

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.5.053>

고질소 에너지 물질 Hydrazinium 5-aminotetrazolate (HAT)의 제조

이용희^{a,*} · 김승희^b

Preparation of Hydrazinium 5-aminotetrazolate(HAT) with High Nitrogen Content and Energetic Material

Woonghee Lee^{a,*} · Seung Hee Kim^b

^a Energetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea

^b The 4th R&D Institute - 2nd Directorate, Agency for Defense Development, Korea

* Corresponding author. E-mail: singer4444@hanwha.com

ABSTRACT

Solid fuel reacts with an oxidizer during combustion of a propellant to increase performance. Representative solid fuels are aluminum, cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetra nitro-1,3,5,7-tetrazocin (HMX). During combustion, these compounds generate white smoke by reacting with moisture and produce materials that are harmful to the environment, such as carbon monoxide, carbon dioxide, and methane gas. This study prepared a high-nitrogen-containing energetic material, hydrazinium 5-aminotetrazolate (HAT), which could be applied as a solid fuel. The compound was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and a thermal analysis was measured by differential scanning calorimetry (DSC). Also, the specific impulses and volumes of detonation gases were calculated using the EXPLO5 program.

초 록

고체연료는 추진제 연소 시 산화제와 반응하여 추진제 성능을 증가시키는 역할을 한다. 대표적인 고체연료는 Al, RDX, HMX 등이 있다. 이들 물질은 연소 시 수분과 만나 흰색 연기를 발생시키고, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄가스 등의 환경유해 물질을 다량 발생시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 고체 연료로 사용 가능한 고질소 에너지 물질인 hydrazinium 5-aminotetrazolate(HAT)를 제조하였다. 분광분석(NMR)을 통해 HAT의 구조를 분석하였으며, DSC를 이용하여 열특성 분석을 하였다. 또한, EXPLO5 프로그램을 이용하여 비추력, 가스발생량 등을 계산하였다.

Key Words: Solid fuel(고체연료), Tetrazole(테트라졸), Synthesis(합성)

1. 서 론

군사용 미사일이나 로켓에는 오랫동안 고체

추진제가 사용되어 왔다. 고체 추진제는 취급이 용이하고, 좋은 성능을 내기 때문에 넓은 분야에 적용되어 왔다. 대표적인 고체 추진제의 원료로는 산화제인 ammonium perchlorate (AP), 고체 연료인 octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin (HMX), cyclotrimethy lenetrinitramine (RDX),

바인더인 hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) 등이 있다. 이들은 쉬운 공정, 저렴한 가격, 취급 용이성, 좋은 성능 등의 장점을 가지고 있으나, 환경적인 측면에서 문제점이 대두되고 있다[1,2]. 현재 사용 중인 대부분의 고체연료, 바인더, 가소제 등은 분자 내에 탄소가 다량 함유되어 있기 때문에 분해 시 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄가스 등의 온실가스가 다량 발생시킨다. 또한, 알루미늄은 연소 후 발생하는 Al_2O_3 (aluminium oxide)가 공기 중의 수분과 만나 흰색 연기를 발생시켜 로켓이나 미사일의 위치를 노출한다는 단점이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근 선진국 화학 연구소에서는 친환경적이며 무연인 추진물질들을 개발하고 있으며, 특히 헤테로 고리구조를 가지고 있는 고질소 화합물에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 대표적인 고질소 화합물은 트리아졸 계열, 테트라졸 계열, 나이트로이미노테트라졸 계열, 테트라진 계열, 퓨라잔 계열 화합물로 기존 에너지 물질에 비해 높은 생성열을 가지며, 둔감하다는 특성을 가진다[3-9]. 또한, 주요 분해 산물이 질소 가스이므로 친환경 추진물질로서 적합하다.

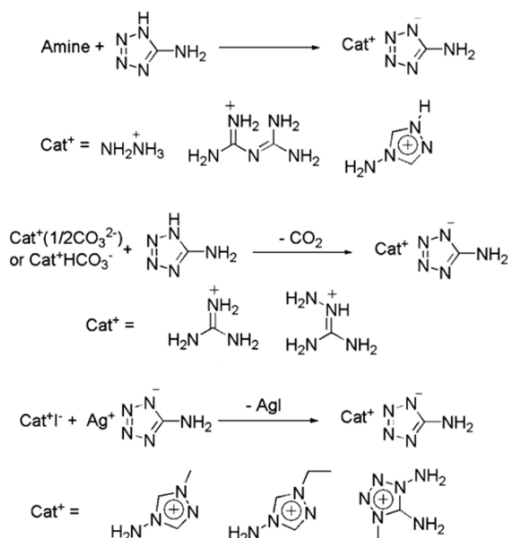


Fig. 1 Synthesis routes of energetic nitrogen-rich aminotetrazole salts.

테트라졸 계열 물질들은 미국 아이다호 주립 대학교 Jean'ne M. Shreeve 교수 실험실과 독일 뮌헨대학교 Thomas M. Klapötke 교수 실험실에서 많은 연구가 진행되었다[10,11]. 테트라졸은 분자 내에 C-C 결합 보다 C-N, N-N 결합이 많아서 높은 생성열과 밀도를 가지며, 낮은 탄소, 수소 함량으로 인해 좋은 산소 밸런스를 가진다. 테트라졸 계열 물질들은 구아니딘, 히드라진 등과 같은 고질소 염기들과 염을 형성한다(Fig. 1). 이러한 염들은 낮은 증기압으로 인해 증기 독성이 거의 없고, 충격/마찰 감도, 열 안정성이 뛰어나 취급, 저장, 운송 등이 매우 용이하다는 장점을 가진다.

테트라졸 계열 물질 중 하나인 hydrazinium 5-aminotetrazolate(HAT)는 2008년 뮌헨대학교에서 개발하였다[11]. HAT는 질소 함량 83.7%, 탄소 함량 10.2%, 수소 함량 6.1%로 높은 질소 함량을 가지고 있어 분해 시 다량의 질소 가스 발생시키며, 충격/마찰/정전기에 둔감한 특성을 가진다(Table 1). 이와 같은 특성들을 가스발생기용 추진제의 고체 연료로서 매우 좋은 조건이다.

본 논문에서는 가스발생기용 추진제의 고체 연료로 적용 가능한 트리아졸 계열의 고질소 화합물인 HAT을 제조하였고, 제조 시 발생하는 용매 잔존문제를 해결하였다. 합성된 HAT에 대해서 분광분석(NMR)을 이용한 구조분석, DSC를

Table 1. Detonation parameters of prominent high energy materials in comparison to HAT[11,12].

	HAT	RDX	HMX
ρ / g cm ⁻³	1.547	1.806	1.904
Ω / %	-75.1	21.6	21.6
Tex / K	2759	4232	4185
P / kbar	296	380	415
D / m s ⁻¹	9516	8983	9221
V ₀ / L kg ⁻¹	959	734	729
IS / J	> 100	7.5	7
FS / N	> 360	120	112

* ρ = density, Ω = oxygen balance, T_{ex} = detonation temperature, P = detonation pressure, D = detonation velocity, V₀ = Volume of detonation gases bar, IS = Impact sensitivity, FS = Friction sensitivity

이용한 열특성 분석을 하였다. 또한, HAT를 적용한 가스발생기용 추진제의 비추력과 가스발생량을 EXPLO5 프로그램을 이용하여 계산하였다.

2. HAT(Hydrazinium 5-aminotetrazolate)의 합성

HAT는 증류수나 알코올류, tetrahydrofuran (THF)과 같은 용제 하에서 5-아미노테트라졸와 히드라진을 반응시켜 합성한다(Fig. 2). 사용한 5-아미노테트라졸 모노수화물(97%)은 Sigma-aldrich社의 제품을 사용하였고, 히드라진 모노수화물(98%)은 Junsei 케미컬社의 제품을 사용하였다. 메탄올(99%)은 삼전화학의 제품을 사용하였고, 증류수는 1차 증류수를 사용하였다.

2.1 증류수를 용매로 사용한 HAT의 합성

반응기에 5-아미노테트라졸 모노수화물 0.5 mol과 증류수 100 mL을 투입하고 50℃로 승온하여 교반한다. 50℃를 유지하며 히드라진 모노수화물 0.5 mol을 천천히 투입한다. 투입이 진행되면서 생성된 HAT는 증류수에 용해되고, 히드라진 모노수화물이 전부 투입되면 반응액이 투명해진다. 이후 증류수를 완전히 증류하여 HAT를 얻으며, 합성 수율은 98% 이다.

2.2 메탄올을 용매로 사용한 HAT의 합성

반응기에 5-아미노테트라졸 모노수화물 0.5 mol과 메탄올 500 mL을 투입하고 상온에서 교반한다. 히드라진 모노수화물 0.5 mol을 천천히 투입한다. 히드라진 모노수화물을 전부 투입하고 3시간 동안 상온에서 교반한다. HAT는 메탄올에 용해도가 낮기 때문에 HAT가 부유하는 형태로 교반을 진행한다. 이후 메탄올을 완전히 증류하여 HAT를 얻으며, 합성 수율은 95% 이다.

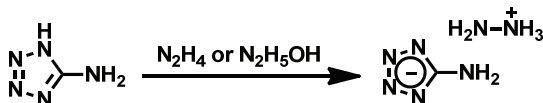


Fig. 2 Synthesis of HAT.

3. HAT의 특성 분석

3.1 DSC를 이용한 HAT의 열특성 분석

HAT의 열특성 분석은 Differential Scanning Calorimeter (METTLER TOLEDO DSC)를 이용하여 분당 10℃의 승온 속도로 측정하였다. 증류수를 용매로 사용하여 제조한 HAT와 메탄올을 용매로 사용하여 제조한 HAT의 열특성을 분석 결과, HAT의 녹는점 피크 119℃(onset 기준) 이외에 55.93℃, 53.23℃(onset 기준)에서 흡열 피크가 관측되었다(Figs. 3, 4). 본 반응은 5-아미노테트라졸 모노수화물과 히드라진 모노수화물이 당량비로 1:1이 투입되어 부반응 없이 HAT가 얻어지는 것으로 잘 알려져 있는 반응이므로 [10,11] 53.23~55.93℃에 관측되는 흡열 피크는 HAT 형성 시 분자 사이에 용매가 갂혔거나 수

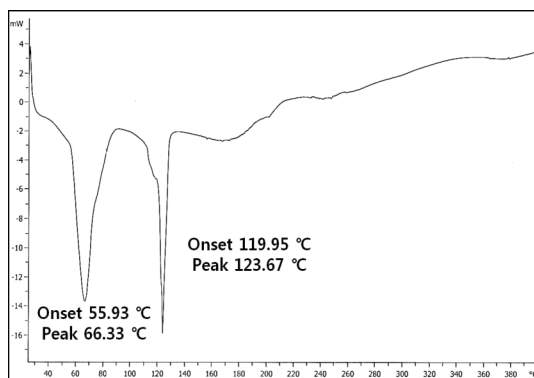


Fig. 3 Thermal analysis of HAT using H₂O as solvent.

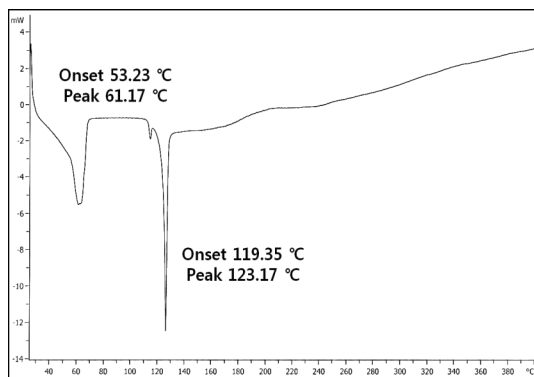


Fig. 4 Thermal analysis of HAT using MeOH as solvent.

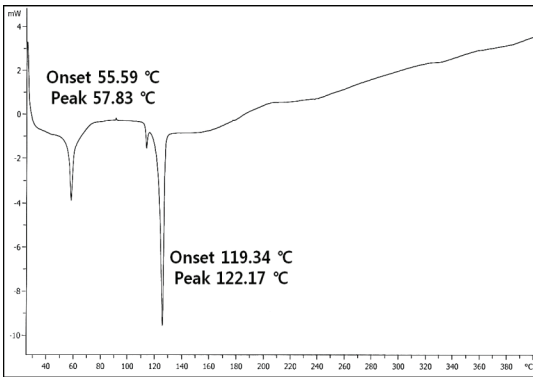


Fig. 5 Thermal analysis of recrystallized HAT.

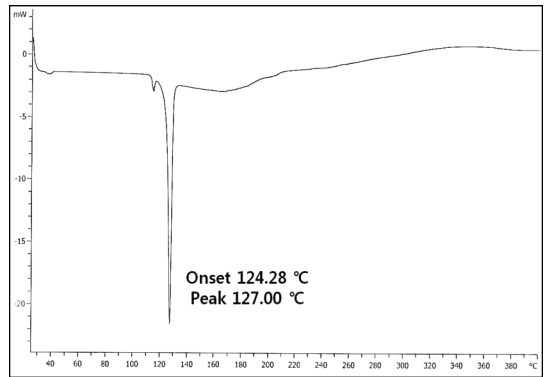
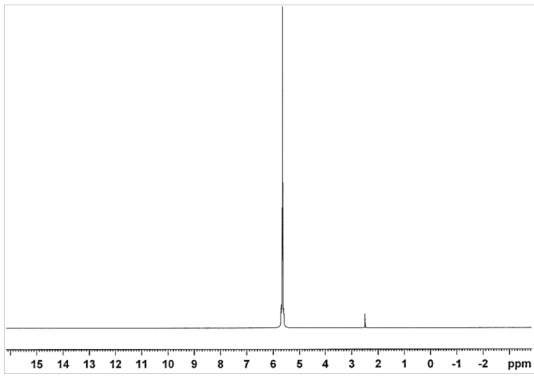
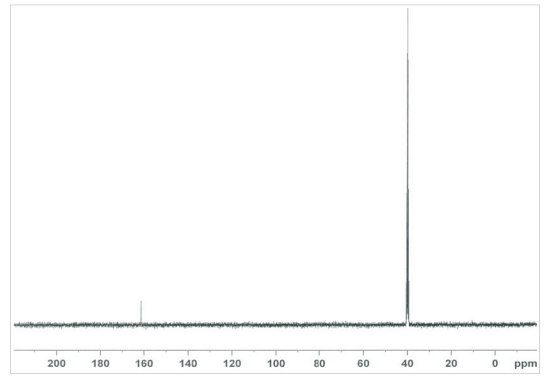


Fig. 6 Thermal analysis of pure HAT.

Fig. 7 ^1H NMR spectrum (DMSO-d_6) of HAT.Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum (DMSO-d_6) of HAT.

화물 형태로 용매가 존재하여 일어나는 현상이라 판단되었다. 흡열 피크의 온도가 물의 끓는점 (100°C)이나 메탄올의 끓는점(64.7°C) 보다 낮은 온도에서 관측되지만, 물 또는 용매를 포함하고 있는 물질이 물 또는 용매가 제거되었을 때 구조적으로 보다 낮은 에너지를 가지는 경우 이러한 현상은 종종 나타난다[13,14]. 잔존 용매는 성능에 영향을 줄 수 있기 때문에 재결정을 이용하여 잔존용매를 제거하기로 하였다. 에탄올 500 mL에 합성한 HAT 100 g을 투입하여 78°C 에서 1시간 동안 교반한 후 천천히 상온으로 식히면서 재결정을 하였다. 얻어진 HAT를 DSC로 분석한 결과 잔존용매 피크가 줄어들었음을 알 수 있었다. 하지만 몇 번의 재결정을 추가로 진행하여도 잔존용매가 완전히 제거되지 않는다고 하였다(Fig. 5). 또한, 진공 건조기를 이용하여 잔존용매를 제거해 보았으나 제거되지 않았다.

잔존용매가 제거 되지 않는 이유는 반응 후 용매를 증류할 때 HAT의 입자가 커지면서 용매가 분자 사이에 갇히게 되는 것이라 판단하였다.

그래서 반응용매를 이용하여 작은 입자의 HAT를 생성시키면 용매가 잔존하지 않을 것이라 판단하였다. 증류수를 이용한 HAT 합성법에서 증류수를 증류하는 대신 HAT의 용해도가 낮은 메탄올(반용매)을 이용하여 작은 입자의 HAT를 얻었고, DSC 분석 결과 용매가 잔존하지 않는 것으로 확인되었다(Fig. 6).

3.2 분광분석(NMR)을 이용한 HAT의 구조 분석

^1H , ^{13}C NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 분광 분석은 300 MHz(Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, 용매로 DMSO-d_6 를 이용하였다.

HAT의 ^1H NMR 스펙트럼은 1 개의 시그널

이 5.652 ppm에서 관측되었다(Fig. 7). HAT는 총 7개의 수소를 가지고 있으나, 테트라졸에 있는 $-NH_2$ 와 히드라진의 $HN_2-NH_3^+$ 가 상호작용에 의해 거의 같은 시그널에서 관측된 것이다. 이러한 현상은 아민류의 화합물에서 흔히 볼 수 있는 현상이다.

HAT의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 1 개의 시그널이 161.30 ppm에서 관측되었다(Fig. 8). HAT는 테트라졸에 1개의 탄소만 존재하며, 이 시그널은 테트라졸 화합물에서 보이는 전형적인 시그널(155~165 ppm)이다. 1H , ^{13}C NMR을 이용한 분광 분석을 통해서 HAT가 잘 합성되었음을 확인하였다.

3.3 HAT 적용 추진제의 비추력 및 가스발생량 계산

HAT를 가스발생기용 추진제에 적용하여 비추력과 가스발생량을 EXPLO5(v5.05) 프로그램으로 계산하였다. RDX/HMX의 함량이 57%이며, 바인더의 함량이 43%인 추진제 조성에 RDX/HMX를 대체하여 HAT를 15%씩을 증가시키며 계산을 진행하였다(Table 2). 계산 결과, HAT의 함량이 증가할수록 비추력은 감소하였는데, 이는 HAT(1.547 g/cm³)의 밀도가 RDX(1.806 g/cm³)와

HMX(1.904 g/cm³)에 비해 낮기 때문이다. 비추력과는 반대로 HAT의 함량이 증가할수록 가스발생량은 증가하였다. 또한, 계산을 통해 얻어진 발생가스의 조성을 보면 HAT의 함량이 증가할수록 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 등과 같은 온실가스가 줄어들고, 질소 가스의 함량이 증가하였다(Table 3). 이는 HAT가 탄소 1개, 수소 7개, 질소 7개(C 10.26%, H 6.02%, N 83.72%)로 구성되어 있어서 연소 후에는 대부분이 질소 가스로 변화기 때문이며, 이러한 HAT의 특성은 가스발생기용 추진제 적용에 적합하다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스발생기용 추진제의 고체 연료로 사용 가능한 고질소 에너지 물질인 hydrazinium 5-aminotetrazolate(HAT)를 합성하고, 반응 후처리 과정의 개선을 통하여 용매잔존 문제를 해결함으로서 제조 공정을 정립하였다. 분광분석(NMR)을 통해 HAT의 구조를 분석하였으며, DSC를 이용하여 열특성 분석을 하였다. 또한, EXPLO5 프로그램을 이용하여 비추력, 가스발생량 등의 propulsion parameter를 계산하였다. HAT는 합

Table 2. Calculated propulsion parameters for formulations of HAT.

Contents	ρ [g cm ⁻³]	Isp [s]	V0 [L kg ⁻¹]
RDX/HMX 57% binder 43%	1.653	239	1138
RDX/HMX 42% HAT 15% binder 43%	1.610	229	1237
RDX/HMX 27% HAT 30% binder 43%	1.565	218	1321
RDX/HMX 12% HAT 45% binder 43%	1.522	211	1372
HAT 57% binder 43%	1.488	208	1398

* ρ = Density, I_{sp} = Specific impulses, V₀ = Volume of detonation gases bar

Table 3. Computation of combustion products of propellants containing HAT.

Contents	CO [mol%]	CO ₂ [mol%]	CH ₄ [mol%]	N ₂ [mol%]
RDX/HMX 57% binder 43%	35.7	5.57	0.001	21.1
RDX/HMX 42% HAT 15% binder 43%	33.2	3.01	0.001	24.3
RDX/HMX 27% HAT 30% binder 43%	29.0	1.61	0.011	27.0
RDX/HMX 12% HAT 45% binder 43%	22.7	0.95	0.072	29.3
HAT 57% binder 43%	17.2	0.654	0.186	31.0

성 공정이 간단하여 제조가 쉬우며, 투입 원료들이 저렴하다는 장점이 있다. 또한, 충격/마찰/정전기 감도가 둔감하여 취급, 운반, 저장 등이 매우 용이하다. 향후 HAT는 가스발생기용 추진제에 다양하게 적용 가능할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Chavez, D.E., Gilardi, R.D., and Hiskey, M.A. "3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A Novel High-nitrogen Energetic Material," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 39, No. 10, pp. 1791-1793, 2000.
2. Chavez, D.E. and Hiskey, M.A., "1,2,4,5-Tetrazine Based Energetic Materials," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 17, No. 4, pp. 357-377, 1999.
3. Philip, F.P., Gregory, S.L., Alexander, R.M., and Robert, D.S., "A Review of Energetic Materials Synthesis," *Thermochimica Acta*, Vol. 384, No. 1, pp. 187-204, 2002.
4. Panek, J.S. and Zhu, B., "Synthesis of Aromatic 1,2-diazines by Inverse Electron Demand Diels-Alder Reaction of Polymer-Supported 1,2,4,5-tetrazines," *Tetrahedron Letters*, Vol. 37, No. 45, pp. 8151-8154, 1996.
5. Audebert, P., Sadki, S., Miomandre, F., Clavier, G., Vernieres, M.C., Saoud, M., and Hapiot, P., "New Functionalized Tetrazines: Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties," *New Journal of Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 387-392, 2004.
6. Novak, Z., Bostai, B., Csekei, M., Lorincz, K., and Kotschy, A., "Selective Nucleophilic Substitution on Tetrazines," *Heterocycles*, Vol. 60, No. 12, pp. 2653-2668, 2003.
7. Farago, J., Novak, Z., Schlosser, G., Csampai, A., and Kotschy, A., "The Azaphilic Addition of Organometallic Reagents on Tetrazines: Scope and Limitations," *Tetrahedron*, Vol. 60, No. 9, pp. 1991-1996, 2004.
8. Novak, Z. and Kotschy, A., "The First Cross-coupling Reactions on Tetrazines," *Organic Letters*, Vol. 5, No. 19, pp. 3495-3497, 2003.
9. Boger, D.L., Schaum, R.P., and Garbaccio, R.M., "Regioselective Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactions of N-acyl 6-amino-3-methylthio-1,2,4,5-tetrazines," *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 63, No. 18, pp. 6329-6337, 1998.
10. Tao, G.H., Guo, Y., Joo, Twamley, B., and Shreeve, J.M., "Energetic Nitrogen-rich Salts and Ionic Liquids: 5-aminotetrazole (AT) as a Weak Acid," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, Issue 45, pp. 5524-5530, 2008.
11. Fischer, N., Klapötke, T.M., Scheutzwow, S., and Stierstorfer, J., "Hydrazinium 5-Amino Tetrazolate: An Insensitive Energetic Material Containing 83.72% Nitrogen," *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol. 5, No. 3, pp. 3-18, 2008.
12. Fischer, N., Fischer, D., Klapötke, T.M., Piercey, D.G., and Stierstorfer, J., "Pushing the Limits of Energetic Materials - the Synthesis and Characterization of Dihydroxyl Ammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, Issue 38, pp. 20418-20422, 2012.
13. Essen, V.M., Zondag, H.A., Schuitema, R., Helden, W.G.J., and Rindt, C.C.M., "Materials for Thermochemical Storage: Characterization of Magnesium Sulfate," *7th Eurosun Conference*, Lisbon, Portugal, pp. 4-9, October 2008.
14. Hsieh, W., Cheng, W., Chen, L., and Lin, S., "Non-isothermal Dehydration Kinetic

Study of Aspartame Hemihydrate Using
DSC, TGA and DSC-FTIR Microspectro

scopy," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*,
Vol. 13, No. 3, pp. 212-219, 2018.