

실시간 *In-situ* IR을 이용한 Glycidyl Azide Monomer(GAM)의 양이온중합 반응속도 연구

Kinetic Study on the Cationic Polymerization of Glycidyl Azide Monomer(GAM) by Real-Time *In-situ* IR

김형석^{*.***} 김관영^{*} 강신춘^{*} 노시태^{*}
 Hyoung-Sug Kim Kwan-Yung Kim Shin Choon Kang Si-Tae Noh

김진석^{**} 유재철^{***} 최근배^{***}
 Jin-Seuk Kim Jae Chul Yu Keun Bae Choi

Abstract

We synthesized glycidyl azide monomer(GAM) as a monomer for polymerization of glycidyl azide polymer(GAP) which is a promising energetic prepolymer for a plastic-bonded explosive. Using quantitative real-time *in-situ* infrared(*in-situ* IR) spectroscopy, kinetic study on the cationic ring opening polymerization of GAM was carried out. The reaction rate was obtained from monitoring the change of ether C-O stretching band(1050cm^{-1}) in series IR spectra. The reaction was in accordance with the first-order reaction law for each of reaction temperature at 100/1 mole ratio of [GAM]/[BF₃*etherate]. In the ring opening polymerization of GAM, with ratio of [GAM]/[BF₃*etherate] to equal 100/1 at various temperature, the activation parameters obtained from the evaluation of kinetic data were $\Delta H^{\ddagger}=14.34\text{kcal/mol}$, $\Delta S^{\ddagger}=-12.31\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ and $E_a=14.89\text{kcal/mol}$.

Keywords : Glycidyl Azide Monomer, Glycidyl Azide Polymer(GAP), Kinetics, Cationic Polymerization, Real-Time *In-situ* IR Spectroscopy, Energetic Prepolymer

1. 서론

복합화약(Plastic-bonded Explosive, PBX's)의 결합제

로 사용하는 선폴리머(Prepolymer)는 hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)을 이용한 폴리우레탄계가 대표적으로 널리 사용되고 있다. 이것은 HTPB가 점도가 낮아서 분자화약과 같은 고체 충전제를 많이 충전할 수 있고, 유리전이온도가 낮아서 복합화약을 군용환경에서 운용하였을 때 탄성을 유지시켜주기 때문이다. 따라서 HTPB와 이소시아네이트와의 경화 공정에 관한 연구는 굉장히 많이 되어있다. 그러나 HTPB는 복합화약의 약 14~15% 정도 사용되어 복합화약의 기계적

† 2008년 12월 10일 접수~2009년 2월 27일 게재승인

* 한양대학교 화학공학과(Hanyang University)

** 국방과학연구소(ADD)

*** (주)헵스캠 부설 기술연구소(Hepce Chem Co., Ltd.)

책임저자 : 김형석(khs@hepce.com)

성질은 향상 시키나, 비활성물질(자체적으로 에너지를 함유하고 있지 않은 물질)이기 때문에 복합화약의 에너지를 감소시키는 단점을 안고 있다. 따라서 많은 과학자들은 복합화약의 성능을 향상시키기 위하여 에너지를 함유한 결합제의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

일반적으로 추진제와 복합화약의 물성은 그 구성성분의 형태와 표면면적, 보조물이나 결합제의 가공경로에 따라 크게 좌우되는데, 결합제는 폭발성분(분자화약 혹은 산화제)들을 결합시켜 치수안정성을 높이고, 각 폭발성분 사이의 공간을 채우는 충전제로서도 기능하게 된다^[1].

로켓이나 총포의 성능을 좌우하는 인자로는 주로 specific impulse(Isp), chamber 온도(Tc), characteristic velocity(Co)와 발생한 가스의 분자량(Mg) 등^[2]이 있다. 따라서 폭발성능을 향상시키기 위해서는 추진제의 모든 구성성분에 에너지를 부여하는 것이 바람직하다. 에너지화 고분자는 크게 두 방향으로 연구가 진행되고 있는데, 단량체 수준에서 에너지를 부여한 것을 중합하여 에너지화 고분자를 합성하는 방향과 기존에 있던 고분자 탄성체를 개질시켜 에너지화 관능기를 부여하는 방향으로 나누어 볼 수 있다^[1]. 전자의 경우에는 polyoxetanes계열^[3~9]과 polyoxiranes계열^[10], polyformal계열^[11~12]과 에너지화 폴리우레탄계열, 에너지화 아크릴 바인더 계열^[13] 등이 있으며, 후자의 경우에는 glycidyl azide polymer(GAP)^[14], nitrated polybutadiene계열^[15]과 nitrated polystyrene계열^[16], polyvinyl nitrate(PVN)계열^[17] 등이 있다.

GAP은 측쇄에 달려있는 azide기로 인해 결합제로부터 필요한 에너지의 일부분을 공급하고 저연, 저공해, 둔감성, 높은 밀도와 연소속도, 자체적으로 발열하는 특성이 있다. 또, 말단기가 수산기이기 때문에 이소시아네이트와의 중합반응을 통하여 더 좋은 기계적 물성을 갖는 우레탄구조를 만드는데 유리한 특성을 가지고 있으며, 이때 생성된 폴리우레탄 탄성체는 추진제내의 에너지 구성성분의 성능과 안정성을 높여주고, 취약성과 물리화학적 물성을 개선시켜주므로 저연 고체추진제, 폭발물, 총포 추진제와 발연탄이나 발광, 조명탄의 결합제로 많이 이용되고 있다^[18~20].

GAP을 추진제로 응용하는 데 있어서 결합제로서의 특성 및 다른 구성 물질과의 적합성뿐만 아니라 바인더 매트릭스의 열적 기계적, 탄도적 특성에 대한 연구와 지식들이 필요하다. 이러한 요구에 따라 GAP과

GAP을 기본으로 하는 물질의 열적 특성에 관한 연구가 어느 정도는 이루어지고 있으나^[8,21~23] GAP 합성시 반응성이나 열역학적인 연구가 매우 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 GAM을 이용한 GAP 중합에 있어서, *in-situ* IR을 이용하여 실시간에 따른 전환율을 측정하여 GAM의 반응속도론적 데이터와 GAM 중합의 열역학적 파라미터를 고찰하였다.

2. 실험

가. 시약

모든 용매는 증류하여 질소 가스 하에서 보관하였다. MC(Methylene Chloride, Aldrich)는 진한 황산과 포화 중탄산수소 및 물로 각각 충분히 씻고 건조(Na₂SO₄)한 다음 증류하여 사용하였으며 Glycidol(Aldrich), TsCl(*p*-Toluenesulfonylchloride, Aldrich)는 정제 없이 사용하였으며, DMSO(Dimethyl sulfoxide, Aldrich)는 일주일동안 건조된 4Å의 분자체에서 탈수하여 사용하였다. TEA(Triethylamine, Aldrich)와 Sodium azide(Aldrich), 18-Crown-6(Aldrich)는 더 이상의 정제과정 없이 사용하였으며, BF₃*etherate(Boron trifluoride-diethyl etherate, Aldrich)와 *in-situ* IR용 용매로 사용한 MC(Methylenechloride, HPLC grade, Junsei)도 더 이상의 정제과정 없이 사용하였다.

나. 분석 및 측정

단량체 합성의 구조분석에 있어서, FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, JASCO FT/IR-410)은 KBr pellets 위에 GAP과 GAM을 코팅한 후 상온에서 16 scans의 평균과 4cm⁻¹의 resolution의 wave number로 측정하였다. 그리고 ¹H-NMR(Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Mercury-300)은 CDCl₃을 용매로, tetramethylsilane(TMS)를 내부 표준물질로 사용하였다.

다. 반응속도 측정을 위한 실험장치 및 방법

본 실험에서 반응속도 측정을 위해 사용된 반응기와 분석기를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 내부에서 실시간으로 직접 FT-IR 데이터를 얻을 수 있는 *in-situ* FT-IR 장치는 24/40 glass joint로 반응기와 연결하였다. 이 장치는 mercury cadmium telluride(MCT) 검출기

가 장착된 반응 분석 시스템으로서 mid-infrared FT-IR spectroscopy(React IR 1000™, ASI Applied Systems, Millersville, MD)를 사용하였다. 장치에 사용된 sensor로는 DiComp(Diamond Composite) insertion probe을 사용하였으며, 이는 pH 1~14, 온도범위 -80~250℃, 압력 10~100psi, 파장 4400~2150 및 1950~650cm⁻¹에서 사용 가능하다. FT-IR의 분석 조건은 resolution 4cm⁻¹, scan 256, 그리고 spectrum을 얻는 시간 간격은 2분으로 설정하였다. 반응 전 및 반응 중의 온도는 항온조를 이용하여 조절하였고, 급격한 온도 변화 및 외부 온도의 영향을 최소화하기 위해 중탕 형식을 취했으며, 모든 반응은 4구 30ml로 Fig. 1에 나타난 형태로 제작한 반응기에서 실시하였다. 반응이 진행되는 동안 질소 가스로 반응기 내부를 충전 하였고, magnetic stirrer의 교반속도를 100rpm으로 유지하여 내용물이 잘 섞이게 하였다. 또한 반응기 내부 및 외부의 온도는 A/D, D/A변환기를 사용하여 컴퓨터와 연결하고 Borland C++ 언어로 프로그래밍한 software를 사용하여 제어 하였다.

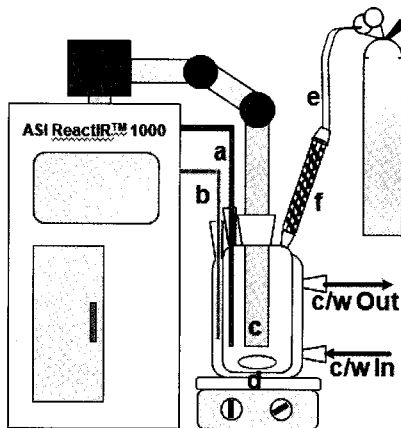


Fig. 1. Schematic diagram of polymerization reactor (30ml). a) thermocouple probe for inside b) thermocouple probe for jacket, c) DiComp probe, d) magnetic stirr., e) dry nitrogen purge line, and f) condenser

시험방법은 우선 glycidyl azide monomer(0.5g, 5mmol)를 methylene chloride(13.25g)에 녹여 0.5M 농도로 칭량하여 반응기에 넣고, magnetic stirr, 콘덴서와 질소주입구, IR Probe, 온도센서가 장착된 4구 반응기 마개를 결합시킨 후 항온조를 이용하여 반응온도에 도달

할 때까지 100rpm으로 교반하면서 질소를 통과시켰다. 반응온도에 도달하면 *in-situ* FT-IR을 동작시킨 후 2회 scan 후에 BF₃*etherate(0.82mg, 5μmol)를 첨가하고 흡광도를 실시간으로 측정하여 ring-opening에 의해 생성되는 에테르기(C-O)의 생성에 따른 내부기준을 모니터링 하였다. 반응온도는 -5℃, 0℃, 5℃, 10℃로 하여 온도에 따른 에테르기 생성의 변화를 관찰하였으며, 이러한 과정을 Fig. 2에 요약 정리하였다.

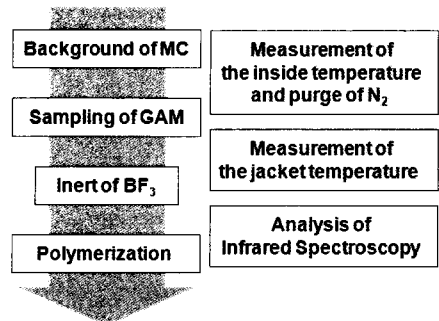


Fig. 2. Measurement process of react rate by *in-situ* IR

라. Glycidyl Azide Monomer(GAM)의 합성

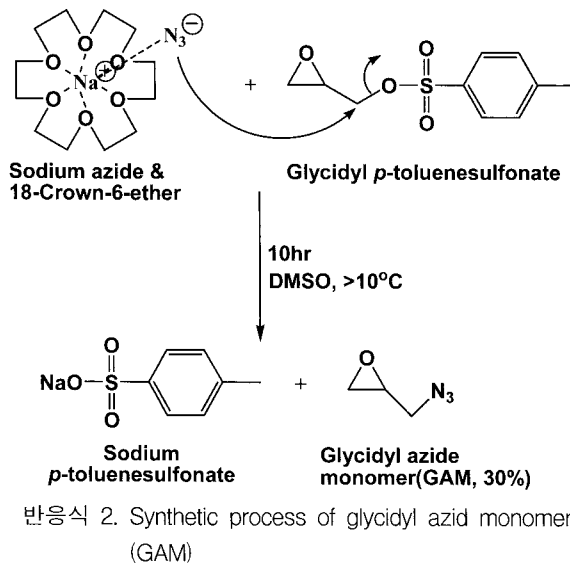
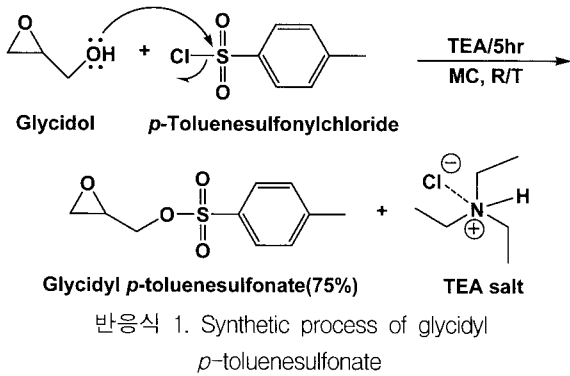
1) Glycidyl *p*-toluenesulfonate의 합성

Glycidol(100g, 1.30mol)을 MC(1L)에 녹인 후, *p*-toluenesulfonylchloride(252.1g, 1.30mol), triethyl-amine(132.2g, 1.3mol)를 가하고 상온에서 5시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 반응의 진행과 완결은 TLC(Thin Layer Chromatography/Rf 0.7, n-hexane : ethyl acetate = 3 : 2)를 통해 확인하였고, 생성된 고체는 glass filter를 사용하여 제거하였다. 그리고 여과액을 1N HCl, 포화 NaHCO₃ 수용액 그리고 증류수로 각각 2회씩 씻고 추출한 후, 유기층을 Na₂SO₄로 건조 하였으며, 이를 농축하여 얻은 최종 잔유물은 flash short column chromatography(n-hexane : ethyl acetate = 3 : 2 → MC)로 분리 정제하여 glycidyl *p*-toluenesulfonate(221.9g, 75%)를 연갈색의 oil 형태로 얻었다. 이러한 합성과정은 반응식 1에 나타내었다.

2) Glycidyl azide monomer(GAM)의 합성

Glycidyl *p*-toluenesulfonate(115g, 0.49mol)을 dried dimethylsulfoxide(300ml)에 녹인 후 sodium azide(29.48g, 0.49mol), 18-crown-6-ether(2g, 7.57mmol)를 가하고 10℃ 이하에서 10시간동안 반응을 진행시켰다. 반응의 완결은 mini work-up(diethyl ether : water)을 통해 얻은 유

기층을 농축하여 FT-IR를 통해 확인 하였다. 반응 완결 후, diethyl ether(500ml)를 첨가한 후, 증류수(300ml x 5)로 총 5회에 걸쳐 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조 후 농축한 후, distillation(43°C/20mmHg) 과정을 통해 glycidyl azide monomer(14.8g, 30%)를 연노랑의 oil 상태로 얻었으며, 수소 핵자기 공명스펙트럼(¹H-NMR)과 FT-IR을 통하여 구조를 확인 하였다. 이러한 합성과정은 반응식 2에 나타내었다.



3. 결과 및 고찰

가. Glycidyl Azide Monomer(GAM)의 합성

GAM의 합성을 위하여 본 연구에서는 출발물질로 glycidol을 사용하였다. 먼저 첫 번째 단계에서는 출발

물질의 -OH기를 활성화시키기 위하여 p-toluene sulfonyl chloride와 반응시켜 glycidyl p-toluene sulfonate를 합성 하였다(수율 75%). 두 번째 단계, 즉 최종 생성물인 GAM 얻기 위하여 DMSO 용매 내에서 촉매 18-crown-6-ether와 친핵체인 NaN₃을 사용하여 10°C에서 10시간 이상 반응시켜 GAM을 합성 하였다(수율 30%).

합성한 GAM의 구조는 ¹H-NMR과 FT-IR을 사용하여 확인 하였으며, 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 3의 ¹H-NMR 결과를 보면 a, b 피크는 각각 GAM에서 epoxy기의 O-CH₂(δ=3.5ppm, d, 2H), O-CH(δ=3.2ppm, m, 1H)이며 c 피크는 N₃-CH₂(δ=2.7ppm, d, 2H)에 해당함을 확인 할 수 있었다. 그리고 Fig. 4의 FT-IR 결과를 보면 asymmetric azide(-N=N=N stretching) 피크는 2000~2200cm⁻¹에서 강하게 나타나고 있고, 1030~1270cm⁻¹ 사이에 강하게 cyclic ether 피크가 나타나는 것을 확인함으로써 glycidyl azide monomer (GAM)의 합성을 확인 하였다.

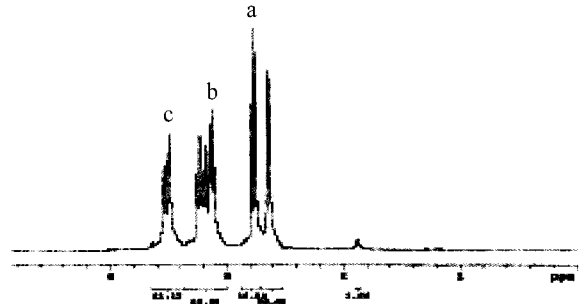


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of glycidyl azide monomer (GAM)

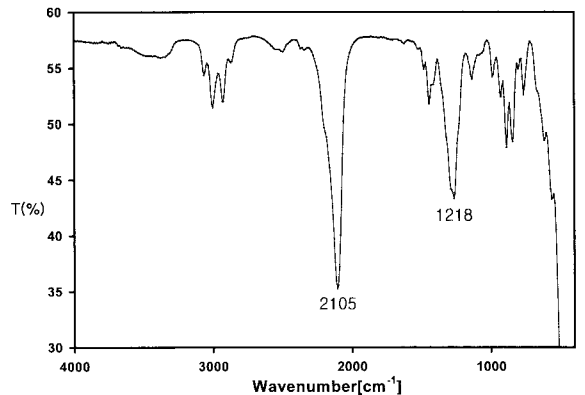


Fig. 4. FT-IR spectrum of glycidyl azide monomer (GAM)

나. GAM의 중합반응 속도 및 고찰

산 촉매 하에서 GAM의 개환반응은 GAM 즉 단량체 농도는 용매 MC를 사용하여 약 0.5mmole로 하였으며, 촉매 농도는 약 5μmole로 하고, 반응온도는 -5, 0, 5 및 10℃로 각각 변화시켜 Fig. 2와 같은 실험공정으로 실시하였다

또한 본 실험에서는 흡광도를 실시간으로 측정하여 이를 반응속도 규명에 사용하고자 하였기에, 그 장비로는 *in-situ* React IR을 사용하였다. 이는 *in-situ* React IR은 반응중인 액체 혼합물의 IR spectrum을 실시간으로 sampling 과정 없이 얻을 수 있을 뿐만 아니라 background spectrum을 solvent background 하에서 수집할 수 있다는 장점이 있기 때문이며, 반응 참여물 들만의 spectrum을 blank background에서 보다는 더 좋은 해상도로 얻을 수 있기 때문이다.

한편, 반응이 진행되는 동안 *in-situ* React IR로 얻은 일련의 IR spectrum을 통하여 각 작용기의 피크 위치를 비교함으로써 반응에 참여하는 작용기들의 피크위치 및 크기의 변동을 확인 하였으며, 그 대표적으로 반응온도 0℃인 spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. 이는 용매를 background로 설정하여 반응하는 동안 작용기들의 농도 변화가 쉽게 확인 될 수 있도록 한 것이며, GAM과 GAP에 대한 특성 피크는 750~2250cm⁻¹ 범위의 영역에서 나타나므로 이 영역만 선택하여 확대해 나타내었다.

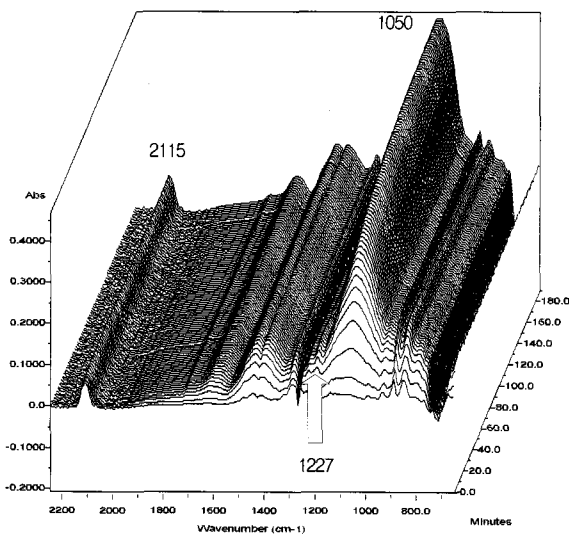


Fig. 5. *In-situ* IR spectra taken during the course of the polymerization of GAP(Reaction Temp. : 0℃)

Fig. 5에서 보면 asymmetric azide stretching의 2115 cm⁻¹ 피크와 epoxy 기의 C-O stretching의 1227cm⁻¹ 피크, 그리고 중합이 진행됨에 따라 epoxy의 개환반응으로 생성되는 ether의 C-O stretching 피크(1050cm⁻¹)가 나타내는 감도 변화를 통해, 중합이 진행되는 동안 단량체의 농도가 감소되고 중합물의 농도가 증가되는 것을 뚜렷이 확인할 수 있었다. 그러나 1227cm⁻¹ 피크의 경우 intensity가 상대적으로 강한 1050cm⁻¹에 의해 가려지는 결과로 반응생성물로 인해 증가하는 1050 cm⁻¹의 감도를 단량체의 농도 계산에 사용하였다. 그리고 asymmetric azide stretching의 2115cm⁻¹ 피크는 반응이 진행되는 동안 거의 변화하지 않음을 확실하게 볼 수 있기 때문에 이 피크를 상대적인 내부기준으로 사용하였다^[24].

반응온도 -5, 0, 5 및 10℃에서 단량체 GAM의 농도 [M]과 촉매 BF₃*etherate의 농도 비율을 100/1로 하여 동적 실험을 실시하고 여러 가지 속도론적 모델에 대하여 검토한 결과, 폴리머의 농도 [P]의 증가 속도는 전체적으로 1차 속도식으로 표현할 수 있으며, 이는 다음과 같은 식 (1)으로 표현할 수 있다^[25].

$$[P] = [M]_0(1 - e^{-kt}) \tag{1}$$

식 (1)을 통하여 본 연구에서는 생성되는 폴리머의 농도 [P]를 실험실적으로 얻은 값을 이용하여 각각의 온도에서의 속도상수 k를 구하여 Table 1에 나타내었으며, Fig. 6과 같이 각각의 온도에서 실험실적 전환율과 이론적 전환율을 plot 하였다.

이때 이론적 전환율은 1차 속도반응식으로 가정하고 Metlab 6.5 버전의 FMINSEARCH 프로그램을 이용하여 계산하였다. 이 프로그램은 Nelder-Mead simplex (direct search) method를 기본으로 한 것으로 실험실적으로 얻어진 전환율과 이론적으로 얻어진 전환율의 차를 합한 값이 최소가 되도록 하기 위해 $\min \sum (Y_{data} - Y_{cal})^2$ 의 식을 통해 계산된다.

Fig. 6에서 보면 각각의 반응온도 조건에서 반응 시작 후 40분 후부터 전환율이 증가하는 속도가 현저히 떨어지는 것을 확인 하였으며, 이론적 계산값과 거의 일치함을 확인함으로써 전체적으로 반응 속도식은 일차에 따른다고 볼 수 있다. 또한 Table 1에는 반응 후 40분에서의 전환율을 각각의 온도에 대해서 나타내었는데, 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것으로 나타났다.

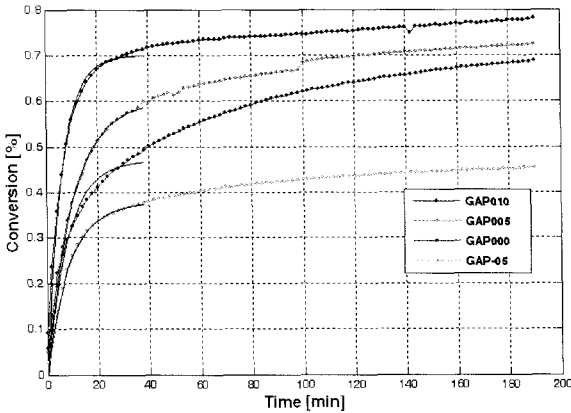


Fig. 6. Conversion of from GAM to GAP with various reaction temperature(at 1050cm⁻¹ peak).

Table 1. Polymerization temperature and corresponding rate constant for GAM

Ex. No.	Temp.(K)		Rate Constant k_{obs} (1050cm ⁻¹)	Conversion at 40min (%)
	T	1/T		
GAP010	283	0.00353	0.0945	72.1
GAP005	278	0.00360	0.0641	59.8
GAP000	273	0.00366	0.0442	50.1
GAP-05	268	0.00373	0.0207	37.5

한편, 열역학적 파라미터에 있어서, 반응온도에 대한 영향은 Arrhenius 식 (2)에 의해 얻을 수 있다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

이 식의 그래프로부터 E_a (활성화 에너지)를 구할 수 있다. E_a 는 실험적 활성화 에너지(experimental activation energy)로서 오직 엔탈피 성분만을 갖는다. 즉, $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ 이고 주어진 반응의 겉보기 에너지 장벽(approximate energy barrier)이다. 반응의 실제 에너지 장벽(true energy barrier)은 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger)로 주어지는데 이는 반응의 엔탈피(ΔH^\ddagger) 변화와 엔트로피(ΔS^\ddagger)변화를 나타낸다. 즉, $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ 이다. 주어진 온도에서 활성화 자유에너지는 다음과 같이 반응 속도상수에 의존한다.

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{kh}{k_B T} \quad (3)$$

여기서, $k_B = 1.3805 \times 10^{-23}$ [J/K](Boltzmann 상수), $h = 6.625 \times 10^{-34}$ [J · S](Plank 상수), R =기체상수 그리고 k =반응속도상수이다.

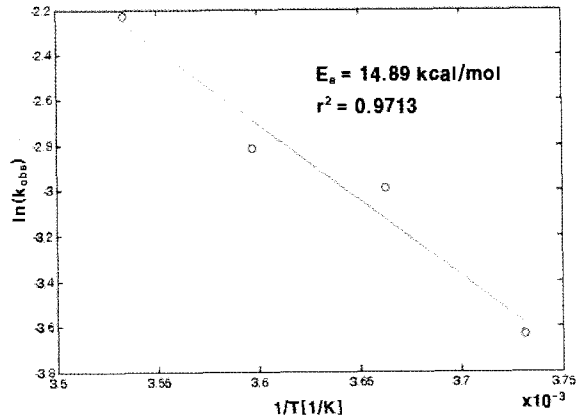


Fig. 7. Arrhenius plot for polymerization of GAM

자유에너지를 엔탈피와 엔트로피 항으로 나타낸 후 양변을 RT 로 나누고 대수를 취하면 다음의 Eyring 식이 얻어진다.

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4)$$

그러므로 $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ 그래프를 이용하여 절편과 기울기로부터 ΔS^\ddagger 의 값과 ΔH^\ddagger 를 구할 수 있다.

따라서 GAM 중합반응의 활성화에너지(E_a)는 Table 1의 각각의 온도영역에서 얻은 속도상수들을 식 (2)의 Arrhenius식에 대입하여 plot한 Fig. 7로부터 구할 수 있었으며, 엔탈피(ΔH^\ddagger)와 엔트로피(ΔS^\ddagger)는 식 (4)의 Eyring equation을 Fig. 8과 같이 도시하여 구하였다.

또한 여기서 얻은 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 각각의 온도에 대하여 식 (3)에 대입하여 Gibbs free energy(ΔG^\ddagger)를 계산하였으며, 이들 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

여기서 구해진 활성화 에너지는 $E_a = 14.89$ kcal/mol로서 반응물과 전이 상태 사이의 총 에너지 차이를 나타내며, 활성화 엔탈피는 $\Delta H^\ddagger = 14.34$ kcal/mol로서 반응물과 전이 상태 사이의 결합에너지의 차이를 의미한다. 또한 활성화 엔트로피는 $\Delta S^\ddagger = -12.31$ cal/mol · K로

서 반응물로부터 전이상태로 될 때 보다 더 질서 정연한 배양을 이루는데 필요한 에너지의 지표로서 여기서는 음의 값으로 나타난 것으로 보아 중합시 폴리머 라디칼과 모노머가 전이상태로 배양하는데 에너지가 소모됨을 알 수 있었다.

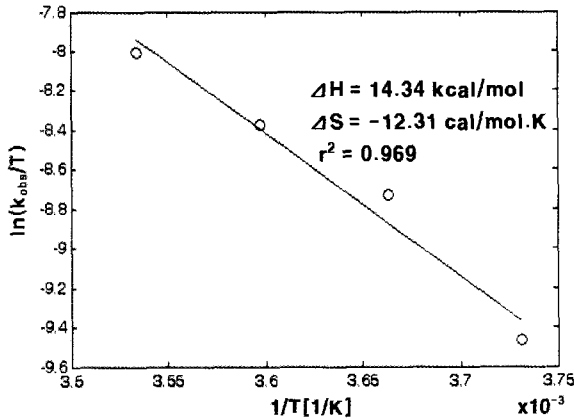


Fig. 8. Eyring plot for polymerization of GAM

Table 2. 중합온도에 따른 GAM의 열역학적 파라미터의 요약

Ex. No	ΔG^* (Kcal/mol)	ΔH^* (Kcal/mol)	ΔS^* (Kcal/mol·K)	E_a (Kcal/mol)
GAP010	17.83	14.34	-12.31	14.89
GAP005	17.76			
GAP000	17.70			
GAP-05	17.64			

4. 결론

플라스틱 결합 추진제로 사용되는 에너지화 prepolymer인 glycidyl azide polymer(GAP)를 중합하기 위해, glycidol을 출발물질로 하여 glycidyl azide monomer(GAM)를 합성하였다. 그리고 정량분석이 실시간으로 가능한 *in-situ* IR을 이용하여 GAM의 cationic ring opening polymerization의 반응속도 연구를 실시하였으며 그 주요 결과는 다음과 같다.

1. GAP의 생성속도는 IR 스펙트럼에서 GAM의 에폭사

ring이 open 됨으로서 생성되는 ether C-O stretching 1050cm^{-1} peak를 모니터링 함으로서 관찰할 수 있었다. 그러므로 정량분석이 실시간으로 가능한 *in-situ* IR을 이용하여 GAP의 생성속도를 연구하는데 있어 적절한 수단이 될 수 있음을 확인하였다.

2. 단량체 [GAM]과 촉매 [$\text{BF}_3 \cdot \text{etherate}$]의 몰비가 10/1인 상태에서 각각의 반응온도(-5, 0, 5, 10°C)에 대하여, 반응 온도가 높을수록 전환율은 증가하고, 반응시작 후 40분 후부터 전환율이 증가하는 속도가 현저히 감소함을 확인 하였으며, 이들은 일차반응 속도법칙에 따름을 확인 하였다.
3. 반응속도 상수로부터 구한 활성화 파라미터는 전체 온도범위(-5~ 10°C)에서 활성화에너지 $E_a=14.89\text{kcal/mol}$, 에탈피 $\Delta H^*=14.34\text{kcal/mol}$, 및 엔트로피 $\Delta S^*=-12.31\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ 이었다.

Reference

- [1] M. E. Clclough, H. Desai, T. W. Millar, N. C. Paul, M. J. Stewart and P. Gloding, "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives", Polym. Adv. Tech., Vol. 5, p. 554, 1994.
- [2] M. A. H. Talukder and G. A. Lindsay, "Synthesis and the Preliminary Analysis of Block Copolymers of 3,3-bis(azidomethyl)oxetane and 3-nitratomethyl-3-methyloxetane", J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., Vol. 28, p. 2393, 1990.
- [3] H. Cheradame, J.-P. Andreolety and E. Rousset, "Synthesis of Polymers Containing Pseudohalide Groups by Cationic Polymerization, 1. Homopolymerization of 3,3-bis(azidomethyl)oxetane and its Copolymerization with 3-chloromethyl-3-(2,5,8-trioxadecyl)oxetane", Macromol. Chem. Phys., Vol. 192, p. 901, 1991.
- [4] H. Cheradame and E. Gojon, "Synthesis of Polymers Containing Pseudohalide Groups by Cationic Polymerization, 2. Copolymerization of 3,3-bis(azidomethyl)oxetane with Substituted Oxetanes Containing Azide Groups", Macromol. Chem. Phys., Vol. 192, p. 919, 1991.
- [5] B. Xu, C. P. Lillya and J. C. W. Chien, "Spiro (benzoxasilole) Catalyzed Polymerization of Oxetane

- Derivatives”, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., Vol. 30, p. 1899, 1992.
- [6] B. Xu, Y. G. Lin and J. C. W. Chen, “Energetic ABA and (AB)_n Thermoplastic Elastomers”, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 46, p. 1603, 1992.
- [7] T. Miyazaki and N. Kubota, “Energetics of BAMO”, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Vol. 17, p. 5, 1992.
- [8] Y. Oyumi, “Thermal Decomposition of Azide Polymers”, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Vol. 17, p. 226, 1992.
- [9] G. Manser, “in Proceedings of the 21st Annual Conference of ICT on Technology of Polymer Compounds and Energetic Materials”, Karlsruhe, Germany, Vol. 50, p. 1, 1990.
- [10] M. S. Cohen, “in Advanced Propellant Chemistry, R. T. Holzmann, ed., Advances in Chemistry Series”, American Chemical Society, Washing, p. 93, 1966.
- [11] H. G. Adolph, J. M. Goldwasser and W. M. Koppes, “Synthesis of Polyformals from Nitro- and Fluorodiols. Substituent and Chainlength Effects”, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., Vol. 25, p. 805, 1987.
- [12] H. G. Adolph, L. A. Nock, J. M. Goldwasser and R. E. Ramcomb, “Nitro- and Fluoropoly- Formals. II. Novel Polyformals from α , ω - Fluoro- and Nitrodiols”, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., Vol. 29, p. 719, 1991.
- [13] N. S. Morans and R. P. Zelinski, “Nitroalkyl Esters of Acrylic, Crotonic and Methacrylic Acids”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 72, p. 2125, 1950.
- [14] A. N. Nazare, S. N. Asthana and H. Singh, “Synthèse De Polybutadiènes Nitrés Hydroxy-Téléchéliques Par Nitromercuration Demercuration-I. Étude De La Réaction De Nitromercuration”, J. Energetic Mater., Vol. 10, p. 43, 1992.
- [15] F. Lugadet, A. Deffieux and M. Fontanille, “Synthèse De Polybutadiènes Nitrés Hydroxy-Telechéliques Par Nitromercuration Demercuration-II. Etude De La Demercuration et., Europ. Polym. J., Vol. 26, p. 1035, 1990.
- [16] T. Urbanski, “in Chemistry and Technology of Explosives”, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, p. 1418, 1983.
- [17] T. Urbanski, “in Chemistry and Technology of Explosives”, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, p. 404, 1984.
- [18] V. T. Bui, E. Ahad, D. Rheume and M. P. Raymond, “Energetic Polyurethanes from Branched Glycidyl Azide Polymer and Copolymer”, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 62, p. 27, 1996.
- [19] N. Kubota, Y. Yano and K. Miyata, “Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets(II)”, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Vol. 16, p. 287, 1991.
- [20] Milton Farber, S. P. Harris and R. D. Sri-vastava, “Mass Spectrometric Kinetic Studies on Several Azido Polymers”, Combustion and Flame, Vol. 55, p. 203, 1984.
- [21] S. M. Shen, A. L. Leu, S. Chen and H. Yeh, “Thermal Characteristics of GAP, GAP/BDN PA/BDNPF and PEG/BDNPA/BDNPF and the Energetic Composites Thereof”, Thermoche Acta, Vol. 180, p. 251, 1991.
- [22] D. E. Jones, L. Malechoux and R. A. Augsten, “Thermal Analysis of GAPTRIOIOL, an Energetic Azide Polymer”, Thermoche Acta, Vol. 242, p. 187, 1994.
- [23] S. M. Shen, S. W. Wang, S. I. Chen, F. M. Chang, C. C. Huang, “Thermal Decomposition of Cured GAP-AP Propellants Containing Catocene”, Thermoche Acta, Vol. 216, p. 255, 1993.
- [24] J. E. Michael and J. R. Anthony, “An FT i.r. Study of Reaction Kinetics and Structure Development in Model Flexible Polyurethane Foam Systems”, Polymer, Vol. 37, p. 1353, 1996.
- [25] L. K. Schmidt, “in The Engineering of Chemical Reactions”, Oxford University Press Inc., NY USA, p. 446, 1998.