

# 포르말계 에너지화 가소제의 합성 및 특성분석

## Synthesis and Characterization of energetic plasticizers, Formal

김진석                      이근득                      조진래  
Kim, Jin Seuk              Lee, Keun Deuk              Cho, Jin Rai

### ABSTRACT

For the purpose of the increase in the performance and thermal stability of PBX's, the mixed formal consisting of BDNPF, DNPBF and BDNBF were synthesized. In order to find out the optimal condition for the synthesis of energetic plasticizer, BDNPF, DNPBF and BDNBF, the synthetic procedures have been investigated.

We synthesized DNP-OH and DNB-OH through oxidative nitration and controlled various composition of mixed formal by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and s-trioxane to investigate optimal composition, and then characterized its thermo-physical properties.

주요기술용어 : energetic plasticizer(에너지화 가소제), formal(포르말), diformal(다이포르말)

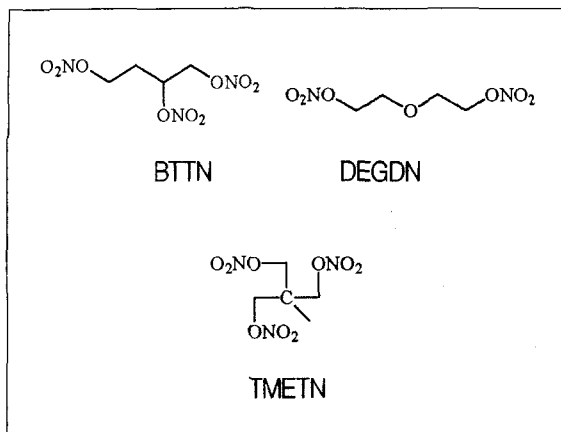
## 1. 서론

복합화약(Plastic Bonded Explosives, PBX's)내에서 결합제의 역할은 충전제(filler)인 RDX나 HMX와 같이 단독으로 형상을 유지 할 수 없는 고폭화약 입자에 치수안정성을 부여하는 것이며, 이때 생성된 복합화약의 공정성, 열적 안정성, 기계적 성질 및 감도(sensitivity)와 같은 특성은 결합제에 의하여 많은 영향을 받는다.

결합제로는 Hydroxyl-Terminated Polybutadiene(HTPB) 계열의 선폴리머를 가장 많이 사용하고 있으며 결합제의 함량(가소제 포함)은 약 10~15%정도 사용한다. 이들 결합제는 복합화약의 치수

안정성을 부여하는 대신 탄체내의 제한된 공간에서 비활성물질이므로 생성된 복합화약의 에너지를 감소시킨다.

최근에는 복합화약의 에너지를 증대시키기 위하여 비활성의 결합제를 에너지화기를 함유한 에너지화 결합제로 대체하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>[1]</sup> 또 결합제는 복합화약 제조시의 공정성을 높이고, 복합화약의 물리적 성질을 조절하기 위하여 결합제 양의 약 50% 이상의 가소제를 사용하여 복합화약의 점도 등을 조절하므로 가소제의 역할은 결합제만큼 중요하다. 이때 결합제를 에너지화 결합제로 대체할 경우 가소제도 에너지화 결합제와 유사한 용해도 인자를 가지는 결합제로 대체하여야 결합제 내에서 균일



[그림 1] 대표적인 에너지화 가소제

한 상이 형성되고, 가소제의 누출현상이 없고, 또한 복합화약의 기계적 성질이 향상될 것이다.

현재까지 가장 많이 적용된 고에너지 함유 가소제를 그림 1에 나타내었다.

- \* BTTN ; 1,2,4-butanetriol trinitrate
- DEGDN ; Diethylene glycol dinitrate
- TMETN ; Trimethylol ethane trinitrate

위에 나타난 것 이외에도 Ethylene glycol dinitrate(EGDN)과 Triethylene glycol dinitrate(TEGDN)등이 있다. 이와 같은 가소제는 점도가 낮고, 경제성이 좋고, 또 에너지가 높아서 지금까지는 널리 사용되어 왔으나 현재와 같은 정밀무기에서 요구하는 열적 안정성이 떨어진다.<sup>[2]</sup> 이것은 니트로기가 산소에 위치하기 때문이다.

고에너지 가소제의 열안정성을 개선하기 위하여 산소의 니트로기 대신에 탄소에 니트로기를 붙이는 연구가 최근에 많이 진행되었으며 적용되고 있다.<sup>[3,4,5]</sup> 이러한 C-NO<sub>2</sub>를 갖는 가소제 중 현재 가장 널리 연

구되고 있는 것은 bis-2,2,-dinitro propyl formal(BDNPF), bis-2,2,-dinitro butyl formal(BDNBF) 및 bis-2,2,-dinitro propyl acetal(BDNPA)이다. 이들은 상온에서 결정형태이므로 단독으로 사용하지 못하고 혼합물로 적용하여 공융점(eutectic point)을 갖게 하여 녹는점을 낮추어야 한다. 현재까지는 BDNPF와 BDNPA를 1:1 정도로 혼합된 포르말계 가소제가 상업화되어 적용되고 있다. 이러한 BDNPF/A는 1963년 이후 많은 연구가 진행되어 왔으나 최근의 자료에 의하면 아세탈이 포함된 혼합된 가소제의 경우 열적 안정성이 포르말로만 형성된 가소제 보다 낮다고 알려져 있고 경제적으로도 생산비가 높은 것으로 알려져 있다.<sup>[1,6]</sup>

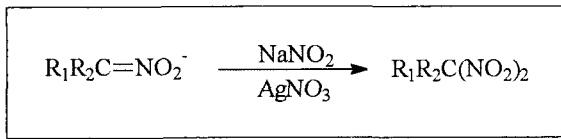
본 연구에서는 열적-화학적으로 더욱 안정한 것으로 예측되는 혼합된 포르말계 가소제를 합성하기 위하여 BDNPF와 BDNBF를 합성하는데 필요한 전구체인 2,2-dinitro-propanol(DNP-OH)과 2,2-dinitrobutanol(DNB-OH)을 먼저 합성하고 이를 이용하여 포르말계 가소제를 합성하는 실험을 하였다.<sup>[7]</sup> 포르말계 가소제를 합성하기 위해서는

- 1) 니트로화 반응(Nitration)
- 2) 메치올 반응(Methylation)
- 3) 포르말화 반응(Formalization)

의 3가지 반응이 진행되어야 한다.

1차 또는 2차 니트로알칸(Nitro alkane)을 gem-디니트로화합물(gem-Dinitro compound)로 변환시킬 수 있는 실험실적으로 편리한 방법이 Kaplan과 Shechter에 의해 1961년 발표되었다.<sup>[8]</sup>

이 반응에서는 니트로네이트 염(Nitronate Salt)이 아질산 이온(Nitrite Ion) 존재하에서 질산은(Silver Nitrate)에 의해 산화된다.



[그림 2] 줌-디티트로 알칸의 합성

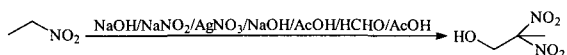
이러한 nitration 방법을 일반적으로 oxidative nitration이라 한다.

그 후 1979년 Urbanski 그룹에서 비싼 질산은 대신 시안화 철(III) 칼륨(Potassium Ferricyanide)을 이용하여 2차 니트로화합물의 oxidative nitration이 가능하다고 보고하였으며,<sup>[9]</sup> Kornblum 등은 이 방법으로 2차뿐만 아니라, 1차 니트로 화합물에도 적용할 수 있는 반응조건을 개발하였다.<sup>[10]</sup>

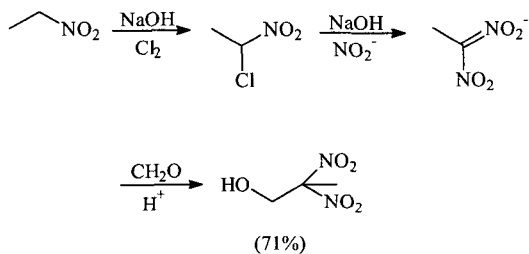
포르말계 가소제의 전구체인 DNP-OH의 합성에 대하여는, 1962년 Hamel팀이

- 1) 질산은을 사용한 전형적인 Oxidative Nitration의 batch process
- 2) 1-Halo-1-nitroparaffin의 ter Meer 반응을 이용한 연속제조 공정을 발표하였다.<sup>[10]</sup>

1) Oxidative Nitration



2) ter Meer Reaction



한편, 1985년 Grakaukas 그룹에서는 Kornblum의 방법을 개선하여 potassium ferricyanide를 당량비가 아니라 촉매량만 사용하는 대신, 과황산나트륨(sodium persulfate, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)을 산화제로 이용하는 catalytic oxidative nitration으로 DNP-OH를 합성하는 방법을 보고하였다.<sup>[11,12,13,14]</sup>

본 연구에서는 질산은 방법을 이용하여 DNP-OH와 DNB-OH를 합성한 후, 이를 이용하여 에너지화 가소제인 BDNPF와 BDNBF를 합성하고, 이들의 특성을 분석하였다.

2. Experimental

실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich사의 특급시약을 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

모든 초자기구는 건조 오븐(약 100℃)에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 질산은을 사용할 경우 원활한 교반을 위하여 Mechanical Stirrer를 사용하였다. 반응기의 냉각은 Masterline Forma Scientific사의 2160 Bath & Circulator를 이용하였다.

용액의 pH측정은 Aldrich사의 Hydrion pH Jumbo Dispenser(Cat No. Z26,488-1)를 이용하여 측정하였다.

Gas Chromatography(GC)는 Hewlett Packard 5880A에서 100% methylene silicone이 충전된 OV-101을 사용하고, FID detector를 사용하였다. 이때 용매는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를, 오븐온도는 130℃, 주입온도는 180℃, 검출온도는 220℃ 였다.

수소 핵자기 공명(Proton Nuclear Magnetic Resonance; <sup>1</sup>H-NMR)은 Bruker AC 200(200MHz, 1H) spectrometer에서 CDCl<sub>3</sub> 용액상으로 측정하였다.

화학적 이동(Chemical shift)은  $\delta$  (ppm) 단위로 표시하였고, 중복도(Multiplicity)는 s(singlet), d(doublet), t(triplet), q(quadruplet), m(multiplet)과 br (broadened)로 표시하였으며,  $\text{CDCl}_3$  속의 수소( $\delta$  7.24)를 internal standard로 이용하였다.

적외선 분석(IR)은 Bio-Rad Excaliber series FT-IR에서 측정하였으며, 진동수(Frequency)는  $\text{cm}^{-1}$ 로 나타내었고, 상대적인 band의 강도는 s(strong, 67-100%), m(medium, 34-66%), w(weak, 0-33%)로 표시하였다.

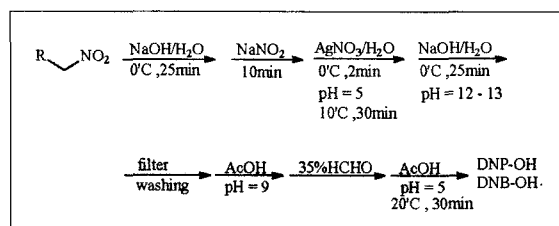
Mettler사의 시차주사열량계(Differential Scanning Calimeter, DSC 30)를 사용하여 유리전이 온도, 용융 점 및 분해온도를 관찰하였다. 일반적으로 승온속도(heating rate)는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 공기분위기 하에서 실험하였으며, 약 3mg 정도의 시료를 사용하였고, 알루미늄팬 뚜껑에 1개의 hole을 뚫어 급격한 분해반응에 의한 생성가스를 배출하였다.

TGA(Thermogravimetric Analysis)는 Mettler사의 TG 50에서 온도상승에 따른 시료의 중량감소를 측정하였다. 이때 승온속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 시료는 약 5mg을 사용하였고, 시험 전에 실리카 도가니를  $200^\circ\text{C}$ 로 올려서 질소분위기 하에서 냉각한 다음 사용하였다. 분석용 시험도 질소분위기 하에서 실시하였다.

#### DNP-OH와 DNB-OH의 합성

1-니트로에탄과 1-니트로 프로판으로부터 DNP-OH와 DNB-OH의 합성은 Hamel 방법을 이용하여 그림 3의 실험절차에 의하여 합성하였다.

그림 3에 의하여 알코올을 합성하였을 때 DNP-OH의 경우 약 90%의 수율, DNB-OH의 경우 98% 이상의 수율로 합성할 수 있었으며, 순도는 약 97% 정도로 더 이상의 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.



[그림 3] 줌-디나이트로 알코올 화합물의 합성경로

#### 포르말계 가소제의 합성

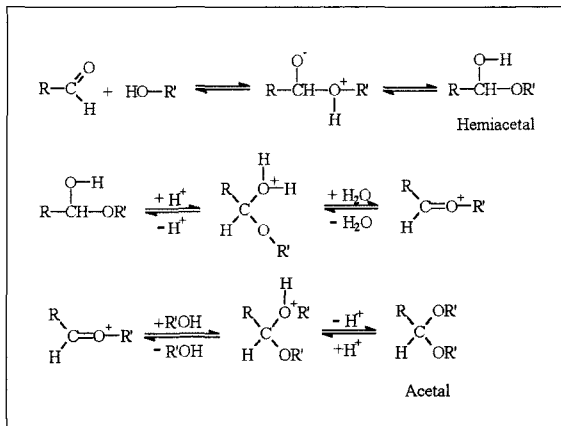
50mL 3구 둥근플라스크에 온도계와 dropping funnel을 설치하고, 15g(0.1moles)의 디나이트로 프로필 알코올(DNP-OH, 2,2-dinitro-1-propanol)와 1.65g(0.055moles)의 에스-트리옥산(s-Trioxane)을 메틸렌클로라이드 13ml 용해하여  $0^\circ\text{C}$ 에서 잘 혼합한 후 98% 황산 15g을 30분간 주입한다. 이때 반응용액의 온도는  $10^\circ\text{C}$ 를 넘지 않게 주입속도를 조절한다. 주입 후 30분간 반응시킨 다음 130ml의 메틸렌클로라이드로 추출한다. 추출물을 5% 수산화나트륨용액 130ml로 4회 세척하고, 염화나트륨 포화용액 130ml로 2회 세척한 후 무수 황산마그네슘으로 탈수한다. 이 용액을 여과한 다음 용매를 날린 후 10mmHg/ $60^\circ\text{C}$ 에서 5시간 감압하여 휘발성물질을 완전히 제거한다.

이때 혼합된 가소제를 합성 할 경우 원하는 조성의 DNP-OH와 DNB-OH를 넣고 합성한다.

### 3. 결과 및 토론

알코올의 아세탈화 반응은 일반적으로 아래와 같이 일어난다.

알데히드로 s-trioxane을 사용하여 반응 중에 황산에 의하여 포르말데히드가 직접 생성되게 하여 실험하였고, 산 촉매로는 일반적으로  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,



[그림 4] 아세탈화 반응의 일반적인 경로

[표 1] 합성조건에 따른 수율 및 조성

molar ratio		yield (%)	생성된 <sup>a)</sup> PF/DNPBF/BF
OH/formaldehyde /Acid	P-OH /B-OH		
2/1.1/3	1/0	67.3	100/0/0
2/1.1/3	0/1	71.0	100/0/1
2/1.1/3	1/1	80.8	21.9/46.8/25.8 (24.0/50.5/25.5) <sup>b)</sup>
2/1.1/3	2/1	82.6	36.1/42.1/17.1
2/1.1/3	3/1	81.2	44.7/39.5/13.9 (41.2/44.8/14.0) <sup>b)</sup> (56.9/35.6/7.5) <sup>1)</sup>
2/1.1/3	4/1	81.0	55.0/33.9/9.7
2/1.1/3	5/1	78.8	50.4/35.7/7.2

<sup>a)</sup> NMR 분석결과

<sup>b)</sup> Reference 16

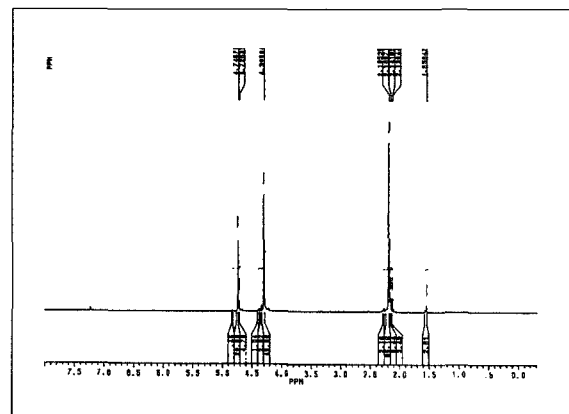
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 및 HBr 등의 무기산이 사용될 수 있으나 본 연구에서는 황산을 사용하였으며, 이 과량의 황산을 사용하여 반응 중에 생성되는 물을 탈수하였다. 황산을 주입할 때 약간의 발열이 수반되므로 주입속도를

조절하여 반응용액의 온도는 10℃ 이하로 유지하여야 부반응물이 적게 나오는 것으로 알려져 있다.<sup>[15]</sup>

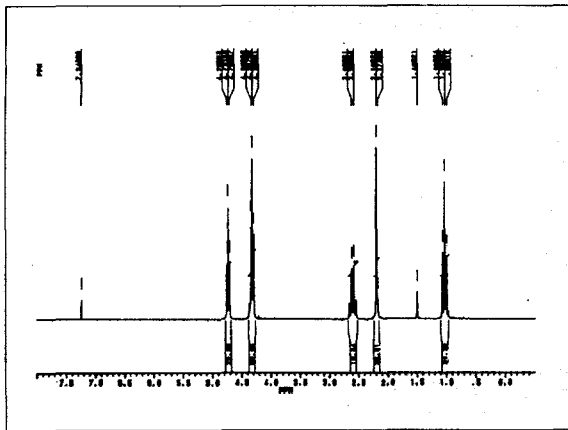
본 연구에서는 먼저 한가지의 알코올만을 사용하여 순수한 포르말인 BDNPF와 BDNBF를 합성한 다음 DNP-OH와 DNB-OH의 두가지 알코올을 혼합하여 혼합된 포르말을 합성하였고 이를 표 1에 정리하였다.

BDNPF의 chemical shift 값은 δ=4.75(S,2H), 4.3(S,2H), 2.19(S,1H)ppm이며(그림 5), BDNBF의 chemical shift 값은 δ=4.7(S,2H), 4.3(S,2H), 2.6(Q,2H), 1.0(T,3H)ppm으로 나타났다(Figure 8). 혼합된 formal의 경우 chemical shift 값은 δ=4.75, 4.73, 4.71(S,2H, BDNPF, DNPBF, BDNBF의 순), 4.33,4.31,4.29(S, 2H, BDNPF, DNPBF, BDNBF의 순)2.76(S,1H), 2.6(Q,2H), 2.19(S,3H),1.03(T,3H)ppm으로 나타났다. 이들 특성피크에 의해서 혼합된 포르말의 성분분석을 하였다.

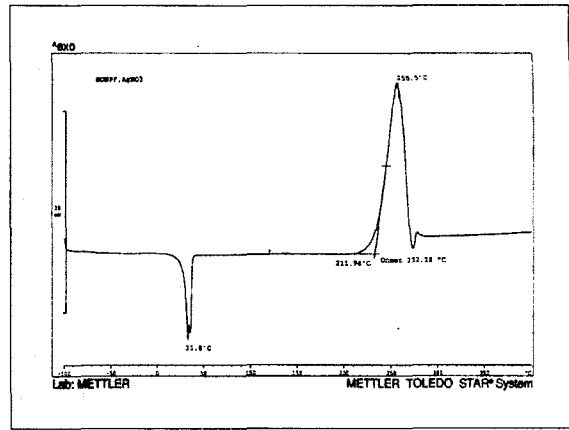
보고된 바에 의하면 DNP-OH와 DNB-OH의 포르말화 반응에서 두 알코올의 반응성(reactivity)이 비슷한 것으로 알려져 있으므로, 위의 표와 같이 원하는 물리적 성질을 갖는 혼합된 포르말의 합성은 알코올의 mole ratio를 조절함으로써 가능하다.<sup>[16]</sup>



[그림 5] BDNPF의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼



[그림 6] 삼성분계 포르말 가스제의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼



[그림 7] BDNPF의 DSC thermogram

포르말계 가스제의 특성분석  
알려진 바에 의하면 순수한 BDNPF는 결정으로 알려져 있고, 본 실험에서 합성하였을 때도 31.8°C에서 결정의 녹는 피크가 나타났으며, BDNBF의 경우 점성의 액체로 얻을 수 있었다. 아래의 표 1에는 포르말계 가스제의 녹는점을 정리하였다.

[표 1] 포르말계 가스제 녹는점

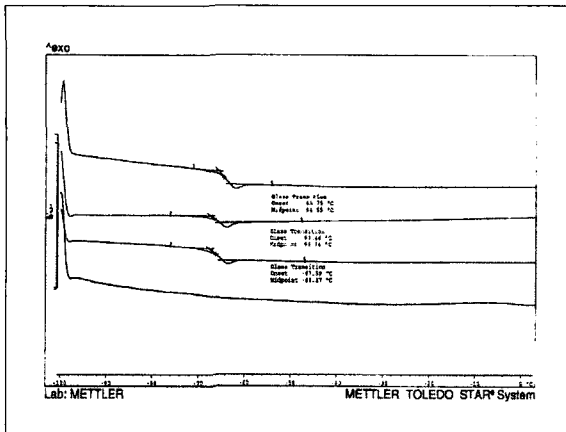
시료	BDNPF	BDNBF	DNPBF	BDNPA
녹는점 (°C)	33~34	~20	34~36	33~34

BDNPF만 가스제로 사용할 경우 공정성, 경제성 및 에너지도 높을 것으로 예측되나 단일물질일 경우 결정화가 일어나서 화약의 물성을 저하시킬 수 있다. (그림 7) 그러므로 공융화합물(eutectic mixtures)을 넣어 결정의 생성온도를 낮추어서 실제 운용시에 결정생성을 억제 시켜야 한다.

[표 2] 혼합된 포르말의 조성 및 결정온도

Ratio P-OH / B-OH	GC Analysis(%)			MP (°C)	Melting Range(°C)
	PF	DNPBF	BF		
3.5:1	55.7	37.9	5.8	8.6	-1.6 to 15.3
3.6:1	55.8	37.8	5.3	8.8	2.1 to 15.5
3.8:1	58.2	36.9	5.0	8.2	0.4 to 14.0
3.9:1	58.2	36.8	5.0	7.2	-1.2 to 14.0
4.0:1	59.4	35.9	4.7	9.4	-0.1 to 16.1
4.1:1	59.3	36.0	4.7	11.6	1.5 to 18.0
4.2:1	60.6	35.1	4.3	11.3	1.1 to 18.0
4.3:1	61.0	34.9	4.2	10.5	1.1 to 18.4
4.4:1	61.6	33.8	3.9	10.9	3.8 to 18.4
4.5:1	62.2	33.4	3.8	10.2	0.1 to 18.9

공융화합물로서 DNPBF와 합성 시에 부산물로 생성되는 BDNBF를 적용하기 위하여 표 4와 같이 여러 가지 조성의 혼합된 포르말을 합성하였으며, 본 연구에서는 각각의 조성에 따른 결정온도는 조사하지 않았으며 아래의 표 2에 참고문헌 1에서 인용한 결정온도를 정리하였다.



[그림 8] 포르말계 가스체의 결정화되기 전 유리전이온도

위의 결정온도부터 DNP-OH와 DNB-OH의 비는 3:1~4:1의 범위가 가장 적합할 것으로 판단된다. 혼합된 포르말계 가스체와 유사한 BDNPF/A의 경우 1:1 혼합물일 때 결정온도는 약 9.6°C로 알려져 있다.

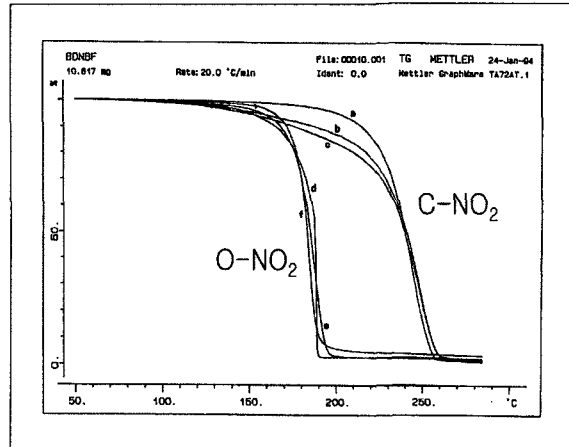
그림 8에는 가스체의 결정이 생성되지 않았을 때 유리전이온도를 조사한 것이다. 약 -65 ~ -68°C 정도로 조성에 따른 변화는 거의 없었고, 복합화약에 적용하기에 적합한 유리전이온도를 가지는 것으로 나타났다.

서론에 언급한바와 같이 기존의 나이트리트 에스터계 가스체보다 열안정성이 증대된 가스체를 합성하기 위하여 본 연구에서 합성한 포르말계 가스체는 O-NO<sub>2</sub> 대신 C-NO<sub>2</sub>를 에너지 기로 도입하였다. 일반적으로 NO<sub>2</sub>가 결합되어있는 원자에 의한 결합에너지는 표 3과 같이 C-NO<sub>2</sub>일 때 가장 안정된 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서 합성한 포르말계 가스체의 열 안정성을 기존의 O-NO<sub>2</sub>계 가스체와 비교하여 그림 10에 나타내었다. 위 그림에서 a,b,c는 C-NO<sub>2</sub>계 포르말 가스체이고, d,e,f는 O-NO<sub>2</sub>계에너지화 가스체이다. 결합

[표 3] X-NO<sub>2</sub>의 결합 해리에너지

X	해리에너지(kcal/mol)
O	40
N	47
C	70



[그림 10] C-NO<sub>2</sub>계 가스체와 O-NO<sub>2</sub> 계 가스체 열적 안정성 비교

해리에너지에서 예측된바와 같이 C-NO<sub>2</sub>계 가스체의 열적 안정성은 기존의 가스체에 비하여 약 30~40°C 향상됨을 알 수 있다. 이로부터 복합화약의 열적 성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

또한, 복합화약 제조 시에 중요한 변수인 조성에 따른 가스체의 점도변화를 관찰하여 보았는데, 화약과 같이 제한된 공간 내에서 화약을 넣어 더욱 나은 성능을 발휘하기 위하여서 복합화약의 성분 중 고체성분의 분자화약을 최대한 많이 넣을 수 있어야 한다. 이때 가스체의 점도가 높을 경우 많은 양의 분자화약을 넣을 수 없으므로 점도가 낮을수록 고성능의 복합화약을 제조할 수 있다. 본 연구에서 합성한 포르말계 가스체의 점도를 표 4에 정리하였다.

[표 4] 혼합된 포르말계 가스제의 점도변화

	PF	BF	F/F				F/A*
			1:1	2:1	3:1	1:1 mixture	
점도 (cp,63°C)	20	30	26	23	21	31	27

\* Commercial products of AeroJets

혼합된 가스제의 경우 조성비에 따라서 점도는 20cps에서 30cps 범위에서 조절할 수 있으며, F/A 가스제보다 점도가 조금 낮음을 알 수 있다. 1:1 혼합물은 BDNPF와 BDNBF를 합성한 후 이를 1:1로 혼합한 것으로 합성과정에서 DNP-OH와 DNB-OH를 혼합하여 합성한 것보다 점도가 높게 나왔다. 이것은 mixed formal을 제조할 때 생성되는 DNPBF가 1:1 혼합물에는 없기 때문인 것으로 판단된다. 또한 가스제의 점도와 결정화 온도를 고려하였을 때 DNP-OH와 DNB-OH의 비가 3:1 정도 일 때 복합화약에 적용하기에 적합한 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

[1] H.G. Adolph, NSWC, DEA channel, unpublished, 1991.  
 [2] 전용구, 함덕순, 김진석, 권영환, 국방과학연구소, GWSD-419-940402, 1994.  
 [3] S.M. Chen and A.L. Leu, Thermochemica

Acta., Vol.180, 251, 1991.  
 [4] S.M. Chen, A.L. Leu and H.C. Yeh, Thermochemica Acta., 176, 75, 1991.  
 [5] R.S. Hamilton, R.B. Wardle, US Patent, 5449835, 1995.  
 [6] H.G. Adolph, US Patent, 4997499, 1991.  
 [7] 조진래, 국방과학연구소, GWSD-519-9708 39, 1997.  
 [8] R. B. Kaplan, H.Shechter, J. Am. Chem. Soc., 83, 3535, 1961.  
 [9] Z.Matadz, H. Piotrowska, T. Urbanski, Roczn. Chem., 53, 187, 1979.  
 [10] Kornblum, H.K. Singh, W.J. Kelly, J. Org. Chem., 48, 332, 1983.  
 [11] E. E. Hamel, J. S. Dehn, J. A. Love, J. J. Scigliano, A. H. Swift, I&EC Product Research and Development, 1, 108, 1962.  
 [12] L. C. Garver, V. Grakauskas, K. Baum, J. Org. Chem., 50, 1699, 1985.  
 [13] Lippincott, S. B., J. Am. Chem. Soc., 62 2604(1940); US Patent 2,260,256, 1941.  
 [14] Grakauskas, V., Graver, L.C., Baum, K., US Patent 4594430, 1986.  
 [15] R. S. Hamilton, R. B. Wardle, US Patent 5449835, 1994.  
 [16] B. S. Lee, K. H. Chung, H. W. Lee, I. K. Lee, H. S. Lee, 국방과학연구소, ATRC-412-93768, 1994.