

유기염 고체산화제 Guanidine Dinitramide의 합성연구

김우람 · 권윤자 · 조영민[†] · 정선태¹

경희대학교 공과대학 환경공학과, ¹(주)수아
(2014년 5월 28일 접수; 2014년 7월 17일 수정; 2014년 7월 25일 채택)

Synthesis of Organic salt Oxidizer, Guanidine Dinitramide

Woo-Ram Kim · Youn-Ja Kwon · Young-Min Jo[†] · Sun-Tae Jung¹

*Dept. of Environmental Science and Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University,
Seocheon-dong 1, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-701, South Korea*

¹SOOA Corp., Daejeon, 305-509, South Korea

(Received May 28, 2014; Revised July 17, 2014; Accepted July 25, 2014)

요약 : Dinitramide($N(NO_2)_2$)염 화합물은 현재 고체 산화제로 로켓추진제의 중요한 원료 물질 중 하나이며, 환경 및 인체에 독성이 적은 친환경 에너지물질로 알려져 군사적 목적 외에 다양한 가스발생제로서 사용되고 있다. 특히 무기염이 아닌 유기염인 Guanidine 염(GDN)은 수분에 대한 안정성이 향상되어 안정적 보관 및 제조가 가능하므로 고순도 물질의 대량 생산이 가능하다. GDN의 출발물질로 guanidine의 음이온 염인 acetate, chloride, carbonate, nitrate, sulfate를 사용하여, GDN(GDN-1,2,3,4,5)을 최대 99%의 수율로 합성하였고, 이들의 물성을 다양한 분석기기를 이용하여 평가하였다. 흡수파장은 3452, 3402, 3354, 3278, 3208, 1642, 1570, 1492, 1416, 1337, 1179, 1000 cm^{-1} 이 공통적으로 관찰되었으며, 열적 특성 변화는 130 $^{\circ}C$ 에서 일어나기 시작하며 150 $^{\circ}C$ ~160 $^{\circ}C$ 에서는 발열반응과 함께 물질의 변화가 관찰되었다.

Abstract : Dinitramide ($N(NO_2)_2$) salts are one of plausible oxidizing agents for a high efficient propellant. Guanidine dinitramide (GDN) is an organic salt improving its stability against moisture, so that enables massive production and long term storage. Several types of GDN (GDN-1,2,3,4,5) were synthesized using some types of starting materials such as guanidine acetate, chloride, carbonate, nitrate and sulfate. As a result of the experimental work, synthesized GDN from the carbonate salt appeared fairly pure relatively higher yield (99%) than the other samples. The absorption wave length of all prepared GDNs by FTIR were found at 3452, 3402, 3354, 3278, 3208, 1642, 1570, 1492, 1416, 1337, 1179 and 1000 cm^{-1} . DSC analysis found a thermal phase change at 130 $^{\circ}C$, and indicated exothermic reaction at about 150 $^{\circ}C$ to 160 $^{\circ}C$.

Keywords : Guanidine dinitramide, ADN, oxidizer, solid propellant

[†]Corresponding author
(E-mail: ymjo@khu.ac.kr)

1. 서론

암모늄 과염소산 ($AP: NH_4ClO_4$)은 고체 유도 무기나 로켓유도 무기 추진기관의 추진제의 주산화제로 널리 사용되고 있으나 인체와 환경에 유해한 영향을 주므로 이들을 대체할 수 있는 비염소계 산화제인 dinitramide 염 ($N(NO_2)^-$)의 개발이 필요하였다 [1, 2]. 안정성, 에너지적인 면과 환경적인 면 등을 고려하여 여러 가지 무기염, 유기염 형태의 dinitramide 염들이 활발하게 개발되고 있다 [3]. 기존의 과염소산 산화제(AP)는 액체 산화제에 비하여 안정도는 우수하지만 연소 중 염화수소가스가 발생한다. 염소성분은 염화물을 형성하여 궁극적으로 오존층을 파괴할 위험이 내포되어 있기 때문에, 사용이 어려운 형편이다. 이러한 염소계 산화제의 대체물질로 질산암모늄 (NH_4NO_3) 계열의 물질이 개발되고 있으나 온도 변화에 따른 상변화가 심하게 발생하는 부작용이 있는 바 이에 대한 대체제로 폴리니트로 유도체나 유기니트로 화합물에 대한 연구가 진행되고 있다. 하나의 원소에 여러 개의 니트로기가 연결되어 있을 경우 화학적 안정성이나 외부 충격에 취약할 수 있으므로 물리화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 트리니트로메탄 염 ($C(NO_2)_3$)이나 디나이트라아마이드 염 ($N(NO_2)_2$)이 개발되기도 했으나 여전히 환경변화에 대한 안정성이 충분히 확보되고 있지 못하고 있다.

가장 많은 관심을 받고 있는 dinitramide 염들 가운데, ammonium, potassium, sodium, lithium 과 같은 무기염들은 수분에 매우 민감하여 합성 공정과 이동 보관과정에서 노출된 수분이 시간에 따른 화합물의 안정성에 영향을 주는 바 고순도 상태의 화합물을 얻기가 어렵다. 결과적으로 현재는 친환경성 및 안전성이 개선되는 방향으로 에너지물질이 세계적으로 요구되는 시점에서 성능은 유사하나 수분에 비교적 민감하지 않는 유기염 dinitramide의 개발이 안정성, 에너지적인 면과 환경적인 면 등을 고려하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

GDN의 합성방법을 살펴보면, ADN을 시작물질로 이용하여 guanidine hydrochloride와 반응을 통해 얻는 방법이 개발되어 있다 [4], 그러나 강산성 염화수소로 인하여 GDN 생성물의 dinitramide 구조를 빠르게 분해할 수 있기 때문에, 안정성 및 순도에 큰 영향을 끼칠 뿐만 아니

라 비염소성 물질, 친환경 물질 연구에 의미를 둘 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 guanidine 염의 음이온으로 chloride를 포함하여 acetate, carbonate, nitrate, sulfate를 적용하여 동일한 합성과정을 거쳐 GDN을 합성하였다. 합성조건에 따라 준비된 GDN 시료에 따라 각각의 수율과 주요 물성을 분석함으로써 상대적으로 우수한 합성경로를 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 분석

본 연구에서는 guanidine hydrochloride, guanidine sulfate, guanidine carbonate, guanidine acetate, guanidine nitrate (assay>99%, Sigma-Aldrich Co., Ltd), sulfamic acid (NH_2SO_3H , assay>99%, DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd), 고순도 황산 (98%, SAMCHUN PURE CHEMICAL Co., Ltd) 과 발연질산 (assay>99.5%, Sigma-Aldrich Co., Ltd), 그리고 수산화칼륨과 일반 유기용매로 2-propanol, acetone, petroleum ether, and ethanol (DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd)을 사용하였다.

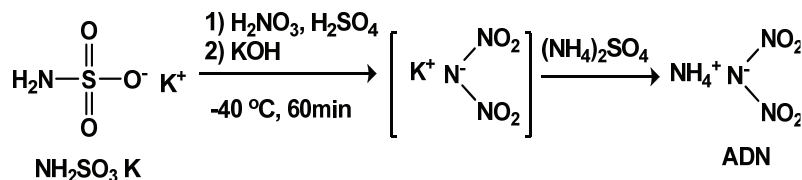
반응과정에 따라 합성된 시료에 대하여 수율 및 순도, 기타 물성에 관하여 분석평가를 실시하였다. 가시광선-자외선분광법(UV-Vis-NIR, CARY, USA)을 통해 합성 반응물들로부터 생성되는 ADN의 농도를 측정하였고, 열중량분석법-시차주사열계 (TGA-DSC, STA N-1000, SCINCO, Japan)를 통해 무게변화와 온도에 따른 열분해 특성을 측정하였다. TGA-DSC 분석은 고순도 질소 하에서 알루미늄 용기를 이용하여 분석을 진행하였고 각각의 모든 시료는 대략 5~10 mg을 사용하였다. 적외선분광법 (FT-IR; PerkinElmer Spectrum One)을 이용하여 합성한 GDN의 화학적 구조를 확인하였고 각 입자상 물질의 형상 및 결정크기는 SEM (scanning electron microscope, steroscan 440 (Leica Cambridge))과 합성한 GDN의 결정구조를 확인하기 위해서 X-ray 회절분석기 (XRD, M18XHF-SRA)를 사용하였다.

2.2. Guanidine dinitramide (GDN; 구아니딘 디나이트라아마이드) 합성

우선 본 실험에서 적용한 공정인 ADN으로부터의 GDN 합성은 술폴산 칼륨(KNH_2SO_3)을 얻는데서 시작하였다[5]. 즉, 0.5 mol 술폴산(Sulfamic acid)을 증류수에 녹이고, 수산화칼륨 수용액(0.5 mol)을 조금씩 가하여 반응물 고체를 모두 용해시킨다. 이때 강한 발열반응으로 인하여 온도가 급격히 상승하기 때문에 반응용기를 상온의 중탕기 내에 설치한다. 반응을 진행시키며, pH 7.0~7.3에 이르면, 상온에서 30분 더 교반한다. dropping funnel을 이용하여 반응용기에 아세트산을 가하여 고체화시키고, 생성물을 여과한 후 오븐에서 1~2일 동안 건조하여 백색고체 상태의 술폴산칼륨을 얻는다.

술폴산칼륨을 적용한 이전의 실험에서 자체 개발한 공정을 적용하여 ADN을 제조하여, 증류수에 녹인다[5]. 각각의 시험용 guanidine salt 1 당량을 증류수에 완전히 녹인 후, ADN 용액에 dropping funnel을 이용하여 10분 동안 서서히 첨가하였다. 이때 반응용액의 온도는 30~40 °C를 유지하였으며, 1 차 교반 후 상온에서 추가적으로 교반하였다. 반응이 진행된 용액을 40 °C로 승온하여 감압 농축시키고, 농축물에 아세트산을 가하여 녹지 않는 부생성물을 여과하여 제거한 후, 여과액을 다시 농축하였다. 플라스크에 영겨있는 고체 잔존물에 isopropyl alcohol, hexane, ethyl acetate가 1:2:1의 비율로 제조한 혼합용매를 가하여 입자상 결정을 생성시키고, 여과 및 건조함으로써 최종 산물인 GDN을 얻었다. [GDN-1: acetate, GDN-2 : chloride, GDN-3 : carbonate, GDN-4 : nitrate, GDN-5 : sulfate]

3. 결과 및 고찰



Scheme 1. ADN synthesis.

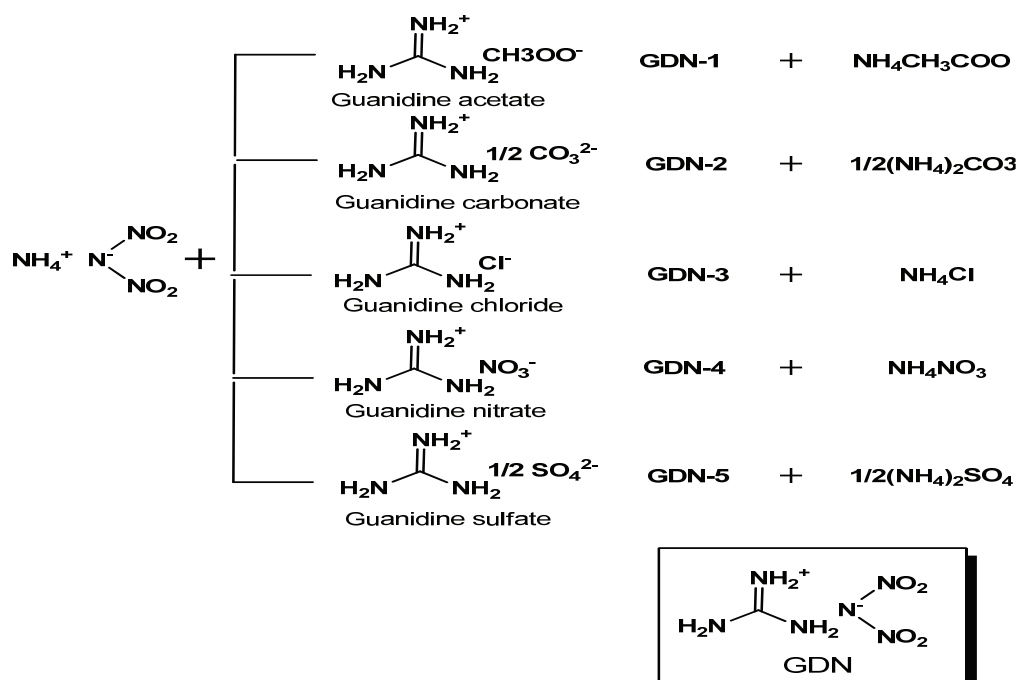
3.1. Guanidine 염을 이용한 GDN 합성

출발물질인 ADN은 sulfamic acid를 칼륨염으로 전환한 후 고순도 발연질산과 황산을 통해 직접법으로 합성하였다 [5, 6]. 합성과정에서 디나이트라아마이드 이온 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$)의 최대 흡수파장인 284 nm에서 농도변화량을 관찰하면서 반응시간을 적절히 조절하였다. 아래 합성경로 1 (Scheme 1)에서 볼 수 있듯이 포타슘디나이트라아마이드(KDN)를 추출해내지 않고 암모늄 설파메이트를 첨가하여 직접 ADN을 합성하는 방법을 선택함으로써 합성수율과 ADN의 순도를 향상시킬 수 있었다. 이렇게 준비된 ADN으로부터 시작하여 합성경로 2 (Scheme 2)에 따라 몇 가지 구아니딘 염을 적용하여 GDN을 합성하였다.

상업적으로 판매되고 있는 다섯 가지 형태의 guanidine 염을 입수하여 동일한 합성과정과 결정화 과정을 거쳐 GDN(GDN-1, 2, 3, 4, 5)을 추출하였다. 각 시료에 대하여 합성수율을 비교하고, 부생성물 존재여부와 화학적 구조를 확인하기 위해 적외선 스펙트럼 (FT-IR)을 분석하였으며, DSC를 이용하여 열특성을 고찰하였다. 합성 시료의 결정모양은 전자현미경(SEM)을 통해 살펴 보았다.

합성한 입자상 GDN은 음이온 출발물질의 종류에 따라 수율과 순도가 다양하였으며, 불순물의 함량에 따라 열특성 및 결정모양도 많은 차이를 보인다. 이는 출발물질에 따라 함유되어 있는 음이온들이 반응성에 영향을 주고, 각각 다른 부생성물을 생성시키며, 정제공정에서 이들이 제거되는 양이 다르기 때문이다.

Fig. 1은 시험 합성한 GDN 시료들의 적외선 스펙트럼이다. 본 연구에서는 ATR(Attenuated Total Reflection, 감쇠전반사)방법으로 각각의 고체입자 내부에 존재하는 화학기능기들을 확인하였다. 시험시료 가운데 GDN-1,2,3,5은 파장 3452, 3402, 3354, 3278, 3208, 1642, 1570, 1492, 1416, 1337, 1179, 그리고 1000 cm^{-1} 에서



Scheme 2. GDN synthesis using guanidine salts.

유의한 피크가 공통적으로 관찰되었다. 그러나 nitrate 이온염으로 합성한 GDN-4의 경우 1356 cm^{-1} 과 1337 cm^{-1} 부근에서 상대적으로 차별화 되는 피크가 발생하는 것으로 미루어보아 다른 형태의 부생성물 및 불순물이 함께 존재하는 것으로 판단된다.

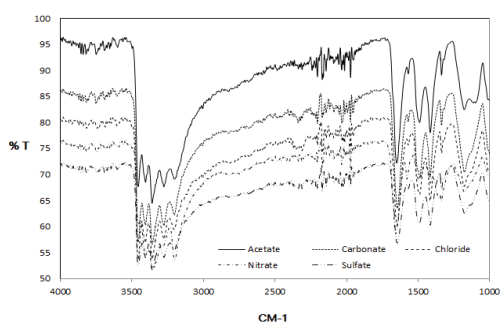


Fig. 1. FT-IR spectra of GDN-1,2,3,4,5.

한편 합성한 GDN 입자의 형상을 고해상도 분석이 가능한 SEM (LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, GENESIS 2000)을 200배의 동일한 배율로 확대

관찰하여 Fig. 2에 나타냈다. 입자의 크기는 $10 \mu\text{m}$ 보다 작은 것부터 $200 \mu\text{m}$ 의 크기까지 다양했지만 chloride 음이온으로부터 합성한 시료 (GDN-3)와 sulfate 시료(GDN-5)는 $100 \mu\text{m}$ 이상의 비교적 큰 결정으로 구성되어 있고, 굵은 막대 형태를 띄고 있다. GDN-1과 GDN-4는 작은 알갱이들이 엉겨있는 모양으로 $10 \mu\text{m}$ 이하의 작은 입자들이 모인 응집체 형태로서 판상의 모양에 가깝다. Carbonate 음이온이 적용된 시료 (GDN-2)는 $30\text{--}60 \mu\text{m}$ 크기로서 비교적 둥근모양의 균일한 형상의 입자로 합성된 것을 볼 수 있다. 즉, 전구체 음이온 염에 따라 결정입자의 외형적 형상뿐만 아니라 크기가 변화될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 입자의 형상이나 크기는 추후 고에너지 산화제로 적용할 때 혼합물질의 특성에 따라 긍정 또는 부정적으로 작용할 수 있다. 특히 반응성을 높이기 위하여는 일정한 형태의 큐빅이나 구형이 바람직한 것으로 알려져 있는 바, 합성 시 입자의 형상을 좌우할 수 있는 반응조건을 추가적으로 조사할 필요가 있다.

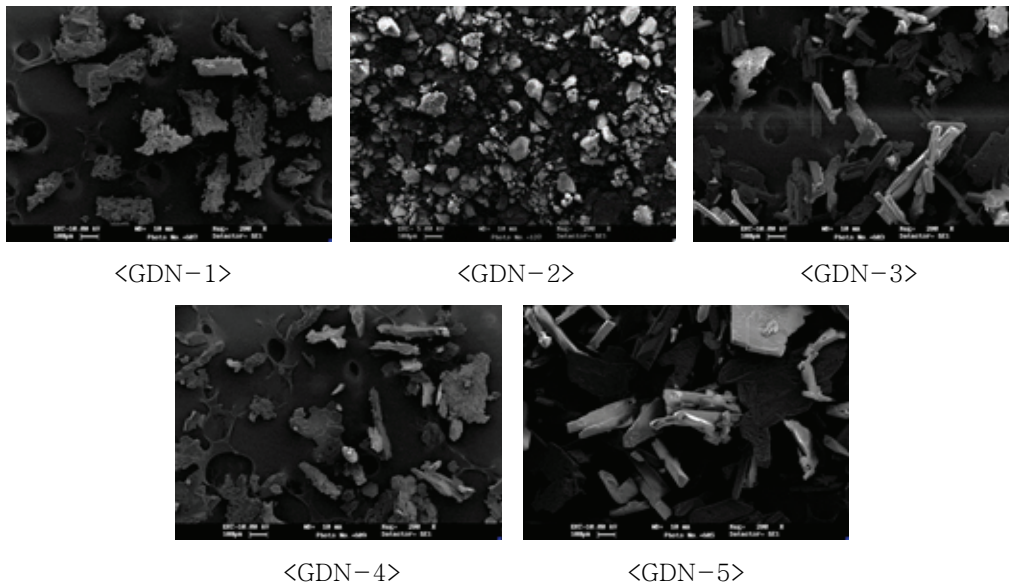


Fig. 2. Optical microscopic images of Guanidine dinitramide.

3.2. 합성 GDN의 순도 평가

합성조건별로 얻어진 디나이트라미드 이온을 포함하고 있는 GDN의 정량적인 순도를 파악하기 위하여 UV-Vis 흡광도를 284 nm 기준에서 분석하였다. 이러한 파장에서 디나이트라미드 이온의 흡광도가 10^{-6} mol 이하의 저농도에서 특히 강하게 나타나기 때문에 정량적인 상대 비교가 가능하였다 [7].

Guanidine 염을 이용하여 합성한 GDN 시료들을 0.05 % 농도의 액상으로 준비하여 측정한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 284 nm의 파장에서 가장 높은 흡광도를 나타내는 시료는 carbonate 기원 GDN 시료(GDN-2)이다. Nitrate를 이용한 시료 (GDN-4)는 상대적으로 낮은 값의 흡광도를 보여주었고, 이는 guanidine nitrate가 ADN과 충분히 반응하지 못하거나 질산암모늄 형태의 불순물 형태로 남아있음을 암시하는 것이다. 반면에 carbonate 음이온은 반응에서 형성될 수 있는 부생성물인 암모늄염을 합성하는 반응성이 매우 낮고, 용액의 온도가 상승하면 쉽게 암모니아와 carbonate 이온으로 재분해됨으로써 궁극적인 GDN의 순도가 향상될 수 있는 것으로 실험결과 확인되었다. 따라서 다양한 guanidine 염을 적용한 이온교환 반응에서는 carbonate가 가장 효과적인 합성을 유도하는 것으로 판단된다.

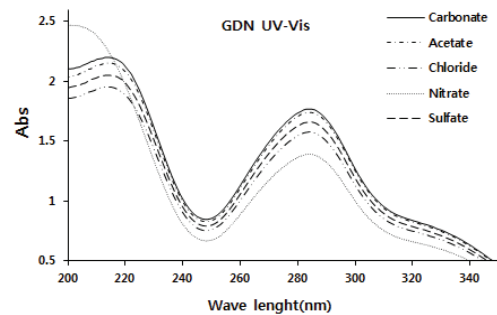


Fig. 3. UV-Vis absorbance of GDN-1,2,3,4,5.

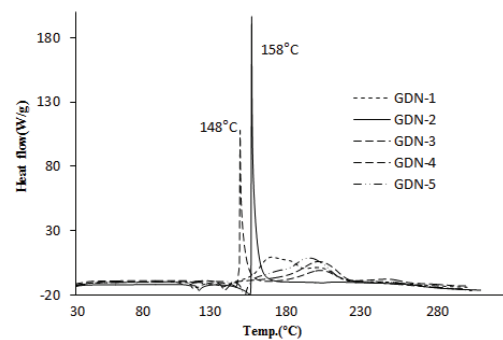


Fig. 4. DSC traces of test GDNs.

시료별로 예열 건조 후, GDN의 열특성을 관찰하기 위하여 DSC 분석을 진행하여 Fig. 4에 비교하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 GDN의 열적 특성 변화는 130 °C 부근에서 발생하기 시작하는 것으로 보인다. 계속해서 온도가 상승하여 150 °C에서 160 °C에 이르게 되면 발열반응이 일어나면서 물질의 분해와 동시에 상변화가 일어나는 것으로 판단된다 [4]. 고찰 결과, GDN-2의 열변화량이 가장 단순하고 명료하게 나타남으로써 상대적인 순도가 높을 것으로 추정되며, 시료 GDN-1,4,5는 특정한 온도에서 명확한 반응성이 나타나기 보다는 다양한 온도점에서 피크가 돌출하고 있는 바, 다량의 불순물을 함유하고 있을 것으로 판단된다. 이들 시료는 190 °C까지의 넓은 온도범위에서 발열반응이 발생하는 것으로 나타났다. 특히 약 100 °C에서 135 °C의 범위에서 부분적으로 흡열반응이 일어나는 것으로 보아 부생성물 가운데 일부가 열적으로 분해되는 반응이 발생하는 것으로 판단된다.

3.3. 입자상 GDN의 합성수율 비교

동일한 합성경로와 과정으로부터 얻은 모든 시료에 대하여 투입 반응물 (ADN 몰 수)과 생성되는 GDN의 몰 값을 비교함으로써 합성수율을 계산하여 Table 1에 요약하였다. 즉 투입되는 시작 물질에 대한 이론적인 생성물질(GDN)의 몰 값을 기준으로 실제로 합성되는 고체 생성물의 양을 측정함으로써 개략적인 합성수율을 계산하였다.

결과에서 볼 수 있듯이 carbonate 음이온 염이 99 % 이상의 합성수율을 보여줌으로써 GDN 합성반응에 유리한 것으로 판단된다. 즉 carbonate 염이 GDN으로의 반응전환율이 가장 높으며, 부반응의 가능성을 낮은 상태로 유지할 수 있는 것으로 사료된다. 특히 acetate 염으로부터 합성한 GDN(GDN-1)의 순도는 비교적 높은 편이지만, 본 연구에 적용한 반응공정에서는 매우 낮은 합성수율을 보임으로써 실증공정으로 채택하기에는 어려울 것으로 생각된다. 특히 GDN-1은 acetate 물질이 농축됨으로써 액상의 반응물 내에서 고체 입자들의 영김현상을 유발하고 있었다. 이러한 부생성물은 궁극적으로 순도를 낮추는 문제점도 있으며, 필연적으로 부생성물을 제거하는 과정에서 합성입자의 손실을 야기하기도 한다.

반응 첨가물질인 guanidine nitrate와 생성 GDN의 용해도가 비슷하여, 실질적으로 고체 석출과정에 GDN의 순수한 분리가 어렵다. 따라서

GDN 생성물 외에도 다량의 부생성물이 혼합되어 수율과 순도가 낮아지는 것으로 사료된다. 결과적으로 GDN을 합성하는데 있어 guanidine 음이온에 따라 반응 수율과 특히 부생성물 제거정도가 다르게 나타나면서 순도에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 1. Effect of anion type of guanidine salts on GDN yield

Guanidine salts	GDN 합성수율(%)	예상 부생성물
Acetate	37	NH ₄ CH ₃ COO
Carbonate	99	(NH ₄) ₂ CO ₃
Chloride	74	NH ₄ Cl
Nitrate	68	NH ₄ NO ₃
Sulfate	65	(NH ₄) ₂ SO ₄

4. 결론

고에너지 고체 산화제인 guanidine dinitramide를 친환경적으로 합성하기 위해 guanidine 양이온을 가진 염의 음이온 공여체로서 각각 acetate, chlorine, carbonate, nitrate, sulfate를 적용하여 ADN과의 합성반응을 고찰하였다. 이 가운데 carbonate기를 가진 guanidine 염으로 제조 시에 GDN 합성수율이 가장 높은 99% 이상을 얻었으며, 부생성물도 거의 완벽히 제거되어 순도도 가장 높았다. 합성된 GDN 입자들은 다양한 형태 및 크기를 이루고 있지만, carbonate 염으로부터 합성되는 시료는 60 μm 이하의 비교적 균질한 모양의 입자상으로 구성되어 있음을 관찰하였다. 합성된 GDN 입자들의 형태가 다양한 형태 및 크기로 구성되어 있기에 실제 산화반응 첨가제로 적용할 경우 추진제 제조공정성 및 반응성이 감소할 가능성이 있는 바, 다양한 결정화과정을 통하여 구형의 입상으로 제조할 필요가 있다. 본 연구를 통하여 출발물질인 ADN의 직접합성법을 거치는 GDN 합성공정을 개발함으로써 국내 고에너지 고체산화제의 제조기술 분야에 의미 있는 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 (주)수아가 수행중인 국방과학연구소의 지원사업인 민군겸용기술개발 과제의 일부로서 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mahanta abhay K, Recent advances in development of eco-friendly solid composite propellants for rocket propulsion, *Research Journal of Chemistry & Environment*, **14(3)**, (2010).
2. Martin Rahm, "Green Propellants", Doctoral Thesis, Physical Chemistry, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden,(2010).
3. Nagamachi, M. Y., Oliveira, J. I. S., Kawamoto, A. M., Dutra, R. C. L., ADN - The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant, *Journal of Aerospace Technology and Management*, **1(2)**, 153-160, (2009).
4. YANG Xing, XU Kang-zhen , ZHAO Feng-qi, YANG Xin, WANG Han, SONG Ji-rong and WANG Yao-yu, Thermal Behavior, Specific Heat Capacity and Adiabatic Time-to-explosion of GDN. *CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES*, **25 (1)**, 76-80 (2009)
5. 김우람, 황산, 권윤자, 조영민, 박영철, 포타슘디나이트라마이드의 합성에 대한 숄팜산 칼륨의 영향 연구, *한국유화학회지*, **30(1)**, 57-63 (2013)
6. Langlet et al., Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, US patent, 5976483, (1999).
7. Nazeri, G.H, Mastour, R., Fayaznia, M., Keyghobadi, P., Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **27(1)**, 85-89, (2008).