

자기조립법을 이용한 고에너지물질의 표면개질 연구

김자영^a · 정원복^{a,*} · 신채호^b · 김진석^c · 이근득^c · 이기봉^cSurface Modification of High Energetic Materials by
Molecular Self-assemblyJa-Young Kim^a · WonBok Jeong^{a,*} · Chae-Ho Shin^b · Jin-Seok Kim^c ·
Keundeuk Lee^c · Kibong Lee^c^aEnergetic Material & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation R&D Institute, Daejeon, Korea^bDepartment of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Korea^cThe 4th R&D Institute - 2nd Directorate, Agency for Defense Development, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: wbyeong@hanwha.com

ABSTRACT

Self-assembly of organic molecules is formed spontaneously on surfaces by electrostatic interaction with substrate. This research has shown that the self-assembly improves safety and handling tractability of high-energetic materials (HEMs). According to the recent study, control of the specific crystal size for reducing the internal defects is mightily important, because the internal defects are a factor in unstability of HEMs. In turn, we performed self-assembly of organic molecules and HEMs by using nano-sized HEMs, which were produced by drowing-out or milling/crystallization. Surface modification efficiency was decided by size distribution, zeta-potential, friction sensitivity and electrostatic charge.

초 록

유기 분자의 자기조립 다분자막은 기질의 표면에서 전자기적인 상호작용을 통해 자발적으로 형성된다. 본 연구에서는 이 기술을 응용하여 고에너지물질의 안전성과 취급용이성이 향상됨을 입증하였다. 최근 다양한 연구에서 고에너지물질 결정 내부의 결함은 물질의 안전성을 저하시키는 요인이므로, 결정 입자의 크기를 감소시키는 연구가 중요시되고 있다. 이에 따라, 결정화 방법을 통해 제조된 나노 수준의 고에너지물질을 사용하였으며, 자기조립 다분자막 기술을 응용하여 물질의 안전성을 향상시켰다. 입도/표면전하/마찰감도/정전기 전하 등을 측정하여 표면개질 여부를 확인하였다.

Key Words: Self-assembly(자기조립), Electrostatic Interaction(전자기적 상호작용), High Energetic Materials(고에너지물질), Polyethyleneimine(PEI), Polyacrylicacid(PAA)

Received 3 December 2015 / Revised 10 March 2016 / Accepted 15 March 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 추계학술대회(2015. 11. 25-27,

경주 현대호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

결정성 고에너지물질(High-Energetic Materials;

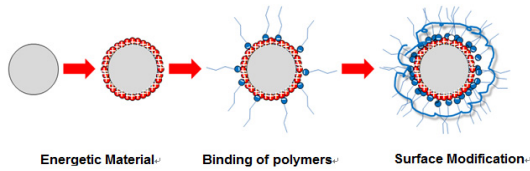


Fig. 1 Scheme of surface modification of HEMs.

HEMs)의 안정성은 결정 결함과 같은 구조적 특성과 관련이 있다. 포화 용액의 냉각, 증발 및 침전 등의 과정으로 제조되는 결정성 에너지 물질은 모액이나 기포의 내포(inclusion), 전위(dislocation), 균열(crack) 등 여러 형태의 결정 결함으로 인해 안전성 및 보존성에 영향을 준다. 이는 외부의 열, 충격, 정전기 등에 의한 화약의 폭발 반응을 유발한다. 자기조립 다분자막(self-assembly multi-layers) 기술은 주어진 기질의 표면에 자발적이고 체계적으로 정렬된 유기 분자막을 형성시킬 수 있다[1,2]. 이러한 기술은 자기 조립을 하는 분자가 특정한 전자기적 특성을 가지고 있어, 기질과의 상호작용을 통해 표면을 개질하는 역할을 한다[3,4]. 본 연구는 기질로서의 HEMs이 특정한 분자들과 정전기적 인력으로 결합하여, 분자들의 분자막 형성으로 인한 표면개질을 통해 화약의 안전성 및 작업자의 취급 용이성을 확보하고자 자기조립 적층법(layer-by-layer self-assembly)을 응용하였다(Fig. 1).

주된 변수는 선정된 고분자 전해질(polyelectrolyte)의 특성, HEMs의 표면 대전상태, HEMs과 고분자 전해질 간의 상호작용이 있으며 [5-7], 이를 위해 고분자와 HEMs간의 양립성 시험을 통해 적합한 고분자 물질을 선정하였다. 양립성 시험은 HEMs과 다른 물질을 혼합 또는 병행하여 사용하는 경우 가장 기본적으로 통과해야 할 시험 항목이다.

양립성 시험은 HEMs과 고분자 전해질 혼합 시료를 준비하여 일정한 시간 동안 온도를 유지시킨 후, 이 때 발생하는 기체의 양을 측정한다. 우선적으로 양이온성 고분자 전해질 PEI(polyethyleneimine)과 음이온성 고분자 전해질 PAA(polyacrylic acid)를 선정하여 실험을 수행하였다. 다양한 조건에서의 실험과 표면개질

| Explosive | | |
|--|--------------------------------|---------|
| RDX (cyclotrimethylene-trinitramine) | Molecular weight | 222.1 |
| | Melting point (°C) | 202-204 |
| | Decomposition temperature (°C) | 213 |
| | Impact sensitivity (Nm) | ~7.4 |
| | Friction Sensitivity (N) | ~140 |
| | Density (g/cm ³) | 1.82 |
| HMX (cyclotetramethylene-tetranitramine) | Molecular weight | 296.1 |
| | Melting point (°C) | 276-286 |
| | Impact sensitivity (Nm) | ~7.6 |
| | Friction Sensitivity (N) | ~140 |
| | Density (g/cm ³) | 1.91 |

Fig. 2 Specification of high energetic materials.

화약의 분석 과정을 통해 분자막 형성상태, 입자형상, 입도 분포 등을 확인하고 최종적으로 자기조립 다분자막 형성을 통한 HEMs의 표면 개질 조건을 확립하였다. 연구에 사용한 HEMs는 Fig. 2와 같다.

2. 실험

고분자 전해질인 PEI(polyethyleneimine, 60 K)와 PAA(polyacrylic acid, 130 K)는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구매하였으며, 전체 실험의 용매 조건은 증류수를 사용하였다. 나노수준 고에너지물질(RDX 및 HMX)은 서강대학교 화학공학과에서 제공되었으며, drowing-out 및 milling 방법을 통해 얻었다[8]. 사용된 나노수준 RDX의 평균 입도는 약 790 nm이며, 나노수준 HMX는 약 400~600 nm로 제조되었다. 나노수준 고에너지물질을 도입하기 전, 공정 최적화를 위해 RDX 및 HMX G-class(국방과학연구소)로 표면개질 연구를 진행하였다.

자기조립 다분자막 형성을 위해 항온조와 연결된 이중자켓 반응기에 RDX 및 HMX(50 g)와 증류수를 넣어 분산시킨 후, 양이온성 고분자 전해질 PEI(1.3 g)와 음이온성 고분자 전해질 PAA(0.7 g)를 순차적으로 투입한다. 혼합 용액을 400 rpm으로 2시간 동안 충분히 교반시킨 후, 고에너지물질 표면의 안정화를 위해 약 1시간 가량

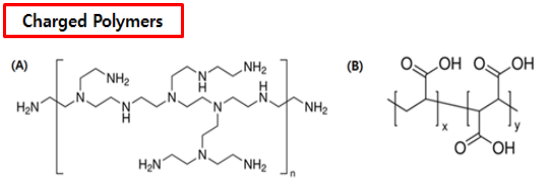


Fig. 3 Electrolyte polymer, (A) PEI (polyethyleimine) as polycation, (B) PAA (polyacrylic acid) as polyanion.

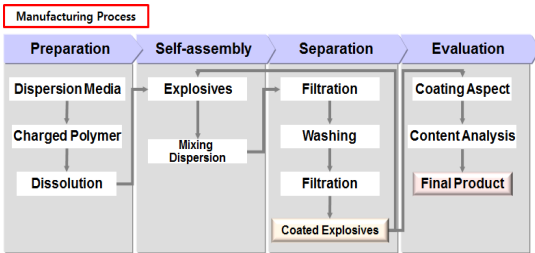


Fig. 4 Manufacturing process of self-assembly.

상온에 방치한다. 물리적 코팅에 사용되지 않고 남은 고분자를 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척한 후 filter paper(pore size 2~3 μm)로 회수한 고에너지물질을 40℃에서 3시간 이상 건조한다 (Fig. 3,4).

3. 결과 및 토의

3.1 자기조립 적층 HEMs의 표면 전하 및 입도 변화

양립성 시험을 통과한 고분자 전해질의 이온 특성을 고려하여 목표 고에너지물질 표면에 자기조립 다분자막 형성 실험을 수행하였다. 목표로 하는 고에너지물질(RDX 및 HMX)은 약한 음이온의 특성을 가지고 있으며, 양이온성 고분자 전해질(PEI)과 음이온성 고분자 전해질(PAA)을 순차적으로 자기조립 적층을 유도할 수 있다 (Fig. 5). PEI는 수많은 질소 원자를 가지고 있어 환경에 따른 양이온 형태를 가질 수 있다. 또한 음전하를 띠는 고분자 PAA를 2차 적층함으로써, 표면 전하의 변화를 통해 자기조립 적층 여부를 알 수 있다.

자기조립 적층을 통한 표면개질 후 고에너지

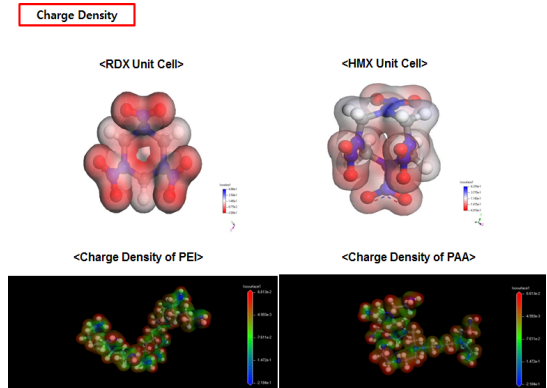


Fig. 5 Surface charge of HEMs and electrolyte polymers.

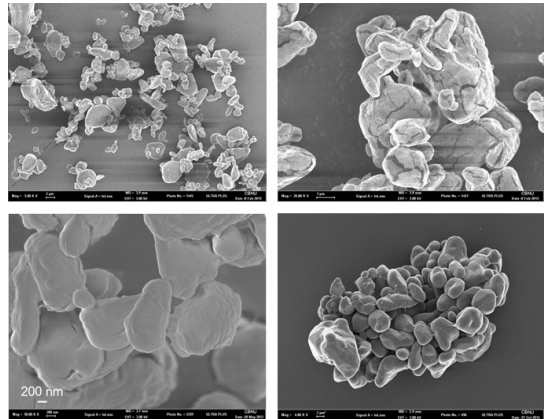


Fig. 6 SEM images of surface modified HEMs.

물질의 표면 균열(crack)이 제어됨을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해 확인 가능하다. 이는 결정성 고에너지물질의 안전성을 향상시키고자 하는 본 연구의 목표에 부합되는 결과이다 (Fig. 6).

나노수준 고에너지물질에 적용하기에 앞서 G-class의 RDX 및 HMX에 양이온성 및 음이온성 고분자 전해질을 각각 적층하여 공정 조건을 최적화하였으며, 본 연구 내용의 나노수준 고에너지물질 표면개질 결과는 G-class RDX 및 HMX 최적화 조건에 기반을 둔다.

나노수준 고에너지물질의 표면개질 시, 추가적으로 molding-powder 제조공정 도입을 위해 상용고분자인 Hytemp를 추가 코팅하는 연구도 진

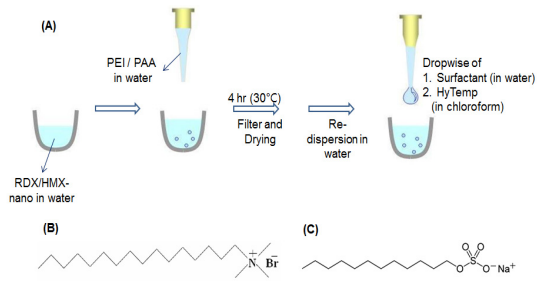


Fig. 7 (A) Scheme of Hytemp-coated HEMs, (B) Cationic surfactant (CTAB, Cetyltrimethylammonium Bromide), (C) Anionic surfactant (SDS, Sodium Dodecyl Sulfate).

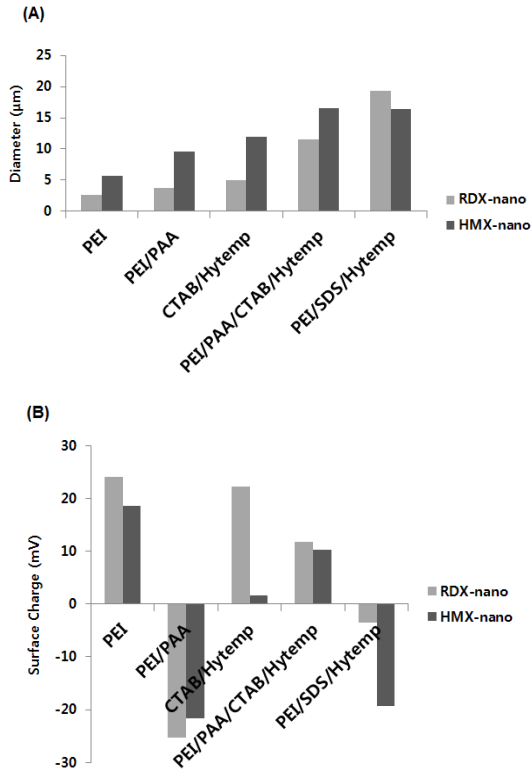


Fig. 8 (A) Size distribution, (B) Surface charge distribution of surface modified HEMs.

행하였다(Fig. 7).

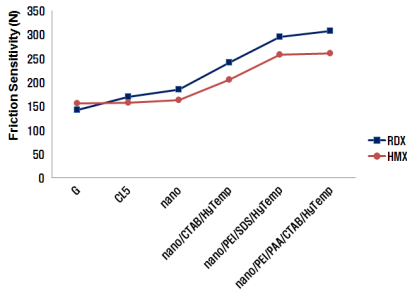
나노수준 고에너지물질(RDX 및 HMX)의 양/음이온성 고분자 전해질 적층 전, 후 입도는 평균 4.2~7.6 μm 로써, 적층 후의 입도 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 반면 상용고분자인 Hytemp

코팅 후에는 입도가 2배 이상 증가하였다. 표면 전하 측정 결과 PEI 1차 적층 후 RDX 및 HMX의 표면 전하가 양전하로 변화하였으며, PAA 2차 적층 후 음전하로 변함을 통해 고분자 전해질을 통한 자기조립 적층 표면개질이 이루어졌음을 알 수 있다. 상용고분자인 Hytemp 코팅 시 사용되는 양/음이온성 계면활성제에 의한 표면 전하의 변화도 확인할 수 있다(Fig. 8). 자기조립 적층 후 Acetone으로 코팅된 HEMs를 녹여 내어 남아있는 고분자의 양을 측정함으로써, 코팅 고분자의 함량을 분석하였다. PEI 및 PAA와 Hytemp 코팅 후 각 고분자의 함량은 RDX 및 HMX 질량 대비 약 2.5 wt%임을 확인하였다.

3.2 자기조립 적층 HEMs의 감도 특성 및 정전하 측정

자기조립 적층된 고에너지물질의 마찰감도를 측정함으로써, 코팅 전 후의 둔감도 변화를 확인하였다. G-class에 대해 상대적으로 나노수준의 고에너지물질의 둔감도가 향상되었으며, 자기조립 적층 및 Hytemp 코팅 후의 둔감도 역시 향상되었음을 볼 수 있다. 그러나 PAA에 의한 2차 적층 후 Hytemp를 코팅한 경우, PEI의 1차 적층 후의 감도와 큰 차이를 보이지 않았으므로, 1차 적층만으로도 둔감도의 효과를 확실하게 확인할 수 있다(Fig. 9).

본 연구의 주요 목표인 고에너지물질의 취급 용이성을 확인하기 위해 자기조립 표면개질 전 후의 고에너지물질 정전하를 측정하였다(Fig. 10). 작업자가 고에너지물질 취급 시, 분진의 날림이 심해 충전 등의 작업에 어려움이 있으므로, 이를 해결하고자 하였다. 정전하 측정을 위해 정전기 센서(동일기연, ARS-H002ZA)를 사용하였다. 자기조립을 통한 표면 개질 전 후의 정전하를 비교한 결과, 나노수준의 고에너지 물질의 정전하는 약 -2.5 ~ -2.9 kV이며, 분진의 날림이 매우 심한 상태이다. 반면, 자기조립 후 정전하는 약 -0.02 ~ -0.05 kV로 거의 0에 근접하며, 이는 일반적으로 사용하는 고에너지 물질의 CL-1,3 및 CL-5의 수준이다(Fig. 11). 이를 통해 고에너지물질의 둔감성이 향상된 나노수준 HEMs를 추



| | G-class | CL-5 | bare | CTAB/HyTemp | PEI/SDS/HyTemp | PEI/PAA/CTAB/HyTemp |
|----------|---------|-------|-------|-------------|----------------|---------------------|
| RDX-nano | 142.2 | 169.8 | 185.2 | 241.5 | 295.4 | 308.1 |
| HMX-nano | 156.5 | 157.2 | 162.3 | 205.8 | 257.4 | 260.7 |

Fig. 9 Friction sensitivity of surface modified HEMs (RDX-nano/HMX-nano).



Fig. 10 Measurement process of static charge.

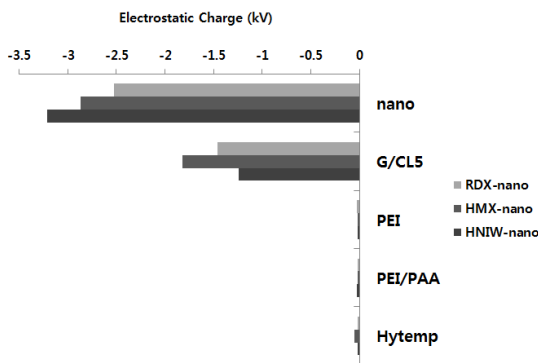


Fig. 11 Comparison of static charges between before and after self-assembly.

가적인 자기조립 표면개질을 통해 기존의 CL-1,3 및 CL-5의 안전성과 취급 용이성이 확보됨을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자기조립 다분자막 형성 기술을 응용하여 고에너지물질의 안전성과 보존성, 취급 용이성을 확보하고자 하였다. 고분자 전해질로서 양이온성 고분자(PEI)와 음이온성 고분자(PAA)를 각각 적층하여 고에너지물질(RDX/HMX)의 표면전하 측정, 입도분석 등을 통해 표면 개질 여부를 확인하였다. 추가적으로 molding powder 제조 공정 도입을 위해 양/음이온성 계면활성제를 활용하여 상용고분자인 Hytemp 코팅을 수행하였다. 자기조립 적층 표면개질 전 후의 입도변화는 크게 차이가 없었으나, 표면 전하의 양/음전하성을 확인함으로써 표면 개질 유무를 확인 가능하다. 또한, 일반적으로 결정성 고에너지물질의 균열을 나노수준 고에너지물질로 해결할 뿐만 아니라, 추가적인 코팅 공정 도입으로 둔감성/취급용이성을 확보하는 공정을 개발하였다. 최종적인 목표로서, molding powder 제조 공정에 도입할 수 있는 공정 프로세스를 검토함으로써, 고에너지물질 제조 공정 향상에 기여하고자 한다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 “고성능 나노에너지물질 개발기술 (UC120019GD)/에너지물질 마이크로 캡슐화”연구과제로 수행됨.

References

- Gu, Z., Wanf, D. and Mohwald, H., "Self-assembly of microspheres at the air/water/air interface into free-standing colloidal crystal films," *Soft Matter*, Vol. 3, No. 1, pp. 68-70, 2007.
- Horozov, T.S., Aveyard, R., Clint, J.H. and Binks, B.P., "Order-disorder transition in monolayers of modified monodisperse silica

- particles at the octane-water interface," *Langmuir*, Vol. 19, No. 7, pp. 2822-2829, 2003.
3. Zheng, H., Lee, I., Rubner, M.F. and Hammond, P.T., "Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates," *Adv. Mater*, Vol. 14, No. 8, pp. 569-572, 2002.
 4. Fan, F., Stebe, K.J., "Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity," *Langmuir*, Vol. 20, No. 8, pp. 3062-3067, 2004.
 5. Abraham, U., "Formation and structure of self-assembled monolayers," *Chem. Rev.*, Vol. 96, No. 4, pp. 1533-1554, 1996.
 6. Krishnan, R.S., Mackay, M.E., Duxbury P.M., Pastor, A., Hawker, C.J., Vanhorn, B., Asokan, S. and Wong, M.S., "Self-assembled multilayers of nanocomponents," *Nano Letters*, Vol. 7, No. 4, pp. 484-489, 2007.
 7. Rice, B.M. and Hare, J.J., "A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules," *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 106, No. 9, pp. 1770-1783, 2002.
 8. Lee, J.E., Kim, J.W., Han, S.K., Chae, J.S., Lee, K.D. and Koo, K.K., "Production of Submicrometer-Sized Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Drowning-Out," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, No. 12, pp. 4739-4747, 2014.