

에너지 함유 예비 중합체인 Poly(glycidyl nitrate) 제조 공정 개선 연구

전 용 구[†] · 조 진 래 · 김 영 중^{*} · 박 정 래^{*}

국방과학연구소, *한국화인케미칼(주) 부설연구소

(1996년 5월 11일 접수)

An Improved Synthetic Method of Energetic Poly(glycidyl nitrate) Prepolymer

Young Gu Cheun[†], Jin Rai Cho, Young Joong Kim^{*}, and Jeong Rae Park^{*}

1-3-5, Agency for Defense Development, Yuseung P. O. Box 35-1, Taejon 305-600, Korea

*Korea Fine Chemical Co. Ltd., 425, Wolha-Dong, Yeochun, Chunnam, Korea

(Received May 11, 1996)

요약: 에너지 함유 예비 중합체 poly(glycidyl nitrate) (PGN) 제조를 열량측정계 (reaction calorimeter, RC-1, Mettler)를 이용하여 활성화 모노머 (activated monomer; AM) 중합 방법으로 연구하였다. 예비 중합체 PGN 제조는 2 L 열량측정계 내에서 CH_2Cl_2 용매에 촉합촉매인 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 와 1,4-butanediol 하에 단량체인 glycidyl nitrate (GN)을 일정한 속도로 투입하는 AM 방법으로 중합 반응을 시행하였다. 단량체 GN과 예비 중합체 PGN 제조시의 혼합용액 내에서 반응열 (ΔH_r)을 측정한 결과 각각 615 kcal/mol, 604 kcal/mol이었다. 이와 같은 반응 파라미터들은 pilot plant 규모에서의 안전한 반응조건 설정 및 반응조건 개선에 유용하게 사용될 것이다.

ABSTRACT: Energetic poly(glycidyl nitrate) (PGN) prepolymer was investigated with the reaction calorimeter (RC-1, Mettler) by activated monomer (AM) polymerization. AM polymerization method has been excuted with precisely controlled feed of glycidyl nitrate (GN) to reaction calorimeter (2 L) in the presence of complex state catalyst generated by $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and 1,4-butanediol (BD) in CH_2Cl_2 . The heat of reaction (ΔH_r) for monomer GN and prepolymer PGN were identified 604 kcal/mol and 615 kcal/mol in mixture solutions, respectively. The use of these parameters may lead to an improved and "safer" preparation of the reactions on a pilot plant scale.

Keywords: poly(glycidyl nitrate), activated monomer polymerization, reaction calorimeter.

서 론

에너지 함량이 증대된 결합체를 복합 화약 등에 적용한 결합체로는 azide기 ($-\text{N}_3$)를 함유한 glycidyl azide polymer (GAP), nitrate기 ($-\text{ONO}_2$)를 함유한 poly(glycidyl nitrate) (PGN) 등의 oxirane 류에 대한 연구가 진행되고 있다.^{1,2} Azide기를 함유한 glycidyl azide (GA)는 외부의 자극에 대한 감도 (sensitivity)가 예민하고, 생성열 (ΔH_r)이 양 (posi-

tive)의 값을 갖는 불안정한 화합물이다. 그러므로 GAP의 제조는 GA를 양이온 개환 중합하는 공정보다는 epichlorohydrin (ECH)을 양이온 개환 중합 반응한 후, 생성된 예비 중합체 (prepolymer)를 azide화하는 공정으로 연구되었다.³

반면 ECH를 니트로화하여 합성된 단량체 glycidyl nitrate (GN)의 양이온 개환 반응의 생성열 (ΔH_r)은 음 (negative)의 값을 가지므로, PGN의 제조는 activated monomer (AM)의 중합 방법을

GN BLOCK DIAGRAM

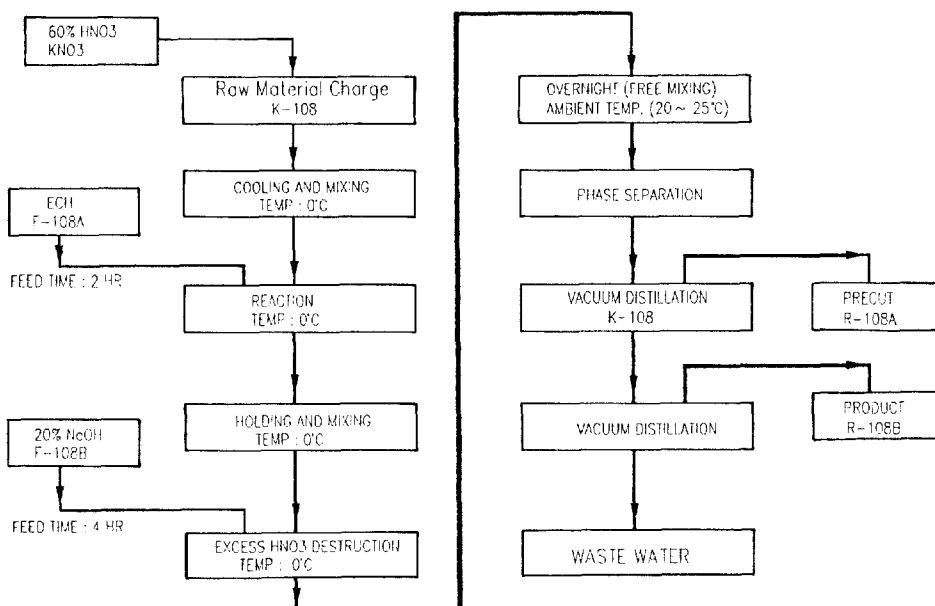


Figure 1. Block diagram of GN production.

통한 GN의 양이온 개환 반응으로 분자량이 조절된 예비 중합체 합성 공정의 연구가 보고되었다.^{4,5} 본 연구에서는 반응열량계 (reaction calorimeter, RC-1)의 2 L 혼화기를 이용하여 모노머 GN 합성과 GN의 개환 반응 경로를 추적하여 겔보기 반응열 (ΔH_r), 열용량 (C_p), 단열 상승 온도 (adiabatic temperature rise, ΔT_{ad}) 변화 등을 확인하여 공정 메카니즘 및 안전도를 판단코저 한다. 또한 각종 열역학적 파라미터로부터 20 L 반응기에서의 단량체인 GN과 예비 중합체 PGN의 최적화된 scale-up 공정을 확립하고, 제조된 PGN의 특성 분석을 논하고자 한다.

실 험

시 약. 출발 물질인 epichlorohydrin (ECH)은 한화종합화학(주)의 제품을 사용하였으며, 촉매는 Aldrich사의 특급 시약인 borontrifluoride etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)와 1,4-butanediol (1,4-BD)을 동일 당량 축합한 촉매를 제조하여 사용하였다. 반응 공정의 용매인 methylene chloride (MC)는 한국 석산화학(주)

시약을 사용하였다. 질산 (HNO_3)은 남해화학(주), 질산 칼륨 (KNO_3)은 한국 석산화학(주), 수산화나트륨 (NaOH)은 한화종합화학(주) 제품을 사용하였다. Glycidyl nitrate (GN)는 한국화인케미칼(주)에서 합성한 후 98.0% 이상으로 정제하여 사용하였다.

GN의합성. GN의 합성은 반응열량계 (reaction calorimeter, Mettler-Toledo, RC-1)의 2 L 반응기를 사용하였다. 반응기는 jacketed glass 형에 온도계, calibrated heater, anchor형 교반기, feed pump 등 반응의 heat flow를 측정하여 열역학적 파라미터를 해석할 수 있는 장비를 이용하였다. GN의 합성 조건은 실험실적 합성에서 확립된 방법을 보완해서 사용했다.⁶ 반응열량계 (RC-1)의 2 L 반응기에서 수율 증대를 위하여 0.6 당량의 질산칼륨을 60% 질산에 혼합한 용액을 0 °C로 유지하면서 ECH 일정량을 2 시간에 걸쳐 투입하고, 중간 물질인 1-nitrato-3-chloropropan-2-ol (1-NCPO)은 gas chromatography 등으로 확인하였다. 1-NCPO 합성이 확인된 후 50% NaOH 용액을 4시간에 걸쳐 투입하였으며, RC-1 반응기에서 무리없이 진행됨을 heat flow 점검으로 확인하였다. 합성된 crude GN은 충분히

PGN BLOCK DIAGRAM

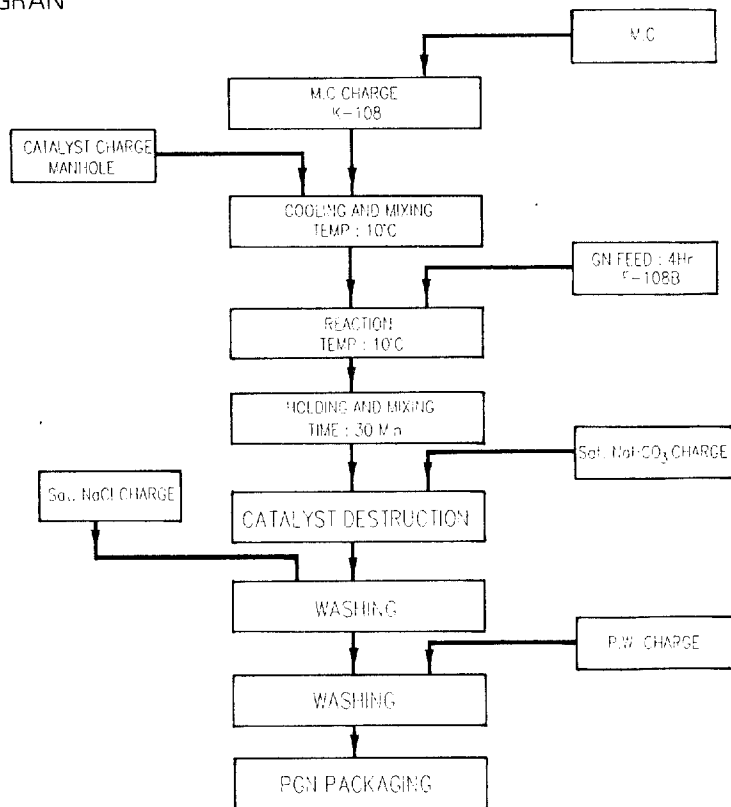


Figure 2. Block diagram of PGN production.

실시하고, 10 mmHg 이하의 진공 증류를 실시하여 순도 98.0% 이상의 GN을 얻었다.

20 L glass 반응기에서의 scale-up 공정은 Fig. 1의 block diagram에 합성 절차를 요약하였다. 반응물 ECH 약 100 mol 규모로 60% 질산과 질산칼륨 혼합물에 ECH를 투입하였다. 1단계 반응의 수율을 높이기 위한 질산칼륨의 중량은 60% 질산에 대한 낮은 용해도 때문에 공정상의 어려움이 있어서 0.6 당량에서 0.3 당량으로 변경 사용하였으나 1-NCPO의 수율은 95% 이상을 얻었다. 50% NaOH 수용액 투입에 의한 고리화반응 과정에서는 약 70%의 GN을 얻었다.

예비 중합체 PGN 중합반응. 예비 중합체 PGN의 합성은 반응열량계 (reaction calorimeter, RC-1)를 이용하여 산 촉매하에서 활성화 모노머 중합 (activated monomer polymerization) 방법으로 실시하였다. 예비 중합체 (prepolymer)인 PGN은 분자량을

$M_w=5300$ 으로 조절하기 위하여 이론적으로 계산된 $Cat/1,4-BD/GN=1/1/44$ mol 비로 20 °C에서 반응하였다. 반응열 측정을 위한 측정 mode는 반응기 내부의 온도를 일정하게 유지하는 Tr mode를 사용하였다. 중합 반응 순서는 용매인 methylene chloride 770 g을 반응기에 넣고, 미리 준비된 축합된 촉매 24 g을 주입하고, 충분히 교반하면서 온도를 20 °C로 유지한다. GN 860 g을 용매에 녹여 85%로 희석시켜 제조한 940 g을 4시간에 걸쳐서 일정한 속도로 투입하였다. 투입이 완료되면 30분 동안 충분히 반응을 시키고, $NaHCO_3$ 포화 용액으로 2회 세척하고 NaCl 포화 용액으로 1회 세척하였다. 제조된 PGN은 일부 용매를 제거하고, 안전을 고려하여 용액 상태로 실온 보관하였다. 반응열량계로부터 얻어진 heat flow chart로부터 중합 반응의 열역학적 파라미터를 측정하였다. 합성된 PGN은 특성 분석을 실시하였다.

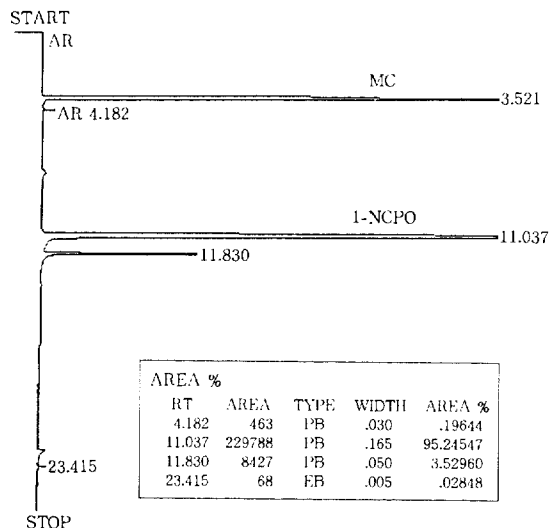


Figure 3. Typical GC chromatograph of 1-NCPO.

20 L 반응기로의 PGN의 scale-up 공정은 Fig. 2의 block diagram에 나타내었다. 예비 중합체인 PGN의 분자량 조절은 2 L 반응기 조건인 Cat/1,4-BD/GN=1/1/44 mol 비를 유지하고, 공정내용은 실험실적 합성 방법과 동일하게 실시하였으며, GN/용매 혼합물의 투입 시간은 투입량이 많아짐에 따라서 길게 소요되었다. 20 L 반응기의 냉각 기능이 2 L 반응열량 계보다 떨어져 발생하는 반응열을 제거시키고 반응 온도를 일정하게 유지하기 위해서는 모노머의 투입 시간을 4시간 이상 연장시켜 조정할 수 밖에 없었다. 반응 완료 후 촉매 quenching을 위해서 NaHCO_3 포화 용액으로 2회 세척하고, NaCl 포화 용액으로 2회 세척하였다. 마지막으로 증류수로 2회 세척하고 증분리를 실시하였다. 최종 PGN은 magnesium sulfate로 수분을 제거한 다음 여과, 포장하였다.

기기분석. GC (Gas chromatography)는 Hewlett Packard 5880A에서 OV-101 칼럼을 사용하였으며, 단량체 GN 합성시 단계별로 1-NCPO와 GN 물질을 NMR로 확인하였다. GN 합성의 1단계 반응에서 1-NCPO의 수율은 90% 이상 Fig. 3과 같이 분리 곡선을 얻었다. 2단계 반응에서 NaOH 용액 투입에 의해서 얻어지는 고리화 반응에 의한 GN의 수율은 80% 이상 Fig. 4와 같이 분리 곡선을 얻었으며, 실험실적인 합성 결과와도 일치하였다. 수소 및 탄소 핵자기 공명은

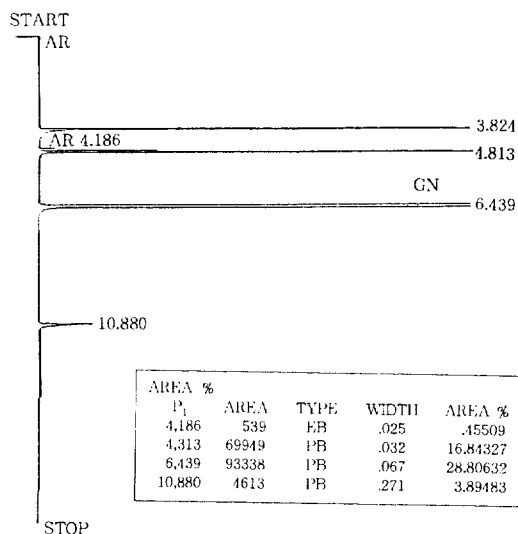


Figure 4. Typical GC chromatograph of GN.

Brucker사의 AC 200(^1H -NMR: 200 MHz, ^{13}C -NMR: 50 MHz)을 이용하여 예비 중합체 PGN 분자 구조 해석에 응용하였다.

예비 중합체 분자량 측정은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하였다. 칼럼은 Waters Styragel HR1, HR3, HR5의 종합 칼럼을 사용하였으며, 표준 시료는 polystyrene 단분산 시료를 사용하여 보정하였고, 검출기는 differential refractometer를 사용하였다.

예비 중합체 PGN 등의 열적 특성 분석은 Mettler사의 TA 4000을 이용하여 DSC 및 TGA 모드로 PGN의 유리전이온도 및 열분해 온도 등을 측정하였다.

결과 및 고찰

GN의 합성. GN의 합성은 ECH로부터 아래와 같이 2단계의 반응으로 구성된다.⁶

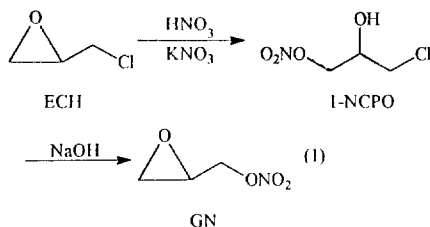
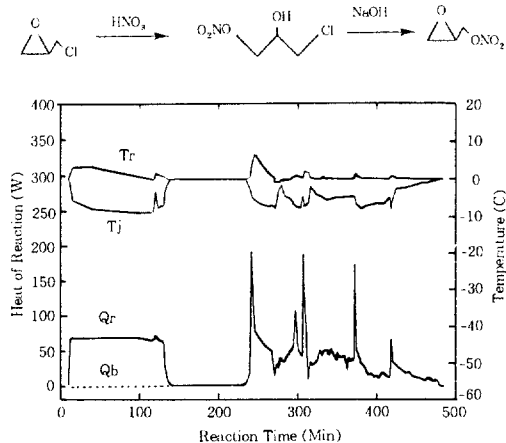


Table 1. Thermodynamic Parameters of 1-NCPO and GN

products	heat of reaction (ΔH_r), kJ/mol	heat capacity (C_p), J/kg·K	adiabatic temperature rise (ΔT_{ad}), °C
1-NCPO	501.0	2.603	118.7
GN	614.7	3.195	81.2

**Figure 5.** Reactor temperature and heat flow vs. reaction time for GN.

GN의 합성은 60% 질산에 ECH를 0 °C에서 정량적으로 투입하였으며, 1단계 반응의 수율을 증대시키기 위하여 실험실적 방법으로 확인된 0.6 당량의 질산칼륨을 60% 질산에 혼합하여 사용하였다. 1-NCPO를 GC로 확인한 후, 50% 가성소다 용액을 투입하여, 2단계 고리화 반응을 시킨 후 GC로 확인하였다. 반응열량계를 이용한 heat flow chart인 Fig. 5로부터 각 단계별 반응계의 반응열 (ΔH_r), 열용량 (C_p), 단열상승온도 (adiabatic temperature rise, ΔT_{ad}) 등을 측정하여 Table 1에 요약하였다. Fig. 5의 heat flow에서 알 수 있듯이 반응물 투입 즉시 반응하고, 투입 완료 후 반응이 종결되는 반응임을 알 수 있다.

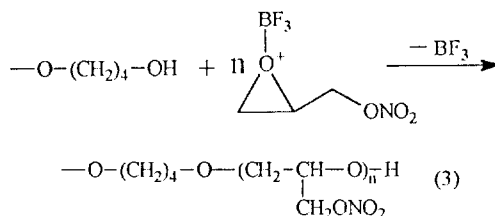
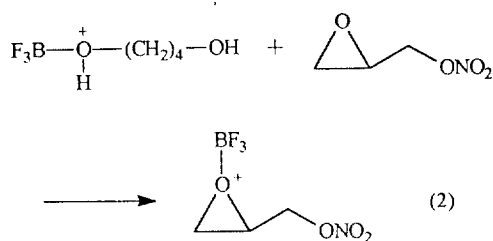
1단계의 1-NCPO 생성 반응은 발열 반응으로 반응 조건이 단열제일 경우 119 °C 까지 상승할 수 있음을 알 수 있다. ECH의 끓는점이 115-117 °C, 1-NCPO의 끓는점이 약 210 °C이므로 반응계의 온도가 상승하더라도 반응물 및 생성물에는 비교적 안정한 공정임을 알 수 있다. 2단계 반응 역시 가성소다

용액을 투입하면, 급격한 온도 상승이 있으며, 이는 단량체 GN의 고리화 반응 생성열과 미반응된 질산의 가성소다와의 중화열이 복합적으로 나타났다. 이것은 50% NaOH 수용액의 점도가 feed 펌프를 사용하기에 너무 높아 dropping funnel을 이용하여 수작업으로 투입했기 때문으로 판단된다. 측정된 반응열은 발열량으로 615 kJ/mol이며, 따라서 온도 상승이 예상된다. 단열계에서의 반응을 가정하면, 0 °C에서 81 °C까지 반응 온도가 상승하므로 GN의 분해 온도인 180 °C에는 미치지 않을 것으로 판단되어 반응 도중 run away 반응은 일어나지 않을 것으로 예측되었다.

20 L 반응기에서는 Fig. 1의 block diagram에 따라 진행하였으며, 1단계 반응의 1-NCPO의 수율은 GC 분석 결과 면적 분율로 95% 이상의 높은 수율을 얻었다. 2단계 반응은 합성된 1-NCPO에 50% NaOH 투입에 의한 고리화 반응으로 평균 수율은 GC 분석 결과 80% 정도로 실험실적 결과와 잘 일치하였다.⁴

GN의 중합반응. GN의 중합 반응은 분자량이 조절된 예비 중합체 (prepolymer) 제조를 위하여 축합된 산촉매 $\text{BF}_3 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 하에서 양이온 중합 반응으로 그 경로는 (2)와 (3)과 같다.

용매인 methylene chloride (MC)에 축합된 촉매를 투입하고, GN과 용매 혼합물을 일정한 속도로 정



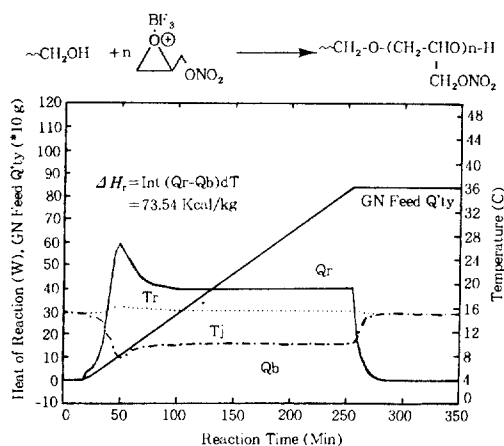


Figure 6. Reactor temperature and heat flow vs. reaction time for PGN.

Table 2. Thermodynamic Parameters of Polymerization for PGN

products	heat of reaction (ΔH_r), kJ/mol	heat capacity (C_p), J/kg·K	adiabatic temperature rise (ΔT_{ad}), °C
PGN	603.7	1,425.6	215.0

량적으로 투입하는 활성화 모노머 중합(activated monomer polymerization)방법을 사용하였다.³ 반응 열량계에 의한 중합 반응의 heat flow인 Fig. 6으로부터 반응열, 열용량 등의 파라미터를 측정하여 Table 2에 요약하였다.

Fig. 6에서 GN의 양이온 개환 중합 반응은 일정한 속도로 4시간 동안에 GN이 투입되면, 곧바로 반응이 일어나지 않고, 총 GN 투입량의 약 5% 정도 투입되었을 때 반응이 촉진됨을 발열량 발생으로 알 수 있다. 초기에 약간의 유발 기간(induction period)이 필요하였으며, GN 주입이 끝나면서 반응이 종결됨을 알 수 있다. GN의 개환 중합 반응은 bulk 중합의 경우 매우 빠르게 일어나며, 이때 많은 반응열이 축적되어 폭발적인 반응이 일어남이 알려져 있다.⁷ 이와 같이 용매 내의 반응에서도 초기에 축적된 반응열로 인해서 부반응 등을 초래함을 알 수 있었다.⁴ 이러한 부반응을 억제하기 위하여 GN 주입 속도를 일정하게 조절하므로써 분자량 조절 및 고리형 올리고머(cyclic oligomer) 부반응을 줄일 수 있었다.

Table 2의 측정된 반응열은 발열량으로 604 kJ/mol이다. 반응계를 단열 조건으로 가정한다면 반응 온도인 20 °C에서 235 °C까지 상승할 수 있으며, 만약 중합 반응 도중 예기치 못한 여건으로 인하여 반응 온도를 제어할 수 없는 상황일 경우 Table 2의 단열 상승 온도까지 상승하므로 약 215 °C(ΔT_{ad}) 온도 제어 없이는 PGN의 분해가 일어날 수 있다. 이는 PGN에 함유된 에너지가 순간적으로 방출되어서 매우 위험한 상황을 초래할 수도 있을 것으로 판단된다. 그러나 용매인 MC의 함량이 반응 내용물의 50% 정도이므로 반응계의 온도가 235 °C까지 도달하기 전에 급격한 용매의 증발이 일어나고, 따라서 냉각 콘덴서에서 다량의 reflux가 예상된다. Fig. 6의 반응 온도는 GN 투입 속도를 일정하게 조절하면 반응열 축적을 제어할 수 있을 것으로 판단된다. GN의 중합 반응 scale-up 실험은 20 L 반응기에서 Fig. 2의 block diagram에 따라 실시하였다. 중합 촉매는 사용량이 적어 실험실에서 제조하였으며, 단량체 GN은 Fig. 1과 같이 scale-up 공정에서 제조하여 사용하였다. 예비 중합체 PGN은 용매인 MC를 반응기에 투입하고, 중합 촉매를 투입한 후 교반을 하면서 10 °C를 유지하였다. GN을 일정한 속도로 투입하면서 반응기 내의 온도는 20 °C를 넘지 않도록 유의하였다. GN 투입이 완료되면 30분 동안 충분히 더 반응을 시킨 후 중합 촉매의 quenching을 위하여 sodium bicarbonate 포화 용액과 sodium chloride 포화 용액으로 세척한 후 층분리하였다. 얻어진 PGN은 magnesium sulfate로 수분을 제거하고, 여과하여 포장하였다.

PGN의 특성. GN의 양이온 개환 중합 반응에서 cyclic oligomer의 생성이 문제점으로 나타났다.^{4,5} 본 실험에서도 일반적인 중합 방법으로는 GPC 분석결과 GN이 5-6개 정도 결합된 cyclic oligomer가 불순물로 존재함을 밝혔다.⁴ 본 실험에서는 부생성물을 억제하고 분자량의 분포가 좁은 분산도(polydispersity)의 예비 중합체 PGN 합성을 위한 반응 조건을 연구하였다. 촉매인 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 와 1,4-BD에서 diethyl ether를 제거한 축합 촉매 하에 단량체 GN을 주입하는 활성화 모노머 중합 방법으로 분자량 조절($M_w=5300$)을 시도하였다.

20 L 반응기에서 제조한 예비 중합체 PGN에 대

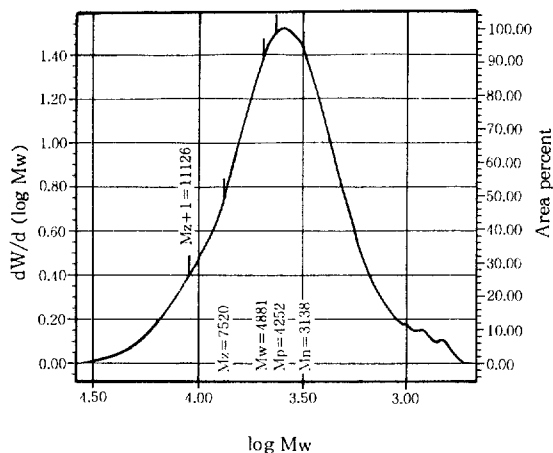


Figure 7. GPC Spectrum of PGN, which was eluted by THF at flow rate of 1 mL/min.

한 GPC 분석 결과는 Fig. 7과 같다. Scale-up 공정 2 batch의 시료 분석 결과, 각각의 분자량(M_w)은 4600, 4900이며, 분산도는 각각 1.46, 1.56으로 재현성이 있는 유사한 결과임을 알 수 있다. Fig. 7의 GPC 결과에서는 부반응물인 cyclic oligomer가 거의 없는 대칭적인 분자량 분포임을 확인하였다. 분석 결과를 Table 3에서 비교하여 보면 scale-up 공정에

Table 3. Properties of PGN Prepolymer

properties of PGN	scale-up	Lab. scale
molecular weight (M_w) by GPC	4600-4900	1800-3000
polydispersity	1.45-1.56	1.3-1.6
density (g/cc)	1.43	1.43
decomposition by DSC, 10 °C/min (°C)	>194	>188
OH index (eq/kg)	0.58-0.63	0.67-0.80
glass transition temperature, T_g (°C)	-34	-32
vacuum thermal stability (cc/g)	0.4	0.4
impact sensitivity (kJ)	25	25

서 제조한 PGN이 실험실적 PGN 보다 우수함을 알 수 있다. PGN에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 Fig. 8과 같다. 주 사슬 내에 있는 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ 는 3.58~3.69 ppm에서 나타나고, nitrate기에 인접한 메틸렌기는 4.5-4.7 ppm에서 나타났다. 개시제 1,4-BD의 산소에 인접한 메틸렌기는 4.5-4.7 ppm에 겹쳐서 나타났다. 단량체 GN이 산 촉매하에서 AM 방법에 의해 개환될 때 두 가지 생성물이 생성된다. 활성화된 GN에 친핵체인 개시제 및 말단 hydroxyl기는 GN의 활성화에 의해 산소쪽으로 전자 전이된 C_2 , C_3 탄소를 공격한다. GN에 대한 분자케도론적 계산에

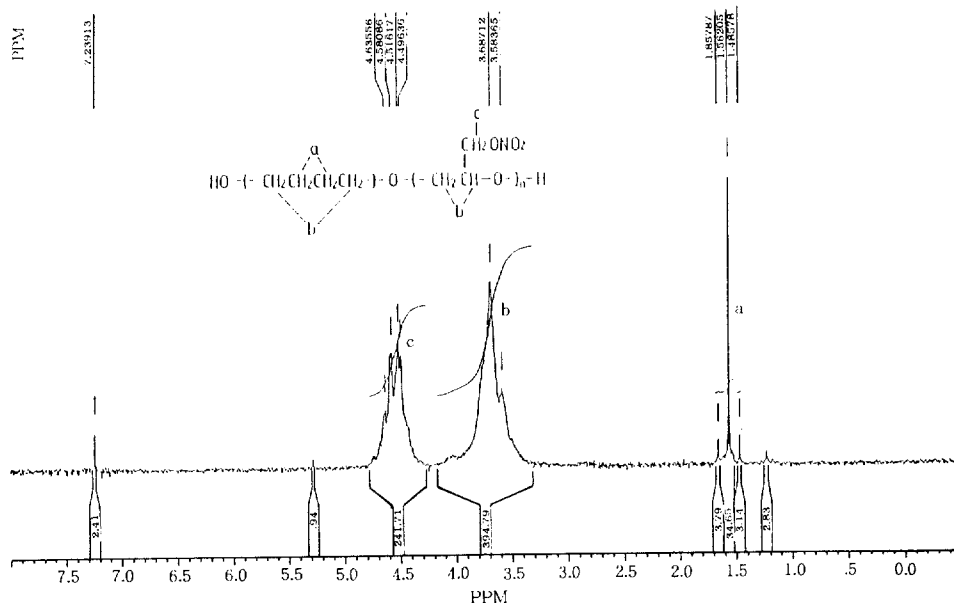


Figure 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PGN prepolymer in CDCl_3 .

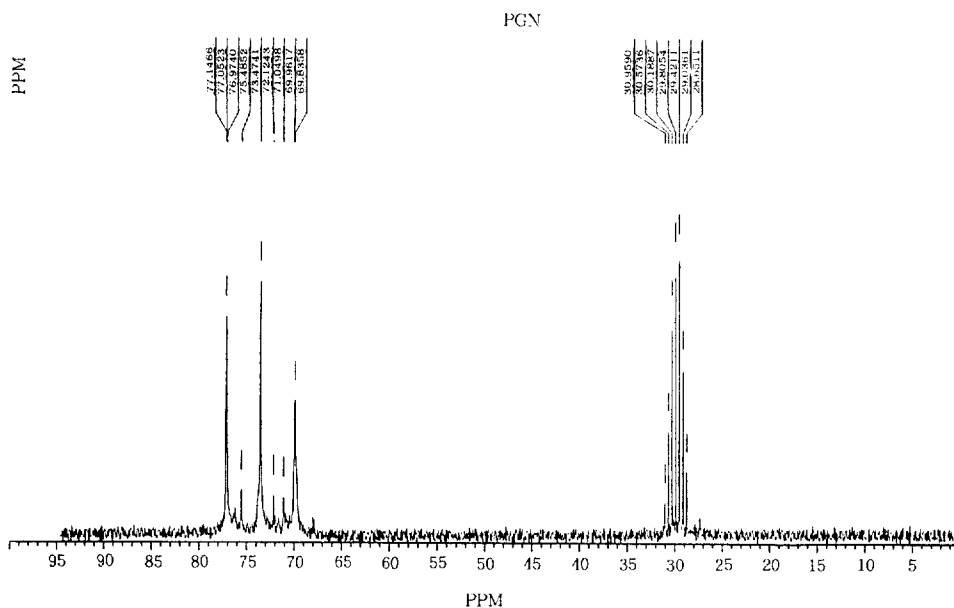
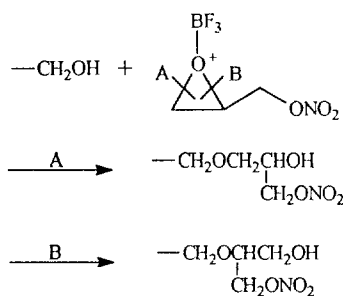


Figure 9. ^{13}C -NMR spectrum of PGN prepolymer in acetone- d_6 .

서 C_2 , C_3 의 전위차가 크지 않으므로 친핵체 공격은 입체적 장애 효과가 작은 C_2 탄소 부위를 공격하여 A와 같은 개환이 용이할 것으로 판단된다.⁸



A와 같이 개환되면 PGN의 말단에 2차 알코올이 생성되며, B와 같이 개환되면 1차 알코올이 생성된다. 1차 알코올의 경우 $\text{—CH}_2\text{OH}$ 의 탄소는 63 ppm 근처에서 스펙트럼이 예상되나, Fig. 9의 ^{13}C -NMR 분석 결과에서 피크가 없음을 확인하였으며, 따라서 A와 같이 대부분 개환됨을 알 수 있다. 또한 생성된 예비 중합체 PGN을 우레탄 탄성체 제조시 사용되는 isocyanate기 (—NCO)를 지닌 MDI 등과의 반응 효과

에서도 2차 알코올과 유사한 반응 속도 (k)임을 간접적으로 알 수 있었으며, 정확한 반응 속도에 대한 연구는 차후에 실시할 것이다. 20 L 반응기의 scale-up 공정에서 제조한 예비 중합체 PGN의 특성 분석을 Table 3과 같이 요약하였다.

Scale-up 공정에서의 PGN의 유리 전이 온도는 DSC에서 -34°C 이고, 고온에서 분해 온도는 190°C 이상으로 예비 중합체로 우레탄 탄성체 내에서 가소제 선택에 따라서 복합 화약, 로켓 추진제 등 에너지가 증대된 조성 개발에 응용할 수 있다.

결 론

Epichlorohydrin (ECH)을 출발 물질로 glycidyl nitrate (GN)를 합성하고, 이 단량체를 양이온 개환 중합 반응하여 분자량이 조절된 예비 중합체 poly(glycidyl nitrate) (PGN)를 제조함에 있어서 공정 과정에서의 반응 파라미터를 2 L 반응열측정기 (reaction calorimeter, RC-1)에서 구하고 이 결과를 이용하여 20 L 반응기의 scale-up 공정으로 PGN을 제조하였다.

1. 단량체 GN 합성은 반응물 ECH에서 nitration

반응시 개환된 1-nitrato-3-chloropropan-2-ol (1-NCPO)이 90% 생성되며, 고리화 반응 과정에서 고리화 화합물인 GN이 70% 생성됨을 확인하였다.

2. GN 합성의 2단계 과정 및 PGN 중합에 대한 heat flow chart로부터 반응열 (ΔH_r), 열용량 (C_p), 단열 상승 온도 (ΔT_{ad}) 등을 산출하였으며, 특히 PGN 중합시의 ΔH_r 는 604 kJ/mol, C_p 는 1426 J/kg·K, 단열 상승 온도 (ΔT_{ad})는 215 °C로 공정중 안전상 주의할 점이 있음을 확인하였다.

3. 예비 중합체 PGN 제조시 양이온하의 개환 반응 조건으로 촉합 촉매와 GN의 비율은 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / 1,4\text{-butanediol}/\text{GN} = 1/1/44$ mol로 분자량 (M_w) = 5400으로 설계하였으며, GPC 분석 결과는 4600-4900이며, 분산도는 1.46-1.56으로 scale-up 공정상의 PGN이 실험실적 결과보다 우수함을 나타냈다.

4. PGN의 제조 공정에서는 분자량 조절 및 cyclic oligomer 축소 등을 위하여 activated monomer (AM) 방법으로 산 촉매하에 모노머 첨가 속도를 일정하게 유지하였고, 초기에 약간의 induction period 현상이 있었으며, 모노머 첨가 속도에 비례한 중합 반응임을 확인하였다.

5. 20 L 반응 용기에서 제조한 PGN의 구조적인 해석은 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 등 분석 결과로부터 단량체 GN은 대부분 2차 알코올 형태의 개환 화합물로 중합됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. E. Manser, U. S. Patent 4,483,978 (1984).
2. G. E. Manser, U. S. Patent 4,393,199 (1983).
3. R. L. Willer and R. S. Day, "American Defense Preparedness Association", International Symposium, Session 3B, 275 (1989).
4. Y. G. Cheun, J. K. Kim, D. S. Ham, Y. H. Kwon, and J. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **17**, 233 (1993).
5. Y. Okamoto, *ACS Symposium*, Series 286, 361 (1985).
6. Y. G. Cheun, J. R. Cho, and J. S. Kim, "An Improved Synthetic Method of Poly(NMMO) and PGN Prepolymers", International Symposium on Energetic Materials Technology, ADPA, 61 (1995).
7. S. Abe, M. Ito, and K. Namba, *Die Makromolekulare Chemie*, **134**, 121 (1970).
8. Y. G. Cheun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 461 (1991).