

아지드기로 양말단 변성된 저분자량 Glycidyl Azide Polymer의 합성

Synthesis of azide-terminated glycidyl azide polymer with low molecular weight

민 병 선*

Min, Byoung-Sun

ABSTRACT

A synthesis of azide-terminated glycidyl azide polymer, GAP-A, was carried out by tosylation and azidation of polyepichlorohydrin(PECH) prepared by cationic ring-opening polymerization.

Polyepichlorohydrin was prepared by cationic activated monomer polymerization using ethylene glycol and $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ as an initiator and a catalyst at $\sim 10^\circ\text{C}$. Tosylation of polyepichlorohydrin was performed using traditional TsCl /pyridine method and was also carried out using TsCl /amine catalysts to reduce the reaction time significantly. Azidation of tosyl-terminated PECH(OTs-PECH) was performed using NaN_3 as an azidation reagent in DMF solvent at high temperature and was unexpectedly completed within 2 hours.

주요기술용어(주제어) : Cationic ring-opening polymerization(양이온 개환 중합), Activated monomer mechanism (활성 모노머 반응기구), Tosylation(토실화 반응), Azidation(아지드화 반응)

1. 머리말

최근에 개발되고 있는 고체 추진제는 에너지를 함유하고 있으며 동시에 안정한 산화제, 바인더 그리고 가소제들로 구성된 조성을 요구하고 있다. 이런 에너지화 조성물은 높은 성능을 발휘하기 위해서는 생성 열이 높아야 하며 분자 내에 산소 또는 질소를 많이 함유하고 있어야 한다.

초기에 사용한 에너지화 화합물은 니트로기($-\text{ONO}_2$)를 함유한 니트로 셀룰로오스와 니트로 글리세린으로

서 복기추진제에 적용하였다. 최근에는 프리폴리머의 주 사슬과 가소제 내에 아지드($-\text{N}_3$), 니트로(C-nitro, O-nitro, N-nitro)와 difluoroamine기들과 같은 에너지화 기능성기를 함유한 화합물들이 혼합형 고체 추진제에 적용되고 있다.

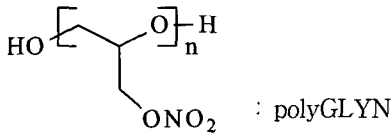
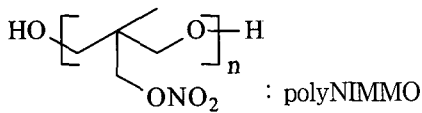
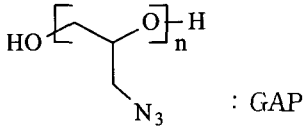
특히 양이온 개환 중합에 의하여 만들어진 polyether 계열의 고분자 사슬에 아지드기가 있는 GAP(glycidyl azide polymer)과 니트로 에스테르기가 있는 polyNIMMO(poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane)과 polyGLYN(poly(glycidyl nitrate)를 바인더의 프리폴리머로서 적용한 고체 추진제의 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 에너지화 가소제로서는 현재 범용적으로 사용되고 있는 니트로 에스테르, 니트로화 방향족계열의 화합물과 더불어 위에

† 2004년 12월 4일 접수~2005년 3월 17일 게재승인

* 국방과학연구소(Agency for Defense Development)

주저자 이메일 : cmskmj@naver.com

서 언급한 에너지화 고분자들과 동일한 구조를 가지고 있지만 낮은 분자량을 가진 올리고머 형태의 에너지화 가소제들이 추진제에 적용되고 있다^[1].



위에서 제시한 에너지화 바인더 중에서 아지드기를 함유하고 있는 GAP은 1980년대 초반부터 개발되어 차세대 고 에너지 혼합형 고체 추진제를 이끌 프리폴리머로 주목을 받기 시작하였다. 이는 polyether의 주 사슬에 결합되어 있는 아지드기에 의하여 추진제에 약 85kcal/mole의 에너지가 더 발산되기 때문이다. 하지만 GAP을 프리폴리머로 적용하여 제조한 추진제는 기계적 특성이 그다지 좋지 않은 데 이는 저 분자량의 올리고머인 GAP 가소제의 적용에 의하여 기계적 특성이 향상될 수 있다. 일반적으로 GAP의 합성은 epichlorohydrin을 모노머로 사용하여 루이스 산 촉매(BF₃OEt₂, HBF₄ 등)하에서 diol계열의 알코올을 개시제로 사용하여 양이온 고리개환 중합(cationic ring-opening polymerization)에 의하여 중합된 polyepichlorohydrin을 극성용매인 DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide)를 사용하여 고온 하에서 NaN₃에 의하여 polyepichlorohydrin의 chlorine기를 아지드기로 치환하여 이루어진다.

가소제로서 사용하기 위한 저분자량의 올리고머인 GAP 가소제는 위의 GAP 고분자 합성처럼 양이온 중합과 아지드에 의한 치환반응의 2단계를 거치지 않고

고온하에서 DMF 용매에 epichlorohydrin, ethylene glycol을 넣고 NaN₃를 천천히 주입하는 1단계 공정에 의하여 합성될 수 있다^[2]. GAP 가소제는 GAP 폴리머는 물론 니트로 에스테르 가소제들과도 상용성이 우수하다. 하지만, GAP 가소제 양말단의 수산기는 경화제의 이소시아네이트기와 반응을 하기 때문에 가소제로서의 효과가 감소하기 때문에 최근에 말단의 수산기를 아지드기로 치환시킨 GAP 가소제(이하 GAP-A)를 추진제에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다^[3].

GAP-A를 가소제로서 사용하면 추진제의 제조 공정성과 물성면에 잇점을 주는 효과도 있지만 추진제의 연소속도를 증가시키고 압력지수를 낮추는 효과가 있다고 문헌에 발표되고 있다^[4]. GAP-A가소제는 저 분자량 polyepichlorohydrin의 양말단 수산기를 니트로화 반응 또는 토실화 반응에 의하여 니트로 에스테르와 토실기로 치환시키고 NaN₃로 고분자 주 사슬의 chlorine과 양말단의 기능성기를 아지드로 치환하여 합성되어지는 데 니트로화 반응보다는 토실화 반응에 의한 방법이 수율면에서 우수하다^[3,5].

본 연구에서는 양이온 개환 중합의 활성모노머 메카니즘에 의하여 저분자량의 polyepichlorohydrin을 중합한 후 토실화 반응과 아지드화 반응의 2단계 반응을 거쳐 GAP-A를 합성한 결과에 대해서 서술하였다. 또한 토실화 반응 시 용매로 피리딘을 사용하는 데 이는 환경 면에서 나쁜 영향을 줄 뿐만 아니라 반응시간이 12시간 이상 걸리기 때문에 아민계열의 촉매를 사용하여 반응시간을 3시간 이내로 줄인 토실화 반응을 거쳐 합성된 GAP-A의 합성에 대해서도 서술하였다.

2. 실험

가. 원 료

1) Epichlorohydrin 중합

모노머인 epichlorohydrin(Aldrich, 99%)를 별다른 정제없이 사용하였으며 개시제이면서 분자량조절제인 diol로서는 무수 ethylene glycol(Aldrich, 99.8%)을 사용하였으며 촉매는 전형적인 양이온 중합의 촉매인

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (Aldrich, redistilled)를 사용하였으며 용매로서는 methylene chloride(Aldrich, 99.9%, HPLC grade)를 사용하였다.

2) 토실화 반응

Pyridine 용매하에서의 토실화 반응은 *p*-toluene sulfonyl chloride, TsCl(Aldrich, 99%)와 pyridine (KANTO chemical., 99%)을 사용하였다. 아민계열의 촉매를 이용한 토실화 반응은 *p*-toluenesulfonyl chloride, TsCl(Aldrich, 99%)와 아민촉매로서는 triethylamine(Aldrich, 99.5%)와 trimethylamine hydrochloride(Aldrich, 98%)를 사용하였으며 acetonitrile을 용매로 사용하였다.

3) 아지드화 반응

아지드화제로서는 NaN_3 (삼전화학, 99%)를 아무런 정제 없이 사용하였으며 극성용매로서는 dimethyl formamide, DMF(Aldrich, HPLC grade)를 사용하였다.

나. 실험절차

1) Epichlorohydrin 중합

반응기에 dichloromethane을 넣고 질소 분위기를 만든 후 ethylene glycol, 0.216mol을 실린지를 이용해 주입하였다. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 0.02mol을 실린지를 이용해 주입한 후 20℃에서 약간의 시간동안 반응시켰다. 5~10℃에서 epichlorohydrin, 1.08mol의 5%를 dropping funnel을 이용해 한 방울씩 천천히 첨가한 후 온도상승을 관찰한 후 약 1시간 동안 반응시켰다. 온도상승을 최대한 억제하면서 1시간 동안 천천히 나머지 epichlorohydrin을 첨가하였다. 3시간 동안 반응을 시킨 후 증류수로 반응을 종결시켰다. 산을 제거하기 위하여 5% sodium bicarbonate 수용액으로 세척 시킨 후 다시 증류수로 세척한 후 rotary evaporator로 용매를 제거하였다.

2) 토실화 반응

가) TsCl/pyridine 방법

Reflux 콘덴서가 장착되어있는 질소분위기의 플라

스크에 200ml, 피리딘을 넣고 polyepichlorohydrin ($M_n \sim 500\text{g/mol}$) 0.04mol을 첨가했다. *p*-Toluene sulfonyl chloride, 0.173mol을 넣고 60℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 하루 동안 반응시켰다. 반응 동안 처음에는 빨간색을 나타내다가 시간이 지나면서 불투명한 고동색을 나타내면서 $\text{Py} \cdot \text{HCl}$ 염이 생성되었다.

Crushed ice 500g을 부은 후 수용액 층을 methylene chloride(MC), 200ml로 3회 세척시켰다.

이 MC층과 유기층을 물 200ml로 3회 세척시켰다. Rotary evaporator로 수분 및 용매를 제거하여 86%의 수율을 얻었다.

나) TsCl/ Et_3N /cat. $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 방법

200ml의 acetonitrile에 polyepichlorohydrin, 0.08mol을 넣고 용해시킨 후 triethylamine, 0.32mol과 trimethylamine hydrochloride, 0.16mol을 넣고 0~5℃로 냉각시켰다. 150ml의 acetonitrile에 용해시킨 0.24mol, TsCl을 천천히 첨가하였다. 노란 붉은색을 띤 불균일 용액을 3시간 동안 반응시킨 후 물을 부어 반응을 종결시켰다. Ethyl acetate로 추출한 후 물로 세척시킨 후 rotary evaporator로 용매를 제거하여 90% 이상의 수율을 얻었다.

3) 아지드화 반응

Reflux 콘덴서와 온도계가 장착된 2L 플라스크에 OTs-PECH(토실기로 말단 변성된 polyepichlorohydrin), 0.026mol을 넣고 DMF, 400ml를 넣은 후 용액의 온도가 80℃가 되도록 가열을 했다. NaN_3 , 35.9g(0.55mol)를 첨가 한 후 100℃까지 온도를 상승시킨 후 일정시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각 시킨 후 물 400ml를 넣고 바로 MC 100ml를 첨가하면 유기층으로 용이하게 분리했다. 수용액층은 MC 150ml로 2번 추출한 후 이 유기층과 위에서 분리되던 유기층을 혼합한 후 물 800ml로 3번 추출했다. MC를 약 30ml만 남겨두고 증류하여 제거시킨 후 물 50ml로 세 번 세척했다. Rotary evaporator로 수분 및 용매를 제거하여 81%의 수율을 얻었다.

다. 기기분석

1) Gel Permeation Chromatography(GPC)

Polyepichlorohydrin을 40°C, THF 전개용매하에서 GPC분석을 하였다. GPC기기는 Waters 2690을 사용했으며 컬럼은 Styragel HR-1, HR-2, HR-5E (linear)을 사용했으며 표준물질로서는 poly-ethylene glycol을 사용하였다.

2) Infra-Red Spectroscopy(FT-IR)

Nicolet사의 NEXUS 모델을 사용하여 KRs pellet 위에서 neat 상태로 분석하여 각종 관능기의 피크를 확인하였으며 아지드화 반응 시간을 확인하기 위해 반응시간별로 구조분석을 하였다.

3) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

¹H-NMR spectrum은 AM 200(200MHz, H¹), Varian AC300(300MHz, H¹)그리고 Unity Inova (400MHz, H¹)의 기기를 사용하였으며 이 때 사용된 NMR 용매는 chloroform-d(CDCl₃)를, reference로는 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다.

4) Differential scanning calorimeter(DSC)

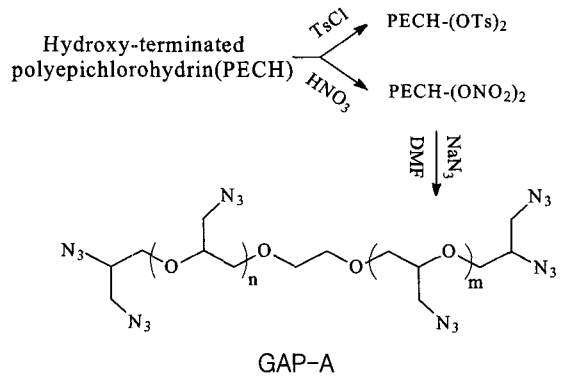
TA instruments사의 Thermal Analyst 4200 모델을 사용해 승온속도를 분당 5°C로 설정하여 GAP-A의 유리전이온도, T_g를 측정하였다.

3. 결과

혼합형 고체 추진제의 가소제로서 사용되는 저분자량의 올리고머인 GAP-A는 일반적으로 polyepichlorohydrin의 말단기를 2가지 방법(니트로화, 토실화)에 의하여 변성시킨 후 아지드화 반응에 의하여 합성되는 다음의 2단계의 반응을 거친다.

저분자량 polyepichlorohydrin의 수산기는 TsCl (*p*-toluenesulfonyl chloride)에 의하여 좋은 이탈기(good leaving group)인 토실기로 또는 질산에 의하여 니트로 에스테르기로 치환되며, 이를 극성용매인 DMF하에서 NaN₃로 고분자 양말단기와 고분자 주

Scheme. 1

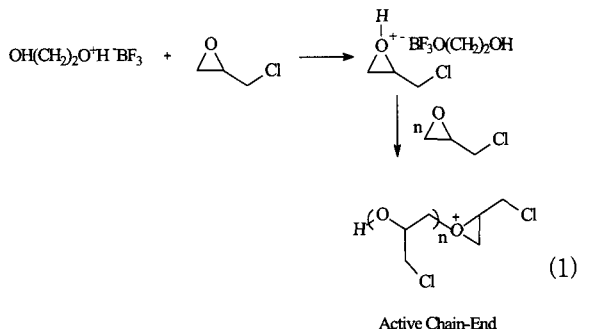
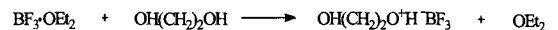


사슬의 chlorine기를 아지드기로 치환하여 GAP-A를 합성한다. 질산에 의한 질산화 반응을 거쳐 GAP-A를 합성하는 방법은 TsCl에 의한 방법보다는 반응시간 훨씬 절약되는 장점이 있지만 질산을 사용함에 있어 환경적인 문제도 있고 이보다는 GAP-A의 최종수율이 50%에도 미치지도 못한다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이탈기로서는 가장 훌륭한 작용기중의 하나인 토실기로 polyepichlorohydrin 양 말단의 수산기를 치환하는 토실화 방법에 의하여 GAP-A를 합성하였다.

가. Epichlorohydrin 중합

GAP-A를 합성하기 위하여 먼저 저분자량의 수산기가 말단에 치환된 polyepichlorohydrin를 중합하였다.



개시제로서 diol인 ethylene glycol과 촉매로서 올레핀의 양이온 중합에서도 사용되는 전형적인 루이스 산인 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 를 사용하여 모노머인 oxirane 계열의 화합물의 하나인 epichlorohydrin를 양이온 고리개환 중합반응을 시켰다.

식 (1)과 같이 일반적으로 이온중합반응은 연쇄중합반응의 일종으로서 산 촉매에 의해서 개시제인 diol의 양성화된 수산기가 모노머인 oxirane의 산소에 의해서 친핵성 공격을 받는다. H^+ 이온이 oxirane의 산소로 전이가 되면서 이 양성화된 산소에 모노머의 일련의 친핵성 공격이 계속되면서 고분자가 성장하게 되는데 이와 같이 고분자 사슬말단이 활성화되어 중합이 이뤄지는 메카니즘을 소위, 활성 고분자말단 메카니즘(ACM : Active Chain-End Mechanism)이라고 한다.

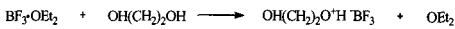
하지만 이런 ACM에 의한 중합 시 특히 oxirane 고리가 있는 모노머의 양이온 중합 시 크게 대두되는 문제점으로 고분자량의 고분자를 얻을 수가 없는데 이는 사슬내의 산소가 활성사슬 말단의 산소원자로의 친핵성 공격을 하여 고리화 반응이 일어나기 때문이다.

따라서 이와 같은 문제점을 해결하고자 새로 제시되고 있는 중합방법은 Scheme. 2와 같은 양성화된 모노머에 의해서 중합이 진행되는 활성모노머 메카니즘이다.

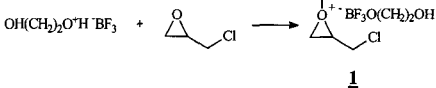
식 (2, 3)에 나타낸 바와 같이 루이스산에 의해 양성화된 모노머는 알코올(AMM 반응에서의 개시제) 또는 양성화되지 않은 모노머와 반응을 할 수 있다.

Scheme 2. (Activated Monomer Mechanism, AMM)

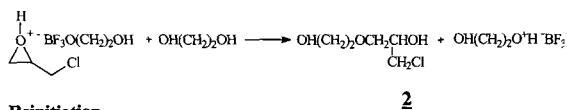
Preinitiation



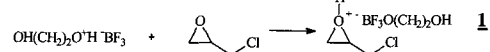
Initiation



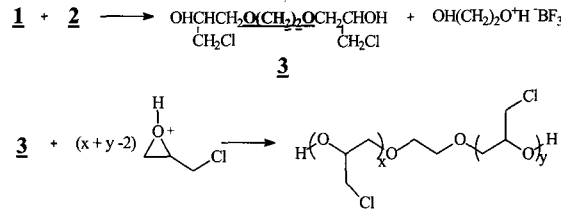
Transfer & Termination



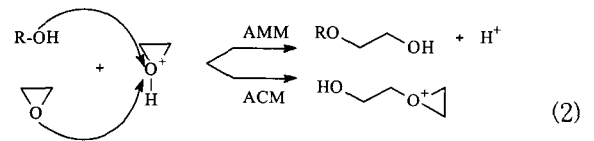
Reinitiation



(continued)



AMM에 의한 반응은 2차 옥소늄이온을 형성시키지만 ACM에 의한 반응은 3차 옥소늄이온을 형성시킨다. AMM의 개시/성장반응속도는 알코올과 양성화된 모노머의 농도에 비례하며 ACM의 개시/성장반응속도는 양성화 되지 않은 모노머의 농도에 비례한다 (식 (2, 3)).



$$R_{(AMM)} = k_{p(AMM)}[-\text{OH}][\text{O}^+\text{H}]$$

$$\frac{R_{(AMM)}}{R_{(ACM)}} = \frac{k_{p(AMM)}[-\text{OH}]}{k_{p(ACM)}[\text{O}]}$$

$$R_{(ACM)} = k_{p(ACM)}[\text{O}][\text{O}^+\text{H}] \quad \mathbf{(3)}$$

따라서, AMM에 의한 반응을 향상시키기 위해서는 양성화되지 않은 모노머의 농도를 최대한 낮추어야 한다. 또한 동시에 중합도를 최대한 높이기 위해서는 사슬 한 개당 소모된 모노머의 농도가 높아야만 한다. 그래서 AMM에 의한 중합반응 시에는 모노머를 첨가할 때 천천히 첨가함으로써 모노머의 농도를 낮추어서 해야 한다. 또한 알코올이 oxirane 화합물보다는 염기도(basicity)가 높아서 양성화된 모노머로의 친핵성 공격을 더 빨리 할 수가 있는데 그래도 ACM반응에 의한 고리화 반응을 최대한 억제하기 위해서는 적어도 개시제인 알코올의 농도가 촉매인 Lewis 산의 농도의 10배 이상을 사용해야 한다.

추진제의 가소제로서 사용하기에 적당한 분자량인 GAP-A의 분자량은 500~600g/mol 이므로 역시 전

구체인 polyepichlorohydrin도 거의 비슷한 분자량을 가져야만 한다. 일반적으로 위에서 언급한 ACM 반응에 의한 고리화현상은 분자량이 1,000g/mol이상이 되는 고분자의 사슬 내의 산소원자에 의해서 이루어 지므로 사실 본 연구에서는 1,000g/mol이하의 올리고머형 고분자의 합성이 목적이기 때문에 ACM반응이 일어난다고 하더라도 사슬화 반응이 일어나지는 않을 거라 예상했다.

Epichlorohydrin의 양이온 중합 시 분자량의 조절은 일반 리빙 중합과 비슷하게 모노머와 개시제인 diol의 양에 의하여 결정되는 데 다음 식 (4)를 따른다.

$$M_n = (([ECH]/[MWM])92.5)(conversion/100) + mol. wt. of MWM \quad (4)$$

MWM = Molecular Weight Modifier, Ethylene glycol

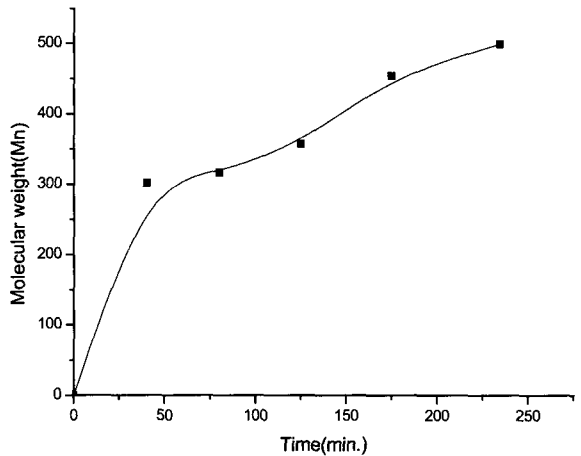
위의 식 (4)에 의하여 약 500g/mol의 분자량을 가지는 polyepichlorohydrin을 합성하여 다음 표 1에 나타내었다.

분자량을 조절하기 위하여 epichlorohydrin과 ethylene glycol의 몰농도비를 5:1로 하였으며 preinitiation반응, 즉 BF₃OEt₂와 ethylene glycol과의 반응에 의한 활성종(active species)의 생성기간을 오래하기 위해 모노머 첨가하기 전에 약 30분 정도 반응

[표 1] Preparation and characterization of polyepichlorohydrin(1).

	Reactants amount(mol)				Characterization		
	ECH	EG ×10 ⁻²	BF ₃ OEt ₂ ×10 ⁻²	MC	yield (%)	Mn	MWD
1	0.216	432	432	20ml	96	419	1.36
2	0.216	432	43.2	20ml	98	486	1.20
3	0.216	432	43.2	20ml	99	519	1.20
4	0.54	10.8	1.08	150ml	-	500	1.16

- 1,2 : 중합온도 30℃, 3,4 : 중합온도 5~10℃



[그림 1] Relationship between molecular weight and polymerization time.; [ECH] = 2.7mol/L, [EG] = 0.54mol/L, [BF₃OEt₂] = 5.4×10⁻²mol/L @10℃

을 시켜준 후 일정시간 동안 일정 온도 하에서 중합을 실시하였으며 분자량은 계산된 분자량과 거의 일치하게 나타났다.

표 1의 NO. 1의 실험에서는 개시제와 촉매의 양을 동일하게 하였는데 preinitiation시 개시제와 촉매와의 격렬한 반응에 의하여 반응물이 갈색의 빛을 나타내었다. 모노머를 첨가하는 동안 상당히 발열반응이 일어나 반응혼합물이 완전히 검은색으로 변하였으며 최종생성물은 갈색의 viscous resin의 형태를 나타내었다. 촉매의 양이 개시제의 양의 10%이상을 초과할 시에는 AMM 반응으로 진행되기 보다는 ACM반응으로 진행될 수가 있다.

Epichlorohydrin의 양이온 고리 개환 중합은 리빙 중합의 메카니즘과 유사하기 때문에 반응시간에 따른 분자량의 변화에 의하여 반응의 완결도를 확인하기 위해 반응중간에 시간에 따라 반응물을 채취하여 분자량을 측정하였다(NO. 4). 10℃하에서의 중합은 모노머의 완전첨가 후 4시간이 지나서야 예상분자량에 도달하였다.

하지만 표 1에 나타낸 반응물의 양을 2배로 증가시켜 중합을 실시한 결과, 모노머의 50% 이상이 첨가된 뒤에는 서서히 반응온도가 상승하여 50℃이상을

초과하는 급격한 발열반응이 일어났다. 그래서 급격한 발열반응을 억제하기 위하여 모노머의 첨가방법, 중합온도, 반응물의 농도를 변화시키면서 중합을 실시하여 다음 표 2에 나타내었다.

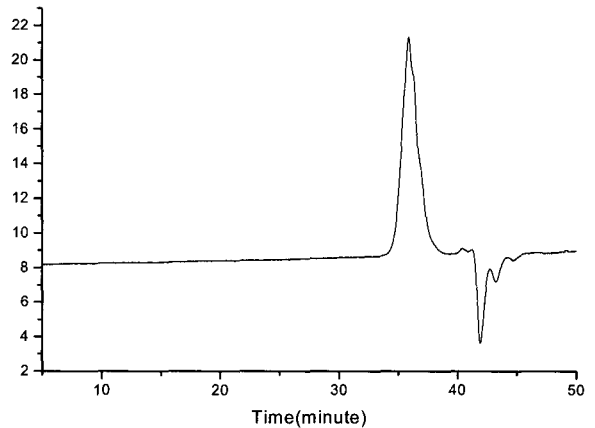
양이온 개환 중합 반응 시 개시반응이 느려서 계속적인 모노머 첨가 시 모노머와 개시종이 바로 개시반응을 일으키지 않고 모노머가 축적된 상태에서 어느 순간 개시반응이 시작하면서 성장종들의 농도를 증가시키면서 갑작스런 중합열(epichlorohydrin같은 3-고리 화합물의 중합열은 다른 고리화합물들에 비해 상대적으로 높은 약 23kcal/mol을 가지고 있다^[7].)이 발생하여 온도의 급상승을 일으킬 수가 있다.

하지만 NO. 4, 5의 중합반응과 같이 모노머 첨가 시 총 모노머 양의 3~5%정도를 첨가한 후 개시종들을 충분히 만들어 주기 위해 1시간 정도 반응을 시킨 후 서서히 모노머를 첨가함으로써 급격한 발열반응이 생기는 것을 막을 수가 있었다. 모노머를 완전히 첨가한 후 반응온도는 최초 9°C에서 약 3~4°C까지 온도가 상승하는 것을 관찰할 수가 있었다. 반응온도가

[표 2] Preparation and characterization of polyepichlorohydrin(II)

	Reactants(mol)				Characterization	
	ECH	EG ×10 ⁻²	Cat.	Solvent	Mn'	MWD'
1	0.54	10.8	1.08	50ml	Sudden exothermic	
2	0.54	10.8	1.08	50ml	"	
3	0.54	10.8	1.08	50ml	"	
4	0.54	10.8	1.08	150ml	486	1.05
5	0.54	10.8	0.50	150ml	488	1.05

- 1 : 10°C에서 모노머 주입 과정에서 급격발열
- 2 : 2°C에서 모노머 완전 주입 후 급격발열
- 3 : 20°C에서 모노머의 3mol.% 주입 후 1시간반응, 나머지 모노머 0°C에서 30분간 주입 후 급격발열
- 4, 5 : 9°C에서 모노머의 3mol.% 주입 후 1시간반응, 나머지 모노머 9°C에서 80분간 주입



[그림 2] GPC curve of polyepichlorohydrin prepared by cationic ring-opening polymerization (Mn=488g/mol, MWD=1.05)

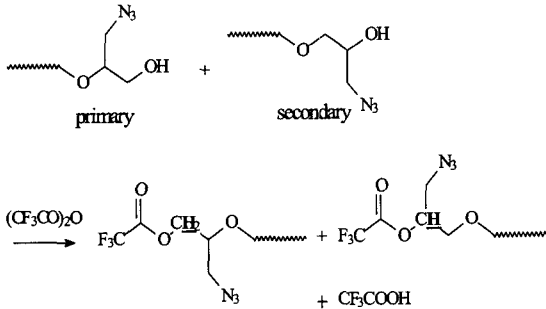
9°C로 다시 안정화가 되고 반응을 종결시킨 후 고온 진공 하에서 용매의 제거는 물론 미 반응된 모노머를 제거하였다. 분석된 분자량은 예상분자량과 거의 일치하게 나왔으며 그림 2에서 보여지는 바와 같이 분자량 분포는 표 1에 나타난 분자량 분포에 비하면 아주 좁은 분자량 분포를 나타내었으며 수율은 거의 98% 이상을 나타내었다(그림 2).

Polyepichlorohydrin은 FT-IR, ¹H-NMR 그리고 ¹³C-NMR을 통하여 구조특성을 분석하였다.

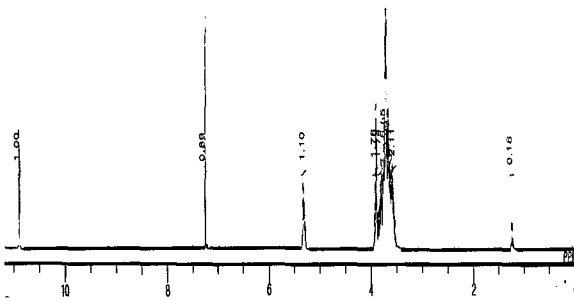
그림 7에 나타난 polyepichlorohydrin의 FT-IR 스펙트럼에서 에테르기(-C-O-C-)의 신축 비대칭(stretching asymmetric)피크는 1100cm⁻¹에서 나타났으며 746cm⁻¹에서는 염화기(-C-Cl)의 신축 대칭(stretching symmetric)피크가 나타났다. 또한 수산기의 전형적인 피크가 3400cm⁻¹ 근처에서 넓게 나타났다.

그림 3의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 3.6~3.8ppm사이에서 polyepichlorohydrin의 methine, methylene 그리고 chloromethyl기의 수소피크들이 나타났다. Polyepichlorohydrin의 수산기는 1차 수산기(HO-CH₂-CH(CH₂Cl)-O-)와 2차 수산기(HO-CH(CH₂-Cl)-CH₂-O-)기로 말단구조가 형성되어 있는데 ¹H-NMR에서는 각각의 피크들이 밀접하게 있어서 구별하기가 힘들기 때문에 수산기를 trifluoroacetic

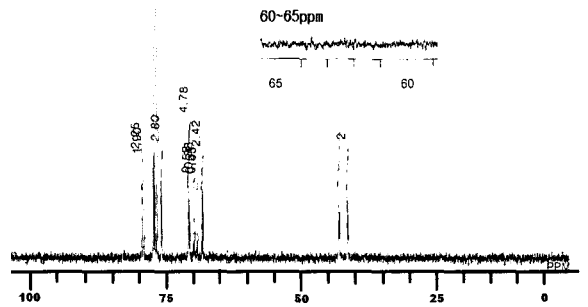
anhydride와의 반응에 의하여 동종 에스테르를 형성 시켜 구별할 수 있었다(식 (5)).



2차 에스테르기의 메타인(methine)의 수소피크는 5.3~5.4ppm에서 quintet의 피크형태로 나타나며 1차 에스테르기의 메틸렌의 수소피크는 4.4~4.6ppm에서 multiplet의 피크형태로 나타난다. 1차, 2차 에스테르 피크의 면적비를 계산할 결과, polyepichlorodrin의 말단 수산기의 98%는 2차 수산기였으며 나머지 2%만이 1차 수산기였다는 걸 알 수가 있었다. 또한 ¹³C-NMR을 통해서 중합이 AMM의해서 진행이 되었는지 ACM에 의해서 진행이 되었는지를 알 수가 있는데 앞서도 언급을 했지만 분자량이 워낙 작고 모노머 첨가속도를 아주 천천히 하였기 때문에 ACM에 의해서 반응이 진행되었을 거라고 예측은 안 되지만 만약 ACM에 의해서 반응이 진행되면 고분자 말단은 개시제인 ethylene glycol에 의해서 종결이 되어서 -CH₂CH(CH₂Cl)OCH₂CH₂OH 구조가 된다. 수산기 옆에 있는 α-탄소의 chemical shift는 대략 63~



[그림 3] ¹H-NMR spectrum of trifluoro acetyl derivative of polyepichlorohydrin



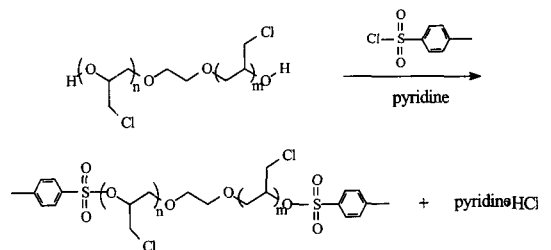
[그림 4] ¹³C-NMR spectrum of trifluoro acetyl derivative of polyepichlorohydrin.

64ppm에서 나타나는 데 그림 4의 ¹³C-NMR에서는 나타나지 않았다.

나. 토실기로 양말단 변성된 polyepichlorohydrin (OTs-PECH)의 합성

Polyepichlorohydrin의 수산기를 훌륭한 이탈기인 토실기로 치환하기 위해 *para*-toluenesulfonyl chloride(TsCl)/pyridine reagents를 이용한 토실화 반응을 하였다.(scheme 3)

Scheme 3.(Traditional method)



수산기로 말단 변성된 polyepichlorohydrin의 FT-IR스펙트럼의 3,200cm⁻¹에서 아주 넓게 나타나는 수산기의 전형적인 피크가 그림 7의 OTs-PECH의 FT-IR에서는 나타나지 않았으며 1,366cm⁻¹과 1,176cm⁻¹에서 각각 -SO₂의 신축 비대칭피크와 대칭 피크가 나타났다. 즉 수산기가 토실기로 완전히 치환되었다는 것을 알 수가 있었다. 그림 5의 ¹H-NMR에서도 토실기의 ortho, para 위치의 수소피크들과 메틸기의 수소피크들이 각각 7.8, 7.3, 2.6ppm에서 나타났으며 말단의 토실기(OTs) 바로 옆에 인접한

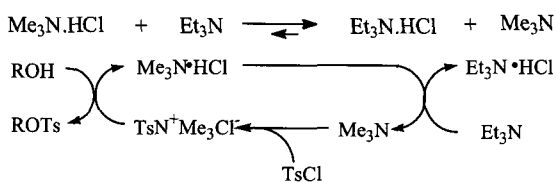
methine의 수소피크가 4.7~4.8ppm에서 나타났다.

하지만 TsCl/pyridine을 이용한 토실화 반응은 가장 보편적인 토실화 반응으로서 합성방법이 쉬우나 다음과 같은 단점이 있다. 1) 부산물인 Py·HCl이 Cl-nucleophile로 작용하기 때문에 토실기가 chlorine으로 치환되기 쉽다. 이는 과량의 pyridine을 사용하거나 반응온도가 올라갈 때 이런 부반응이 일어날 수가 있다. 2) 완전한 토실화를 위해 pyridine이 알코올의 10배 이상의 당량비가 필요하다. 3) 반응성이 적은 알코올(2차, 3차 알코올)의 토실화시에는 10시간 이상의 긴 반응시간이 요구된다.

양이온 고리 개환 중합에 의하여 중합된 polyepichlorohydrin의 수산기는 95%이상이 2차 알코올이기 때문에 1차 알코올에 비하여 반응성이 좋지는 않기 때문에 pyridine을 이용한 토실화시 다소 시간이 많이 걸린다.

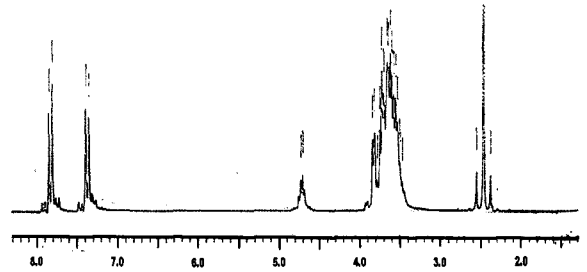
이런 단점들을 보완하기 위해 최근에 amine화합물들을 이용한 토실화 반응이 발표되었다^[6]. 즉 아민화합물로서 triethylamine(Et₃N)과 촉매로서 tri-methylamine hydrochloride(Me₃N·HCl)를 이용한 토실화 반응이다.

Scheme 4.(new method)

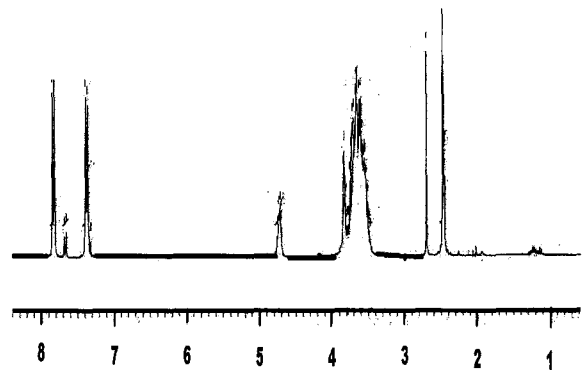


위의 방법 시 생성되는 triethylamine hydrochloride는 pyridine method를 이용한 토실화 시 생성되는 부생성물인 pyridine hydrochloride에 비하여 친핵성이 현저히 낮아 토실화 반응이 원활하며 반응시간이 2~3시간 정도로 반응속도가 pyridine을 이용한 방법에 비해 훨씬 빠르며 공정성에서의 안전성 또한 우수하다.

Triethylamine(Et₃N)이 trimethylamine(Me₃N)보다 염기도가 높기 때문에, Et₃N이 trimethylamine



[그림 5] ¹H-NMR spectrum of tosyl-terminated polyepichlorohydrin prepared using TsCl/pyridine method



[그림 6] ¹H-NMR spectrum of tosyl-terminated polyepichlorohydrin prepared using TsCl/Et₃N/Me₃N·HCl method

hydrochloride(Me₃N·HCl)을 중화시키면서 Me₃N을 형성시키고 동시에 TsCl과의 반응에 의하여 강한 토실화제인 TsN⁺Me₃Cl⁻이 형성되어 수산기를 토실기로 변화시키는 메카니즘이다.

피리딘을 이용한 토실화 반응에 의해서 얻어진 OTs-PECH의 FT-IR 스펙트럼처럼 3,400cm⁻¹에서 나타나는 수산기의 넓은 피크가 완전히 사라졌다. 하지만 그림 6의 ¹H-NMR에서도 토실기의 피크들이 나타났지만, 2.6ppm에서 단일피크가 나타났는데 혹시 아직 변성되지 않은 수산기의 피크가 아닐까 해서 NMR 분석 시 NMR튜브에 D₂O를 한 방울 첨가하여 분석하였으나 피크의 위치가 변동되지 않아 수산기는 아니라고 판단하였다.

다. 아지드기로 양말단 변성된 GAP(GAP-A)의 합성

토실기로 말단 변성된 polyepichlorohydrin의 주 사슬의 chlorine기와 말단의 토실기를 아지드기로 치환시키기 위한 아지드화 반응은 극성용매인 DMF하에서 NaN3를 아지드화제로 사용하여 고온에서 반응을 시켰다. 아래 그림 7의 FT-IR 스펙트럼의 아지드기로 치환된 GAP(GAP-A)의 스펙트럼을 보면 $2,100\text{cm}^{-1}$ 에서 아주 강한 아지드기의 피크가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있으며 polyepichlorohydrin, 토실기로 말단 변성된 polyepichlorohydrin (OTs-PECH)의 스펙트럼을 나타내어 각각의 주요 피크들을 서로 비교하였다.

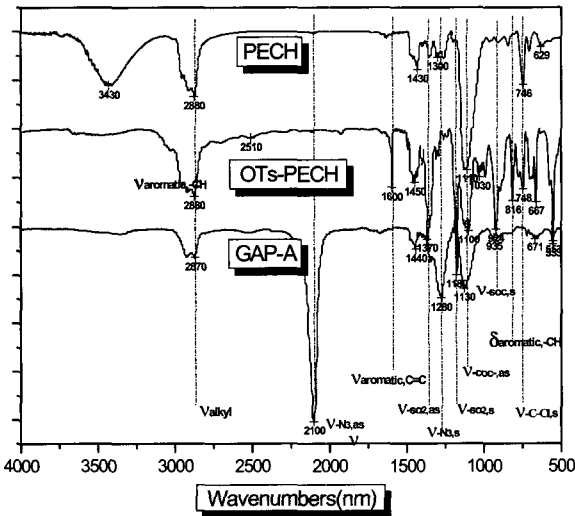
일반적으로 추진제 바인더용 프리폴리머로 사용되는 GAP을 합성하기 위해서는 1일 이상의 반응시간을 요구하는 데 이는 chlorine기를 아지드기로 치환시키는 아지드화 반응 때문이다. 하지만 GAP-A는 약 500g/mol 의 분자량을 가지는 올리고머형 고분자이기 때문에 아지드화 반응에 긴 시간을 요구하지 않을거라 예상하였다. 또한 OTs-PECH의 말단기의 토실기는 chlorine에 비해 아지드기로 치환되기가 쉽다.

따라서 반응시간을 확인하기 위해 아지드화 반응중

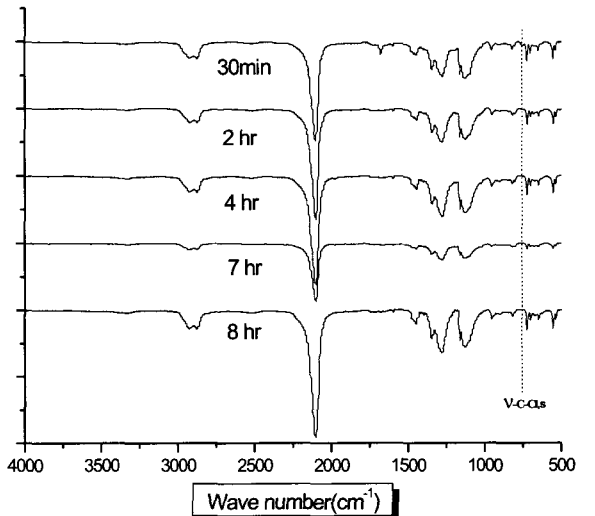
간에 양말단기의 토실기와 주 사슬의 chlorine기가 아지드기로 치환되는 정도를 확인하기 위해 시료를 채취하여 FT-IR을 이용해 분석해 본 결과, 746cm^{-1} 에서 나타나는 C-Cl의 신축대칭피크가 2시간 이내에 완전히 사라졌으며 아지드기로의 치환이 chlorine에 비해 쉬운 토실기의 피크도 완전히 사라졌다는 것을 알 수가 있었다(그림 8).

합성된 GAP-A는 그림 9의 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해서도 구조분석이 되었는데 $3.28\sim 3.76\text{ppm}$ 사이에서 GAP-A의 모든 수소피크들이 다중피크형태로 나타났다.

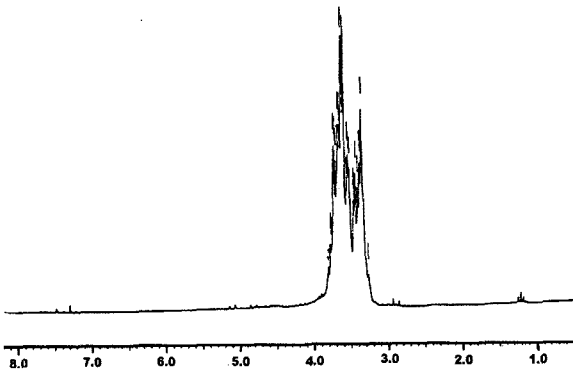
피리딘을 이용한 방법이 아닌 아민촉매를 이용해서 토실화 반응을 시킨 OTs-PECH를 정제하지 않고 그대로 아지드화 반응에 의해 합성된 GAP-A의 그림 10의 $^1\text{H-NMR}$ 을 보면 토실기의 바로 옆에 인접한 methine(CHOTs)의 수소피크가 완전히 사라져서 아지드기로 완전히 치환되었다는 것을 알 수가 있었다. 하지만 TsCl의 피크인 $2.4\text{ppm}(\text{CH}_3\text{-}\Phi)$, 7.6 , 7.3ppm (벤젠고리의 수소)에서 각각 나타났으며 OTs-PECH의 2.6ppm 에서 나타났던 단일피크가 다시 나타났는데 이는 토실화제인 TsCl과 아민촉매와의 부반응에 의하여 생성된 부산물의 피크라고 판단된다.



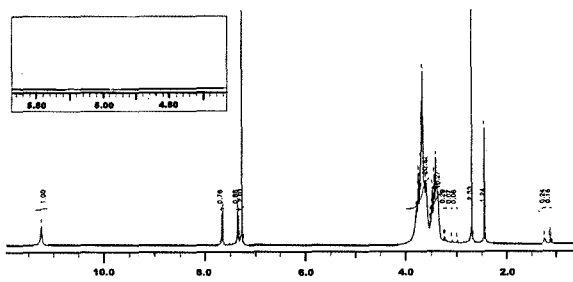
[그림 7] FT-IR spectra of polyepichlorohydrin, OTs-PECH and GAP-A



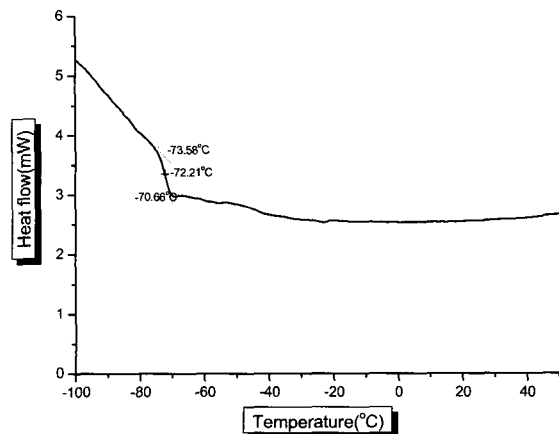
[그림 8] FT-IR spectra of GAP-A samples taken at different time intervals



[그림 9] ¹H-NMR spectrum of GAP-A obtained by azidation of OTs-PECH prepared using TsCl/pyridine method



[그림 10] ¹H-NMR spectrum of trifluoro acetyl derivative of GAP-A obtained by azidation of OTs-PECH prepared using TsCl/Et₃N/Me₃N · HCl method



[그림 11] DSC thermogram of GAP-A(5°C/min)

또한 GAP-A를 trifluoroacetic anhydride와 반응시켜 혹시 완전히 아지드기로 치환되지 않은 수산기를 확인해 보았지만 그림 10의 ¹H-NMR을 보면 2차 수산기와 1차 수산기가 존재할 시 나타나는 5.3, 4.4ppm 근처에서는 어떠한 피크도 나타나질 않았다. 그림 11의 DSC 분석결과 GAP-A의 유리전이온도는 약 -72°C로서 아주 우수한 열적성질을 나타내었다.

4. 결론

아지드기로 양말단이 변성된 Glycidyl Azide Polymer, 즉 GAP-A의 전구체인 polyepichlorohydrin은 중합 시 급격한 발열반응을 억제하기 위해 모노머를 천천히 첨가하여 활성 모노머 메카니즘에 의한 양이온 고리 열림 중합에 중합되었다. 피리딘 용매 하에서의 토실화 반응에 의해서 양말단의 수산기를 토실기로 치환시킬 수 있었지만 토실화 반응을 완결하기 위해서는 긴 반응시간이 요구되었기 때문에 아민 촉매인 Et₃N/Me₃N · HCl를 사용하여 반응시간을 3시간 이내로 단축시킬 수 있었다. GAP-A 합성의 마지막 단계인 아지드화 반응은 고온, 극성 용매인 DMF하에서 NaN₃를 아지드화제로 사용하여 이루어 졌다. FT-IR을 이용하여 반응시간을 확인해 본 결과, 예상과는 달리 2시간 이내에 고분자 양말단의 토실기와 주 사슬의 chlorine기가 완전히 아지드기로 치환된다는 걸 알 수가 있었다.

합성된 GAP-A는 -70°C이하의 아주 낮은 유리전이온도를 나타내어 가소제로서 우수한 열적 특성을 가지고 있음이 확인되었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Provatas, "Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulation-A Review of Recent Advances", DSTO-TR-0966, 2000.
- [2] E. Ahad, "Direct Conversion of Epichlorohydrin to Glycidyl Azide Polymer",

US Patent 4,891,438, 1990.

- [3] G. Ampleman, "Synthesis of a Diazido Terminated Energetic Plasticizer", US Patent 5,124,463, 1992.
- [4] S. Eisele, and K. Menke, "About the Burning Behavior and Other Properties of Smoke Reduced Composite Propellant Based on AP/CL20/GAP", ICT conference, 2001, pp.149.
- [5] E.R. Wilson, S. Valley, and M.B. Frankel, "Azide-Terminated Azido Compound", US Patent 4,781,861, 1988.
- [6] Y. Yoshida, Y. Sakakura, N. Aso, S. Okada, and Y. Tanabe, "Practical and Efficient

Methods for Sulfonylation of Alcohols Using Ts(MsCl)/Et₃N and Catalytic Me₃N · HCl as Combined Base : Promising Alternative to Traditional Pyridine", Tetrahedron, vol.55, 1999, pp.2,183.

- [7] W. K. Busfield, "Heat and Entropies of Polymerization, Ceiling Temperatures, Equilibrium Monomer Concentrations; and Polymerizability of Heterocyclic Compounds," Chap. II, in "Polymer Handbook," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1989, pp.295~334.