

에너지를 함유한 선 폴리머인 poly(NEO) 제조 공정 연구

A Study on the Polymerization of Energetic Poly(NEO)

전 용 구*

Young Gu Cheun

김 진 석*

Jin Seuk Kim

ABSTRACT

We synthesized energetic prepolymer(2-nitrato ethyl oxirane, NEO) for plastic-bonded explosive and measured its thermodynamic parameters.

2-Nitrato ethyl oxirane(NEO) as a monomer was synthesized from 4-butene-ol, the first-step was preparation of 1-nitrato-3-butene and second-step was synthesized 2-nitrato-ethyl oxirane from 1-nitrato-3-butene and then polymerized by cationic ring opening polymerization. The unreacted monomer concentration was measured by GC. The thermodynamic parameters were obtained from the ceiling temperature(T_c) values of 1 mole monomer at each reaction temperature. We varied feed rate of monomer, concentration of initiator and monomer to control molecular weight and polydispersity of prepolymer(NEO). Number average molecular weight(M_n), polydispersity(PD), and glass transition temperature(T_g), viscosity of prepolymer(NEO) were 2000, 1.07, -55°C and 300 poise respectively.

주요기술용어(주제어) : High energy material(고 에너지 물질), Energetic binder(에너지 함유 결합제), poly(NEO) (poly(NEO)), Reaction Calorimeter(반응열 측정 반응기), Epoxidation reaction(에폭시 화 반응), Ring opening polymerization(환 개환 폴리머 반응)

1. 서론

복합화약(Plastic-Bonded Explosives, PBX's)의 결합제로 사용하는 선 폴리머(Prepolymer)는 대표적으로 HTPB(Hydroxyl Terminated Poly(butadiene))로 폴리우레탄 선 폴리머로 널리 사용되고 있다. 이 결합제는 복합화약의 약 14 ~ 15% 정도 사용되어 복합화약의 기계적 성질은 향상 시키나, 비활성 물질

이기 때문에 복합화약의 에너지는 감소하게 된다. 따라서 많은 과학자들은 복합화약의 성능을 증대시키기 위하여 에너지를 함유한 결합제의 개발에 많은 노력을 하고 있다. 최근에 개발된 에너지 함유한 선 폴리머 결합제로는 대표적으로 poly(glycidyl nitrate, PGN)^[1], poly(3-nitratomethyl-3-methyl oxetane, NMMO)^[1] 있으며 우레탄 반응을 통하여 결합제인 폴리우레탄 단성체로 성형된다.

일반적인 폴리우레탄에 사용되는 polypropylene glycol(PPG)와는 달리 PGN을 이용하여 폴리우레탄을 합성하면 isocyanate의 질소원자가 β 탄소의 수소를 transfer하기 때문에 분해반응이 발생하는 것으로

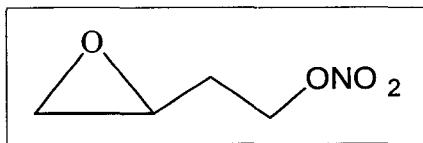
† 2004년 5월 1일 접수 ~ 2004년 6월 12일 심사완료

* 국방과학연구소(Agency for Defense Development)
주저자 이메일 : ygcheun@add.re.kr

알려져 있다. 이와 같은 분해반응을 방지하기 위하여 PGN의 말단기를 변형하는 방법도 많이 시도되었지만 좋은 효과를 보지 못하였다.

따라서 연구에 앞서 먼저 기존의 PGN계 폴리우레탄 탄성체의 장기 저장안정성을 개선하기 위하여 PGN의 말단기를 에틸렌옥사이드로 end-capping하는 실험을 실시하고 이를 이용하여 PGN계 폴리우레탄을 중합하여 안정성을 시험하여, 일부 개선 효과도 있었으나 근본적인 개선은 이루지 못하였다^[2]. 본 연구에서는 기존의 PGN의 구조의 개선을 위하여 GN monomer의 구조에 methylene기를 삽입한 새로운 개념의 monomer를 설계하였고, 그 결과 Scheme 2의 2-nitrato-ethyl-oxirane(NEO)을 monomer를 설계하였고, 이를 합성하는 방법을 연구하고자 한다.

또한 2-nitrato-ethyl-oxirane(NEO)의 합성 방법과 이의 NEO monomer를 사용한 선 폴리머인 poly(NEO)의 중합반응 방법, 분자량 조절 및 선 폴리머인 특성을 조사하였다.



[Scheme 1] 2-nitrato-ethyl-oxirane(NEO)

2. 실험

가. 기기 및 시약

모든 초자기구는 건조 오븐(약 100℃)에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 반응기의 냉각은 Masterline Forma Scientific사의 2160 Bath & Circulator를 이용하였다.

용액의 pH측정은 Aldrich사의 Hydriion pH Jumbo Dispenser(Cat No. Z26,488-1)를 이용하여 측정하였다.

GC(Gas Chromatography)는 Hewlett Packard 5880A에서 100% methylene silicone이 충전된 OV-101을 사용하고, FID detector를 사용하였다. 이때 용매는 CH₂Cl₂를, 오븐온도는 130℃, 주입온도는 180

℃, 검출온도는 220℃이었다

수소 핵자기 공명(Proton Nuclear Magnetic Resonance; ¹H-NMR)은 Bruker AC 300 spectrometer에서 CDCl₃ 용액 상으로 측정하였다. 화학적 이동(Chemical shift)은 δ(ppm) 단위로 표시하였고, 중복도(Multiplicity)는 s(singlet), d(doublet), t(triplet), q(quadruplet), m(multiplet)과 br(broadened)로 표시하였으며, CDCl₃ 속의 CHCl₃ (δ7.24)를 internal standard로 이용하였다. 적외선 분석(IR)은 Bio-Rad Excalibur series FT-IR에서 측정하였으며, 진동수(Frequency)는 cm⁻¹로 나타내었고, 상대적인 band의 강도는s(strong, 67~100%), m(medium, 34~66%), w(weak, 0~33%)로 표시하였다.

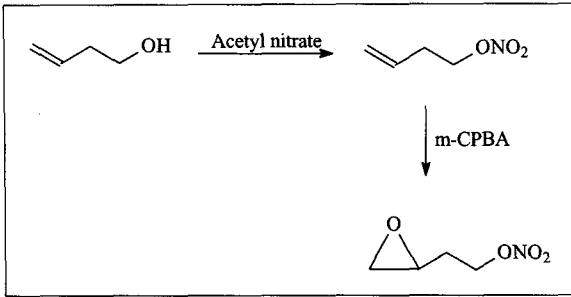
Mettler사의 시차주사열량계(Differential Scanning Calimeter, DSC 30)을 사용하여 유리전이 온도, 용융점 및 분해온도를 관찰하였다. 일반적으로 승온속도(heating rate)는 10℃/min 으로 공기분위기 하에서 실험하였으며, 약 3mg 정도의 시료를 사용하였다.

TGA(Thermogravimetric Analysis)는 Mettler사의 TG 50에서 온도상승에 따른 시료의 중량감소를 측정하였다. 이때 승온 속도는 10℃/min로 하였다. 시료는 약 5mg을 사용하였고, 시험 전에 실리카 도가니를 200℃로 올려서 질소분위기 하에서 냉각한 다음 사용하였다.

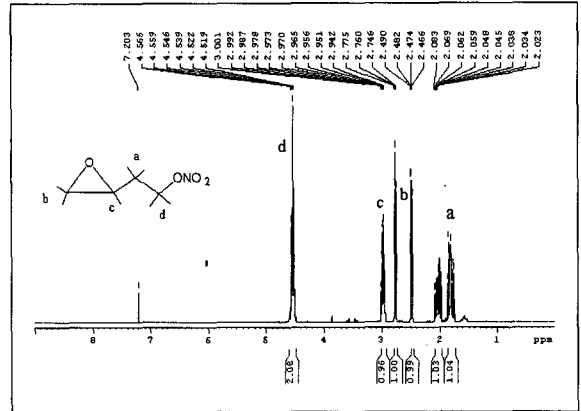
나. NEO monomer 합성

Scheme 2와 같이 3-Buten-1-ol로부터 4-nitrato-butene를 합성하고, 이를 epoxidation 하여 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)합성하고자 하였다.

첫 단계 합성은 glass 반응기에 acetic anhydride를 투입한 후 circulator의 온도를 -10℃로 내린다. Circulator의 온도가 -10℃가 되면 100% 질산을 약 30분에 걸쳐 서서히 투입한다. 이때 반응기의 온도는 5℃ 가량 상승한다. MC를 총 투입량의 3분의 2가량 반응기에 넣고 나머지는 3-Buten-1-ol과 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 dropping을 실시한다. Dropping이 거의 완료되면 질산의 주황색이 없어지면서 반응물은 약한 푸른색을 띤다. 약 1시간 반응을 지속시킨 후 상온으로 온도를 올려 2시간 반응 후 세척한다.



[Scheme 2] Synthesis of 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)



[그림 1] ¹H-NMR spectrum of 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)

Sodium bicarbonate 포화용액으로 3회, NaCl 포화용액으로 1회, 증류수로 1회 세척한다. Magnesium sulfate로 수분을 제거한 후, 용매인 MC를 증류한다.

4-nitrato-butene의 합성수율은 95% 이상이었으며, 순도는 75% 이상이었다. 또한 감압 증류로 정제하였고, ¹H-NMR spectrum을 이용 시료를 확인하였다.

500ml 2구 둥근 플라스크에 4-nitrato-butene 67g (0.6mol, Fw=117)을 넣고, 용매로 chloroform 300g을 넣는다. 이 반응기에 상온에서 m-CPBA 24.6g (0.078mol, Fw=173.9, 50%, 전체량의 10%)을 조금씩 분할하여 넣고, 반응용액의 온도를 용매가 reflux 될 때까지 올린다. Reflux가 되는 상황에서 m-CPBA를 약 10%씩(전체 m-CPBA 246g, 0.78mol) 넣는다. 한꺼번에 주입할 경우 epoxidation 반응이 매우 급격하게 진행되므로 주의하여야 한다. 원료 주입 후 3시간 동안 reflux 시키고, 상온에서 overnight하여 반응을 종결시킨다. 반응이 끝나면 m-CPBA의 부산물인 m-chlorobenzoic acid를 제거하기 위하여 반응용액의 온도를 0°C 이하로 낮추어서 결정을 생성시킨 후 이를 여과하여 제거한다. 여과 후 미 반응 m-CPBA를 파괴하기 위하여 sodium thiosulfite 5%용액으로 2회 세척하고, 나머지 m-chlorobenzoic acid 제거하기 위하여 sodium bicarbonate 포화용액으로 m-chlorobenzoic acid로 TLC 확인하였을 때 보이지 않을 때까지 세척한다. m-chlorobenzoic acid의 제거가 완료되면, 증류수로 2회 세척, NaCl 포화용액으로 1회 세척한 후 magnesium sulfate로 수분을 제거하고 증류로 용매를 제거하였다.

이 순수한 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)은 그림

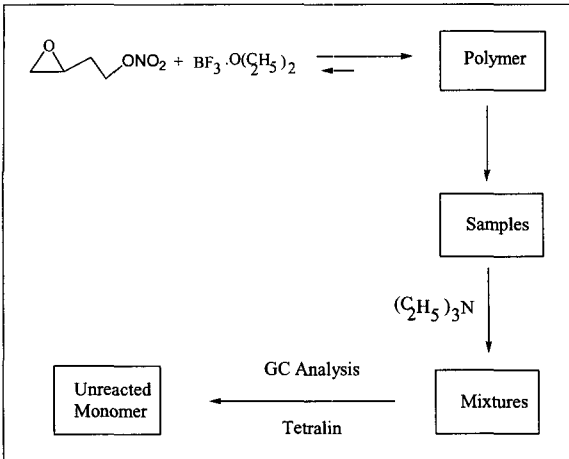
1의 ¹H-NMR spectrum과 GC 분석으로 순도 99.9% 이상 확인하였다.

다. Polymer (NEO)의 중합 반응

산 촉매 하에 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)의 개환 반응에 의한 poly (NEO)의 중합반응은 Schlenk tube 반응기에 건조된 질소 가스를 주입한 후 magnetic stir bar를 넣고 고무 septum으로 밀봉하여 항온조 내에서 실험하였다.

산 촉매 하에 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO)의 개환 반응조건은 1,2-dichloroethane 용매하에서 NEO의 모너머 농도는 약 5mole로 제조하였으며, 촉매 농도는 약 2.5mmole 이었다. 특히 촉매는 boron trifluoride etherate (BF₃·O(C₂H₅)₂)를 실험 전에 증류 또는 점검하여 사용하였다. 한 화합물의 개환 반응은 먼저 반응 온도에 따른 열역학적 파라메타를 규명하여 반응 온도에 따른 평형 상수를 점검하는 것이 최우선이다. 실험 공정은 그림 2와 같이 수행하였으며, 각 반응 온도는 20, 10, 0, -10°C에서 중합 반응 중에 일정한 간격으로 주사기로 일정한 반응 용액을 취하여 평량한 후 과량의 triethylamine으로 반응을 중지 시키고, 표준 시료인 tetraline을 첨가한 다음 GC를 이용 하여 그림 2의 공정에서 미 반응한 NEO monomer를 그림 3의 standard curve로부터 분석하였다.

각 반응 온도에 따른 미 반응한 NEO monomer를

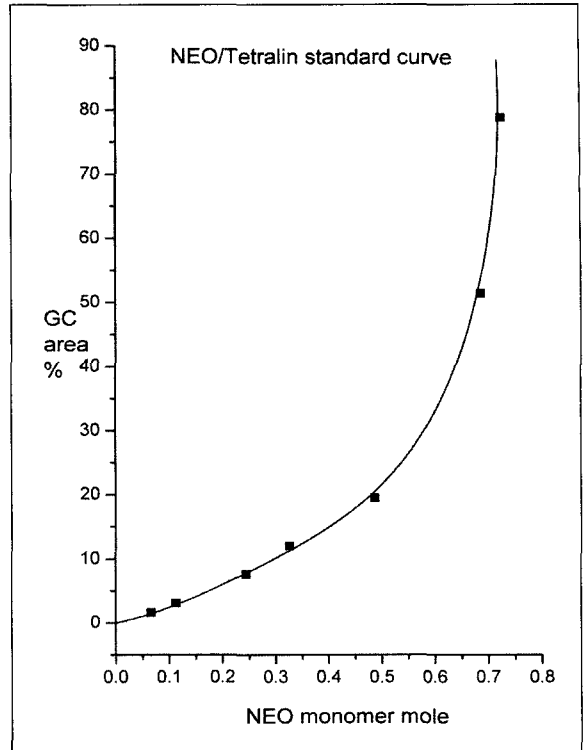


[그림 2] Process of polymerization of 2-nitro-ethyl-oxirane(NEO)

[표 1] Typical Data of NEO monomer Polymerization
Temperature : -10°C
[Mo]=4.8mole [Cat]=2.5mmole

Reaction Time (hrs)	NEO Wt(g)	Tetralin Wt(g)	NEO mol	GC area (NEO) %	conversion %
0	0.322	0.078	4.80	60.0	0.0
1	0.324	0.079	2.40	21.4	50
2	0.321	0.076	2.02	20.0	58
4	0.325	0.077	1.96	17.3	59
7	0.325	0.081	1.93	14.6	60
11	0.328	0.076	1.70	13.4	65
25	0.324	0.077	1.69	12.4	66
28	0.328	0.078	1.68	12.4	67
31	0.319	0.084	1.67	11.1	66
55	0.324	0.076	1.59	11.4	69
76	0.322	0.074	1.39	10.7	71

분석으로 환 개환반응 속도를 구하였으며, 분석한 한 “예”를 표 1에 요약하였다. 표 1에서 -10°C 반응온도에서 시간에 따라 평형에 도달하는 과정을 보여 주고



[그림 3] GC analysis of NEO/Tetraline standard curve

있으며, GC 분석과 monomer가 polymer로 전환되는 %에 따라 평형에 도달하는 현상을 관찰하였다. 또한 평형에 도달한 후 반응물을 충분히 반응 시킨 다음 중화제인 triethylamine를 첨가하여 차가운 메탄올 수용액 내에서 분리하여 Polymer(NEO)의 특성을 분석하였다.

라. Prepolymer(NEO)의 중합 반응

선 폴리머 Prepolymer(NEO) 중합반응 조건은 NEO의 중합반응에 관련한 반응 속도 및 열역학적 파라메타를 측정 결과를 고려한 활성화 중합 방법(activated monomer polymerization, AM)으로 선 폴리머 내의 미 반응 NEO monomer의 최소화하는 기법을 사용하였다.

특히 선 폴리머인 poly(NEO)의 중합 조절 방법으로는 점도 및 분자량 조절을 위하여 촉매인 BF₃O(C₂H₅)₂와 분자량 개시제인 1,4-butanediol를 1/2 비

로 축합하여 diethylether를 제거한 산 촉매 용액 내에 NEO monomer를 일정한 속도로 주입하는 활성화 중합(AM) 방법으로 실험하였다.

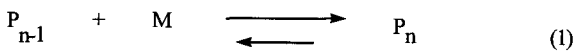
3. 결과 및 고찰

가. 중합반응 속도 및 고찰

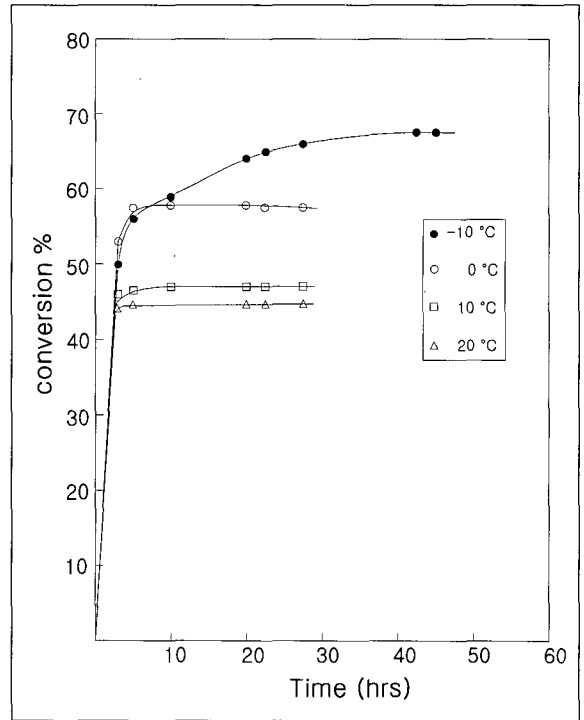
산 촉매 하에 2-nitrato-ethyl-oxirane(NEO)의 개환 반응은 NEO의 monomer 농도는 용매 1,2-dichloroethane으로 약 5mole로 하였으며, 촉매 농도는 약 2.5mmole하여. 실험 공정은 그림 2와 같이 수행하였으며, 각 반응 온도는 20, 10, 0, -10°C에서 중합 반응 중에 일정한 시간 간격으로 주사기로 일정한 반응 용액을 취하여 평량한 후 과량의 triethylamine으로 반응을 중지 시키고, 표준 시료인 tetraline을 첨가한 다음 GC를 이용 하여 미 반응한 NEO monomer를 분석하였으며 시간에 따른 반응도 (conversion)를 표준 곡선으로부터 각각의 반응 온도 20, 10, 0, -10°C에서 대한 반응 결과를 표 1과 유사한 방법으로 산출하여 그림 4와 같은 결과를 얻었다. 그림 4는 각 반응 온도에서 NEO monomer가 폴리머로 전환되어 평형상태에 이르는 대표적인 분석 내용이다.

산 촉매 하에 2-nitrato-ethyl-oxirane(NEO)의 개환 반응의 반응 온도와 시간에 따른 결과를 요약한 그림 4에서 반응 온도가 상승하면 평형에 도달하는 시간이 빠르나 평형상태에서 중합하는 중합도는 낮아짐을 알 수 있다. NEO의 환 개환 반응에서 낮은 반응 온도에서 점진적으로 중합 속도는 느려졌지만 평형 상태에서 반응도는 증가됨을 나타낸다.

환 개환 반응에서 단량체가 반응하여 중합되는 반응은 식 (1)과 같이 간단히 표시할 수 있으며 중합속도 식은 (2)와 같다.



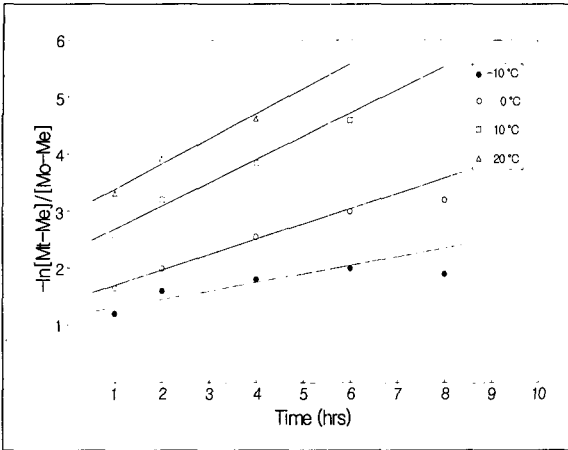
$$\ln \frac{[(M)_t - (M)_e]}{[(M)_o - (M)_e]} = -K_p (C)t \quad (2)$$



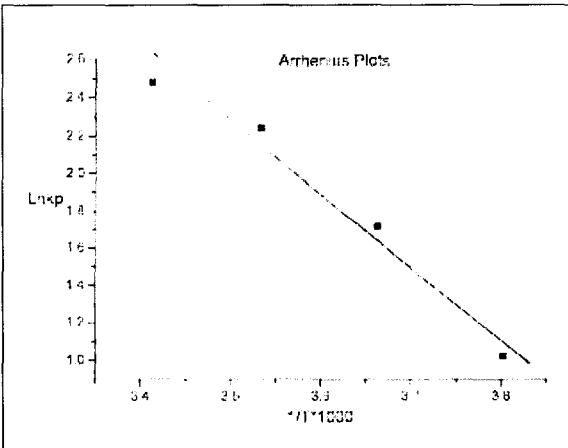
[그림 4] Time-conversion curves for polymerization of 2-nitrato-ethyl-oxirane (NEO); [Mo] = 4.8mole [Cat] = 4.8mmole : solvent is dichloroethane

여기서 (M)_o는 최초의 단량체 농도이고, (M)_t는 반응 시간 t에서 단량체의 농도, (M)_e는 평형 상태에서 단량체 농도이며 K_p는 촉매의 농도(oxonium ion의 농도) (C)를 사용하여 중합할 때의 속도 상수이다.

그림 4에서 그림 5의 결과를 식 (2)를 이용하여 중합 초기의 낮은 반응도에서 반응 속도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 이때 반응 초기에서는 직선 성을 잘 나타내지만, 반응이 진행됨에 따라 직선성이 벗어난 알 수 있으며; 이는 반응 액의 점도 및 반응도에 따른 반응성 감소로 나타나는 현상이다. 또한 이는 반응이 평형상태에 도달하기 때문이다. NEO 환 개환 반응 초기에서는 1차 반응식에 잘 따르며, 그림 5의 기울기로부터 구한 각 반응 온도에 대한 속도 상수는 표 2에 요약하였다. 이 반응속도 상수는 동일한 에너지 함유 결합제인 oxirane 류 PGN의 양이온 개환 반응 과 유사한 값을 나타냈으며, 활성화 에너지



[그림 5] First-order kinetic plots for polymerization of 2-nitrato-ethyl-oxirane



[그림 6] Arrhenius plots of $\ln K_p$ VS T^{-1} for polymerization of 2-nitrato-ethyl-oxirane

값은 조금 높게 나타났다.^[1] 이는 NEO 개환반응이 PGN 개환반응 보다 유리하게 반응함을 알 수 있다.

표 4의 속도 상수 K_p 를 각 반응 온도에 대해서 Arrhenius plot하면 그림 6과 같으며 이 직선의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지(E_a) 값은 표 2에 나타냈으며, 약 26Kcal/mol 이었으며, 정상적인 반응 속도임을 확인하였다.

각 온도의 중합반응에서 평형상태의 NEO에 대한 평형상태의 농도(M_e), 수 평균 중합도 P_n 과 평형상수 K_e 와의 관계식은 (3)과 같다.

[표 2] Equilibrium Polymerization of 2-nitrato ethyl oxirane(NEO)

Reaction Temp. °C	Conversion %	$[M]_e$ mole	K_e M^{-1}	ΔG_{ss} Kcal/mol	$K_p \cdot 10^3$ Msec $^{-1}$	E_a Kcal/mol
20°C	44.1	2.683	0.373	2.40	11.96	26.03
10°C	50.2	2.390	0.418	2.05	9.40	
0°C	63.9	1.731	0.577	1.25	5.55	
-10°C	70.8	1.402	0.713	0.74	2.78	

$$K_e = \frac{1}{(M)_e} \frac{P_{n-1}}{P_n} \quad (3)$$

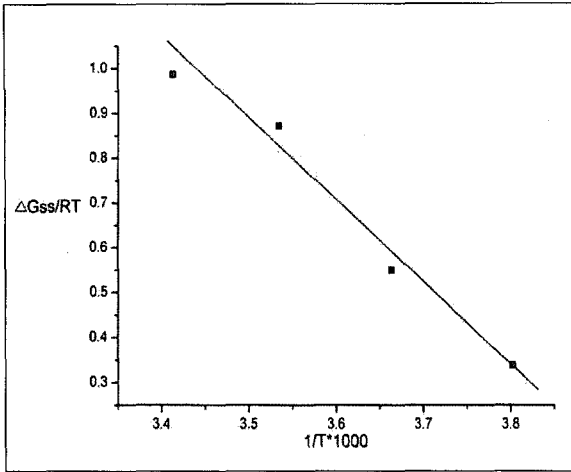
중합도가 클 경우 P_{n-1} 과 P_n 이 거의 유사한 값이므로 K_e 는 반응하지 않은 단량체의 평형상수 농도 $1/(M)_e$ 와 같으며 열역학적 변수들은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_e = RT \ln (M)_e \\ &= \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (\text{at ceiling temperature}) \end{aligned} \quad (4)$$

식 (4)로부터 ΔG 가 0 일 때 중합반응과 해리반응은 평형상태이며, 이 때를 천정 온도(ceiling temperature, T_c)을 T_c 라고 하며, 미 반응 단량체의 농도가 1mol일 때를 나타낸다. 표 2에서 ΔG_{ss} 는 양의 실험 온도 구간에서 양의 값을 나타내었으며, 평형상태의 monomer 농도가 1mol보다 크다는 것은 반응온도는 T_c 보다 높은 온도임을 알 수 있다.

표 2의 결과에 의하면 평형상태에서 미 반응 단량체의 농도는 반응 온도 구간 내에서 1mole보다 큼을 알 수 있다. NEO monomer에 대한 개환 중합 반응의 열역학적 변수를 $\Delta G_{ss}/RT$ 와 T^{-1} 로 도시하여 그림 7과 같으며, 여기서 구한 $-\Delta H_{ss}$ 와 $-\Delta S_{ss}$ 를 표 3에 요약하였다. 표 3에서 NEO 미 반응 1mol이 남아 있는 천정 온도는 약 249.7°K(-24°) 근처임을 확인하였다.

이는 NEO의 천정 온도는 PGN의 합성에서 GN



[그림 7] Variation of $\Delta G_{ss}/RT$ VS T^{-1} for polymerization of 2-nitrato-ethyl-oxirane

[표 3] Thermodynamic Parameters of 2-nitrato ethyl oxirane(NEO)

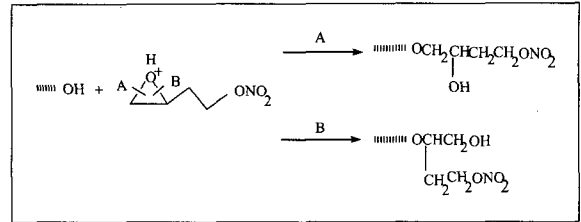
Monomer	$-\Delta H_{ss}$ Kcal/mol	$-\Delta S_{ss}$ J/mole k	T_c K
NEO	13.38	53.6	249.7
GN	10.21	52.2	196.4

1mol이 남아 있을 천정온도 -70°C 보다 약 45°C 높게 나타남을 확인하였다.^[1]

나. Prepolymer(NEO) 제조 공정

일반적으로 양 이온 개환 중합반응에서 약간의 cyclic oligomer의 생성이 문제점으로 나타난다. 본 실험에서도 poly(NEO)의 GPC 분석 결과 분자량이 약 2,000~3,000 정도에서 주생성물이 나타났으며, 4~5개 정도의 cyclic oligomer로 판단되는 pentamer와 hexamer가 부반응에 의하여 나타남을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에선 반응온도 조절 등 부생성물을 억제하고 분자량을 조절하고, 분자량 분포가 좁은 분산도(polydispersity)의 선 폴리머인 prepolymer(NEO)를 합성하고자 연구하였다.

선 폴리머인 prepolymer(NEO)를 합성은 분자량 조절을 위하여 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 와 1,4-butanediol를



[Scheme 4] Reaction process of cationic polymerization for 2-nitrato ethyl oxirane

1/2 비로 축합하여 diethylether를 제거한 후 NEO monomer를 주입하는 활성화 중합(activated monomer polymerization) 방법으로 실험하였다. 환 개환 개시 촉매는 Lewis 산인 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용하였으며, 선 폴리머 분자량은 개시제인 1,4-butanediol의 주입 양으로 조절하였다. 이 산 촉매하의 환 개환 반응 경로는 아래 scheme 4와 같다.

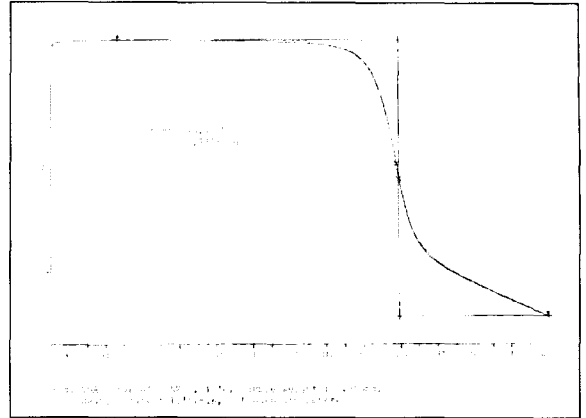
반응 공정은 촉매와 개시제를 넣고 반응 시킨 용액 내에 NEO monomer를 일정한 속도로 주입시키면서 반응열(ΔH)이 축적이 안 되도록 주입 속도를 조절하였다.

에너지 함유 NEO의 환 개환반응은 bulk 중합의 경우 매우 빠른 반응으로 반응열 이 생성이 축적되어 폭발적인 반응이 예상되었다. 따라서 본 실험에서 NEO의 monomer 약5mol 농도의 25ml용액을 100ml 산 촉매 용액에 주입 속도 조절하여 반응열 축적을 제거하고 반응열에 의한 부생성물과 분자량 조절에 적절한 제조공정을 확립하였다.

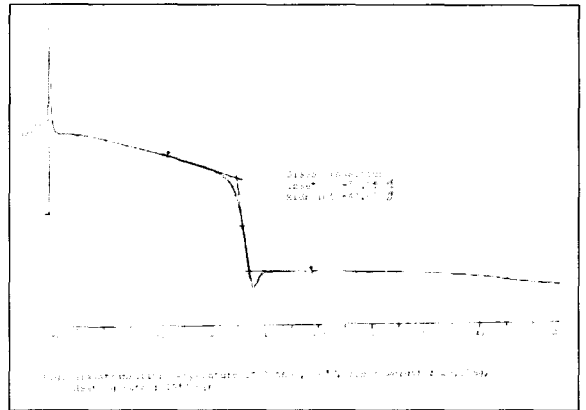
특히 NEO monomer 주입을 일정하게 하기 위하여 프로그램화한 주사기로 일정한 속도로 주입하였으며, 반응 용기 내에 활성화되지 않은 NEO monomer가 존재하지 않도록 조절하였으며, 반응 메카니즘은 Scheme 4와 같이 두 타입의 알코올이 생성될 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 그림 7의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로 연구하고자 하였으나 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로 확인이 어려웠으며, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서도 뚜렷한 결과를 얻지 못하였다. 그림 1의 NEO monomer의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 2.6~3.0ppm 사이의 옥시란 화합물의 특성인 2.6~3.0ppm 사이에서의 peak가 그림 7의 Prepolymer(NEO)의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 없음을 확인하였다. 이는 Prepolymer

(NEO) 제조 공정이 적절함을 확인하였으며, Prepolymer(NEO) 내에는 NEO monomer가 발견되지 않음을 확인하였다. 그림 8의 Prepolymer(NEO) 분자량 분포인 다분산도(polydispersity, PD)은 약 1.0~1.2로 수 평균 분자량(Mn)은 약 1,800~2,000으로 나타났다. 이는 Prepolymer(NEO)의 분자량 조절이 monomer와 개시제의 함량과 제조공정으로 가능함을 확인하였다.

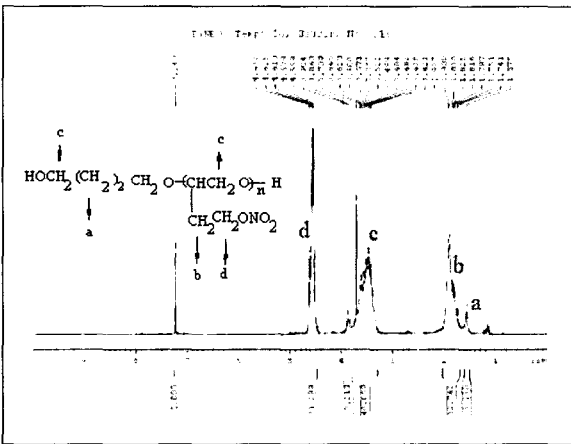
Prepolymer(NEO)의 열적 특성은 그림 9의 TGA에서 약 180°C 까지 열적으로 안정함을 알 수 있으며, 그림 10의 유리 전이 온도(Glass transition temperature, Tg)는 약 -58~-48°C로 선 폴리머의 조건에 적적함을 확인하였다. 또한 DSC spectrum에서 발열량이 약 1870J/g로 에너지함유 선 폴리머의 특성을 잘 나타낸다.



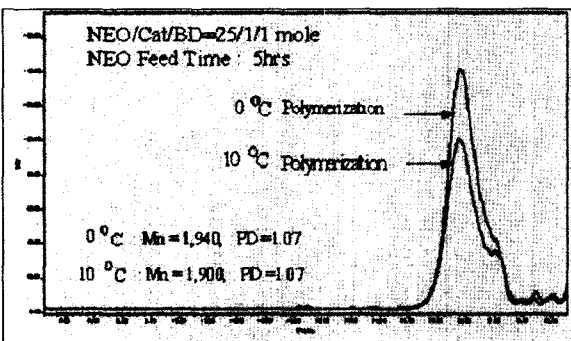
[그림 9] TGA spectrum of prepolymer



[그림 10] TG spectrum of prepolymer



[그림 7] 1H-NMR spectrum of prepolymer



[그림 8] GPC spectrum of prepolymer

4. 결론

본 연구에는 2-nitrato ethyl oxirane(NEO) monomer 합성과 NEO의 중합반응에 관련된 반응 속도 및 열역학적 파라메타를 측정하여 그의 선 폴리머인 Prepolymer(NEO)의 중합 및 특성을 규명하였으며 관련 사항을 요약하면 다음과 같다.

1. 3-Buten-1-ol을 Nitration하여 1-Nitrato-3-butene을 합성한 결과 합성 수율은 95% 이상이었 고, 순도는 80% 이상이며, 1-Nitrato-3-butene을 epoxidation하여 2-nitrato ethyl oxirane(NEO) 합성한 결과 합성 수율은 50% 정도였으며 순도는

- 99% 이상이었다.
2. 산 촉매 하에서 2-nitrato ethyl oxirane(NEO)의 환 개환 중합 반응은 반응 온도가 높으면 평형에 도달하는 시간이 짧아지고, 반응도는 낮아졌으며, 반면 반응 온도가 낮으면 반응도는 높으나 평형에 도달 하는 시간은 길어 졌다.
 3. 2-nitrato ethyl oxirane(NEO)의 환 개환 중합 반응의 천정온도(Tc)는 약 -24℃이며, 열역학적 파라메타인 $-\Delta H_{ss}$ 와 $-\Delta S_{ss}$ 은 각각 13.4 Kcal/mol 와 53.6J/mole k 이었다.
 4. 2-nitrato ethyl oxirane(NEO)을 이용하여 분자량 2,000인 poly(NEO)을 NEO : Catalyst = 25 : 1 의 몰 비로 중합하였다.
 5. Prepolymer(NEO)의 중합 시 NEO를 정제하여 순도가 99% 이상인 경우에 최종 poly(NEO)의 분자량 분포가 single modal로 나타났고, polydispersity 는 약 1.0~1.2이며, 수 평균 분자량(Mn)은 약 1,800~2,000으로 나타났다. 이는 poly(NEO)의 분자량 조절이 monomer와 개시제의 함량과 제조공정으로 가능함을 확인하였다.
 6. Prepolymer(NEO)의 열적 특성은 TGA에서 약 180℃ 까지 열적으로 안정함을 알 수 있으며, 유리 전이 온도(Glass transition temperature, Tg)은 약 -58~-48℃로 선 폴리머의 조건에 걸적함을 확인하였다. 또한 DSC spectrum에서 발열량이 약 1870J/g로 에너지함유 선 폴리머의 특성을 잘 나타낸다.

7. 선 폴리머인 poly(NEO)의 특성은 표 4에 요약하였으며, 기존 선 폴리머인PGN 보다 열적 안정성과 구조적 안정성이 개선되었으며, 새로 개발한 poly(NEO)는 차세대에 에너지 함유 선 폴리머로 주목받는 새로운 결합계 입을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] a. 전 용구, 김 재경, 함 덕순, 권 영환, 김 진석, Polymer(Korea), 17, 2, 233(1993).
b. 전용구, 김진석. 에너지함유 Poly(NMMO), Poly(GDPC)의 열가소성 탄성체합성 및 특성 분석 연구, TEDC-419-020151(2002).
- [2] Jimmie C. Oxley, James L. Smith, and ZunLiang Zhou, J. Phys. Chem, 99, 10383-10391(1995)
- [3] S.M Chen and A.L. Leu, Thermochimica Acta., 180(1991) 251.
- [4] S.M. Chen, A.I. Leu and H.C. Yeh, Thermochimica Acta., 176(1991) 75.
- [5] R.S. Hamilton, R.B Wardle, US Patent, 5449835(1995).
- [6] R.B. Kaplan, H.Shechter, J. Am. Chem. Soc., 83, 3535(1961)
- [7] Z.Matadz, H. Piotrowska, T. Urbanski, Roc. Chem., 53, 187 (1979)
- [8] Kornblum, H.K. Singh, W.J. Kelly, J. Org. Chem., 48, 332(1983)
- [9] E.E. Hamel, J. S. Dehn, J.A. Love, J.J. Scigliano, A.H. Swift, I&EC Product Research and Development, 1, 108 (1962).6. H.G. Adolph, US Patent, 4997499(1991).
- [10] 조 진래, 국방과학연구소, GWSD-519-970839 (1997)
- [11] L. C, Garver, V. grakauskas, K. Baum, J. Org. Chem., 50, 1699(1985)
- [12] Allen Bevington, "Comprehensive of Polymer Science", Vol 3, Chapter 48, p.751(1988).
- [13] L. Albert, US Patent, US3852320(1974).

[표 4] Properties of Prepolymer(NEO)

Properties	Prepolymer(NEO)
Molecular weight(Mn)	1,900 ~ 2,500
OH value(eq/Kg)	0.6 ~ 0.8
Density(g/cc)	1.24 ~ 1.25
Glass transition temp. (Tg,C)	-58.0 ~ -48.0
On set decomposition (℃, DSC, 10℃/min)	180.0 ~ 185.0