

에너지를 함유한 선 폴리머인 Prepolymer(GDNPF) 제조 공정 연구

A study on the polymerization of energetic prepolymer(GDNPF)

전용구* 김진석*
Cheun, Young-Gu Kim, Jin-Seuk

ABSTRACT

We synthesized an energetic prepolymer(glycidyl dinitro propyl formal, GDNPF) for plastic-bonded explosive and measured its thermodynamic parameters. Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) as an energetic monomer was epoxidized from allyl-2,2-dinitro propyl formal which is reacted with dinitro propyl alcohol and excess allyl alcohol, and then energetic polymer of GDNPF was polymerized by cationic ring opening polymerization. Thermodynamic parameters were obtained from the ceiling temperature(T_c) values of 1 mole monomer at reaction temperature. We varied feed rate of monomer, concentration of initiator and monomer to control molecular weight and polydispersity of prepolymer (GDNPF). The activated monomer polymerization has been executed with precisely controlled feed of GDNPF monomer to reactor in the complex state catalyst generated by $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and 1,4-butanediol in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Number average molecular weight(M_n), polydispersity(Pd), hydroxy number and glass transition temperature(T_g) of prepolymer(GDNPF) were 2,500~3,500, 1.2~1.3, 0.6~0.8eq/kg and $-20 \sim -25^\circ\text{C}$ respectively.

주요기술용어(주제어) : High energy material(고 에너지 물질), Energetic binder(에너지 함유 결합제), Prepolymer(GDNPF)(선 폴리머 Poly(GDNPF), Reaction calorimeter(반응열 측정 반응기), Epoxidation reaction(에폭시 화 반응), Ring opening polymerization(환 개환 폴리머 반응)

1. 서론

HTPB(Hydroxyl Terminated Poly(butadiene)는 복합화약(Plastic-Bonded Explosives, PBX's)용 결합체에 사용되는 대표적인 선폴리머(prepolymer)이

며, 폴리우레탄 탄성체로 널리 사용되고 있다. 이 폴리우레탄 탄성체는 복합화약 조성의 약 14~15% 정도 사용되어 복합화약의 기계적 성질은 향상 시키나, 비활성물질이기 때문에 복합화약의 에너지는 감소하게 된다. 따라서 많은 과학자들은 복합화약의 성능을 증대시키기 위하여 에너지를 함유한 결합제 개발에 많은 노력하고 있다. 최근에 개발된 에너지 함유한 선 폴리머로는 대표적으로 PGN(Polymer glycidyl nitrate), Polymer(NMMO) : Poly(3-nitrato methyl-

† 2005년 3월 15일 접수~2005년 6월 7일 게재승인

* 국방과학연구소(ADD)

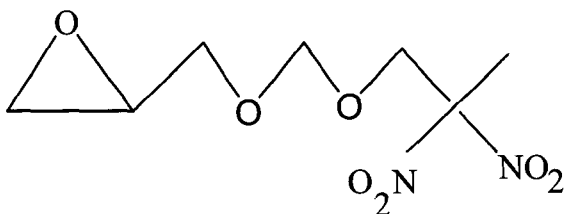
주저자 이메일 : ygcheun@add.re.kr

3-methyloxetane)^[1] 있으며 우레탄 반응을 통하여 결합제인 폴리우레탄 탄성체로 성형된다.

일반적인 폴리우레탄에 사용되는 polypropylene glycol(PPG)와는 달리 PGN을 이용하여 폴리우레탄을 합성하면 isocyanate의 질소원자가 β탄소의 수소를 transfer하기 때문에 분해반응이 발생하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 분해반응을 방지하기 위하여 PGN의 말단기를 변형하는 방법도 많이 시도되었지만 좋은 효과를 보지 못하였다.

따라서 연구에 앞서 먼저 기존의 PGN계 폴리우레탄 탄성체의 장기 저장 안정성을 개선하기 위하여 PGN의 말단기를 에틸렌옥사이드로 end-capping하는 실험을 실시하고 이를 이용하여 PGN계 폴리우레탄을 중합하여 안정성을 시험하여, 일부 개선 효과도 있었으나 근본적인 개선은 얻지 못하였다^[2]. 본 연구에서는 기존의 PGN의 구조의 개선을 위하여 monomer의 구조에 methylene기를 삽입한 새로운 개념의 monomer를 설계하였고, 그 결과 Scheme1의 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) monomer를 설계하고, 합성하는 방법을 연구하고자 한다.

또한 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)의 합성 방법과 이의 GDNPF monomer를 사용한 선 폴리머인 prepolymer(GDNPF)의 중합반응 방법과 특성분석에 의한 선 폴리머인 prepolymer(GDNPF)의 분자량 조절 및 선 폴리머인 조건 연구를 수행하고자한다.



[Scheme 1] Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) monomer

2. 실험

가. 기기 및 시약

모든 초자기구는 건조 오븐(약 100℃)에서 충분히 건조한 후 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.

GC(Gas Chromatography)는 Hewlett Packard 5880A에서 100% methylene silicone이 충전된 OV-101을 사용하고, FID detector를 사용하였다. 이때 용매는 CH₂Cl₂를, 오븐온도는 130℃, 주입온도는 180℃, 검출온도는 220℃이었다.

수소 핵자기 공명(Proton Nuclear Magnetic Resonance; ¹H-NMR)은 Bruker AC 300 spectrometer에서 CDCl₃ 용액 상으로 측정하였다. 화학적 이동(Chemical shift)은 δ(ppm) 단위로 표시하였고, 중복도(Multiplicity)는 s(singlet), d(doublet), t(triplet), q(quadruplet), m(multiplet)과 br(broadened)로 표시하였으며, CDCl₃ 속의 CHCl₃(δ 7.24)를 internal standard로 이용하였다. 적외선 분석(IR)은 Bio-Rad Excalibur series FT-IR에서 측정하였으며, 진동수(Frequency)는 cm⁻¹로 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)을 사용하여 유리전이 온도, 용융점 및 분해온도를 관찰하였다. 일반적으로 승온속도(heating rate)는 10℃/min으로 공기분위기 하에서 실험하였으며, 약 3mg 정도의 시료를 사용하였다.

TGA(Thermogravimetric Analysis)는 Mettler사의 TG 50에서 온도상승에 따른 시료의 중량감소를 측정하였다. 이때 승온 속도는 10℃/min로 하였다. 시료는 약 5mg을 사용하였고, 시험 전에 실리카 도가니를 200℃로 올려서 질소 분위기 하에서 냉각한 다음 사용하였다.

나. ADNPF monomer 합성

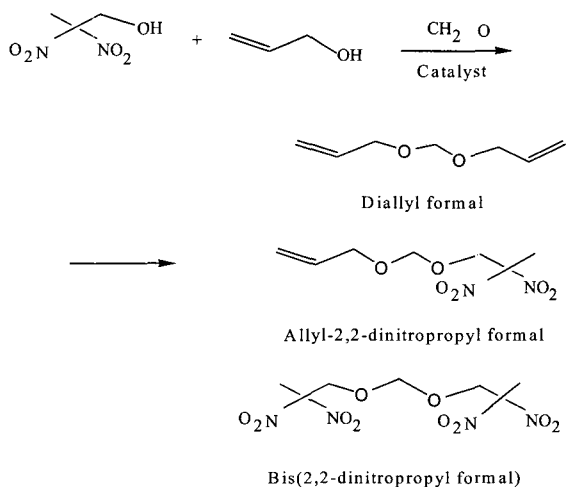
Scheme 2와 같이 GDNPF의 첫 번째 중간물질인 allyl dinitropropyl formal(ADNPF)의 반응과 유사한 반응인 서로 다른 알코올끼리의 반응 시에는 약 3가지의 생성물이 생길 수 있다

현재 사용 중인 DNP-OH와 DNB-OH를 이용한 서로 다른 알코올을 이용하여 포르말을 합성하였을 때 생성되는 포르말의 종류와 조성비를 나타내었다. 1:1로 반응시켰을 때는 이론치와 실험치가 거의 일치하였으며, 한 쪽 알코올을 과량 사용하였을 경우, 즉 DNP-OH를 많이 사용하였을 경우 BDNPF의 생성량은 이론치보다 적게 나왔고, DNB-OH를 많이 사용하였을 경우 BDNBF는 이론치보다 많은 양이 생성되었다.

이로부터 생성되는 formal의 농도는 사용하는 알코올의 반응성에 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 위의 경우 DNB-OH의 반응성이 DNP-OH보다 좋음을 알 수 있다.

본 실험에서는 DNP-OH를 반응시켜서 allyl dinitropropyl alcohol이 가장 많이 생성되는 반응조건을 찾기 위한 실험을 하였다. 먼저 이들의 반응식은 아래와 같다.

Formal화 반응의 촉매로서 황산을 사용한 경우 반응 생성물을 전혀 얻지 못하였고, 따라서 황산 대신



[Scheme 2] Synthesis of allyl-2,2-dinitropropyl formal(ADNPF)

BF₃ etherate를 사용하여 포르말 반응을 실시하였다.

Allyl alcohol의 반응성이 높고, 또 과량의 allyl alcohol을 사용하여 생성되는 diallyl formal은 쉽게 제거할 수 있을 것으로 예측되므로 allyl alcohol을 과량 사용하는 조건으로 실험을 실시하였다.

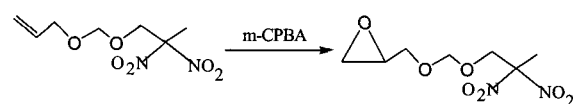
Allyl alcohol을 많이 사용하면 crude product의 수율이 향상되는 것을 볼 수 있고, 원하는 생성물인 ADNPF의 함량도 증가하는 것을 볼 수 있다. 동 물수를 사용하였을 때보다 2배 혹은 3배를 사용하였을 경우 ADNPF의 농도가 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. Allyl alcohol은 DNP-OH에 비하여 상대적으로 원료비가 매우 저렴하므로 allyl alcohol을 과량 사용하여 ADNPF의 생성량을 높이는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

합성한 ADNPF를 GC를 이용하여 분석한 결과로서 약 6~7분에서 product인 ADNPF 피크가 크게 나옴을 볼 수 있다. crude ADNPF에는 diallyl formal의 ¹H-NMR의 특성 피크가 4.0과 5.2ppm 근처에서 ADNPF와 함께 섞여 있음을 볼 수 있다. 이를 제거하기 위하여 Thin Film Evaporator(TFE)를 이용하여 정제하였다.

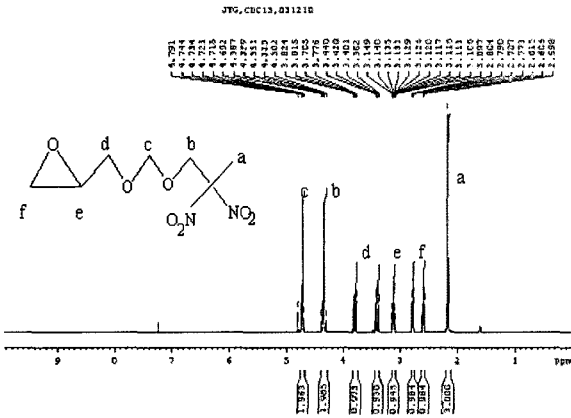
다. GDNPF monomer 합성

합성한 ADNPF를 이용하여 GDNPF를 합성하였다. Allyl 부분을 epoxidation하여 epoxide 기를 도입하였으며, 실험에서는 epoxidation 방법에 대한 최적화 실험은 실시하지 않았으며, 실험실에서 가장 많이 사용하는 m-chloro perbenzoic acid(m-CPBA)를 이용하여 합성하였다.

GDNPF 합성 후 생성되는 m-CPBA는 sodium bicarbonate로 제거되지 않으며 반드시 가성소다용액(5%)으로 제거하여야 한다. Sodium bicarbonate로 제거하였을 경우 많은 양의 m-CPBA가 남아 있었다.



[Scheme 3] Synthesis of glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)



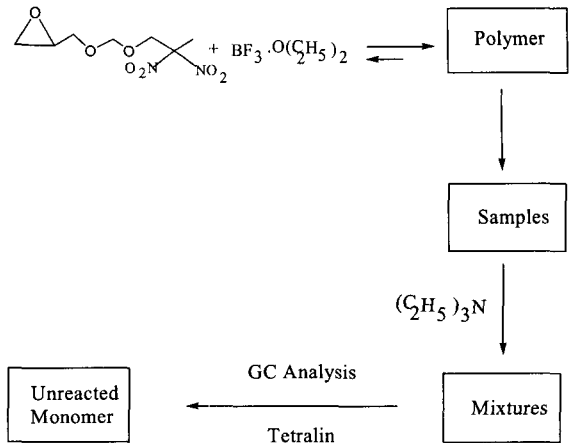
[그림 1] ¹H-NMR of Glycidyl dinitro propyl formal (GDNPF) monomer

본 실험에서는 ADNPF와 마찬가지로 TFE를 이용하여 GDNPF내에 있는 불순물을 제거하였다. 첫 번째 TFE에서 보면 불순물이 많이 포함되어 있으나 두 번째 receiver에서 얻은 시료는 매우 깨끗하게 얻을 수 있었으며, 그림 1의 ¹H-NMR, 및 GC 분석에서 약 96% 이상 순도를 얻었다.

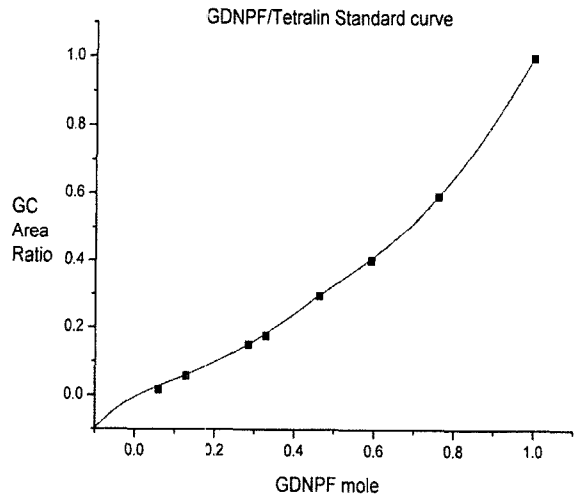
라. Polymer(GDNPF)의 중합 반응

산 촉매 하에 GDNPF 모노머의 환 개환 반응에 의한 Polymer(GDNPF)의 중합반응은 Schlenk tube 반응기에 건조된 질소 가스를 주입한 후 magnetic stir bar를 넣고 고무 septum으로 밀봉하여 항온조 내에서 실험하였다.

산 촉매 하에 GDNPF의 환 개환 반응조건은 1,2-dichloroethane 용매 하에서 GDNPF의 모노머 농도는 약 3.5mole로 제조하였으며, 촉매 농도는 약 2.5mmole 이었다. 특히 촉매는 boron trifluoride etherate(BF₃·O(C₂H₅)₂)를 실험 전에 증류 또는 점검하여 사용하였다. 환 화합물의 개환 반응은 먼저 반응 온도에 따른 열역학적 파라메타를 규명하여 반응 온도에 따른 평형 상수를 점검하는 것이 최우선이다. 실험 공정은 그림 2와 같이 수행하였으며, 각 반응 온도는 20, 10, 0, -10℃에서 중합 반응 중에 일정한 간격으로 주사기로 일정한 반응 용액을 취하여 평량한 후 과량의 triethylamine으로 반응을 중지시키고, 표준 시료인 tetraline을 첨가한 다음 GC를



[그림 2] Process of polymerization of glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)



[그림 3] GC analysis of GDNPF/Tetraline standard curve

이용 하여 그림 2의 공정에서 미 반응한 GDNPF monomer를 그림 3의 standard curve로부터 분석하였다.

각 반응 온도에 따른 미 반응한 GDNPF monomer를 분석으로 환 개환반응 속도를 구하였으며, 분석한 한 “예”를 표 1에 요약하였다. 표 1에서 0℃ 반응온도에서 시간에 따라 평형에 도달하는 과정을 보여 주고 있으며, GC 분석과 monomer가 polymer로 전환 되는 %에 따라 평형에 도달하는 현상을 관찰하였다.

[표 1] Typical Data of GDNPF Polymerization
Temperature: 0°C, Mo = 4.0mole, Cat = 1.25mmole

Reaction Time (hrs)	GDNPF Wt(g)	Tetralin Wt(g)	GDNPF mol	GC area (GDNPF) %	conversion %
0	0.447	0.332	4.00	60.0	0.0
1	0.446	0.331	1.64	12.3	59.0
2	0.455	0.330	1.40	10.4	65.1
4	0.453	0.333	1.23	9.2	69.2
6	0.455	0.336	1.20	8.4	70.2
8	0.454	0.329	1.08	8.2	73.0
11	0.447	0.336	1.10	8.2	72.6
15	0.449	0.337	1.14	8.0	71.5
20	0.447	0.335	1.04	7.5	74.0
24	0.440	0.321	0.96	6.8	76.0
28	0.447	0.325	0.96	7.2	76.1
30	0.463	0.340	0.89	6.6	78.0

또한 평형에 도달한 후 반응물을 충분히 반응 시킨 다음 중화제인 triethylamine를 첨가하여 차가운 메탄올 수용액 내에서 생성물을 분리하여 Polymer (GDNPF)의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

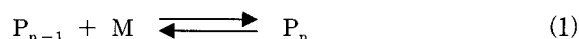
가. 중합반응 속도 및 고찰

산 촉매 하에 glycidyl dinitro propyl formal (GDNPF)의 개환 반응은 GDNPF의 monomer 농도는 용매 1,2-dichloroethane로 약 4mole로 하였으며, 촉매 농도는 약 1.25mmole하여. 실험 공정은 그림 2과 같이 수행하였으며, 각 반응 온도는 20, 10, 0, -10 °C에서 중합 반응 중에 일정한 간격으로 주사기로 일정한 반응 용액을 취하여 평량한 후 과량의 triethylamine으로 반응을 중지 시키고, 표준 시료인

tetraline을 첨가한 다음 GC를 이용 하여 미 반응한 GDNPF monomer를 분석하여 시간에 따른 반응도 (conversion)를 그림 3의 표준 곡선으로부터 반응 온도 0°C에 대한 반응 결과를 “예” 표 1에 요약 산출하였으며, 각 반응 온도에서 시간에 따른 monomer에서 polymer로 전환 측정된 결과를 그림 4에 종합하였다. 표 1은 0°C 온도에서 평형상태의 GC spectrum의 근거로부터 monomer가 polymer로 전환되는 대표적인 분석내용이다.

산 촉매 하에 glycidyl dinitro propyl formal (GDNPF)의 개환 반응의 각 반응 온도와 시간에 따른 결과를 요약한 그림 4에서 반응 온도가 상승하면 평형에 도달하는 시간이 빠르나 평형상태에서 중합하는 중합도는 낮아짐을 알 수 있다. 각각의 중합반응 온도 의한 평형상태에 시간 따른 중합도를 요약하면 표 2와 같다. GDNPF의 환 개환 반응에서 낮은 반응 온도 일수록 점진적으로 중합 속도는 느려졌지만 평형 상태에서 반응도는 증가됨을 나타낸다.

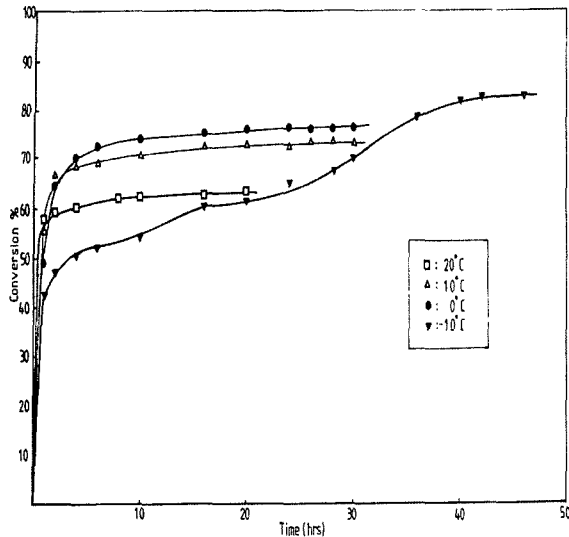
환 개환 반응에서 단량체가 반응하여 중합되는 반응은 식 (1)과 같이 간단히 표시할 수 있으며 중합속도 식은 (2)과 같다.



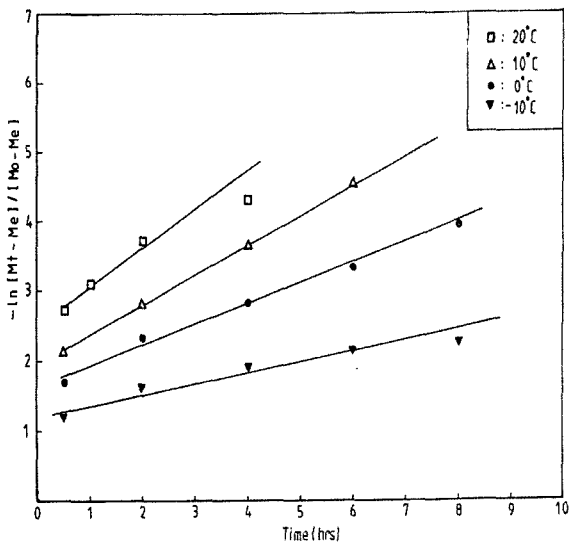
$$\ln \frac{[(M)_t - (M)_e]}{[(M)_0 - (M)_e]} = -K_p (C)t \quad (2)$$

여기서 (M)₀는 최초의 단량체 농도이고, (M)_t는 반응시간 t에서 단량체의 농도, (M)_e는 평형 상태에서 단량체 농도이며 K_p는 촉매의 농도(oxonium ion의 농도) (C)를 사용하여 중합할 때의 속도 상수이다.

그림 4에서 그림 5의 결과를 식 (2)을 이용하여 중합 초기의 낮은 반응도에서 반응 속도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 이 때 반응 초기에서는 직선성을 잘 나타내지만, 반응이 진행됨에 따라 직선성이 벗어남을 알 수 있다. 이는 반응 액의 점도 및 반응도에 따른 반응성 감소로 나타나는 현상이다. 또한 이는 반응이 평형상태에 도달하기 때문이다. GDNPF 환 개환 반응 초기에서는 1차 반응식에 잘 따르며, 그림 5의 기울기로부터 구한 각 반응 온도에 대한 속도

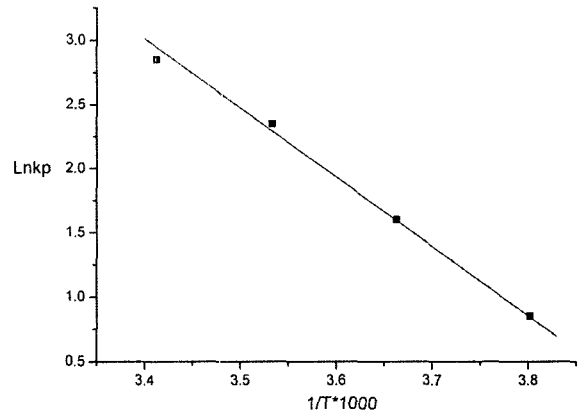


[그림 4] Time-conversion curves for polymerization of GDNPF; [Mo]=4.0mole [Cat]=1.25mmole : solvent is dichloroethane



[그림 5] First-order kinetic plots for polymerization of GDNPF

상수는 표 2에 요약하였다. 이 반응속도 상수는 동일한 에너지 함유 결합제인 oxirane 류 PGN, NEO monomer의 양 이온 개환 반응과 유사한 값을 나타냈으며, 활성화 에너지 값은 조금 높게 나타났다.^[1]



[그림 6] Arrhenius plots of LnKp VS T⁻¹ for polymerization of GDNPF

이는 GDNPF 개환반응이 PGN 개환반응 보다 유리하게 반응함을 알 수 있다.

표 4의 속도 상수 K_p를 각 반응 온도에 대해서 Arrhenius plot하면 그림 6과 같으며 이 직선의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지(E_a) 값은 표 2에 나타냈으며, 약 18.03Kcal/mol 이었으며, 정상적인 환개환 반응 속도임을 확인하였다.

각 반응온도의 중합반응 중에서 평형상태의 GDNPF monomer에 대한 평형상태의 농도(M)_e, 수평균 중합도(P_n)과 평형상수(K_e)와의 관계식은 (3)과 같다.

$$K_e = \frac{1}{(M)_e} \frac{P_{n-1}}{P_n} \quad (3)$$

중합도가 클 경우 P_{n-1}과 P_n이 거의 유사한 값이므로 K_e는 반응하지 않은 단량체의 평형상수 농도 1/(M)_e와 같으며 열역학적 변수들은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_e = RT \ln (M)_e \\ &= \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (\text{at ceiling temperature}) \end{aligned} \quad (4)$$

식 (4)로부터 ΔG가 0 일 때 중합반응과 해리반응은 평형상태이며, 이 때를 천정 온도(ceiling temperature)를 T_c라고 하며, 이 반응 단량체의 농도

[표 2] Equilibrium Polymerization of Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)

Reaction Temp. °C	Conversion %	[M] _e mole	K _e M ⁻¹	ΔG _{ss} Kcal/mol	K _p *10 ³ Msec ⁻¹	E _a Kcal/mol
20°C	62.5	1.50	0.67	0.98	11.96	18.03
10°C	71.1	1.17	0.85	0.85	9.40	
0°C	77.1	0.92	1.09	-0.19	5.55	
-10°C	81.2	0.76	1.32	-0.61	2.78	

[표 3] Thermodynamic Parameters of Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)

Monomer	-ΔH _{ss} Kcal/mol	-ΔS _{ss} J/mole K	T _c K
GDNPF	14.00	51.03	272.0
NEO	13.38	53.6	249.7
GN	10.21	52.2	196.4

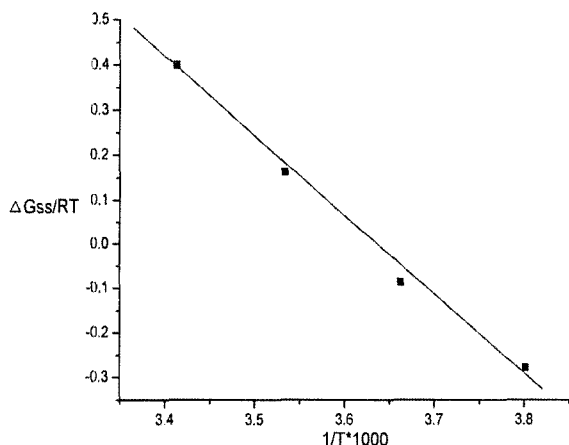
를 표 3에 요약하였다. 표 3에서 GDNPF 미 반응 1mol이 남아있는 천정 온도는 약 0~-5°C 근처임을 확인하였다.

이는 GDNPF의 천정 온도는 GN, NEO 1mol이 남아 있을 천정온도 각각 -70°C, -35°C보다 높은 약 0°C 근처로 높은 온도임을 확인하였으며, 이는 모노머 활성 중합반응(AM)에서 반응 온도 0°C 근처에서 가 능함을 예측하며 환 개환 반응에서 생성되는 올리고 머(cyclic oligomer) 현상이 아주 적을 것으로 예상된다.^[1,14]

나. Prepolymer(GDNPF) 제조 공정

일반적으로 양 이온 개환 중합반응에서 cyclic oligomer의 생성이 문제점으로 나타난다. 본 실험 에서도 Polymer(GDNPF)의 GPC 분석 결과 분자량 이 약 2,500~3,500 정도에서 주생성물이 나타났으 며, 동일계의 Polymer(NEO)의 GPC 분석에서 4~5 개 정도의 cyclic oligomer로 판단되는 pentamer와 hexamer가 부반응에 의하여 나타남을 알 수 있었 으며^[1], 선 폴리머 Prepolymer(GDNPF)의 GPC 분 석에서는 올리고머(cyclic oligomer)현상이 거의 없 음을 알 수 있었다. 이는 선 폴리머 제조 공정에서 반응 온도와 모노머 주입 속도 등 아주 적절하였음 을 확인하였다. 따라서 본 실험에는 열역학적 분석 에서 부생성물을 억제하고 분자량을 조절하고, 분자 량 분포가 좁은 분산도(polydispersity)의 선 폴리머 인 prepolymer(GDNPF)를 합성 공정이 지금까지 경 우 보다 우수한 조건임을 알 수 있다.

선 폴리머인 prepolymer(GDNPF)를 합성은 분자 량 조절을 위하여 BF₃·O(C₂H₅)₂와 1,4-butanediol를



[그림 7] Variation of ΔG_{ss}/RT VS T⁻¹ for polymerization of GDNPF

가 1mol일 때를 나타낸다. 표 2에서 ΔG_{ss}는 10~20°C 실험 온도 구간에서 양의 값을 나타내었다. 이는 평형상태의 monomer 농도가 1mol보다 크다는 것은 반응온도는 T_c보다 높은 온도이며, 평형상태의 monomer 농도가 1mol보다 낮은 값은 반응온도가 T_c보다 낮은 온도임을 알 수 있다. 표 2의 결과 GDNPF의 환 개환 반응의 천정 온도(T_c)가 0°C 근처임을 확인 할 수 있다.

표 2의 결과에 의하면 평형상태에서 미 반응 단량 체의 농도는 반응 온도 0°C기준으로 1mole보다 낮은 값을 알 수 있다. GDNPF monomer에 대한 개환 중 합 반응의 열역학적 변수를 ΔG_{ss}/RT와 T⁻¹로 도시 하여 그림 7과 같으며, 여기서 구한 -ΔH_{ss}와 -ΔS_{ss}

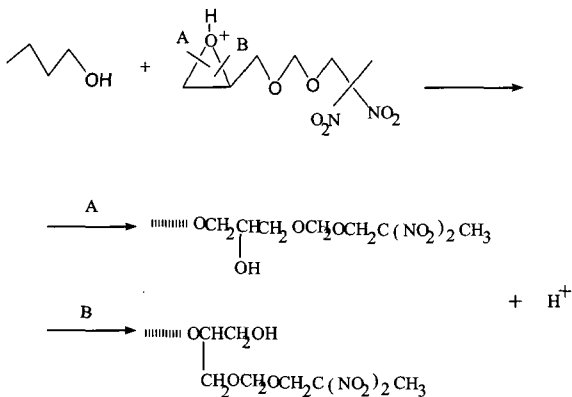
1/2 비로 축합하여 diethylether를 제거한 후 GDNPF monomer를 주입하는 모노머 활성화 중합(activated monomer polymerization) 방법으로 실험하였다. 환 개환 개시 촉매는 Lewis 산인 $BF_3 \cdot O \cdot (C_2H_5)_2$ 를 사용하였으며, 분자량은 개시제인 1,4-butanediol의 주입 양으로 조절하였다. 이 산 촉매하의 환 개환 반응 경로는 아래 Scheme 4와 같이 예상된다. 환 개환 반응이 A, B 경로에 따라 말 단기에서 두 가지 형의 알콜이 생성된다.

중합반응 공정은 촉매와 개시제를 넣고 반응 시킨 용액에 GDNPF monomer를 일정한 속도로 주입시키면서 반응열(ΔH)이 축적이 되지 않도록 조절하였다.

에너지 함유 GDNPF의 환 개환반응은 bulk 중합의 경우 매우 빠른 반응과 반응열이 생성되고, 축적되어 폭발적인 반응이 예상된다. 본 실험에서 GDNPF의 분자량이 236g/mol 이므로 약 4mol농도의 25ml 용액을 100ml 산 촉매 용액에 주입하여 반응열에 의한 부생성물과 분자량 조절에 적절한 제조공정을 확립하였다.

특히 GDNPF monomer 주입을 일정하게 하기 위하여 프로그래밍한 주사기로 일정한 속도로 주입하였으며, 반응 용기 내에 활성화되지 않은 GDNPF monomer가 존재하지 않도록 조절하였으며, 반응 메카니즘은 Scheme 4와 같이 말 단기에서 두 타입의 알콜이 생성될 것으로 판단된다.

이를 확인하기 위하여 그림 7의 1H -NMR spectrum

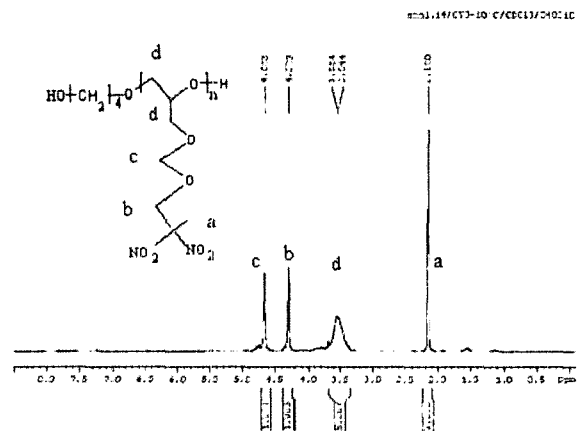


[Scheme 4] Reaction process of cationic polymerization for GDNPF

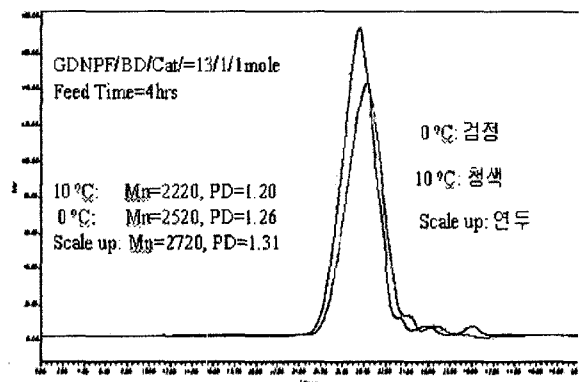
으로 연구하고자 하였으나 1H -NMR spectrum로 간접적으로 증명하였다. ^{13}C -NMR spectrum로는 뚜렷한 결과를 얻지 못하였다. 그림 1의 GDNPF monomer의 1H -NMR spectrum에서 2.6~3.2ppm 사이의 환 화합물의 특성이 그림 7의 Prepolymer (GDNPF)의 1H -NMR spectrum에서는 2.6~3.2ppm 사이에서는 peak가 없음을 확인하였다.

이는 선 폴리머 Prepolymer(GDNPF) 제조 공정이 적절함을 확인하였으며, 선 폴리머 Prepolymer (GDNPF) 내에는 GDNPF monomer가 발견되지 않음을 확인하였다.

그림 8의 선 폴리머인 Prepolymer(GDNPF) 분자량 분포인 다 분산도(polydispersity, PD)은 약 1.2~1.3로 수 평균 분자량(Mn)은 약 2,500~3,500으로



[그림 7] 1H -NMR spectrum of prepolymer



[그림 8] GPC chromatogram of prepolymer

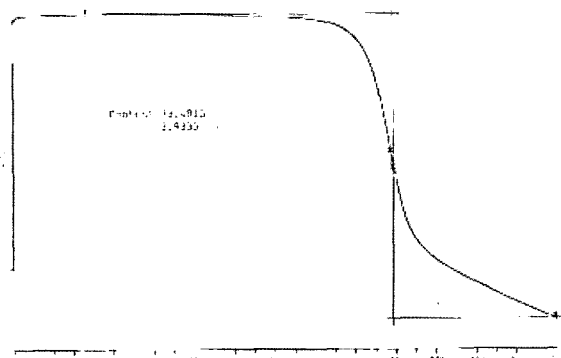
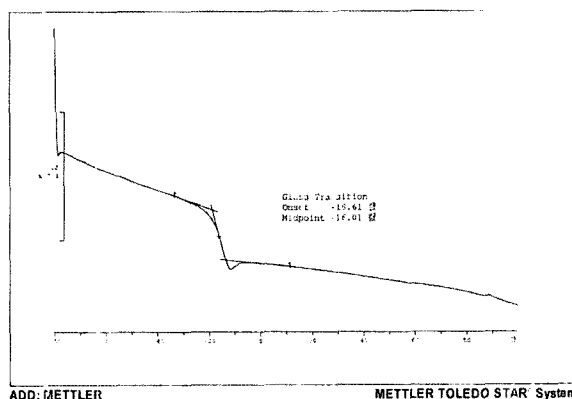


Fig. 9. TGA thermogram of prepolymer. Sample weight: 0.1000g. Heating rate: 10°C/min. Nitrogen atmosphere.

[그림 9] TGA thermogram of prepolymer



[그림 10] T_g thermogram of prepolymer

나타났다. 이는 Prepolymer(GDNPF)의 분자량 조절이 선 폴리머 Prepolymer(GDNPF)의 열적 특성은 그림 9의 TGA에서 약 200°C까지 열적으로 안정함을 알 수 있으며, 그림 10의 유리 전이 온도(Glass transition temperature, T_g)은 약 -35~-25°C로 선 폴리머의 조건에 적절함을 확인하였다. 또한 DSC thermogram에서 발열량이 약 1870J/g로 에너지함유 선 폴리머의 특성을 잘 나타낸다.

4. 결론

본 연구에는 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) monomer 합성과 GDNPF의 중합반응에

관련한 반응 속도 및 열역학적 파라메타를 측정하여 그의 선 폴리머인 Prepolymer(GDNPF)의 중합 및 특성을 규명하였으며 관련 사항을 요약하면 다음과 같다.

본 연구는 에너지 함유 선 폴리머의 모노머인 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) 합성과 이 GDNPF monomer의 중합반응에 관련한 반응 속도 및 열역학적 파라메타를 규명하여 그의 선 폴리머인 Prepolymer(GDNPF)의 제조 공정 및 특성을 연구하였으며 관련 사항을 요약하면 다음과 같다.

1. Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) monomer 합성은 DNP-OH와 DNB-OH를 이용하여 formalization으로 두 알콜 비에 따라 최적의 allyl dinitropropyl formal(ADNPF)을 합성과 이 ADNPF 합성 수율은 약 75% 이상이었고, 순도는 95% 이상이며, 이 allyl dinitro propyl formal(ADNPF)을 epoxidation하여 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) 합성하였으며 합성 수율은 약 90% 정도였으며 순도는 95% 이상이었다.
2. 산 촉매 하에서 glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF) monomer의 환 개환 중합 반응은 반응 온도가 높으면 평형에 도달하는 시간이 짧아지고, 반응도는 낮아졌으며, 반면 반응 온도가 낮으면 반응도는 높으나 평형에 도달 하는 시간은 길어졌으며, -10°C에서 반응도는 약 85% 이었다.
3. Glycidyl dinitro propyl formal(GDNPF)의 환 개환 중합 반응의 평형 상수로부터 천정온도는 약 0~-3°C이며, 열역학적 파라메타인 $-\Delta H_{ss}$ 와 $-\Delta S_{ss}$ 은 각각 14.0Kcal/mol와 51.0J/mole K 이었다.
4. 이 선 폴리머 Prepolymer(GDNPF)의 수 평균 분자량(M_n)은 약 2,500~3,500이었으며, Prepolymer(GDNPF)의 제조 공정의 최초 조건은 GDNPF : Catalyst = 13 : 1의 몰 비로 모노머 활성화 방법(AM)으로 0°C에서 GDNPF monomer의 주입 속도는 약 4시간 주입하여 중합반응 하였다. Prepolymer(GDNPF)의 GPC 분석에서는 cyclic oligomer현상이 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 선 폴리머 제조 공정에서 반응 온도와 모노머 주입 속도 등 아주 적절함을 확인하였다.

5. Prepolymer(GDNPF)의 중합 시 GDNPF를 정제하여 순도가 96% 이상인 경우에 최종 Prepolymer (NEO)의 분자량 분포가 Sharp하게 나타났고 oligomer peak는 나타나지 않았으며, polydispersity는 약 1.2~1.3이며, 수 평균 분자량(Mn)은 약 2,500~3,500으로 나타났다. 이는 Prepolymer (GDNPF)의 분자량 조절이 monomer와 개시제의 함량과 제조공정으로 가능함을 확인하였다.
6. Prepolymer(GDNPF)의 열적 특성은 TGA에서 약 200℃까지 열적으로 안전함을 알 수 있으며, 유리전이 온도(Glass transition temperature, T_g)은 약 -20~-25℃로 선 폴리머의 조건에 적적함을 확인하였다. 또한 DSC thermogram에서 발열량이 약 1870J/g로 에너지함유 선 폴리머의 특성을 잘 나타낸다.
7. 선 폴리머인 Prepolymer(GDNPF)의 특성은 표 4에 Prepolymer(NEO), PGN과 비교 요약하였으며, PGN 보다 열적 안정성과 구조적 안정성을 개선되었으며, Prepolymer(GDNPF)는 차세대 에너지함유 선 폴리머로 주목받는 새로운 결합제임을 확인하였다.

[표 4] Properties of Prepolymer

Properties	Prepolymer (GDNPF)	Prepolymer (PGN)
Molecular Weight (Mn)	2,500~3,500	1,800~3,000
OH value (eq/Kg)	0.6~0.8	0.6~0.9
Density (g/cc)	1.24~1.25	1.25~1.26
Decomposition (°C, DSC, 10°C)	180.0	180.0
Glass transition temp.(T_g , °C)	-20.0~-25.0	-15.0~-20.0

참 고 문 헌

- [1] a. 전용구, 김재경, 함덕순, 권영환, 김진석, Polymer(Korea), 17, 2, 233(1993).
 b. 전용구, 김진석, 에너지함유 Poly(NMMO), Poly(GDNPC)의 열가소성 탄성체 합성 및 특성 분석 연구, TEDC-419-020151(2002).
 c. 전용구, 김진석, 한국군사과학학회지, 제7권 제2호, 109(2004).
- [2] Jimmie C. Oxley, James L. Smith, and ZunLiang Zhou, J. Phys. Chem, 99, 10383 (1995).
- [3] S. M. Chen and A.L. Leu, Thermochemica Acta., 180(1991) 251.
- [4] S. M. Chen, A. I. Leu and H. C. Yeh, Thermochemica Acta., 176(1991) 75.
- [5] R. S. Hamilton, R. B. Wardle, US Patent, 5449835(1995).
- [6] R. B. Kaplan, H.Shecchter, J. Am. Chem. Soc., 83, 3535(1961).
- [7] Z. Matadz, H. Piotrowska, T. Urbanski, Roczn. Chem., 53, 187(1979).
- [8] Kornblum, H. K. Singh, W. J. Kelly, J. Org. Chem., 48, 332(1983).
- [9] E. E. Hamel, J. S. Dehn, J. A. Love, J. J. Scigliano, A. H. Swift, I&EC Product Research and Development, 1, 108 (1962). 6. H.G. Adolph, US Patent, 4997499(1991).
- [10] L. C, Garver, V. grakauskas, K. Baum, J. Org. Chem., 50, 1699(1985).
- [11] Allen Bevington, "Comprehensive of Polymer Science", Vol. 3, Chapter 48, p.751(1988).
- [12] L. Albert, US Patent, US3852320(1974).