

Acylaziridinyl Ferrocene의 합성 및 혼합형 추진제 적용

홍 명 표[†] · 이 범 재* · 황 갑 성 · 김 창 기 · 박 영 철

국방과학연구소, 4-4-3

(1996년 9월 7일 접수)

Synthesis of Acylaziridinyl Ferrocene and Its Application for Composite Propellant

Myung-Pyo Hong[†], Bum-Jae Lee*, Kab-Sung Hwang, Chang-Kee Kim, and Young-Chul Park

Agency for Defense Development, 4-4-3, Yuseong P. O. Box 35-4, Taejeon 305-600, Korea

(Received September 7, 1996)

요약: Hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB)/ammonium perchlorate (AP)계 혼합형 고체 추진제의 연소촉매와 결합제의 역할을 동시에 가지는 새로운 acylaziridinyl ferrocene 화합물로 1,1'-ferrocenedicarbonyl-bis-[2-methylaziridine] (AAF)을 합성하였다. AP 존재 하에 AAF의 중합성을 1,1'-[1,3-phenylene dicarboxy]-bis-[2-methylaziridine]과 비교 관찰하였으며 이를 적용한 추진제의 공정성, 기계적 특성 및 연소특성을 고찰하였다.

ABSTRACT: 1,1'-Ferrocenedicarbonyl-bis-[2-methylaziridine] (AAF) was synthesized as new acylaziridinyl ferrocene compound having both burning catalyst and bonding agent for hydroxy-terminated polybutadiene/ammonium perchlorate propellants. As AAF applied to propellant, polymerizability of AAF, processability, and mechanical and ballistic properties were systematically studied.

Keywords: AAF (acylaziridinyl ferrocene), burning catalyst, bonding agent, mechanical property, composite propellant.

서 론

혼합형 고체 추진제 (composite solid propellant)의 조성은 바인더와 산화제, 금속연료 등의 고체 충전물들을 주성분으로 하여 소량의 결합제 (bonding agent), 연소 첨가제 (ballistic modifier), 가소제 및 경화촉매 등으로 이루어져 있다. 어떤 추진제가 주성분인 바인더 시스템과 고체 충전물이 고정된 조성을 가질 경우 그 추진제의 기계적 특성 및 연소특성 (ballistic property)은 소량 첨가되는 결합제와 연소 첨가제에 의해 크게 좌우되며, 성능이 우수한 추진제의 개발은 이러한 결합제와 연소첨가제의 개발여부에

달려있다고 할 수 있다.

추진제의 연소속도를 증대시킬 목적으로 사용하는 연소촉매로는 전이금속 (Fe, Cr 등) 화합물들을 주로 사용하여 왔으며¹ 특히, hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB)/diisocyanate를 사용하는 ammonium perchlorate (AP)계 추진제에는 iron (III) oxide와 액상 ferrocene 화합물 같은 철 화합물들을 주로 사용하여 왔다.²⁻⁹ 일반적으로 ferrocene 화합물들은 iron (III) oxide와 같은 철 산화물에 비하여 연소속도 증가효과가 크며 연소압력지수 (burning rate pressure exponent)가 낮은 장점을 가지고 있어 매우 가능성 있는 연소촉매로 알려져 있다.^{4,10}

*원주소: 충남대학교 정밀공업화학학과 조교수

그러나 액상 ferrocene 화합물은 뛰어난 연소특성에도 불구하고 추진제 내에서의 이동성과 휘발성이 크기 때문에 라이너/인슐레이션 또는 추진제 표면으로 이동하게 되어 첨가된 양이 시간에 따라 감소하게 되는 문제점을 안고 있었다. 근래 이러한 문제점을 보완하기 위해 ferrocene에 분자량이 큰 alkyl group을 치환하는 방법이나⁴ ferrocene을 직접 바인더 성분에 결합시키는 방법^{4,9} 또는 산화제 표면에 coating하는 방법^{2,3,5} 등이 연구되고 있다.

한편 추진제의 바인더와 고체 충전제 사이의 계면 접착력을 강화시켜 기계적 특성을 개선할 목적으로 HTPB/AP계 추진제에 사용되는 결합제로는 alkanolamine계와 acylaziridine계 등이 있으며, 이 중에 1,1'-[1,3-phenylene dicarboxy]-bis-[2-methylaziridine](HX-752)과 같은 acylaziridine계는 AP 표면에서 산 촉매작용으로 고리열림중합이 일어나 고분자 막을 형성하므로 바인더와 AP간의 결합력 증진의 효과가 큰 장점을 가지고 있는 결합제이다.¹ 이러한 점에 착안하여 결합제 HX-752의 유사체로서 HX-752의 중심체인 benzene을 ferrocene으로 치환하여 acylaziridinyl ferrocene (AAF)을 합성한다면 고분자 막을 형성하는 결합제로서의 역할뿐만 아니라 AP 주위에서 중합체를 형성하므로 이동성과 휘발성이 없는 안전한 ferrocene계 연소 촉매의 역할도 제공할 것이라 기대된다.

따라서 본 연구에서는 HTPB/AP계 추진제에서 연소촉매와 결합제의 역할을 동시에 가지는 새로운 ferrocene계 화합물을 합성하여 이 화합물의 중합성과 이를 적용한 추진제의 공정성, 기계적 특성 및 연소특성을 고찰하여 AAF의 적용 가능성을 살펴 보았다.

실 험

AAF의 합성. 정제된 ferrocene을 *n*-hexane 용매에서 *n*-BuLi/tetramethylethylenediamine (TMEDA)로 처리하여 1,1'-dilithioferrocene을 생성하고 이것을 dry-ice/ether slurry에 가하여 dicarboxylate로 변환시킨 후 산으로 처리하여 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid를 얻었다. 얻어진 dicarboxylic acid는 PCl_5 와 반응시켜 산 염화물로 변환시킨 후 2-methylaziridine으로 처리하여 최종생성물인 1,1'-ferrocene-

dicarbonyl-*bis*-[2-methylaziridine] (AAF)을 얻었다. 합성된 AAF는 NMR, IR, 원소분석을 통하여 확인하였다. 이때 ¹H NMR data는 Bruker사의 AC-200F NMR spectrometer를 사용하여 얻었으며 IR spectra는 BIO-RAD Digirab Division의 FTS-60 model을 사용하여 얻었다. 원소분석은 Carlo Erba Instruments의 EA1108-elemental analyzer를 사용하였다. AAF의 세부 합성과정은 다음과 같다.

1,1'-Ferroenedicarboxylic acid의 합성. *n*-BuLi 용액 132 mL (2.5 M in hexane, 0.330 mol)가 들어있는 500 mL Schlenk flask에 TMEDA 49 mL (0.325 mol)를 가하고 상온에서 30분간 교반한다. 이 혼합물을 ferrocene 24.6 g (0.132 mol)이 들어있는 200 mL hexane 용액에 옮겨 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 이 반응으로 얻어진 주황색 suspension을 dry-ice 약 70 g (1.6 mol)과 100 mL anhydrous ether의 slurry가 담긴 500 mL Schlenk flask에 가하고 반응혼합물의 온도가 상온에 이를 때까지 교반한 후 생성된 고체를 여과하여 얻었다. 이 고체를 100 mL의 증류수가 담긴 비이커로 옮겨 진한 염산으로 처리한 후 여과하고 증류수로 세척하였다. 잘 건조된 고체를 잘게 부수어 benzene 용액에 넣고 ferrocenedicarboxylic acid를 씻어 내어 여과하고 진공하에서 benzene을 제거한 후 주황색 고체인 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid 35.5 g (수율 98%)을 얻었다. IR(KBr, cm^{-1}): 3400(OH), 1660(C=O); ¹H NMR(DMSO-*d*₂, δ): 4.78 (singlet, 4H), 4.51 (singlet, 4H).

1,1'-Ferroenedicarbonyl-*bis*-[2-methylaziridine]의 합성. 250 mL 3-neck round-bottomed flask에 11.2 g (41.2 mmol)의 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid와 100 mL의 dry benzene을 넣어 suspension을 만든 다음 21 g (100 mmol)의 phosphorous pentachloride를 powder addition funnel을 통해 서서히 가한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응생성물을 여과하여 고체로부터 분리된 여과액을 감압, 농축하여 붉은색 고체인 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid dichloride를 얻었다.

1 L 3-neck round-bottomed flask에 mechanical stirrer와 온도계를 장치하고 15 mL (212 mmol)의

2-methylaziridine과 20 g (145 mmol)의 potassium carbonate를 200 mL 증류수에 녹인 용액을 넣고 ice-bath에서 교반한다. 반응혼합물의 온도를 약 5 °C로 유지하면서 350 mL benzene에 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid dichloride를 녹인 용액을 addition funnel을 통해 서서히 적가한다. 적가가 끝나면 5 °C에서 6시간 동안 더 반응시킨 후 반응혼합물을 separatory funnel로 옮겨 유기층을 분리한다. 분리된 유기층은 sodium bicarbonate 포화수용액, 증류수, potassium chloride 포화수용액의 차례로 세척하고 anhydrous magnesium sulfate로 수분을 제거한 후 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. 용매 제거 후 gum형태의 crude AAF를 0 °C, 진공하에서 6시간 동안 방치하여 결정화시킨 후 12 g (수율 83%)의 검붉은 색 고체를 얻었다. 얻어진 crude AAF는 CH₂Cl₂/diethyl ether (9:1) 또는 CH₂Cl₂/hexane (9:1)의 biphasic system에서 55%의 수율로 재결정하였다. Mp: 76~78 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 1657 (C=O); ¹H NMR (CDCl₃, δ): 4.85 & 4.48 (singlet, singlet, 8H, cyclopentadienyl), 2.64 (multiplet, 2H, CH), 2.51 & 2.01 (doublet, doublet, 4H, CH₂), 1.49 (doublet, 6H, CH₃); Elemental Analysis for C₁₈H₂₀N₂O₂Fe, Calcd. C: 61.38 H: 5.72 N: 7.95, Found C: 61.58 H: 5.75 N: 8.01.

중합성 시험 (Polymerizability Test). 충분히 말린 AP분말 (평균입자 90 μm)과 HX-752를 같은 무게 비로 달아 teflon 판 위에서 spatula로 혼합한 후 60 °C 오븐에 넣고 경화상태를 3일 동안 관찰하였다. AAF는 고체분말이므로 methylene chloride에 녹여 AP와 혼합한 후 진공오븐에서 용매를 바로 제거하고 HX-752와 같은 조건에서 경화시켰다. 그리고 AP/결합제의 경화시료 약 5 mg을 KBr 500 mg과 함께 막자사발에서 혼합하고 분쇄하여 프레스를 사용, 펠렛화하여 IR spectrum을 얻었다. 또한 AP/결합제 시료 일부를 취하여 methylene chloride에 녹여보면서 AP주위에 고분자 막이 형성되었는지를 관찰하였다.

추진제 제조 및 특성값 측정. Table 1에 추진제 시편제조에 사용된 원료를 열거하였다. 고체 함량이 부피 분율로 75.9% (52.2% 200 μm AP, 22.4% 6 μm AP, 1.3% 5 μm Al)인 조성으로 HTPB/

Table 1. List of Ingredients

ingredient	abbreviation	function	vendor
hydroxy-terminated polybutadiene	HTPB	prepolymer	ATOCHEM
isophorone diisocyanate	IPDI	curative	Thorson Chem.
dioctyl adipate	DOA	plasticizer	Hanyang Chem.
2,2'-methylene bis[(4-methyl-6- <i>t</i> -butylphenol)]	AO 2246	antioxidant	Cyanamid
1,1'-[1,3-phenylene dicarboxy]-bis-[2-methylaziridine]	HX-752	bonding agent	3M
1,1'-ferrocenedicarbonyl-bis-[2-methylaziridine]	AAF	ballistic modifier and bonding agent	ADD
ammonium perchlorate	AP	oxidizer	Kerr-McGee
aluminum	Al	metal fuel	Valimet
triphenyl bismuth	TPB	cure catalyst	SHARPE

isophorone diisocyanate (IPDI) 바인더에 일정량의 가소제, 산화방지제와 경화촉매를 투입하여 60 °C 수직형 혼합기 (Baker Perkins vertical mixer)에서 추진제를 제조하여 진공 주조한 시편을 50 °C 오븐에서 추진제의 경도가 일정해질 때까지 경화하였다.

추진제 경화시 pot life를 예측하기 위해 helipath stand에 Brookfield RVT viscometer를 장착하고 T-bar spindle을 이용하여 50 °C에서 점도를 관찰하였다. 경화 후 20 °C 기계적 특성은 JANNAF 시편으로 INSTRON 1122 인장시험기를 사용하여 50 mm/min의 X-head speed로 시험하였고 경도는 shore-A형 경도계로 측정하였다. 그리고 시편의 변형율에 따른 부피 팽창율과 effective strain을 측정하기 위해 Farris Instrument사의 Farris 9486 gas dilatometer를 이용하였으며 연소특성에 대한 AAF의 영향을 보기 위해 경화된 시료를 권련형 (직경 6 mm, 길이 140 mm)으로 만들어 질소 기체가 충전된 strand burner로 4에서 14 MPa에서 연소속도를 측정하여 압력지수를 계산하였다.

결과 및 고찰

HX-752와 AAF의 중합성. 60 °C에서 3일 동안 경화시킨 결합제/AP 혼합물을 methylene chloride에서 용해도 시험을 한 결과 HX-752와 AAF 모두

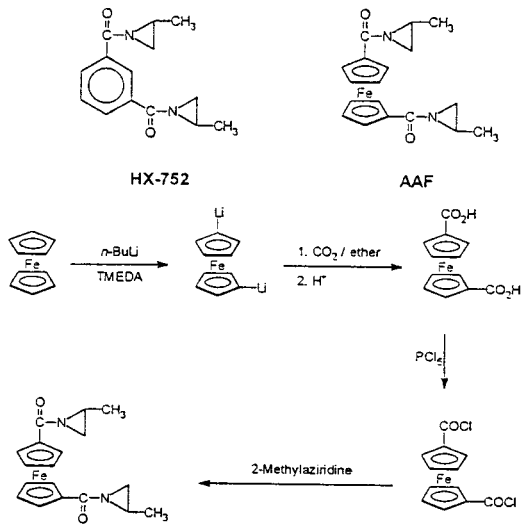


Figure 1. Synthetic route of 1,1'-ferrocenedicarbonyl-bis-[2-methylaziridine](AAF).

AP주위에 많은 딱딱한 불용성 고분자가 형성되어 있는 것으로 보아 결합제로서의 요건인 막의 형성이 잘 되는 것으로 나타났다.

HX-752/AP 및 AAF/AP 경화시료의 IR spectra를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 HX-752/AP (Fig. 3 (a))의 경우 1677 cm^{-1} 에서 나타나는 HX-752의 카르보닐기 신축진동 (carbonyl stretching vibration)이 AP와 혼합된 후 1651 cm^{-1} 로 이동하였는데 이는 중합반응이 일어나면서 HX-752의 amide기가 AP표면과 수소결합을 이루어 나타나는 현상으로 보인다.^{11,12} 그리고 Fig. 2의 반응식과 같은 acylaziridine 고리의 개환중합으로 생성된 2차 amide와 AP표면이 결합하여 형성된 과염소산염의 $\text{N}^+\text{-H}$ 굽힘진동 (bending vibration)이 1540 cm^{-1} 에서 나타나게 되고 그것의 강도가 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 1일 후 일정해짐으로 미루어 HX-752는 AP 존재하에서 쉽게 중합반응이 일어나 고분자 막을 형성함을 알 수 있었다. AAF/AP (Fig. 3 (b))의 경우도 HX-752와 마찬가지로 AP와 혼합 후 카르보닐기 신축진동이 1657 cm^{-1} 에서 1631 cm^{-1} 로 이동하는 것으로 미루어 AP와 수소결합이 잘 형성됨을 알 수 있고 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 1시간 후 AP표면에서의 개환중합으로 형성된 polyamide와 염소산염의 $\text{N}^+\text{-H}$ 굽힘진동이 1541 cm^{-1} 에서 나타나기 시작하여 2일 후에 일정해졌다. 이러한 결과로

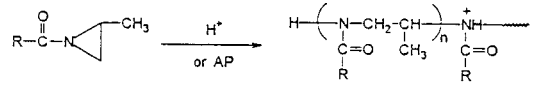
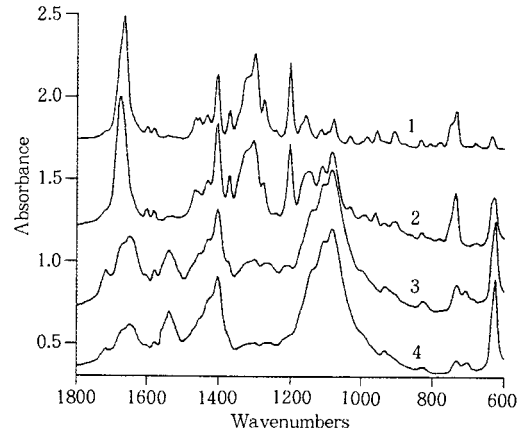
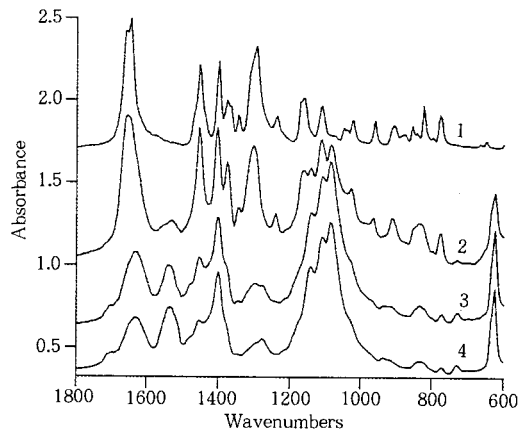


Figure 2. Acid-catalyzed polymerization of acylaziridine compound.



(a)



(b)

Figure 3. FTIR spectra of bonding agent/AP mixture: (a) HX-752 / AP mixture; 1) HX-752 only, 2) HX-752 / AP, initial, 3) HX-752 / AP, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 16hr, 4) HX-752/AP, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 24hr and (b) AAF/AP mixture; 1) AAF only, 2) AAF/AP, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 1hr, 3) AAF/AP, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 24hr, 4) AAF/AP, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 48hr.

볼 때 AAF는 AP 주위에서 중합반응이 잘 일어나므로 앞서 서론에서도 언급한 바와 같이 HTPB/AP 추진제에서 결합제로서의 역할을 함과 동시에 이동성

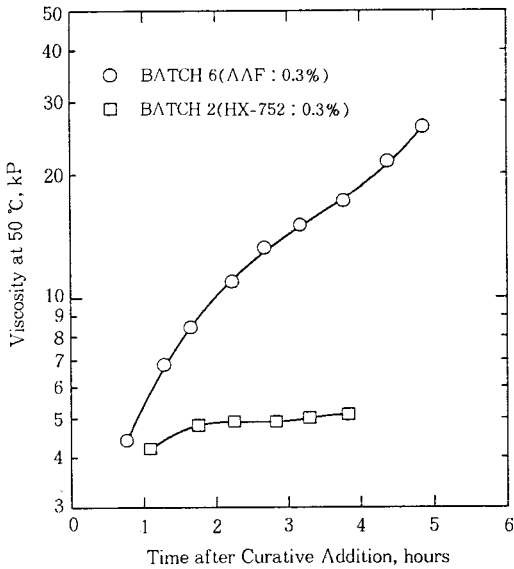


Figure 4. Effect of AAF on viscosity build-up at 50 °C curing.

과 휘발성이 없는 연소촉매로도 작용할 수 있음을 입증하는 것이라 하겠다. 한편, methylene chloride로 녹인 후 남아 있는 고분자 막의 성질은 HX-752/AP 혼합물에 비해 AAF/AP 혼합물이 더 brittle한 것으로 판단되었는데 이는 AP 주위에서 AAF로부터 형성된 polyamide의 증합도 (또는 가교도)가 HX-752/AP에 비해 떨어지기 때문으로 보인다.

추진제 공정성. 로켓 모터 제조 공정성에 중요한 영향을 미치는 시간에 따른 추진제의 점도 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 고체가 많이 충전된 추진제의 점도는 고체함량의 부피분율, 고체입자의 크기 및 분포, 입자모양과 입자분포의 함수인 충전분율 (packing fraction), 바인더의 종류, 결합제의 종류 및 함량의 함수이다. 이 경우 고체성분과 바인더 성분이 같기 때문에 결합제의 영향이 잘 나타나고 있고 IPDI의 양쪽 NCO의 반응성 차이로 인한 우레탄 경화거동을 보여 주고 있으며 AAF를 첨가하였을 때 HX-752보다 점도 상승속도가 크게 나타남으로 인해 pot life는 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 AAF에서 HTPB에 용해되는 Fe (II)이온이 우레탄 경화반응의 촉매 효과 때문으로 생각된다.¹

추진제의 기계적 특성. AAF의 함량과 당량비를 변화시키며 시편을 제조하여 추진제의 기계적 특성에

Table 2. Composition and Properties of HTPB/AP Propellants Containing HX-752 and AAF

batch No.	additive, wt%	NCO/OH	mechanical properties					dilatation		
			σ_m MPa	ϵ_m %	σ_b MPa	ϵ_b %	E_0 MPa	H_s %	ϵ_{eff} , slope, MPa/%	
1	HX-752, 0.0	0.90	0.44	20	0.28	31	2.5	51	-	-
2	HX-752, 0.3	0.84	0.75	57	0.73	63	2.6	52	-	-
3	HX-752, 0.3	0.87	0.81	47	0.79	55	3.1	55	19	0.0053
4	HX-752, 0.3	0.90	1.12	37	1.10	41	5.4	67	-	-
5	AAF, 0.3	0.90	0.80	23	0.75	29	5.0	59	-	-
6	AAF, 0.3	0.92	0.81	22	0.77	27	5.8	58	16	0.0049
7	AAF, 0.4	0.92	0.83	24	0.78	30	5.2	61	16	0.0052
8	AAF, 1.0	0.92	0.54	25	0.53	29	3.1	45	16	0.0036

미치는 영향을 관찰하였으며 시편의 조성은 Table 2에 나타내었다. 같은 당량비로 제조된 추진제에서 결합제를 사용하지 않았을 경우 (batch 1)보다 HX-752 0.3%를 결합제로 사용할 경우 (batch 4)에 기계적 성질 면에서 초기 탄성율 (E_0), 최대응력 (σ_m) 및 최대응력에서의 신율 (ϵ_m)이 더 커졌다. 이는 HX-752가 AP 표면에서 수소 결합하여 개환증합에 의해 강인한 고분자 막을 형성함으로써 AP와 바인더와의 결합력을 크게 증진시킨 결과로 생각된다. 그리고 AAF 0.3%를 함유한 추진제 (batch 5)는 결합제가 없는 추진제 (batch 1)에 비하여 σ_m 은 증가하였으나 HX-752에 비해 ϵ_m 은 작았다.

앞서의 결과를 보다 자세히 고찰하기 위해 gas dilatometer를 이용하여 신율에 따른 부피 팽창변화를 관찰하였다. Nonreinforcing 고체 충전제가 많이 함유된 탄성체에 응력을 가해 변형이 생기면 충전입자 주위에 응력 집중에 의한 고체 충전제와 바인더간에 dewetting (혹은 debonding) 또는 바인더에 vacuole이 생기면서 전체적인 부피가 증가하고 크기는 충전제의 입자크기와 함량, 충전제와 바인더 결합력 그리고 바인더의 tear resistance에 의존한다.^{13,14} 이때 결합제를 첨가하여 바인더와 충전제간의 결합력을 증가시키면 dewetting 현상은 작아질 수 있으나 결합제의 영향에 의해 바인더 구조를 변화시켜 tear resistance에 영향을 미치게 된다. 따라서 결합제 사용시 Fig. 5에 나타나 있는 effective strain (ϵ_{eff}) 값은 결합제 효능의 지표가 될 수 있을 것이다

HX-752 0.3%를 함유한 추진제 (batch 3)와 비교하기 위해 AAF를 같은 함량인 0.3% (batch 6)

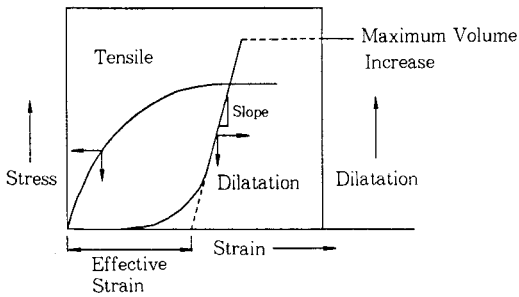


Figure 5. Typical stress-strain and dilatation curves in composite propellant.¹³

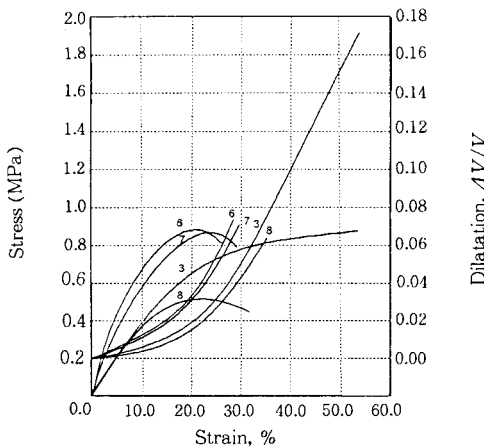


Figure 6. Stress-strain and dilatation curves of HTPB/AP propellants containing HX-752 and AAF

와 imine 당량을 고려할 때 비슷한 aziridine 고리함량을 가질 수 있도록 0.4%를 첨가한 추진제 (batch 7) 그리고 과량의 AAF를 첨가한 추진제 (batch 8)의 응력-변형 곡선과 dilatation 곡선을 Fig. 6에 비교하였다. Table 2에 나타나 있는 바와 같이 AAF의 함량이 증가할수록 E_0 와 σ_m 은 감소하고 ϵ_m 은 약간 증가하였으나 ϵ_{eff} 는 16% 정도로 차이가 나지 않았으며 HX-752의 19%보다는 작았고 부피 팽창 기울기는 유사하였다. 그러나 batch 6과 7의 E_0 값이 batch 3보다 다소 크므로 비슷한 탄성율을 가지는 추진제에서 결합제의 성능을 비교하기 위하여 NCO/OH 당량비를 0.84~0.90까지 변화시키며 여러 가지 E_0 를 가지는 추진제를 제조하였을 때 (batch 2, 3, 4) AAF 결합제를 사용한 추진제 (batch 5, 6)의 σ_m 과 ϵ_m 이 HX-752의 경우 (batch 4)보다 모두 작았다.

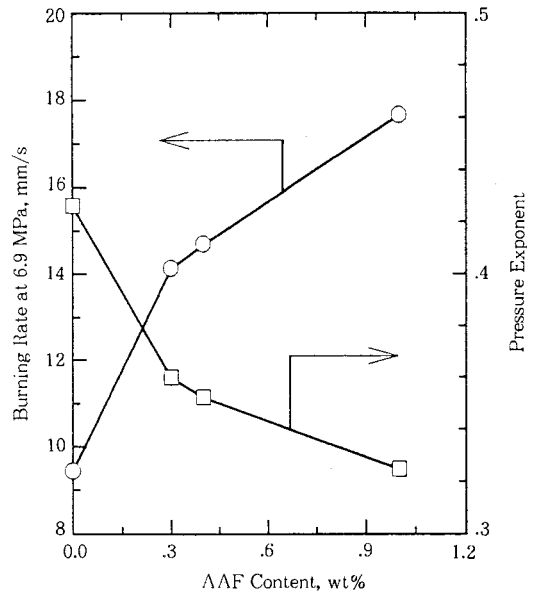


Figure 7. Variation of burning rate and pressure exponent in HTPB/AP propellants with AAF content.

위와 같은 결합제로서 성능차이는 근본적으로 AAF와 HX-752의 물리적 성질 차이라고 생각되는데 즉 AAF의 녹는점 (76~78 °C)이 HX-752보다 높고 특히 추진제 제조 공정온도(60 °C)보다 높기 때문이며 poly(AAF)의 기계적 성질이 poly(HX-752)보다 다소 brittle하기 때문이라고 생각한다.

추진제 연소 특성. AAF를 함유하는 추진제의 연소속도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. AAF의 함량이 증가할수록 연소속도는 증가하고 있고 압력지수는 감소하므로 ferrocene 화합물의 전형적인 연소특성을 나타내고 있다. 따라서 AAF는 휘발성, 이동성이 거의 없는 ferrocene계 연소촉매로 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

결론

혼합형 고체 추진제의 결합제로 사용되는 acylaziridine계 화합물의 특성과 연소속도 증진제의 역할을 하는 ferrocene의 특성을 함께 가지는 다기능 첨가제로 1,1'-ferrocenedicarbonyl-bis-[2-methylaziridine] (AAF)을 합성하여 중합성을 시험하고 추진제에 적용하여 보았다. 이 AAF는 HX-752와 마

찬가지로 AP 주위에서 불용성 고분자 막을 잘 형성 하였으며, 추진제에 적용하여 공정성, 기계적 특성 및 연소특성을 시험한 결과 결합체로서의 성능은 HX-752에 비해 떨어지나 이동성과 휘발성이 방지된 고연소 속도 추진제용 첨가제로서의 가능성은 충분히 보였다.

참 고 문 헌

1. A. E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Publication 469, 1987.
2. H. M. Fisher, "Multipurpose Additives for Composite Propellant", Report No. RK-TR-69-6, U. S. Army Missile Command, 1969.
3. O. E. Ayers and C. W. Hukins, "Multipurpose Additives for Composite Propellant Part II", Report No. RK-TR-70-8, U. S. Army Missile Command, 1969.
4. J. Bohnein-Maus, *et al.*, "Structural Influences of Ferrocenes on Burn Rate Modification of Composite Rocket Propellant", 23th International Conference of ICT, 1993.
5. C. Gotzmer, *et al.*, "Non-migrating Ferrocene Modifiers for Composite Propellant", JANNAF Propulsion Meeting, CPIA Publication 300, vol. II, p. 475, 1979.
6. J. D. Braun, *et al.*, U. S. Patent 3,932,240 (1976).
7. S. Raynal and G. Doriath, "New Functional Prepolymers for High Burning Rate Solid Propellants", AIAA-86-1594 (1986).
8. K. Kishore and P. Rajalingram, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **24**, 471 (1986).
9. K. Kishore and P. Rajalingram *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2845 (1989).
10. NASA Report No. SP-8064, "Solid Propellant Selection and Characterization", NASA, 1971.
11. K. Hori, *et al.*, "Enhancement of Matrix/Filler Adhesion in HMX/AP/HTPB Composite Propellant", 18th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1987.
12. K. Hori, *et al.*, *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, **15**, 99 (1990).
13. F. N. Kelly, "Propellants Manufacture, Hazards, and Testing", eds. by C. Boyars and K. Klager, American Chemical Society, Washinton DC, 1969.
14. K. Klager and J. M. Wrightson, "Mechanics and Chemistry of Solid Propellants", eds. by A. C. Eringen, H. Liebowitz, S. L. Koh, and J. M. Crowley, Pergamon Press, 1967.