

# 고에너지 고밀도 고리탄화수소 화합물의 구조에 따른 물성 연구

조준현\* · 권태수\* · 정덕진\* · 오창호\*\* · 박대인\*\* · 한정식\*\*\*

## Study on Properties of High Energetic and High Dense Cyclic Hydrocarbons by the Structure

Joonhyun Cho\* · Taesoo Kwon\* · Deokjin Jeong\* · Changho Oh\*\* · Daein Park\*\* · Jeongsik Han\*\*\*

### ABSTRACT

The weapon systems with a liquid propulsion engine have been used for various purposes and demands of the liquid fuel with variety of properties for its operational purposes and environment. The cyclic hydrocarbons including norbornane or dicyclopentane structures have many applications to the guided weapon systems due to the high density and high energy characteristics, also efforts have been given in many fields. In this study, the cyclic hydrocarbons that we designed and fabricated were investigated to obtain tendency on the structures.

### 초 록

액체 추진기관을 적용하는 무기체계는 용도가 점차 증가되는 추세에 있으며, 운용목적 및 환경에 따라 다양한 물성을 가진 액체연료의 수요도 많아지고 있다. norbornane 또는 dicyclopentane 구조를 포함한 고리탄화수소 화합물은 고밀도 고에너지 특성을 바탕으로 다양한 유도무기체계에 적용되고 있으며, 현재도 많은 분야에서 연구 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 분자물질의 설계 및 이를 대상으로 합성한 다양한 고리형 탄화수소화합물의 물성을 분석하여 그 구조에 따라 밀도와 발열량등 이화학 특성이 어떤 경향을 나타내는지 알아보았다.

Key Words : Liquid Propulsion(액체추진), norbornane, dicyclopentane, Cyclopropanation(삼각고리화반응), Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octane, Tetracyclo[3.3.2.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonane, Polycyclic Compounds(다중고리 화합물)

\* (주) 풍산 방산기술연구소

\*\* 한양대학교 화학과

\*\*\* 국방과학연구소 1기술연구본부 5부

연락처, E-mail: joon-hyun.cho@poongsan.co.kr

### 1. 서 론

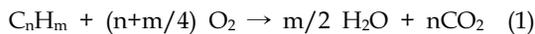
액체추진 기관을 적용하는 무기체계는 고체추

진 기관과 비교하여 구조가 복잡하지만 추력조절이 쉽고 연소시간을 유동적으로 조절할 수 있는 장점으로 인해 유도무기체계에 적용이 증가하고 있다. 유도무기는 다양한 환경에 노출되기 때문에 사용되는 연료 역시 다양한 환경에 적용이 가능하도록 적합한 물성이 요구되며, 이를 만족시킬 수 있는 새로운 형태의 액체연료 개발이 요구되고 있는 실정이다. 이에 따라 일부 국가에서는 새로운 형태의 액체연료에 대한 연구를 진행하여 상업적으로 구입이 용이한 원료를 이용하여 여러 종류의 물질을 합성하였으며, 이를 실용화하고 있다.<sup>[1-4]</sup> 특히 구조적 골격을 형성하는데 필요한 합성법 및 이들의 특성 분석에 관한 연구등도 진행되고 있다.<sup>[5-6]</sup>

지금까지 알려진 고에너지 고밀도 특성을 가지는 탄소고리화합물들의 구조적 특성은 거의 대부분 Norbornane 또는 Dicyclopentane 구조를 포함하고 있으므로, 이와 유사한 구조를 가지는 화합물이 많은 연구대상이 되고 있다. 본 연구에서는 합성된 물질의 이화학 특성을 분석하여 그 구조 및 작용기의 위치에 따라 어떠한 경향을 나타내는지 알아보았다.

## 2. 연소열 계산

분자의 에너지 최적화 계산과 진동수 계산은 ab initio program인 Gaussian98로 수행하였다. ab initio 방법은 원자핵과 전자에 관한 Schrodinger 방정식을 계산한 다음, 핵을 약간 움직인 후 다시 계산하는 방식으로 모든 전자의 전자 적분값을 전부 계산하여 구하는 방법이다. 이 방법 중에서 가장 계산 속도가 빠른 Hartree-Fock 방법을 채택하고, 1주기 원자에 대해서는 15개의 basis를 적용하고 수소 원자에 대해서는 5개의 basis를 적용하는 6-31G\*\* basis set을 사용하였다. 진동수 계산을 수행하여 분자의 엔탈피(Enthalpy,  $\Delta H_0$ )를 구하고 식 (1)과 같이 잘 알려진 연소반응식으로 원하는 탄화수소 화합물의 연소열(Heat of combustion,  $\Delta H_c$ )을 구한다.



구해진 연소열은 Fig. 1의 각 화합물 하단의 수치와 같다. 연소열은 실험적으로 얻을 수 있는 수치인 발열량과 비례관계에 있다고 가정한다.

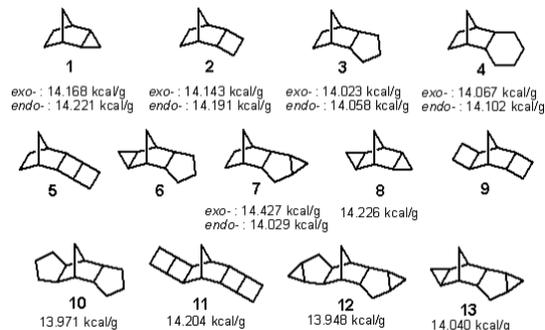


Fig. 1 Theoretical Heat of Combustion

## 3. 물성 분석

합성된 화합물 순도는 HP사의 6890 Gas Chromatography를 이용하여 측정하였다. 비중은 ASTM D 1298 방법을 사용하였으며, 발열량은 Parr사의 1261 Bomb calorimeter를 사용하였다.

Table 1. Properties of Compound

화합물	순도(%)		비중	발열량(kcal/g)	
	major.	minor.		실험치	이론치
exo-1	98.0	2.0	0.94	9.913	14.196
endo-3	99.5	0.5	0.99	10.266	14.058
endo-4	71.7	28.3	0.99	10.073	14.102
exo-6	98.2	1.8	1.00	10.198	-
exo-7	98.9	1.1	0.99	10.313	14.427
exo-8	99.6	0.4	1.00	10.265	14.226
exo-13	99.3	0.7	1.02	10.075	14.040
JP-10	-	-	0.94	10.056	14.023
RJ-4	-	-	0.94	9.986	-
RJ-5	-	-	1.08	9.924	-

현재 합성이 완료된 물질은 Fig 1의 1, 3, 4, 6, 7, 8, 13번의 7종이며 이들 물질의 물성분석 결

과를 Table 1에 나타내었다. 상용화된 액체연료와 비교하기 위하여 JP-10, RJ-4, RJ-5의 물성을 함께 나타내었다.

상용화된 액체연료의 순도는 98.5% 이상<sup>[7]</sup>으로 알려져 있다. endo-4를 제외한 대부분의 화합물에서 98% 이상의 높은 순도를 나타내었으며, endo-4의 minor. 물질 중 대부분은 exo-form인 것으로 판단되며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

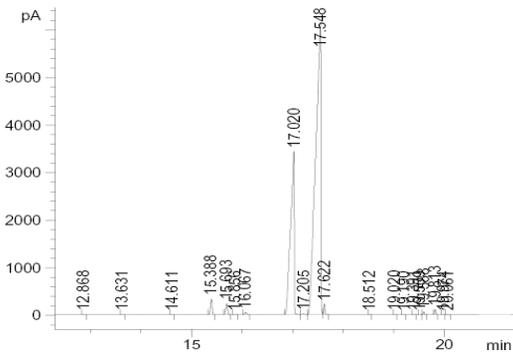


Fig. 2 G/C Graph of Compound-4

일반적인 항공유의 경우 비중이 0.8이하인 것과 비교하여, Fig. 3과 같이 모든 화합물이 0.94이상의 높은 비중을 가지고 있는 것으로 나타났다.

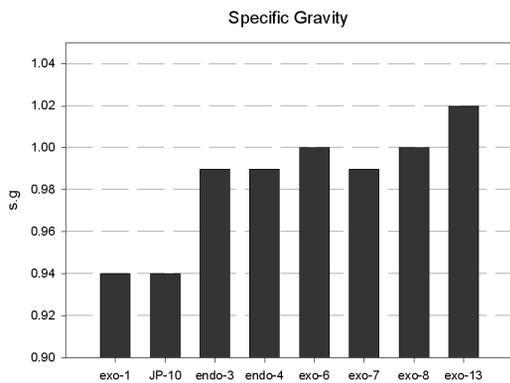


Fig. 3 Specific Gravity

13번 화합물의 경우 높은 비중으로 인하여 RJ-5를 제외하고 가장 높은 단위 부피당 발열량을 가지는 것을 알 수 있었다.

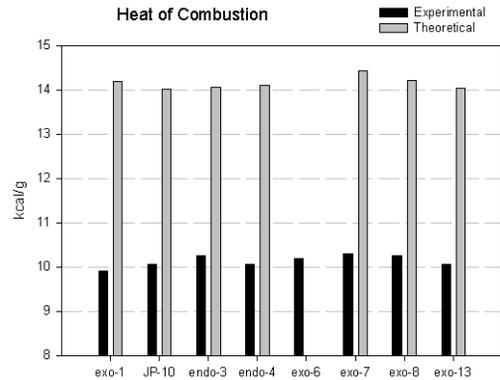


Fig. 4 Heat of Combustion

발열량은 오각형 고리가 결합된 3번 화합물보다 삼각, 사각, 육각 고리가 결합된 화합물들이 더 높을 것으로 예상되었다. Fig. 4의 분석 결과 이론치와 실험치가 비슷한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. JP-10에 삼각 고리가 결합된 exo-7 화합물의 경우 이론치와 실험치가 동일하게 가장 높은 발열량을 가지는 것으로 나타났으며, 비교적 낮은 발열량을 가질 것으로 예상되었던 endo-3은 2번째로 높은 발열량을 가진 것을 알 수 있다. 반면에 에너지가 높을 것으로 예상되었던 1번 화합물은 실험결과 가장 낮은 발열량을 가진 것으로 나타났다. JP-10의 경우 이론치와 실험치에서 모두 낮은 발열량을 나타내었지만  $-79^{\circ}\text{C}$ 이하의 낮은 어는점, 높은 유동성 등 액체연료로 사용하기에 유리한 물성을 지녀 다양한 유도무기 체계에 적용이 가능할 것으로 판단된다.<sup>[8]</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서 분석한 화합물 중 삼각형 고리를 가진 7, 8, 13번 화합물과 기존 액체연료의 물성을 비교한 결과 근접하거나 우수한 수치를 가지는 것을 알 수 있었다. 이는 삼각 고리를 부가시켜 합성한 화합물이 밀도 및 발열량에서 액체연료로 사용하기에 우수한 특성을 가진다는 것을 나타낸다. 이러한 액체연료 후보 물질들에 관해

밀도와 발열량 외에 다양한 물성들을 분석하여 그 용도에 따라 액체연료로 사용하거나 혹은 상용화된 액체연료에 첨가하여 새로운 조성의 액체연료로 혼합하여 사용한다면, 사용 목적에 최적화된 고성능의 액체연료를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

#### Acknowledgement

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원에 의한 연구 결과입니다.

#### 참 고 문 헌

1. Schmidt, Michael W.; Gordon, Mark S.; Boatz, Jerry A., "International Journal of Quantum Chemistry" 2000, pp.434
2. Lander, Herbert R. Jr.; Strouse, Alfred E., "U. S. NTIS, AD Rep." 1976, (AD-A032902), pp.134
3. Spain, J. C.; Somerville, C. C., "Chemosphere" 1985, pp.239
4. Klein, Stephen A.; Jenkins, David; Cooper, Robert C. [Tech. Rep.] AMRL-TR (U. S.), 1975, (AMRL-TR-125), pp.429.
5. Olah, G. A.; Squire, D. R. "Chemistry of Energetic Materials", Academic Press, 1991.
6. 노만균, "고체 추진체", 민음사, 1998.
7. Tim Edwards; "Handbook of Aviation Fuel Properties", 3rd edition, Coordinating Research Council Inc., 2004, pp. 44
8. Thomas J. Bruno; Marcia L. Huber; Arno Laesecke; Eric W. Lemmon; Richard A. Perkins, "Thermochemical and Thermophysical Properties of JP-10", NIST, 2006