

Polycaprolactone이 PEG/HMX 추진제의 기계적 성질에 미치는 영향

정병훈* · 홍명표* · 임유진*

Effect of Polycaprolactone on the Mechanical Properties of PEG/HMX Propellant

B. H. Jeong* · M. P. Hong* and Y. J. Yim*

ABSTRACT

Mechanical properties of polyethyleneglycol(PEG)/cyclo-tetramethylene tetranitramine(HMX) propellant were studied by adding polycaprolactone(PCP) and silane derivatives as coupling agent. Mechanical properties of the propellant were enhanced by increasing the content of PCP which was partially replaced with PEG. PCP/HMX propellant showed 17% increase in maximum tensile strength and 59% increase in elongation compared to those of PEG/HMX propellant. However, as the content of PCP was increased, the hydrolytic stability of this propellant was found to be deteriorated due to the ester group of PCP by measuring hardness drop of cured propellant and swell ratio difference of PEG/PCP binder stored at 40°C and 90% relative humidity. Hardness of the PEG/PCP/HMX propellant was decreased with increasing triethoxysilyl propionitrile(TESPN) and dinitrosalicylic acid (DNSA) content from accelerated aging at 60°C.

초 록

Polycaprolactone (PCP)과 coupling agent로 silane 유도체를 polyethylene glycol(PEG)/cyclo-tetramethylene tetranitramine(HMX) 추진제에 첨가하였을 때 추진제의 기계적 특성 변화를 연구하였다. PEG의 일부를 polycaprolactone(PCP)으로 대체 사용하면 추진제의 기계적 성질은 증가하였으며, PCP/HMX 추진제는 PEG/HMX보다 최대 인장 강도가 17%, 최대 응력하의 신율은 59% 증가하였다. 그러나 PCP함량이 증가할수록 수분에 대한 안정성은 저하됨을 40°C의 온도와 90% 상대 습도 분위기에서 보관된 추진제의 경도 변화와 PEG/PCP바인더의 부피 팽윤 실험에 의해 알 수 있었다.

*국방과학연구소(Agency for Defense Development)

또한 PEG/PCP/HMX 추진제를 60°C에서 가속 노화시키면 triethoxysilyl propionitrile(TESPN)과 dinitrosalicylic acid(DNSA) 함량이 증가할수록 추진제의 경도가 감소하는 것으로 나타났다.

1. 서 론

군사용 로켓이나 위성 발사체 등에 사용되는 고체 추진제는 주로 연소관과 추진제가 접착되어 있는 case-bonded형으로 제작되며, 추진제의 연소가 완료될 때까지 고유의 형상을 유지할 수 있어야 한다. 따라서 추진기관의 연소 시에 발생하는 급격한 압력 변화 뿐만 아니라, 장기간 보관 시 자체 무게에 의해 발생하는 지속적인 하중에 의해서도 추진제가 변형되지 않는 충분한 기계적 성질이 요구된다.¹⁾ 추진제의 기계적 성질에 영향을 주는 요인으로는 고분자 바인더인 프리폴리머, 산화제 입자와 폴리머의 결합력을 증진시키는 결합제, 그리고 산화제의 종류 및 입도 등이다. 본 연구에서는 고에너지 추진제의 바인더로 널리 사용되고 있는 polyethylene glycol (PEG)을 프리폴리머로 사용하고 니트라민계 산화제인 cyclo-tetramethylene tetranitramine(HMX)과 질화 가스제를 주 성분으로 사용한 고체 추진제에서 polycaprolactone(PCP)을 프리 폴리머로 혼용하였을 경우에 추진제의 기계적 성질과 관련된 여러 가지 현상을 고찰하였다.

프리폴리머의 특성을 정리한 Table 1에 의하면 PCP는 PEG보다 밀도가 낮고 단위 무게당 산소 원자의 비율이 낮기 때문에 PEG를 모두 PCP로 대체 시 이론적 성능 예측에 의한 추진제의 비추력이 약 1.8초 감소하고,²⁾ PCP분자 구조내에 존재하는 에스터 결합으로 인하여 수분에 취약하며,³⁾ 수소 결합으로 인해 추진제의 점도가 높아지는 단점을 가지고 있으나, 추진제의 기계적 성질이 증가하면서 저온 특성이 향상되는 장점을 가지고 있다.⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 PEG의 일부 또는 전부를 PCP로 대체했을 경우 추진제의 기계적 성질에 미치는 제반 특성을 고찰하였다. 수분에 대한 안정성 및 바인더 자체의 팽윤 실험으로 프리폴리머에 따른 추진제의 특성을 연구하였고 silane계 coupling agent인 glycidoxypropyl trimethoxy silane(silane A187) 및 triethoxysilyl propionitrile(TESPN)과 경화

촉매인 dinitrosalicylic acid(DNSA)가 추진제의 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 추진제 원료

프리폴리머인 PEG은 Dow Chemical사의 제품으로 분자량이 4500인 E-4500(OH index = 0.454 eq/kg)을 PCP는 Union Carbide사의 분자량이 3000인 TONE Polyol 0260(OH index = 0.665 eq/kg)을 사용하였다. 가스제로는 (주)한화에서 제조한 butanetriol trinitrate (BTTN)와 diethylene glycol dinitrate(DEGDN)를, 그리고 coupling agent는 Aldrich사의 TESPEN 또는 silane A187을 사용하였다. 경화제로는 H₂O와 hexamethylene diisocyanate를 반응시켜 제조한 Mobay사 제품으로 NCO관능기 수가 3~4인의 N-100을 사용하였다. 원료의 주 구성 성분으로 프리폴리머와 경화제가 6.0 Wt%, 가스제는 BTTN/DEGDN = 15/6 Wt%, 산화제로 cyclo-tetramethylene tetranitramine (HMX)와 ammonium perchlorate(AP)를 각각 47, 25 Wt% 사용하였다. 또한 1.5 Wt%의 안정제 그리고 TPB(triphenyl bismuth)와 DNSA를 경화 촉매로 사용하여 추진제의 기본 조성으로 채택하였다.

2.2 추진제 제조

추진제의 혼합 제조는 Baker Perkins사의 1 pint vertical planetary mixer를 사용하였으며 온수 순환에 의해 65°C로 유지되고 있는 혼합기에 프리폴리머, 가스제, 안정제를 넣고 진공 혼합한 다음 산화제를 투입하여 혼합하고 50°C에서 경화제와 경화 촉매를 넣어 진공 혼합한 후 진공 주조하여 7일간 50°C에서 경화시킨다. 여기서 수산기를 지닌 프리폴리머와 NCO관능기를 가진 경화제의 당량비는 1.0으로 하였다.

Table 1. Comparisons of characteristics of PEG and PCP

Classification	PEG 4500	PCP 0260
Structure	$(CH_2CH_2O)_n$	
Molecular weight	4500	3000
Density(g/cc)	1.20	1.09
Glass transition temp. (°C)	- 40	- 65
O gram atoms/100g polymer	2.31	1.75

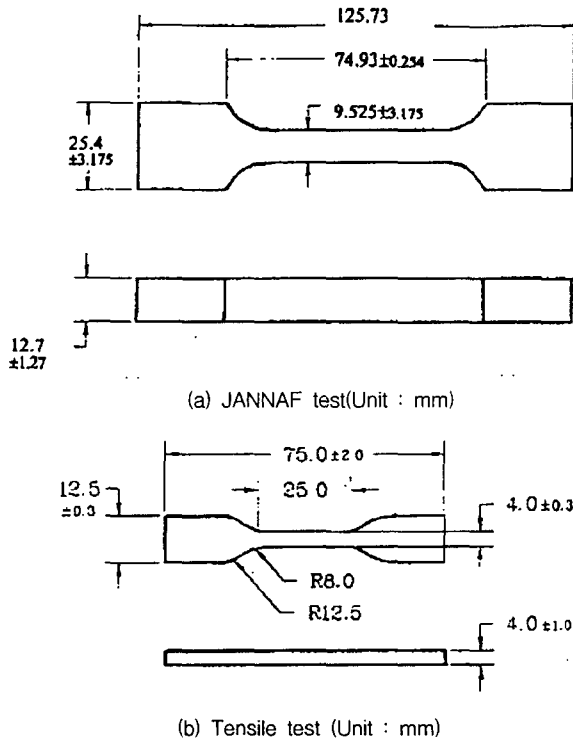


Fig. 1. Dimension of specimen

2.3 추진제의 기계적 성질 측정

경화된 시료를 JANNAF 실험인 경우에는 Fig. 1(a), tensile 실험인 경우에는 Fig. 1(b)와 같은 치수로 제작된 틀감을 이용하여 시험용 시편을 제작한 후 50kg인 로드셀을 장착한 Instron 인장 시험기 모델 1122를 이용하여 분당 50mm의 인장 속도로 측정하였으며 측정 항목은 최대 인장 강도(Sm), 파단시 인장 강도(Sr), 최대 응력시 신율(em), 파단시

신율(er) 그리고 탄성 계수(E)이다.

2.4 수분에 대한 안정성 실험

직경이 30cm이고 높이가 20cm인 유리 제품의 데시케이터에 90%의 상대 습도가 유지되도록 글리세린과 증류수를 67:33의 무게비로 혼합하여 약 200 mL를 넣은 다음 받침대에 구겨서 요철이 생긴 은박지 위에 5530 mm 크기의 시편을 배취별로 5개씩 절단하여 넣은 다음에 40°C로 유지되고 있는 오븐에 넣었다. 데시케이터 내부에 습도 측정지를 부착하여 습도를 확인하였다. 0, 1, 2, 4, 6주의 보관 기간에 따라 배취별로 추진제 시료를 1개씩 꺼내어 Shore durometer(type A)로 경도를 측정하였고, 바인더 시료는 부피 팽윤 실험을 실시하였다(실험 방법은 2.5 참조).

2.5 부피 팽윤 실험

가교도 변화를 고찰하기 위하여 경화된 바인더를 뚜껑이 있는 100mL의 병에 1530mm의 크기로 각 배취별로 3개씩 절단하여 넣은 다음, 용매로 디클로로메탄을 50mL넣어 1주일 보관하여 꺼낸 후 평균 길이 변화를 측정하여 다음 식에 의해 부피 변화를 산출하였다.

$$Vs/Vo = (Ls/Lo)^3$$

- 여기서 Vs : 팽윤된 부피
- Vo : 팽윤되기 전 부피
- Ls : 팽윤된 길이
- Lo : 팽윤되기 전 길이

2.6 GPC에 의한 분자량 변화 실험

PCP의 폴리머 분자가 TESP에 의해 변화되는 분자량을 측정하기 위하여 gel permeation chromatography(GPC)를 사용하였다. GPC는 미국 Waters사 제품으로 컬럼은 Shodex(KF-820.5)와 Waters Styragel HR1을 연결하여 사용하였고, 검출기는 M-410 RI이며, 이동상은 tetrahydrofuran (THF)으로서 유속은 40°C에서 1 mL/min으로 하여 분자량을 측정하였다.

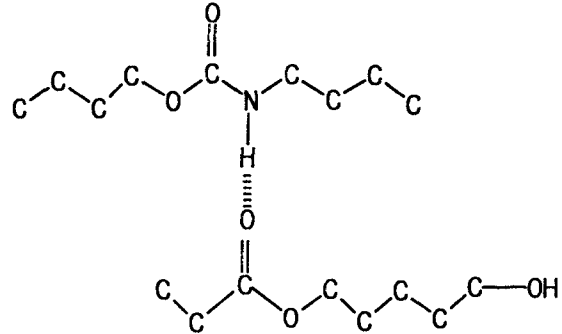


Fig. 2. Hydrogen bonding between carbonyl group of PCP and urethane group

3. 결과 및 고찰

3.1 PCP를 첨가한 추진제의 기계적 성질과 점도

PEG 대신 PCP를 1, 2, 3% 그리고 PCP만을 사용한 추진제를 제조하여 2.3의 JANNAF 실험 방법에 의해 측정된 기계적 성질은 Table 2에 나타낸 바와 같이 PCP 함량이 증가할수록 추진제의 기계적 성질은 증가하며 PCP만 사용 시 추진제의 최대 인장 강도는 PEG만 사용 시보다 약 17%, 최대 응력 하에서의 신율은 약 59%, 그리고 탄성 계수는 약 9% 증가한다. 이와 같이 기계적 성질이 증가하는 것의 원인은 PEG와 PCP의 수소 결합에 의한 차이로 나타나는 것으로 판단된다. PCP의 경우 사슬 내에 에스터 그룹이 있고, PEG의 경우는 사슬 내에 에테르 그룹을 지니고 있다. 따라서 PCP의 경우는 카보닐기의 산소와 바인더내 우레탄 그룹과의 수소 결합이 Fig. 2와 같이 가능한 반면, PEG의 경우는 사슬 내에 산소가 우레탄 그룹과 수소 결합을 못하

고 다만 우레탄 그룹 간에만 수소 결합이 형성될 것으로 보아 PEG보다 PCP를 이용한 추진제의 기계적 특성이 우수한 것으로 설명할 수 있다. 이러한 예측은 PEG/PCP 바인더의 IR 측정에 의해 우레탄 그룹의 N-H의 이동으로 밝혀졌다. 또한 추진제 혼합 후 점도는 프리폴리머로 PEG만을 사용 시 8kP인데 비해 PCP를 1, 2, 3% 그리고 PCP만을 사용 시에는 각각 10, 11, 14kP 그리고 15kP로 증가한다. 사용한 PCP의 함량이 많아질수록 추진제의 점도가 증가하는 것은 PCP 말단기의 수산기와 카보닐기와의 수소 결합 때문이며, PEG는 카보닐기가 없어서 수산기와의 수소 결합이 형성되지 않기 때문에 점도가 낮은 것으로 추정된다.

3.2 수분에 대한 안정성

PCP 함량에 따른 추진제의 수분에 대한 안정성을 고찰하기 위하여 40°C의 온도와 90%의 상대 습도 하에서 보관 기간에 따라 추진제의 경도 변화와 PEG/PCP 바인더의 부피 팽윤 실험 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에 따르면 PCP를 포함하지 않은 추진제는 경도가 1주 보관 시 초기에 54에서 45로 감소하였으나, 그 이후 6주까지는 거의 변화가 없었다. PCP를 2% 함유하는 추진제도 초기 1주 후에 경도가 46에서 33으로 감소하였으며, 그 후 6주까지는 서서히 감소하여 경도가 25에 이르지만 PCP만을 사용한 추진제는 경도가 초기 57에서 큰 폭으로 계속 감소하며 6주 후에는 경도가 0이 되어 완전히 분해되었다. 추진제의 경도가 감소되는 것은 PCP가 수분의 영향을 받아

Table 2. Mechanical properties of PEG/PCP/HMX propellant

Content of PCP (Wt %)	Mechanical properties					ECM viscosity η (kP)
	Sm (MPa)	em (%)	er (%)	E (MPa)	Hs	
0	0.71	22	22	3.4	55	8
1	0.72	25	26	3.4	56	10
2	0.75	30	30	3.6	58	11
3	0.75	33	34	3.6	58	14
PCP all	0.83	35	35	3.7	60	15

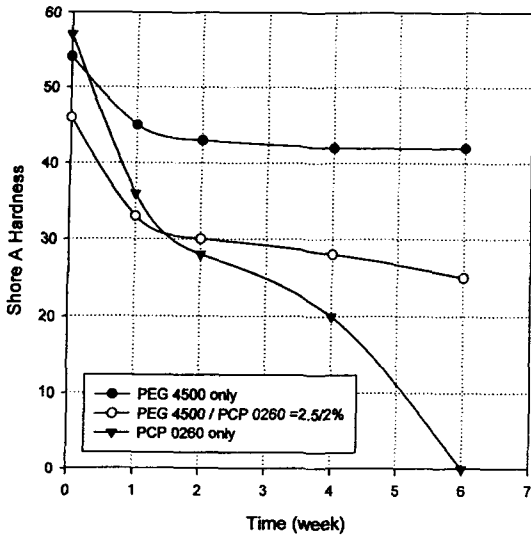


Fig. 3. Hardness variation of PEG/HMX propellant with PCP content stored at 40°C and 90% relative humidity(silane A187 = 0.2%, DNSA = 0.06%)

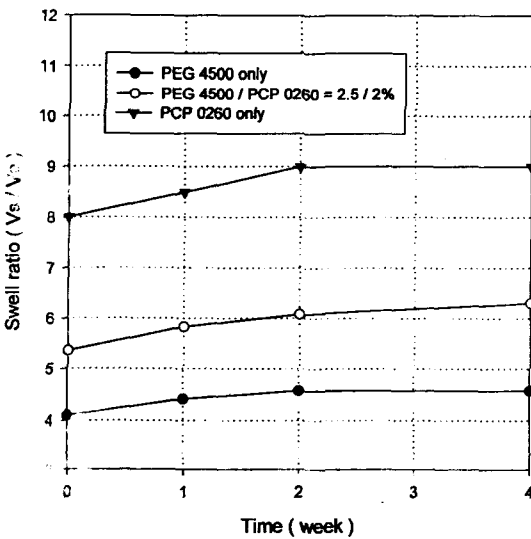


Fig. 4. Swell ratio variation of PEG/PCP binder stored at 40°C and 90% relative humidity

에스터 결합이 분해되어 발생하는 것으로써 위의 결과로 볼 때 PCP는 수분에 매우 취약함을 알 수 있다.

이를 확인하기 위하여 수분에 영향을 받는 산화제와 각종 첨가제를 제외한 PEG/PCP바인더를 제조

하여 위와 같은 온도와 습도 조건하에서 4주 동안 보관하면서 시료를 취하여 디클로로메탄 용액에 1주일 동안 잠기게 한 후, 측정된 부피 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이에 따르면 PCP의 함량이 클수록 초기 부피 팽윤비가 가장 크고 2주까지 부피 팽윤비의 변화 속도도 가장 큰 것으로 나타났다. 즉 수분에 의해서 에스터 결합이 분해됨에 따라³⁾ 가교화 밀도가 감소되어 팽윤 부피가 증가하고 증가 속도도 가장 크므로, PCP의 함량이 클수록 수분에 영향을 더 많이 받을 수 있었다. 따라서 PCP의 혼용 시에는 수분의 영향을 고려하여 함량을 적절히 선정하거나 수분에 대한 영향을 줄일 수 있는 carbodiimide와 같은 화합물의 첨가를 고려해야 할 것이다.⁵⁾

3.3 PEG/PCP 추진제의 경도 변화

3.3.1 Silane종류에 따른 추진제의 경도 변화

프리폴리머로 PEG 또는 PCP, 그리고 coupling agent로 silane을 0.2% 첨가한 추진제에서 silane의 종류에 따라 60°C에 보관하면서 측정된 경도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. PEG만을 사용한 추진제는 silane의 종류에 관계 없이 8주후에 추진제의 경도는 초기 경도에 비해 약9% 저하되나, PEG대신에 PCP를 2% 혼용한 추진제는 silane A187를 첨

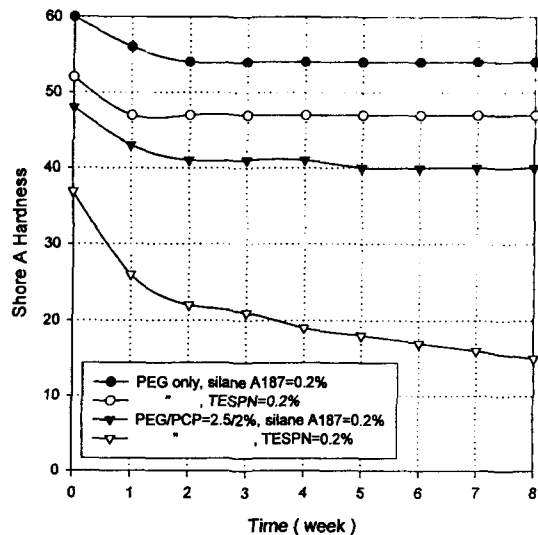


Fig. 5. Hardness variation of PEG/HMX propellant stored at 60°C

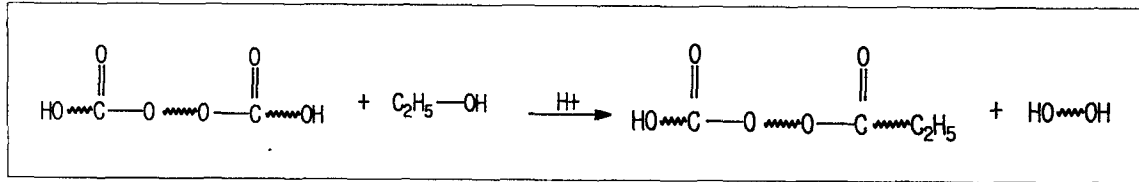


Fig. 6. Transesterification mechanism of PCP and ethanol from hydrolysis of TESP

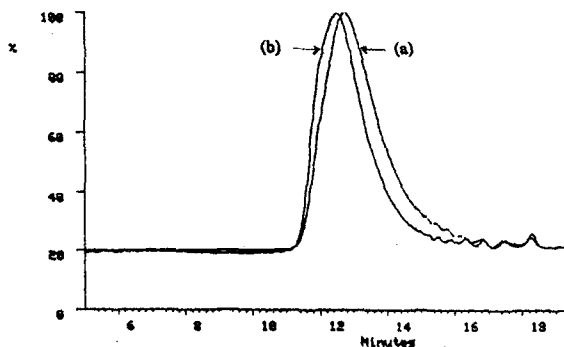


Fig. 7. GPC chromatogram of PCP/plasticizer solution (a) with TESP and (b) without TESP

가하면 추진제의 경도가 8주 동안 약 15% 정도 감소하고, TESP를 첨가하면 약 50% 감소한다. PCP를 혼용하면 PEG만 사용한 추진제보다 경도가 더욱 감소하는 것은 에스터 그룹이 silane A187의 메톡시거나 TESP의 에톡시기가 수분과 반응하여 생성된 부산물인 알코올에 의해 PCP의 에스터 그룹이 Fig. 6과 같은 에스터 교환 반응에 의하여 분해가 일어나기 때문이다.^{6,7)}

이 현상을 확인하기 위하여 PCP에 DNSA를 0.05% 혼합하고 60°C에서 1시간 동안 진공을 유지하여 휘발분을 제거한 후 TESP를 가하여 THF로 용해시켜 GPC로 분자량의 변화를 확인한 바 PCP 용액에 TESP를 첨가한 경우는 Fig. 7(a)와 같이 TESP를 첨가하지 않은 경우인 Fig. 7(b)에 비해 분자량 분포가 작은 쪽으로 이동하여 분자량이 감소된 것을 볼 수 있다. 즉 PCP를 사용할 때 TESP를 사용하면 가수 분해에 의해 생성된 에탄올이 PCP의 에스터 그룹을 분해시켜 PCP의 분자량이 감소하고 따라서 추진제의 경도가 감소하는 것이다. 그러므로 추진제의 노화 특성면에서 PCP와 silane을 같이 사용하면 매우 불리한 것을 알 수 있

다. 그리고 Fig. 5에서 silane A187보다 TESP를 사용할 때 추진제의 경도 감소가 더 큰 것은 TESP에서 생성된 에탄올이 silane A187에서 생성된 메탄올보다 반응성이 더 크기 때문이라고 추정된다.

3.3.2 TESP함량에 따른 추진제의 경도 변화

TESP는 바인더와 산화제를 wetting시켜 결합력을 증진시키고 추진제의 점도를 낮추는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ PCP를 2% 사용하고 TESP를 첨가한 PEG/HMX 추진제를 60°C에서 8주일간 보관하면서 측정된 경도를 Fig. 8에 나타내었다. 이에 따르면 TESP를 사용하지 않았을 경우에는 8주 동안 약 19%의 경도 감소가 일어나지만 TESP 함량이 0.1, 0.2%, 그리고 0.3%로 증가할수록 경도는 더욱 감소하여 초기 경도에 비해 각각 22, 32%, 그리고 37%씩 감소하였다. TESP 함량이 증가할수록 경도가 감소하는 것은 TESP의 에톡시기가 가수 분해에 의해 에탄올로 많이 생성되므로 에스터 교환 반응에 의한 PCP의 에스터 그룹의 분해가 증가하기 때문으로 추정된다.

TESP함량 증가에 따라 추진제의 경도가 감소하는 것은 TESP의 함량을 0, 0.2%, 그리고 0.5% 사용한 PEG/PCP 바인더의 기계적 성질 및 부피 팽윤 실험에서도 알 수 있었다. PEG 또는 PCP를 프리폴리머로 사용하고 가소제와 폴리머의 비율을 4.0, 그리고 경화제로 N-100을 사용하여 TESP함량에 따른 바인더를 제조하여 이들의 기계적 특성과 팽윤비를 Table 3에 나타내었다. 프리폴리머로 PEG만을 사용한 바인더는 TESP함량이 0, 0.2% 그리고 0.5%로 증가함에 따라 부피 팽윤비는 3.94에서 4.10으로 약간 증가하였고 인장 강도와 탄성 계수는 약간씩 감소하였으므로, TESP이 우레탄 결합의 가교도에 큰 영향을 미치지 않음을

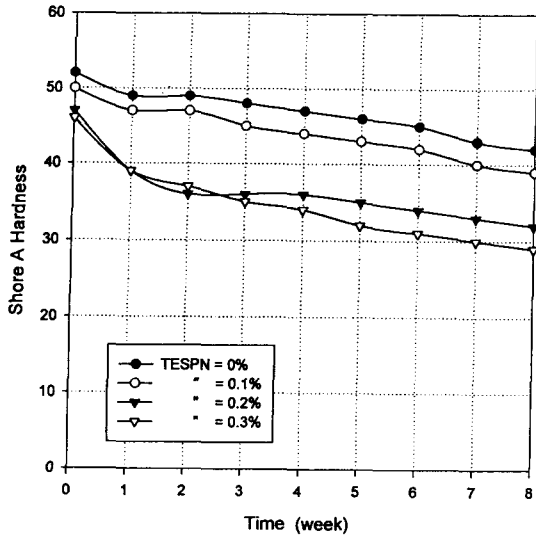


Fig. 8. Effect of TESPN content on the hardness of PEG/HMX propellant stored at 60°C (PCP = 2%, DNSA = 0.1%)

Table 3. Effect of TESPN content on the mechanical properties and swell ratio of PEG/PCP binder

Binder	Silane (Wt%)	Mechanical properties			Swell ratio (Vs/Vo)
		Sm (MPa)	er(%)	E(MPa)	
PEG 4500 only	0	0.31	186	0.282	3.94
	TESPN=0.2%	0.29	175	0.285	4.10
	TESPN=0.5%	0.27	165	0.263	4.10
PEG 4500/PCP 0260=1/1	0	0.11	180	0.113	5.18
	TESPN=0.2%	0.14	275	0.082	5.36
	TESPN=0.5%	0.08	330	0.035	7.41
PCP 0260 only	0	0.27	362	0.117	5.09
	TESPN=0.2%	0.03	237	0.020	8.00
	TESPN=0.5%	Not cured			

알 수 있다. 그러나 PEG과 PCP를 절반씩 폴리머로 사용한 바인더는 TESPN함량이 0, 0.2%, 그리고 0.5%로 증가하면서 우레탄 결합의 가교도가 크게 저하되어 부피 팽윤비는 5.18에서 7.41로 크게

증가하였고, 인장 강도는 0.11MPa에서 0.08MPa로 탄성 계수는 0.113MPa에서 0.035MPa로 감소하였다. 그리고 PCP만을 사용한 바인더는 TESPN을 0% 그리고 0.2% 사용하면 부피 팽윤비가 5.09에서 8.00으로 크게 증가하고, 인장 강도는 0.27MPa에서 0.03MPa로, 탄성 계수는 0.117MPa에서 0.02MPa로 대폭 감소하였으며, TESPN을 0.5% 사용하면 경화가 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 따라서 TESPN은 PCP의 에스터 그룹을 분해시켜 우레탄의 경화 반응을 방해하므로 가교도가 저하되어 바인더가 연화되는 것이 확인되었다.

3.3.3 DNSA 함량에 따른 추진제의 경도 변화

PCP를 2%, 그리고 TESPN을 0.2% 첨가한 PEG/HMX 추진제에 경화 촉매 보조제인DNSA함량을 변화시켜 제조된 추진제를 60°C에서 보관하면서 경도를 1주 간격으로 8주 동안 측정하여 그 변화를 Fig. 9에 나타내었다. DNSA를 사용하지 않으면 추진제가 경화되지 않으므로 함량을 최소 0.05% 이상 사용하였다. Fig. 9에 의하면 DNSA의 함량이 증가할수록 추진제의 경도는 감소하였는데 DNSA가 0.05, 0.10% 그리고 0.15%인 경우 8주 후에 경도는 초기 경도에 비해 각각 27, 32% 그리고 56%

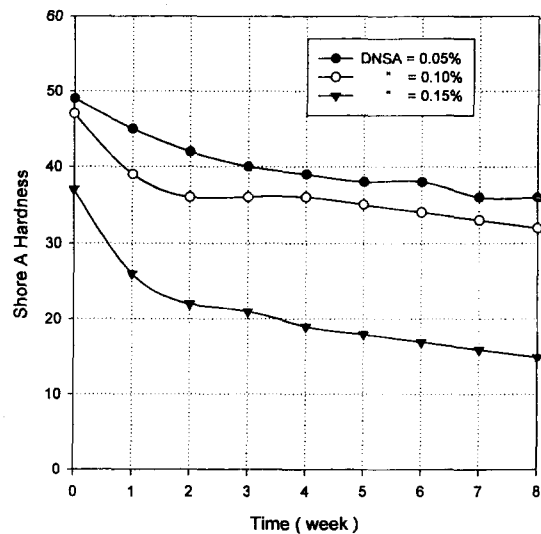


Fig. 9. Effect of DNSA content on the hardness of PEG/HMX propellant stored at 60°C(PCP = 2%, TESPN = 0.2%)

가 감소하였다. 이 현상의 원인은 DNSA는 산으로서 TESP의 가수 분해에 의해 생성된 알코올과 PCP의 에스터 그룹과의 에스터 교환 반응에 의한 PCP의 분해를 촉진시키는 역할을 하였기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

PEG/HMX 추진제에서 PEG의 함량을 줄이고 대신에 PCP 함량을 증가시키면서 추진제의 기계적 특성을 고찰한 결과, PCP 함량을 증가시키면 추진제의 기계적 성질이 향상되었는데 PEG를 PCP로 전부 대체하면 최대 응력이 17%, 최대 응력하의 신율이 59%씩 증가하고 추진제의 점도는 PEG만 사용시보다 약 88% 증가하였다. 그러나 40°C, 90%의 상대 습도하에서 보관한 추진제는 PCP의 농도가 증가할수록 PCP의 에스터 그룹이 수분에 의해 가수 분해되어 추진제의 경도가 감소하는 것으로 나타났으며, silane coupling agent인 TESP나 silane A187을 첨가하면 에스터 교환 반응에 의하여 PCP의 에스터 그룹이 분해되므로 60°C 보관한 추진제의 경도는 감소하는 바, 이 현상은 TESP 함량이 증가할수록 더 심하였다. 또한 silane에 의한 PCP의 분해는 경화 촉매인 DNSA에 의해서 촉진되므로 DNSA의 함량이 증가할수록 60°C에서 보관한 추진제의 경도는 더 빨리 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. Adolf E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Pub. No. 469, pp.10-1, 1987
2. 임유진, 정병훈, 백국현, "고에너지 추진제의 내탄도 특성 해석", 국방과학연구소, MSDC-421-980829L, pp.26, 1998.
3. W. Schnabel, "Polymer Degradation", Macmillan Publishing Co., pp.179~181, 1981
4. 홍명표, 임유진 외4인, "추진제용 PEG, PCP의 바인더 특성 연구", 국방과학연구소 MSDC-421-980469, pp.5~12, 1998
5. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Applied Science Publisher, pp.301, 1982
6. Nuri Aksel and Christof Hubner, "Investigation of the Reason for the Softening Behaviour of Solid Propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol 17, pp.207~210, 1992
7. Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, pp.249~255, 1985
8. An Lu Leu and Shin Ming Shen, The Effects of Silane Coupling Agent on the Improvement of Thermal Stability and Mechanical Properties of HTPB/HMX Composite System, 101-1, 20th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG. 1990