

구아니딘 디나이트리아마이드 결정의 합성 및 특성 분석

김우람 · 권윤자 · 조영민[†] · 박영철*

경희대학교 환경응용과학과, *국방과학연구소 4 기술연구본부
(2015년 10월 16일 접수, 2015년 11월 13일 심사, 2015년 11월 16일 채택)

Synthesis and Characterization of Guanidine Dinitramide Crystal

Wooram Kim, Younja Kwon, Youngmin Jo[†], and Youngchul Park*

Department of Applied Environmental Science, Kyun Hee University, 1732, Deogyong-daero, Ciheung-gu, Yogin-si, Gyeonggi-do

*Agency for Defense Development 4th R&D Institute 1 Department, Daejeon, 34188

(Received October 16, 2015; Revised November 13, 2015; Accepted November 16, 2015)

초 록

친환경 고체산화제 GDN (guanidine dinitramide, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$)을 ADN (ammonium dinitramide, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)과 구아니딘 카보네이트(guanidine carbonate, $\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{CO}_3$)를 이용하여 부산물을 최소화시킨 고순도, 고수율로 합성하였으며, 이때 결정화 용매와 합성 과정에 따라 α -form과 β -form을 각각 얻었다. 이들의 화학적 조성과 함량은 동일하지만, 구조적인 형태가 다르다는 것을 Raman-IR과 TGA-DSC 분석을 통해 관찰하였다. 특히 열특성(TGA-DSC)에 있어서 α -form과 β -form 결정은 매우 큰 차이를 보였다. 흡열온도는 100 °C 부근으로 유사한데 비하여, 발열최고온도에서는 α -form은 155.7 °C이었으며, β -form은 191.6 °C로 나타났다. 또한 발열량도 α -form은 536.4 J/g이었으나, β -form은 1310 J/g으로 2.5배 가까이 증가하는 형태를 나타냈다. 특히 열분해되는 패턴이 α -form은 1단계 분해과정을 거치면서 급격히 질량이 감소하는 반면, β -form은 2단계 분해과정을 보이며 서서히 질량이 감소하는 특성이 관찰되었다.

Abstract

An environmentally favorable solid oxidizer, guanidine dinitramide ($\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$), with high purity and synthesis yield was prepared using guanidine carbonate ($\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{CO}_3$). Two different crystalline forms (α -form and β -form) were obtained depending on the solvent used and synthesis process. Despite of the same chemical composition, Raman-IR and TGA-DSC revealed that different structures existed between them. In particular, the thermal analysis showed the exothermic temperature of α -form at 155.7 °C while 191.6 °C for β -form. The caloric value of α -form was 536.4 J/g which was 2.5 times larger than that of β -form, 1310 J/g. In addition, α -form was steeply decomposed with one-step variation, but β -form followed a two-step thermal decomposition pattern.

Keywords: Guanidine, nitramide, solid propellant, green oxidizer, crystal structure

1. 서 론

유용한 에너지 물질로 활발하게 연구되고 있는 디나이트리아마이드(dinitramide salts, $(-\text{NO}_2)_2$) 화합물은 친환경 고체 산화제로서 독성과 환경 오염물질로 규제가 되는 AP (ammonium perchlorate, NH_4ClO_4)와 하이드라진(hydrazine, N_2H_4)을 대체하여 다양한 용도로 사용되고 있다[1]. 실제로 AP와 ADN (ammonium dinitramide, $\text{NH}_4^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$), HAN (hydroxylammonium nitrate, $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{NO}_3^-$), HNF (hydrazinium nitroformate, $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$), HN (hydrazinium nitrate, $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$) 등

은 실제로 로켓추진제로서 우주산업과 가스발생제로서 자동차의 에어백 등에 성공적으로 이용되고 있다[2-4]. 이들 중에 가장 대표적인 물질이 ADN이다. 그러나 양이온의 형태로 구성된 형태인 ADN은 높은 흡습성으로 인하여 보관성과 안정성이 낮기 때문에 암모늄염을 유기염으로 치환한 Gu-DN (guanylurea dinitramide, $((\text{NH}_2)_2\text{CNHCONH}_2)\text{N}(\text{NO}_2)_2$)과 GDN (guanidine dinitramide, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$) 등이 새롭게 제시되고 있다[5]. 이 두 물질은 흡습성이 거의 없기 때문에 보관성, 안정성이 매우 우수하고, 분해반응에 따른 화합물의 순도저하 등의 문제점이 없다 하겠다. 따라서 유기염의 일종인 GDN은 친환경적인 에너지물질로 미래 지향적 물질이며, ADN에 비해 민감성이 낮고 동시에 열안정성과 에너지 발생량이 높은 물질로 사용가능성이 높다[6].

현재 GDN은 단독 또는 다른 에너지물질과 혼합하여 가스발생제를 목적으로 사용하기 위해 노력 중이지만 GDN에 대한 합성공정이나 이들의 물성 및 순도에 대한 연구결과는 많이 보고되고 있지 않다. 보편적으로 가능한 합성법으로는 구아니딘 양이온을 함유한 질산염, 황

[†] Corresponding Author: Kyun Hee University,
Department of Applied Environmental Science, 1732, Deogyong-daero,
Ciheung-gu, Yogin-si, Gyeonggi-do
Tel: +82-31-201-2485 e-mail: ymj@khu.ac.kr

산염, 염산 등의 화합물들과 ADN의 이온교환반응을 통해 GDN이 합성될 수 있다[7].

본 연구에서는 탄산구아니딘(guanidine carbonate, $\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{CO}_3$)과 ADN을 이온 교환시킴으로써 부산물을 생성시키지 않고, 고순도의 GDN을 합성하는 새로운 공정을 제시하고자 한다. 특히 결정화 과정에서 적용하는 용매의 용해도와 극성도가 서로 다른 결정의 형태와 물리적 성질을 나타낼 수 있음을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

순도 99%인 술폰산칼륨(KNH_2SO_3)은 TCI (Japan, Tokyo)사의 수산화칼륨과 술폰산($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)의 중화반응으로부터 합성하였다. GDN 합성을 위한 ADN은 합성한 술폰산 칼륨과 발연질산(fuming nitric acid, HNO_3 98%), 농축황산(H_2SO_4 98%)으로부터 직접합성법을 통하여 준비하였다. 탄산구아니딘은 Sigma-aldrich 제품을 사용하였으며, 기타 용매류인 이소프로필알콜($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), 아세톤($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 아세트산에틸($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)은 DAEJUNG CHEMICALS & METALS (Korea) 제품을 구입하여 사용하였다.

2.2. 합성반응

본 연구팀이 보유하고 있는 직접합성 기술을 적용하여 ADN을 우선 제조한 후, 탄산구아니딘염과 함께 증류수에 녹임으로써 합성반응을 시작하였다[8]. 반응물의 온도는 40°C 로 유지하였고, 1~2 h 동안 교반하면서 이온교환반응을 진행시켰다. 이때, 반응식 (1)~(3)에서와 같이 암모늄카보네이트로부터 암모니아와 이산화탄소가 분해되면서 기체상태로 소멸됨으로써 반응 수용액의 pH 변화가 안정화되면 반응이 완료된 것으로 판단하고, 진공회전농축기를 이용하여 수분을 감압 증발시킨다. 이러한 농축과정은 백색의 고형물질만 남을 때까지 계속 진행하였다. 이후, 다양한 결정화 방법에 따라 농축물로부터 GDN의 결정을 최종적으로 추출하였다.

2.3. 결정화공정

본 연구의 주요 목적은 유효 결정화 공정을 도출하는 것으로서 적용하는 용매와 반응조건에 따라 서로 다른 형태의 GDN 결정을 얻을 수 있음을 보여주고자 하였다.

결정화 방법 1. α -form의 GDN을 얻는 과정으로서 상기 합성법을 거쳐 농축시킨 중간 생성물 고체 화합물에 dropping funnel을 이용하여 이소프로필알콜을 서서히 가하여 고체를 석출시키고, 상온에서 30 min간 더 교반하였다. 고체 화합물을 여과하고 이소프로필알콜과 아세트산에틸을 1 : 1로 혼합한 용액으로 세척한 후, 50°C 의 오븐에서 10 h 이상 충분히 건조하였다.

결정화 방법 2. β -form의 GDN을 합성하는 과정으로서 합성, 농축한 중간 생성물 고체 화합물에 증류수를 가하고, 온도를 40°C 정도로 올림으로써 고체화합물을 모두 녹인다. 연노란색을 띠는 액체 수용액을 여과지(Advantec, 5A)를 이용하여 1차 여과한 후, 수용액을 서서히 교반하면서, 상온에서 $5\text{--}10^\circ\text{C}$ 로 냉각하여 고체상 생성물을 추출한다. 다시 고체생성물을 약 1 h 더 냉각상태에서 교반시킨 후, 여과하여 얻어진 고체를 50°C 의 오븐에서 10 h 동안 건조하였다. 생성된 고체 화합물은 결정화법 1, 2에 따라 α , β -form의 GDN을 얻었으며, 수율은 모두 각각 99% 이상을 보였다.

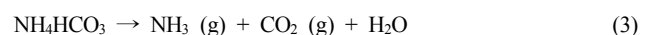
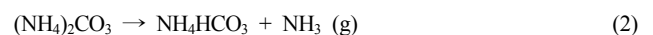
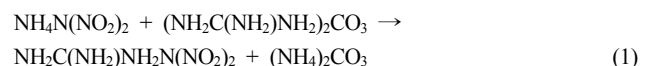
2.4. 시험분석

시험합성한 GDN 결정의 구조와 물리적 특성을 다양한 분석기법을 적용하여 확인하였다. 먼저, 합성한 GDN의 고유한 화학작용기들을 확인하기 위하여 적외선분광법(FT-IR, Spectrum One System, Perkin-Elmer, USA)을 시도하였고, 합성한 GDN 결정들의 성분함량을 비교하기 위하여 각각 같은 농도(1×10^{-6} mol)의 용액을 준비하여 가시광선-자외선분광법(UV-Vis, CARY 300 Bio, Varian, USA)을 이용한 흡광도를 측정하여 비교하였다. 또한 동일한 화학조성일지라도 분자간의 배열과 주변 분자 환경에 따라 변하는 적외선 영역에서의 분자 진동과 회전운동에너지를 측정하여 분자들의 전체적인 배열을 비교할 수 있는 고분해능 라만 분광법(HR-Raman, inVia Raman microscopes, Renishaw, UK)을 이용한 고찰을 시도하였다. 그리고 GDN 결정들의 입자형태와 크기를 비교하기 위해 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, LEO SUPRA 55, GENESIS 2000, Carl Zeiss, Germany)을 사용하였으며, 각각 이들은 DSC-TGA (TGA Q5000 IR / SDT Q600, TA, USA) 분석을 통해 온도에 따른 물질의 열변화량을 살펴보았다. 마지막으로 X-선 회절분석기(XRD, D8 Advance, Bruker, UK)는 신규 합성한 GDN 입자의 결정구조를 상대적으로 비교하기 위하여 사용하였으며, 이러한 결과들을 근거로 용매 종류에 따른 고체산화제로서의 GDN 결정들의 물리적 성질을 비교할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GDN 합성

GDN은 구아니딘 양이온과 디아이트트라아미드 음이온으로 구성되어 있는 이온성 결정물질이다. GDN은 ADN과 구아니딘 고체염(guanidine hydrochloride, guanidine nitrate, guanidine acetate, guanidine sulfate 등)과 이온교환반응을 통해 합성이 가능하다. 이전 연구에서는 다양한 조건에서 GDN을 시험적으로 합성하면서, 합성수율과 순도를 고찰하였다[9]. 이때 합성 과정에서 염화암모늄(NH_4Cl), 질산암모늄(NH_4NO_3), 아세트산암모늄($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$), 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 등이 부산물로 생성되는 것을 확인하였다. 이들 부생성물 물질들은 완벽하게 제거되기 어려웠을 뿐만 아니라, 결정화 과정에서 합성수율을 감소시키는 원인이 되고 있었다. 따라서 본 연구에서는 GDN을 합성하는 새로운 방법으로서 ADN과 탄산구아니딘염을 초기 반응물질로 시작해보았다. 이 경우, 앞선 사례들과는 달리 최종 목적물질인 GDN과 부산물인 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 미량 형성하였다. 그러나 탄산암모늄은 수용액에서 물질의 특성상 상온이상의 온도에서는 빠르게 NH_3 , CO_2 와 H_2O 의 가스상 물질로 쉽게 분해되어 결국 순수한 GDN만 남김으로써 고순도 결정상의 GDN을 얻을 수 있었다. 반응 과정에서 암모니아가 발생하는 것은 강한 자극성 냄새와 반응용기의 가장자리에 젖은 pH paper의 변화로부터 관찰할 수 있었다. 합성반응의 전체적인 mechanism은 다음과 같이 설명할 수 있다.



결론적으로 식 (1), (2), (3)을 통합하면 식 (4)와 같은 총괄 반응식을 세울 수 있다.

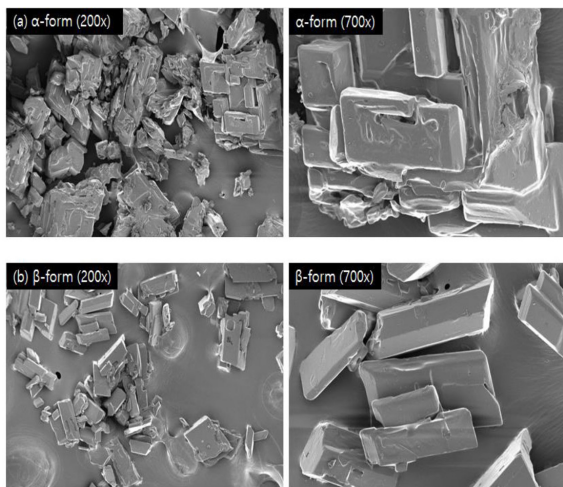
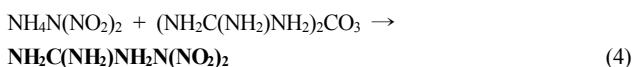


Figure 1. FE-SEM images of GDN (a) α-form (b) β-form.



GDN은 특정한 유기용매뿐만 아니라, 차가운 물에서도 용해도가 매우 낮다. 따라서 합성 과정을 통하여 추출한 GDN은 적절한 유기용매를 이용하여 효율적이고, 선택적인 결정화가 가능하다. 또한 합성 수용액을 낮은 온도로 유지하면 순수한 결정상의 GDN을 얻을 수 있기 때문에 추가적인 별도의 정제과정이 필요 없음을 알 수 있었다. 이러한 과정들을 통하여 시험 합성한 GDN의 수율과 순도는 각각 99% 이상을 보장할 수 있었다. 이때 본 연구에서는 결정화 용매를 차별화하여 다른 형태의 결정상을 얻을 수 있음을 다양한 분석을 통하여 확인하였다.

본 연구에서 시도한 ‘결정화 방법 1’의 경우는 이소프로필알콜 용매를 이용하여 결정화 시킨 것으로서 본 연구에서 처음으로 「α-form」이라고 명명하였고, ‘결정화 방법 2’의 「β-form」은 특정 유기용매가 아닌 증류수를 이용하여 냉각결정을 시도한 것이다.

주사형 전자현미경으로 imaging을 통해, 결정화 방법 1과 2를 이용하여 얻은 GDN의 입자형태와 크기를 살펴보았다. 200배와 700배 크기로 확대하여 Figure 1의 화면결과를 얻었다. 「α-form」 GDN의 경우는 사진에서와 같이 전체적으로 결정이 영감형태를 띠며, 개별입자의 외형을 고찰한 700배 확대사진에서 부분적으로 입자모양이 정, 직사각형들의 모양을 가짐을 알 수 있다(Figure 1(a)). 각 입자들은 100 μm보다는 조금 작은 크기로 분포하고 있었다. 한편, 「β-form」은 「α-form」보다 선명한 결정구조를 보이며, 각 입자들이 길쭉하고, 모서리가 직각에서 벗어난 형태로 「α-form」보다 약간 가는 모양이 관찰되었다. 이들 입자들은 상대적으로 덜 엉겨있는 상태이며, 개별입자들의 크기 또한 「α-form」보다는 다소 작은 것으로 판단되었다.

입자의 결정을 생성시키거나 성장시킬 때는 용매의 종류와 극성도의 영향을 받기 때문에 서로 다른 결정의 형상과 크기를 얻을 수 있다 [10]. 특히 본 결정화 방법에서처럼 수용액을 사용할 경우, 물 분자는 결정성장 시 결정화에 참여할 수도 있기 때문에, 경우에 따라 무수결정이나 수화결정이 생성될 수 있고, 궁극적으로 합성된 입자의 물리적 성질이 다르게 나타나기도 한다[11]. 그러나 합성한 GDN의 두 가지 결정에 대한 열분석을 실시한 결과(Figure 7), 물 분자의 이탈에 따른 질량손실현상을 찾아볼 수 없었다.

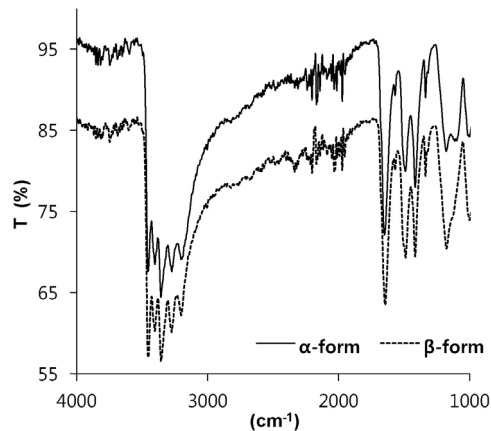


Figure 2. IR spectra of synthesized GDN.

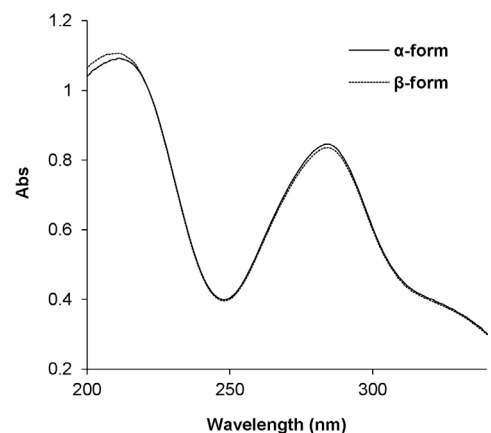


Figure 3. UV-Vis absorbance of synthesized GDN.

3.2. 합성 GDN의 화학구조 분석

3.2.1. 적외선 분광광도계(FT-IR) 분석

결정화 방법 1과 2를 거쳐 합성한 GDN 결정들을 ATR-diamond window를 이용하여 400-4000 cm⁻¹ 범위에서 적외선 분광 분석을 하였다. 이를 통해, 본 연구로부터 합성한 GDN 입자의 화학적 작용기를 확인하고, 화합물의 구조분석을 위한 스펙트럼을 얻었다. 특징적인 peak는 Figure 2와 같이 암모늄기를 나타내는 3452, 3402, 3354, 3278, 3203 cm⁻¹와 NO를 비롯한 질산화물의 존재를 보여주는 1642, 1491, 1416, 1337, 1179, 1000, 824, 731 cm⁻¹ 등으로서 GDN의 결합구조를 규명한 결과와 유사하였다[7]. 이를 통해, GDN의 분자 결합구조에 대한 화학적 특징을 확인할 수 있었다. 각각의 α, β-form 화합물을 동일한 조건에서 고찰하였을 때, 서로 다른 형태의 기능기를 나타내주는 peak를 찾지 못했다. 이는 합성한 물질이 동일한 화학구조로 구성되어 있고, 화합물을 구성하는 기능이 완벽하게 동일하기 때문에 α, β-form에 대한 IR 분석의 차이점이 전혀 관찰되지 않았을 것으로 예측된다.

3.2.2. 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis 분석)

결정화 방법 1과 2를 이용하여 합성한 GDN 결정들을 각각 동일한 농도(1 · 10⁻⁶ mol)로 준비한 후, 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여, 자외선 흡광도를 확인하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 GDN의 화합물 구조에 존재하는 디나이트라미이드 작용기[N(NO₂)₂]의 흡광

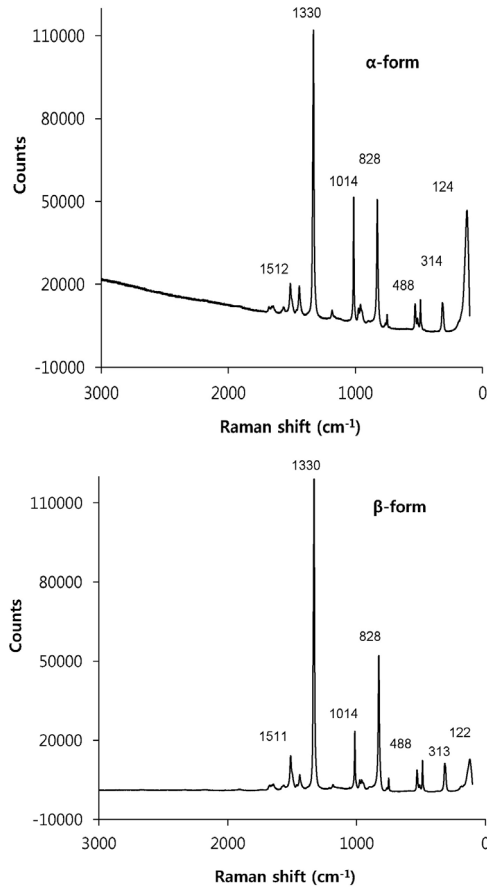


Figure 4. Raman-IR peaks of synthesized GDN.

도는 284 nm ($n \rightarrow \pi^*$)의 파장에서 관찰되는 것으로 보고되는 바, $[N(NO_2)_2]$ 의 구조가 존재함을 확인할 수 있었다[12]. 각각의 화합물에서 관찰된 peak의 흡광도 값이 동일하게 나오기 때문에 「 α -form」과 「 β -form」의 화학적 조성은 동일한 것으로 정의할 수 있다.

3.2.3. 고 분해능 라만 분광(Raman-IR)분석

라만-적외선 분광법을 이용하여 GDN의 구조와 결정형태를 살펴보았다. Figure 4에 도시한 두 개의 diffractogram을 살펴보면, 적외선 영역에서 흡광되어 나타나는 peak들의 위치는 동일하게 관찰됨을 알 수 있다. 그러나 1441, 1014, 828, 124 cm^{-1} 의 위치에서 α , β -form의 peak 패턴이 서로 다를 수 있다. 이는 FT-IR에서 동일한 형태를 얻어 화합물의 구성성분이 동일하게 나타난 것에 대한 결과와는 다르게 라만-적외선 분광 그래프에서는 동일한 성분의 물질이더라도, 결정들의 배열에 따라 이웃하고 있는 분자들의 위치와 거리가 다르면, 원자들간의 interaction energy가 다르게 되기에 서로 다른 peak들이 나타난다. 특히, 라만-적외선 그래프에서 1000 cm^{-1} 이하 영역은 분자들의 진동에너지에 해당하는 영역으로서 분자들의 배열형태가 달라지면 분자간의 dipole moment가 달라지기 때문에 본 연구에서 합성한 두 GDN 시료는 서로 다른 형태의 라만 분광스펙트럼을 보여주는 것으로 판단된다. 따라서, 결정화 방법 1과 2를 통해 얻은 화합물은 결정형태가 유사하지만, 물리적 성질이 서로 다른 두 가지 형태(α , β -form)로 존재할 수 있음이 입증되었다. 이들의 열적 특성은 TGA와 DSC 분석을 통하여 비교해보았다.

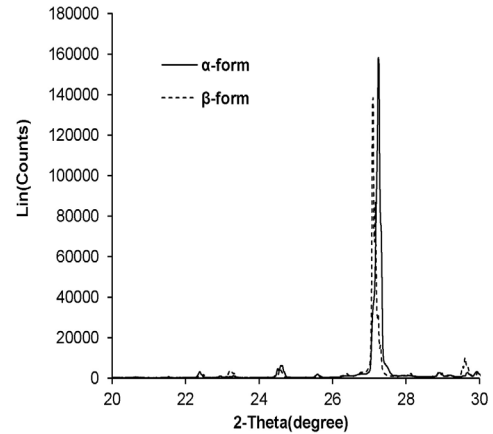


Figure 5. XRD peaks of synthesized GDN.

3.2.4. 화학구조분석

Figure 5는 X-선 회절분석기를 통하여 두 가지 방법으로 추출한 GDN 결정에 대한 화학적 구조를 보여주고 있다. 두 화합물 모두 비교적 단순한 결정상을 보여주고 있으며, 주 peak는 2-Theta 값이 27°인 부근에서 매우 특징적으로 나타났다. 그러나, 자세히 살펴보면, peak의 모양이 단일 성분의 구조가 아니고, α -form의 2-Theta 값은 27.25° ($d = 3.26$)이며, β -form은 27.12° ($d = 3.28$)에서 특징적으로 강하고, 부분적으로 다른 peak들(24.6, 25.6, 28.9, 29.7, 29.9°)이 존재함을 알 수 있다. 본 연구에서 합성한 신규 에너지물질인 GDN을 추출해내는 과정에서 사용하는 수용액 상의 용매에 포함된 수분이 내부의 분자 사이에 존재하는 결정형태로 생성되었을 수도 있다. 따라서 일부 단결정이 팽창되어 또다른 물질의 결정구조로 나타날 수도 있다. 그러나 화학적으로 GDN 분자구조를 유지하고 있기 때문에 물리적인 결정수에 의한 구조변화는 미미하여 XRD 상의 피크에서 복합물처럼 보이는 것으로 추정된다.

3.3. 합성 GDN의 열특성 분석

TGA와 DSC 분석은 온도프로그램을 설정하여 시료의 질량변화 시간이나 온도의 함수로서 분석하는 것으로서, 시료의 온도에 따른 흡열량과 발열량을 측정할 수 있다. 따라서 외부 가열에 의해 분해되는 단계에서 발생하는 물질의 질량손실은 증발이나, 가스상 산물을 생성하는 화학반응이 수반되기 때문에 물질의 분해 메커니즘을 추정할 수 있다. 두 개의 질산이온으로 구성된 디나이트라아마이드 화합물인 GDN은 고에너지 물질로서 연소분해가 폭발적으로 일어나면서 많은 양의 열이 발생한다. 그러나 상대적으로 잘 알려진 ADN이나 Gu-DN에 비하여 비교적 신물질인 GDN은 정확한 열특성이 알려지지 않았으며, 에너지물질로 활용하기 위해서는 가능한 많은 에너지를 발생할수록 유리하다고 판단된다. 동시에 흡열반응점이나 분해온도는 낮을수록 민감성이 높기 때문에 취급이 용이하지 않고, 안전성이 떨어지는 바, 일정한 온도 이상의 반응시작점이 유지될 필요가 있다.

본 연구에서는 시험합성한 GDN 결정들에 대하여 300 °C까지 온도를 상승시켜가며 변화되는 열특성을 살펴보았다. 이때 분석기기 내부 시료는 질소분위기를 유지하였으며, 온도는 5 °C/min 속도로 상승시켰다. Figure 6에 정리한 DSC 변화량을 보면 α , β -form 결정에서 모두 흡열온도가 100 °C 부근으로 유사한데 비해, 발열최고온도에서는 α -form은 155.7 °C인 반면 β -form은 191.6 °C로 나타났다. 또한 발열에너지 양도 α -form의 536.4 J/g에 비해 β -form은 1310 J/g으로

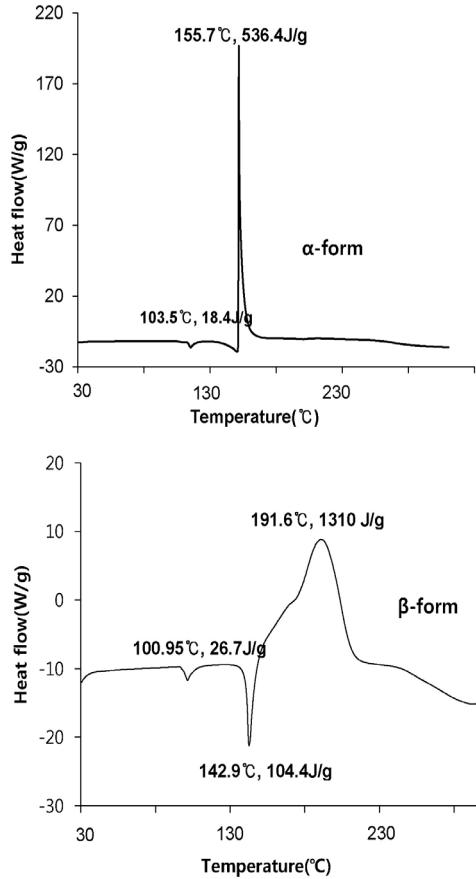


Figure 6. DSC curves of synthesized GDN.

2.5배 가까이 증가하는 형태를 보였다. β-form의 GDN은 142.9 °C에서 용해되면서 주변의 열을 많이 흡수하는 특이한 현상이 발생하였다. 결국 합성된 GDN 시료의 미세한 물리화학적 차이가 열적특성 변화를 유발하는 것으로 사료된다.

한편, Figure 7의 TGA 그래프를 통해 알 수 있듯이 열분해되는 패턴이 α-form은 1단계 분해과정을 거치면서 급격히 질량소멸과정이 나타나는 반면, β-form은 2단계 분해과정을 보이며 서서히 질량이 감소하는 특성이 관찰되었다.

즉, DSC 결과 비교하여보면, β-form의 GDN 입자는 100 °C 부근에서 흡열반응이 일어나고, 넓은 범위의 온도에서 많은 양의 열이 발생하는 것으로 나타났다. 반면에 α-form은 100 °C 부근에서 흡열과정이 거의 없이 좁은 온도범위에서 폭발적으로 짧게 발열현상이 나타나고, 잔존물이 전혀 남지 않는 질량감소효과가 발생하였다. 상대적으로 에너지(heat flow)량도 β-form보다는 낮게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 신물질인 구아니딘디나이트라미이드(GDN)를 암모늄 디나이트라미이드(ADN)와 탄산구아니딘을 이용하여 부산물이 존재하지 않는 고순도의 결정을 고수율로 합성하였으며, 이때 결정화 과정과 사용하는 용매에 따라 α-form과 β-form의 서로 다른 고체상 결정을 얻었다. 이소프로필알콜을 이용하여 결정을 추출하였을 때는 α-form을 형성하였고, 증류수를 용매로 사용한 수용액에서

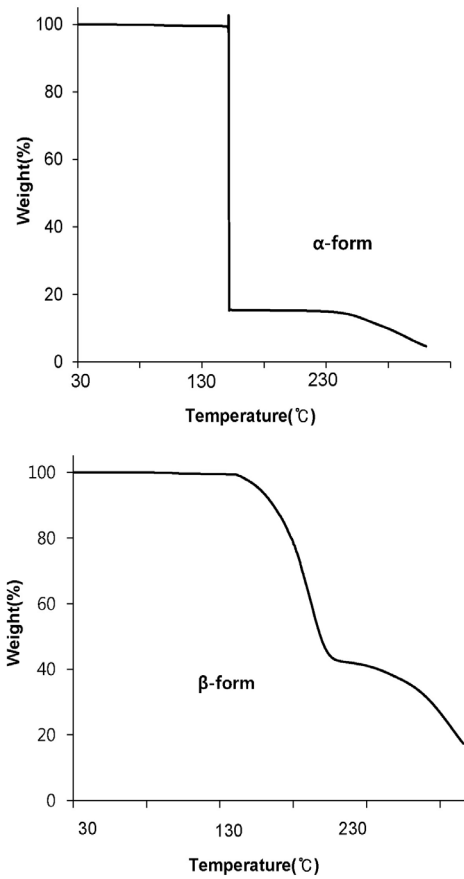


Figure 7. TGA curves of synthesized GDN.

서서히 결정화시켰을 때는 다소 가느다란 형태의 β-form을 이루었다. Raman-IR과 TGA-DSC 분석으로부터 이들의 화학적 조성과 함량은 동일하지만, 구조적인 형태가 다른 것을 확인하였다. 특히 열분해 과정에서 발열에너지 양이 α-form은 536.4 J/g인 것에 비해 β-form은 1310 J/g으로 2.5배 가까이 증가하는 형태를 보였다. 분해과정에 있어서도 α-form은 1단계의 단순한 분해과정을 거치면서 급격히 질량이 감소하는 반면, β-form은 2단계 분해과정을 보이며 서서히 질량이 감소하는 특징이 관찰되었다. 이러한 차별화된 결정구조와 열분해 메커니즘은 GDN을 연료로 사용하는 고에너지 혼합물을 제조하는 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

References

1. O. A. Luk'yanov, V. P. Gorelik, and V. A. Tartakovsky, Dinitramide and its salts, *Russ. Chem. Bull.*, **44**, 108-112 (1995).
2. A. S. Gohardani, J. Stanojev, A. Demairee, K. Anflo, M. Persson, N. Wingborg, and C. Nilsson, Green space propulsion: Opportunities and prospects, *Prog. Aerosp. Sci.*, **71**, 128-149 (2014).
3. B. Slettenhaar, J. F. Zevenbergen, H. J. Pasman, A. G. M. Maree, and J. L. P. A. Moerel, Study on catalytic ignition of HNF based non toxic monopropellants, 39th AIAA Joint Propulsion Conference, July 20-23, Huntsville USA (2003).
4. L. Courthéoux, S. Rossignol, C. Kappenstein, and N. Pillet, Improvement of catalyst for the decomposition of HAN-based mo-

- nopropellant - comparison between aerogel and xerogel, 39th AIAA Joint Propulsion Conference, July 20-23, Huntsville USA (2003).
5. S. RÖSTLUND, C. VÖRDE, C. SJÖQVIST, and S. CALSSON, Pyrotechnic thermal fuse, EP Patent 1885668 B1 (2006).
 6. N. Latypov and A. Langlet, The method of producing Dinitramide salts, WO Patent 1999046202 A1 (1999).
 7. X. K. Yang, K. Z. Xu, F. Q. Zhao, X. Yang, H. Wang, J. R. Ji, and Y. Y. Wang, Thermal Behavior, Specific Heat Capacity and Adiabatic Time-to-explosion of GDN, *Chem. Res. Chinese Universites*, **25**(1), 76-80 (2009).
 8. W. R. Kim, Y. J. Kwon, Y. M. Jo, and S. T. Jung, Synthesis of Organic salt Oxidizer, Guanidine Dinitramide, *J. Korea Oil Chem. Soc.*, **31**(3), 345-351 (2014).
 9. A. Langlet, H. Östmark, and N. Wingborg, Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, US Patent 5976483 (1999).
 10. R. Adihyaman and S. K. Basu, Crystal Modification of dipyr-idamole using different solvents and crystallization conditions, *Int. J. Pharm.*, **321**, 27-34 (2006).
 11. Y. Kawashima, T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, Y. Itoh, and S. Furuyama, Characterization of Polymorphs of Tranilast Anhydrate and Tranilast Monohydrate When Crystallized by two solvent change spherical crystallization techniques, *J. Pharm. Sci.*, **80**(5), 472-478 (1991).
 12. G. H. Nazeri, R. Mastour, M. Fayaznia, and P. Keyghobadi, Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **27**(1), 85-89 (2008).