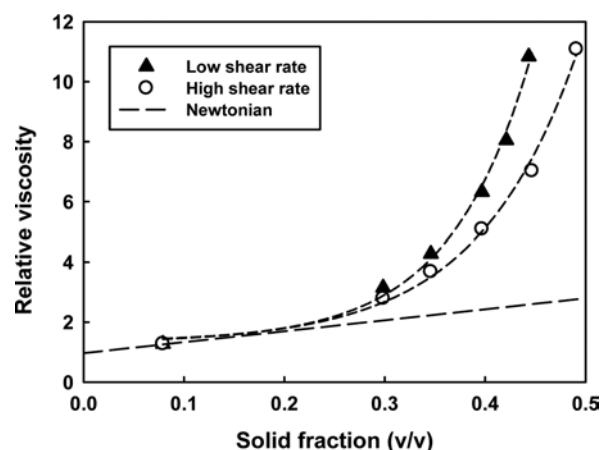


Figure 1. Measured high and low shear-rate viscosity of concentrated latex suspensions.⁹

자들에 대해서는 종횡비가 증가함에 따라 상대점도는 증가하게 된다.¹⁶ 계면에서 유체의 완전 미끌어짐이 일어나면 $[\eta]$ 는 1이 된다.¹⁷ 전단응력이 증가함에 따라 비구형 입자들의 고유점도는 입자들의 배향으로 인해 감소하는 반면 구형입자들의 고유점도는 전단응력과는 무관하다.¹⁸ 응집체들은 클러스터 내에 포함된 유체를 고정화할 뿐만 아니라 주입자들의 흐름과 회전을 방해하기 때문에 이로 인해 발생하는 유체역학적 힘은 현탁액의 상대점도를 증가시키게 된다.^{17,19,20} 입자 표면을 얇은 유기 층으로 코팅하는 표면처리를 하게 되면 입자 표면에너지가 감소하여 입자-입자 상호작용이 감소하고 이에 따라 상대점도 및 겉보기 항복응력을 감소시키게 된다.^{2,4,21} 또한 polydimethyl siloxane/유리구 현탁액의 경우 계면 장력은 입자들의 표면 처리에 따라 현저히 변화하며 응력으로 인한 계면 미끌어짐도 발생할 수 있다는 보고도 있다.²²

고분자를 결합제로 사용하는 복합화약의 경우 충전율이 높을수록 그 성능이 증대하나 가공 중 내부의 과다한 발열로 사고를 초래할 수 있는 바 복합화약과 가공특성이 유사한 결합제와 충전제를 사용한 복합화약 시뮬란트를 대상으로 한 유변학적 특성 분석이 필수적이다. 이에 본 연구에서는 레오미터를 사용하여 최대도 충전할 수 있는 충전제의 부피분율과 고유점도를 구하였고, 혼련시 부가되는 최적 전단응력 등을 조사하였다.

실 험

원료. 결합제 수지로서 탄성 특성이 우수한 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) 공중합체를 사용하였으며, vinyl acetate (VA) 함량이 각각 30 및 60%인 EVA 31과 EVA 60을 사용하였으며 Table 1에 비교를 위하여 활성 결합제 수지인 3,3'-bis(azidomethyl) oxetane/3-azidomethyl-3-methyloxetane(BAMO-AMMO)와 함께 수록하였다. 한편, 충전제로는 탄산칼슘인

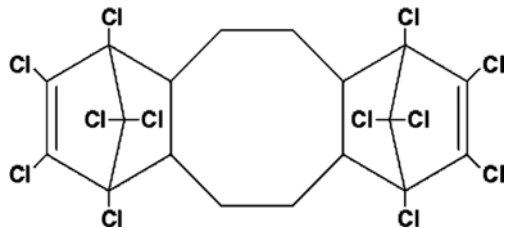
Table 1. Polymeric Binders

Trade name	Material type	Producer	Density (g/cm ³)	T _m (°C)	M.I.*
EVA 31	Ethylene vinyl acetate copolymer	USI Chem.	0.95	52	18
EVA 60	Ethylene vinyl acetate copolymer	Millennium Petrochem.	1.02	< 40	0.15
BAMO-AMMO	3,3-bisazidomethyl oxetane-3 azidomethyl-3 methyl oxetane	Thiokol, Aerojet	1.25-1.3	40-83	

*ASTM 1238.

Table 2. Fillers Used in This Study

Trade name	Material type	Producer	Density (g/cm ³)	Mean particle size (μm)	T _m (°C)
OM-5	Calcium carbonate	Omya Korea	2.7	4.5	1339
OM-5T	Calcium carbonate treated with stearic acid	Omya Korea	2.7	4.5	1339
Dechlorane plus 25	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂	OxyChem	1.8	4.5	350

**Scheme 1.** Structure of Dechlorane 25.

OM-5와 stearic acid로 표면처리된 OM-5T, 그리고 화약의 일종인 RDX와 물리적 특성이 유사한 난연제 Dechlorane 25를 사용하였다. Table 2에 실험에 사용한 충전제를 수록하였고 그 중 Dechlorane 25의 구조식을 Scheme 1에 도시하였다.

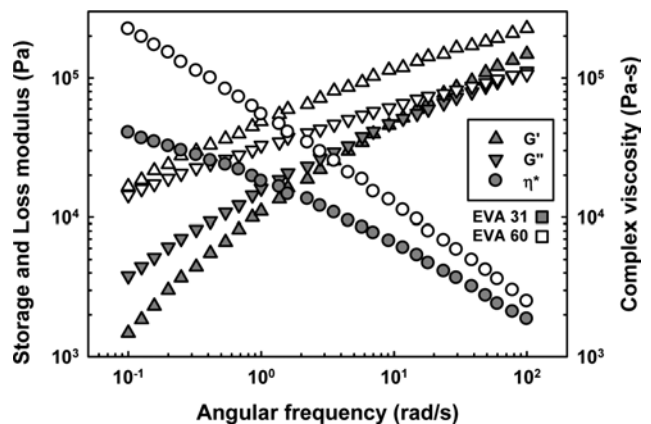
시뮬란트 현탁계의 제조. 농축 현탁계의 혼화는 시그마 블레이드가 장착된 회분식 혼련기(Haake, Rheomix 600)를 사용하였는데, 혼련기 내의 온도와 혼련속도와 충전 부피분율 등을 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 혼화 거동에 따라 변하는 토크와 온도를 토크미터와 열전대를 사용하여 측정하였다.

기기분석. 낮은 전단속도 범위에서의 현탁계의 유변물성은 평판-평판 레오미터(Physica MCR-500, Anton Parr)를 사용하였고, 또 높은 전단속도에서의 유변 물성은 모세관 점도계(Rheograph 2003, Goettfert)를 사용하여 측정하였다. 평판-평판 레오미터에서는 25 mm 평판을 사용하여 0.01-10 rad/s 주파수 또는 0.01-1 s⁻¹의 전단속도 범위 및 80~100 °C의 온도범위에서 측정하였으며, 모세관 점도계는 직경 1 mm이고 L/D가 30인 다이를 사용하여 10-3000 s⁻¹ 전단속도의 범위에서 측정하였다. 측정된 점도와 전단속도는 일차적으로 Rabinowitsch 보정과 Mooney 보정없이 겉보기 값들로 나타내었다. 동적 기계적 물성 측정은 동적기계적분석기(TA Instrument DMA Q800)를 사용하였는데 5 μm의 진동 amplitude

및 질소 분위기에서 -100부터 50 °C까지 2 °C/min의 속도로 승온하면서 측정하였다.

결과 및 토론

결합제 수지의 유변물성 비교. Figure 2에는 평판-평판 레오미터로 측정한 결합제 수지들의 선형 점탄성 물성을 비교하였다. EVA 수지는 VA 함량에 따라 점탄성 물성의 현저한 차이를 보였는데, VA 함량이 31%인 EVA 31은 저진동수 영역에서 점성이 우세한 액체와 같은 상태의 거동을 보이다가 고진동수 영역에서는 탄성이 우세한 고체와 같은 상태로 전환되는 반면, VA의 함량이 60%인 EVA 60은 모든 진동수 영역에서 탄성 특성이 점성보다 우세한 유변학적 거동을 보였다. 결합제 수지들의 복소 점도(complex viscosity) 값은 EVA 31의 점도가 더 낮게 나타났는데 이는 Table 1에 보인 바와 같이 EVA 31의 더 작은 용융지수를 갖는 EVA 60은 낮은 전

**Figure 2.** Linear viscoelastic properties of neat EVA resins at 90 °C.

단속도 영역에서 높은 점도를 가지나 높은 진동수 영역에서는 전단박화 현상이 현저하게 일어나는 것을 볼 수 있었다.

시플란트 현탁계의 혼화 거동. 시플란트 현탁계를 제조할 때 결합제와 충전제의 상호작용이 혼련거동에 미치는 영향을 파악하기 위하여 EVA/CaCO₃(40/60) 및 EVA/Dechlorane(40/60) 현탁계를 대상으로 혼련 시 시간에 따른 토크와 온도 변화를 Figure 3에 도시하였다. Dechlorane은 탄산칼슘에 비해 매우 낮은 토크와 낮은 온도에서 모든 결합제들과 부드럽게 혼화되는 거동을 보이는 반면, 탄산칼슘은 엄청난 토크(Dechlorane의 약 3배)와 점성 소산열(최대 40 °C 차이)을 동반하였다. 이는 약간의 친수성과 약한 극성을 띤 탄산칼슘이 친유성 및 대칭구조의 비극성 Dechlorane에 비해 극성 결합제인 EVA와 더 친화성이 좋아 그 결과로 토크값이 올라가고 점성소산열의 증가에 따라 내부온도도 올라간 것으로 사료된다.²³⁻²⁵ 그러나 이러한 탄산칼슘의 극성으로 인하여 자체적으로 응집되는 성질이 있어 이를 분산시키는데 더 큰 에너지가 소요될 것으로 판단된다. 즉, Dechlorane을 충전제로 사용하는 경우 혼련과정에서 주로 응집되지 않은 입자들을 분산시키는 분배혼련 과정이 요구되는데 비하여, 탄산칼슘은 응집된 덩어리를 분쇄하는 분산혼련 과정이 추가로 필요한 것으로 사료된다.

이 같은 문제를 완화시키고자 탄산칼슘을 표면처리하여 표면에너지를 변화시킴으로써 자체 응집을 방지하고자 하였다. Stearic acid로 표면처리된 탄산칼슘을 충전한 결과 표면처리되지 않은 탄산칼슘을 사용한 경우에 비하여 토크 값이 매우 빠르게 안정화되었을 뿐 아니라 피크 값도 현저히 낮았으며, 점성 소산에 의한 열도 상당히 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 그러나 EVA 60을 결합제로 사용한 경우에는 토크가 빠르게 안정화되기는 하지만 피크 값은 거의 같은 수준을 유지할 뿐만 아니라 점성 소산에 의한 발열도 큰 변화를 보이지 않는 것을 볼 수 있는 바, 이는 EVA 60의 높은 탄성 특성에 기인하는 결과로 사료된다. 따라서 혼화 측면에서 보면, 비극성인

Dechlorane이 EVA 결합제에 잘 혼합되어 이상적인 혼화거동을 보이는 충전제임을 알 수 있었다.

시플란트 현탁계의 유변학적 거동. Figure 4는 EVA/Dechlorane(40/60)과 EVA/CaCO₃(40/60) 현탁계들의 점도를 모세관 점도계로 측정된 결과이다. 우선 EVA 수지를 결합제로 사용한 현탁계들, 특히 EVA60을 포함하는 현탁계의 압출성이 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 혼화 시의 토크 거동과 유사하게 탄산칼슘이 충전된 현탁계들의 점도가 Dechlorane이 충전된 현탁계들의 점도보다 높게 나타남을 볼 수 있다. 따라서 EVA31이 EVA60의 경우보다 양호한 압출성을 보이는 것을 알 수 있다.

Figure 5에는 결합제 수지를 다양하게 변화시키면서 평판-평판 레오미터와 모세관 점도계를 사용하여 측정된 60 v% Dechlorane으로 충전된 시플란트 현탁계의 점도를 전단속도에 따라 도시하였다. 결합제 수지의 종류에 따른 저전단속도 영역에서의 현탁계의 점도는 보는 바와 같이 결합제 수지 종류별 점도 크기 순서인 EVA31 < EVA60과 대체로 일치하고

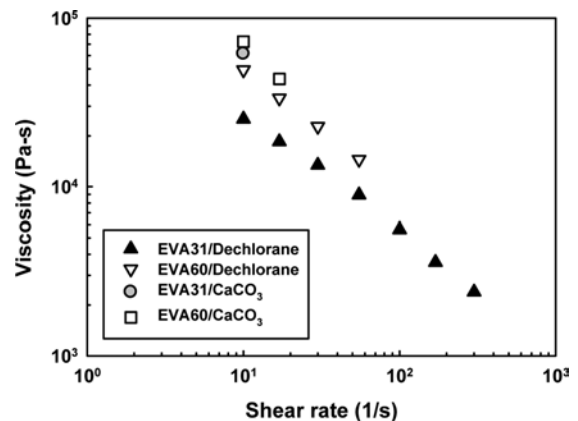


Figure 4. Viscosities vs. shear rate for EVA/filler(40/60) suspensions measured by capillary rheometer at 80 °C.

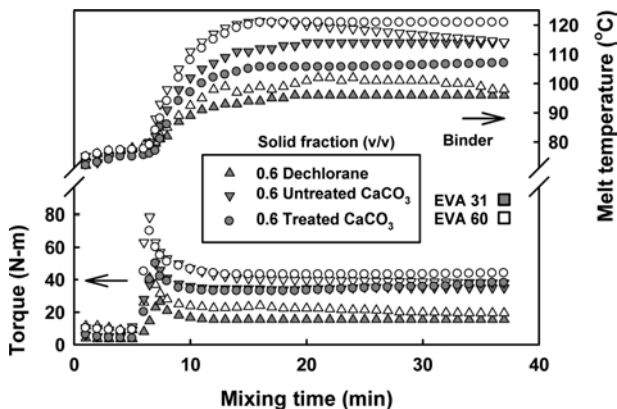


Figure 3. Mixing behaviors of EVA/filler(40/60) suspensions at 80 °C.

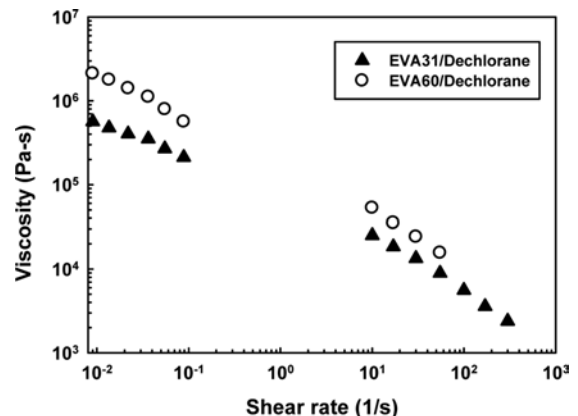


Figure 5. Vinyl acetate content effect on the viscosities of EVA/Dechlorane(40/60) suspensions at 80 °C.

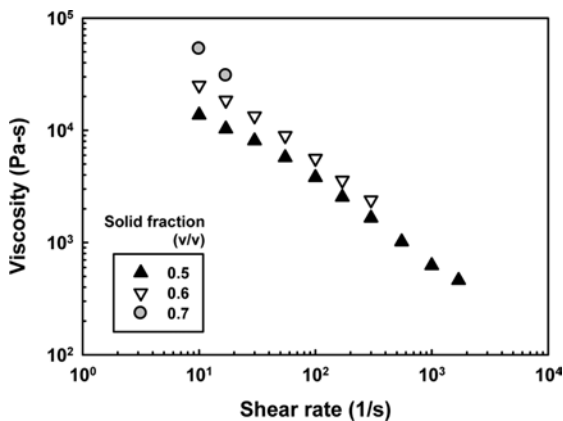


Figure 6. Solid fraction effect on the viscosities of EVA31/Dechlorane suspension at 80 °C.

있음을 볼 수 있다. 단, 전단속도가 10^{-2} s^{-1} 부근에서 EVA31과 EVA60에 Dechlorane이 충전된 현탁계의 결합제 수지와 비슷한 점도거동을 보이는 것은, Dechlorane이 무극성 입자이므로 결합제와의 상호작용이 크지 않기 때문인 것으로 보인다.

Figure 6에는 모세관 점도계를 이용하여 EVA31에 50, 60, 70 v%의 Dechlorane으로 충전한 현탁계의 점도 변화를 비교하였는데, 충전율이 증가할수록 현탁계의 모세관 압출성이 나빠져 낮은 전단속도에서도 부가되는 힘이 레오미터의 로드셀의 한계에 도달하여 충분한 데이터 포인트를 얻지 못하였다. 이는 EVA31의 극성으로 인해 EVA31과 무극성의 Dechlorane 간의 상용성이 다소 떨어지기 때문이라고 사료된다.

결합제-충전제 상호작용. Figure 7에는 EVA31에 각각 60 v%의 Dechlorane과 탄산칼슘이 충전된 현탁계의 동적 기계적 물성의 변화를 도시하였다. 결합제 수지와 현탁계의 유리전이온도는 거의 같지만 고분자수지의 유동성이 상대적으로 감소하여 damping intensity가 감소하는 경향을 볼 수 있

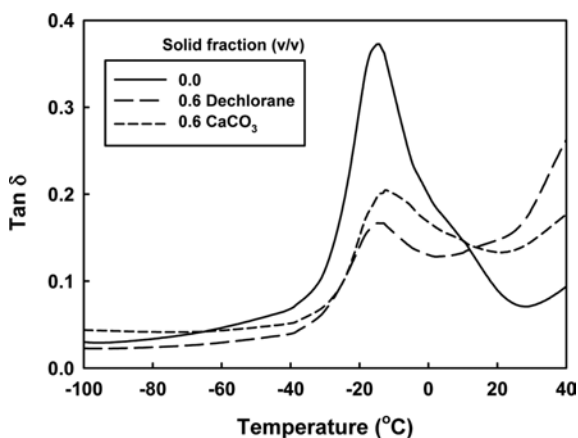


Figure 7. Dynamic mechanical properties for EVA31/filler suspensions.

다.²⁶ 그러나 유리전이온도 이상에서는 현탁계에 비해 오히려 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, 결합제 수지의 분자 운동성은 탄산칼슘을 첨가하였을 때보다 Dechlorane을 첨가하였을 때가 약간 더 떨어지는 것을 의미하며, 이는 탄산칼슘보다 Dechlorane이 결합제 수지에 더 잘 분산되어 있어서 결합제 수지들과 더 높은 상호작용을 하기 때문인 것으로 생각된다.

전단력 변화에 따른 현탁계 미세구조의 변화. 일반적으로 회전형 레오미터를 사용하여 점도를 측정할 때는 낮은 전단속도로부터 높은 전단속도로 단계적으로 증가시키면서 각 전단속도에서의 토크를 측정하여 점도로 환산하는 방식의 일정 전단속도(constant shear rate, CSR) 방식을 주로 사용하고 있다. 그러나 PBX 시뮬란트와 같은 고농축 현탁계에서는 사전에 알지 못하는 항복응력이 존재하고 측정하고자 하는 전단속도에 대응하는 전단응력이 항복응력보다 작으면 레오미터는 항복응력 이상으로 전단응력을 순간적으로 증가시켜 저전단속도 영역에서 데이터의 부정확성을 초래할 뿐 아니라 기기도 무리한 힘을 가해 손상을 가져오게 된다. 그러므로 고농축 현탁계 연구에서는 일정 전단속도 방식 레오미터보다는 일정 전단응력(constant shear stress, CSS)방식의 레오미터가 더 적합하다고 할 수 있다. 한편, 분산이 고르게 일어나지 않아 응집체를 포함하고 있는 농축 현탁계에 전단속도 또는 전단응력을 가하게 되면 응집체의 구조가 깨어지게 되므로 농축 현탁계의 내부 구조가 변하게 된다. 따라서 전단점도를 측정하여 농축 현탁계의 내부 구조의 변화를 관찰하고자 EVA31/Dechlorane 현탁계를 대상으로 충전 함량을 변화시키면서 CSR 및 CSS 방식으로 측정한 전단점도와 전단속도의 관계를 Figure 8에, 전단점도와 전단응력의 관계를 Figure 9에 각각 도시하였는 바, 충전율이 높을 경우 두 결과가 현저한 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. CSR 방식의 경우, 충전율 증가에 따라 전단박화 현상이 더욱 더 현저하였고 충전율이 40 v% 이상에서는 10^{-2} s^{-1} 의 저전단속도 영역에서 평탄영역을 보이지 않다가 충전율이 증가함에 따라 점도가 급격히 증가하는 거동을 볼 수 있는 반면에, CSS 방식에서는 충전율이 60 v% 이상이 되면 두 개의 평탄영역을 갖는 특이한 거동을 보인 후 다시 전단박화 현상을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 고농축 현탁계에 전단속도를 서서히 증가시키면 초기에는 순간적으로 높은 부하의 전단응력이 가해지면서 현탁계 내부 구조가 깨어진 후, 전단속도 변화에 따른 유변학적 거동을 관찰하게 되므로 점도가 Figure 8과 같은 거동을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 EVA31/Dechlorane 현탁계에 전단응력을 서서히 증가시키면 약 100 Pa의 전단응력까지는 분산이 고르지 못하여 부분적으로 응집 구조를 이루고 있는 입자들이 존재한다. 이때, 응집체 내부에 고정화된 유체가 입자의 부피분율에 더해져서 실제 충전율보다 더 높은 겉보기 충전율을 나타내게 되고 이에 따른 농축 현탁계의 유변학적 거동을 보이다가 그 이상의 전단응력이 부가되면 응집구조가 깨

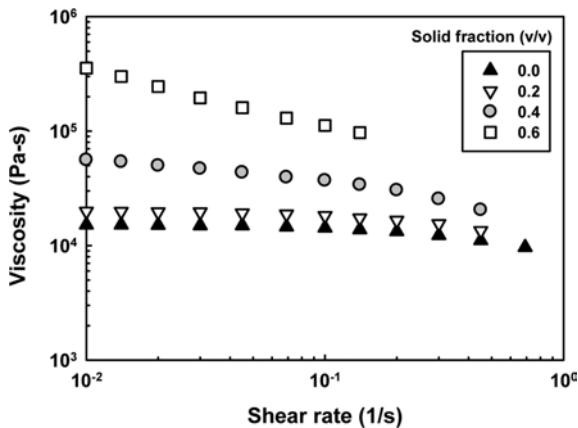


Figure 8. Shear viscosity vs. shear rate of EVA31/Dechlorane at 100 °C from rate sweep experiment.

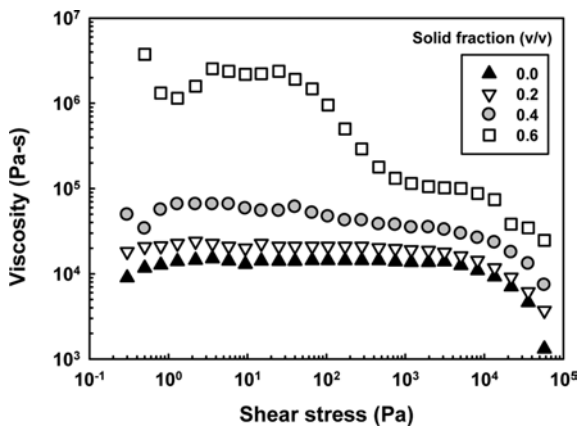


Figure 9. Shear viscosity vs. shear rate of EVA31/Dechlorane suspensions at 100 °C measured in constant shear stress mode.

어지면서 현탁계의 겔보기 충전율이 실제 충전율에 가까워짐에 따라 점도가 갑자기 낮아지는 거동을 보이게 되는 것으로 판단된다. 한편, Osman 등은²⁷ HDPE/calcite 계를 대상으로 충전 함량을 30 v%까지 변화시키면서 CSS 방식의 레오미터를 사용하여 유변 거동을 조사한 다음 Krieger-Dougherty 식을 curve fitting함으로써 Krieger-Dougherty 식의 상수값 즉, 최대로 충전할 수 있는 부피분율과 고유점도를 구하였는데 전단속도와 전단응력의 변화에 따라 최대 충전 부피분율이 0.25-0.55, 고유점도가 3.2-4.0 범위에 있음을 보고하였다. 이와 같은 방법을 이용하면 주어진 현탁계의 최대 충전 부피분율을 알 수 있게 되므로 고농축 현탁계를 구성하는데 있어 입자의 충전 함량을 결정할 수 있다는 점에서 유용할 뿐만 아니라 부가되는 전단속도 및 전단응력에 따라 충전 거동을 이해할 수 있게 되므로 현탁계를 구성하기 위한 가공 조건을 설정할 수 있게 된다는 점에서도 매우 유용하게 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서 대상으로 한 EVA31/Dechlorane 현탁

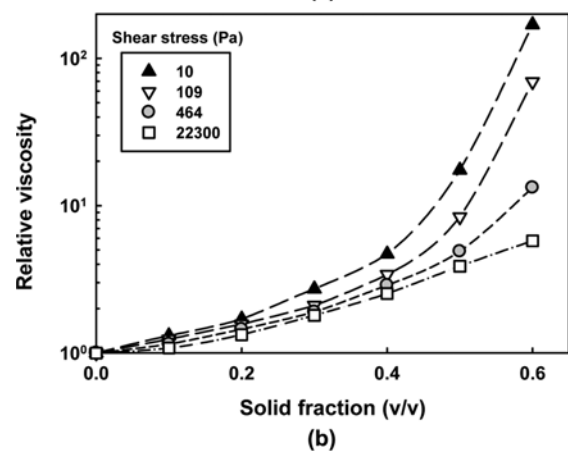
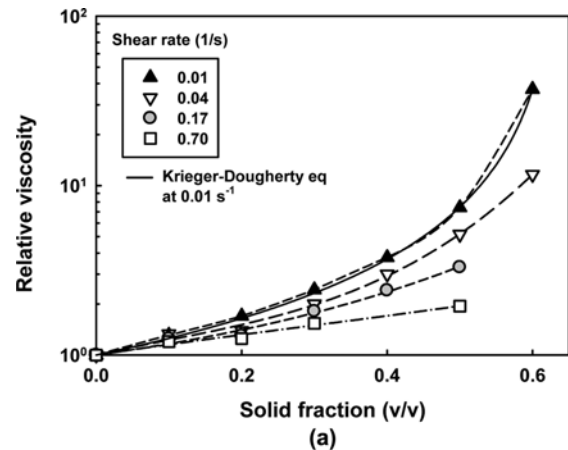


Figure 10. Krieger-Dougherty plots of EVA31/Dechlorane suspensions at 100 °C: (a) constant shear rate mode; (b) constant shear stress mode.

계의 최대 충전율과 고유점도를 구하기 위해서 Figure 8 및 Figure 9의 CSR 및 CSS 방식의 실험 결과를 Krieger-Dougherty 식을⁹ 사용하여 curve fitting하고 상대점도를 충전율의 함수로 전단속도 및 전단응력의 변화에 따라 Figure 10에 각각 도시하였는데, 실험 결과와 잘 부합하였다.

Figure 11에는 Krieger-Dougherty 식의 상수값, 즉 최대 충전 부피분율과 고유점도를 전단속도와 전단응력에 대해 도시하여 비교하였다. CSR 방식에서는 부가되는 전단속도에 관계없이 최대 충전율은 약 70 v% 정도로 거의 일정한 반면에, CSS 방식에서는 전단응력이 약 100 Pa까지는 최대 충전율이 약 63 v%로 거의 일정하다가 전단응력이 증가하면 최대 충전율은 빠르게 증가하여 약 2000 Pa 부근에서 최대 충전율이 70 v%로 최고점이 된 다음 약간 감소하는 것을 볼 수 있었다. EVA31/Dechlorane 현탁계의 최대 충전율은 Osman 등이²³ 보고한 HDPE/calcite 계의 최대 충전율보다 높았고, 또 70 v%까지 충전이 가능했던 이유는 calcite 입자는 거의 unimodal의 입자분포를 갖는데 비해 Dechlorane은 엄밀하게 보아 bimodal에 가까운 입자분포를 가지기 있기 때문인 것으로 판

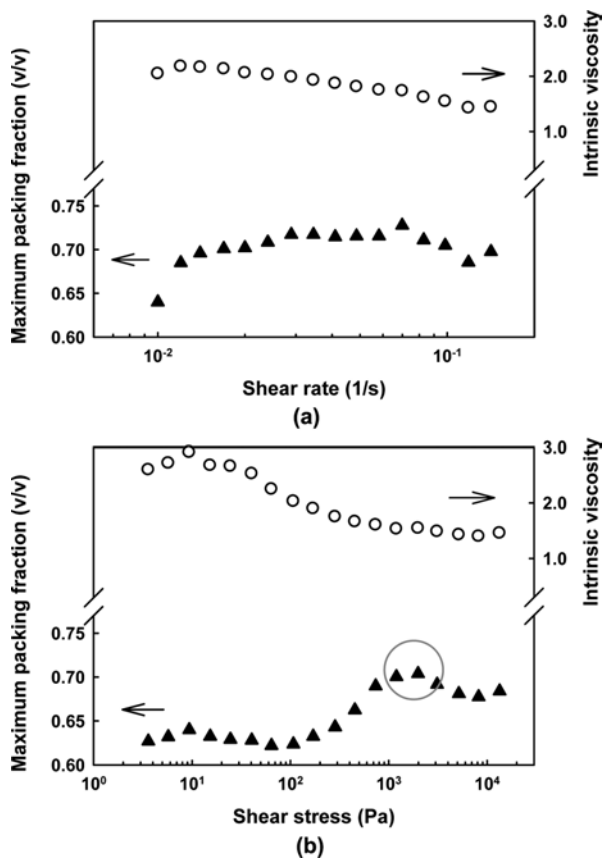


Figure 11. Krieger-Dougherty equation parameters of EVA31/Dechlorane(30/70) suspensions: (a) from constant shear rate mode; (b) from constant shear stress mode.

단된다. 전단속도 또는 전단응력을 부가하는 것과 무관하게 EVA31/Dechlorane 현탁계의 최대 충전율은 70 v% 정도로 동일함을 알 수 있었고, CSS 방식에서 약 100 Pa까지 고유점도가 더 높은 것을 제외하고는 전단속도를 부가하던 전단응력을 부가하던 거의 같은 값을 갖는 것을 볼 수 있었다.

결론

EVA/Dechlorane, EVA/ CaCO_3 현탁계의 복합화약 시뮬란트를 제조하였으며, 회분식 혼련기 내에서 최대 75 v%까지 충전이 가능하였다. 평판-평판 및 모세관 점도계를 사용하여 고농축 현탁계인 복합화약 시뮬란트의 유변물성을 관찰하였다. 결합수지의 탄성 특성이 높을수록 고농축 현탁계를 구성하기 어려울 뿐 아니라 낮은 충전율에서조차 점도가 급격히 증가하였다. 혼화조건 변화에 따른 혼화거동을 조사한 결과, 충전함량이 증가할수록 토크는 증가하며 충전율 70 v% 이상에서는 상당시간이 경과하여도 토크가 지속적으로 감소하였고, 현탁계의 온도는 과열되었는 바 이를 고려하여 PBX 개발 시 혼화조건을 적절히 설정하여야 한다고 판단되었다. 일정 전

단속도와 일정 전단응력 방식 레오미터를 사용하여 현탁계의 미세구조의 변화가 유변물성에 미치는 영향을 조사하였고, Krieger-Dougherty 식을 사용한 결과 EVA31/Dechlorane 현탁계의 최대 충전율은 약 70 v%이고, 혼련 시 전단응력은 약 2000 Pa 정도 부가되는 것이 바람직하다고 사료된다.

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

참고문헌

1. L. Sun, M. Park, R. Salovey, and J. J. Aklonis, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 777 (1992).
2. Y. Wang and J. J. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 190 (1999).
3. K. J. Kim and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2189 (1999).
4. Y. Suetsugu and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1481 (1983).
5. Y. Wang and M. J. Yu, *Polym. Compos.*, **21**, 111 (2000).
6. J. F. Le Meins, P. Moldenaers, and J. Mewis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6297 (2002).
7. A. J. Poslinski, M. E. Ryan, R. K. Gupta, S. G. Seshadri, and F. J. Frechette, *J. Rheol.*, **32**, 703 (1988).
8. S. Ottani, A. Valenza, and F. P. La Mantia, *Rheol. Acta*, **27**, 172 (1988).
9. I. M. Krieger, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972).
10. A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **19**, 289 (1906).
11. A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **34**, 591 (1911).
12. R.G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, 1999.
13. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
14. I. M. Krieger and T. J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
15. G. N. Choi and I. M. Krieger, *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 101 (1986).
16. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
17. L. E. Nielsen, *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, New York, 1977.
18. E. J. Hinch and L. G. Leal, *J. Fluid Mech.*, **52**, 683 (1972).
19. L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **17**, 1897 (1979).
20. T. B. Lewis and L. E. Nielsen, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 421 (1968).
21. Y. Bomal and P. Godard, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 237 (1996).
22. Y. W. Inn and S. Q. Wang, *Langmuir*, **11**, 1589 (1995).
23. J. E. Stamhuis, *Polym. Compos.*, **9**, 72 (1988).
24. V. Pasanovic-Zujo, R. K. Gupta, and S. N. Bhattacharya, *Rheol. Acta*, **43**, 99 (2004).
25. K. Jang, J. W. Lee, I.-K. Hong, and S. Lee, *Korea-Aust. Rheol. J.*, **25**, 145 (2013).
26. M. C. S. Perera, U. S. Ishiaku, and Z. A. M. Ishak, *Polym. Degrad. Stabil.*, **68**, 393 (2000).
27. M. A. Osman, A. Atallah, T. Schweizer, and H. C. Ottinger, *J. Rheol.*, **48**, 1167 (2004).