

# HNS(Hexanitrostilbene)의 결정 전환 연구

## A Crystal Type Conversion Study of HNS(Hexanitrostilbene)

강 정 부\*      구 본 탁\*,      이 경 희\*,      임 영 권\*\*  
Jung-Bu Kang,    Bon-Tak Koo,    Kyung-Hee Lee,    Yeong-Gweon Lim

### ABSTRACT

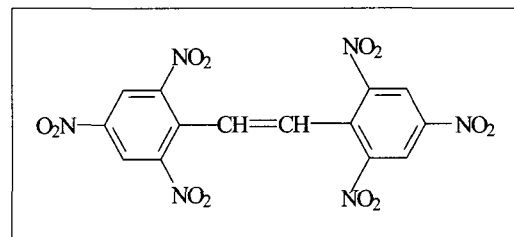
HNS(hexanitrostilbene), one of the most important heat resistant explosive was recrystallized using organic solvent, nitric acid and dual solvent system of acetonitrile-toluene. The purification, analysis, type conversion method and its physical properties are described .

주요기술용어: HNS(hexanitrostilbene), Recrystallization(재결정), Dual solvent(이중용매), Type conversion (형 전이)

### 1. 서 론

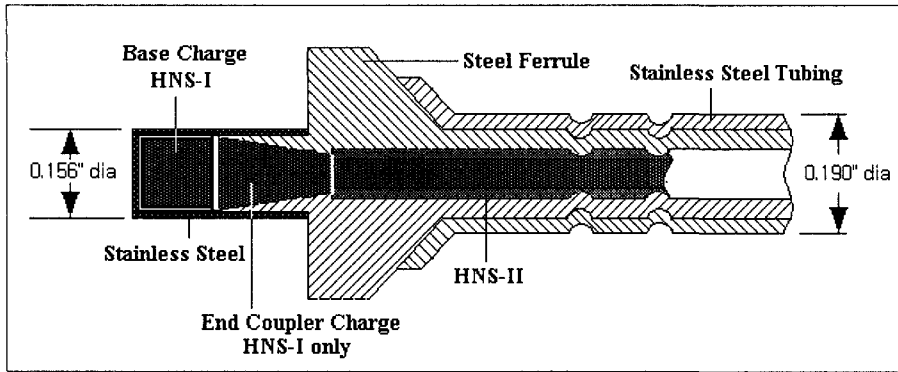
항공우주산업과 우주개발계획(U.S Lunar Apollo Programe)<sup>(1)</sup>에 고온에서 높은 신뢰도를 갖는 내열성이 좋은 둔감 폭약의 필요성이 제기됨에 따라 HNS(hexanitrostilbene)에 많은 관심이 쏠리게 되었다. HNS는 정전기에 대한 높은 둔감성, 우수한 충격감도, 열 복사선에 대한 우수한 저항성 등으로 인하여 MDF(Mild Detonating Fuse), SDT(Shielded Dettonating Train),ALSC (Aluminium Sheathed Linear Shaped Charges)<sup>(2)</sup>, SMDC와 TNT를 캐스팅할 때 첨가제로 사용되어 결정형태 개선제<sup>(3)</sup> 등으로 사용된다. 이와 같이 HNS는 군사적으로 뿐만 아니라, 산업분야에도 유용한 폭약이다.

HNS의 화학적 구조는 그림 1과 같으며, 물성에 따라 type-I, type-II 및 type-IV로 구분된다. Type-I HNS는 결정화하지 않은 HNS를 말하며, type-II HNS는 HNS-I을 유기 용매로 재결정한 것인데 미국 해군은 acetonitrile/toluene(또는xylene) 이중 용매 계에서 재결정한 것을 규격품으로 정하고있다<sup>(4,5)</sup>. HNS-IV는 HNS-II를 유기용매로 재결정하여 매우 작은 입자로 만들고 표면적을 5.0~25.0m<sup>2</sup>/g으로 조절한 것을 말한다<sup>(6)</sup>.



[그림 1] HNS의 구조

\*국방과학연구소 책임연구원  
\*\*국방과학연구소 선임연구원



[그림 2] SMDC END BOOSTER

HNS는 1964년에 Shipp에 의하여 처음으로 합성되었고<sup>(7)</sup> 그 후 Shipp와 Kaplan에 의해 합성 반응기구가 제안되었다.

즉, TNT가 Sodium hypochlorite(NaOCl)하에서 t rinitrobenzyl chloride를 거쳐서 HNS로 합성되는 것이다. 그 후 여러 사람들에 의하여 여러 가지 합성방법이 연구되었으며, 순도와 수율도 많이 개선되었다.

HNS는 현재 미국 등에서 수출제한 품목으로 규정되어있으며, 가격도 엄청나게 비싸므로 국산화가 시급히 요구되는 폭약이다.

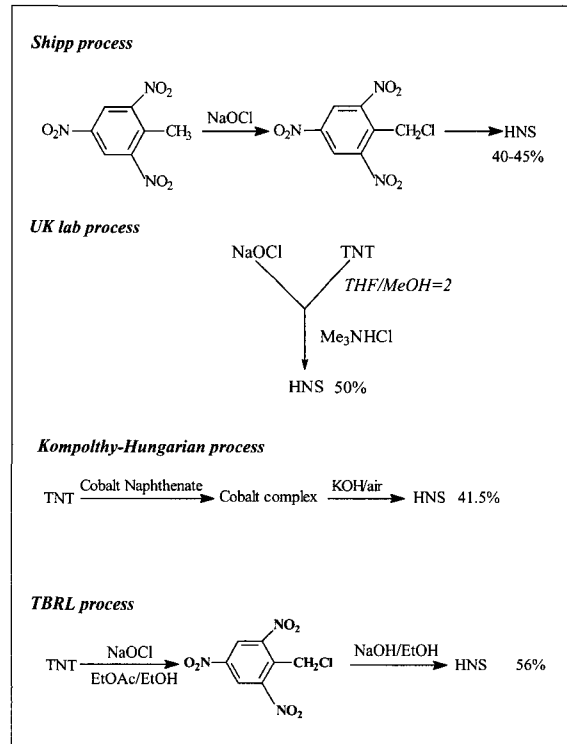
본 연구는 HNS의 정제법과 type-I, II로 전환하는 방법을 실험한 결과를 기술한 것이다.

## 2. HNS의 특성 고찰

### 2.1 HNS의 합성

TNT를 출발물질로 하여 HNS를 합성하는 대표적인 방법은 Shipp process<sup>(7)</sup>, U.K. lab process<sup>(8)</sup>, Kompolthy-Hungarian process<sup>(9)</sup> 및 TBRL process<sup>(10)</sup> 등이 있으며, 이것을 그림 3에 나타내었다.

그 외에 HNS를 2단계로 합성하는 방법<sup>(11)</sup>이 있는데 이 것은 먼저 hexanitrobibenzyl(HNBiB)을 합성하고 이것을 다시 여러 가지 산화제를 사용하여 HN

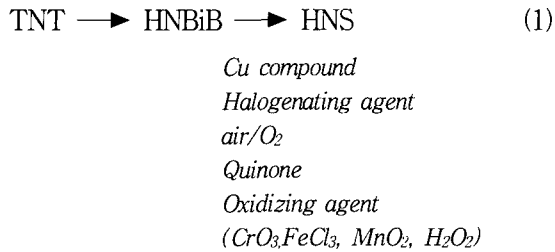


[그림 3] HNS 합성 process

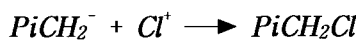
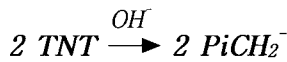
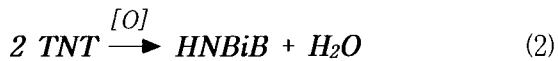
BiB 중앙의 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 결합에서 2개의 수소원자를 제거하여 HNS를 합성하는 것이다. HNBiB를 산화시키는 방법은 여러 가지가 있으며, 방법에 따라 반응 속도와 수율이 다르고 어떤 경우에는 합성된 HNS 중에 미량의 잔류물질이 포함되어 HNS의 물성에 영

향을 끼칠 수 있다.

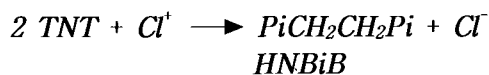
2단계 합성반응 과정을 간단히 나타내면 아래 (1) 식과 같이 쓸 수 있다.



Sodium hypochlorite를 사용하여 HNBiB를 합성할 때의 반응 메카니즘은 아래와 같다.



그러므로 전체 반응은 다음과 같다.



HNBiB를 정제하여 건조시킨 후 산화시키면 (3)식과 같이 HNS를 얻을 수 있다.



본 연구에서는 2단계 방법으로 합성한 HNS를 정제한 후 Type I, II로의 결정화연구에 사용하였다.

## 2.2 HNS의 결정 형태와 물성

표 1은 미국 해군에서 정한 HNS의 물리 화학적 물성 규격표이다.

각 type의 HNS의 결정 모양에 대한 규정은 없으나 전자 현미경으로 관찰한 결정 모양은 HNS-I은 얇은 판상(thin plate)형이며, HNS-II는 사방정계(orthorhombic)를 이룬다고 보고되었다. 또 HNS-IIA와 HNS-IIB형은 결정모양이 서로 다르다. 이것은 후에 논하겠지만 결정화에 사용한 용매와 결정화 방법의 차이에 따른 것이다.

표 1에서 HNS는 형(type)에 따라 결정의 크기와 순도, 표면적 등이 다를 수 있다.

[표 1] Type-I, -II, -IV HNS의 규격표<sup>(4,6)</sup>

Requirements	I	II	IV
	Value		
A. Vacuum stability			
(a) cc/g. for first 20min.	1.1 max	0.6max	0.3 max
(b) cc/g per hr. for additional 2 hrs.	1.1 max	0.6 max	1.1 max
B. Surface moisture, and volatiles, (%) by wt.	0.05 max	0.05 max	1.1 max
C. Conductivity test			<1.0 ppm
D. Insoluble particles (DMF)% by wt.	0.03 max	0.03 max	0.1 max
E. Chemical analysis, %			
HNS	97.95min		98.5 min
HNBiB or DPE	2.0 max	1.2 max	0.65 max
Photolysis Products			
DMF			0.5 max
Wash Solvents			0.1 max
Other impurities	0.05 max	0.05 max	
F. Surface area analysis, m <sup>2</sup> /g	3 min	1 max	10-15
G. Acid Assy	-0.2 max	-0.2 max	
H. Average Particle Size, μ	0.2-2.0 max.	not required	

### 3. 실험

#### 3.1 정제 및 분석

##### 3.1.1 HNS의 정제

HNS 원료물질 TNT를 출발 물질로하여 2단계 합성을 거쳐 제조한 조생성물 HNS를 다음과 같이 정제하였다.

HNS 5g에 대하여 60%의 질산 90ml을 밀둥근 플라스크에 넣고 가열하여 40분간 환류시킨 후 자력 교반기로 저어주면서 용액의 온도를 실온까지 내린 다음 유리여과기로 흡입 여과하였다. 500ml의 물과 250ml의 메탄올로 각각 3회씩 세척하고 여과한 후 140°C의 진공건조기에서 5시간동안 건조시켰다. 그 다음 정제한 HNS 5g에 대하여 DMF 70ml을 넣고 기계적 교반기로 100 rpm으로 저어주면서 110°C가 되게 가열하였다. 여기에 1~4°C로 냉각시킨 증류수 10ml을 적가한 후, 가열을 중지하고 내용물의 온도를 실온까지 내려서 유리여과기로 흡입 여과하였다. 그 다음 200ml의 메탄올로 세척하고 진공 건조기에서 건조하였다.

##### 3.1.2 분석

###### 가) 성분분석

**HPLC(High Performance Liquid Chromatography)**

HPLC기기는 오름 테크사 모델 2000을 사용하였고 분석에 사용한 칼럼은 ODS C-18이다.

용매로는 acetonitrile과 증류수를 부피비 6:4로 혼합하여 사용했고, 유속은 0.5~1.0ml/min이다. 검출기는 UV 254nm, 시료의 용매로는 DMSO를 사용했으며, 각 성분에 대한 감응인자(response factor)를 산정하여 각 성분의 순도를 계산하였다.

**NMR** 용매는 DMSO- $d_6$ 를 사용하였고 TMS를 기준물질로 했으며, 300 MHz NMR에서 측정한 화학적 이동도는 다음과 같다.

HNS ; 9.07(s, 4Ar-H), 7.11(s, CH=CH)

HNBiB ; 9.05(s, 4Ar-H), 3.39(s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

PiCH<sub>2</sub>Cl ; 9.05(s, Ar-H), 4.98(s, CH<sub>2</sub>)

TNT ; 8.98(s, 2Ar-H), 2.53(s, CH<sub>3</sub>)

**Ir(KBr)**

**HNBiB** : 3100, 2890, 1840, 1605, 1540(NO<sub>2</sub>), 1470(CH<sub>2</sub>), 1350(NO<sub>2</sub>), 1230, 1200, 1170, 1090, 945, 920 (CH out-of plane deformation in picryl group), 835, 800, 760, 745, 725, 690, 530, [cm<sup>-1</sup>]

**HNS** : 3100, 2890, 1620(aromatic C=C), 1600, 1540(NO<sub>2</sub>), 1470, 1410, 1350(NO<sub>2</sub>), 1270, 1190, 1090, 965(CH deformation in picryl group), 835, 820, 790, 750, 730, 720, 580, 530 [cm<sup>-1</sup>]

나) 물성분석

**입자크기의 분포** Elzone 280PC model 입자 크기 측정 및 분포 분석기를 사용하여 입자 크기 분포를 분석하였다.

**결정모양** 전자주사 현미경(SEM)을 사용하여 각 type의 HNS 결정형태를 조사하였다.

**기타 물성** 기타 물성은 HNS 물질규격에 명시된 시험규격에 따라 조사하였으며<sup>(4,6)</sup>, 결과를 표 4에 나타내었다.

다) HNS의 결정화

HNS는 대부분의 유기용매에 대한 용해도가 매우

[표 2] HNS의 유기용매에 대한 용해도

용 매	30℃	40℃	60℃
Nitrobenzene	0.059	0.072	0.094
MEK	0.035	0.052	0.061
Acetone	0.064	0.075	0.131
Methanol	0.003	0.006	0.008
DMF	1.312	1.703	2.198
Acetonitrile	0.043	0.064	0.084
Cyclohexanol	0.118	0.156	0.206

낮으므로 일반적인 재결정 방법으로는 정제나 결정 전이를 시킬 수가 없다.

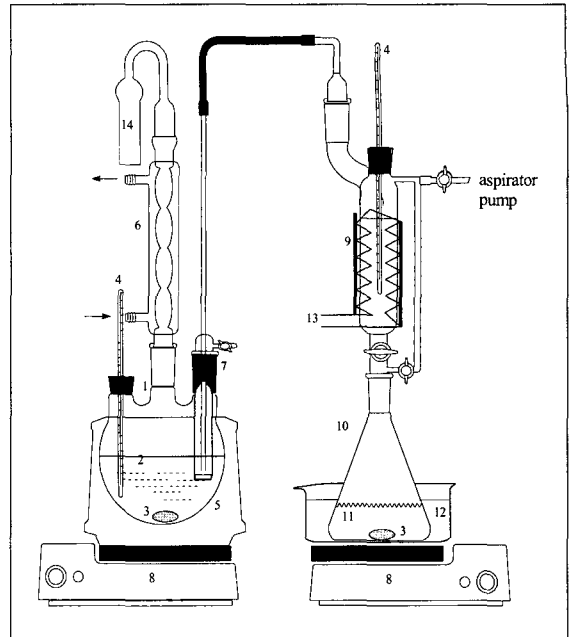
표 2는 HNS의 몇 가지 유기용매에 대한 용해도를 나타낸 것이다.

1) HNS-I의 제조

가) 그림 4처럼 장치하고 500ml 플라스크(1)에 90%의 농질산 400ml와 순도 98%이상으로 정제한 HNS 30g을 넣고 heating mantle로 가열하여 포화용액을 만든다. 그림 4의 (7)은 끝에 유리여과기를 부착한 유리관이다.

수류펌프를 가동하고 진공도를 적절히 조절하면 HNS/질산용액은 적하 깔때기(9)로 옮겨진다. 이곳은 가열테이프를 감아서 용액의 온도를 90℃로 유지 해야하며 이 용액은 분당 5~10ml의 속도로 삼각 플라스크 안의 150rpm으로 교반되고 있는 증류수 안으로 적하시키면 미세한 HNS-I 결정이 석출된다. 이 결정을 원심여과하고 아세톤과 물로 각각 3회 세척하여 여과하고 140℃의 진공건조기에서 16시간 동안 건조한다.

나) 그림 4의 500ml 플라스크에 98%이상의 순도로 정제된 HNS 1g에 대하여 20ml의 시약용 DMF



- 1. Flask, 3-neck, 500ml
- 2. HNS/fuming HNO<sub>3</sub>용액
- 3. Magnetic bar
- 4. Thermometer
- 5. Heating mantle
- 6. Allihn condenser
- 7. Glass tube with fritted disc
- 8. Magnetic stirrer
- 9. Dropping funnel
- 10. Erlenmeyer flask, 500ml
- 11. 증류수
- 12. 수조
- 13. Heating tape
- 14. Drying tube

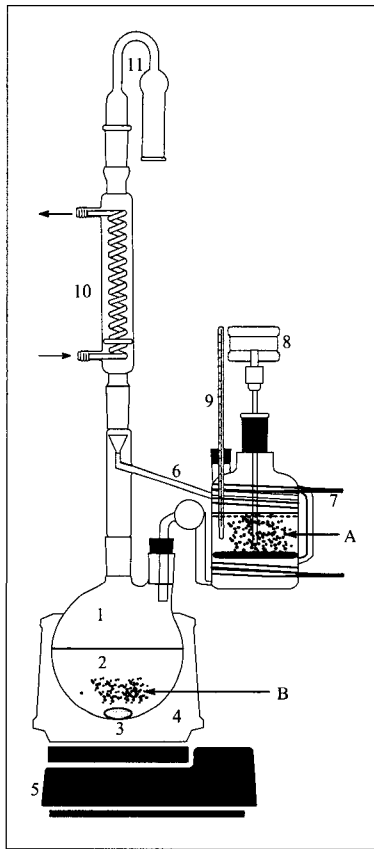
[그림 4] HNS-I의 재결정 장치

를 넣고 heating mantle로 97℃까지 가열하여 포화용액을 만든다. 위 가)와 같은 원리로 수류펌프를 가동하고 HNS/DMF 용액을 빠른 속도로 교반되고 있는 0~5℃의 얼음물 안으로 적하시키면 곧 미세한 HNS-I 결정이 석출된다. 이 용액의 물에 대한 부피 비를 변화시켜 실험하였다. 교반을 중지하고 내용물을 상온까지 냉각한 후 직경이 5μm인 나일론 여과포나 원심여과 등으로 여과하고 아세톤과 물로 각각 3회 세척한 후 냉동 건조한다.

2) HNS II의 제조

이중 용매계를 이용한 재결정법 그림 5처럼 제작한 장치의 추출기(6)에 HNS-I 100g과 acetonitrile 450ml을 슬러리로 하여 넣는다. 플라스크(1)에는 HNS-II seed 11g과 acetonitrile 450ml, toluene 250ml을 넣고 자석막대로 저어준다. Heating band (7)를 추출기에 감아서 슬러리의 온도를 75~78℃로

유지하며 내부 수위가 상승하면 교반기를 작동시켜준다. Heating mantle의 전압을 적절히 조절하여 추출기로 환류되는 용매의 양과 플라스크로 회수되는 용매의 양을 같게 조절해야한다. 약 30시간 정도 작동시킨 후 대부분의 HNS가 플라스크(1)로 회수되면 전원을 끄고 플라스크의 내용물을 실온으로 식힌 후 유리 여과기로 여과하고 200ml 메탄올로 3회 세척한다. 여과한 HNS는 140℃의 건조기에서 16시간 동안 건조한다.



- |                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| A : Acetonitrile/HNS-I   | B : HNS-II seed/결정    |
| 1. Flask, 2-neck, 1000ml | 7. Heating band       |
| 2. Acetonitrile/toluene  | 8. Mechanical stirrer |
| 3. Magnetic bar          | 9. Thermometer        |
| 4. Heating mantle        | 10. Allihn condenser  |
| 5. Magnetic stirrer      | 11. Drying tube       |
| 6. Extractor             |                       |

[그림 5] HNS-II의 재결정 장치

농질산에 의한 재결정법 HNS-II를 얻는 다른 방법으로 농질산에서 재결정하는 방법이다<sup>(13)</sup>.

3-neck 밑둥근 플라스크에 HNS 5g에 대하여 90%의 농질산 110ml을 넣고 heating mantle로 가열하여 완전히 녹인 후, 자석막대로 적절히 저어주면서 실온까지 내리면 결정이 석출되는데 이것을 유리 여과기로 흡입 여과한다. 이 결정을 500ml의 물에 넣어서 실온에서 3시간 동안 교반시킨 후 200ml의 메탄올로 3회 세척하고 여과하여 진공 건조시킨다.

4. 결과 및 고찰

4.1 HNS의 정제

순도 91.0%이던 조생성물 HNS가 정제한 후에는 98.5%이상으로 개선되어 HNS-I의 순도규격에 합격했으며 HNS의 회수율은 95%이었다.

4.2 HNS의 결정화

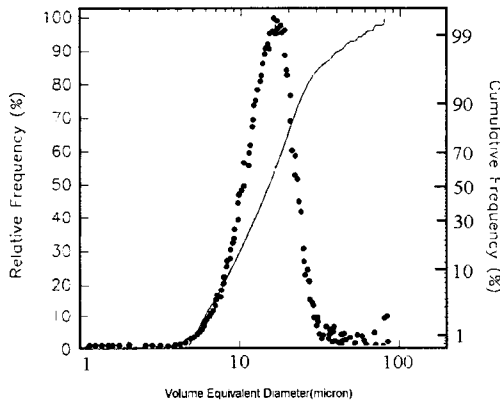
HNS-I

재결정한 HNS-I의 순도는 98%이상으로 규격에 합격하였으며, Elzone 분석기에 의한 입자분포 분석 결과는 표 3과 그림 6에서 처럼 크기조절이 가능하였다. 즉,

[표 3] HNS-I의 입자 분포

HNS-I량 (g)	물량(ml)	방법**	입자분포 $\mu$ (%)
5	80	가)	~20(80)
5	100	가)	~24(80)*
5	70	나)	~22(80)
5	80	나)	~10(80)
5	100	나)	~10(90)
수입품			~27(80)

\*\* 3. 실험 다, 1) HNS-I의 제조방법



[그림 6] HNS-I의 입자분포도 (표 3의 \*표함)

용매인 질산(DMF)의 양에 대한 물의 양을 조절하면 원하는 입자크기의 HNS-I을 얻을 수 있다. 전자 현미경 사진에서도 그림 7-A에 나타낸 바와 같이 HNS-I의 전형적인 모양을 관측할 수 있었다. 다만 입자크기가 매우 미세하므로 양산할 때에는 특별한 여과장치가 필요하다. 질산을 용매로 사용한 경우에는 침상결정을 나타내었다.

### HNS-IIA

제작한 결정화 장치에서 이중 용매를 사용하여 얻은 HNS-II의 순도는 98.5% 이상을 보였고 결정 모양은 그

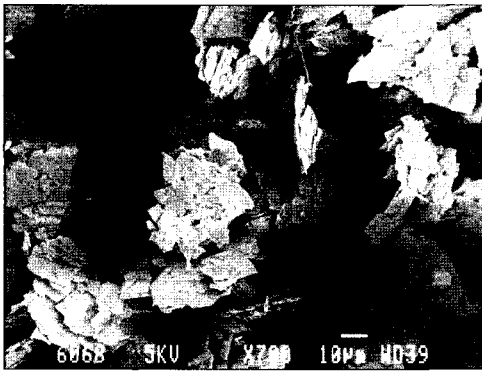
림 6에서처럼 사방정계를 이루었으며, 용점 등의 특성도 기준 값에 만족하였다. Acetonitrile과 toluene의 비와 결정장치의 가동 시간에 따라 생성되는 HNS의 bulk density를 조절할 수 있었다. HNS-II의 결정 모양에 관하여는 미국 군사 규격에는 특별한 규정이 없으나 수입품 HNS-II 시료의 SEM 사진을 관측해 보면 두 가지가 있음을 확인할 수 있다. 즉, HNS-IIA형은 그림 7-C에서 보는 것처럼 사방정계를 이루어 본 연구에서 acetonitrile/xylene 이중 용매 계의 재결정 장치에서 얻은 것과 같으며 또 다른 제품의 HNS-II는 장단축의 비가 1.0에 근접한 결정형을 보이고 있다(그림 7-B). 이것은 이중 용매계에서 재결정 한 것이 아니고 다른 방법으로 얻은 것으로 추정된다.

### HNS-IIB

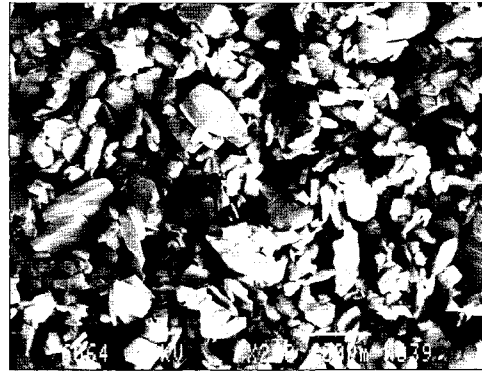
90% 농질산을 사용하여 얻은 HNS-II의 결정형태는 그림 7-E에서처럼 매우 이상적인 형태를 이루고 있으며, bulk density가 매우 개선되지만 이 방법으로 제조한 HNS-II는 특정한 용도로 사용하기에는 물성규격에 합격하지 못한다. 이 방법으로 이상적인 결정 모양을 가진 HNS-II를 단시간에 얻을 수 있는 경제성이 있으나 장시간 저장시 안정성에 문제가 있는 것으로 보고되어 제한적인 용도로만 사용이 가능하다<sup>(13)</sup>. 이 방법으로 얻은 HNS-II는 수입품(그림7-B)과 매우 유사한 결정모양을 가진 것을 알 수 있다. Chemtronics사와 Teledyne McCormick Selph사등은 이런 종류의 HNS II를 시판하고 있는 것으로 보인다.

### 물성시험

제조한 HNS-I과 HNS-II의 주요 물성분석 결과를 표 4에 나타내었다. 몇 가지 기기 등의 미비로 시험하



A



B



C



D



E

- A : HNS-I  
B : HNS-IIB 수입품  
C : HNS-IIA 수입품  
D : HNS-IIA 제조품  
E : HNS-IIB 질산으로 재결정한 것

[그림 7] HNS의 전자현미경 사진



[표 4] 물성 분석표

물 성	HNS I	HNS II
	측정값	측정값
표면 수분 및 증발물질, wt. %	0.05	0.045
수용성 물질, wt. %	0.005	0.008
DMF 불용물질, wt. %	0.050	0.004
성분 분석, %		
HNS	98.0	99.0이상
HNBB	2.0이하	1.0이하
Other impurities	0.05이하	0.05이하
Acid assy	-0.83	-0.65
평균 입자크기, $\mu$	5~10	-
녹는점, $^{\circ}\text{C}$	316~318	320~322
마찰감도, kg/f	32.28	-
충격감도, J	4.83	-

지 못한 항목을 제외하고 대부분의 물성을 규격대로 맞출 수 있었다.

### 5. 결 론

HNS의 입자크기를 조절하거나 결정형태를 전이시키기 위하여 HNS는 순도가 98% 이상이 되게 정제되어야 하는데, 실험을 통하여 조생성물 HNS를 규격품으로 정제할 수 있었다. 또, 설계 제작한 장치를 사용하여 실험실 규모로 HNS-I과 HNS-II의 상호 전이를 시킬 수 있었고, HNS-I의 입자크기를 조절하여 그 분포를 분석하였다. 여기서 얻은 type-I 및 type-II HNS는 물성 분석결과 군사규격에 합격하였다.

### 참 고 문 헌

1. E. E. Kilmer, *J. Spacecraft*, 1968, 5, 10
2. E. E. Kilmer, "Overviews of HNS production /properties/applications" NSWC TR 79~181, 6, July, 1979.
3. C. P. Achuthan, et al., *J. Sci. Ind. Research*, 1984. 43. 197
4. Naval Surface Warfare Center, "Material Specification for HNS Explosive" WS-5003J, 1989.
5. Francis Taylor, Jr., et al., "Heat resistant explosives, XX. Production of Grade II HNS". NOLTR 65~142, 26 Aug 1965.
6. Naval Surface Warfare Center, "Material Specification for HNS-IV Explosive". WS-3297 2A, 1989.
7. Shipp. K. G., *J. Org. Chem.*, 1964. 29. 2620
8. E. E. Kilmer, *Proc., Symp. Explos. Pyrotech* 1979.
9. Kmpolthy. T. et al., *Chem. Abstr.*, 1976, 84, 58886.
10. Balwant. S., *Def. Sci. J.*, 1981, 31. 305.
11. a) Gilbert. E. E., *Propellant & Explosives*, 1980, 5, 15.  
b) Gilbert. E. E., *Propellant & Explosives*, 1980, 5, 168.
12. Balwant. S., & R. K. Malhotra, *Def. Sci. J.*, 1983, 33. 165.
13. E. Kilmer, "Hexanitrostilbene recrystallized from nitric acid" NSWC/WOL TR 78~209, 1979.