

에너지화 가소제인 BuNENA의 합성 및 특성분석

Synthesis and Characterization of N-Butyl-N-(2-nitratoethyl) nitramine

민 병 선*
Min, Byoung-Sun

박 영 철*
Park, Young-Cheol

임 유 진*
Yim, Yoo-Jin

ABSTRACT

NENA(nitratoethyl nitramine) compounds, especially BuNENA(N-butyl-N-(2-nitratoethyl)-nitramine), are of high interest to both rocket propulsion and military high explosives because of low sensitivity to many forms of stimuli, although they are less energetic than conventional nitrate ester plasticizers. One of advantages in using NENAs is that they provide higher impulse at any given flame temperature than conventional propellants do. BuNENA has better thermochemical characteristics(low melting point and low glass transition temperature), therefore has less tendency to crystallize out of matrices. BuNENA was successfully synthesized in a high yield by reaction of n-butyl aminoethanol and 98% nitric acid followed by dehydrogenation of salt mixture by $Ac_2O/ZnCl_2$.

주요기술용어 : BuNENA(부네나), Nitration(질산화), Dehydrogenation(탈수소화), Energetic plasticizers(에너지화 가소제들)

1. 머리말

최근 군수산업분야에서 관심의 대상이 되고 있는 분야는 군사작전에서 예기치 못한 사고로 인하여 인명 및 재산피해를 줄이고자 열이나 충격에 덜 민감하면서 안전한 탄약, 즉 둔감화된 탄약 및 추진제의 개발이다.

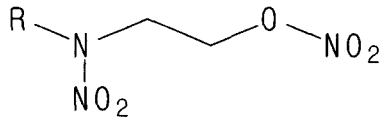
이를 위하여 탄약의 하드웨어적인 면(추진기관의

연소관재료로서 복합재료 사용 등)과 둔감한 에너지물질의 개발에 많은 노력이 집중되고 있다. 이런 일련의 노력의 일환으로서 같은 분자 내에 nitrate ester기와 nitramine기가 같이 존재하고 있는 N-alkyl-N-nitrato ethylnitramine, 즉 NENA와 같은 둔감한 에너지 물질의 개발이다.

대표적인 NENA 화합물들은 알킬기가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기인 화합물들이며 알킬기 대신 nitratoethyl기가 치환된 dinitrato ethyl nitramine, 즉 DINA가 있으며 NENA계열의 화합물은 아니지만

* 국방과학연구소 연구원

DINA의 azido 유도체로서 nitrate ester기가 azido기로 치환된 1,5-diazido-3-nitrazapentane, DANPE와 같은 아주 높은 생성열을 가진 화합물들이 있다.



R = methyl, ethyl, propyl, butyl
& nitrateethyl

위와 같은 NENA 계열의 화합물들은 에너지면서는 다소 불리한 점은 있지만 안정성면에서는 훨씬 우수한 점을 가지고 있기 때문에 기존의 에너지 가소제들인 니트로 글리세린(NG)과 nitrate ester 계열 가소제들을 대체할 수 있다.

현재 고 에너지 추진제에 사용되는 고 에너지 가소제들, 즉 BTTN 과 TMETN의 경우 녹는점이 높아 혹한의 날씨에서는 추진제 바인더 내에서 결정화가 되는 경향이 있어 이를 방지하고자 가소제들을 서로 혼합하여 사용하고 있다. 이에 반하여 현재 NENA 화합물중에서 추진제 조성에 많이 사용되고 있는 BuNENA의 경우에는 녹는점이 약 $-27^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 로서 가소제로서는 아주 우수한 특성을 가지고 있다.

이외에도 NENA 화합물들의 가장 큰 특징 중의 하나는 주어진 일정한 화염온도하에서 다른 에너지 가소제들 보다는 높은 추진력을 가지고 있어 polyNIMMO, HTPe 와 다수의 고분자의 가소제로서 사용되고 있다.^[1] 그 밖에 1) NC를 포함한 다른 셀룰로우스 고분자를 쉽게 가소화 시킬 수 있고 2) 낮은 분자량의 연소가스를 방출하고 3) 비교적 높은 추력을 발생시킬 수가 있으며 4) 일반적인 nitrate ester

계열 가소제들보다 충격에 덜 민감하며 5) 이들의 합성은 간단하며 쉽게 scale-up을 할 수가 있고 6) NENA 계열 화합물들을 합성하기 위한 초기물질이 상업적으로 저렴하다는 장점들이 있다. 표 1에 대표적인 NENA 화합물들과 고 에너지 가소제들과의 물리적 성질을 비교하였다.

NENA 화합물들이 최근에 큰 관심을 불러일으키고 있지만 사실 NENA 화합물들은 수 십년 전에 개발되었다. 1942년 G. F. Wright와 W. J. Chute에 의해서 최초 개발되어 그 후 A. T. Blomquist, F. T. Fiedorek 등 여러 화학자들에 의해서 개발되었다.^[2~4] 1942년 NENA 화합물의 최초 개발 물질인 DINA (dinitrato ethyl nitramine)가 'Albanite'명으로 해군 flashless gun propellant에 이용되면서 대량 생산되기 시작되었다.^[5~6] 1963~1964년에 일시적으로 NG의 대체 가소제로서 알루미늄이 주성분인 고 에너지 화약에 사용코자 미 해군 주도하에 Allegancy Ballistic Laboratory에 의해 개발되었다. 하지만 시험개발 시 약 10%의 낮은 농도의 양으로서는 에너지 증대에 대한 기대감을 크게 만족시키질 못해 이에 대한 관심이 많이 감소되었다. 그러나 약 30%의 농도로 NG를 부분적으로 대체할 시에는 충격감도는 상당히 낮아졌다. 그 후 1977년 Eglin AFB의 연구원들에 의하여 화포 추진제 연구를 위해 NENA 화합물들을 이용해서 시험한 결과 이들 화합물들이 저분자량의 연소가스와 낮은 화염온도를 발생시키는 데 획기적인 역할을 한다는 것이 발표된 후 최근까지 이를 이용한 추진제들의 개발이 활발히 진행되고 있다.^[7~8]

NENA 화합물들 중에서 가소제로서 널리 사용되고 있는 화합물은 앞에서 언급했듯이 다른 에너지 화 가소제들에 비해 상대적으로 녹는점이 낮으면서도 감도가 높은 N-butyl-N-(2-nitrateethyl) nitramine

[표 1] Comparison of physical properties in NENA's & high-energy plasticizers

		MW	ρ	Hfo ¹⁾	O ₂ ²⁾	m.p (°C)
Alkyl-NENA	CH ₃ ⁻	165.1	1.53	-35.8	-43.6	39
	C ₂ H ₅ ⁻	179.1	1.32	-39.2	-67.0	5
	C ₃ H ₇ ⁻	193.2	1.26	-41.6	-87.0	-2
	C ₄ H ₉ ⁻	193.2	1.22	-46.0	-104.2	-25
	C ₅ H ₁₁ ⁻	221.1	1.18	-49.41	-119.1	-7
DINA		207.2	1.67	-61.5	-26.6	52
BTTN		241.2	1.52	-93.0	-17	11
TMETN		255.1	1.49	-102.2	-34	15
BNDPA/F		426	1.39	-197.6	-58	-15

1) Heat of formation, kcal/mol

2) Oxygen balance

(BuNENA)이다. BuNENA는 1949년 A. T. Blomquist, F. T. Fiedorek에 의하여 처음 합성되었다. 그 후 1980년대 초 Hercules사의 P. A. Silver, F. Stanley가 순수 질산에 의한 알코올의 nitration을 거쳐 무수 초산/ZnCl₂에 의한 amine salt의 nitration에 의하여 높은 수율의 BuNENA를 얻는데 성공했으며 이를 토대로 개선된 BuNENA의 합성에 대한 연구와 BuNENA를 에너지화 가소제로서 적용한 둔감한 고체추진제의 연구가 활발히 진행되고 있다.^[9~10]

본 연구에서는 순수 질산과 무수 초산/ZnCl₂ 용액에 의한 O-nitration과 N-nitration을 거쳐 BuNENA를 합성하였으며 그 외의 여러 조건하에서 BuNENA를 합성해 보았다. 그리고 합성 시 생성되는 부산물들에 대해서도 합성, 분석 및 고찰해 보았다. 마지막으로 합성된 BuNENA의 열적 특성을 현재 고 에너지

추진제에 사용되고 있는 에너지화 가소제들과 비교분석해 보았다.

2. 실험

2.1 시약

출발물질인 BAE(n-butyl aminoethanol, Aldrich Co. 98%)는 정제없이 사용했으며 nitration agent로서는 98% 질산을 사용했다. 무수 초산(Aldrich Co. 98%)과 ZnCl₂(KANTO Chemical, 98%)는 탈수소화 반응, 즉 N-nitration시 사용하였다. 생성혼합물에 남아있는 산을 제거하기 위해 sodium bicarbonate (KOKUSAN Chemical WORKS, 99%)를 사용했고 마지막으로 수분제거를 위해 무수 magnesium sulfate(SHINYO Pure Chemical Co., 99.5%)를 사용하였다.

2.2 BuNENA(N-n-butyl-N-(2-nitrateoethyl) nitramine)의 합성

Jacket이 달린 1L 반응기에 기계식 교반기와 온도계를 설치한 장비를 이용해 BuNENA를 합성하였다. 질산, 2.04mol을 반응기에 투입한 후 냉온순환기를 이용해 10°C이하까지 냉각시켰다. N-butyl aminoethanol (BAE), 0.8mol을 metering pump를 이용해 테프론 튜브를 통하여 질산용액의 표면 아래로 1시간 15분 동안 서서히 일정하게 주입하였다. 이 때 BAE와 질산의 반응 시에는 아주 격렬한 발열반응이므로 22°C이하를 유지하면서 첨가를 하였으며 또한 BAE를 질산용액의 표면위로 떨어뜨리면 소위 "spark spheres" 현상이 일어나 테프론 튜브를 이용해 표면 아래로 주입했다.

완전히 BAE를 투입한 후 상온으로 온도를 상승시킨 후 1시간 동안 반응을 시켰다.

서서히 반응이 진행되면서 약간의 점도를 가진 salt mixture가 형성되었다. 이 salt mixture에 $Ac_2O/ZnCl_2$ 용액을 첨가하여 탈수소화 반응을 거쳐 N-nitration을 실시하였다. $Ac_2O/ZnCl_2$ 용액은 무수 초산에 zinc chloride를 용해시켜 제조하는 데 상온에서는 상당히 많은 시간이 소요가 되므로 약 35~40°C로 가열하면 아주 효율적으로 진한 노란색을 나타내는 $Ac_2O/ZnCl_2$ 용액을 제조할 수가 있다.

냉온순환기를 이용해 salt mixture의 온도를 10°C 이하로 냉각시킨 후 $Ac_2O/ZnCl_2$, 2.4 mol/0.045 mol를 dropping funnel 또는 metering pump를 이용해 약 40분 동안 서서히 첨가를 하였다. 이 때 35°C이상 온도가 상승하지 않도록 하여야 한다. 완전히 첨가한 후에 바로 상온으로 온도를 상승 시에는 갑작스런 온도상승으로 거의 50°C까지 온도가 상승할 수가 있어 $Ac_2O/ZnCl_2$ 를 첨가한 후에는 약 30분 동안은 냉온순환기의 온도를 상승시키지 말고 10°C 이하로 유지하다가 30분 후에 서서히 상온으로 온도를 상승시킨 후 1시간 동안 반응시켰다. 하지만 결국에는 nitramine의 형성과정에서 발생하는 발열반응으로 반응온도가 30°C이상까지 잠시 동안 온도가 상승하였다.

반응이 완전히 종결된 후에는 반응용액 부피의 2배만큼의 ice-water에 부은 후 약간 교반을 시켜주면 생성물인 노란 액체층이 가라앉는다. Decantation에 의하여 수용액층을 제거한 후 분별깔대기를 이용해 최초 같은 양의 증류수로 1회, 5% Na_2CO_3 용액으로 2회, 마지막으로 증류수로 1회 추출을 한 후 무수 $MgSO_4$ 를 첨가해 수 십분 동안 교반을 시켜수분을 제거한 후 여과하여 노란 액체의 BuNENA를 80~84%의 수율로 얻었다. 최종생성물은 TLC, FT-IR,

^1H-NMR 그리고 원소분석에 의하여 특성분석을 하였으며 그 결과는 다음과 같다;

- FT-IR(neat) : $1520cm^{-1}$ (as, -N-NO₂ stretch), $1640cm^{-1}$ (as, -O-NO₂ stretch), $1290cm^{-1}$ (s, -N-NO₂ stretch), $1270cm^{-1}$ (s, -O-NO₂ stretch), $850cm^{-1}$ (π -bond, -O-NO₂ stretch)
- ^1H-NMR : δ 0.8-0.9(3H, triplet, $CH_3CH_2CH_2CH_2-N(-NO_2)-$), δ 1.3-1.4(2H, sextet, $CH_3CH_2CH_2CH_2-N(-NO_2)-$), δ 1.6-1.7(2H, quintet, $CH_3CH_2CH_2CH_2-N(-NO_2)-$), δ 3.7-3.8(2H, triplet, $CH_3CH_2CH_2CH_2-N(-NO_2)-$), δ 3.9-4.0(2H, triplet, -N(-NO₂)CH₂CH₂-ONO₂), δ 4.7-4.8 (2H, triplet, -N(-NO₂)CH₂CH₂-ONO₂)
- TLC : R_f 0.70
(eluent = chloroform : n-Hexane = 8 : 2)
- Elemental analysis :
cal. C 34.78%, H 6.32%, N 20.28%
obs. C 35.30%, H 6.81%, N 19.98%

2.3 N-n-butyl-N-nitrateethanolamine acetate의

합성(BuNENA의 주된 부생성물, ester 화합물)

BuNENA, 0.02mol에 무수 초산, 0.26mol를 넣고 얼음수탕에서 교반을 하면서 황산 3g을 천천히 첨가했다. 아주 격렬한 발열반응이 일어나 첨가속도가 빠를 시에는 열분해현상이 일어날 수가 있으므로 천천히 첨가했다. 완전히 첨가한 후에는 80°C에서 약 5~10분정도 반응을 시켜준 후에 상온에서 냉각시킨 후 얼음물에 부으면서 교반을 시켜주면 진한 노란색의 생성물이 물과 분리시켰다. 분액깔때기를 이용해 분리한 후 magnesium sulfate로 수분을 제거했다.

2.4 분석기기

2.4.1. Nuclear Magnetic Resonance(NMR)

¹H-NMR spectrum은 Bruker사의 AM-300 모델, 200MHz을 사용하여 얻었으며 분석시 사용된 용매는 chloroform-d(CDCl₃)을, reference로는 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다.

2.4.2. Infra-Red spectroscopy(FT-IR)

Nicolet사의 NEXUS 모델의 FT-IR 분광기를 이용해 분석하였으며 액체상태인 BuNENA 및 주된 부산물인 ester화합물은 KRs pellet위에서 neat상태로 분석을 하였다.

2.4.3. Elemental Analysis

합성된 화합물의 원소분석은 Carlo Erba사의 elemental analyzer CHNS/O-1108 모델을 사용하였으며 Helium 기류하에서 탄소, 수소 및 질소의 함량을 분석하였다.

2.4.4. Differential Scanning Calorimeter(DSC)

BuNENA의 녹는점, 유리전이온도와 열분해온도를 TA instruments사의 Thermal Analyst 4200 모델을 사용해 측정을 하였으며 Ozawa equation에 BuNENA의 활성화에너지를 구하고자 승온속도를 달리하여 열분해온도를 여러 번 측정하였으며 고 에너지 가소제인 BTTN과 BNDPA/F의 활성화에너지를 구하여 BuNENA와의 열안정성을 상호 비교하였다.

2.4.5. ThermoGravimetric Analysis(TGA)

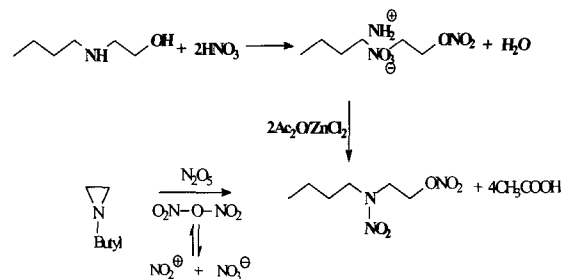
합성된 BuNENA의 휘발도 분석 및 기타 다른 고 에너지 가소제들과의 휘발도를 비교하기 위해 100℃, 등온에서 일정시간 동안 분석을 하였다. 사용한 모델

은 TA instruments사의 Thermal Analyst 4200를 사용하였다.

3. 결 과

지금까지 알려진 BuNENA의 합성방법은 1) amino alcohol의 98%질산에 의한 nitration 방법과 2) N-alkyl aziridine화합물의 dinitrogen pentoxide (N₂O₅)에 의한 nitration 방법이 있다(Scheme 1).^[11]

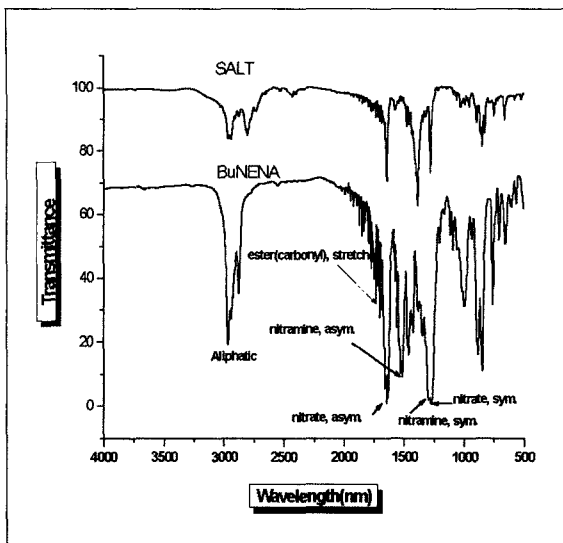
Scheme 1.



Dinitrogen pentoxide에 의한 방법은 질산에 의한 방법보다는 반응시 부반응이 적다는 장점을 가지고 있지만 dinitrogen pentoxide의 제조가 어렵고 온도, 습도 및 햇빛 등에 의해 쉽게 분해가 되므로 보관이 어려운 단점이 있다.

따라서 본 연구의 합성방법에서는 acid stream에 의한 오염문제가 있지만 출발 원료물질의 가격이 저렴하며 수율이 다소 우수한 질산에 의한 nitration방법에 의하여 BuNENA를 합성하였다.

합성된 BuNENA는 TLC분석에 의하여 one-spot을 확인하였으며 FT-IR[그림 1]과 ¹H-NMR[그림 2]에 의하여 구조를 확인하였다. O-nitration을 거쳐 출발물질의 알코올기가 nitrate ester기로의 치환과



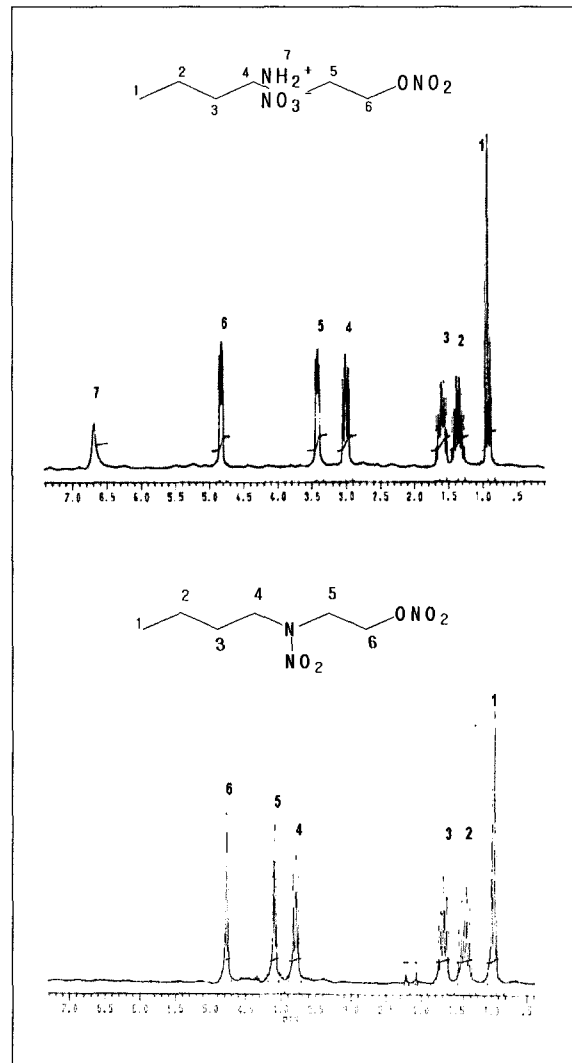
[그림 1] FT-IR spectra of salt(N-butyl-N-(2-nitrateoethyl)amine nitrate) and BuNENA(N-butyl-N-(2-nitrateo ethyl)nitramine)

amine salt의 생성유무를 확인하기 위해 salt mixture를 ice-water에서 석출 후 건조하여 amine salt를 얻어 FT-IR과 ¹H-NMR를 이용해 구조분석을 하였다. 그림 1의 salt의 FT-IR 스펙트럼에서는 amine salt의 대표적인 2개의 피크들이 나타나고 있는데 이는 각각 3,400~2,600cm⁻¹, 1380cm⁻¹에서의 stretching과 bending의 피크들이다. 또한 출발물질의 -OH기가 질산에 의하여 nitrate ester(-ONO₂)기로 변환된 것을 각각 1,640cm⁻¹, 1,280cm⁻¹, 850cm⁻¹에서 asymmetric stretching, symmetric stretching, π-bond의 stretching 피크들이 나타난 걸로 확인할 수가 있었다.

Salt의 N-nitration에 의하여 합성된 BuNENA의 IR 스펙트럼에서는 salt의 대표적인 stretching과 bending 피크들이 3,400~2,600cm⁻¹, 1,380cm⁻¹에서 나타나질 않았으며 nitramine(-N-NO₂)의 asymmetric stretching 피크가 1,513cm⁻¹에서 나타나고 있다. 또

한 symmetric stretching 피크는 1,290cm⁻¹에서 나타나며 1,270cm⁻¹에서의 nitrate ester의 symmetric stretching 피크와 구별된다.

그림 2의 ¹H-NMR에서는 amine salt의 -NH₂⁺의 proton 피크들이 6.7~6.8ppm에서 broad한 형태로



[그림 2] ¹H-NMR spectra of salt(N-butyl-N-2-nitrateoethyl)amine nitrate) and BuNENA (N-butyl-N-(2-nitrateo ethyl)nitramine) @ 200MHz

나타났다. BuNENA의 ¹H-NMR spectrum에서는 amine salt의 피크들이 나타나질 않고 있으며 또한 3.0과 3.4ppm에서 salt(-NH₂⁺-CH₂CH₂-ONO₂)의 메틸렌의 proton 피크들이 치환된 nitramine의 영향으로 각각 3.7과 4.0ppm으로 이동되었다. 또한 원소분석 결과 실험치와 이론치가 오차범위 내에서 일치하였다.

1L반응기를 이용하여 합성된 BuNENA를 표 2에 나타내었다.

[표 2] Synthesis of BuNENA(N-butyl-N-(2-nitrateoethyl) nitramine) using 1L reactor

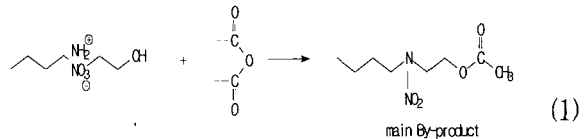
No.	BAE (mol)	HNO ₃ (mol)	Ac ₂ O (mol)	수율 (%)	비 고
1	0.8	2.04	2.4	82	
2	0.8	2.04	2.4	84	
3	0.8	2.04	2.4	81	
4	0.83	2.04	2.4	69	64시간 후 분리
5	0.81	2.04	2.0	75	[Ac ₂ O]/[BAE]=2.5
6	0.81	2.04	2.0	79	19시간 후 분리
7	0.8	2.04	2.4	71	Ac ₂ O/HNO ₃ /ZnCl ₂ 에 BAE첨가
8	0.84	2.10	2.4	63	1hr@10°C:-ONO ₂ 1hr@15°C:-NNO ₂ 17시간 후 분리

☞ Reaction time & temp.in O-/N-nitration : 상온, 1시간/상온, 1시간

☞ No. 7 : 30 min. @0~10°C/30min @35°C ☞ catalyst : ZnCl₂ , 0.045mol

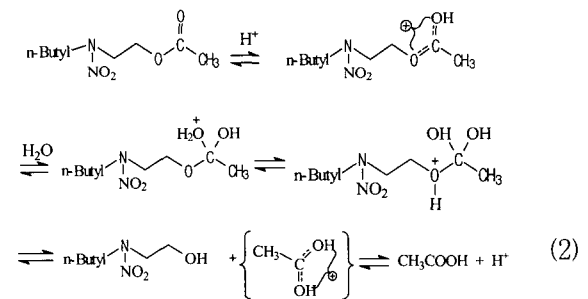
1L 반응기를 이용한 질산화 반응시 80% 이상의 높은 수율로 BuNENA를 얻을 수가 있었으며 BuNENA

외에도 주된 부생성물로 알려진 에스테르 화합물이 형성되었다(약 3~4%)는 것을 FT-IR[그림 1]의 1,750cm⁻¹에서 나타난 카르보닐기의 피크와 ¹H-NMR [그림 2]의 2.07ppm에서 나타난 에스테르기의 메틸기의 protons 피크를 통하여 확인하였다.(식 1)

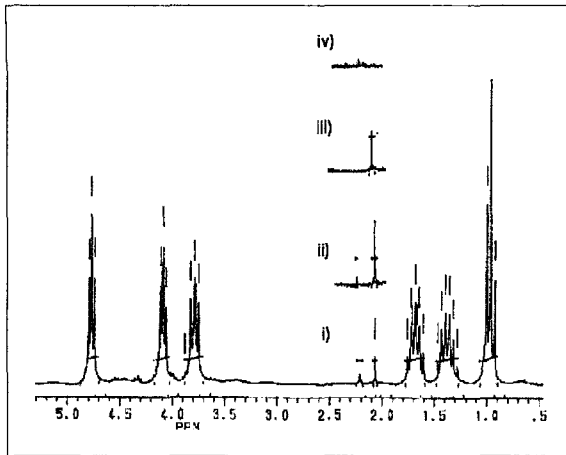


NO. 7은 2단계의 공정, 즉 O-Nitration과 N-nitration을 거치지 않고 무수 초산, 질산 및 zinc chloride의 용액에 n-butyl aminoethanol을 첨가하는 1단계 공정에 의하여 35°C이상의 온도에서 BuNENA를 합성하였지만 수율면에서는 대략 10% 더 낮은 수율을 얻었다. 반응을 종결시킨 후 생성혼합물을 과량의 ice-water에 투여하여 quenching 시킨 후 생성물을 분리하는 시간, 즉 물과 생성물과의 접촉시간을 달리하여 산에 의한 가수분해에 의해 에스테르를 제거해 보고자 하였다.(식 2)

Acid-catalyzed hydrolysis of ester

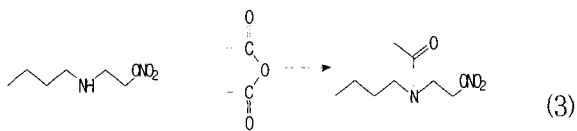


에스테르의 산에 의한 가수분해의 확인은 ¹H-NMR에 의하여 확인이 되었다. 그림 3의 2.07ppm에서 나



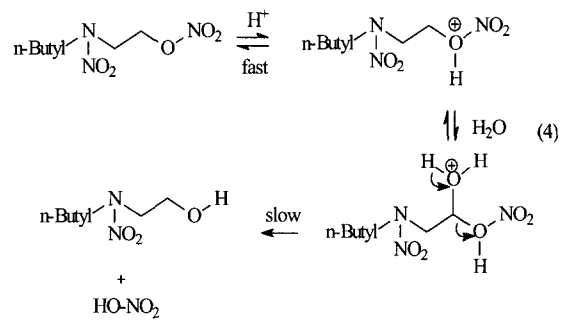
[그림 3] Identification of by-products as a function of contact time of product mixture and water through $^1\text{H-NMR}$. Contact time : i) <math>< 1\text{hr}</math>, ii) 19hrs, iii) 64hrs, iv) 64hrs, N-nitration @ $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$

타나는 에스테르의 메틸기의 수소피크가 생성혼합물과 물과의 접촉시간이 증가됨에 따라 서서히 사라지는 걸 알 수가 있다. 또한 2.2ppm에서 조그만 피크가 나타나고 있는데 이는 또 다른 부생성물인 amide nitrate ester기의 아미드기의 메틸기 수소피크로 추정된다.(식 3)



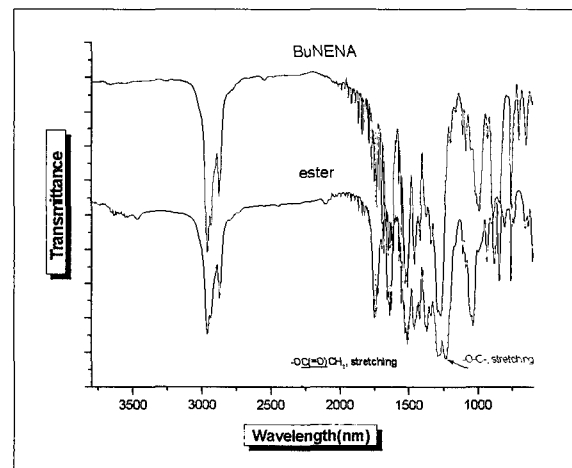
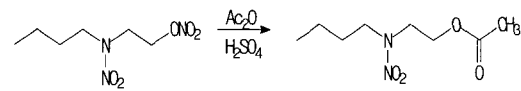
아미드 또한 위의 에스테르와 같이 산에 의해서 가수분해가 일어난다. 하지만 표 2에서 보여지는 바와 같이 부생성물들이 산에 의한 가수분해에 의하여 제거가 되지만 nitrate ester기를 가지고 있는 BuNENA도 산에 의한 가수분해에 의하여 소량의 산이 포함되어 있는 물과의 접촉시간을 오래할 수록 가수분해가 일어나 수율이 감소된다는 걸 알 수가 있다.(식 4)

Acid-catalyzed hydrolysis of nitrate ester



본 연구에서는 부생성물의 보다 정확한 확인을 위해서 주 부생성물인 에스테르 화합물, 즉 N-butyl-N-nitroethanol acetate를 직접 합성하여(Scheme 2.) 부생성물이 포함된 BuNENA의 FT-IR[그림 4] 및 $^1\text{H-NMR}$ [그림 5]과 상호 비교 확인하였다.

Scheme 2.

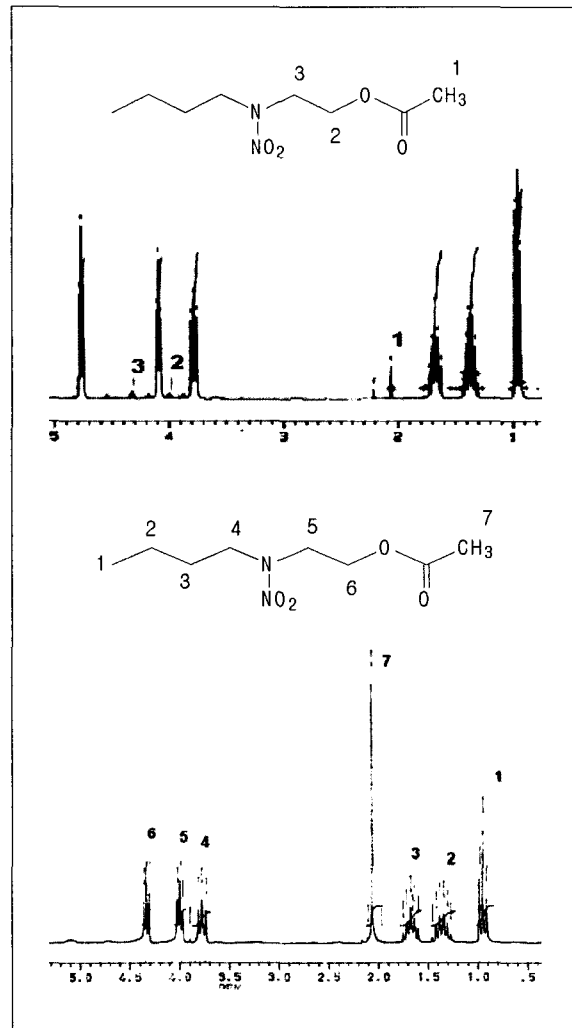


[그림 4] FT-IR spectra of ester(N-n-butyl-N-nitroethanol acetate) (below) and BuNENA(above)

부생성물이 포함된 BuNENA의 FT-IR 스펙트럼의 $1,750\text{cm}^{-1}$ 에서 카르보닐기의 전형적인 피크가 나타나는데 이는 합성된 에스테르 화합물의 FT-IR 스펙트럼에서도 동일한 위치에서 카르보닐피크가 나타나고 있다. 또한 에스테르 화합물의 -C-O- stretching 피크가 $1,230\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다.

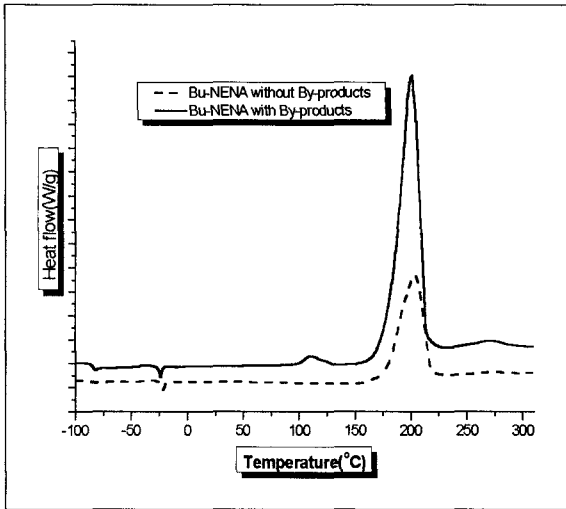
그림 5의 $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 BuNENA의 주 부생성물이라고 예측했던 ester의 존재를 확실히 확인할 수가 있었다. 부생성물이 포함된 BuNENA의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 2.07, 4.00, 4.34ppm에서 피크가 나타나는 데 각각 -O(C=O)CH_3 의 methyl의 protons와 $\text{-N(NO}_2\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(=O)CH}_3$ 의 methylene의 protons 피크들로 예측을 하였다. 합성된 부생성물인 N-butyl-N-nitroethanolamine acetate의 $^1\text{H-NMR}$ 에서도 위와 동일한 위치에서 에스테르기의 methyl의 protons 피크와 에스테르기와 니트라민기 사이에 있는 2개의 methylene의 protons 피크들이 각각의 일정한 spit 형태를 유지하면서 나타나고 있다. 따라서 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해서 BuNENA의 주 부생성물이 ester 화합물이라는 것이 확인되었다.

고체추진제의 가소제로서 BuNENA가 가지는 대표적인 특징은 일반 고 에너지 가소제, nitrate ester 가소제에 비하여 낮은 녹는점을 가지고 있어 장시간의 저장동안 결정화가 쉽게 일어나지 않는다는 점이다. 낮은 녹는점을 가지고 있기 때문에 승온속도를 일반적인 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 할 시에는 녹는점인 흡열피크가 나타나질 않아 승온속도를 낮추어 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 하에서 분석을 해 본 결과 그림 6의 DSC curves에서 보여지는 바와 같이 $-27^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ 에서 흡열피크가 나타났다. 그리고 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)도 약 -85°C 로 아주 우수한 특성을 가지



[그림 5] $^1\text{H-NMR}$ spectra of BuNENA with by-products @ 300MHz(above) and ester(N-n-butyl-N-nitroethanolamine acetate) in CDCl_3 @ 200MHz(below)

고 있다. 열분해온도는 nitrate, -ONO_2 기가 200°C 에서 아주 강한 발열피크가 나타나며 267°C 에서는 nitramine, -NNO_2 기가 nitrate기 보다는 약한 발열피크를 나타내고 있는데 이는 oxygen의 수에 기인하기 때문이다. 이 외에도 부생성물을 포함하고 있는 BuNENA의 DSC curve의 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 범위에서 발열



[그림 6] DSC thermograms of BuNENA @ 5°C/min

피크가 나타나고 있는데 이는 ester 외 여러 부생성물의 열분해로 인하여 발생된 발열피크이다.

가소제로서 BuNENA가 가지고 있는 우수한 열적 성질과 더불어 열적 안정성을 기준 고 에너지 가소제인 nitrate esters와 비교하기 위해 DSC의 승온속도를 다르게 하여 활성화 에너지를 구하여 Ozawa 식에 의하여 일정온도하에서 열분해속도상수(k)를 산출하였다.(식 5)^[12]

$$\frac{d \ln \beta}{d \frac{1}{T_m}} = \frac{E_a}{R} \quad (5)$$

E_a : Activation energy(cal./mol),

R : Gas constant, β : heating rate($^{\circ}$ k/min),

T_m : peak temperature

DSC의 승온속도(β)를 3, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20 $^{\circ}$ C/min로 설정하여 peak temperature, 즉 nitrate기의 열분해온도를 측정하여 식 (5)에 의하여 활성화 에너

지를 구했다. 그림 7은 식(5)에 의하여 도식화 된 그래프들이다. 즉, 그림 7의 그래프들의 기울기에 기체 상수, R을 곱한 값이 활성화 에너지가 된다. 구해진 활성화 에너지를 식 (6)에 대입하여 충돌빈도수, Arrhenius상수를 구한 후 식(7)의 Arrhenius 식에 의하여 일정온도 하에서 반응속도상수(k)를 계산하였다.[표 3]

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = \left(\frac{E_a}{RTm^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (6)$$

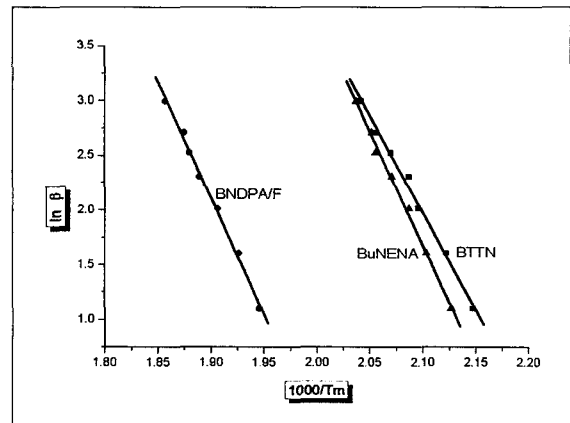
T : temperature,

t : time($dT/dt = \beta$, heating rate)

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

k : Reaction rate constant at temperature

BuNENA와 열안정성을 비교하고자 선택한 가소제들은 현재 nitrate ester형 고 에너지 가소제로서 보



[그림 7] Ozawa plots for BuNENA, BTTN and BNDPA/F

편화되어 사용되어지고 있는 BTTN과 nitrate ester 형 가소제 중에서 가장 안정한 걸로 알려진 BNDPA/F이다. 그림 7에서 보여지는 바와 같이 각각 가소제들은 거의 일차방정식에 가까운 plot을 나타내고 있다. BTTN과 BuNENA의 최고 열분해온도는 BNDPA/F에 비하여 현저히 낮다. 표 3에 의하면 각각의 일정 온도 하에서 BuNENA의 열분해속도가 BTTN에 비하여 느린 반면 역시 화학구조식상에서 예상했던 대로 BNDPA/F에 비해 분해속도가 상당히 빠르다는 걸 알 수가 있다. 하지만 BNDPA/F는 추진제 바인더의 Tg와 점도를 낮추는 가소제로서의 성질에는 부적당하며 BNDPA/F도 70°C 이상의 온도와 높은 shock loading하에서도 상당히 불안정하다.^[13]

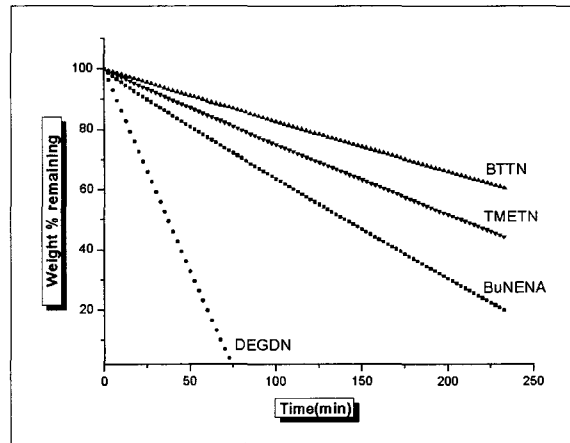
[표 3] Activation parameters and rate constants for plasticisers decomposition

	BuNENA	BTTN	BNDPA/F	k_2/k_1	k_1/k_3
Ea	41.4	35.4	42.2	-	-
A	5.08×10^{18}	9.52×10^{15}	2.2×10^{17}	-	-
$k_{20^\circ\text{C}}$	6.33×10^{13}	4.07×10^{11}	6.7×10^{15}	64	94
$k_{70^\circ\text{C}}$	2.03×10^8	2.97×10^7	2.9×10^{10}	15	70
$k_{100^\circ\text{C}}$	2.83×10^{-6}	1.74×10^{-5}	4.1×10^{-8}	6	69

$k_1 = k_{\text{BuNENA}}, k_2 = k_{\text{BTTN}}, k_3 = k_{\text{BNDPA/F}}$

하지만 우수한 열적 성질과 열안정성을 가지고 있는 BuNENA의 가장 취약한 단점은 높은 휘발도를 가지고 있어 고분자 바인더로부터 쉽게 전이(migration)가 일어난다는 것이다. 또한 추진제 제조공정 온도하에서 조성 혼합 시 휘발성 물질의 손실을 가져올 수가 있어 조성비에 변화를 초래할 수가 있다.^[14]

100°C 등온하에서 TGA분석을 통하여 기존 nitrate



[그림 8] Volatility of BuNENA and other energetic plasticisers by TGA @100°C

ester 와의 휘발도를 비교해 보았다.

그림 8에 의하면 BuNENA는 BTTN, TMETN에 비해 휘발도가 높지만 nitrate ester 가소제들 중에서 휘발도가 가장 높다는 DEGDN에 비하면 휘발도가 현저히 낮다. 최근의 발표된 논문에 의하면 PolyNIMMO와 PolyGLYN 바인더계에 BuNENA 사용시 전이현상 없이 Tg를 낮추었다고 한다.^[15]

4. 결 론

n-Butyl aminoalcohol과 순수 질산과의 O-nitration을 거쳐 형성된 salt를 정제하지 않고 바로 무수 초산과 ZnCl₂와의 반응에 의한 N-nitration을 통하여 80~84%의 수율로 BuNENA를 성공적으로 합성하였다. 또한 주된 부생성물로 알려진 ester 화합물을 직접 합성하여 FT-IR과 ¹H-NMR에 의하여 확인하였다.

열분석을 통하여 BuNENA의 우수한 열적성질(낮은 녹는점, 낮은 유리전이온도)를 확인하였으며

Ozawa 식에 의하여 일정온도 하에서 BuNENA 열분해속도상수를 산출하여 우수한 열안정성을 확인하였다. 하지만 추진제 제조공정에 가소제로서 BuNENA를 사용할 시에는 BuNENA의 다소 높은 휘발도를 고려해야만 한다.

참 고 문 헌

- [1] Johnson, R.A. and Mully, J.J., "Stability and Performance Characteristics of NENA Materials and Formulations", Joint International Symposium on Energetic Material Technology, New Orleans, LA, October 1992, NDIA, pp.116~121.
- [2] Wright, G.F. and Chute, W.J., "Nitramine and Their Preparation", US Patent 2,461,582, Feb. 15, 1949.
- [3] Blomquist, A.T. and Fiedorek, F.T., "Preparation of Nitrate Alkyl Nitramines", US Patent 2,481,283, Sept. 6, 1949.
- [4] Blomquist, A.T., Fiedorek, F.T. and Ryan, J.F., "Method of Improving the Properties of Certain Explosives", US Patent 2,669,576, Feb. 16, 1954.
- [5] Kincaid, J.F., "Flashless Propellant", US Patent 2,698,228, Dec. 28, 1954.
- [6] Dupont Report "Flashless Powder for Navy Cannon", NDRC/OSRD Report 3726, June 9, 1944.
- [7] Silver, P.A. et al, "BuNENA Gun Propellants", JANNAF Propulsion Meeting, vol.2, 1981, pp.515~530.
- [8] Fung, L.A. et al, "Preliminary Study of BuNENA Gun Propellants", 28th Annual ICT Conference, Karlsruhe, Germany, June 1997, pp.51-1~51-11.
- [9] Hua, S.H. et al, "Synthetic Study of BuNENA", 28th Annual ICT Conference, Karlsruhe, Germany, June 1997, pp.133-1~133-11.
- [10] Skjold, E. et al, "Process of Preparing a High-Energy Softening Agent", US Patent 6,262,301, July 17, 2001.
- [11] Golding, P. et al, "Preparation of Nitramine-Nitrates by Ring-Opening Nitration of Aziridines by Dinitrategen Pentoxide", Tetrahedron, vol.49, No.32, 1993, pp.7063~7076.
- [12] Ozawa, T., "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", Journal of Thermal Analysis, vol.2, 1970, pp.301~324.
- [13] Aerojet, Material Safety Data Sheet.
- [14] Cartwright, R.V., "Volatility of NENA and Other Energetic Plasticizers Determined by Thermogravimetric Analysis", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol.20, 1995, pp.51~57.
- [15] Flower, P. and Garaty, B., "Characterization of PolyNIMMO and PolyGLYN Energetic Binders", 25th Annual ICT Conference, Karlsruhe, Germany, June 1994, pp.70-1~70-8.