

고분자 복합화약 및 그 모사체에서의 고분자 함량 결정

최종한 · 홍영기 · 이상목*[†] · 이재욱[†]

서강대학교 화공생명공학과, *단국대학교 화학공학과
(2016년 6월 14일 접수, 2016년 7월 26일 수정, 2016년 7월 29일 채택)

Determination of Polymer Content in Polymer Bonded Explosives and Their Simulants

Jong Han Choi, Young Gi Hong, Sangmook Lee*[†], and Jae Wook Lee[†]

Applied Rheology Center, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 04107, Korea

*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu 16890, Korea

(Received June 14, 2016; Revised July 26, 2016; Accepted July 29, 2016)

초록: 고분자 복합화약 및 그 모사체의 열적, 분광학적 분석을 통해 충전제와 결합제의 함량을 결정하는 실용적인 방법을 개발하였다. 충전제로는 에너지 물질인 research development explosive(RDX), high melting explosive(HMX), 알루미늄 및 비활성인 Dechlorane을 사용하였으며 결합제로는 폴리비닐아세테이트와 가소제인 diethyl-hexyl adipate(DEHA)를 사용하였다. 회분식 용융 혼련기를 사용하여 농축 현탁계를 혼련하였고 TGA, ATR-IR, NMR을 이용하여 충전제와 결합제의 함량을 조사하였다. 분석 결과 실제 함량과 잘 부합하는 바 고분자 복합화약의 분석에 통상적으로 사용하는 방법보다 빠르고 간편하게 응용이 가능하리라 판단된다.

Abstract: A practical method was developed to characterize and to quantify the content of filler and binder in polymer bonded explosive (PBX) by thermal and spectroscopic analysis. Energy materials, research development explosive (RDX), high melting explosive (HMX), aluminum, and an inactive Dechlorane were used as fillers, and polyvinylacetate and plasticizer diethyl-hexyl adipate (DEHA) were used as binders. The concentrated suspensions were mixed in a batch melt mixer and analyzed by TGA, ATR-IR and NMR for quantification. The contents obtained from this new method corresponded well with the prototype contents. It was thought that this method could be applied to determine the contents of fillers and binders in PBX faster and more easily than the traditional methods.

Keywords: dechlorane, polymer bonded explosive, simulant, research development explosive, high melting explosive.

서 론

비활성 충전입자들을 포함하는 복합화약 모사체의 효율적 가공을 위해서는 다양한 물성 정보가 필요하다. 충전제, 바인더 수지, 가소제, 첨가제 등 구성 성분의 열적, 물리적 물성과 함께 압출기 내에서의 흐름 거동과 압출기 외에서의 유동 불안정성에 영향을 미치는 복합화약 모사체의 점탄성, 입자 이동, 벽면 미끄러짐 등의 유변학적 현상들과 가공온도 설정을 위한 열적 물성, 분해특성 연구가 필요하다.¹⁻⁵ 고분자 복합화약(polymer bonded explosive, PBX)에 함유되어 있는 에너지 물질 함량을 결정하기 위한 여러 가지 방법이 시도되었다.⁶ 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 방법은 좋은 결과에도

불구하고 시료의 준비나 측정에 많은 시간이 걸린다. 열중량 분석기(TGA) 방법과⁷ FTIR 방법^{8,9} 또는 ATR 방법을¹⁰ 이용해서도 에너지 물질의 함량을 정량적으로 결정할 수 있다. 에너지 충전물질의 모사체는 밀도, 입자의 종류, 크기, 입도 분포, 표면 특성 및 고분자 결합제와의 접착력 등이 복합화약에 사용하는 활성 충전제와 유사하여야 한다. 이들 모사체 중 Dechlorane plus는 염소계 난연제로서 hexachlorocyclopentadiene과 1,5-cyclooctadiene을 2:1 몰비로 Diels-Alder 축합반응에 의해 생산된다.¹¹ 그 결과 생산품은 *syn* 이성질체와 *anti* 이성질체의 혼합물로 구성되며 이 두 가지 이성질체의 비율은 1:2~1:3이다. Dechlorane plus는 텔레비전과 컴퓨터 모니터에서 플라스틱 커넥터 또는 전선 코팅과 가구 등에 난연제로서 사용된다.¹² 평균 입자 크기와 밀도가 research development explosive(RDX)와 매우 유사한 바 고분자 복합화약을 구성하는 재료로 사용하게 되었다. 본 연구에서는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s_mlee@naver.com

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

TGA, ATR, NMR을 이용하여 PBX에 포함되어 있는 에너지 물질의 함량을 정량적으로 결정하고자 하였다.

실 험

원료. 고분자 복합화약의 에너지 충전제로서 화약인 RDX(research department explosive)와 HMX(high melting explosive), 그리고 열화제(thermite)로 금속입자인 알루미늄 분말을 사용하였으며 화약의 모사체로는 화약과 입자 크기와 밀도 등이 유사한 Dechlorane 25(Oxychem)를 사용하였다. 결합제로서는 BAMMO-AMMO와 유사한 용융온도와 점도 거동을 보이는 열가소성 수지인 ethylene vinyl acetate(EVA, EVA1528, 한화케미칼)를 사용하였다. 결합제는 단독으로 사용하지 않고 가소제인 디에틸헥실아디페이트(diethyl-hexyl adipate, DEHA)를 1:1로 혼합하여 결합제를 구성하였다. 본 연구에서 사용한 물질들의 구조식과 기본성질들을 Figure 1

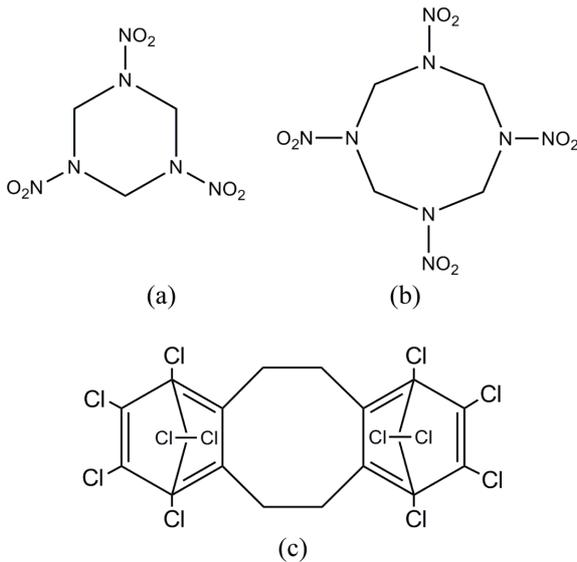


Figure 1. Structure of materials used in this study: (a) RDX; (b) HMX; (c) Dechlorane.

과 Table 1에 각각 나타내었다.

복합화약 모사체의 제조. 농축 현탁계의 혼화는 시그마 블레이드가 장착된 회분식 혼련기(Haake, Rheomix 600)를 사용하였는데, 혼련기 내의 온도와 혼련속도와 충전 부피분율 등을 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 혼화 거동에 따라 변하는 토크와 온도를 토크미터와 열전대를 사용하여 측정하였다.

열중량분석(TGA). 여러 가지 결합제와 Dechlorane을 대상으로 열중량분석기(TGA, TGA 2950, TA Instrument)를 사용하여 복합화약 모사체의 열적특성 및 충전제 함량을 조사하는 방법을 알아보려고 하였다. 이 때 승온속도는 10 °C/min 였고 질소분위기에서 측정하였다.

감쇠 전반사 분석(ATR-IR). ATR을 이용한 충전제 함량 분석을 위한 시료는 분말과 펠렛 형태 두 가지로 준비하였다. 분말 형태의 시료는 그대로 측정에 사용하였고, 펠렛 형태의 경우는 일정 온도에서 압축 성형기(hot press) (Laboratory Press Model M, Fred S. Carver, Inc.)를 이용하여 스위트 형태로 제작하여 사용하였다. 시료는 모두 분석 전에 40 °C로 설정된 진공오븐에서 하루 정도 건조시킨 뒤 적외선 분광계(FTIR, Excalibur series, Biorad)에 ATR accessory를 장착하여 수행하였다. 결합제의 피크 중 하나를 내부 기준으로 삼아 정규화함으로써 크리스탈 표면과의 불완전한 밀착에 따른 오차를 보완을 하였다.

핵자기 공명 분석(NMR). EVA와 Dechlorane이 모두 녹는 용매를 선정, 중수소로 치환된 벤젠 용매를 사용하여 핵자기 공명(¹H NMR, BioSpin, Bruker)을 측정하였다.

결과 및 토론

열중량분석. Figure 2에 질소 분위기에서 순수 Dechlorane, EVA, DEHA의 동적 열중량분석(dynamic TGA) 그래프를 EVA의 1차 미분(derivative thermogravimetric analysis, DTG) 그래프와 함께 도시하였다. DEHA는 약 150 °C, Dechlorane은 약 210 °C, 그리고 EVA는 약 280 °C부터 질량감소가 시작되어 각각 300, 400, 500°C에서 재(ash)를 거의 남기지 않

Table 1. Properties of Fillers and Polymeric Binder Used in This Study

Filler material	Name	Density (g/cm ³)	Particle size (μm)	T _m (°C)
RDX	Cyclotrimethylenetrinitramine	1.8	4.5	204
HMX	Cyclotetramethylenetetranitramine	1.96	4.5	275
Dechlorane 25	1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecachloro-1,4,4a,5,6, 6a,7,10,10a,11,12, 12a-do-decahydro-1,4,7,10-dimethanodibenzo(a,e)cyclooctene	1.8	4.5	350
AAL-100S	Aluminum powder	2.7	10,30,70	660
EVA1528	Ethylene vinyl acetate	0.946	MI:150 VA:28%	67

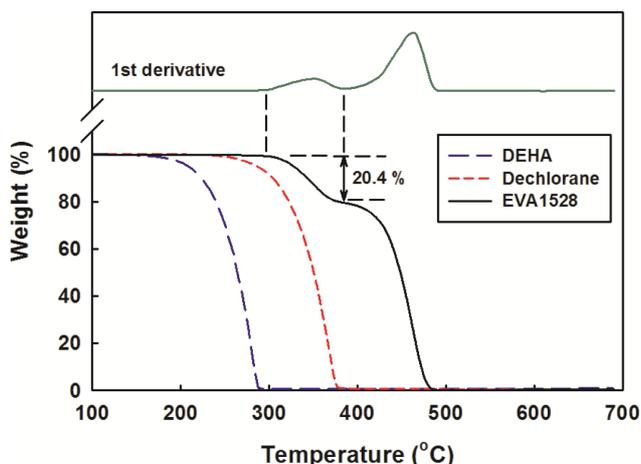


Figure 2. TGA thermograms of neat DEHA, Dechlorane, and EVA, and DTG thermogram of EVA.

고 분해가 완료되는 것을 볼 수 있다. DEHA와 Dechlorane은 단일 단계로 질량이 감소하였으나 EVA의 경우에는 두 단계로 질량이 감소하였다. 첫 번째 단계에서의 질량감소는 EVA 분자 내의 VA가 분해되는 것으로 질량 감소폭이 대체로 EVA 분자 내의 VA 함량에 해당하며¹³ 두 번째 단계는 PE 블록의 분해에 해당한다. EVA의 DTG 그래프를 보면 두 개의 질량 감소 단계에 대응하는 두 개의 피크가 나타났는데 두 피크 사이의 최저점을 첫 번째 질량 감소 단계의 완료점으로 간주하였다. EVA 제조사의 자료에 의하면 EVA1528 분자에는 28 wt%의 VA가 함유된 것으로 나와 있으나 TGA 그래프의 첫 번째 단계가 거의 끝나는 점까지의 질량 손실이 약 20.4 wt%로서 약 7.6 wt%의 차이가 있었다. 이는 DTG 곡선에서 두 개의 미분 피크가 중첩되는데 따른 것으로 사료된다. 이를 보완하려면 TGA 곡선을 2차 미분하여 변곡점을 찾아야 하는데 이 경우 중첩이 심하여 현실적으로 변곡점을 찾기는 어려웠다.

여러 가지 PBX 및 PBX 모사체의 TGA 및 DTG 그래프를 Figure 3에 도시하였다. Figure 3(a)에서 Dechlorane 55 wt%를 함유한 PBX 모사체의 경우를 보면 명확하게 구분하기는 어렵지만 200 °C 부근부터 여러 개의 shoulder가 있는 것으로 보이며 크게 두 단계의 질량감소가 일어나는 것을 알 수 있다. 이를 자세히 보기 위해 TGA 곡선을 미분한 DTG 곡선을 그래프 상단에 함께 도시하였는데 세 개의 피크로 구성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 제일 큰 두 번째 피크는 단일 피크로 윗부분은 생략하여 도시하였다. 250 °C 부근의 피크는 DEHA, 370 °C 부근의 피크는 Dechlorane의 분해, 450 °C 부근의 피크는 EVA의 분해에 따른 것으로 사료된다. 충전제 함량의 증가에 따라 전반적으로 분해가 지연되는 것을 알 수 있으며 500 °C 이상에서 남은 재의 양도 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 Dechlorane이 EVA와 DEHA의 난연

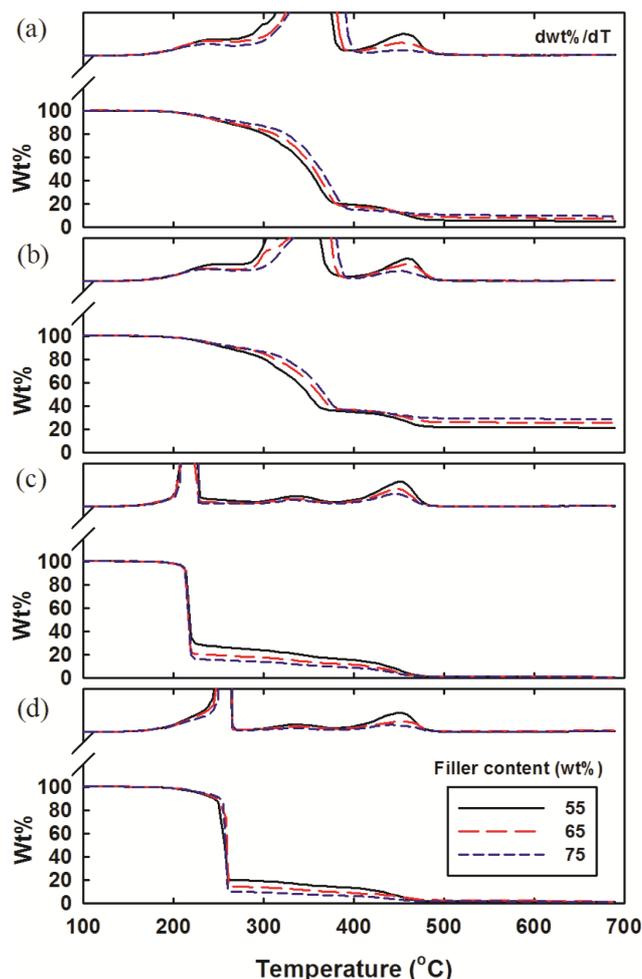


Figure 3. TGA and DTG thermograms of PBX and PBX simulant with various fillers: (a) Dechlorane; (b) Dechlorane/aluminum; (c) RDX; (d) HMX.

제로서 작용한 결과 생긴 것으로 판단된다. Figure 2의 DTG 곡선을 보면 450 °C 부근에서의 분해는 EVA의 PE 블록에 해당하며 VA의 분해는 Dechlorane의 분해곡선과 중첩되어 보이지 않는 것으로 사료된다. 따라서 함량분석을 위한 최선의 방법은 두 번째 단계의 차이를 EVA 내의 PE 블록으로 간주하고 계산하는 것이다. Dechlorane 55 wt%를 함유하는 PBX 모사체의 경우 식 (1), (2), (3)으로 추산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{PE block wt\%} & \hspace{15em} (1) \\ & = \text{Weight\% at } 393 \text{ }^\circ\text{C} - \text{Weight\% at } 691 \text{ }^\circ\text{C} \\ & = 19.8 - 5.0 = 14.8\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{EVA content (wt\%)} & \hspace{15em} (2) \\ & = \text{PE block\%} / \text{PE block fraction in EVA} \\ & = 14.8 / 0.72 = 20.6\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dechlorane content (wt\%)} & \quad (3) \\ & = 100 - \text{EVA\%} - \text{DEHA\%} = 100 - 2 \times \text{EVA\%} \\ & = 100 - 2 \times 20.6 = 58.8\% \end{aligned}$$

DEHA는 EVA와 같은 질량을 사용하였으므로 EVA 함량을 두 배로 하여 계산하면 약 58.8 wt%로 실제값과는 3.8 wt%의 편차를 보였다. 비슷한 방법으로 충전제 65, 75 wt%에 대해서도 계산한 결과 각각 71.6, 85.8 wt%로 계산되어 6.6, 10.8%의 편차를 보였다. Figure 3(b)는 30 wt%의 알루미늄을 함유한 경우로서 두 번째 질량감소 단계인 400 °C 부근에서 질량이 충전제 함량에 관계없이 35~37 wt%로 거의 일정하였으나 전체적인 경향은 Dechlorane 단독을 사용하였을 때와 비슷하였다. 충전제의 함량 증가에 따라 분해가 지연되었으며 재의 양도 증가하여 21~29 wt%로 다소 많았는데 이는 잔류 알루미늄의 영향으로 판단된다. Figure 3(a)의 경우와 같은 방법으로 충전제 함량을 계산한 결과 충전제 55, 65, 75 wt%에 대해 각각 61, 68, 79 wt%이 되어 6, 3, 4 wt%의 편차를 나타내었다. Figure 3(c)는 충전제가 RDX인 경우로 Figure 3(a), (b)의 최대 분해속도 온도 370 °C에 비해 훨씬 낮은 200 °C 부근에서 최대 분해속도 온도를 보였다. 이러한 아주 급격한 질량 감소는 화약의 특성에 따른 것으로¹⁴ RDX의 분해가 끝난 후 EVA의 분해가 따라왔는데 VA의 분해피크(335 °C)와 PE 블록의 분해피크(452 °C)가 비교적 명확하게 관찰되었고 재 또한 거의 남지 않았다. 200 °C 부근에서 최대 분해속도를 보이는 DEHA의 분해는 RDX의 분해 곡선에 완전히 중첩되어 관찰할 수 없었다. Figure 3(a), (b)에서는 Dechlorane과 EVA의 VA 분해 곡선이 서로 중첩되어 PE 블록에서부터 충전제 함량을 계산하였는데 RDX의 경우에는 재도 없어서 바로 EVA양으로부터 충전제 함량을 계산하였다. 약 274~693 °C 범위에서 분해된 EVA 양으로 계산한 결과, 충전제 55, 65, 75 wt%에 대해 각각 52.9, 64.8, 72.5 wt%로 -2.1, -0.2, -2.5 wt%의 편차를 보여 실제 함량에 매우 잘 부합하였다. Figure 3(d)는 충전제가 HMX인 경우로 RDX의 경우와 마찬가지로 최대 분해속도 온도 257 °C 부근에서 급격한 분해 거동을¹⁵ 보였는데 DTG 곡선을 관찰해 보면 EVA의 VA 분해와 약간 중첩되는 것을 볼 수 있다. 200 °C 부근에서 최대 분해속도를 보이는 DEHA의 분해는 DTG 곡선에서 shoulder 형태로 관찰되었다. 약 269~693 °C 범위에서 분해된 EVA 양으로 계산한 결과, 각각 63, 74, 82 wt%이 되어 8, 9, 7 wt% 편차가 났다. 이에 Dechlorane의 사례에서 사용하였던 방법과 같이 DTG 곡선에서 VA 피크와 PE 블록 피크 사이의 최소점인 378~693 °C 범위에서 분해된 PE 양을 기준으로 하여 계산하면 각각 61, 73, 81 wt%가 되어 편차가 6, 8, 6 wt%로 EVA 전체양을 기준으로 계산한 것보다 양호한 결과를 나타내었다.

PBX 모사체와 실제 PBX에 대한 동적 열중량 분석 결과로

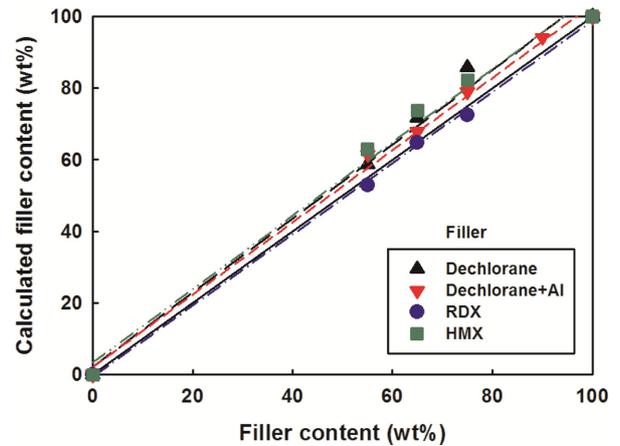


Figure 4. Calculated filler content vs. filler content for various fillers.

Table 2. Slope and Intercept of Linear Regression Equation for the Calculation of Filler Content

Filler	Slope	Intercept	<i>r</i>
Dechlorane	1.04	2.12	0.993
Dechlorane/Aluminum	1.01	2.07	0.997
RDX	0.99	-0.61	0.999
HMX	1.02	3.31	0.993

실제 충전제 함량에 따른 계산된 함량을 Figure 4에 도시하고 충전제 함량이 0과 100일 때는 계산 값도 반드시 각각 0과 100이 되어야 하므로 이를 추가한 후 최소자승법(least square method)을 이용하여 회귀선(regression line)을 작성한 바, 전체적으로 이론값인 $y=x$ 에 잘 부합하였고 이를 Table 2에 요약, 정리하였다. 실험한 모든 충전제 종류에 대해 기울기가 0.99~1.04로 1에 근사하였고 데이터의 직선성을 나타내는 상관계수도 0.993~0.999로 거의 직선을 보인 반면에 y 절편은 -0.61~3.31로 다소 편차를 보인 바 TGA를 이용한 충전제의 분석을 통해 비교적 정확한 함량을 추정할 수 있으리라 판단된다.

감쇠 전반사 분석. TGA에 의한 충전제의 함량 분석은 실험 시 가열에 따른 위험이 수반되므로 실제 복합화약에 적용하기에는 현실적으로 곤란한 점과 최종 산물로 재가 남아 정확한 분석을 하는데 어려운 점이 있다. 이에 비가열 분석방법인 동시에 샘플의 전 처리가 필요 없는 ATR-IR을 이용한 분광학적 방법을 보완적으로 채택하여^{13,14} 현탁계에 포함된 충전제의 함량을 보다 정교하게 분석하고자 하였다. 먼저 순수한 EVA, Dechlorane, RDX에 대해 1800~1500 cm^{-1} 범위에서 각각의 흡광도를 Figure 5에 도시하였다. 특징 피크로는 1736 cm^{-1} 부근에서 EVA의 C=O 신축진동,¹³ 1602 cm^{-1} 부근에서 Dechlorane의 C-Cl 신축진동, 그리고 1594, 1573,

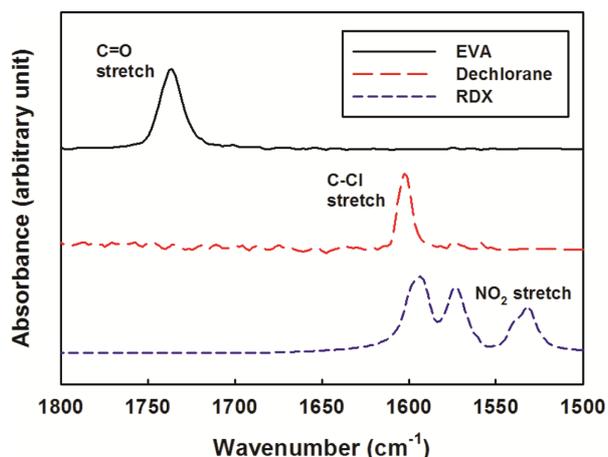


Figure 5. FTIR spectra of neat EVA, Dechlorane, and RDX.

Table 3. Band Assignment in the ATR Spectrum of EVA Copolymer¹³

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibration mode
2920, 2841	C-H stretch
1740	Carbonyl stretch
1464	CH ₂ bend of the ethylene backbone
1230, 1026	C-O stretch
726	CH ₂ rock

Table 4. Band Assignment in the ATR Spectrum of RDX¹⁶⁻¹⁸ and HMX¹⁸⁻²⁴

Wavenumber (cm ⁻¹)			Vibration mode
RDX	β HMX	α HMX	
3073	3035	3053	ν CH ₂
1592	1564	1572	ν _a NO ₂
1459	1462	1448	δ _s CH ₂
1390	1396	1384	δ _s CH ₂
1351	1347		δ _s CH ₂
1270	1279	1277	ν _s NO ₂ + ν N-N
	1145	1109	ν N-N
1039	964	913	Ring stretch
	830	841	δ _{ev} (NO ₂)
604	625	645	τ + γ (NO ₂)

1530 cm⁻¹ 부근에서는 RDX의 NO₂ 신축진동을¹⁶⁻¹⁸ 관찰할 수 있었다. EVA의 피크 할당은 Table 3에 수록하였고¹³ RDX의 피크 할당은 HMX와 함께 Table 4에 수록하였다.¹⁶⁻²⁴

EVA의 1736 cm⁻¹(C=O 신축진동)을 내부 기준으로 삼아서 정규화하고자 하였고 비교하는 피크로는 Dechlorane의 경우는 1602 cm⁻¹(C-Cl 신축진동), RDX와 HMX의 경우는

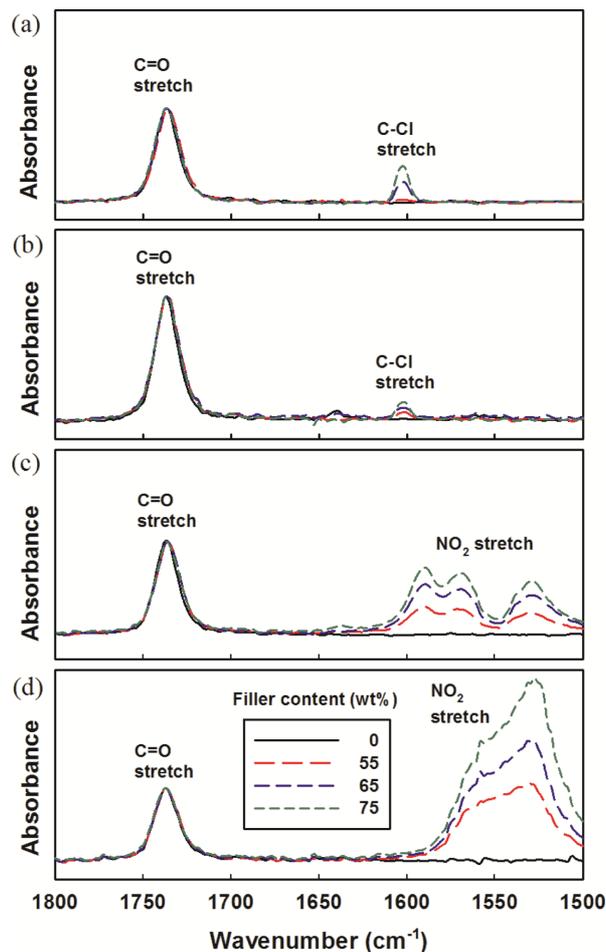


Figure 6. ATR spectra of PBX and PBX simulant with various fillers: (a) Dechlorane; (b) Dechlorane/aluminum; (c) RDX; (d) HMX.

1530 cm⁻¹(NO₂ 신축진동)을 이용하였다.

여러 가지 PBX 및 PBX 모사체의 ATR-IR 스펙트럼을 Figure 6에 도시하였다. Figure 6(a)에서 EVA의 1736 cm⁻¹ 부근 C=O 신축 진동을 정규화한 결과 현탁계 내의 Dechlorane 함량이 증가함에 따라 1602 cm⁻¹ 부근의 C-Cl 신축진동 피크 높이가 증가하는 것을 볼 수 있다. Figure 6(b)는 30 wt%의 알루미늄을 함유한 경우로써 충전제 함량 55, 65, 75 wt%에 대해 Dechlorane 함량은 각각 알루미늄 30 wt%를 뺀 25, 35, 45 wt%가 된다. 따라서 같은 충전제 함량이라도 Figure 6(a)에 비해 1602 cm⁻¹ 부근의 피크 높이가 작아진 것을 볼 수 있다. Figure 6(c)는 충전제가 RDX일 때의 ATR-IR 스펙트럼으로 1594, 1573, 1530 cm⁻¹ 부근에서 충전제 함량에 따라 변화하는 피크 3개를 관찰할 수 있는데 이는 RDX의 NO₂의 비대칭 신축진동으로¹⁶ 판단된다. Figure 6(d)는 충전제가 HMX일 때의 ATR-IR 스펙트럼이다. RDX의 경우와 유사한 경향을 보이며 1594-1530 cm⁻¹ 부근의 피크들이 RDX의 경우보다 심하게 중첩되어 두 개의 shoulder가 있는 1530 cm⁻¹의 단

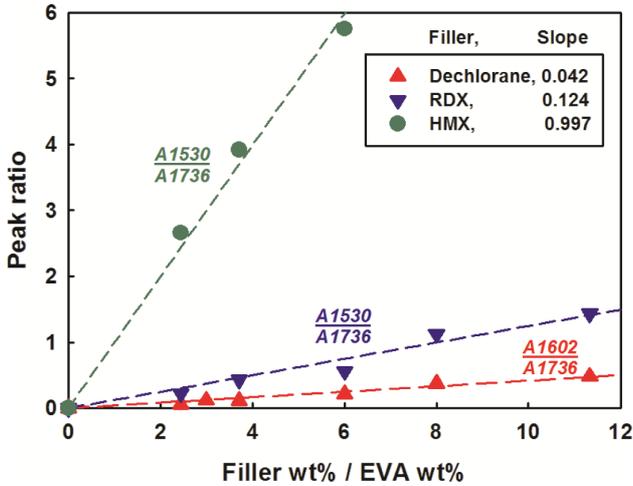


Figure 7. Relative absorbance as a function of filler wt% / EVA wt%.

일 피크를 보였다.

함량비에 따른 흡광도비를 Figure 7에 도시하였는데 직선 상에 잘 정렬되었다. 따라서 Dechlorane 함량을 모르는 경우에 ATR-IR을 측정함으로써 Dechlorane 함량을 예측할 수 있다고 판단된다. Dechlorane 대 EVA의 함량비에 따른 흡광도 비이므로 알루미늄 함량에 관계없이 둘 다 같은 기울기를 가져야 한다. 그러나 알루미늄이 포함된 경우가 더 작은 기울기를 보이는데 이는 상대적으로 작은 Dechlorane 함량에 따라 파동수 1602 cm^{-1} 부근의 C-Cl 신축진동 피크의 높이가 작아져서 오차가 커진 때문이라 사료된다. 1530 cm^{-1} 의 변화를 도시하면 비교적 선형으로 잘 묘사되었다. 충전제가 RDX인 경우와 HMX의 경우 흡광도 비를 도시한 결과 서로 유사한 검량선 기울기를 보이는 바 ATR-IR을 이용한 충전제 분석은 전반적으로 PBX에 포함된 에너지 물질의 함량을 잘 예측할 것으로 사료된다. 그러나 PBX의 특성상 에너지 물질로서 RDX와 HMX가 혼합되어 있는 경우에는 1530 cm^{-1} 피크는 중첩이 되기 때문에 RDX와 HMX 피크를 분리해서 계산할 수 없다. 따라서 이 경우에는 서로 중첩되지 않는 피크를 찾아서 그 피크의 움직임을 계산해야 할 것이다. 예를 들면, RDX의 경우는 783 cm^{-1} 부근의 피크(δ 및 γNO_2)를 이용하고 HMX의 경우는 917 cm^{-1} 부근의 피크(v ring)를 이용할 수 있다.^{24,25}

핵자기 공명 분석. Figure 8은 순수한 EVA의 ^1H NMR 결과이다. Methine proton($4.9\sim 5.1\text{ ppm}$), acetate methyl proton($1.7\sim 1.9\text{ ppm}$), methylene proton($1.5\sim 1.7$, $1.4\sim 1.5$, $1.0\sim 1.4\text{ ppm}$) 피크들이 나타나 있고 Table 5에 정리하였다. VA의 물분율은 dyad fraction을 이용한 Chen과 Lewis의 방법과²⁶ shift reagent를 이용한 Okada와 Ikushige의 방법²⁷ 의해 명확하게 결정할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 정교한 VA 함량 분석이

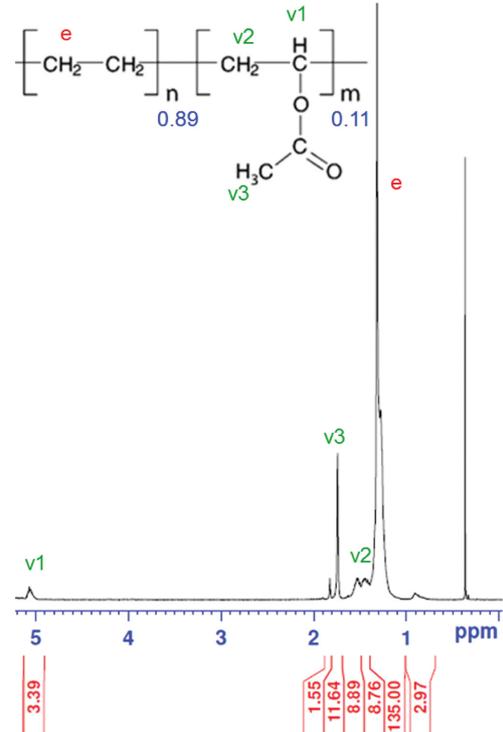


Figure 8. ^1H NMR spectra of EVA in benzene-d.

Table 5. Assignment of Proton Resonances in Ethylene Vinyl Acetate Copolymers

Peak	ppm	Proton	Area	Area/proton
v1	4.9-5.1	$-\text{CHR}^a-$	3.39	$3.39/1=3.39$
v3	1.7-1.9	$-\text{OCOCH}_3-$	13.19	$13.19/3=4.40$
v2	1.5-1.7	$-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$	8.89	$8.89/2=4.45$
	1.4-1.5	$-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	8.76	$8.76/2=4.38$
e	1.0-1.4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	135	$135/4=33.75^b$

^aR= $-\text{OCOCH}_3$. ^bArea was divided by number of proton in a repeating unit.

목적이 아닌 바, 간단하고 실용적인 방법으로 물분율을 구하고자 하였다. 먼저 v2 피크 중 $\delta=1.4\sim 1.5\text{ ppm}$ 은 한 쪽이 methylene에 연결되어 있지만 그 양이 PE 블록에 비해 매우 작고 또한 일부만을 포함하므로 PE 블록의 proton 계산에서 배제하였다. 따라서 PE 블록은 proton 1개당 약 33.75의 면적을 가지며 VA 블록 중 PE 블록의 영향에서 독립적인 피크들(v1과 v3)의 총 면적 16.58을 반복 단위 내의 v1과 v3의 proton 수인 4로 나누면 proton 1개당 4.145의 면적을 갖는다. 분자 내의 proton 1개는 모두 동일한 면적을 가지므로 각 블록에서의 proton의 비율은 $33.75:4.145=8.9:1.1$ 이고 각 블록의 분자량을 고려하여 식 (4)로 VA 함량을 계산하면 27.5 wt%가 된다. 이는 EVA의 제조사 자료값 28 wt%에 근사하며 비교적 잘 맞는 것으로 사료된다.

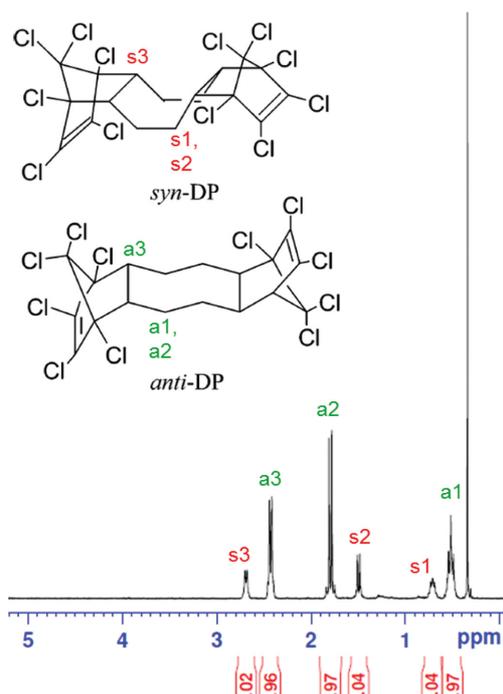


Figure 9. ¹H NMR spectra of Dechlorane in benzene-d.

Table 6. Assignment of Proton Resonances in Dechlorane

Peak	ppm	Proton	Area	Ratio(anti/syn)
s3	2.6-2.8	dd, 4H	1.02	a3/s3 = 2.90
a3	2.3-2.5	dd, 4H	2.96	
a2	1.7-1.9	d, 4H	2.97	a2/s2 = 2.86
s2	1.4-1.6	d, 4H	1.04	
s1	1.6-1.8	d, 4H	1.04	a1/s1 = 2.86
a1	1.4-1.6	d, 4H	2.97	

$$\begin{aligned}
 \text{VA wt\%} &= \frac{x_E M_E}{x_E M_E + x_{VA} M_{VA}} \times 100 \\
 &= \frac{0.11 \times 86}{0.11 \times 86 + 0.89 \times 28} \times 100 = 27.5\%
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Figure 9는 순수 Dechlorane의 ¹H NMR 결과이다. 피크할 당은 Garcia 등의²⁸ 논문을 참조하여 Table 6에 정리하였다. 본 연구에서 사용된 Dechlorane의 두 이성질체, *anti*와 *syn*의 비율은 1:2.86~2.90으로 계산되었다.

Figure 10은 Dechlorane/EVA/DEHA(80/10/10)인 PBX 모사체의 ¹H NMR 결과이다. 피크 표시를 하지 않은 것은 DEHA 피크에 해당한다. 피크들이 중첩이 많아 정확한 적분이 어려운 바 EVA 경우에는 정확도가 다소 낮지만 독립적인 v1 피크를, Dechlorane에서는 d1 또는 d3 피크를 사용하였다. Proton 1개당 v1은 0.22, d1 또는 d3는 1.023의 면적을 각각

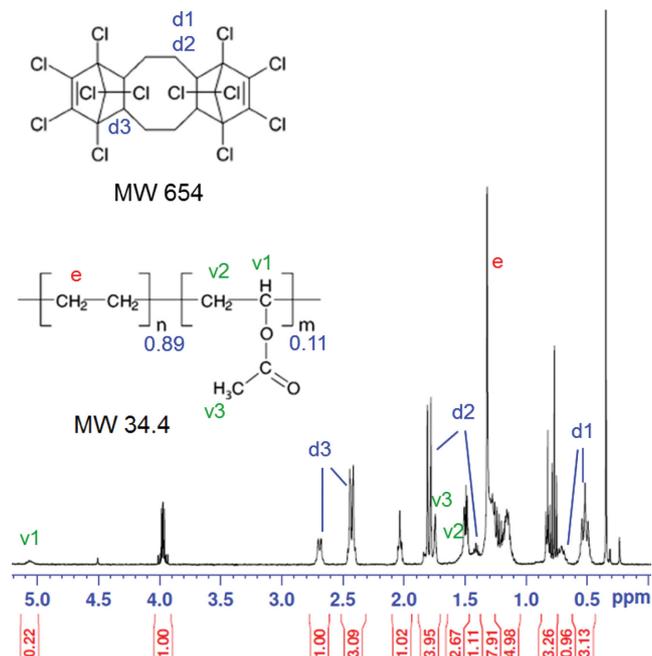


Figure 10. ¹H NMR spectra of PBX simulant in benzene-d.

갖는데 proton 1개당 면적은 같아야 하므로 이 비율이 바로 몰비가 된다. PBX 모사체 내의 충전제 함량은 식 (5)와 같이 계산할 수 있는데 v1은 EVA 중 VA 블록에 속해 있으므로 분자량인 0.89로 나누어 보정하였고 DEHA는 EVA와 같은 양을 넣었으므로 EVA양을 두 배로 하여 계산하였다. 계산 결과 함량이 약 81.4 wt%로 실제값인 80 wt%와 약 1.4% 밖에 차이가 나지않는 바 ¹H NMR을 이용하여 PBX 모사체의 충전제 함량을 잘 예측할 수 있는 것으로 판단된다.

Dechlorane wt%

$$\begin{aligned}
 &= \frac{x_{\text{Dechl}} M_{\text{Dechl}}}{x_{\text{Dechl}} M_{\text{Dechl}} + x_{\text{EVA}} M_{\text{EVA}} + x_{\text{DEHA}} M_{\text{DEHA}}} \times 100 \\
 &= \frac{1.02 \times 654}{1.02 \times 654 + 2 \times (1.98/0.89) \times 34.4} \times 100 = 81.4\%
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

결론

실제 화약인 RDX, HMX 및 열화제인 알루미늄 분말 그리고 RDX 모사체인 Dechlorane을 충전제로 하고 EVA/DEHA를 결합제로 하는 PBX를 함량을 변화시키며 제조하였다. TGA를 이용한 함량분석을 시도한 바 9% 미만의 편차로 예측이 가능하였다. TGA 분석의 단점인 가열에 따른 위험 등을 피하고자 ATR-IR을 활용하였는데 EVA의 C=O 신축진동을 기준으로 정규화하면 충전제 함량에 따라 특성피크가 비례 하였던 바 이를 이용하여 함량 분석이 가능하였다. NMR을 이용하면 보다 정확한 함량 분석이 가능하였다. 본 연구

의 재료인 RDX, HMX 등은 특성상 가열을 하거나 충격을 가할 경우 폭발 등의 위험성을 내포하고 있다. 이에 기존의 방법과 차별화하여 용매가 필요없으며, 비파괴, 비가열적인 방법인 ATR-IR 분석법을 통하여 PBX 내의 충전제 및 결합제 함량을 신속하고 안전하게 결정할 수 있는 바 향후 관련 분야에 많은 활용이 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 (주)한화와 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(계약번호: UC120019GD).

참 고 문 헌

1. S. Lee, I.-K. Hong, J. W. Lee, and J. S. Shim, *Polym. Korea*, **38**, 225 (2014).
2. S. Lee, I.-K. Hong, J. W. Lee, and K. D. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 286 (2014).
3. S. Lee, I.-K. Hong, Y. Ahn, and J. W. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 272 (2014).
4. S. Lee, I.-K. Hong, Y. Ahn, and J. W. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 213 (2014).
5. S. Lee, I.-K. Hong, J. W. Lee, and W. B. Jeong, *Polym. Korea*, **38**, 417 (2014).
6. E. C. Mattos, E. D. Moreira, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, A. P. Ribeiro, and K. Iha, *Quimica Nova*, **27**, 540 (2004).
7. G. Silva, E. C. Mattos, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, *Quimica Nova*, **31**, 1431 (2008).
8. E. C. Mattos, E. D. Moreira, M. F. Diniz, R. C. L. Dutra, G. Silva, K. Iha, and U. Teipel, *Propell. Explos. Pyrot.*, **33**, 44 (2008).
9. E. C. Mattos, I. Vigano, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, *Quimica Nova*, **25**, 722 (2002).
10. E. C. Mattos, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, *Polimeros*, **14**, 63 (2004).
11. E. Hoh, L. Zhu, and R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1184 (2006).
12. K. S. Betts, C. M. Cooney, R. Renner, and L. Thrall, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1090 (2006).
13. K. R. Williams, *J. Chem. Edu.*, **71**, A195 (1994).
14. G. T. Long, S. Vyazovkin, B. A. Brem, and C. A. Wight, *Natas Notes*, **31**, 12 (2000).
15. E. C. Mattos, M. F. Diniz, N. M. Nakamura, and R. C. L. Dutra, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, **1**, 167 (2009).
16. Z. Iqbal, K. Suryanarayanan, S. Eulusu, and J. R. Autera, *NTIS, Picatinny arsenal, Dover, NJ, Technical report 4401, AD-752899* (1972).
17. E. C. Mattos, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, **14**, 63 (2004).
18. E. C. Mattos, I. Vigano, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, *Quim. Nova*, **25**, 722 (2002).
19. A. L. Smith, *Applied Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, p 286 (1979).
20. H. H. Litch, *Symposium on Chemistry Problems with the Stability of Explosives*, Tyninge, p 168 (1970).
21. D. O. Hummel, *Infrared spectra of polymers: In medium and long wavelengths regions*, John Wiley & Sons, New York, p 207 (1966).
22. M. Bedard, H. Huber, J. L. Myers, and G. F. Wright, *Can. J. Chem.*, **40**, 2278 (1962).
23. M. S. Campbell, D. Garcia, and D. Idar, *Thermochim. Acta*, **357**, 89 (2000).
24. C. P. Achuthan and C. L. Jose, *Propell. Explos. Pyrot.*, **15**, 271 (1990).
25. E. C. Mattos, E. D. Moreira, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, A. P. Ribeiro, and K. Iha, *Quimica Nova*, **27**, 540 (2004).
26. H. Y. Chen and M. E. Lewis, *Anal. Chem.*, **36**, 1394 (1964).
27. T. Okada and T. Ikushige, *Polym. J.*, **9**, 121 (1977).
28. J. G. Garcia, F. R. Fronczek, and M. L. McLaughlin, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3289 (1991).