

복합화약의 비선형 점탄성 특성 연구

A Study on the Nonlinear Viscoelastic Properties of PBXs

심정섭*

Jung-Seob Shim

김현수*

Hyoun-Soo Kim

이근득*

Keun-Deuk Lee

김정국*

Jeong-Kook Kim

ABSTRACT

Nitramine-polymer composites suffer from a problem known as dewetting. Dewetting adversely affects the performance and the sensitivity characteristics of an explosive composition. Voids, which are generated between explosive particles and binder on dewetting, act as initiation sites. For a PBXs as well as propellants, where good adhesion and mechanical properties are of great importance, dewetting therefore must be prevented by strong adhesion between the filler and the binder.

The surface energy of materials is measured by Wilhelmy plate and wicking method. The interfacial energy between the filler and the binder is calculated from the disperse phase and the polar phase of surface energy. Time dependent compressive properties of composite explosives have been determined by stress-strain curves obtained at different strain rates and temperatures. The interfacial state of the PBX was observed through SEM.

It was found from the result that the interface between the explosive and the binder becomes better adhesion with decreasing interfacial tension and increasing work of adhesion. The result clearly shows that the castable PBX has good adhesion more than the pressable PBX.

주요기술용어(주제어) : Plastic Bonded Explosive(복합화약), Surface Energy(표면에너지), Interfacial Tension(계면장력), Work of Adhesion(부착력), Nonlinear Viscoelastic Properties(비선형 점탄성 특성)

1. 서 론

복합화약(PBX)은 점탄성 거동을 나타내는 고분자 결합제(binder matrix)에 다양한 크기의 고체 미립자가 고 충전된 점탄성 재료(highly filled viscoelastic material)이다. 고체 미립자는 강체에 가까우며, 결합

* 2004년 5월 12일 접수 ~ 2004년 6월 12일 심사완료

* 국방과학연구소(Agency for Defense Development)
주저자 이메일 : jsshim@add.re.kr

제는 약간교친 긴 사슬 lightly cross-linked)의 무정형 고분자로서 두 재료가 결합되어 복잡하고 심한 비선형 거동을 나타낸다고 알려져 있다^[1]. 또한 화약의 성능을 유지하기 위하여 일상 고폭약이 높은 구성비를 차지하고 있으며 나머지 적은 비율의 결합제가 복합화약의 물성(열적, 기계적 성질과 안전도)에 있어서 중요한 역할을 한다.

결합제의 가교밀도는 복합화약의 기계적 성질(탄성을, 최대응력, 연신율)과 밀접한 관련이 있으며, 또한 화약입자를 얹어매는 효과로 인하여 화약입자-결합제

간의 계면결합력에도 영향을 미친다. 또한 결합제의 극성(polarity) 역시 화약입자-결합제간의 계면결합력에 적지 않는 영향을 미칠 것으로 사료된다.

복합화약 조성개발에 있어서 가장 문제가 되는 것은 결합제계로부터 활성충전재의 분리(dewetting) 현상이다. 니트로아민계의 원료화약과 고분자 결합제간의 결합이 약한 시스템의 경우 외부로부터 응력을 받으면 결합제계로부터 활성충전재의 분리가 쉽게 일어나며, 이러한 현상은 복합화약의 기계적 물성을 현격하게 저하시킴은 물론 성능(performance) 및 감도(sensitivity)에도 영향을 미친다. 따라서 기계적 물성이 중요한 역할을 하는 복합화약이나 추진제의 조성 개발을 위해서는 활성충전재와 고분자 결합제간의 결합력을 증대시켜서, 결합제계로부터 활성충전재가 분리되는 현상을 억제하여야하며, 위와 같은 현상은 계면에서의 결합력 및 점탄성 특성을 해석함으로써 설계가 가능하다^[2~3].

2. 이 론

가. Network structure

고분자 물질은 큰 변형과 원상태로의 회복이 가능한 물질로 구성되어야 하며, 또한 원상태로의 회복이 용이하게 이루어지기 위해서는 고분자 사슬간의 가교점(cross-linking point)이 존재하여야 하며 따라서 고분자 사슬들은 망상구조를 형성해야만 한다. 이러한 고분자의 망상구조는 점탄성 특성(viscoelastic property)과 직접 연관된다.

망상구조 이론 중 가장 최근의 발전된 이론은 Phantom non-affine^[4] 이론이다. 이 모델의 가정에 따르면 가교점의 위치가 가교점들간의 상호간섭으로 인하여 거시적 변형에 따라 비례하여 변화되지 않고 가교점의 평균위치로부터 변동한다. 이 모델에서의 변형에 따른 자유에너지 변화는 (1)과 (2)식으로 표현한다.

$$\Delta A_{eL} = (1/2) \xi kT \sum_{i=1}^3 (\lambda_i^2 - 1) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \lambda_i &= (L/L_0)_i = (L/L^*)_i (L^*/L_0)_i \\ &= \alpha_i (V/V_0)^{(1/3)} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, ξ 는 $v(1-2/\theta)$ 로서 cycle number를 뜻하며 v 와 θ 는 가교밀도와 가교점의 관능기 수이다. k 는 Boltzmann 상수이며 T 는 절대온도를 말한다. 밀줄 문자 i 는 방향을 나타내며 L 은 변형길이를 나타낸다. L^* 와 L_0 는 각각 sol성분이 포함된 경우와 포함되어있지 않은 경우의 초기 길이이며, V 와 V_0 역시 sol성분이 포함된 경우와 포함되어있지 않은 경우의 초기 부피를 나타낸다. 따라서 λ 는 sol성분에 의한 변형과 외력에 의한 변형을 포함한 연신비이며 α 는 외력에 의한 연신비만을 뜻한다.

나. Stress-strain isotherm

(1)식의 자유에너지 변화량을 길이 변화로 미분하면 (3)식과 같이 변형력으로 나타낼 수 있다.

$$f_{ph} = (\partial A_{eL} / \partial L)_T, V = (\partial A_{eL} / \partial \alpha)_T, V (\partial \alpha / \partial L)_T, V \quad (3)$$

x, y, z 축 방향의 변형률은 단축연신일 경우 $\alpha_x = \alpha$, $\alpha_y^2 = \alpha_z^2 = 1/\alpha$ 로 나타낼 수 있으므로 (1)식과 (3)식으로부터

$$f_{ph} = (\xi kT / L^*) (V/V_0)^{2/3} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4)$$

(4)식이 산출되며 f_{ph} 를 단면적, A^* 로 나누면 응력 f_{ph}^* 는

$$f_{ph}^* = (\xi kT / V_0) v_{2c}^{1/3} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (5)$$

로 표현된다. 여기서 v_{2c} 는 (V_0/V) 를 뜻한다. 그리고 환산응력 $[f^*]_{ph}$ 는 다음의 (6)식으로 표현된다.

$$[f^*]_{ph} = f^* / (\alpha - \alpha^{-2}) = (\xi kT / V_0) v_{2c}^{1/3} \quad (6)$$

Phantom 망상구조란 물질의 특성과 무관하게 하

나의 사슬이 다른 사슬을 지배하지 않고 사슬간에 상호인력이 작용하지 않음으로써 사슬의 운동이 자유로운, 가설적인 망상구조이다. 따라서 변형력 f 는 phantom 망상구조 자체에 의한 변형력(f_{ph})과 사슬 간의 상호작용에 의한 변형력(f_c)의 합으로 표현된다 [5~6].

$$f = f_{ph} + f_c \quad (7)$$

다. 표면에너지

표면에너지는 Fowkes의 이론^[7]에 기초한 Kaelble식^[8]으로 설명할 수 있으며, 기본 식은 다음과 같다.

$$\frac{W_A}{2a_L} = \alpha_s + \beta_s (\beta_L/a_L) \quad (8)$$

여기서, W_A : work of adhesion [erg/cm²]

α_L , β_L : square root of the respective dispersion γ_{LV}^d and polar γ_{LV}^p parts of γ_{LV}

식 (8)은 Kaelble식인데, 접촉각 및 접착일 data를 사용하여 이식에 의해 도식하면 절편과 기울기 값으로부터 고체의 α_s (disperse phase), β_s (polar phase)와 표면에너지를 구할 수 있다.

라. 계면에너지

복합화약의 계면에서 작용되는 에너지는 (9)식으로 계산되며, 값이 낮을수록 계면간의 부착력이 좋다고 할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

여기서, γ_{SL} = interfacial tension of solid-liquid [dyne/cm]

γ_{SV} = surface energy of solid [dyne/cm]

γ_{LV} = surface tension of liquid [dyne/cm]

γ_{SV}^p = polar phase of solid-surface-

energy [dyne/cm]

γ_{SV}^d = disperse phase of solid-surface-energy [dyne/cm]

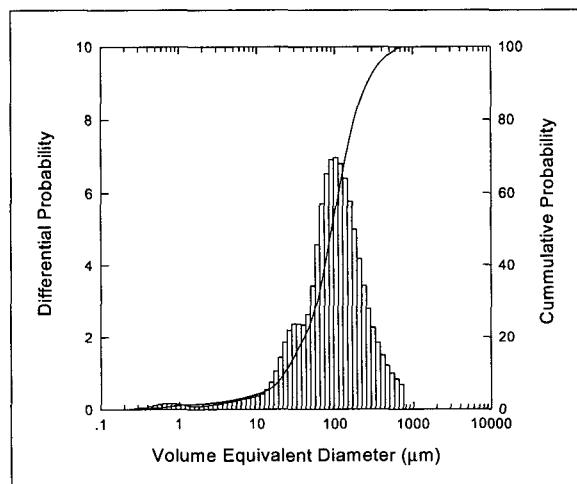
3. 실험방법

가. 분체(explosive)

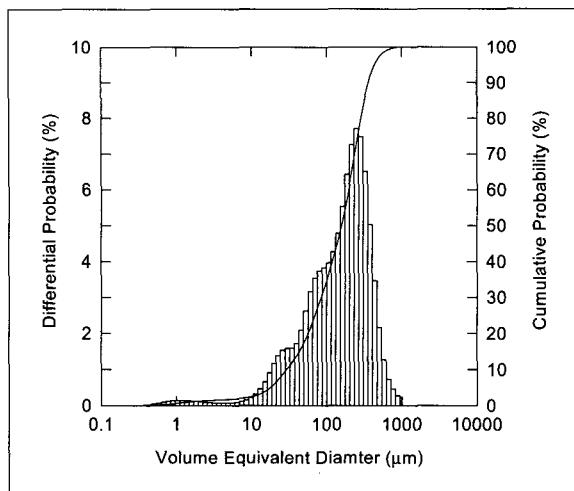
본 연구에 사용된 원료화약(HMX)은 영국 Royal ordnance에서 제조한 평균입경이 131μm인 β-HMX를 선택하였으며, RDX는 (주)한화에서 생산되는 제품을 사용하였다. 화약의 입도분포 및 평균입경은 Fritch 사의 laser particle sizer로 측정하여 그림 1과 2에 나타내었고, SEM(scanning electron microscope)사진을 측정하여 팔각형 모양의 형상을 하고 있음을 확인하였다. 원료화약에는 수분이 다향 포함되어 있기 때문에 진공 oven에서 3시간 이상 건조시켜 수분을 모두 제거시켰으며, 측정하고자 하는 용매들도 진공오븐에서 용매에 포함되어 있는 수분을 모두 제거하여 실험 오차를 줄일 수 있도록 하였다.

나. 결합제(binder)

결합제로 사용된 HyTemp는 Zeon chemical 제품으로 ethyl acrylate와 butyl acrylate의 공중합체이



[그림 1] Particle size distribution of HMX.



[그림 2] Particle size distribution of RDX.

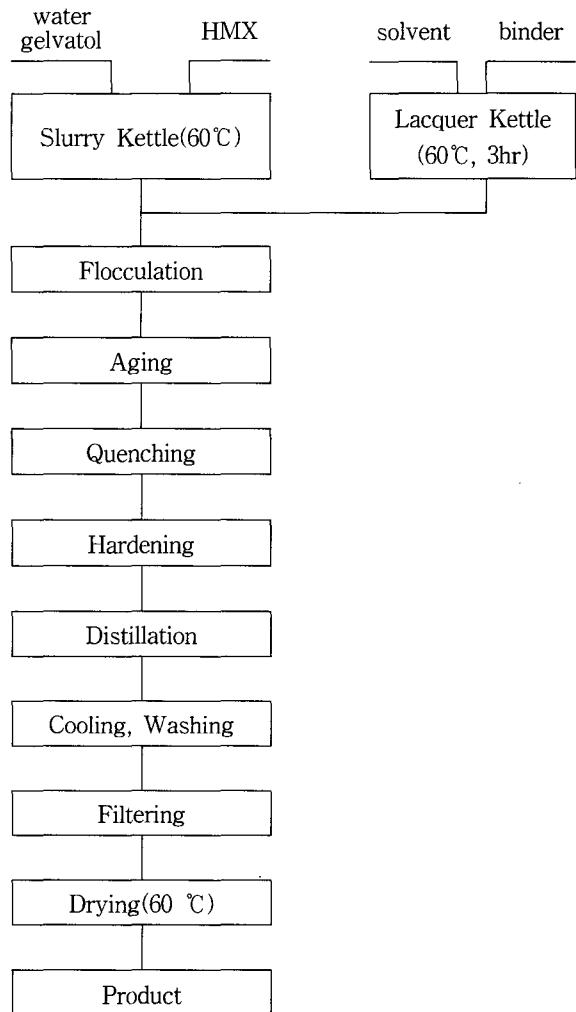
다. $p(dnpa/ba)$ 는 dnpa와 dnba의 공중합체로 상온에서 용매가 완전히 제거되면 고체의 성질을 갖는 물질이지만, 본 실험에서는 용매에 완전 용해시켜 사용하였다. Viton은 Dupont사 제품으로 vinylidene fluoride hexafluoro propylene copolymer로 상온에서 고체 성질을 띠고 있는 물질이다.

실험에 사용된 prepolymer HTPB(hydroxyl terminated polybutadiene)는 판농기가 carboxyl에서 hydroxyl로 변환된 고분자 결합제로 당 실험실에서 제조하였으며, 사용전에 수분을 제거하기 위하여 60°C의 온도에서 1시간이상 감압하였다.

다. 복합화약(PBX)

Mod-I(압축형 복합화약)은 원료화약이 92~95 중량%가 포함되어 있으며, 변형된 water-solvent slurry 방법에 의해 제조되었다. HMX는 적절한 분산제를 사용하여 물에 분산시켜 slurry를 형성시킨 후 결합제가 녹아있는 lacquer 용액을 slurry에 첨가한다. 결합제가 화약 결정표면에 박막코팅이 되어 적당한 크기의 molding powder가 형성되면 증류과정을 통해서 용매를 제거시켰다. 냉각, 세척, 건조 과정을 거친 molding powder를 사용하였으며, 그림 3에 Mod-I 복합화약 제조 공정을 도식화 하였다.

Mod-II(주조형 복합화약)는 원료화약이 85 중량%, 결합제류가 15 중량%의 비율로 제조되었다. 경화제



[그림 3] Mod-I 제조공정 흐름도.

를 제외한 결합제 성분을 혼화기(mixer)에 넣고 60°C에서 30분간 교반과 함께 감압(10mmHg)한 후 원료화약을 혼화기에 넣고 5분간 교반하였다.

이 후 수분과 기포를 제거하기 위하여 상온에서 1시간 동안 감압하였다. 저분자량체 지방족 diol과 경화제를 차례로 첨가한 후 최종적으로 10분간 교반과 함께 감압한 후 이를 사각형 mold에 주조하여 상온에서 1개월 동안 경화시켰다.

라. 계면 특성 및 기계적 성질 측정

복합화약 계면에서의 성질은 원료물질들의 접촉

[표 1] Experimental Conditions.

Test	Surface Energy	Mechanical Properties
Sample	HMX, RDX HyTemp, HTPB	Cylinder type Dog-bone type
Column size (cm)	0.9(D)×10(H)	
Sample size (cm)	3(W)×4(L) ×0.5(T)	
Temperature	20	-60 ~ 60°C
Crosshead Speed (mm/min)		100, 10, 1, 0.1, 0.05
Analysis	Wilhelmy method Kaelble method	Plantom non-affine Williams-Landel-Ferry

각을 측정, 표면에너지와 계면에너지를 계산하여 비교하였다. 복합화약의 기계적 성질은 다음의 8가지 온도(-60, -40, -30, -20, 0, 20, 40, 60°C)와 4가지의 crosshead speed(0.1, 1, 10, 100mm/min) 하에서 실험하였다. 시편은 T.L type의 dog-bone 시편과 cylinder type의 시편 제조 하였으며 시험장비는 Instron model 4500을 사용하였다.

복합화약의 계면을 이루고 있는 원료화약과 결합제의 계면상태를 SEM 사진을 통하여 관찰하였으며, 표 1에 실험조건을 요약하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 계면특성 해석

식 (8)의 Kaelble식에서 α_s (intercept) 와 β_s (slope)를 구하기 위해서 먼저 측정 액체 시료의 γ_{LV}^d (dispersion force)와 γ_{LV}^P (polar force) 값을 문헌에서 구하였고, 측정된 접촉각으로부터 표 2와 3에 계산한 원료화약과 결합제의 표면에너지 값을 정리하였으며, 그림 4와 5에 결합제 HyTemp와 원료화약

HMX의 $Wa/2\alpha_L$ vs. β_L/α_L 관계를 나타내었다. 그림 5의 HMX 표면에너지 도해에서는 원료화약인 HMX에 젖힘이 일어나는 용매가 많지 않아 data를 얻기가 쉽지 않았다.

이 결과로부터 결합제의 표면에너지는 31.36 ~ 41.96dyne/cm의 값을 얻었으며 원료화약은 HMX가 40.92dyne/cm, RDX는 43.1dyne/cm 이었다. 여기서, 원료화약이 결합제 보다 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이는 표면에너지 구성요소 중 극성성분이 강하게 작용하기 때문이다.

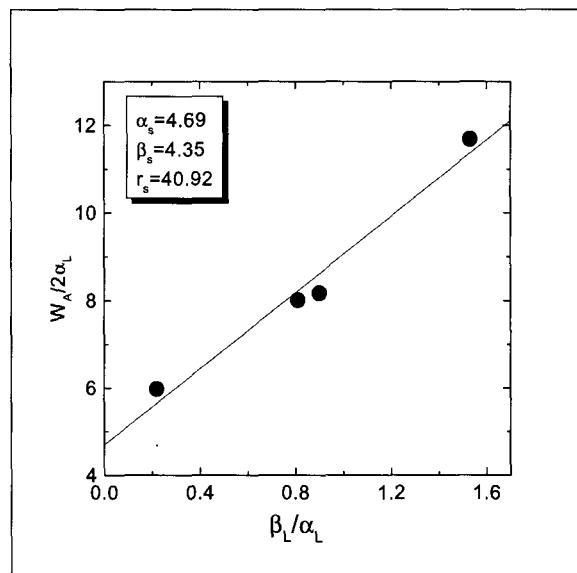
원료화약과 결합제간의 계면장력은 식 (9)의 geometric mean equation을 사용하였으며, 이때 원료화약을 solid로 하고, 결합제를 liquid로 하여 계산하였다. 두 물질이 계면을 형성하고 있을 때 두 물질간의 성질(계면에너지)이 비슷할수록 계면장력은 낮은 값을 나타내며, 부착력-즉 계면을 분리하는데 요구되는 일(work)은 값이 클수록 그 계면에서 원료화약과 결합제는 좋은 접착 상태를 형성하고 있다고 해석할 수 있다. 그러므로 원료화약과 결합제 사이의 계면장력값이 낮은 복합화약이 화약입자에 대한 결합제의 피복정도가 우수할 것으로 여겨지며, 더 나아가 복합화약의 감도와 성능에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

[표 2] Interfacial Energy of Mod-I.

Items Material	γ_s^D (dyne/cm)	γ_s^P (dyne/cm)	γ_s (dyne/cm)	Interfacial Tension (dyne/cm)	Work of Adhesion (erg/cm ²)
Viton	23.91	18.15	41.96		
HyTemp	21.62	16.49	38.17		
DNPA/BA	28.20	9.73	37.63		
HMX	22.00	18.82	40.92		
HMX-Viton				0.044	82.84
HMX-HyTemp				0.145	78.93
HMX-DNPA/BA				1.898	76.95

[표 3] Interfacial Energy of Mod-II.

Material	γ_s^P (dyne/cm)	γ_s^P (dyne/cm)	γ_s (dyne/cm)	Interfacial Tension (dyne/cm)	Work of Adhesion (erg/cm ²)
HTPB1	16.98	16.79	33.37		
HTPB2	17.32	15.75	33.08		
HTPB3	17.11	14.25	31.36		
RDX	19.0	24.1	43.1		
RDX- HTPB1				0.316	76.19
RDX- HTPB1				0.934	75.26
RDX- HTPB1				1.336	73.12



[그림 5] Surface free energy of HMX.

는 우수하여 이들을 분리하는데 요구되는 일인 부착력은 커짐을 알 수 있었다.

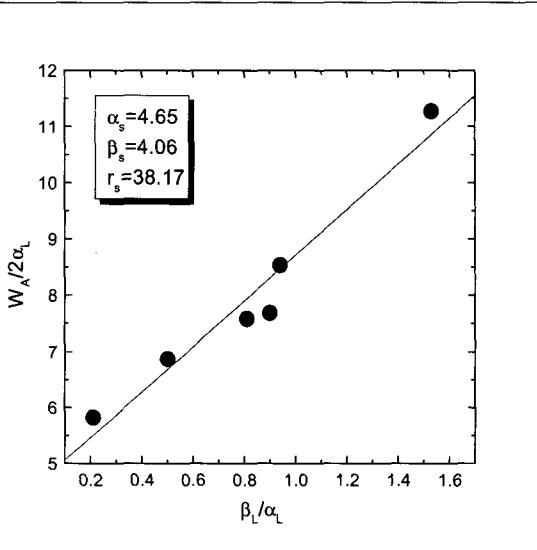
또한, 원료화약과 결합제간 극성성분의 차이가 적을수록 계면에서의 부착상태는 좋아 계면장력은 적은 값을 나타내며, 두 계면을 분리하는데 소요되는 부착력은 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 위에서도 잠깐 언급하였듯이 표면에너지는 London 분산 힘(γ^d), Debye 유도 힘(γ^i), Keesom 쌍극자-쌍극자 힘(γ^p), 수소결합(γ^h)간의 상호작용에 의해 표현되지만 실제로 분산(γ^d)과 비분산($\gamma^n = \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h$)성분(극성성분)의 합으로 표현되어져 극성성분의 역할이 매우 중요하다 하겠다.

나. 표면관찰

계면에서의 부착상태를 SEM을 통하여 관찰하였다. 그림 6에서 보듯이 Mod-I에서는 원료화약과 결합제간의 계면 결합이 매우 약해 원료화약이 표면에 노출되어 있는 반면에 Mod-II에서는 노출된 원료화약이 거의 없을 정도로 결합제들이 원료화약을 겹겹이 코팅하여 계면 결합이 잘 형성됨을 알 수 있다.

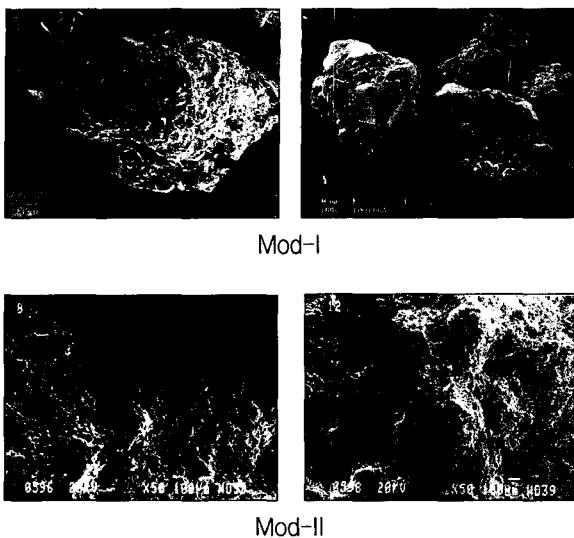
다. 복합화약의 점탄성 특성

고분자의 점탄성 특성중 하나는 탄성율이 시간과



[그림 4] Surface free energy of HyTemp.

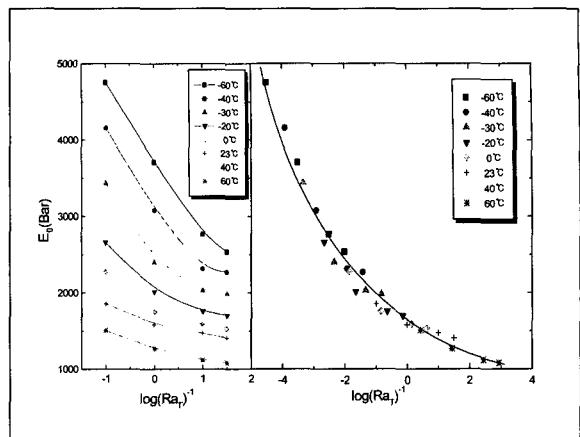
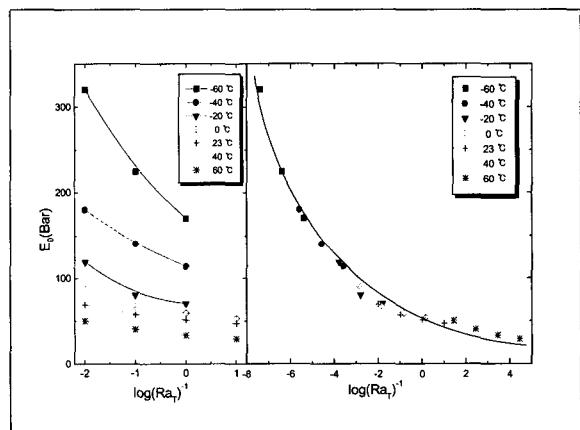
표 2와 3에서 보듯이 각 원료의 표면에너지값은 커야 되며, 표면에너지는 극성과 비극성 성분으로 구분되는데 이 극성성분의 값이 표면에너지에 큰 영향을 미친다. 또한, 화약과 결합제간 표면에너지의 차이가 적을수록 계면에너지값도 적음을 알 수 있었으며, 계면에너지가 적을수록 계면에서의 두 물질의 부착정도



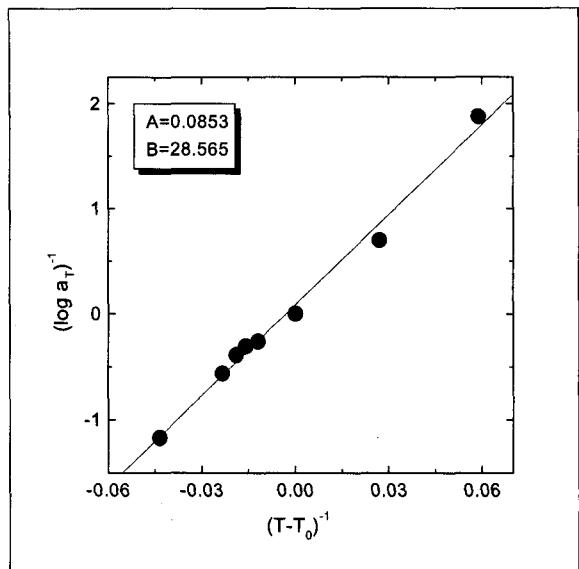
[그림 6] SEM of Mod-I, Mod-II.

온도의 함수이며, 탄성을 시간곡선과 탄성을 온도-곡선이 동일한 모양을 갖는다는 것이다. 즉, 시간의 경과에 따른 탄성을 변화 형태가 온도를 상승시킬 때 일어나는 탄성을 변화 형태와 매우 유사한 효과를 이용하여 여러 온도에서 짧은 시간동안 일어나는 탄성을 변화를 중첩시킴으로서 한 온도에서의 장시간 동안 탄성을 변화를 망라할 수 있으며, 이를 시간-온도 중첩원리^[9]라 한다. 이 원리는 경과시간을 변형속도로 대신할 수 있으므로 여러 온도에서 측정하기 쉬운 변형속도에서의 기계적 성질로부터 측정이 어려운 저속 변형속도나 고속 변형속도에서의 기계적 성질을 관찰할 수 있으며, 특히 복합화약의 경우 예상치 못한 조건이나 충격에서의 기계적 성질 등을 파악할 수 있다^[10].

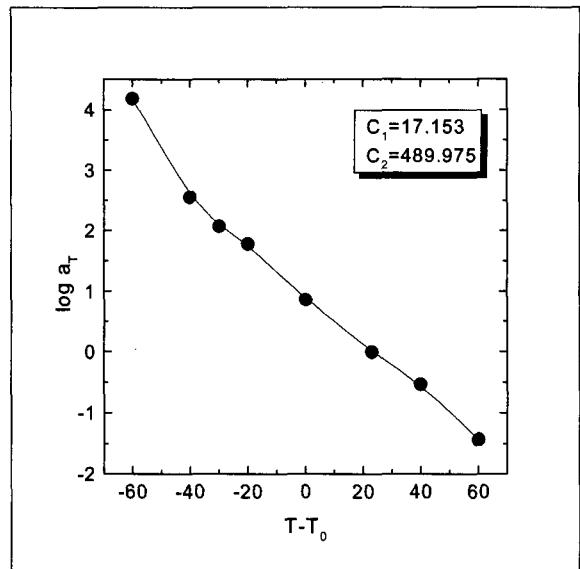
그림 7와 8은 이 원리를 이용하여 여러 온도와 좁은 범위의 변형속도 하에서 측정된 복합화약의 탄성을로부터 한 온도에서 넓은 범위의 변형속도에서의 탄성을 변화를 망라한 master curve이다. 그림의 좌측면은 저온에서 고온까지 20°C 간격으로 각각 수행된 온도에서 변형 속도에 따른 복합화약의 탄성을 변화곡선을 나타낸 것이다. 23°C에서의 탄성을 변화곡선을 기준으로 저온에서의 탄성을 변화곡선을 좌측으로, 고온에서의 탄성을 변화곡선을 우측으로 이동시켜 우측면의 master curve와 같이 23°C에서의

[그림 7] Time-temperature superposition principle illustrated with Mod-I ($T=23^{\circ}\text{C}$).[그림 8] Time-temperature superposition principle illustrated with Mod-II ($T=23^{\circ}\text{C}$).

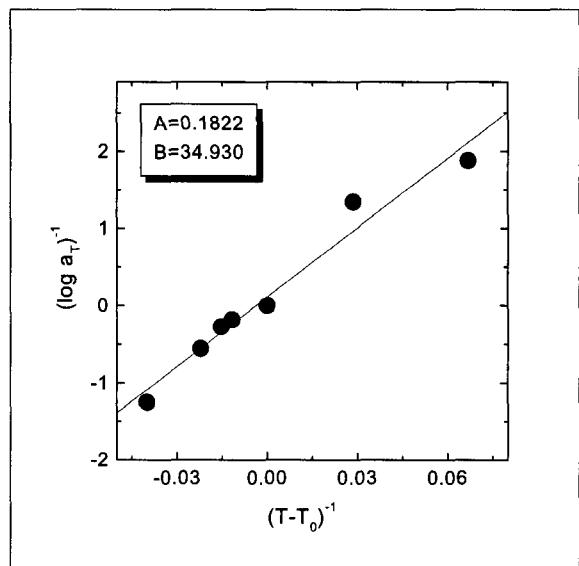
변형속도에 따른 탄성을 변화를 총망라할 수 있는 하나의 곡선을 구할 수 있다. 각 곡선의 연결을 위하여 곡선의 접선 기울기가 동일한 좌표까지의 이동이 요구되며, 이 이동 거리를 shift factor, a_T 라고 한다 (그림 9, 10). Shift factor를 상용대수화한 $\log a_T$ 와 각 온도와 기준온도와의 차이 $T-T_0$ 간의 관계를 설명한 WLF(Williams-Landel-Ferry)식^[11]에 따르면 universal constant(Poisson's ratio = 0.5 일 때) C_1 과 C_2 는 각각 8.86과 101.6으로 밝혀져 있으나 본 실험의 경우 이를 값과의 차이는 Mod-II 보다 Mod-I 이 더 큼을 확인할 수 있었으며(그림 11, 12), 이는



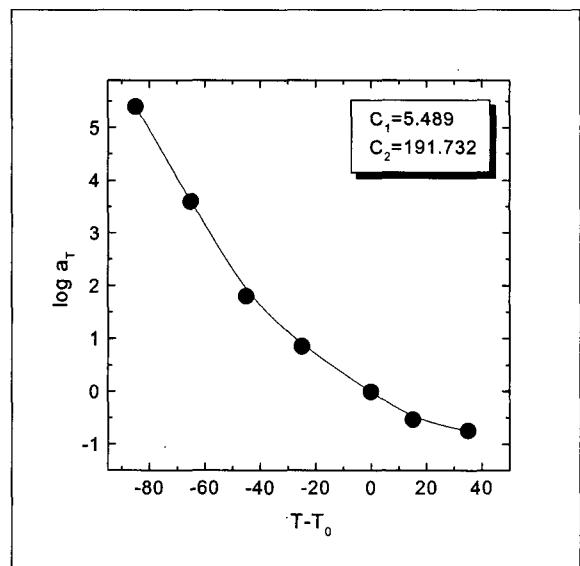
[그림 9] Shift-factor of Mod-I.



[그림 11] WLF equation of Mod-I.



[그림 10] Shift-factor of Mod-II.



[그림 12] WLF equation of Mod-II.

SEM 사진에서도 볼 수 있듯이 Mod-II의 계면이 Mod-I보다 훨씬 개선된 상태를 보이고 있기 때문이다. 또한, constant의 차이는 외력에 의하여 발생되는 계면에서의 부피변화를 의미하여, universal constant 와의 차이가 크면 클수록 계면에서의 결합 상태는 양호치 않음을 의미한다.

5. 결 론

복합화약의 계면을 구성하고 있는 물질들의 표면특성이 결합제-화약입자간의 계면결합력 및 복합화약의 기계적 특성에 미치는 영향을 비교분석하여 다음의 몇 가지 결론을 얻었으며, 본 연구 결과를 바탕으로

복합화약의 최적조성 선정을 위한 기초 자료는 물론 취약성 및 잠정 평가에 응용할 수 있다.

- 복합화약의 원료로 사용되는 질산계열 화약과 고분자 결합제의 접촉각을 측정하였으며, 측정된 접촉각으로부터 Kaelble equation을 사용하여 이들 물질의 표면에너지를 계산하였다. 각 물질간의 표면에너지 차이는 크지 않았으며, 원료화약과 결합제간의 표면에너지 차이가 적을수록 계면에서 원료화약과 결합제가 강한 부착상태를 보여 계면장력은 작아졌으며, 계면을 분리하는데 요구되는 일인 부착력은 커짐을 확인 할 수 있었다. 또한, Mod-I의 압축형 복합화약보다 Mod-II의 주조형 복합화약의 결합상태가 훨씬 좋음을 SEM 사진을 통해서도 관찰할 수 있었다.
- WLF식에 의한 constant C_1 과 C_2 는 기준 값에서 많이 벗어남을 확인할 수 있었는데, 계면결합상태가 좋은 Mod-II의 C_1 과 C_2 값이 universal constant 값에 근접함을 확인하였다. 보편적으로, universal constant 와의 차이가 클수록 계면에서의 부착상태가 약해지며, 이는 SEM 사진을 통해서도 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Özüpek, S. and Becker, E. B., "Constitutive Equations for Solid Propellants", *J. Eng. Mat. Tech.*, vol. 119, 1996, pp.125~132.
- [2] Chen, U. D., So, H., "Statistical Model for Predicting the Strength of Solid-Filled Rubbers", *Poly. Eng. Sci.*, vol. 15, 1989, pp.

2884~2888.

- [3] Anderson, L. L., "A Predictive Model for the Mechanical Behavior of Particulate Composites", Ph. D Dissertation, Univ. of Massachusetts, 1996.
- [4] William, W. G., "Elasticity and Chain Dimensions in Gaussian Networks", *Macromolecules*, vol. 8, 1975, pp.865~868.
- [5] Erman, B. and Flory, P. J., "Theory of Elasticity of Polymer Networks II. the Effect of Geometric Constraints on Junctions", *J. Chem. Phys.*, vol. 68, 1978, pp.5363~5369.
- [6] Erman, B., Waggoner, W. and Flory, P. J., "Elastic Modules and Degree of Cross-Linking of Poly(Ethyl-Acrylate) Network", *Macromolecules*, vol. 13, 1980, pp.1554.
- [7] Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion", Dekker, NY, 1982, pp.184.
- [8] Kaelble, D. H., Dynes, P. J. and Cirlin, E. H., "Interfacial Bonding and Environmental Stability of Polymer Matrix Composites", *J. Adhesion*, vol. 6, 1974, pp.23~48.
- [9] Aklonis, J. J. and Macknight, W. J., "Introduction to Polymer Viscoelasticity", 2nd. Ed.. John Wiley and Sons Inc., New York, 1983, pp.299~302.
- [10] Baijal, M. D., "Plastics Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons Inc., New York, 1982, pp.326.
- [11] Williams, D. J., "Polymer Science and Engineering", Englewood Cliffs, New Jersey, 1971, pp.301.