

## 추진제 성형에 관한 기초연구 (제 1 보). Curing Agent 의 구조와 반응성에 관한 MO 이론적 고찰

李益春<sup>†</sup> · 車基元 · 全容求 · 金時俊\*

仁荷大學校 理科學 化學科

\*漢陽大學校 理科學 化學科

(1980. 11. 27 接受)

### Basic Studies on Propellant Casting (I). MO Theoretical Investigation of Structure and Reactivity of Curing Agent

Ikchoon Lee<sup>†</sup>, Ki Won Cha, Young Gu Cheun and Shi Choon Kim\*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

\*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received Nov. 27, 1980)

요약. 추진제 성형에 쓰이는 isophorone diisocyanate 의 구조와 반응성을 EHT, CNDO/2 및 STO-3G 방법으로 고찰하였다.

반응성은 -NCO 기의 탄소원자의 양전하로 결정되며, 이 화합물의 구조는 반응성이 느리고 균일한 matrix 성형이 이루어지도록 되어 있는 것을 알았다.

**Abstract.** The structure and reactivity of isophorone diisocyanate, which is used as a curing agent in propellants casting, were investigated using the EHT, CNDO/2 and STO-3G MO methods.

The results showed that the reactivity can be assessed by the positive charge on C atom of -NCO group. The structure of this compound was found to be such that it has slow polymerization rate but provides homogeneous matrix for explosives.

#### 서 론

고성능 폭약인 Hexogen 이나 Octogen 을 TNT base 로 성형하면 균일성이 결여되고, 열이나 기계적인 충격에 의하여 crack 이 일어나기 쉽고 또 내부에 다공성인 상태 등으로 되어 정확한 효과를 얻을 수 없다.

그러므로 binder 와 curing agent 를 써서 polymer 로 성형하여 crack 이나 porosity 가 없는 균일상의 특수 고무 상태로 casting 한다.

이 목적에 흔히 쓰이는 것이 hydroxyl-terminated polybutadiene 과 isophorone diisocyanate 를 사용한 polyurethane 성형방법이다.

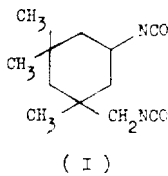
전형적인 추진제의 배합에는 binder, oxidizer, catalyst 등 8~9 종류의 물질이 사용된다.<sup>1,2</sup> 추진제의 특성에 미치는 이들 성분의 효과는 매우 복잡한 것이다.

이들은 binder polymerization 의 속도에 영향을 미칠 수도 있고, 다른 성분의 성질을 변화시킬 수도 있다. 따라서 이들 성분의 기능을 이해하는 것이 중요하다. 그러나 이들 각 성분의 개별적인 영향을 조사 이해하기에 앞서 우선 binder

<sup>†</sup> Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

polymerization 자재에 관한 기초지식이 요구된다.

본 연구에서는 isophorone diisocyanate(3-isocyanate-methyl-3, 5, 5-trimethylcyclohexyl isocyanate) I의 curing agent로서의 특징을



분자궤도론적으로 밝히고 나아가서 urethane 성형조건에 관한 기초적인 지식을 얻고자 하는 것이다.

계 산

$\angle CNC$ 는  $125^\circ$ 로 최적화하였고 기타의 모든 결합각 및 결합길이는 표준값을 사용하였다<sup>3</sup>. 본 연구에서는 EHT 및 CNDO/2 등 semi-empirical method와 *ab initio* 계산법인 STO-3G 방법을 사용하여 계산을 실시하였다.

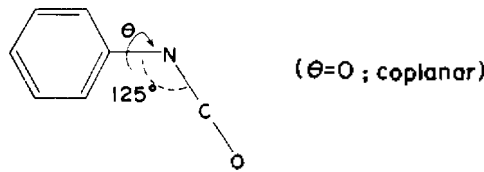
결과 및 고찰

Binder의 OH기와 반응하여 polyurethane을 형성하는 curing agent의 isocyanate기(-NCO)의 역할을 살펴 보기 위하여 우선 *para*-치환된 phenylisocyanate(PI)의 MO 특성을 조사하였다. Table 1을 보면  $\theta=0^\circ$ 일때가 가장 안전함을 알 수 있다.

EHT 계산결과는  $\theta=90^\circ$ 일때가 안정한 것으로 나타나 있으나, 그 에너지 차가 매우 작다. EHT 및 CNDO/2 계산결과로 보아  $\theta=90^\circ$ 일

때가  $\theta=0^\circ$ 일때 다음으로 안정한 구조임을 시사해준다. Table 2를 보면 각 rotamer의 atomic charge와 overlap population이 주어져 있다.

일관성 있는 특징을 찾아보면 안정한 형 ( $\theta=0^\circ$ )은 (1)  $C_7$  원자의 양전하가 가장 크고, (2)  $C_1N$  간의 overlap population도 다른 형에 비하여 가장 크다. 즉, coplanar한 형태에서는 -NCO기와 phenyl ring 간의 conjugation이 가장 크다는 것을 보여 주는 것이며, 이것이 이 형태의 안정성을 주는 주요 요인임을 알 수 있다<sup>4</sup>.



( EHT )

STO-3G 계산결과를 보면 이러한 conjugation 효과를 내포하고 있는 일전자요인인  $2\sum E_i$ 는<sup>5</sup>  $\theta=0^\circ$ 일 때가  $\theta=90^\circ$ 일때 보다도 559.2 kcal만큼 더 안정하였다.

Table 3을 보면 몇가지 *para*-치환체에 대한 CNDO/2 계산 결과가 주어져 있다.

Table 1. Conformation of phenylisocyanate. (Relative energies in kcal/mole)

	EHT	CNDO/2	STO-3G
0	0.0	0.0	0.0
30	-0.3	7.2	-
60	-0.7	5.6	-
90	-0.9	2.3	47.5

Table 2. Atomic charges and overlap populations,  $P_{xy}$ , for phenylisocyanate by CNDO/2 and STO-3G (in parenthesis) methods.

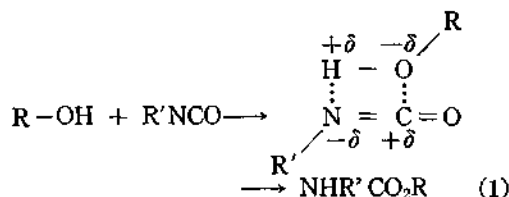
	Atomic charges				Overlap population		
	$C_1$	N	$C_7$	O	$P_{C_1N}$	$P_{NC_7}$	$P_{C_7O}$
0	0.162 (0.119)	-0.263 (-0.344)	0.441 (0.397)	-0.305 (-0.225)	0.6334 (0.3557)	1.1651 (0.5874)	1.0023 (0.5039)
30	0.144	-0.309	0.438	-0.262	0.6314	1.1635	1.0101
60	0.167	-0.254	0.436	-0.313	0.6314	1.1705	1.0005
90	0.169 (0.092)	-0.250 (-0.246)	0.434 (0.357)	-0.316 (-0.146)	0.6308 (0.3138)	1.1732 (0.2289)	0.9996 (0.5059)

Table 3. Atomic charges,  $Z_x$ , overlap population,  $P_{xy}$ , and resonance substituent constant,  $\sigma_R$ , for R'NCO.

R'	CNDO/2						EHT		$\sigma_R$
	$Z_N$	$Z_C$	$Z_O$	$P_{C_1N}$	$P_{NC_7}$	$P_{CO}$	$P_{C_1N}$	$P_{NC_7}$	
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.265	0.452	-0.285	0.6377	1.1604	1.0075	0.2540	0.6004	0.07
<i>p</i> -CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.304	0.446	-0.263	0.6339	1.1588	1.0087	0.2459	0.6101	0.10
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.328	0.442	-0.235	0.6337	1.1549	1.0104	0.2421	0.6153	-0.14
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.301	0.441	-0.270	0.6334	1.1651	1.0023	0.2402	0.6174	0.00
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.258	0.439	-0.319	0.6330	1.1665	1.0024	0.2394	0.6196	-0.10
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.286	0.438	-0.281	0.6323	1.1615	1.0065	0.2376	0.6230	-0.28
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.296	0.438	-0.273	0.6321	1.1614	1.0077	0.2388	0.6215	-0.39
Cyclohexyl	-0.277	0.429	-0.304	0.6179	1.1734	1.0053	0.2322	0.6623	—

이 표에서 보면 conjugation 효과의 척도인 C<sub>1</sub>N 결합의 overlap population이 para 치환제의 resonance substituent constant,  $\sigma_R$ ,<sup>6</sup>와 정성적인 비례관계가 성립함을 알 수 있다.

Binder (R-OH)의 hydroxyl group과 curing agent (R'NCO)의 isocyanate 기는 다음과 같이 반응하여 urethane 을 이루는 것으로 알려져 있다.<sup>7</sup>



이 반응이 일단계로 일어난다면 curing agent의 반응성은 -N=C=O기의 탄소의 양하전이 클수록 또 N의 음하전이 클수록 클 것이 예상되며, N-C 결합의  $\pi$ 결합이 절단되는 반응이므로  $\pi$ -bond order가 작을수록 반응성이 클 것이다. 실험적인 반응성 순위는<sup>8</sup> *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>이며, R'=cyclohexyl 일때 R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>인 경우의 10<sup>-3</sup>배로 떨어진다.

Table 3을 보면 위에서 언급한 예측대로 반응성 순위는 C<sub>7</sub>의 양하전의 순으로 되어있고, 또 NC<sub>7</sub> bond의  $\pi$ -overlap population,  $P_{NC_7}$  순위도 반응성 순위와 잘 부합된다. 그러나 N의 음하전은 반응성 순위와 무관함을 알 수 있다. 따라서, 위의 반응 (1)은 R-OH의 O 원자가 R'NCO의 C 원자를 우선적으로 공격하는 반응일 가능

성이 크다고 할 수 있다.

이것은 카르보닐탄소가 hard acid이고 ROH형의 O가 hard base이므로 hard-hard interaction이 속도결정단계가 됨을 말해주는 것으로서 HSAB 원리로도 타당성있는 메카니즘이라 할 수 있다.<sup>9</sup>

Phenyl isocyanates에 관한 MO론적 고찰에서 얻은 중요한 결론은 R'NCO의 반응성이 -NCO기의 탄소원자 C<sub>7</sub>의 양하전의 크기로 결정된다는 것이다.

반응성이 매우 낮은 cyclohexyl isocyanate의 C<sub>7</sub> 원자의 양하전이 phenyl isocyanate의 것과 비교하여 (Table 3) 매우 작은 것도 이 결론과 일치된다.

다음에 (II)에서 (V)까지 차례로 구조를 변화시켜가면서 안정한 형태를 결정하고, 마지막으로 isophorone diisocyanate (I)의 형태를 EHT 및 CNDO/2 방법으로 결정하였다.

Cyclohexyl isocyanate (II)에 대해서는 우선 cyclohexyl ring이 chair form일 때와 boat form

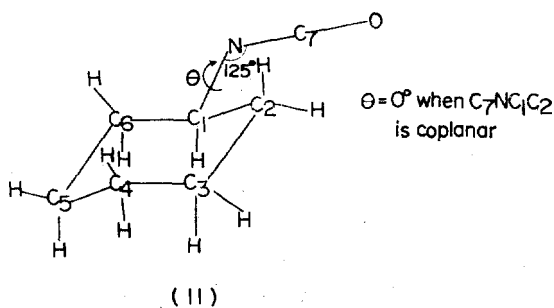


Table 4. Relative (EHT) energies (kcal/mol) of various conformers of cyclohexyl isocyanate. The energy of the most stable form (chair-equatorial- $\theta=60^\circ$ ) was  $-21031.9$  kcal/mol.

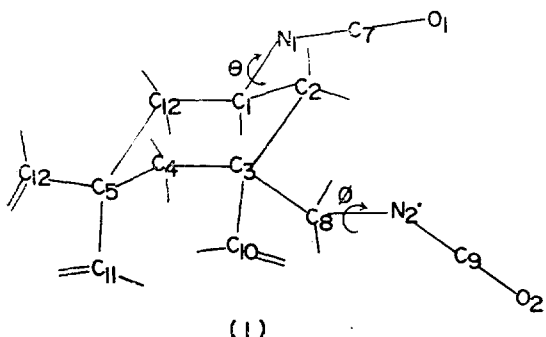
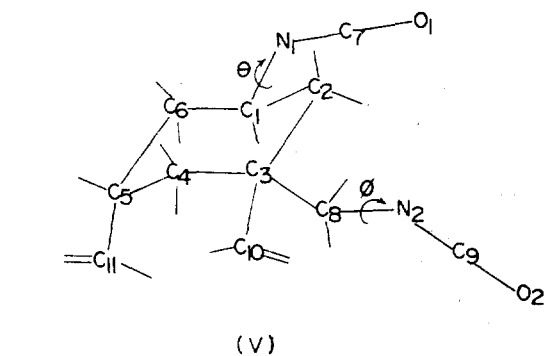
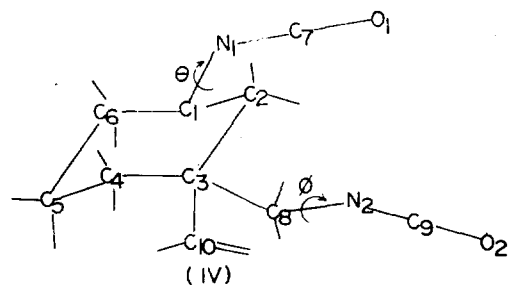
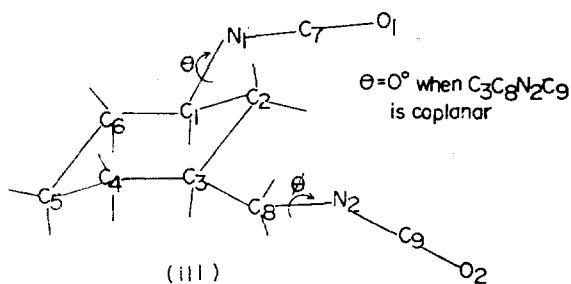
$\theta^\circ$	Chair		Boat
	Equatorial	Axial	
0	1.3	7.5	11.9
30	0.5	3.5	11.2
60	0.0	2.3	10.8
90	0.5	2.0	11.9
120	1.3	2.0	13.4
150	1.4	2.0	12.9
180	1.0	2.3	11.9
210	0.7	3.5	11.5
240	0.7	7.7	11.5
270	0.7	16.0	11.5
300	1.0	10.5	12.9
330	1.4	15.5	12.1

Table 5. Formal charges of carbon atoms in isocyanate groups for substituted cyclohexyl isocyanate.

Compound	EHT		CNDO/2	
	C <sub>7</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>9</sub>
II	1.261	—	0.429	—
III	1.260	1.278	0.429	0.437
IV	1.260	1.277	0.429	0.437
V	1.260	1.277	0.430	0.438
I	1.169	1.170	—	—

이였으며, 기체분자일 경우 거의 free rotation 이 가능한 것을 볼 수 있다. 3-Methylisocyanate-cyclohexylisocyanate(III)의 형태 결정에서는 우선 (II)에서 결정한 대로 chair-equatorial인 C<sub>1</sub>N<sub>1</sub>C<sub>7</sub>O<sub>1</sub>을 고정시키고 equatorial의 methylisocyanate기를 C<sub>3</sub>C<sub>8</sub> 축으로 회전 ( $\phi$ )시켜 안정한 형태를 찾았다. 결과로  $\phi=300^\circ$  ( $\theta=60^\circ$ )일 때가 가장 안정한 형태임을 알았다.

3, 3-Methylisocyanate-cyclohexylisocyanate (IV)에서도 역시 chair-equatorial으로 하고, 3-메틸기를 C<sub>3</sub>C<sub>8</sub> 결합에 staggered로 하여 C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>축 주위로 N<sub>2</sub>C<sub>9</sub>O<sub>2</sub>를 회전시킨 결과  $\phi=300^\circ$ 일 때가 안정함을 알았다.



일때, 또 -C<sub>1</sub>N이 axial 일때와 equatorial 일때를 각각 고려하였으며, C<sub>1</sub>N 축으로 NCO기를 회전 ( $\theta^\circ$ )시킬 때의 안정한 방향을 결정하였다.

Table 4에 나타난 결과를 보면 chair-equatorial form에서  $60^\circ$ 일 때가 가장 안정함을 알 수 있다. 이때의 rotational barrier는 1.4kcal/mol

다음에 (V)의 구조는 5-메틸기의 rotamer 만을 고려하여 결정하였다. 이 methyl기가 C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>에 eclipsed인 경우가 안정함을 알았다.

끝으로 (I)의 구조는 5-5-메틸기들이 서로 staggered-staggered일때 안정함을 알았다.

Table 5를 보면 (II)에서 (III), (IV), (V) 및 (I)로 변화할 때의 isocyanate기 안의 각 원자들의 전하가 주어져 있다. Cyclohexyl isocyanate (II)로부터 치환체가 추가될 수록 EHT 계산 결과는 C<sub>7</sub>의 양전하가 큰 변화는 없으나 약간 감소하는 경향성을 나타내며, C<sub>7</sub>의 양전하 역시 약간 감소하고 있다. 그러나, CNDO/2 계산 결과에서도 역시 커다란 차이는 없으나, 여기서는 오히려 반대로 양전하가 약간 증가하는 경향성을 보였다. 이 경우 화합물 (I)의 계산 결과가 없어 더욱 불확실하다. Overlap population 결과도 역시 뚜렷한 일관성이 없는 것도 나타났다. 이것으로 보아 (II)에서 차례로 추가되는 치환체들은 NCO기의 반응성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 예측되며, 이들의 역할은 polyurethane 형성시에 사방으로 균일하게 진행되도록 입체적인 장애를 제공해주는 것으로 보인다.

중합 반응은 느릴수록 균일성이 좋아질 것이나 너무 느려도 생산시간과 관계되어 pot life가 길어지므로<sup>2</sup> 적절한 속도의 polymerization을 보장하고, 또 균일한 성형이 지속되는 curing agent

로서 isophorone diisocyanate (I)이 선택된 것으로 생각된다.

본 연구는 산학협동 재단의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사합니다.

### 인 용 문 헌

1. R. Meyer, "Explosives", Verlag Chemie, Weinheim New York, 1977.
2. R. Y. Yee and A. Adicoff, *J. Appl. Polym. Science*, **20**, 1117 (1976).
3. "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Ed. L. E. Sutton, The Chem. Soc., London, Special Publications Nos 11 and 18, 1958 and 1965.
4. G. Barbieri, R. Benassi, R. Grandi, U. M. Pagnoni and F. Taddei, *J. C. S. Perkin II*, 330 (1979).
5. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 4 (1980).
6. R. D. Gilliom, "Phys. Org. Chem.", Addison-Wesley, N. Y., 1969.
7. (a) J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **19**, (1949); (b) A. E. Oberth and R. S. Bruenner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 845 (1968).
8. J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 713 (1947).
9. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968).