



1,2,3-트리아졸 폴리머의 상호계수 χ 의 결정

이동훈 · 이수경* · 김경태** · 백현중* · 전흥배** · 민병선*** · 김원호†

부산대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과, **광운대학교 화학과, ***국방과학연구소
접수일(2013년 2월 27일), 수정일(2013년 3월 11일), 게재확정일(2013년 3월 13일)

Determination of Interaction Parameter χ of the 1,2,3-Triazole Crosslinked Polymer

Dong-Hoon Lee, Sookyeong Lee*, Kyoung Tae Kim**, Hyun-Jong Paik*,
Heung Bae Jeon**, Byoung Sun Min***, and Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University

**Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University*

***Department of Chemistry, Kwangwoon University*

****Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development*

San 30 Jangjeon-Dong, Gunjung-Gu, Busan 609-735, Korea

***Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea*

****Yuseong, P.O. Box 35, Daejeon 305-600, Korea*

(Received February 27, 2013, Revised March 11, 2013, Accepted March 13, 2013)

요약 : 폴리머의 가교밀도는 팽윤 실험 데이터를 이용한 Flory-Rehner 식에 의하여 정량적으로 계산할 수 있는데, Flory-Rehner 식에서 상호계수 (χ) 항에 있는 lattice constant β_1 값은 주의해서 선정되어야 한다. 이 β_1 값은 경험에 의한 실험값으로 연구자에 따라 조금씩 다른 값이 선택되어 사용되고 있다. 일반적으로 Mooney-Rivlin 식에서 가교점 사이의 평균 분자량 M_c 값은 Flory-Rehner 식에서의 M_c 값과 동일한 의미를 가지며 Mooney-Rivlin 식으로부터 M_c 값을 구하면 Flory-Rehner 식에서 β_1 값을 구할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 먼저 Flory-Rehner 식의 상호계수 (χ) 항의 β_1 ($=0.34$) 과 1,2,3-트리아졸 폴리머의 팽윤 실험 데이터를 적용하여 M_c 값을 계산하고, 두 번째로 인장 실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 식을 이용하여 M_c 값을 계산 후 비교하였다. 결과적으로 두 개의 M_c 값이 거의 유사하여 Flory-Rehner 식의 상호계수 (χ) 를 위해 선정된 β_1 ($=0.34$) 값이 적절함을 증명하였다.

ABSTRACT : The crosslinking density of polymer can be quantitatively calculated by the Flory-Rehner equation using the swelling experimental data and the lattice constant β_1 of interaction parameter (χ) in this equation should be chosen have used cautiously. This β_1 is the experimental data by rule of thumb, and researchers have used little different values respectively. Generally, the average molecular weight between crosslink points M_c in the Flory-Rehner equation and the Mooney-Rivlin equation have the same value, and β_1 can be calculated when the M_c in the Flory-Rehner equation is given. Therefore, in this research, firstly we calculated the M_c using the selected β_1 ($=0.34$) and the swelling experimental data of 1,2,3-triazole polymer from the Flory-Rehner equation, secondly the M_c from the Mooney-Rivlin equation is calculated by the tensile experimental data, and finally two M_c were compared. As a result, two M_c values were almost the same, and it was proved that the β_1 ($=0.34$) was selected properly.

Keywords : crosslinking density, Flory-Rehner equation, interaction parameter, Mooney-Rivlin equation, 1,2,3-triazole polymer

I. 서론

최근 우주 항공 산업의 발전과 장거리 미사일 개발이 활발하게 이루어지면서 높은 내탄도 성능 및 우수한 기계적 물성을

가지는 고 에너지 로켓 추진제의 개발이 요구된다. 특히 저장성이 용이하고, 짧은 시간 동안 높은 추력을 발생시킬 수 있어 고속 비행체의 가속에 적합한 복합형 고체 추진제 (composite solid propellant) 의 개발이 지속적으로 연구되고 있다. 복합형 고체 추진제의 중요 성분인 바인더 (binder) 는 산화제와 연료를 물리·화학적으로 결합시켜 넓은 범위의 작동 온도 하에

† Corresponding Author. E-mail: whkim@pusan.ac.kr

노출되어 있는 추진제 그래인에 만족할 만한 기계적 성질을 유지시켜 주고 추진력 발생에 필요한 연소성 물질로도 작용한다.¹ 최근에 1,2,3-트리아졸 네트워크 시스템 (1,2,3-triazole network system) 으로 제작된 바인더는 수분에 민감하지 않아 비염소계 산화제 적용에 유리하고 합성 과정 중 부산물이 발생하지 않아 친환경적인 고체 추진제 바인더 기술로서 주목을 받고 있다.^{2,5} 1,2,3-트리아졸 결합은 아지드 (azide) 와 에티닐 (ethynyl) 작용기 사이의 1,3-이극성 고리첨가반응 (1,3-dipolar cycloaddition reaction) 에 의해 만들어지며, Huisgen 이 체계적으로 연구한 이래로 다양한 반응물과 온도, 촉매를 이용하여 여러 분야에서 연구되었다.⁶⁻⁸ 1,2,3-트리아졸 결합으로 이루어진 고체 추진제 바인더 또한 1980년 후반부터 지금까지 많은 응용 분야에서 연구되고 있으며, 최근에 들어 영향력 있는 특허와 연구 결과물들이 보고되고 있다.^{4, 5, 7-11}

이러한 1,2,3-트리아졸 고분자를 바인더에 적용하기 위한 중요한 요소 중의 하나가 적절한 가교밀도의 형성이다. 일반적으로 고체추진제 바인더의 가교밀도는 낮은 것이 좋은데, 이는 추진제 내에서 발생하는 물리적 에너지를 적절히 분산시켜주고, 파열 (fracture) 에 대한 저항성이 좋아지기 때문이다.¹² 그러나 지나치게 가교밀도가 낮으면 추진제의 전체적인 기계적 물성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서 제조된 1,2,3-트리아졸 고분자가 바인더로서 적용 가능 여부를 판단할 수 있는 정량적인 가교밀도의 계산 방법이 필요한데 이에 충전제가 들어있지 않은 고분자로 인장 실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 식을 사용하는 방법이 있다.¹³⁻¹⁵ 가교밀도를 계산할 수 있는 또 다른 방법으로는 팽윤 실험 데이터를 이용한 Flory-Rehner 식을 사용하는 것이다. 이 식은 폴리머 내에 충전물이 존재하더라도 가교밀도 계산이 가능하여 많은 연구에서 유용하게 사용되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 단, Flory-Rehner 식에서 상호계수 (χ) 항에 있는 β_1 값을 주의해서 선정되어야 한다. 이 β_1 값은 경험에 의한 실험값으로 오래된 문헌에서는 0.34 가 많이 사용되는데, 0.34 보다 0.0 이 보다 적절하다는 의견도 있다.¹⁸ 본 연구에서는 폴리카프로락톤 prepolymer 로부터 제조된 1,2,3-트리아졸 고분자의 상호계수 χ 값을 구하고자 하였다. 인장 실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 으로 M_c 값을 계산 후 이 값을 이용하여 Flory-Rehner 식으로부터 상호계수 χ 값을 도출하였다. 또한 실험 데이터를 이용하여 적절한 β_1 값을 확인하였다.

II. 이론

2.1 Mooney-Rivlin 식

미충전 고분자의 가교밀도는 팽윤되지 않은 시편을 이용하여 식(1)로 인장 실험에서 측정된 응력-변형 값으로부터 구할 수 있다.¹³⁻¹⁵

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1)$$

여기서 σ 는 공학적 응력으로 시편을 신장시키는데 필요한 단위 면적 (A_0) 당 힘 (F) 을 뜻하며, λ 는 연신비, C_1 과 C_2 는 탄성 계수이다. 분자 이론에 따르면 식(2)를 응용할 수 있다.

$$2C_1 = 2\rho RT\nu = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2)$$

ρ : 시편의 밀도 (g/cm^3)

ν : 가교밀도 (mol/g)

M_c : 가교점 사이의 평균 분자량 (g/mol)

그리고 $\sigma/\lambda - \lambda^{-2}$ 와 $1/\lambda$ 을 Figure 1 과 같이 그래프로 나타내면 y 절편으로부터 $2C_1$ 값을 구하여 가교점 사이의 평균 분자량 (M_c) 과 가교밀도 (ν) 를 계산할 수 있다.

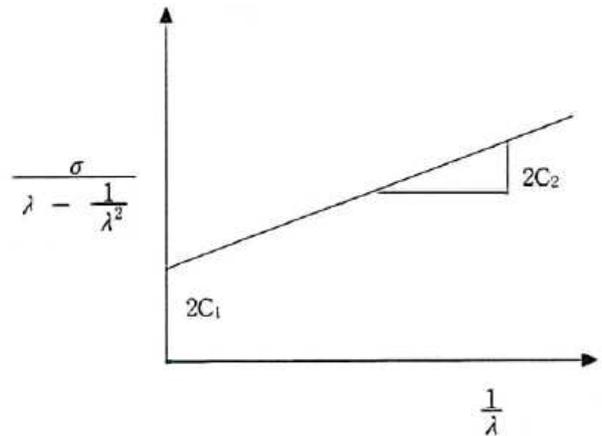


Figure 1. Determination of $2C_1$ by Mooney-Rivlin equation.

2.2 Flory-Rehner 식

고분자 내에 충전물과 같은 보강 효과를 나타내는 입자들이 포함되어 있는 경우에는 Mooney-Rivlin 식을 만족하지 않으며, 이 경우에는 팽윤 시편을 이용하여 식(3)과 같은 Flory-Rehner 식을 사용할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷

$$\nu = \frac{1}{2M_c} = - \frac{\ln(1 - V_1) + V_1 + \chi V_1^2}{2\rho V_0 (V_1^{1/3} - V_1/2)} \quad (3)$$

ρ : 시편의 밀도 (g/cm^3)

ν : 가교밀도 (mol/g)

M_c : 가교점 사이의 평균 분자량 (g/mol)

V_1 : 팽윤된 고분자의 부피분율
 V_0 : 용매의 몰 부피 (cm^3/mol)
 χ : 고분자와 용매의 상호계수

Flory-Rehner 식으로 가교밀도를 구하기 위해서는 고분자와 용매의 상호계수인 χ 값을 알아야 하는데 이 값은 고분자 종류, 분자량, 용매의 종류, 온도, 가교 구조 등에 따라 민감하게 변하는 값이다.

$$\chi = \beta_1 + \frac{V_0}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (4)$$

β_1 : 0.34 (실험적 경험 값) 또는 0.0
 δ_p : 고분자의 용해도 상수
 δ_s : 용매의 용해도 상수

III. 실험

3.1. 실험재료

본 실험에서는 폴리카프로락톤 기본 골격의 아지드기를 가지는 prepolymer 와 3 차원 망상구조를 부여하기 위하여 말단 아지드기가 3 개인 가교제를 합성하였고 양 말단에 에틸닐기를 가지는 경화제를 합성하였다. 그 후 이들을 용매와 반응축매 없이 혼합 및 가열하여 Figure 2와 같이 1,2,3-트리아졸 네트워크를 형성하였다.

Prepolymer 를 합성하기 위하여 양 말단에 수산기를 가진

폴리카프로락톤 0260 (3000 g/mol) 을 바탕으로 메틸렌클로라이드 하에서 메틸술포닐클로라이드 (MsCl) 와 피리딘을 각 4 당량을 사용하여 158 시간 동안 반응시키고, 탄산수소나트륨 (포화), 1 M 염산, 증류수로 세척한 후, 용매를 감압 증류로 제거하여 메실화시켰다. 이 반응물을 아지드화나트륨 (NaN_3) 10 당량, 디메틸포름아미드 (DMF) 하에서 48 시간 동안 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 증류수와 메틸렌클로라이드를 첨가하여 유기용매 층으로 추출하고 감압 증류로 용매를 제거하여 양 말단을 Figure 3 과 같이 아지드화 하였다 (수율 58%). 가교제는 수산기가 3개인 폴리카프로락톤 0310 (900g/mol) 을 출발 물질로 사용하여 메틸술포닐클로라이드와 피리딘을 각 5 당량, 아지드화나트륨 (NaN_3)을 15 당량 사용하여 prepolymer 를 얻은 것과 동일한 방법으로 Figure 3 과 같이 말단을 아지드화시켜 사용하였다 (수율 67%). 경화제의 첫 번째로 에탄디올을 프로피올산 4 당량과 벤젠 하에서 *p*-톨루엔술포산을 촉매로 하여 48 시간 동안 환류를 진행할 때, 딘-스타크 트랩 (Dean-Stark trap) 을 사용하여 물을 제거하였다. 반응이 끝난 후 감압 증류로 벤젠을 제거한 다음, 실리카 칼럼을 통하여 Figure 4와 같이 단분자 형태의 생성물을 얻었다 (경화제 A, 수율 56%). 두 번째 경화제로 올리고머 형태의 폴리카프로락톤 디올 (530g/mol) (Aldrich) 에 프로피올산을 3 당량 사용하여 앞의 경화제와 동일한 방법으로 제조하였다 (경화제 B, 수율 37%). 생성물의 구조분석은 핵자기 공명기 (^1H NMR, ^{13}C NMR; JNM-AL400 spectrometer, JEOL Ltd., Japan) 와 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선 분광기 (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy; ATR-FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) 를 사용하였다.

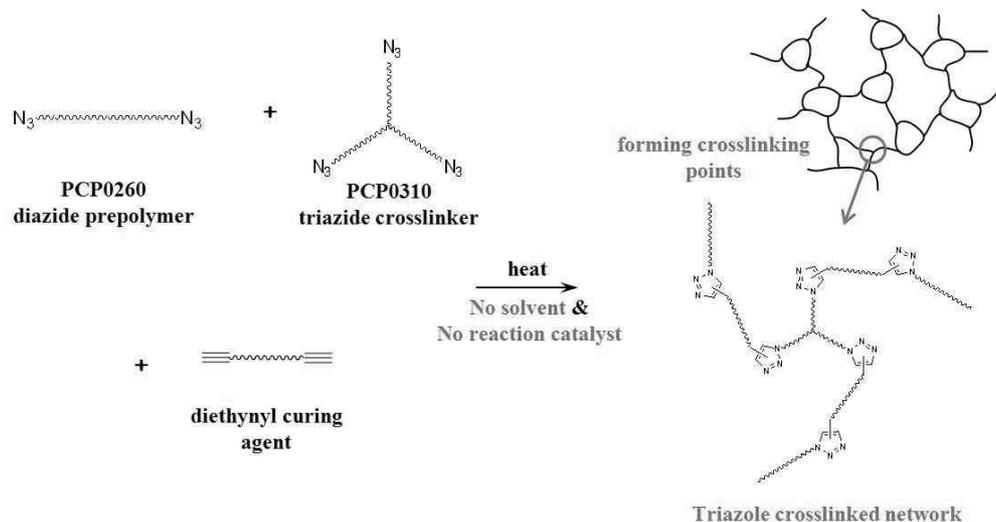


Figure 2. The formation of 1,2,3-triazole crosslinked network polymer.

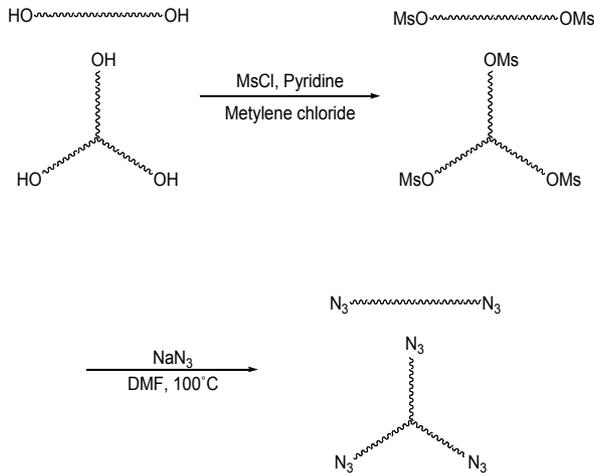


Figure 3. The azidation of prepolymer and crosslinker.

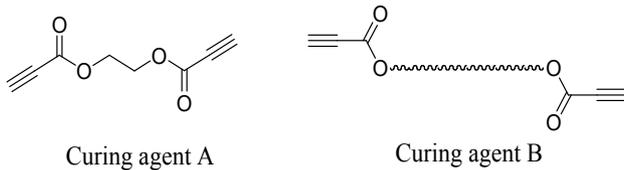


Figure 4. The two types of dipolarophile curing agent.

3.2. 1,2,3-트리아졸 고분자의 제조와 기계적 특성 평가

1,2,3-트리아졸 고분자를 제조하기 위하여 아지드화된 prepolymer 와 가교제의 아지드기에 대한 친 쌍극자체 (dipolarophile) 경화제의 에티닐기 당량비 ($C\equiv CH/N_3$) 를 1.1 이 되도록 Table 1 과 같이 정량하여 회전식 진공 농축기 (rotary evaporator) 에서 55°C 로 30 분 동안 혼합하였다. 고분자 제조 시 반응 촉매는 실제 바인더의 적용에 있어서 용해성이나 분산성의 문제를 야기할 수 있기 때문에 사용되지 않았다.⁵ 고분자를 형성하기 위하여 테프론 코팅이 된 철판 몰드를 이용하였고, 경화 온도를

52°C 로 7 일 동안 오븐 안에서 경화시켰다. 1,2,3-트리아졸 고분자는 아령형 시편 (3561mm, ISO 37 type 4) 으로 제조하여 만능 재료 시험기 (Universal Testing Machine; KSU-05M-C, KS-tester, Korea) 를 이용, 52°C 열 분위기에서 50 mm/min 의 인장 속도로 기계적 물성을 평가하였다.

3.3. 1,2,3-트리아졸 고분자의 팽윤 특성 평가

합성된 1,2,3-트리아졸 고분자의 가교 정도를 평가하기 위하여 용해도 상수의 범위가 7.24 ~ 14.28 (cal/cm^3)^{1/2} 에 해당하는 다양한 유기용매 조건 (*n*-Hexane, 7.24; Cyclohexane, 8.18; Toluene, 8.91; Chloroform, 9.21; Methylene chloride, 9.93; Pyridine, 10.61; Dimethylformamide, 12.14; Ethyl alcohol, 12.92; Methyl alcohol, 14.28) 에서 팽윤 실험을 실시하였다. 시료들을 유사한 크기 (20×2×1 mm³, 50 mg) 로 제조하여 상온에서 1 일 동안 침지시킨 후 팽윤된 무게를 측정하였다. 팽윤도 Q 는 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$Q (\%) = \left\{ 1 + \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} - 1 \right) \frac{\rho_2}{\rho_1} \right\} \times 100 \tag{5}$$

ω_1 : 팽윤 전 시편의 무게 ω_2 : 팽윤 후 시편의 무게
 ρ_1 : 용매의 밀도 ρ_2 : 폴리머의 밀도

IV. 결과 및 고찰

4.1. 구조 분석

1,2,3-트리아졸 고분자의 결합 생성 과정을 확인하기 위하여 ATR-FTIR 분석을 실시하였으며, 아지드화된 폴리카프로락톤 0260 prepolymer 의 분석 결과를 Figure 5 (a) 에 나타내었고 prepolymer 와 가교제, 경화제 A 를 혼합한 지 30 분 후의 피크 거동을 Figure 5 (b) 에 나타내었다. 그리고 7 일간 최종적으로 경화를 마친 후의 피크 거동을 Figure 5 (c) 에 나타내었다. 아지드화 되어서 수산기 (3230 ~ 3550 cm^{-1}) 피크가 사라져

Table 1. Sample information

Material Information	Prepolymer PCP0260	Crosslinker PCP0310	Curing agent A	Curing agent B
Molecular Weight (g/mol)	3050.026	975.038	166.133	634.065
Index (eq/kg)	0.656	3.077	12.039	3.154
Codes	Curing agent		Equivalent Ratio	Crosslinker contents
PA	A		-C≡CH / -N ₃ = 1.1	20 wt% to prepolymer
PB	B			

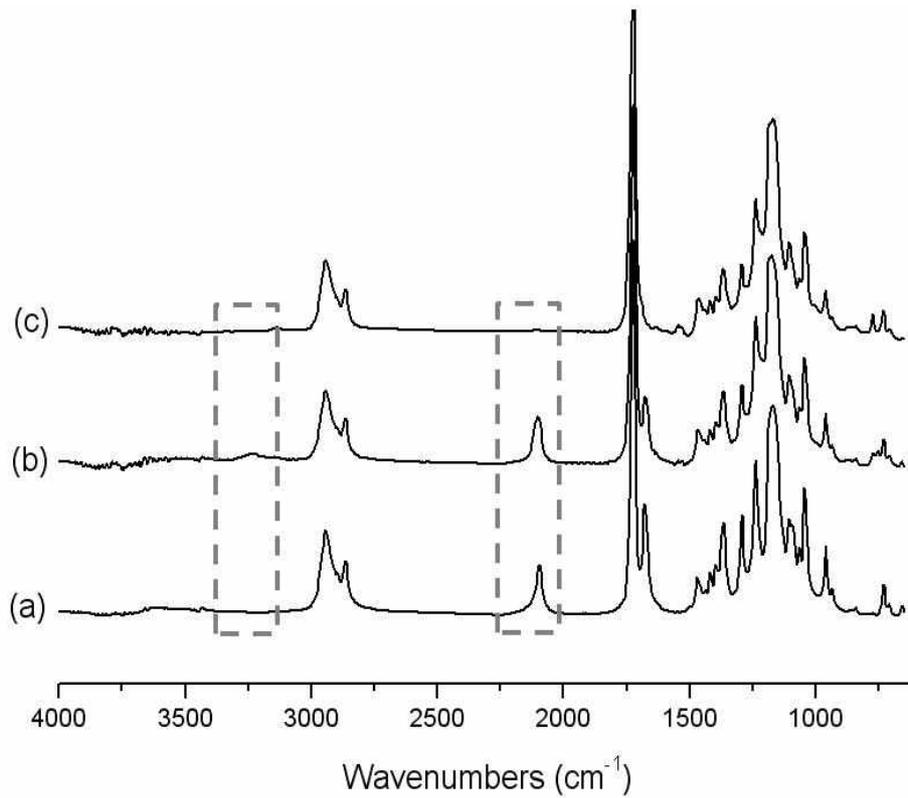


Figure 5. ATR- FTIR spectra of PCP0260 prepolymer (a), after mixed 30 minutes of 1,2,3-triazole polymer (b), and completely cured 1,2,3-triazole polymer during 7 days (c).

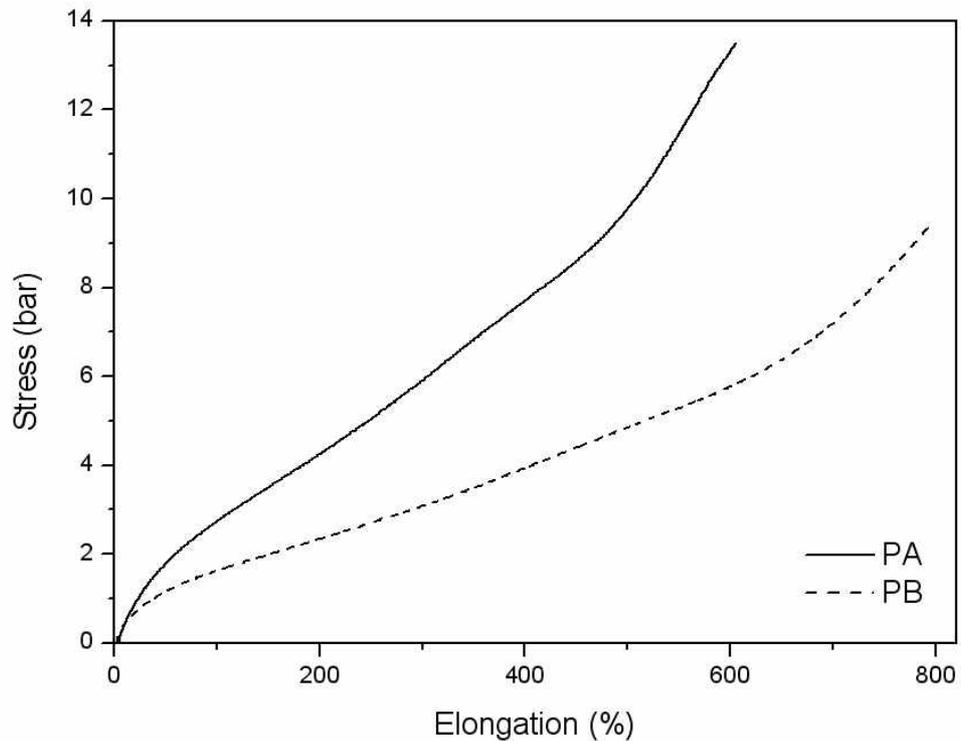


Figure 6. The results of tensile test of 1,2,3-triazole crosslinked polymers.

Table 2. Analysis of mechanical properties of 1,2,3-triazole crosslinked polymers

Codes	Elongation at break (%)	Tensile strength (bar)	100% Modulus (bar)	300% Modulus (bar)
PA	605.9	13.51	2.75	5.91
PB	793.5	9.36	1.63	3.08

있는 폴리카프로락톤 0260 prepolymer 에 가교제와 에티닐 경화제가 투입되어 혼합한지 30 분 후, 에티닐기 ($2100 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$, $3170 \sim 3340 \text{ cm}^{-1}$) 의 피크가 아지드기 ($2030 \sim 2195 \text{ cm}^{-1}$) 피크와 중복이 되면서 나타나는 것을 알 수 있었으며, 7 일 동안 경화가 진행되면서 1,2,3-트리아졸 결합이 형성되어 에티닐기와 아지드기의 피크가 함께 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 올리고머 형태의 경화제 B 를 사용하여도 같은 거동을 나타내었다.

4.2. 기계적 물성 분석

경화제의 형태에 따른 1,2,3-트리아졸 고분자의 기계적 물성을 평가하여 그 결과를 Figure 6 와 Table 2 에 나타내었다. 경화제 A 를 사용한 시험편이 경화제 B 를 사용한 것보다 높은 인장강도와 모듈러스 (100%, 300%) 를 나타내었으며, 낮은 파단 신율을 나타내었다. 단분자 형태의 경화제 A 에 비해 분자량이 큰 올리고머 형태의 경화제 B 가 사용된 반응물은 말단 에티닐기가 폴리머 내에서 차지하는 비율 (index) 이 낮아 최종 생성물의 가교밀도가 낮아진 결과로 판단된다.

4.3. 팽윤 특성 분석

다양한 유기용매 조건에서 1,2,3-트리아졸 고분자의 팽윤 정도를 평가한 결과를 Figure 7 에 나타내었다. 그 결과, 가교 고분자 네트워크에서 나타나는 가우시안 형태의 그래프를 확인할 수 있었으며, 최대 팽윤이 일어난 지점의 용해도 상수를 고분자의 용해도 상수로 결정한 후 가교밀도를 계산하여 그 결과를 Table 3 에 나타내었다. 가교밀도가 높은 경화제 A 를 사용한 반응물이 경화제 B 를 사용한 것보다 팽윤도가 낮은 점에서 기계적 물성의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

4.4. 가교밀도에 의한 상호계수 비교

1,2,3-트리아졸 고분자를 이용하여 두 가지 계산 방법으로 얻어진 M_c 값을 비교해 보고 Mooney-Rivlin 식에서 얻어진 M_c 값을 이용하여 Flory-Rehner 식에 대입 후 얻어진 상호계수 χ 값과 β_1 값의 계산 결과를 Table 4 에 나타내었다. 본 연구 결과 두 종류의 1,2,3-트리아졸 고분자의 상호계수 χ 값이 각각 0.3609 와 0.3986 이었으며 β_1 값은 일반적으로 사용하

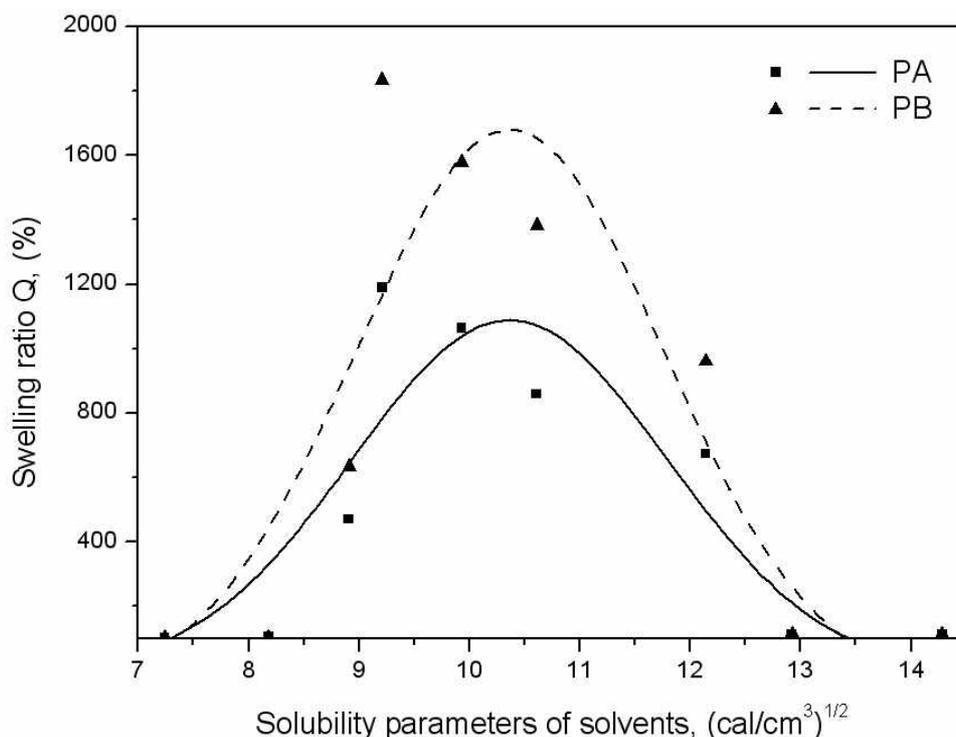
**Figure 7.** Swelling ratios of 1,2,3-triazole crosslinked polymers according to the solubility parameters of various solvents.

Table 3. Analysis of swelling properties of 1,2,3-triazole crosslinked polymers

Codes	Max. swelling ratio (%)	Solubility parameter (cal/cm ³) ^{1/2}	Crosslinking density (×10 ⁻⁴ mol/g)	M _c (g/mol)
PA	1088.0	10.37	0.27	18519
PB	1680.0	10.37	0.13	38462

Table 4. The comparison of M_c between Flory-Rehner and Mooney-Rivlin equation

Codes	Mooney-Rivlin		Flory-Rehner			
	2C ₁ at 1/λ=0	M _c (g/mol)	χ	β ₁ from M-R M _c	M _c (β ₁ =0.34)	M _c (β ₁ =0.0)
PA	0.1599	18589	0.3609	0.3400	18519	6250
PB	0.0578	51426	0.3986	0.3777	38462	12821

는 0.34 에 매우 근접하였다. 실제로 β₁ 을 0.0 으로 하여 Flory-Rehner 식으로 계산한 M_c 와 Mooney-Rivlin 식의 결과와 비교하였을 때 상당한 차이가 발생하는 점을 알 수 있으며, 1,2,3-트리아졸 고분자의 가교밀도를 계산할 때에는 β₁ 을 0.34 로 적용하여 계산하는 것이 비교적 적절한 것으로 확인되었다.

V. 결론

본 연구에서는 양 말단에 아지드기를 가지는 prepolymer 와 아지드기가 3개인 가교제, 그리고 양 말단에 에티닐기를 가지는 친 쌍극자체 (dipolarophile) 경화제 2 종을 합성하여 1,2,3-트리아졸 네트워크 고분자를 제조하였다. 기계적 물성 분석 결과, 사용된 경화제의 분자량이 작을수록 높은 가교밀도의 형성으로 고분자의 인장강도와 모듈러스가 높아지며 파단 신율은 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 팽윤 특성에서도 일치하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 다양한 유기용매에서 실시한 팽윤 실험을 통하여 Flory-Rehner 식으로 M_c 를 계산할 수 있었다. 이를 Mooney-Rivlin 식으로 계산된 M_c 값과 비교한 결과, 두 개의 M_c 값이 거의 유사하여 선정한 β₁ (=0.34) 값이 비교적 적절함을 증명할 수 있었으며, 폴리카프로락톤으로 제조된 두 종류의 1,2,3-트리아졸 고분자의 상호계수 χ 값이 각각 0.3609 와 0.3986 임을 알 수 있었다. 각 연구 분야별로 Flory-Rehner 식을 사용할 때에는 β₁ 을 바로 0.34 로 적용하기 전에 고분자의 특성에 따라 미 충전 시스템으로 적절한 β₁ 값을 확인해 본 후 적용하는 것이 가교밀도 연구에 큰 의미가 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 조사 연구는 국방과학연구소 (Grant No; ADD-11-01-07-19) 의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

Reference

- B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhary and I. K. Varma, "Azido Polymers-Energetic Binders for Solid Rocket Propellants", *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **43**, 505 (2003).
- J. A. F. Joosten, N. T. H. Tholen, F. A. E. Maate, A. J. Brouwer, G. W. Van Esse, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp and R. J. Pieters, "High-Yielding Microwave-Assisted Synthesis of Triazole-Linked Glycodendrimers by Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition", *Eur. J. Org. Chem.*, **70**, 3182 (2005).
- C. M. Thompson and P. M. Hergenrother, "Phenylethynyl terminated arylene ether oxadiazole and triazole oligomers and their cured polymers", *High Perform. Polym.*, **13**, 313 (2001).
- T. Keicher, W. Kuglstatler, S. Eisele, T. Wetzel and H. Krause, "Isocyanate-Free Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) with Bis-Propargyl-Succinate (II)", *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **34**, 210 (2009).
- A. R. Katritzky, N. K. Meher, S. Hanci, R. Gyanda, S. R. Tala, S. Mathai, R. S. Duran, S. Bernard, F. Sabri, S. K. Singh, J. Doskocz, and D. A. Ciaramitaro, "Preparation and Characterization of 1,2,3-Triazole-Cured Polymers from Endcapped Azides and Alkynes", *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, **46**, 238 (2008).
- R. Huisgen, "1,3-Dipolar Cycloadditions Past and Future", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
- A. R. Katritzky, S. K. Singh, N. K. Meher, J. Doskocz, K. Suzuki, R. Jiang, G. L. Sommen, D. A. Ciaramitaro and P. J. Steel, "Triazole-oligomers by 1,3-dipolar cycloaddition", *Arkivoc*, **5**, 43 (2006).
- L. Wang, Y. Song, R. Gyanda, R. Sakhuza, N. K. Meher, S. Hanci, K. Gyanda, S. Mathai, F. Sabri, D. A. Ciaramitaro, C. D. Bedford, A. R. Katritzky and R. S. Duran, "Preparation and mechanical properties of crosslinked 1,2,3-triazole-polymers as potential propellant binders", *J. App. Polym. Sci.*,

- 117, 2612 (2010).
9. R. Reed Jr., "Triazole Crosslinked Polymer", U.S. Patent 6103029 (2000).
 10. A. P. Manzara, "Azido Polymers Having Improved Burn Rate", U.S. Patent 5681904 (1997).
 11. D. Ciaramitaro, "Triazole Crosslinked Polymers in Recyclable Energetic Compositions and Method of Preparing the Same", U.S. Patent 6872266 (2005).
 12. D. J. Plazek, G. F. Gu, R. G. Stacer, L. J. Su, E. D. von Meerwall and F. N. Kelley, "Viscoelastic dissipation and the tear energy of urethane-crosslinked polybutadiene elastomers", *J. Mater. Sci.*, **23**, 1289 (1988).
 13. J. E. Mark, "Experimental Determinations of Crosslink Densities", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 762 (1982).
 14. N. Sombatsompop, "Analysis of Cure Characteristics on Cross-link Density and Viscoelastic Properties of Natural Rubber", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **37**, 333 (1998).
 15. N. Sombatsompop, "Practical use of the Mooney-Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates", *J. Sci. Soc. Thailand*, **24**, 199 (1998).
 16. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 576~580, Cornell University Press, New York, 1971.
 17. A. D. Roberts, "Natural rubber science and technology", p. 519~523, Oxford University Press, Oxford and New York, 1988.
 18. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 3rd Ed., p. 74, John Wiley & Sons, New York, 2001.