

둔감 에너지 가소제 1-DABTR의 합성 및 특성 평가

이웅희^{a,c} · 김민준^a · 박영철^b · 이범재^{c,*}

Synthesis and Characterization of 1-DABTR as Insensitive Energetic Plasticizer

Woonghee Lee^{a,c} · Minjun Kim^a · Youngchul Park^b · Bumjae Lee^{c,*}

^aEnergetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea

^bThe 4th R&D Institute - 1st Directorate, Agency for Defense Development, Korea

^cDepartment of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Korea

*Corresponding author. E-mail: bjlee@cun.ac.kr

ABSTRACT

Plasticizers play roles in increasing plasticity or fluidity during mixing. Representative plasticizers are DOS, DOA, IDP and BTTN. In particular, BTTN is an energy plasticizer that helps propellant performance and is widely used. However these compounds are sensitive relatively. So, in order to develop insensitive energetic plasticizer, synthesis of one of the derivatives of triazole, 4,5-bis (azido methyl)-(1-butyl)-1,2,3-triazole (1-DABTR), was studied. Also, the compound was characterized by NMR, IR spectroscopy, and physicochemical properties such as glass transition temperature, melting point, decomposition temperature, density, viscosity and impact sensitivity were measured. In addition, the heats of formation (ΔH_f) of 1-DABTR was also calculated using Gaussian 09.

초 록

가소제는 추진제 혼합 시 흐름성과 공정성을 향상시키는 역할을 한다. 대표적인 가소제로서 DOS, DOA, IDP, BTTN 등이 있다. 특히 BTTN은 에너지 가소제로서 추진제 성능에 도움을 주는 물질이며, 다양하게 사용되고 있다. 그러나 이 물질들은 충격감도가 비교적 민감하다는 단점이 있다. 본 연구에서는 둔감한 에너지 가소제를 개발하기 위해 트리아졸 계열의 4,5-bis (azidomethyl)-(1-butyl)-1,2,3-triazole (1-DABTR)을 합성하고 이화학적 특성 분석을 하였다. 또한, 분광분석(NMR, IR)을 통해 1-DABTR의 구조를 분석하였고, 유리전이온도, 녹는점, 분해온도, 밀도, 점도, 충격감도 등의 물리적 특성을 측정하였다. 그리고 Gaussian 09를 이용하여 생성열을 계산하였다.

Key Words: Plasticizer(가소제), Insensitive(둔감), Triazole(트리아졸), Synthesis(합성)

Received 1 February 2017 / Revised 11 July 2017 / Accepted 16 July 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 추계학술대회(2016. 12. 21-23, 강원랜드 컨벤션호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

고체 추진제는 미사일, 로켓 등의 다양한 분야

에서 오랫동안 사용되어 왔다. 고체 추진제는 액체 추진제에 비해 취급이 쉬우며, 저렴한 가격, 취급 용이성, 좋은 성능 등의 장점을 가지고 있다. 고체 추진제는 산화제, 고체 연료, 바인더, 가소제, 첨가제 등을 혼합하여 제조되어진다. 이 중 가소제는 추진제 혼합 시 흐름성을 향상시켜 공정을 용이하게 하는 물질이며, dioctyl sebacate (DOS), dioctyl adipate (DOA), isodecyl pelargonate (IDP) 등이 대표적이다 [1,2]. 그러나 DOS, DOA, IDP 등은 비활성 가소제로 추진제의 성능에 기여하지 않기 때문에 오래 전부터 성능에 도움을 줄 수 있는 에너지 가소제에 대한 연구가 활발히 진행되었고, NG (nitro glycerin) BTTN (1,2,4-butanetriol trinitrate), TMTN(trimethylol ethane trinitrate)과 같은 에너지 가소제가 개발되어 사용되고 있다[3-5]. 이들 물질들은 nitrate ester 계열 물질로 좋은 산소 밸런스와 뛰어난 성능을 낼 수 있다는 장점이 있으나 충격에 민감하고 열적 안정도가 낮은 편이며 산-염기에 분해된다는 단점이 있어 취급, 운송, 보관 시 많은 주의가 필요하다.

이러한 문제를 해결하기 위해 선진국의 화학 개발 연구소들에서는 아지도, 테트라졸, 테트라진, 아졸, 트리아졸, 트리아진 계열의 물질들을 이용한 가소제 개발을 활발히 진행하고 있다. 특히 아지도는 높은 에너지를 낼 수 있는 작용기로 가소제뿐만 아니라 바인더, 첨가제 등의 에너

지 물질에 많이 사용되어 왔다[6,7]. 그리고 트리아졸은 질소 원자 3개와 탄소 원자 2개로 구성된 매우 안정한 오각형 고리 화합물이다[8-11]. 트리아졸은 분자 내에 N-N, N-C 결합이 많이 존재하기 때문에 기존 추진물질에 비해 높은 생성열과 밀도를 가지는 특성이 있다.

본 논문에서는 둔감 에너지 가소제로 적용 가능한 아지도-트리아졸 계열의 화합물인 4,5-bis (azidomethyl)-(1-butyl)-1,2,3-triazole (1-DABTR)을 합성하였고, 특성 평가를 하였다. 합성된 모든 물질들은 분광분석(NMR, IR)을 이용한 구조 분석, DSC를 이용한 열분석, 측정된 밀도와 계산된 생성열을 근거로 폭발속도, 폭발압력 등을 계산하였다. 또한, BAM drop hammer를 이용하여 충격감도를 측정하였다.

2. 1-DABTR의 합성 및 상세절차

2.1 1-DABTR의 합성

1-DABTR은 2단계를 거쳐 합성되어진다(Fig. 1). 1단계는 1,4-Dichloro-2-butyne (DCB)와 아지도화 나트륨을 반응시켜 4,5-bis (azidomethyl)-1H-1,2,3-triazole (DATR)을 합성하는 것이다. 1,4-dichloro-2-butyne (DCB)의 클로로기는 좋은 이탈기이므로 친핵체인 아지도 기에 의해 쉽게 치환 될 수 있다. 아지도 기로 치환된

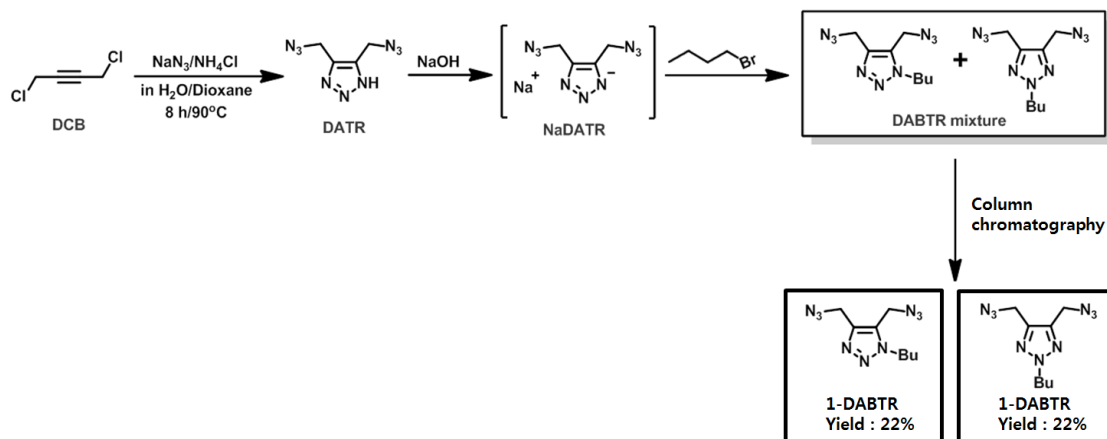


Fig. 1 Synthesis of 1-DABTR.

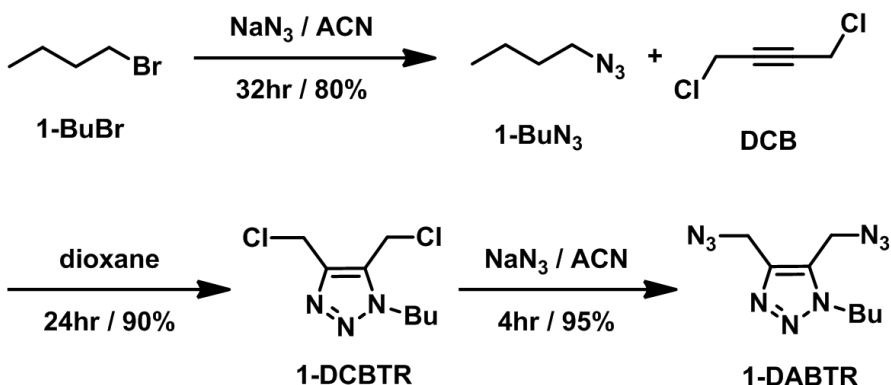


Fig. 2 New synthesis method of 1-DABTR.

1,4-diazido-2-butyne (DAB)은 분자 내에서 [3,3]-sigmatro picrearrangement에 의해 allenyl azide를 형성하고, 고리화 반응을 통해 triazafulvene를 형성한다. Triazafulvene의 이중 결합에 아지도 한 분자가 더 첨가되어 DATR이 된다. 이러한 반응을 이용하여 water/1,4-dioxane 혼합용액(1:3) 하에서 염화 암모늄 2당량을 촉매로 사용하고, DCB와 아지드화 나트륨 4당량을 90°C에서 8시간 동안 반응시켜 DATR을 얻는다.

2단계는 DATR을 염기성 수용액에서 1-bromobutane과 반응시켜 DABTR을 합성하는 것이다. 아민기는 수산화 나트륨과 같은 염기성 물질과 쉽게 염을 형성한다. DATR 역시 수산화 나트륨과 반응하여 나트륨 염인 NaDATR을 형성하는데, 이 물질은 친핵체로서 1-bromobutane과 반응하여 DABTR을 형성한다. 이 반응에서는 반응 선택성이 없기 때문에 1-bromobutane이 DATR의 1번 위치와 2번 위치 모두에서 반응이 일어나서 구조이성질체인 1-DABTR과 2-DABTR이 함께 존재한다. 그러므로 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 1-DABTR과 2-DABTR을 분리해야 하는 단점이 있으며, 각 수율은 20% 내외로 낮은 편이다.

2.2 1-DABTR의 합성법 개선

1-DABTR을 대량 합성하기 위해서는 기존 방법에서 꼭 수행되어야만 하는 분리와 정제 공정

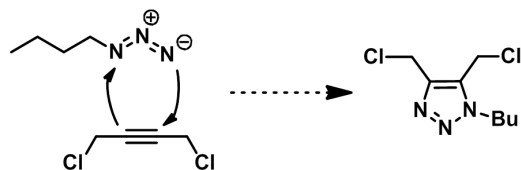


Fig. 3 Mechanism of triazole.

이 문제가 된다. 이를 해결하기 위해서 1-DABTR만 생성되는 합성 경로에 대한 연구를 진행하였다. 1-DABTR의 새로운 합성법은 1-bromobutane (BuBr)과 NaN₃를 이용하여 azidobutane (BuN₃)을 합성한 후 BuN₃와 DCB을 고리화 반응하여 1-DCBTR을 합성하고, 마지막으로 NaN₃를 이용하여 1-DABTR을 합성하는 것이다(Fig. 2). 이 합성법에서 가장 중요한 반응은 triazole 고리를 만드는 반응인데, 이는 BuN₃과 DCB가 고리화 반응을 하여 생성될 것이라 예상되었다(Fig. 3). 이때, BuN₃은 azide 기의 끝 부분에 butyl 기가 연결되어 있는 구조를 가지므로 고리화 반응 시 butyl 기가 1번 위치에만 도입된 triazole 고리를 얻을 수 있고, 수율 향상 및 정제 간소화 될 것이라 판단되어 연구를 진행하였다.

BuN₃은 1-bromobutane (BuBr)와 sodium azide (NaN₃), acetonitrile 을 반응기에 넣고 가열환류하여 합성하였다. NMR 분석을 이용하여 반응 정도를 확인하였고, 32시간 후 BuBr의 잔존량이 4~5% 정도로 줄어들었고, 그 이상 반응

을 하더라도 BuBr이 없어지지 않았다. 이후 ethyl acetate(EA)로 추출하여 80%의 합성 수율로 BuN₃를 얻었다.

1-DCBTR은 BuN₃, DCB을 1,4-dioxane을 반응기에 넣고 가열환류하여 합성하였다. TLC를 이용하여 반응 정도를 확인하였고, 24시간 후 DCB가 완전히 반응하였다. 이후 ethyl acetate (EA)로 추출하여 1-DCBTR을 얻는다. 소량의 불순물들이 존재하나, 다음 반응에서 큰 영향을 주지 않을 것으로 생각하여 정제과정을 생략하였고, 합성 수율은 90%이었다.

1-DABTR은 1-DCBTR, NaN₃, acetonitrile을 반응기에 넣고 4시간 동안 가열환류하여 합성하였다. TLC를 이용하여 반응 종결을 확인한 후 상온으로 냉각하였다. EA와 증류수로 추출하여 crude 1-DABTR을 얻고, 실리카겔 여과를 통해 불순물을 제거하여 정제된 1-DABTR을 합성 수율 95%로 얻었다.

새로운 1-DABTR의 합성법은 기존 방법에 비해 합성 단계가 늘어났지만, 합성 수율이 향상되었고(총 수율 22% → 68%), 이성질체가 발생

하지 않으므로 정제과정에서 사용되는 시간/인력/재료를 절약할 수 있다.

3. 1-DABTR의 특성 분석

3.1 1-DABTR의 분광 분석

IR 분광분석은 ATR (Attenuated Total Reflectance)을 사용하였으며, Nicolet 社 분광장비를 이용하였다.(model iS10) ¹H, ¹³C NMR 분

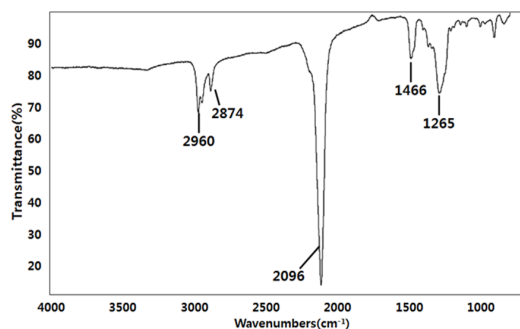


Fig. 4 IR spectrum of 1-DABTR.

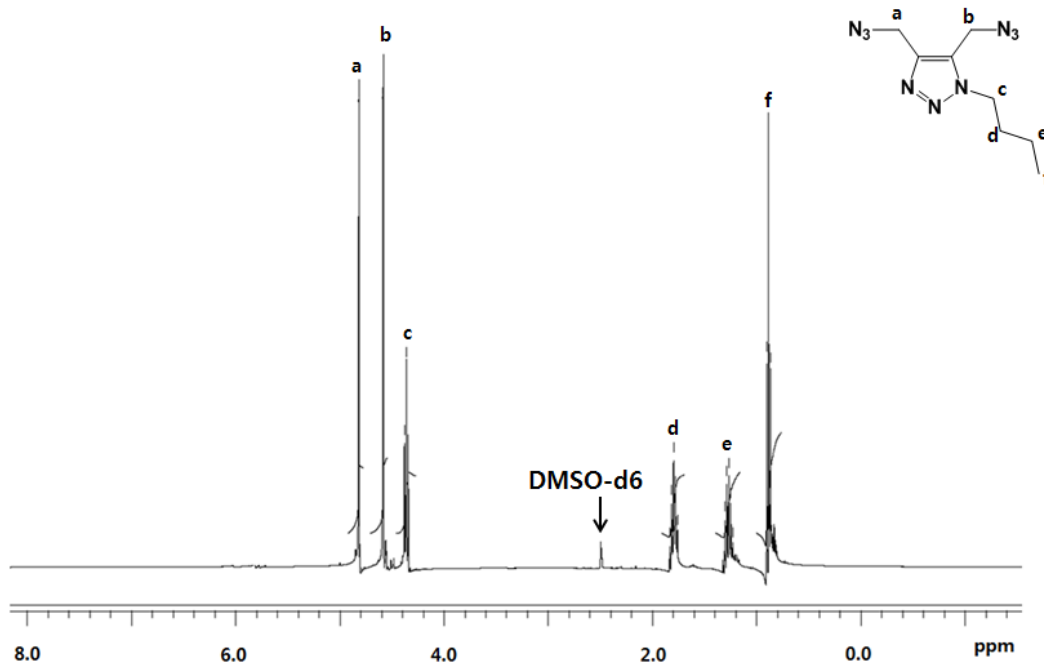


Fig. 5 ¹H NMR spectrum (DMSO-d₆) of 1-DABTR.

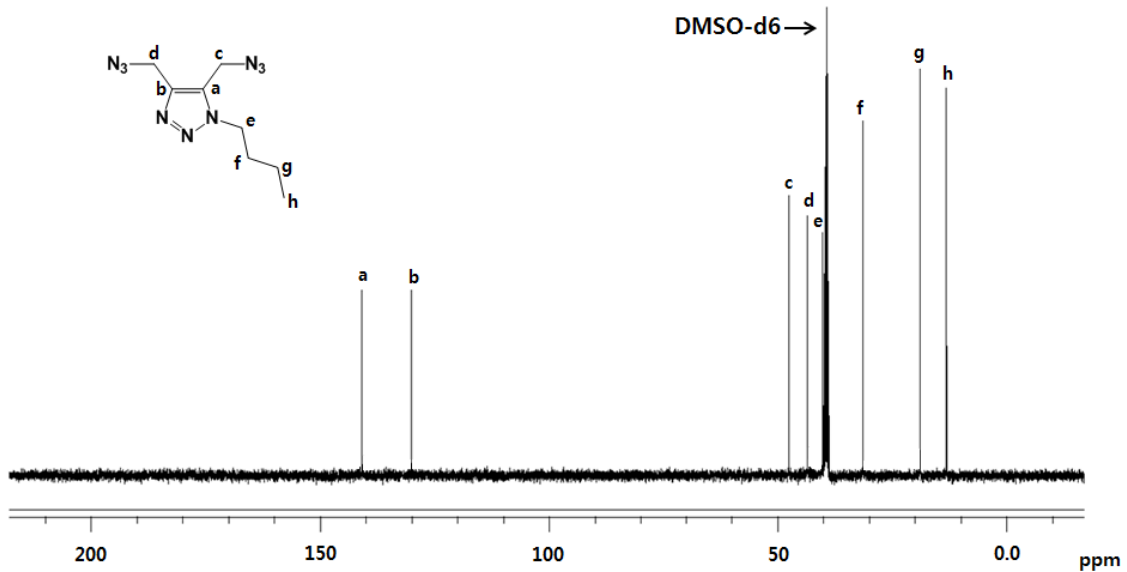


Fig. 6 ^{13}C NMR spectrum (DMSO- d_6) of 1-DABTR.

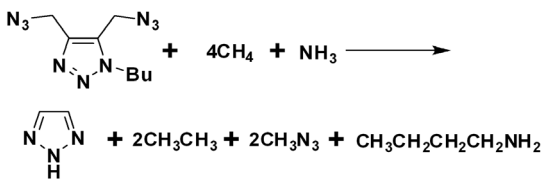


Fig. 7 Isodesmic reaction of 1-DABTR.

광 분석은 300 MHz (Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, 용매로 DMSO- d_6 을 이용하였다.

1-DABTR의 IR 스펙트럼을 보면, C-H 스트레칭 피크는 2960, 2874 cm^{-1} 에서 관측되었다. C-N 스트레칭 피크는 1466 cm^{-1} 에서 관측되었으며, 아지드의 비대칭 스트레칭 피크가 2096 cm^{-1} 에서, 대칭 스트레칭 피크는 1265 cm^{-1} 에서 관측되었다(Fig. 4).

1-DABTR은 비대칭 구조로 인하여 ^1H NMR 스펙트럼에서 6 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). 아지드 옆 $-\text{CH}_2-$ 의 시그널은 4.58, 4.82 ppm에서 관측되었으며, 트리아졸 질소에 연결된 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 중 CH_3 의 시그널은 0.89 ppm, CH_2 의 시그널은 1.28, 1.80, 4.36 ppm에서 관측되었다. ^{13}C NMR 스펙트럼에서는 8개의 시그널

이 관측되었다(Fig. 6). 트리아졸에 포함되어 있는 탄소의 시그널은 130.1, 140.9 ppm에서 관측되었으며, CH_2 와 CH_3 의 탄소 시그널들은 13.3, 19.1, 31.5, 40.3, 43.6, 47.6 ppm에서 관측되었다. IR과 NMR을 이용한 분광분석을 통해 1-DABTR이 합성되었음을 확인하였다.

3.2 1-DABTR의 물리적 특성 분석

1-DABTR의 유리전이온도, 녹는점, 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter (METTLER TOLEDO DSC)를 이용하여 분당 10 $^\circ\text{C}$ 의 승온 속도로 측정하였고, 밀도는 density meter (METTLER TOLEDO LiquiPhysics), 점도는 micro viscometer를 이용하여 25 $^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 1-DABTR의 생성열 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization은 6-31+G** 레벨로 B3LYP를 사용하였다. Single-point energy는 MP2/6-311++G** 레벨로 계산하였다[12]. Isodesmic reaction의 엔탈피는 MP2/6-311 ++G**의 에너지 차이와 zero-point energy (MP2 /6-31+G**), 그리고 다른 여러 가지 factor (MP2 /6-31+G**)의 조합으로 얻었다(Fig. 7). 충격 감도는 BAM

Table 1. Physicochemical properties of 1-DABTR.

Compound	T_g^a [°C]	T_m^a [°C]	T_{dec}^a [°C]	Density ^b [g cm ⁻³]	ΔH_f^{oc} [kJ mol ⁻¹]	ΔH_f^{oc} [kJ g ⁻¹]	Viscosity ^d [cP]	IS ^e [J]
1-DABTR	-86	-	190	1.18	795	3.35	25.36	8.78
BTTN	-70	-27	154	1.52	-398	-1.65	59	1.00

^aGlass transition, melting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 10°C min⁻¹). ^bDensity meter (25 °C). ^cHeat of formation (calculated via Gaussian 09). ^dMicro viscometer (25 °C). ^eImpact sensitivity (measured via BAM drop hammer).

drop hammer를 사용하여 측정하였다. 1-DABTR의 물리적 특성은 가장 대표적인 에너지 가소제인 BTTN과 비교하였다(Table 1).

1-DABTR의 유리전이온도는 -86°C로 BTTN, 보다 낮았고, 녹는점은 측정되지 않았다. 그리고 1-DABTR의 분해 온도는 190°C로 BTTN에 비해 높았다. 1-DABTR의 밀도는 1.18 g cm⁻³로 BTTN보다 낮았으나, 생성열은 3.35 kJ g⁻¹ (795 kJ mol⁻¹)로 BTTN보다 매우 높았다. 또한, 1-DABTR의 충격감도는 8.78 J로 BTTN보다 둔감하였으며, 점도는 25.36 cP로 BTTN에 비해 점성이 낮았다.

4. 결 론

본 연구에서는 추진제의 둔감 에너지 가소제로 사용 가능한 1-DABTR의 합성법을 개발하고 특성 평가를 하였다. 또한, IR, NMR을 이용한 분광/구조 분석을 수행했을 뿐만 아니라 DSC를 이용한 유리전이온도, 녹는점, 분해온도 등의 열적 안전도 측정, density meter를 이용한 밀도 측정, micro viscometer를 이용한 점도 측정, Gaussian 09를 이용한 생성열 계산, BAM drop hammer를 이용한 충격 감도 측정을 수행하였다. 1-DABTR은 현재 에너지 가소제로 사용되고 있는 BTTN에 비해 밀도는 떨어지나, 둔감한 충격감도와 높은 열안정성을 가지고 있어 보관, 취급, 수송 등이 매우 용이하다. 또한, 점도가 낮아 추진제 제조 시 뛰어난 공정성을 가질 수 있다.

향후 1-DABTR은 둔감 에너지 가소제로서 다양한 추진제에 적용 가능할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (계약 번호 UD140024GD)

References

1. Kubota, N., *Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, N.Y., U.S.A., 2007.
2. Agrawal, J.P., *High Energy Materials*, 1th ed., Wiley-VCH, New York, N.Y., U.S.A., 2010.
3. Boschan, R., Merrow, R.T. and Dolah, R.W., "The Chemistry of Nitrate Esters," *Chemical Reviews*, Vol. 55, No. 3, pp. 485-510, 1955.
4. Agrawal, J.P., Surve, R.N. and Sonawane, S.H., "Some Aromatic Nitrate Esters: Synthesis, Structural Aspects, Thermal and Explosive Properties," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, No. 1, pp. 11-31, 2000.
5. Wingborg, N. and Eldster, C., "2,2-Dinitro

- 1,3-Bis-Nitrooxy-Propane(NPN): A New Energetic Plasticizer," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 27, No. 6, pp. 314-319, 2002.
6. Ye, C., Gao, H., Boatz, J.A., Drake, G.W., Twamley, B. and Shreeve, J.M., "Polyazido Pyrimidines: High-Energy Compounds and Precursors to Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, No 43, pp. 7262-7265, 2006.
 7. Kumari, D., Yamajala, K.D.B., Asthana, S.N., Raju, K. and Banerjee, S., "Application of Azido Esters as Energetic Plasticizers for LOVA Propellant Formulations," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 38, No. 6, pp. 805-809, 2013.
 8. Huisgen, R., "1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick," *Angewandte Chemie*, Vol. 75, No. 13, pp. 604-637, 1963.
 9. Kolb, H.C., Finn, M.G. and Sharpless, K.B., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function form a Few Good Reactions," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 40, No. 11, pp. 2004-2021, 2001.
 10. Vsevolod, V.R., Luke, G.G., Valery, V.F. and Sharpless, K.B., "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligation of Azides and Terminal Alkynes," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, No. 14, pp. 2596-2599, 2002.
 11. Jon, C.L. and Sharpless, K.B., "The Banert Cascade: A Synthetic Sequence to Polyfunctional NH-1,2,3-Triazoles," *Synthesis*, No. 9, pp. 1514-1520, 2005.
 12. Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1th ed., Oxford University Press, New York, N.Y., U.S.A., 1989.