

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2016.20.6.011>

## 둔감 에너지 가소제 합성 및 특성 분석

이웅희<sup>a,c</sup> · 김민준<sup>a</sup> · 박영철<sup>b</sup> · 이범재<sup>c,\*</sup>

### Synthesis and Characterization of Insensitive Energetic Plasticizer

Woonghee Lee<sup>a,c</sup> · Minjun Kim<sup>a</sup> · Youngchul Park<sup>b</sup> · Bumjae Lee<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Energetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea

<sup>b</sup>Agency for Defense Development, Korea

<sup>c</sup>Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [bjlee@cun.ac.kr](mailto:bjlee@cun.ac.kr)

#### ABSTRACT

BTTN and TMETN are representative energetic plasticizers used for various propellants. However these compounds are sensitive relatively. So, in order to develop insensitive energetic plasticizer, this study attempted to synthesize derivative of triazole, 4,5-bis(azidomethyl)-(2-methoxyethyl)-1,2,3- triazole (DAMETR). Also, the prepared compound was characterized by NMR, IR spectroscopy, and physicochemical properties such as glass transition temperature, melting point, decomposition temperature, density, viscosity and impact sensitivity. In addition, the heats of formation ( $\Delta H_f$ ) and detonation properties (pressure and velocity) of DAMETR were calculated using Gaussian 09 and EXPLO5 programs. Especially, 1-DAMETR(>50 J) was more insensitive than BTTN(1 J) and TMETN(9.2 J).

#### 초 록

BTTN, TMETN은 고체 추진제에서 사용되는 대표적인 에너지 가소제이다. 그러나 이 물질들은 충격 감도가 비교적 민감하다는 단점이 있다. 본 연구에서는 BTTN, TMETN 보다 둔감한 에너지 가소제를 개발하기 위해 트리아졸 계열의 4,5-bis(azidomethyl)-(2-methoxyethyl)-1,2,3-triazole(DAMETR)을 합성하고 이화학적 특성 분석을 하였다. 또한, 분광분석(NMR, IR)을 통해 DAMETR의 구조를 분석하였고, 유리전이온도, 녹는점, 분해온도, 밀도, 점도, 충격감도 등의 물리적 특성을 측정하였다. 그리고 Gaussian 09와 EXPLO5를 이용하여 생성열과 폭발 특성(폭압, 폭속) 등을 계산하였다. 특히 1-DAMETR(>50 J)의 충격감도는 BTTN(1 J), TMETN(9.2 J)에 비해 매우 둔감하였다.

Key Words: lasticizer(가소제), Insensitive(둔감), Triazole(트리아졸), Synthesis(합성)

Received 10 June 2016 / Revised 17 October 2016 / Accepted 22 October 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 춘계학술대회(2016. 5. 25-27,

제주 사인빌리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

#### 1. 서 론

고체 추진제의 원료로는 산화제, 고체 연료,

바인더, 가소제, 첨가제 등이 있다. 특히 가소제는 추진제 혼화 시 공정성을 향상시키는 물질이며, 대표적인 가소제는 dioctyl sebacate(DOS), dioctyl adipate(DOA), isodecyl pelargonate(IDP) 등이 있다[1,2]. 그러나 DOS, DOA, IDP 등은 불활성 가소제로 추진제의 성능에 기여하지는 않는다. 그래서 오래 전부터 성능에 도움을 줄 수 있는 에너지 가소제에 대한 연구가 활발히 진행되었고, NG(Nitroglycerin) BTTN(1,2,4-Butanetriol trinitrate), TMETN(Trimethylol ethane trinitrate)과 같은 에너지 가소제가 현재 가장 널리 사용되고 있다[3-5].

이들 물질들은 nitrate ester 계열 물질로 좋은 산소 밸런스와 뛰어난 성능을 낼 수 있다는 장점이 있다. 그러나 nitrate ester는 충격에 민감하고 열적 안정도가 낮은 편이며, 산-염기에 분해된다는 단점이 있어 취급, 운송, 보관 시 많은 주의가 필요하다.

이러한 문제를 해결하기 위해 선진국들의 화약 개발 연구소들에서는 아자이드(azide), 테트라졸, 테트라진, 아졸, 트리아졸, 트리아진 계열의 물질들을 이용한 가소제 개발을 활발히 진행하고 있다. 특히 아자이드 그룹은 높은 에너지를 낼 수 있는 작용기로 가소제뿐만 아니라 바인더, 첨가제 등의 에너지 물질에 많이 사용되어 왔다[6,7]. 그리고 트리아졸은 질소 원자 3개와 탄소 원자 2개로 구성된 매우 안정한 오각형 고리 화합물로 1961년에 독일 뮌헨대학교의 Rolf Huisgen[8] 의해 발표된 후 많은 사람들에게 의해 연구되었다. 2000년대 들어 미국의 K. Barry Sharpless는 더욱 발전시켜 다양한 분야에 적용할 수 있는 Click reaction을 개발하였다[9-11]. 또한, 트리아졸은 분자 내에 N-N, N-C 결합이 많이 존재하기 때문에 기존 추진물질에 비해 높은 생성열과 밀도를 가지는 특성이 있다.

본 논문에서는 추진제의 둔감 에너지 가소제로 적용 가능한 트리아졸 계열의 화합물인 4,5-bis(azidomethyl)-(2-methoxyethyl)-1,2,3-triazole(DAMETR)을 합성하였고, 특성 평가를 하였다. DAMETR은 일반적인 트리아졸 계열물질이 고체인 것과 다르게 액체로서 가소제로 사용이 적

합하다. 합성된 모든 물질들은 분광분석(NMR, IR)을 이용한 구조분석, DSC를 이용한 열분석, 측정된 밀도와 계산된 생성열(Gaussian 09)을 근거로 폭발속도, 폭발압력(EXPLO5) 등을 계산하였다. 또한, BAM drop hammer를 이용하여 충격감도를 측정하였다.

## 2. DAMETR의 합성 및 상세절차

DAMETR은 2단계를 거쳐 합성되어진다. 1단계는 1,4-dichloro-2-butyne(DCB)와 아지도화 나트륨을 반응시켜 4,5-bis(azidomethyl)-1H-1,2,3-triazole(DATR)을 합성하는 것이다. 2단계는 DATR을 염기성 수용액에서 2-chloroethyl methyl ether와 반응시켜 DAMETR을 합성하는 것이다. 반응 후 DAMETR은 혼합 용액으로 얻어지고, 컬럼 크로마토그래피를 이용한 분리방법으로 정제된 1-DAMETR과 2-DAMETR을 얻을 수 있다(Fig. 1).

### 2.1 DATR의 합성

1,4-dichloro-2-butyne(DCB)의 클로로기는 좋은 이탈기이므로 친핵체인 아자이드 기에 의해 쉽게 치환 될 수 있다. 아지도 기로 치환된 1,4-diazido -2-butyne(DAB)은 분자 내에서 [3,3]-sigmatropic rearrangement에 의해 allenyl azide를 형성하고, 고리화 반응을 통해 triazafulvene를 형성한다. Triazafulvene의 이중 결합에 아지도 한 분자가 더 첨가되어 DATR이 된다.

DATR 합성 : 1,4-dichloro-2-butyne(12.0 g, 0.097 mol)과 1,4-dioxane(450 mL)을 1 L 반응기에 투입하고 교반한다. 이 반응액에 아지도화 나트륨(25.4 g, 0.387 mol)과 염화 암모늄(10.4 g, 0.193 mol), 증류수(150 mL)을 투입한다. 내부 온도를 90°C로 가열하여 8시간 동안 교반한다. 이 후, 반응기의 온도를 상온으로 낮추고, 반응액을 분액깔대기로 옮긴다. 증류수 1 L를 투입하고, 아세트산 에틸 500 mL로 두 번 추출한다. 그리고 유기층을 300 mL 증류수로 5회 세척한

다. 무수 황산 마그네슘을 사용하여 건조한 후 여과하고, 풍건 과정을 거쳐 DATR을 얻는다. DATR을 소량의 아세트산 에틸에 녹이고, 실리카겔에 통과시킨 후 다시 풍건하여 10.6 g(0.059 mol, 61%)의 정제된 DATR을 얻는다.

## 2.2 DAMETR의 합성

아민기는 수산화 나트륨과 같은 염기성 물질과 쉽게 염을 형성한다. DATR 역시 수산화 나트륨과 반응하여 나트륨 염인 NaDATR을 형성하는데, 이 물질은 친핵체로서 2-chloroethyl methyl ether와 반응하여 DAMETR을 형성한다. 얻어진 DAMETR은 구조이성질체인 1-DAMETR과 2-DAMETR이 함께 존재하기 때문에 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제된 1-DAMETR, 2-DAMETR을 얻는다.

DAMETR 합성 : DATR(3.00 g, 0.017 mol), 수산화 나트륨 0.740 g(0.018 mol), 증류수(10 mL)을 100 mL 반응기에 투입하고 교반한다. 이 반응액에 2-chloroethyl methyl ether(0.87 g, 0.009 mol)을 천천히 투입하고, 반응기를 1 시간 동안 가열환류 한다. 이 후, 반응기의 온도를 상

온으로 낮추고, 반응액을 분액깔대기로 옮긴다. 증류수 100 mL를 투입하고, 아세트산 에틸 100 mL로 2 회 추출한다. 그리고 유기층을 100 mL 증류수로 3 회 세척한다. 무수 황산 나트륨을 사용하여 건조한 후 여과하고, 풍건 과정을 거쳐 DAMETR을 얻는다. DAMETR을 컬럼크로마토그래피(EA:hexane = 3:7)를 이용하여 1-DAMETR 0.451 g(0.0019 mol, 11%)과 2-DAMETR 0.522 g(0.0022 mol, 13%)을 얻는다.

## 3. DAMETR의 특성 분석

### 3.1 DAMETR의 분광 분석

IR 분광분석은 ATR(Attenuated Total Reflectance)을 사용하였으며, Nicolet 社 분광장비를 이용하였다.(model iS10)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 분광 분석은 300 MHz(Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, 용매로  $\text{CDCl}_3$ 을 이용하였다. IR 분광분석은 분자 내의 원자들 간의 진동에너지를 적외선 흡수를 통해 분자 구조에 대응하는 특유의 스펙트럼을 얻는 것으로 스

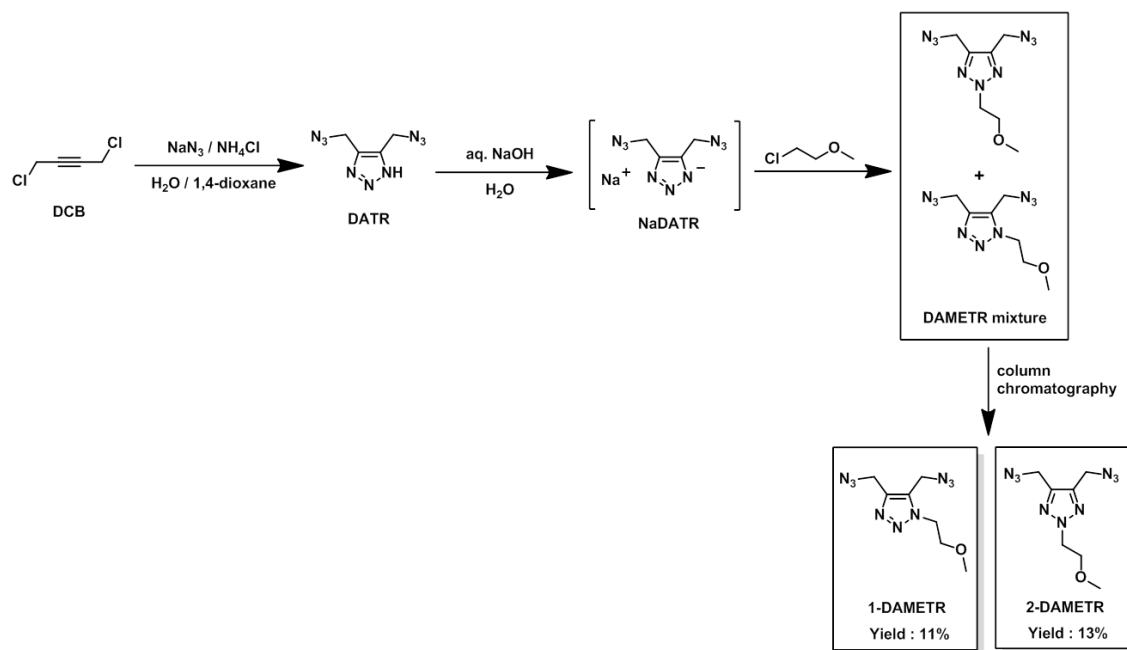


Fig. 1 Schematic Synthesis of DAMETR.

트레칭과 밴딩이라는 2종류의 진동 스펙트럼을 관측할 수 있다.

1-DAMETR의 IR 스펙트럼을 보면, N-H 스트레칭 피크가  $3326\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었고, C-H 스트레칭 피크는  $2933\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-N 스트레칭 피크는  $1449\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다. 특이적으로 아

지드의 비대칭 스트레칭 피크가  $2089\text{ cm}^{-1}$ 에서, 대칭 스트레칭 피크는  $1228\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다 (Fig. 2). 2-DAMETR은 1-DAMETR과 알킬기의 위치만 다르고, 기본적인 형태가 같기 때문에 유사한 IR 스펙트럼이 관측되었다. N-H 스트레칭 피크가  $3320\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-H 스트레칭 피크는

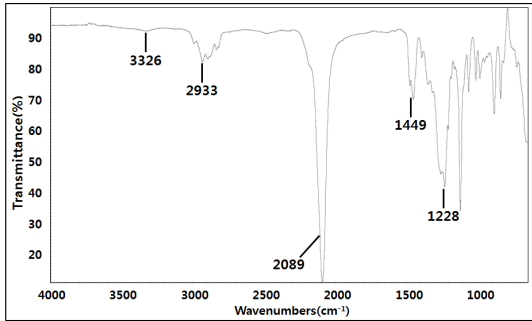


Fig. 2 IR spectrum of 1-DAMETR.

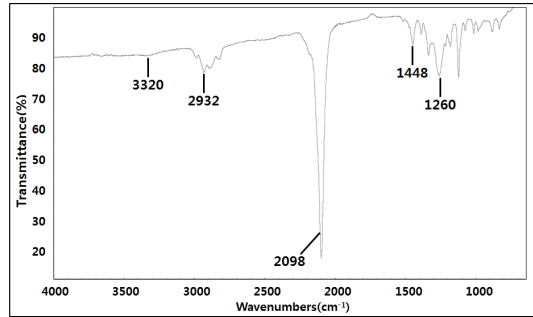


Fig. 3 IR spectrum of 2-DAMETR.

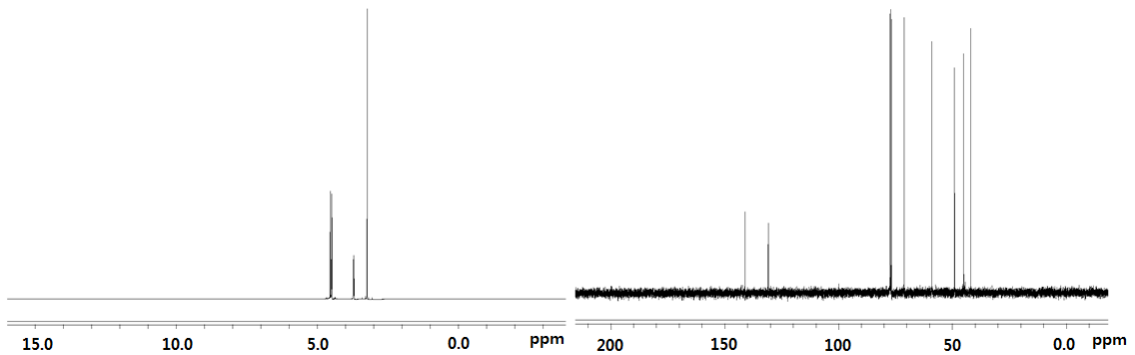


Fig. 4 <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>) of 1-DAMETR.

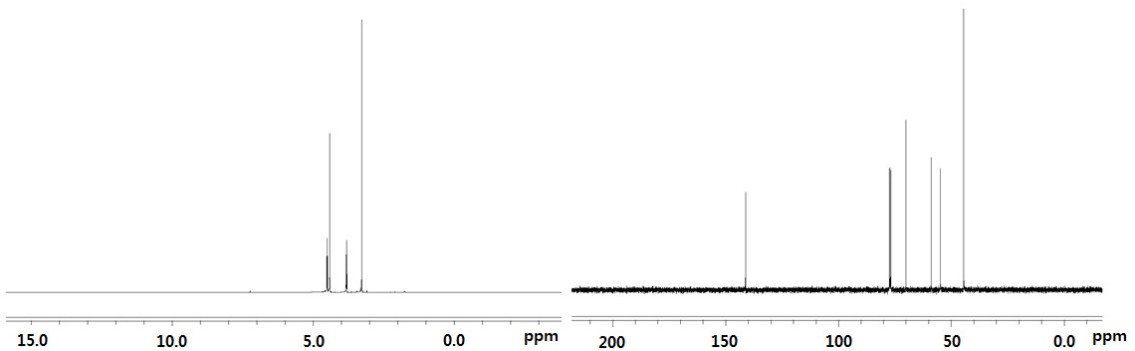


Fig. 5 <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>) of 2-DAMETR.

2932  $\text{cm}^{-1}$ 에서, C-N 스트레칭 피크는 1448  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관측되었다. 또한 아자이드의 비대칭 스트레칭 피크가 2098  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 대칭 스트레칭 피크는 1260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관측되었다(Fig. 3).

1-DAMETR은 비대칭 구조로 인하여  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 5 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 4). 아지드 옆  $-\text{CH}_2-$ 의 시그널은 4.50, 4.56 ppm에서, 트리아졸 질소에 연결된  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  중  $\text{CH}_3$ 의 시그널은 3.25 ppm,  $\text{CH}_2$ 의 시그널은 3.73, 4.51 ppm에서 관측되었다.  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서는 7 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 4). 트리아졸에 포함되어 있는 탄소의 시그널은 131.1, 141.3 ppm에서,  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CH}_3$ 의 탄소 시그널은 42.2, 45.3, 49.3, 59.2, 71.4 ppm에서 관측되었다.

2-DAMETR은 대칭 구조이므로  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 4 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). 아지드 옆  $-\text{CH}_2-$ 의 시그널은 4.43 ppm에서 관측되었고, 트리아졸 질소에 연결된  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  중  $\text{CH}_2$ 의 시그널은 3.84, 4.52 ppm,  $\text{CH}_3$ 의

시그널은 3.29 ppm에서 관측되었다.  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서는 5 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). Triazole에 포함되어 있는 탄소의 시그널은 141.3 ppm에서,  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CH}_3$ 의 탄소 시그널은 44.8, 55.0, 59.1, 70.3 ppm에서 관측되었다.

### 3.2 DAMETR의 물리적 특성 분석

DAMETR의 유리전이온도, 녹는점, 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter (METTLER TOLEDO DSC)를 이용하여 분당 10°C의 승온 속도로 측정하였고, 밀도는 density meter(METTLER TOLEDO LiquiPhysics)를 이용하여 측정하였다. 또한, DAMETR의 생성열 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization은 6-31+G\*\* 레벨로 B3LYP를 사용하였다. Single-point energy는 MP2/6-311++G\*\* 레벨로 계산하였다[12]. Isodesmic reaction의 엔탈피는 MP2/6-311++G\*\*의 에너지 차이와 zero-point energy(MP2 /6-31+G\*\*), 그리고 다른 여러 가지 factor(MP2 /6-31+G\*\*)의 조합 및 분해 시 발생할 수 있는 분자 단위를 조합 얻었다(Fig. 6). 폭발 압력과 폭발 속도는 Gaussian을 통해 얻은 생성열과 측정을 통해 얻은 밀도를 이용하여 EXPLO5로 계산하였다. 충격 감도는 BAM drop hammer를 사용하여 측정하였다. DAMETR의 물리적 특성은 추진제 원료로 널리 사용되고 있는 에너지 가스제인 BTTN, TMETN과 비교하였다 (Table 1).

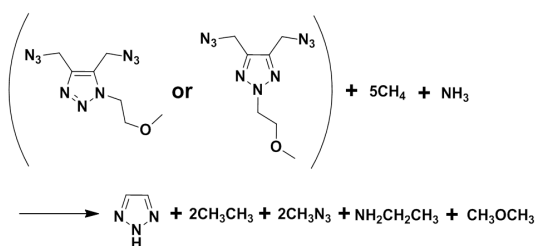


Fig. 6 Isodesmic reaction of DAMETR.

Table 1. Physicochemical properties of DAMETR.

Compound	$T_g^a$ [°C]	$T_m^a$ [°C]	$T_{dec}^a$ [°C]	Density <sup>b</sup> [g cm <sup>-3</sup> ]	$\Delta H_f^{oc}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_f^{oc}$ [kJ g <sup>-1</sup> ]	$P^d$ [GPa]	$vD^e$ [m s <sup>-1</sup> ]	IS <sup>f</sup> [J]
1-DAMETR	-73	-4	185	1.26	985	4.15	15.3	6810	1.39
2-DAMETR	-88	-	160	1.23	963	4.06	14.2	6646	>50
BTTN	-70	-27	154	1.52	-398	-1.65	21.6	7270	1
TMETN	-66	-3	158	1.49	-431	-1.69	20.5	7050	9.2

<sup>a</sup>Glass transition, melting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 10°C min<sup>-1</sup>). <sup>b</sup>Density meter (25 °C). <sup>c</sup>Heat of formation (calculated via Gaussian 09). <sup>d</sup>Calculated detonation pressure (EXPLO5 V5.05). <sup>e</sup>Calculated detonation velocity (EXPLO5 V5.05). <sup>f</sup>Impact sensitivity (measured via BAM drop hammer).

1-DAMETR과 2-DAMETR은 같은 작용기를 가지고 있으나, 위치에 따라 가장 낮은 에너지를 갖는 분자형태가 달라지므로 유리전이온도, 녹는점, 분해점, 밀도뿐만 아니라 이에 따른 생성열, 폭발, 폭속 등이 달라진다. 추진제로 적용하기 위해서는 저장/보관/취급되는 온도에서 상의 변화가 없어야 하므로 유리전이온도와 녹는점 측정이 필요하며, 안전을 위해서는 분해온도와 충격 감도 측정이 필요하다. 또한, 추진제의 성능을 계산하기 위해서는 밀도 측정, 생성열 계산이 필요하다.

유리전이온도는 1-DAMETR  $-73^{\circ}\text{C}$ , 2-DAMETR  $-88^{\circ}\text{C}$ 로 BTTN, TMETN 보다 낮았다. 녹는점은 2-DAMETR은 측정되지 않았고, 1-DAMETR  $-4^{\circ}\text{C}$ 로 BTTN 보다 높았고, TMETN 보다 낮았다. 분해온도는 1-DAMETR  $185^{\circ}\text{C}$ , 2-DAMETR  $160^{\circ}\text{C}$ 로 BTTN, TMETN 보다 높았다. 밀도는 1-DAMETR  $1.26\text{ g cm}^{-3}$ , 2-DAMETR  $1.23\text{ g cm}^{-3}$ 로 BTTN, TMETN 보다 낮았다. 생성열은  $\Delta H_f > 0$ (endothermic)이며, 1-DAMETR은  $4.15\text{ kJ g}^{-1}$ ( $985\text{ kJ mol}^{-1}$ ), 2-DAMETR은  $4.06\text{ kJ g}^{-1}$ ( $963\text{ kJ mol}^{-1}$ )로 BTTN, TMETN 보다 매우 높은 에너지를 함유하고 있었다. 폭발압력과 폭발속도는 1-DAMETR  $15.3\text{ GPa}$ ,  $6810\text{ m s}^{-1}$ , 2-DAMETR  $14.2\text{ GPa}$ ,  $6646\text{ m s}^{-1}$ 로 BTTN, TMETN 보다 낮았다. 충격 감도는 1-DAMETR  $1.39\text{ J}$ , 2-DAMETR  $50\text{ J}$  이상으로 BTTN, TMETN 보다 둔감하거나 민감하였다. 비슷한 구조를 가지나 1-DAMETR과 2-DAMETR의 충격 감도의 차이는 이유는 작용기가 1번 위치에 있는 1-DAMETR은 비대칭 구조로 아지도 기의 극성도를 높여 아지도 기가 낮은 에너지에도 반응한다고 판단되며, 대칭 구조를 가지는 2-DAMETR의 아지도기는 보다 안정적으로 높은 에너지에도 반응하지 않는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 추진제의 둔감 에너지 가소제로 사용 가능한 DAMETR을 합성하고 특성 평

가를 하였다. 또한, IR, NMR을 이용한 분광/구조 분석을 수행했을 뿐만 아니라 DSC를 이용한 유리전이온도, 녹는점, 분해온도 등의 열적 안전도 측정, density meter를 이용한 밀도 측정, Gaussian 09을 이용한 생성열 계산, EXPLO5 프로그램을 이용한 폭발성능 계산, BAM drop hammer를 이용한 충격 감도 측정을 수행하였다. DAMETR은 현재 에너지 가소제로 사용되고 있는 BTTN, TMETN에 비해 폭발 성능은 조금 떨어지나, 2-DAMETR의 경우 감도가  $>50\text{ J}$ 로서 (BTTN  $1\text{ J}$ , TMETN  $9.2\text{ J}$ ) 매우 둔감한 특성을 가지고 있어 보관, 취급, 수송 등이 매우 용이하다. 향후 2-DAMETR은 둔감 에너지 가소제로서 다양한 추진제에 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (계약번호 UD140024GD)

#### References

1. Kubota N., *Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, N.Y., U.S.A., 2007.
2. Agrawal J.P., *High Energy Materials*, 1th ed., Wiley-VCH, New York, N.Y., U.S.A., 2010.
3. Boschan R., Merrow R.T. and Dolah R.W., "The Chemistry of Nitrate Esters," *Chemical Reviews*, Vol. 55, No. 3, pp. 485-510, 1955.
4. Agrawal J.P., Surve R.N. and Sonawane S.H., "Some Aromatic Nitrate Esters: Synthesis, Structural Aspects, Thermal and Explosive Properties," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, No. 1, pp. 11-31, 2000.
5. Wingborg N. and Eldster C., "2,2-Dinitro

- 1,3-Bis-Nitrooxy-Propane(NPN): A New Energetic Plasticizer," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 27, No. 6, pp. 314-319, 2002.
- Ye C., Gao H., Boatz J.A., Drake G.W., Twamley B. and Shreeve J.M., "Polyazido pyrimidines: High-Energy Compounds and Precursors to Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, No 43, pp. 7262-7265, 2006.
  - Kumari D., Yamajala K.D.B., Asthana S.N., Raju K. and Banerjee S., "Application of Azido Esters as Energetic Plasticizers for LOVA Propellant Formulations," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 38, No. 6, pp. 805-809, 2013.
  - Huisgen R., "1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick," *Angewandte Chemie*, Vol. 75, No. 13, pp. 604-637, 1963.
  - Hartmuth C.K., Finn M.G. and Sharpless K.B., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function form a few Good Reactions," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 40, No. 11, pp. 2004-2021, 2001.
  - Vsevolod V.R., Luke G.G., Valery V.F. and Sharpless K.B., "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper (I)-Catalyzed Regio selective Ligation of Azides and Terminal Alkynes," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, No. 14, pp. 2596-2599, 2002.
  - Jon C.L. and Sharpless K.B., "The Banert Cascade: A Synthetic Sequence to Polyfunctional NH-1,2,3-Triazoles," *Synthesis*, No. 9, pp. 1514-1520, 2005.
  - Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1th ed., Oxford University Press, New York, N.Y., U.S.A., 1989.