

반응 결정화를 이용한 저산도 ADNBF 제조

김대진¹, 유성중¹, 설민정², 정원복², 김현수³, 구기갑^{1,4,*}¹서강대학교 화공생명공학과²(주)한화연구소, ³국방과학연구소⁴바이오융합기술 협동과정

(koo@sogang.ac.kr*)

Preparation of ADNBF with low Acidity by Reactive Crystallization

Dae-Jin Kim¹, Song-Jung Yu¹, Min-Jeong Shul², Won-Bok Jeong², Hyoun-Soo Kim³, and
Kee-Kahb Koo^{1,4,*}¹Department of chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University²Central Research Center, HANWHA Chemical Corporation,³Agency for Defence Development⁴Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University

(koo@sogang.ac.kr*)

서론

ADNBF(7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan)는 1984년 Naval Weapon Center (China Lake, CA, USA)의 Norris 팀에 의해 합성된 물질로써 열적으로 안정하며 충격에 대단히 둔감한 둔감/고폭 화약이다 [1]. 일반적으로 화약이 가공되어 탄에 적용된 후 장기 저장시에는 화약에 포함된 산성분에 의해 화약의 성질이 변화되어 성능을 저하시키거나 탄체와 반응하여 탄의 수명을 저하시키는 문제가 발생된다. 따라서 탄에 적용되고 있는 대부분의 화약류(TNT, RDX, HMX 등)의 산도(acidity)는 0.02% 이하로 엄격하게 규정되어 있다. 현재 Norris 팀의 방법으로 합성된 ADNBF의 산도는 0.4% 이상이며, 이는 합성시 사용된 용매인 acetic acid가 ADNBF의 결정화 과정에서 inclusion되었기 때문으로 여겨진다. 따라서 본 연구에서는 ADNBF의 물성에 대한 신뢰도 확보를 위해 최소한의 산도(0.05% 이하)를 만족하며, 열역학적으로 안정하고 결정도와 가공성이 우수한 구형에 가까운 형태의 ADNBF를 제조하기 위해 새로운 합성공정을 개발하였으며, 반응 결정화를 통해 ADNBF의 입도 및 형상 제어에 미치는 용매의 영향에 대하여 고찰하였다.

실험

ADNBF는 크게 두 단계의 과정으로 합성되며 이를 Figure 1에 나타내었다. 첫 번째 단계에서는 *m*-nitroaniline을 질산과 황산의 혼합용액에 부가하여 니트로화(nitration) 반응에 의해 TeNA(2,3,4,6-tetranitroaniline)를 합성한다. 두 번째 단계에서는 TeNA를 acetic acid에 분산시킨 후 sodium azide(NaN₃)를 첨가 반응시켜 ADNBF를 합성한다. 두 번째 단계는 발열반응으로써 NaN₃가 TeNA의 nitro group 위치를 공격하여 중간체인 ATNA(3-azido-2,4,6-trinitroaniline)가 형성된다. ATNA는 반응온도가 80℃로 상승하면 분자내 반응이 진행되어 최종적으로 ADNBF가 생성되며, 동시에 이웃하는 nitro group이 azido group을 공격하여 질소 분자가 떨어져나가는 과정이 진행된다.

ATNA로부터 ADNBF가 합성될 때 ADNBF 형상에 대한 분산 용매의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험을 수행하였다.

1) 100mL 3구 둥근 플라스크에 ATNA 2g과 분산용매 20mL를 넣은 후 2℃/min의 속도로 8

0°C까지 가열한 후 이 온도에서 2시간 동안 반응시킨다.

2) 합성된 ADNBF는 다량의 물을 이용하여 세척/여과한 후 60°C에서 24시간 동안 건조시킨다.

3) ADNBF의 형상 및 입도분포는 전자주사현미경을 이용하여 분석하며, ATNA로부터 ADNBF로 반응은 $^1\text{H-NMR}$, DSC 및 FT-IR 분석으로 확인한다.

결과 및 토론

최종 합성된 ADNBF의 산도를 낮추고, ADNBF의 형상에 대한 분산용매의 영향을 알아보기 위해 acetic acid 하에서 합성된 ATNA를 증류수로 충분히 세척 및 건조 시킨 후 이를 다양한 분산용매 하에서 반응시켜 ADNBF를 합성하였다. 합성된 ADNBF는 277°C에서 열분해가 일어났으며 이 값을 ADNBF의 물리적 특성(Table 1)과 비교하였다. Figure 2는 ATNA와 ADNBF의 FT-IR spectrum으로써 2200 cm^{-1} 에서 나타나는 N_3 peak가 ADNBF에서는 나타나지 않음을 보여준다. 이러한 결과들을 바탕으로 중간체인 ATNA로부터 ADNBF가 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 새로운 방법으로 합성된 ADNBF의 산도를 분석한 결과 0.05% 이하로써 최소한의 산도규격을 만족시키는 ADNBF가 합성되었음을 확인하였다. 이는 기존의 방법과는 달리 중간체인 ATNA를 분리하여 acetic acid를 최대한 제거함으로써 ADNBF가 합성되는 동안에 진행되는 acetic acid의 inclusion 현상을 억제시켰기 때문으로 여겨진다.

Figure 3은 다양한 용매를 이용하여 합성한 ADNBF의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진들이다. Acetonitrile을 이용하여 합성하였을 때(Figure 3a)는 불규칙한 판상의 형태를 갖는 결정들이 생성되었다. 불규칙한 판상의 형태는 재결정화된 ADNBF의 전형적인 형상으로써 용해도가 비교적 큰 용매에서 합성되어진 ADNBF가 상온으로 냉각되는 동안 재결정화가 이루어졌음을 의미한다. 반면 용해도가 매우 작은 톨루엔(Figure 3b)과 알콜류(Figure 3c~3e)를 사용하여 합성하였을 때는 입방체에 가까운 형태를 갖는 ADNBF가 생성되었다. 톨루엔을 사용하였을 때는 입도가 10~30 micron이고, 결정 표면에 defect가 없는 균일한 triclinic 형태를 나타내었다. 알콜류를 사용한 실험에서는 alkyl chain의 수에 따라 다양한 형태의 결정형상을 보이며, alkyl chain이 증가할수록 합성된 ADNBF의 크기가 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 이는 합성에 사용된 용매의 구조가 복잡하고, alkyl chain의 수가 증가할수록 ADNBF 결정 표면에 용매 분자들이 흡탈착되는 과정 속에서 입체장애(steric hindrance)가 증가하여 결정성장이 둔화되었기 때문으로 해석된다.

결론

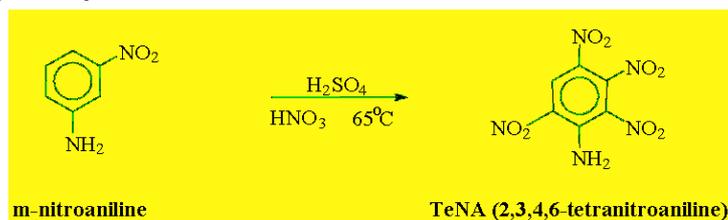
저산도 ADNBF를 제조하기 위하여 중간체인 ATNA를 분리한 후, 이로부터 다양한 분산용매를 사용하여 ADNBF를 합성하였다. 합성된 ADNBF의 산도는 0.05% 이하로써 최소한의 산도규격을 만족시켰으며, 사용되는 분산용매에 따라 다양한 입도 및 형태를 갖는 결정이 형성됨을 확인하였다.

화약의 가공성 및 장기보존성 등을 고려할 때, 결정 표면에 defect가 없으며 균일한 결정형상 및 입도분포를 보이는 톨루엔을 분산용매로 하여 ADNBF를 합성하는 것이 가장 바람직하다.

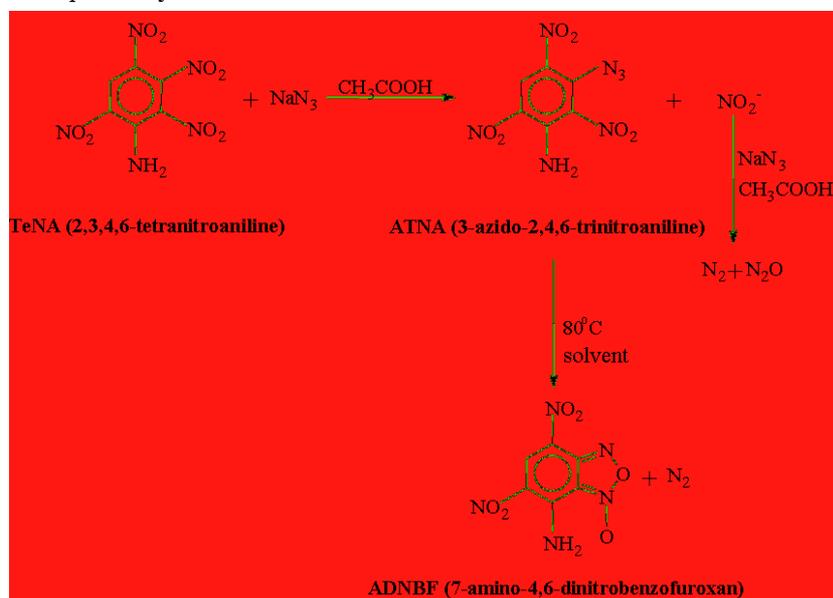
Table 1. Properties of ADNBF

Properties	Measurements
Molecular formula	$C_6H_3N_5O_6$
Molecular weight	241.12
Density	$1.902 \pm 0.008 \text{ g/cm}^3$
Melting point (DSC, $10^\circ/\text{min}$)	270° (decomposition)
Oxygen balance (CO)	-10
Percent nitrogen	29.1
Detonation velocity (calculated)	7.91 mm/ μs
Detonation pressure (calculated)	282 Kbar
Impact sensitivity (H_{50})	53 cm (TNT = 54 cm)
Heat of formation	$+36.79 \pm 0.72 \text{ Kcal/mol}$

Step 1. Synthesis of TeNA



Step 2. Synthesis of ADNBF from TeNA

**Figure 1.** Schematic diagram of synthetic process

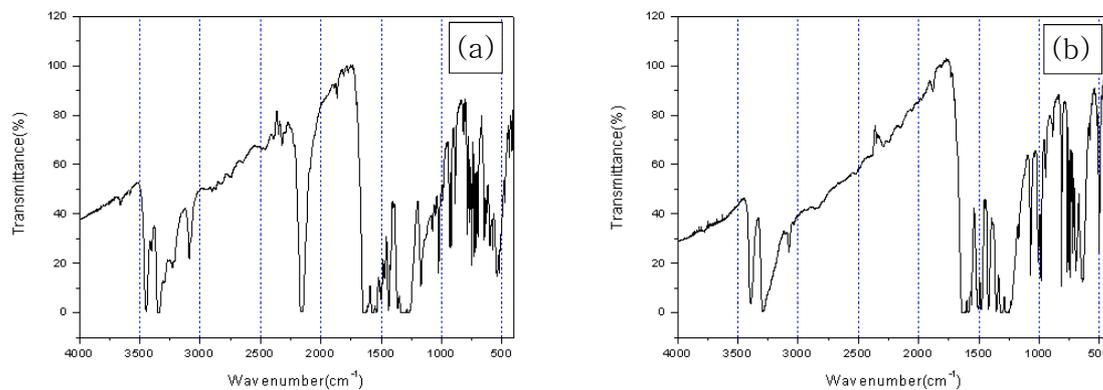


Figure 2. FT-IR spectrum; (a) ATNA, (b) ADNBF

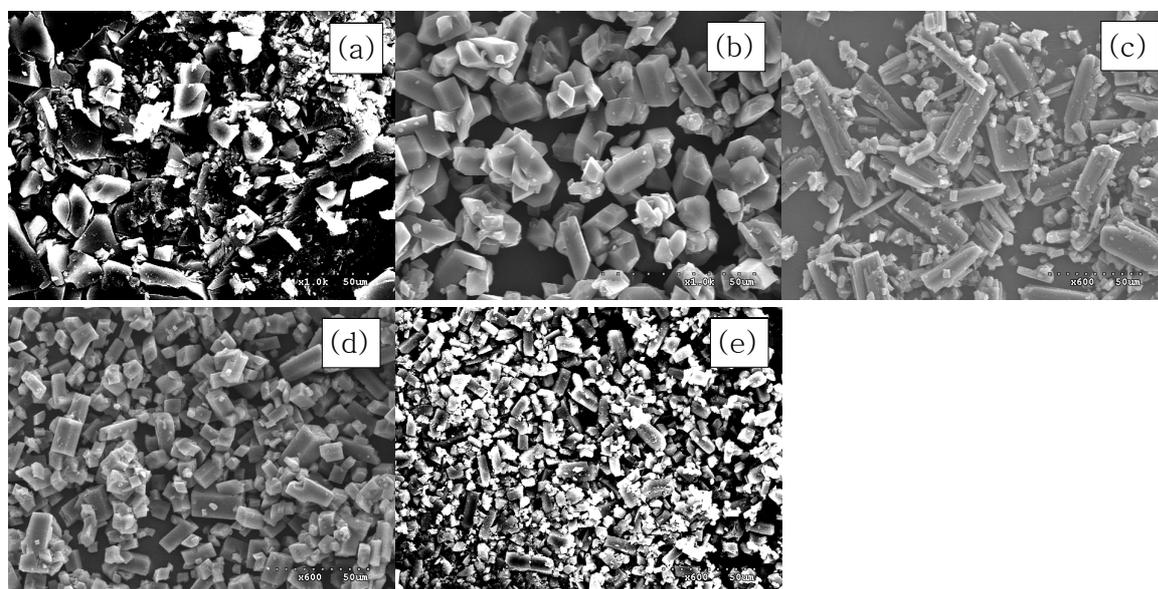


Figure 3. SEM image of ADNBF synthesized in (a) acetonitrile, (b) toluene, (c) methanol, (d) ethanol, and (e) butanol respectively.

Acknowledgement

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.
(KRF-2004-005-D00003)

참고문헌

1. US patent 5136041, Synthesis of 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan (1985)