Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 24, No. 11 pp. 269-278, 2023

https://doi.org/10.5762/KAIS.2023.24.11.269
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

# 고성능 액체 크로마토그래피/질량분석기를 이용한 추진장약 안정제 분해 생성물 분석

**서지영, 천보하, 김도현, 배만재***
**국방기술품질원**

# Analysis of Propellant Stabilizer Degradation Products using High Performance Liquid Chromatography and Mass Spectrometer

Jiyoung Seo, Boha Cheon, Do Hyun Kim, Man Jae Bae*
Defense Agency for Technology and Quality

**요 약** 탄약의 추진장약은 탄체가 목표지점까지 비행할 수 있도록 추진력을 부가하는 역할을 하는데 니트로셀룰로오스(Nitrocellulose)와 같은 질산에스테르 화합물을 기반으로 제조된다. 탄약은 장기간 저장이 불가피하며 질산에스테르 화합물은 시간 경과에 따라 여러 가지 환경요인에 의해서 자연 분해되어 스스로 발화하는 경향이 있다. 이러한 추진장약의 자연분해 및 자동촉매반응을 억제하고 지연시키기 위해서 안정제(Stabilizer)를 첨가하며 추진장약의 안전수명(Safe Life)은 질소 산화물과 반응하여 소모되는 안정제 함량과 밀접한 관계가 있다. 단기추진제 안정제로 주로 사용되는 DPA(Diphenylamine)는 질소 산화물과의 강력한 친화력으로 효과적으로 추진장약의 자연분해 반응을 억제할 수 있다. 이러한 과정에서 유효 안정제 성분으로 DPA는 7개의 유도체(Derivatives)로 분해된다. 본 연구에서는 추진장약에서 각 유효 안정제별 함량을 분석하기 위해서 혼합 표준물질인 EXP-GSS를 액체 크로마토그래피를 이용하여 DPA 및 분해 생성물의 분리 조건을 최적화하였고, 질량분석기를 통해서 추진제 유효 안정제들의 분자량을 분석하였으며 UV-Vis 스펙트럼 결과까지 포함한 종합적인 분석을 통해서 DPA의 분해 경로에 대한 기초 분석자료를 제시하고자 한다.

**Abstract** Ammunition is a one-shot system, and propellants add momentum to fly the ammunition to the target point, which is manufactured based on nitric acid ester compounds. Ammunition is inevitable for long-term storage. Nitric acid ester compounds decompose spontaneously, and self-ignitions can occur over time due to various environmental factors. A stabilizer is added to suppress and delay natural decomposition and the autocatalytic reaction of the propellant. Hence, the safety life of the propellant is closely related to the content of the stabilizer consumed by reacting with nitrogen oxide. DPA(Diphenylamine), which is used mainly as a single base propellant stabilizer, can effectively inhibit the natural decomposition reaction of the propellant because of its strong affinity with nitrogen oxides. In this study, EXP-GSS, a mixed standard substance, was optimized using liquid chromatography to analyze the content of each effective stabilizer in the propellant. The molecular weight of the propellant effective stabilizers was analyzed using a mass spectrometer. In addition to the results of the UV-Vis spectrum, this paper presents basic analysis data on the decomposition path of DPA.

**Keywords :** ASRP, Diphenylamine, Stabilizer, Derivatives, Liquid Chromatography-Mass Spectrometer

*Corresponding Author : Man Jae Bae(Defense Agency for Technology and Quality)
email: mjbae@dtaq.re.kr
Received August 23, 2023 Revised September 12, 2023
Accepted November 3, 2023 Published November 30, 2023

## 1. 서론

추진장약은 포탄이 목적지점까지 날아갈 수 있도록 추진력을 제공하는 역할을 하는 것으로 유사시를 대비해 장기간 저장하는 것이 불가피하기 때문에 저장탄약의 경우 주기적으로 성능과 안전성을 확인하는 저장탄약 신뢰성평가(ASRP, Ammunition Stockpile Reliability Program)가 필요하다. 국방기술품질원에서는 제조 후 일정 기간이 지난 추진장약에 대하여 ASRP를 25년 넘게 수행한 결과, 저장기간에 따라 추진장약 유효 안정제 함량이 상당히 저하되었음을 확인할 수 있었다. 유효 안정제 함량이 저하되면 수명연한이 조기에 도래하여 순기비용(Life Cycle Cost)이 증가할 뿐 아니라, 추진장약의 급속한 분해 반응으로 자연발화의 위험성이 높아진다[1]. 일반적인 추진장약의 주요 성분은 Fig. 1과 같이 Nitrocellulose(NC)이며 NC는 -R-$ONO_2$기를 가진 질산에스테르 화합물로서 오랫동안 저장하면 수분, 직사광선, 열, 산성 물질에 의해 분해되어 질소 산화물($NO_x$)과 질산($HNO_3$)을 생성한다[2-4]. 이러한 NC의 자연분해 생성물들이 질산에스테르 분해를 촉진하는 열분해(Thermolysis) 및 가수분해(Hydrolysis)로 자동촉매반응(Auto Catalysis Reaction)을 유도하고 이것이 다시 추진장약의 온도를 상승시키면서 연소온도 이상에 도달하게 되면 자연발화가 일어나게 된다[5,6].

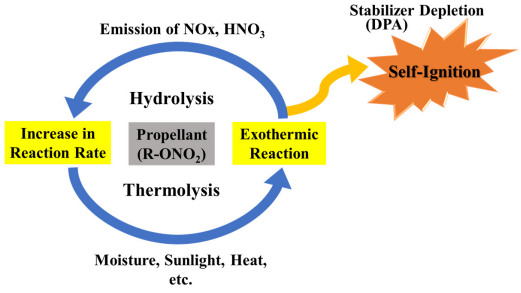


Fig. 1. Decomposition reaction of NC propellants

NC의 분해로 야기되는 추진장약의 자연분해를 근본적으로 방지할 수는 없으나 분해 생성물에 의한 자동촉매반응의 유도를 억제하면 분해반응의 가속을 지연시킬 수 있으므로 NC의 분해반응 생성물인 질소 산화물과 먼저 반응하여 제거하기 위하여 추진장약 제조 시 약염기성의 안정제(DPA, Diphenylamine)를 첨가(대략 1.0% 미만)하여 제조하고 있다[7-9]. 안정제는 NC보다 질소 산화물과 훨씬 친화력 있어 질소 산화물이 NC와 반응하기 전에 안정제와 반응하게 된다. DPA 한 분자는 NC에서 분해되는 질소 산화물과 최대 6개의 $NO_2$ 분자와 반응할 수 있어 효과적으로 추진장약의 자연분해 반응을 억제할 수 있는데 이러한 반응이 질소 산화물의 결합 위치와 결합 개수에 따라 다양한 유도체를 생성할 수 있다[10-12]. Lindner, V.의 연구에 의하면 유도체 중 2개 이하의 질소 산화물과 결합한 중간유도체는 추진장약의 분해반응을 억제하는 유효한 안정제로 역할을 하며, 이보다 많은 질소 산화물과 결합된 유도체는 안정제의 역할은 하지만 그 효과는 미미한 것으로 보고하고 있다[13,14].

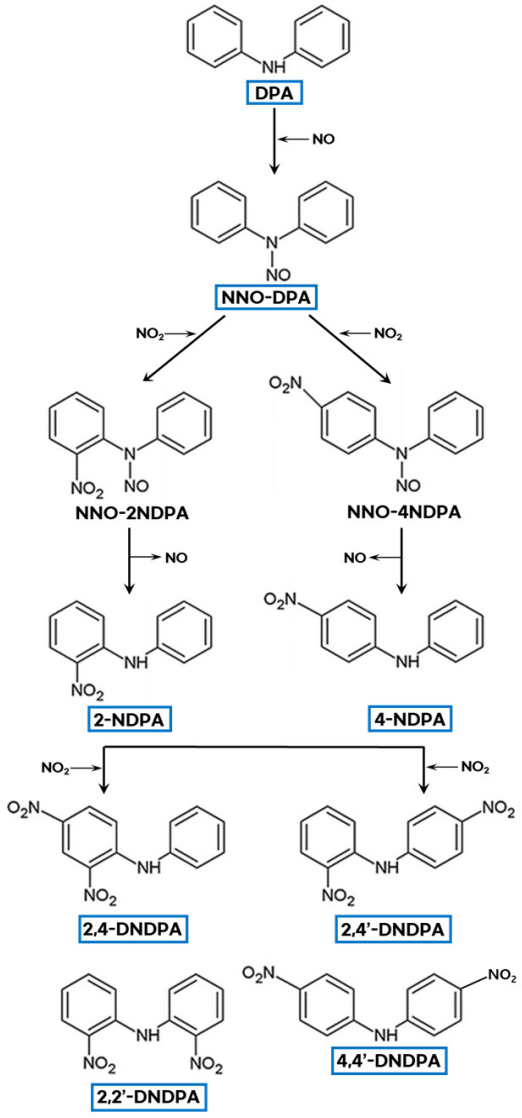


Fig. 2. Structure and names of stabilizer(DPA) and its derivatives(boxed compounds) proposed.

추진장약 노화에 따른 DPA 질화 공정(nitration process)은 이미 문헌에 보고가 되어있는데 니트로화 DPA 유도체는 주로 NNO-DPA, 소량의 mononitro-DPA 및 dinitro-DPA를 형성하는 분해반응을 통해 생성된다. 이론적으로 tri-, tetra- 및 hexanitro- 유도체를 얻을 수 있지만, 실질적으로는 강제 분해 공정에서만 관찰될 뿐이다[12]. 따라서 본 연구에서 DPA와 함께 유효 안정제 역할을 할 수 있는 2개 이하의 질소 산화물과 결합한 유도체만을 분석 대상으로 하였다. 안정제 DPA의 예측되는 분해 경로는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 저장 중인 추진장약(NC)에서 발생하는 NO와 결합한 DPA는 N-nitrosation 반응으로 NNO-DPA(N-nitrosodiphenylamine)로 가장 먼저 분해되고, 더 나아가 $NO_2$ 기체에 의한 C-nitration 반응을 통해 생성되는 mono-nitro-DPA 유도체 그룹인 2-NDPA(2-nitrodiphenylamine), 4-NDPA (4-nitrodiphenylamine), 그리고 마지막 유효 안정제 그룹은 mono-nitro-DPA 유도체가 $NO_2$ 기체에 의한 nitration 반응을 통해서 형성된 4개 dinitro-유도체인 2,4-DNDPA(2,4-dinitrodiphenylamine), 2,4'- DNDPA (2,4'-dinitrodiphenylamine), 2,2‘-DNDPA(2,2'-dinitrodiphenylamine), 4,4’-DNDPA (4,4'-dinitrodiphenylamine)으로 분해되는 것으로 예상할 수 있다. 이에 본 연구에서는 DPA와 유도체 총 8종에 대한 유효 안정제로서의 분석법 정립을 위해서 혼합된 표준물질을 구매하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 분석 조건을 최적화하였고, 각 물질에 대한 질량 분석 자료 및 UV-Vis 스펙트럼을 통해서 안정제(DPA)의 분해 경로에 대한 기초 분석자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 연구방법

### 2.1 DPA 및 유도체 혼합 표준물질

미국 AccuStandard(New Haven, USA)에서 만든 EXP-GSS(Gun Surveillance Standard) 시약은 DPA와 유도체 7종(NNO-DPA, 2-NDPA, 4-NDPA, 2,4'-DNDPA, 2,4- DNDPA, 2,2'-DNDPA, 4,4'-DNDPA)을 가지고 있는 혼합 표준물질이다. DPA와 NNO-DPA는 단일 물질로 구매할 수 있지만, 그 외 유도체의 경우에는 단일 물질로는 단종되었거나 구매 자체가 불가하다. 그러므로 EXP-GSS는 추진장약이 저장 기간에 따라 어떠한 안정제(DPA) 변화 추이를 보이는지 비교 분석할 수 있는 유일한 혼합 표준물질이며, 안정제 및 유도체 이름과 농도는 아래 Table 1에 정리하였다. 본 연구에서는 EXP-GSS 혼합 표준물질에 대한 HPLC 분석 조건과 각 물질에 대한 분리 결과를 제시하고자 하였다.

Table 1. Components list of EXP-GSS

| Component | Concentration (μg/mL) |
|---|---|
| Dimethyl phthalate(IS, Internal Standard) | 200.3 |
| 2,4'-Dinitrodiphenylamine(2,4'-DNDPA) | 50.60 |
| 2,4-Dinitrodiphenylamine(2,4-DNDPA) | 52.70 |
| 2-Nitrodiphenylamine(2-NDPA) | 50.80 |
| 4-Nitrodiphenylamine(4-NDPA) | 50.00 |
| 2,2'-Dinitrodiphenylamine(2,2'-DNDPA) | 50.90 |
| 4,4'-Dinitrodiphenylamine(4,4'-DNDPA) | 50.80 |
| Diphenylamine(DPA) | 200.3 |
| N-Nitrosodiphenylamine(NNO-DPA) | 75.00 |

### 2.2 분석 시료 준비

추진장약 안정제 함량 측정을 위한 추출 방법은 미군이 사용하는 기준 MIL-STD-286C(METHOD 217.5)에 따라 시료 0.5g 칭량하여 MeOH 30~40mL까지 첨가하여 뚜껑을 닫고 잘 흔든 후에 실온에 4시간 불리거나, 1시간 동안 초음파를 가해 추출 속도를 높일 수도 있다. 부피 플라스크 표선까지 용매를 채우고 잘 흔들어 매트릭스 고형물을 침전시키고 10~12mL 상층을 전용 튜브에 넣고 15분간 원심분리하였다. 원심분리 후에 시료는 필터링하여 HPLC 자동 샘플러 바이알(vial)에 2~3mL 넣고 분석한다. 본 연구의 추진장약 분석 시료는 같은 품목이지만 다른 생산연도로 준비하였다.

### 2.3 HPLC 및 LC-MS 분석 조건

혼합물을 분리할 때 가장 많이 사용하는 시험장비는 크로마토그래피이다. 이러한 크로마토그래피는 주어진 시료 중 정량하고자 하는 성분을 분리하고 확인하는 수단으로 시료 중의 여러 성분이 이동상과 고정상을 흐르면서 흡착, 분배, 이온 교환 또는 분자 크기 등의 차이로 분리되는 것을 말한다. 이 분석방법으로 혼합된 표준물질들을 분리하여 독립적으로 정량 분석하고자 한다. EXP-GSS 혼합 표준물질에 대한 고성능 액체크로마토그래피(UHPLC, UltiMate 3000, Thermo Scientific, USA) 분석 조건은 Table 2에 정리하였다. 분석에 사용된 water와 acetonitrile 용매는 Merck(Darmstadt, Germany) HPLC grade를 사용하였다.

Table 2. HPLC analysis conditions

| Column | AcclaimTM RSLC 120 C18 2.2μm Analytical 2.1×150mm (Thermo Scientific, USA) | |
|---|---|---|
| Flow rate | 0.2mL/min | |
| Injection Vol. | 1.0μL | |
| Wavelength | 254nm(Bandwidth 4nm) | |
| Colum Temp. | 30℃ | |
| Detector | Photodiode Array(PDA) | |
| Flow Gradient | | |
| Time(min) | % A(Water) | % B(Acetonitrile) |
| 0 | 80 | 20 |
| 5 | 60 | 40 |
| 45 | 60 | 40 |
| 50 | 50 | 50 |
| 60 | 50 | 50 |
| 70 | 0 | 100 |
| 80 | 0 | 100 |
| 90 | 80 | 20 |

질량분석기기(Mass spectrometer)는 형성된 이온을 각각의 질량에 따라 분리할 수 있는 장비이다. 질량 대 전하비(m/z) 및 기체상 이온의 존재비를 측정하여 시료에 존재하는 화학물질의 양과 유형을 확인하는 데 도움을 준다. 질량 스펙트럼은 이온의 질량 대 전하비와 세기로 표시된다. 스펙트럼에 표시된 분자 이온과 조각 이온(fragment ion)의 질량과 화합물의 원소 조성이나 동위원소 비율을 확인하고 이를 이용하여 농약이나 펩타이드와 같은 분자의 화학적인 구조를 밝히기 위해 많이 사용되었다. 본 연구에서 질량분석법은 머무름 시간대를 알 수 없는 비슷한 화학 구조를 가진 유도체 물질의 이온화를 통해 하전 분자나 분자 조각을 생성하고 해당 질량 대 전하 비율을 측정하여 동정하고자 했으며 사용된 질량분석(MS)는 Xevo G2-XS QToF(Waters, USA)를 이용하였고, EXP-GSS 혼합 표준물질 분석을 위한 이동상 조건은 HPLC와 같은 용액(A: Water, B: ACN)를 사용하였다. 이동상 조건시험은 A 용액과 B 용액의 비율을 80:20으로 시작하여 20분간에 걸쳐 B 용액을 40%까지 올린 후 20분 동안 유지하여 표준물질 분리한 후에 다시 20분 동안에 80%까지 높이고 10분 동안 초기 비율로 돌아가기 위한 칼럼의 평형화 시간을 갖도록 설정하였다. 질량분석을 위한 자세한 조건은 Table 3과 같다.

DPA와 7개 유도체에 대한 HPLC 스펙트럼 및 mass spectrometer 결과는 카이스트 중앙분석센터(KARA, KAIST Analysis center for Research Advancement) 장비를 이용하여 분석하였다.

Table 3. Mass spectrometer analysis conditions

| Polarity | Positive mode |
|---|---|
| Mass range | m/z 50~1200 |
| Flow rate | 0.4mL/min |
| Capillary voltage | 3kV |
| Injection Vol. | 5.0μL |
| Source Temp. | 120℃ |
| Desolvation Temp. | 250℃ |
| Gas Flow | Cone gas flow: 50L/h<br>Desolvation gas flow: 700L/h |

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 HPLC 분석 결과

내부표준물질(IS)를 제외한 본 연구에서 관심 있는 혼합 표준물질 8종에 대한 크로마토그램은 Fig. 3에 나타내었다.

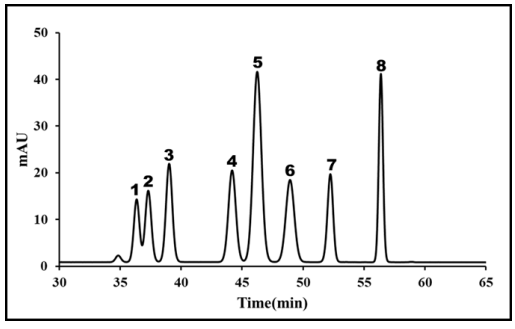


Fig. 3. Chromatogram of stabilizer(DPA) and its derivatives in EXP-GSS and chromatogram extracted at 254nm. Peaks: 1: 4,4'-DNDPA, 2: NNO-DPA, 3: 4-NDPA, 4: 2,4'-DNDPA, 5: DPA, 6: 2,2'-DNDPA, 7: 2,4-DNDPA, 8: 2-NDPA (mAU = milli Arbitrary Units).

2.3절에서 기술된 시험방법은 HPLC 분석 파장대 254nm에서 시간이 90분(칼럼 평형화 시간 포함)으로 상당히 길다는 것을 알 수 있다. 이것은 DPA를 포함한 관련 유도체 물질 총 8종류를 최대한 피크 겹침 없이 분리하기 위해서는 오랜 분석 시간이 필요하다는 것이다. Fig. 3에서는 보이는 peak 1(4,4'-DNDPA)과 peak 2(NNO-DPA)의 경우에는 이동상의 기울기 조건이 조금만 달라져도 순서가 바뀌어서 용출되었고, 이것은 두 물

질의 극성의 경향이 매우 유사하기 때문이라고 생각된다. DPA를 포함한 관련 유도체 물질 총 8종류는 서로 유사한 화학 구조로 되어있으므로 HPLC 분석 조건에서 피크의 순서가 바뀌기 용이하다. 그래서 이러한 EXP-GSS에 대한 HPLC 크로마토그램에서 각 피크에 대한 정확하고 세부적인 정보가 필요하고 이를 Table 4에 정리하였다.

Table 4. Chromatogram integration results

| No. | Retention Time (min) | Area (mAU×min) | Height (mAU) | Relative Area (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 36.34 | 7.547 | 13.448 | 5.85 |
| 2 | 37.29 | 9.335 | 15.293 | 7.23 |
| 3 | 39.00 | 13.307 | 21.064 | 10.31 |
| 4 | 44.18 | 14.561 | 19.631 | 11.28 |
| 5 | 46.24 | 33.804 | 40.733 | 26.19 |
| 6 | 48.93 | 14.845 | 17.574 | 11.50 |
| 7 | 52.25 | 10.648 | 18.842 | 8.25 |
| 8 | 56.39 | 17.006 | 40.346 | 13.18 |

크로마토그램에서 peak 5가 추진장약 안정제 DPA를 나타내고 표준물질 원액의 농도는 200.0 $\mu$g/mL으로 유도체 중에서 가장 높은 농도이고 상대 피크 면적도 23.8%였다. 또한, peak 2(NNO-DPA)는 대체로 DPA 유도체 중에 가장 먼저 검출되는 분해 물질이며, 추진장약 초기 저장 상태에서 다량으로 빠르게 배출되기 때문에 NATO의 시험규격 AOP-48에서는 DPA와 NNO-DPA의 총량으로 유효 안정제 함량을 정의하기도 한다[15].

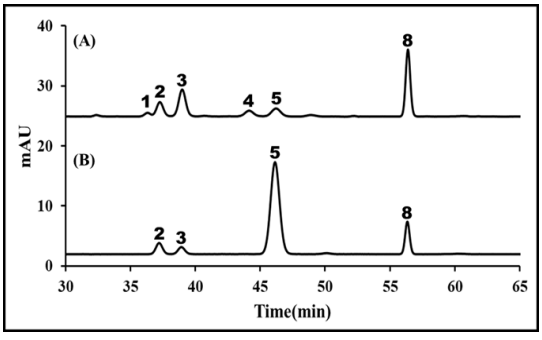


Fig. 4. Chromatograms of ASRP propellant samples with different production years and chromatogram extracted at 254nm. The number for each peak of the chromatogram is the same as that described in Fig. 3.

Fig. 4에서는 ASRP 대상 시료 중에서 탄약 생산연도가 각기 다른 두 개의 추진장약을 선별하여 2.2절에 기술된 추출 방법에 따라 시료를 만들었고 이를 HPLC 분석한 결과를 보여주고 있다. 안정제 함량이 Fig. 4(A)인 시료에서는 peak 1(4,4'-DNDPA), peak 2(NNO-DPA), peak 3(4-NDPA), peak 4(2,4'-DNDPA), peak 5(DPA) 그리고 peak 8(2-NDPA)이 검출되었고 Fig. 4(B)인 시료에서는 peak 2(NNO-DPA), peak 3(4-NDPA), peak 5(DPA) 그리고 peak 8(2-NDPA)이 검출되었다. Fig. 4(B) 시료의 경우에는 더 높은 peak 5(DPA)를 나타내므로 Fig. 4(A)보다는 비교적 저장 기간이 더 짧고, 안정제 함량값은 높을 것으로 예상한다. 앞서 기술한 바와 같이, peak 2(NNO-DPA)는 DPA에서 가장 먼저 자연분해되어 검출되는 화합물이고 1928년 Marqueyrol[16] 연구에서는 DPA의 유도체인 NNO-DPA가 추진장약 안정제로 더 적합하다는 것을 발견하였다. Fig. 4, peak 8(2-NDPA) 경우는 두 개의 시료에서 모두 검출되지만, 그 높이가 저장 기간에 따라 달라지는데 2-NDPA 역시 DPA의 분해 생성물을 합성하고 비교하는 연구에서 추진장약 노화를 효과적으로 지연시키는 안정제로 제시되었고 현재는 복기추진장약에 들어가는 안정제로서 유용하게 사용되고 있다[17].

추진장약 안정제 함량을 감시하는 가장 중요한 이유는 탄약의 저장 기간(shelf-life)과 안정성(stability)을 결정하기 위해서이다. 추진장약 노화에 따른 안정제 및 유도체의 조성비 변화 과정도 이러한 기초 분석자료를 토대로 연구될 수 있을 것이다. 앞으로는 본 연구를 통해서 최적화된 분석조건을 적용한 유도체 생성반응(니트로화 반응)의 자리 선택성과 반응경로에 관한 연구가 필요하리라 생각된다.

## 3.2 UV-Vis Spectrum 분석 결과

HPLC에 장착된 PDA(PhotoDiode Array) 검출기는 혼합 표준물질을 연속 파장대에서 분석할 수 있으며 각 화합물에 대한 스펙트럼 정보를 제공한다. 이러한 스펙트럼은 물질 고유의 성질을 결정하므로 물질분석에 아주 유용한 정보를 제공할 수 있고, 장기 저장된 추진장약 안정제와 유도체 함량을 추적하는데 기초 자료로 활용될 수 있다. 분리된 혼합 표준물질 각 피크에 대한 스펙트럼을 분석하고 그 결과를 Fig. 5에 정리하였다.

Fig. 5에서는 PDA 검출기를 통해서 190~500nm 연속 파장대에서 UV 스펙트럼에 대한 정보를 얻을 수 있었고 각 표준물질에 따라 고유한 스펙트럼 패턴을 나타내었다. Fig. 5(1)(4,4'-DNDPA)과 (3)(4-NDPA)의 스펙트럼은 최대 파장대가 각각 413과 400nm이고,

(6)(2,2'-DNDPA)과 (8)(2-NDPA)의 경우에는 흡수 파장대가 각각 267/434과 260/434nm로 서로 매우 유사한 패턴을 보였다. 대부분의 방향족 유기화합물이 측정 파장 250~280nm 영역에서 흡광되는데 DPA와 유도체 모두 그 파장대에서 흡광도가 측정되었다. Fig. 5(2)(NNO-DPA)와 (5)(DPA)의 UV 스펙트럼에서는 공통으로 350nm 이상에서는 흡광을 나타내지 않았다. 두 화합물은 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon, 벤젠고리)에 -$NO_2$- 곁가지(side chain) 화합물이 존재하지 않으므로 이러한 흡광도의 차이를 갖게 되었을 것이라고 예상한다.

Table 5. HPLC PDA detector wavelengths

| No. | Compound | Wavelength(nm) |
|---|---|---|
| 1 | 4,4'-DNDPA | 413 |
| 2 | NNO-DPA | 293 |
| 3 | 4-NDPA | 400 |
| 4 | 2,4'-DNDPA | 247/417 |
| 5 | DPA | 283 |
| 6 | 2,2'-DNDPA | 267 |
| 7 | 2,4-DNDPA | 361 |
| 8 | 2-NDPA | 260 |

혼합 표준물질의 UV-Vis 최대 흡광 파장대는 Table 5에 정리하였다. 추진장약 안정제 함량을 측정할 수 있는 미 육군 시험법은 HPLC법 이외에도 스팀 증류법(MIL-STD-286C 201.4.2.)도 있는데 이 시험법에서는 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 분석 파장대 285nm에서 흡광도를 측정하여 DPA 함량값을 산출한다. 그러나 이러한 분광광도계를 이용한 분석법의 한계는 Fig. 5에서도 알 수 있듯이 283nm 파장대에 다른 유도체도 흡광될 수 있다는 것이다. 안정제가 분해되는지 아직 유효 안정제로서 기여도가 정확하게 정의되지 않은 DPA 분해 생성물까지 추진장약 안정제 함량값에 포함될 수 있다. DPA가 안정제 역할을 하면서 질소 산화물과 선제 반응을 함으로써 7종에 이르는 유도체 분해 화합물이 생성될 수 있다는 것을 앞선 연구들을 통해서 알 수 있었다. 지금까지는 DPA에 2개 이하의 질소 산화물과 결합한 유도체만을 유효 안정제로서 역할이 가능하다고 생각하고 있지만, 추진장약의 장기 저장에 따른 정확한 분해 경로는 앞으로 연구가 더 되어야 한다. 이러한 정확한 분리 조건 최적화를 통해서 DPA 유도체에 대한 안정제로서의 기여도는 앞으로도 계속 연구되어야 할 부분이다.

### 3.3 LC-MS 분석 결과

Fig. 6에서는 LC-MS(ESI 양이온 모드) 분석법을 통해서 각 표준물질을 이온화시켜 질량 대 전하 비율(m/z)을 측정하여 이온 분자의 구조를 알아내고자 했다. Fig. 6(5)(DPA)는 $[M+H]^+$ 형태로 170m/z 피크가 검출되었고, (2)(NNO-DPA)는 $[M+H]^+$ 형태로 199와 169m/z 피크로 이온의 쪼개짐 형태(fragmentation pattern)가 나타났다. NNO-DPA의 경우에는 질량 스펙트럼 피크 간의 분자량 차이는 -NO- 단위체 이온이 쪼개져 나온 것으로 분석된다.

Fig. 6(3)(4-NDPA)와 (8)(2-NDPA)는 주요 쪼개짐 이온 215m/z 피크가 나왔고 (1)(4,4'-DNDPA), (4)(2,4'-DNDPA), (6)(2,2'-DNDPA) 그리고 (7)(2,4-DNDPA)에서는 260, 236, 158, 111m/z 이온들이 딸 이온(어미 이온이 쪼개져 생성된 이온)으로 생성된 것을 알 수 있었다.

크로마토그래피법-질량분석법의 크로마토그램을 총 이온 크로마토그램(TIC, total ion chromatogram)이라고 하는데, TIC에 나타난 각 피크에는 해당 물질의 질량 스펙트럼이 담겨있다. 특정한 전하 비율(m/z)값을 갖는 피크를 TIC에서 추출할 수 있는데, 이렇게 해서 얻은 크로마토그램을 추출 이온 크로마토그램(EIC, extracted ion chromatogram)이라고 한다. EIC은 크로마토그래피법-질량분석법만이 갖는 유용한 장점으로 이를 이용하면 미지 혼합물의 분석에서 관심 대상 물질이 크로마토그램의 피크 중 어디에서 나오는지 머무름 시간(RT, retention time) 값을 알 수 있다.

Fig. 6의 결과들도 이러한 과정으로 EXP-GSS 혼합 표준물질 8종에 대해서 분석 농도만 제공되어 있을 뿐 HPLC 분석 결과에서 각 피크에 대한 머무름 시간을 구분할 수가 없기에 각 분자량을 양이온 방식으로 EIC을 구성하여 피크별 표준물질을 동정하였다. 본 연구의 결과들은 향후 추진장약 안정제 함량을 HPLC 방법으로 적용할 때 각 피크에 대한 기초 자료를 제공하는 데 목적을 두었다. 앞으로는 연구는 이러한 DPA와 유도체들의 최적화된 분리 조건을 토대로 추진제 노화에 따른 안정제 및 유도체 조성비의 변화 경향성을 추적할 수 있을 것이다. 유도체 생성과정에서 어떤 유도체가 우선적으로 생성되는지를 초기·중기·최종 생성물로 나누어서 구분 지을 수도 있을 것이다. 이러한 결과들은 가속노화 연구 데이터와 비교할 수도 있을 것이고 유도체 생성반응의 반응속도론적 가설 수립과 추진제 수명예측 이론 발전에도 그 역할을 할 수 있을 것으로 예상한다.

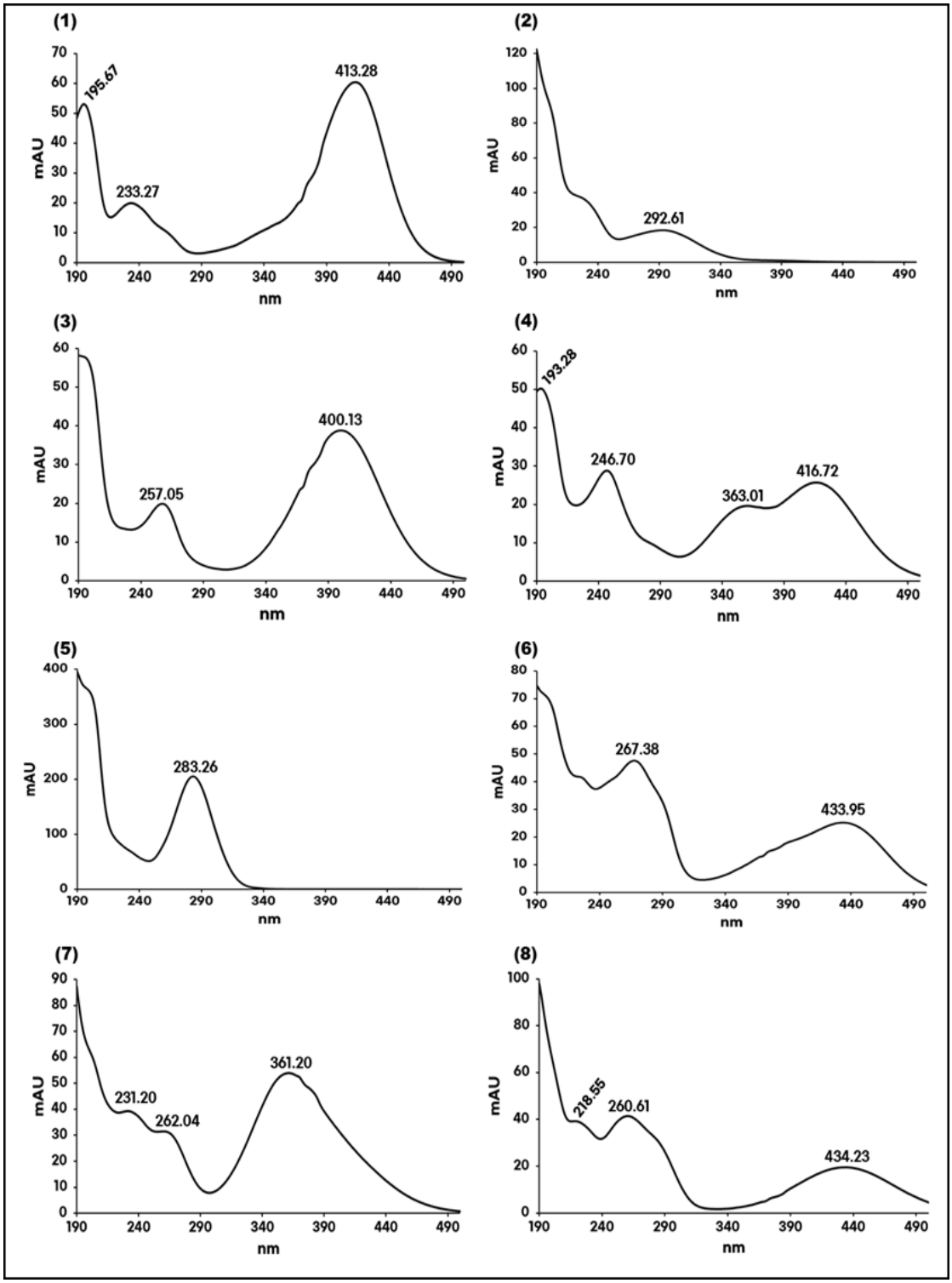


Fig. 5. UV spectra of stabilizer and degradation products studied. (1) 4,4'-DNDPA, (2) NNO-DPA, (3) 4-NDPA, (4) 2,4'-DNDPA, (5) DPA, (6) 2,2'-DNDPA, (7) 2,4-DNDPA, (8) 2-NDPA (mAU = milli Arbitrary Units)[18].

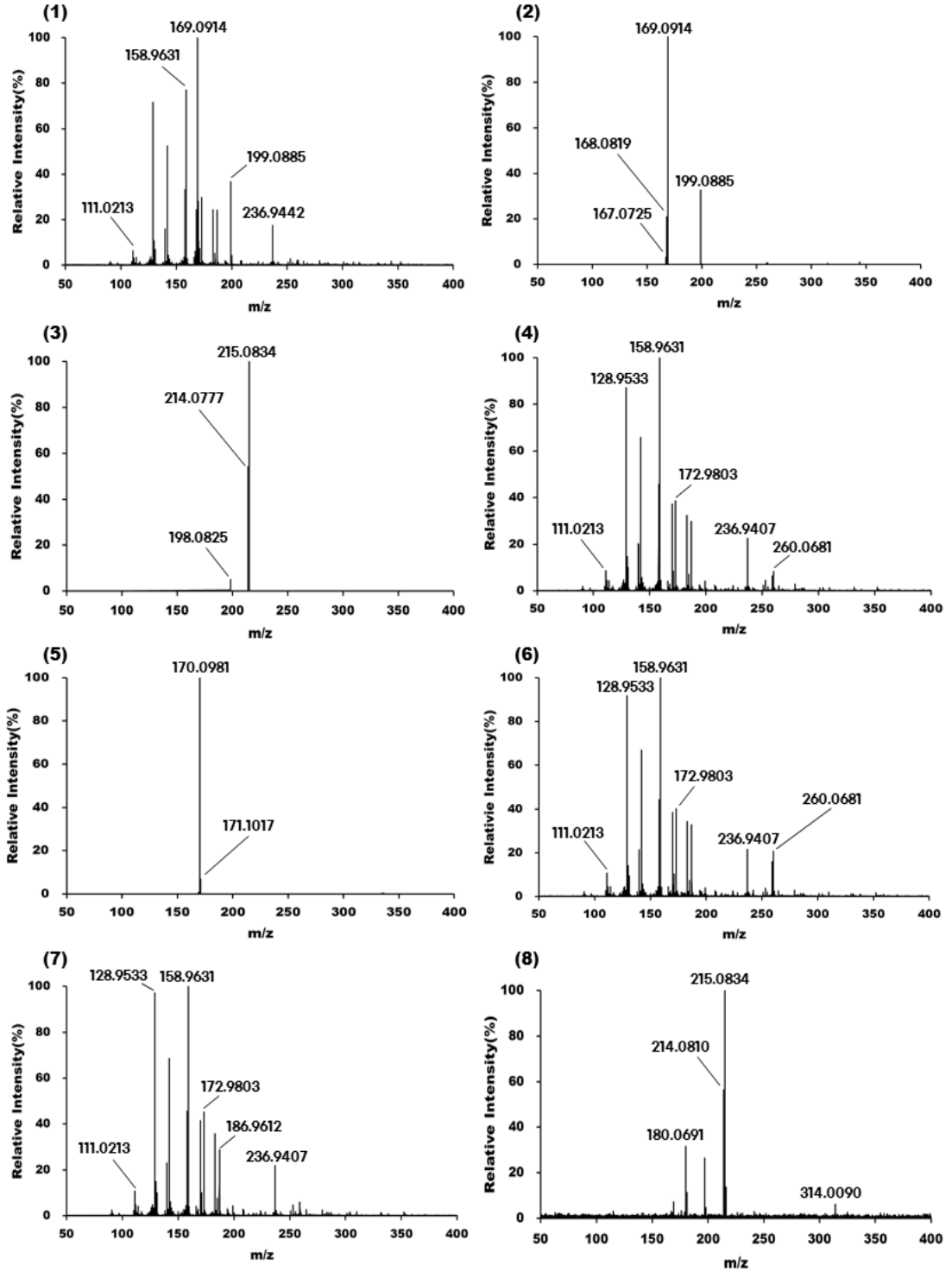


Fig. 6. LC-MS spectra of DPA and its derivatives. (1) 4,4'-DNDPA, (2) NNO-DPA, (3) 4-NDPA, (4) 2,4'-DNDPA, (5) DPA, (6) 2,2'-DNDPA, (7) 2,4-DNDPA, (8) 2-NDPA (mAU = milli Arbitrary Units).

## 4. 결론

추진장약은 질산 에스테르 화합물로 장기간 저장할 때 주위의 환경조건에 따라 열분해 및 가수분해를 일으켜서 자연분해 되고 이것이 가속화되면 자연발화 및 폭발사고를 야기할 가능성이 있다. 그러나 안정제가 안정주기에 들어갈 만큼 충분히 남아 있다면 자연발화는 일어나지 않는다[19]. 본 연구에서는 추진장약 안정제로 사용되고 있는 DPA 분해 생성물 정량을 위한 HPLC 시험법 적용에 대한 기초 데이터를 제공하고자 하였다.

DPA 및 분해 생성물의 정량 분석을 위한 혼합 표준물질 EXP-GSS의 HPLC 분석 조건은 자외선 검출기 파장은 254nm로 하고 8종의 표준물질들이 최소한의 겹침으로 잘 분리될 수 있는 $H_2O$와 acetonitrile의 이동상 조건으로 최적화하였다. 그리고 크로마토그램에서 분리된 각 피크에 대한 화합물을 알기 위해서 UV-Vis 스펙트럼과 LC-MS 결과를 종합적으로 비교하여 피크별로 DPA 및 분해 생성물에 대한 HPLC 머무름 시간을 정의할 수 있었다.

이번 연구에서 제시한 HPLC 분석법은 혼합 표준물질 EXP-GSS에 포함된 화합물 종류가 많아서 다소 분석 시간이 길다는 단점이 있다. 여러 가지 물질을 최대한 겹침 없이 분리하기 위해서 긴 분석 시간은 불가피하다고 생각되지만, 분석 시간 단축 및 분리 효율 증대를 위한 분석법 최적화도 앞으로 계속해 나갈 연구 방향이라고 생각한다.

본 연구에서 최적화된 HPLC 분석법에 따라 DPA 및 분해 생성물에 대한 피크별 농도 함량이 측정 가능해지면 ASRP 대상 시료에 적용하여 안정제 유도체에 대한 분해 경로를 파악하고 유효 안정제로서의 기여도를 가늠해 볼 수 있을 것이다. 앞으로의 연구는 이러한 최적화된 분리 조건을 기반으로 추진장약 노화에 따른 안정제 및 분해 생성물의 조성비 경향성 비교를 통한 저장수명 예측에도 적용이 가능할 것으로 기대한다.

## References


[1] K. Yoon, S. Park, "A study on the estimation of shelf-life for 155mm propelling charge KM4A2 using ASRP's data", *Journal of Korean Society for Quality Management*, Vol.42, No.3, pp.291-300, 2014.
DOI: https://doi.org/10.7469/JKSQM.2014.42.3.291

[2] Z. Sun, X. Fu, H. Yu, X. Fan, X. Ju, "Theoretical study on stabilization mechanisms of nitrate esters using aromatic amines as stabilizers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.339, No.5, pp.401-408, 2017.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.025

[3] P. E. Hande, A. Baran Samui, "Determination of diphenylamine(DPA) stabilizer in propellant - a minireview", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.46, pp.1638-1644, 2021.
DOI: https://doi.org/10.1002/prep.202100210

[4] L. Xie, H. Deng, Z. Wang, W. Wang, J. Liang, G. Deng, "An approach to detecting diphenylamine content and assessing chemical stability of single-base propellants by near-infrared reflectance spectroscopy", *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol.285, No.6, pp.695-702, 2023.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121906

[5] L. S. Lussier, H. Gagnon, "On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.25, pp.117-125, 2000.
DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4087(200006)25:3<117::AID-PREP117>3.0.CO;2-8

[6] T. Lindblom, "Reaction in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.27, pp.197-208, 2002.
DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4087(200209)27:4<197::AID-PREP197>3.0.CO;2-W

[7] W. P. C. de Klerk, "Assessment of stability of propellants and safe lifetimes", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.40, pp.388-393, 2015.
DOI: https://doi.org/10.1002/prep.201500040

[8] N. J. Curtis, "Isomer distribution of nitro deriatives of diphenylamine in gun propellants: Nitrosamine Chemistry", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.15, pp.222-230, 1990.
DOI: https://doi.org/10.1002/prep.19900150509

[9] J. Seo, B. Cheon, N. Lee "Rapid analysis method for stabilizer content in propellants using heat stability test", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol.23, No.12, pp.312-317, 2022.
DOI: https://doi.org/10.5762/KAIS.2022.23.12.312

[10] M. N. Boers, W. P. C. de Klerk, "Lifetime prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA stabilized triple base propellants, comparison of heat generation rate and stabilizer consumption", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.30, pp.356-362, 2005.
DOI: https://doi.org/10.1002/prep.200500026

[11] Z. Wang, H. Qiang, "Mechanical properties of thermal aged HTPB composite solid propellant under confining pressure", *Defence Technology*, Vol.18, pp.618-625, 2022.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.06.014

[12] L. S. Lussier, H. Gagnon, M. A. Bohn, "On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature

condition", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* Vol.25, pp.117-125, 2000
DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4087(200006)25:3<117::AID-PREP117>3.0.CO;2-8

[13] V. Lindner, VOL II, U.S. Army Armament Research & Development Command, USA, pp.228-301.

[14] T. Lindblom, "Reaction in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* Vol.27, pp.197-208, 2002.
DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4087(200209)27:4%3C197::AID-PREP197%3E3.0.CO;2-W

[15] AOP-48 Ed.2, "Explosives, nitrocellulose based propellants-stability test procedures and requirements using stabilizer depletion", North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization, 2007.

[16] M. Marqueyrol, "Study of different stabilizers", *Memorial Poudres*, Vol.23, pp.158, 1928.

[17] D. Trache, K. Khimeche, "Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time", *Fire and Materials,* Vol.37, pp.328-336, 2013.
DOI: https://doi.org/10.1002/fam.2138

[18] S. A. Oehrle, "Analysis of stabilizer degradation products in propellants using HPLC and photodiode array(PDA) detection", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* Vol.22, pp.56-60, 1998.
DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(199802)23:1%3C56::AID-PREP56%3E3.0.CO;2-F

[19] M. A. Bohn, N. Eisenreich, "Kinetic modelling of the stabilizer consumption and of the consecutive products of the stabilizer in a gun propellant", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* Vol.22, pp.125-136, 1997.
DOI: https://doi.org/10.1002/prep.19970220306

서 지 영(Jiyoung Seo) [정회원]

- 2005년 2월 : 광주과학기술원 환경공학과 (환경미생물학석사)
- 2010년 2월 : 광주과학기술원 환경공학과 (환경미생물학박사)
- 2010년 3월 ~ 2012년 2월 : 한국생명공학연구원 연구원
- 2015년 10월 ~ 현재 : 국방기술품질원 선임연구원

〈관심분야〉
대사물질분석, ASRP

천 보 하(Boha Cheon) [정회원]

- 2009년 8월 : 인하대학교 화학과 (이학사)
- 2013년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

〈관심분야〉
품질경영, ASRP

김 도 현(Do Hyun Kim) [정회원]

- 2017년 2월 : 경희대학교 화학공학과 (공학사)
- 2017년 2월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

〈관심분야〉
국방품질경영, 화생방물자

배 만 재(Man Jae Bae) [정회원]

- 1995년 2월 : 성균관대학교 화학과 (이학사)
- 2004년 2월 : 부산대학교 고분자공학과 (공학석사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 국방기술품질원 책임연구원

〈관심분야〉
정보경영, 품질경영