Research Paper DOI: http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.4.061

복기추진제의 가속 노화 특성 연구

고청아[a] · 박영철[a] · 서태석[a] · 문영택[a] · 김준형[a,*]

Accelerated Aging Characteristics of a Double Base Propellant

Cheongah Go[a] · Youngchul Park[a] · Taeseok Seo[a] · Youngtaek Moon[a] · Junhyung Kim[a,*]
[a]*Agency for Defense Development, Korea*
[*]*Corresponding author. E-mail: jhkimxtal@add.re.kr*

ABSTRACT

Accelerated aging test for the double base propellant was carried out at three different temperatures (60, 70, and 75℃) for over a year. To evaluate the aging characteristics of the double base propellant, the stabilizer contents and thermal decomposition kinetics were analyzed by using high performance liquid chromatography (HPLC) and AKTS-Thermokinetics software. As a result, stabilizer contents in the double base propellant gradually decreased according to the aging temperature and aging duration. The consumption rate of 2-NDPA in the accelerated aged propellants showed that it was two times faster at 75℃ in compared with ther rate at 70℃. These experimental values were simulated by the SB kinetic model, and it was shown that the two-step model with constant reaction orders n1=1 and n2=0 best describes the process of the stabilizer depletion for the double base propellant.

초 록

세 가지 다른 온도(60℃, 70℃ 그리고 75℃)에서 1년 동안 복기추진제의 가속 노화 시험을 수행하였다. 추진제의 노화 특성을 평가하기 위해 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)와 AKTS-Thermokinetics 소프트웨어를 사용하여 안정제 함량과 속도론적 분석을 수행하였다. 그 결과, 추진제의 안정제 함량은 노화 온도 및 노화 기간에 따라서 점차적으로 감소하였다. 75℃에서의 안정제 감소 속도는 70℃와 비교하여 약 2배 정도 빠른 것으로 나타났다. 이러한 실험값들을 속도론적 SB 모델과 2단계 모델로 모사하였고, n1=1, n2=0에서 실제데이터를 가장 잘 모사하였다.

Key Words: Accelerated Aging Test(가속 노화 시험), Double Base Propellant(복기추진제), Nitrate ester(질산에스테르), 2-Nitrodiphenylamine(2-NDPA)

Received 28 December 2018 / Revised 3 May 2019 / Accepted 8 May 2019
Copyright Ⓒ The Korean Society of Propulsion Engineers
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548
[이 논문은 한국추진공학회 2018년도 추계학술대회(2018. 12. 19-21, 웨스틴 조선호텔 부산) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

Nomenclature

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

NO_x : Nitrogen oxide
DPA : Diphenylamine
2-NDPA : 2-nitrodiphenylamine
HPLC : High performance liquid chromatography
MIL-STD : A united states defense standard
NATO : North atlantic treaty organization
AOP : Allied ordinance publication
STANAG : Standard agreement
SB : Sestak – Berggren

1. 서 론

질산에스테르(nitrate ester) 기반의 복기추진제는 각종 유도탄용 추진제에 널리 사용되고 있다[1]. 복기추진제는 Table 1과 같이 열과 물에 의해 라디칼과 질소산화물(NO_x)을 생성하는 자동촉매반응(autocatalytic reaction)을 통해 노화되는 특성을 나타낸다[2,3]. 이러한 분해반응은 복기추진제의 변형과 이상연소에 영향을 미치고 예기치 못한 사고를 일으킬 수 있는 위험성을 지니고 있다. 이를 방지할 목적으로 Fig. 1과 같은 방향족아민과 페닐우레아 계열의 안정제가 보편적으로 사용되고 있다[2,3].

1889년, Nobel[4]은 추진제의 자동촉매반응을 억제하는 다이페닐아민(diphenylamine, DPA)을 안정제로 처음 특허로 등록하였고 이후 여러 나라에서도 DPA를 사용하게 되었다. 1912년, Berger[5]는 추진제의 열적노화에 대한 시험을 수행하고 질소의 총 함량분석을 수행하였다. 이 시험에서 DPA를 포함한 추진제는 다른 추진제보다 질소의 총 함량이 높다는 것을 통해 열적노화가 추진제에 미치는 영향을 체계적으로 정리한 연구 결과를 최초로 발표하였다. 추진제의 가속 노화 시험은 1928년, Marqueyrol[6]가 10%의 DPA를 포함한 추진제를 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 100℃ 그리고 110℃에서 4083일 동안 보관하면서 총 질소함량을 측정하는 시험을 통해 수행되었다. 이 과정에서 DPA는 60℃와 70℃에서는 노화를 촉진한다는 사실과 유도체인 N-nitroso-DPA이

Table 1. Dissociation mechanisms in nitrate ester based double base propellant caused by heat and water.

Dissociation	Mechanism from nitrate ester
Thermolysis	$RONO_2 \rightarrow RO\bullet + NO_2$ $RO\bullet \rightarrow R' + CH_2O$ $2CH_2O + 3NO_2$ $\rightarrow 3NO + 2H_2O + CO + CO_2$ $3CH_2 + 7NO_2$ $\rightarrow 7NO + 3H_2O + 2CO + CO_2$ $RO\bullet + NO \rightarrow RONO$
Hydrolysis	$RONO_2 + H_2O \rightarrow ROH + HNO_3$ $ROH + HNO_3 \rightarrow RCHO + HNO_2 + H_2O$ $HNO_3 + HNO_2 \leftrightarrow N_2O_4 + H_2O$ $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ $ROH + NO_2\bullet \rightarrow \bullet R-OH + HNO_2$ $\bullet R-OH + HNO_3$ $\rightarrow R-CHO + H_2O + NO_2$

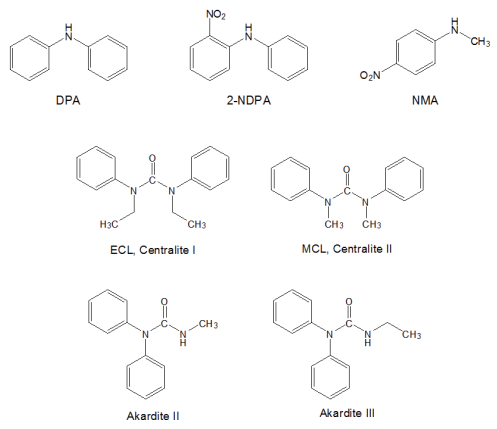

Fig. 1 Various stabilizers for nitrate ester based double base propellants

안정제로 더 적합하다는 사실을 발견하였다. 1938년에는 추진제의 분해물로부터 생성될 수 있는 DPA의 유도체들을 합성하고 비교하는 연구가 Becker와 Hunold[7]에 의해 수행되었고 추진제의 노화를 효과적으로 지연시키는 안정제로서 2-NDPA를 제시하였으며 현재까지 유용하게 사용되고 있다.

나이트로셀룰로스(nitrocellulose) 기반의 추진제들은 보관 시 조성에 따른 화학적 안정성, 환

경적 이력 그리고 추진제 타입과 같은 여러 요인들에 인한 다양한 노화특성을 나타낸다. 북대서양조약기구(NATO)의 AOP-64[8]에는 나이트로셀룰로스 기반의 단기화포추진제나 로켓추진제용의 복기 혹은 혼합형추진제에 대하여 안정제함량, 열특성, 기계적동특성과 같은 다양한 노화특성을 분석하기 위해 관련 시험법들을 STANAG와 AOP에 명시하고 있으며 미국육군부의 탄약감시절차에 대한 팜플렛 DA PAM 742–1[9]은 벌크추진제의 유효 안정제함량에 따른 안정화 범류코드를 명시하여, 나이트로셀룰로스 기반 추진제의 안정적 운영절차에 대하여 규정하고 있다.

1943년에는 노화된 추진제로부터 안정제를 추출하고 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 정량하는 분석법이 처음 도입되었으며 분광법을 통해 추출된 안정제와 유도체를 정량하여 이전의 연구결과에서 발견하지 못한 DPA의 최종 분해생성물인 피크린산의 존재를 밝힐 수 있었다[10-18].

1967년 보고된 미국의 군사규격인 MIL-STD-286‐C[19]에 따르면 용매를 이용해 추진제로부터 안정제를 추출하고 분광법, 적정법 그리고 HPLC를 사용해 안정제의 함량을 측정할 수 있다. 또한, NATO의 시험규격 AOP-48[20]에서는 아세토니트릴을 사용해 추진제를 용해하고 염화칼슘으로 나이트로셀룰로스를 침전시켜 안정제를 분리한 다음 HPLC를 사용해 정량하는 방법을 제시하고 있다. 두 기관에서 보이듯이 안정제로부터 발생한 유도체들 간에 간섭이 적고, 수 ppm의 농도수준까지 정량할 수 있는 HPLC를 이용한 분석법을 공통적으로 제시하고 있으며 이를 통한 방법이 현재 세계적인 추세이다.

본 연구에서는 2-NDPA가 안정제로 포함된 복기추진제의 노화 특성과 화학적 수명 예측 기법에 관한 연구를 수행하였다. 복기추진제의 가속노화 시험을 위해서는 AOP-48과 STANAG-4527[21]에서 제시된 바와 같이 40℃ ~ 80℃의 온도범위 내에서 노화온도를 설정하고 사용된 안정제가 10% ~ 90% 소모되는 구간을 4곳 이상 포함하여야 한다. 이를 만족하기 위해 60℃, 70℃ 그리고 75℃에서 안정제 함량을 노화기간에 따라 HPLC를 사용하여 관찰함으로써 복기추진제의 가속노화 시험을 수행하였다. 이로부터 얻어진 실험데이터를 속도론적 기법으로 해석하여 추진제의 노화특성을 평가하도록 하였다.

2. 실 험

2.1 가속 노화 시험

나이트로셀룰로스와 니트로글리세린을 주요 조성으로 사용하고 2-NDPA를 2.0% 첨가하여 추진제를 제조하였다. 경화한 추진제를 1.5 cm (너비) × 3 cm (높이) × 2 mm (두께)의 크기로 가공하여 바이알(Thermo Scientific, USA)에 2개씩 담아 밀봉하였다. 60℃, 70℃ 그리고 75℃의 항온 챔버에서 보관하며 2주에서 1달을 주기로 안정제 함량을 측정하였으며 70℃와 75℃는 안정제의 함량이 0.2% 미만이 되는 시점까지 측정을 수행하고 노화가 상대적으로 느린 60℃의 경우 1.35%(390일)를 마지막으로 노화 시험을 종료하였다.

2.2 추진제의 무게 감소 및 안정제 함량 분석

항온 챔버에 보관된 추진제 시료를 노화 기간에 따라 바이알에서 회수하고 무게를 기록한 뒤 안정제 함량 분석을 수행하였다. 추진제 시료에 존재하는 안정제를 효율적으로 추출하기 위해 2 mm의 정육면체 형태로 잘라 준비하고 염화메틸렌(J.T.Baker chemical, USA)을 추출용매로 속시렛 추출법을 통해 약 24시간 동안 추출하였다. 추출용액은 회전증발농축기(Buchi, Switzerland)를 사용해 용매를 제거하고 메탄올(J.T.Baker chemical, USA) 100 g으로 희석하였다. 준비된 시료는 HPLC (Agilent 1200series, USA)를 사용해 Table 2의 분석조건[20]에서 표준용액과 함께 2-NDPA의 농도를 측정하였다. 얻어진 피크 면적의 평균값을 계산하여 Eq. 1과 같이 안정제의 함량을 계산하였다.

$$C_{Stabilizer} = \frac{W_{weight\,of\,stabilizer}(g)}{W_{weight\,of\,aged\,propellant}(g)} \times 100\% \quad (1)$$

Table 2. Experimental analysis condition for measurement of 2-NDPA in aged propellants and standard solutions by using HPLC.

Instrument	Agilent 1200 series
Column	Zorbax (C_{18}, 5μm, 4.6×250 mm)
Mobile phase	67% of Methanol /33% of D.W. (v/v%)
Column temperature	28℃
Flow rate	1.2 mL/min
Injection volume	5 uL
Detection wavelength	225 nm
Run time	20 min

2.3 표준용액 제조

고순도(99% 이상) 2-NDPA를 약 16, 32, 40, 48, 56 mg을 취하고 메탄올 78 g으로 희석하여 약 100, 200, 400, 600, 800 mg/kg의 용액을 제조하고 외부표준물법을 적용하였다.

2.4 안정제 함량 속도론적 분석

가속 노화 시험에서 얻어진 안정제 함량 실험값을 AKTS-Thermokinetics Software (AKTS Inc., Switzerland)[22]를 사용하여 안정제 함량과 추진제의 노화 특성과의 관계를 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 노화 추진제의 무게 변화

추진제에서 발생하는 질산에스테르의 분해반응 특성은 추진제가 안정적으로 운용이 될 수 있는 시간에 영향을 주게 되며 노화 관련 특성들은 추진제의 무게감소, 열발생, 가스발생 및 안정제 감소특성 등과 연계되어 온도와 시간의 함수로 해석될 수 있다. 가속 노화 시험 기간 동안 나타난 추진제의 무게 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 노화 온도가 60℃(127일)에서는 0.6%의 감소를 나타내었고 70℃(103일)와 75℃(100일)에서는 2.2%와 3.4%로 3.7배에서 5.7배의 차이를 나타내었다.

70℃와 75℃에서는 심볼(★)로 표시한 노화일

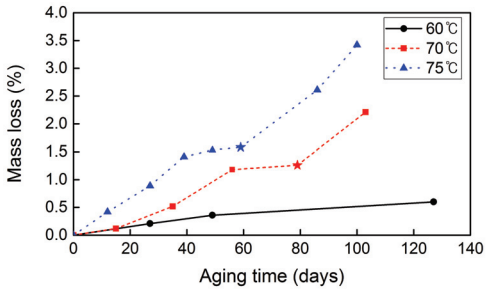

Fig. 2 Mass loss of accelerated aged propellants at 60℃, 70℃ and 75℃ over 130 days (The marked symbol(★) is the point of slope change in mass loss).

이후 급격한 무게 변화가 공통적으로 관찰되었다. 75℃의 경우 노화가 시작된 59일 동안 약 1.58%추진제 무게감소가 천천히 일어났고 이후 47일 동안 추가적인 1.68%의 무게 감소가 빠르게 나타났다. 70℃에서는 노화 79일 동안 1.26%의 추진제 무게감소가 관찰되었고 이후 24일 동안 0.95%의 무게감소가 빠르게 나타났다. 이러한 무게감소 특성은 안정제 함량이 모두 1% 이하로 감소되었을 때 촉진된 것으로 관찰된다. 이는 Bohn[23]의 연구에 의하면 추진제의 주요 성분인 질산에스테르의 열분해로 생성되는 라디칼과 질소산화물(NO_x)이 안정제의 정상적인 작용으로 노화 초반에는 질량감소가 천천히 이뤄지는 반면에 노화 후반에는 안정제보다 높은 산화물의 농도로 자동촉매반응을 지연시키는 속도가 감소되어 질량감소의 속도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.2 안정제 함량 분석

2-NDPA 표준물질과 가속 노화된 추진제 시료에서 추출한 안정제의 크로마토그램을 Fig. 3에 나타내었다. 머무름 시간(retention time)이 15.3분으로 표준용액에서 측정된 머무름 시간과 잘 일치하는 것을 확인하였다. 노화 시험이 종료된 후 안정제의 예상 농도를 포함한 5가지(100, 200, 400, 600, 800 mg/kg) 표준용액을 제조하여 도시한 검정곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 2-NDPA는 예상 농도 범위 내에서 선형 농도 범위

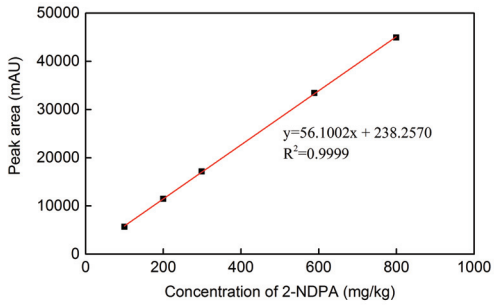

Fig. 3 Calibration curve of peak area obtained by 2-NDPA standards with HPLC.

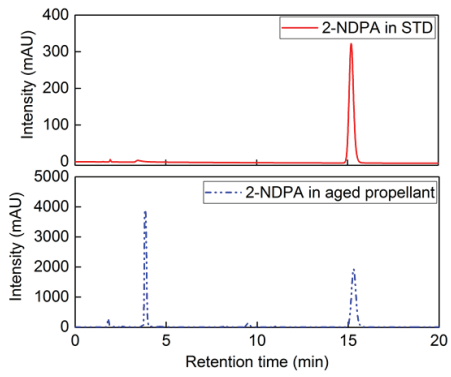

Fig. 4 Chromatograms of 2-NDPAs obtained from standard and accelerated aged propellant by using HPLC.

(dynamic linear range)를 가지며, 결정계수(R^2) 값은 0.9999로 분석법 검증을 완료하였다. 본 시험에서 수행한 세 가지 노화 온도(60℃, 70℃ 그리고 75℃) 조건과 노화 시간에 따른 안정제 함량의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 세 가지 온도 조건 대해서 노화 기간이 길어질수록 안정제가 소모되는 현상이 공통적으로 관찰되었지만 노화 온도에 관한 반응 특성은 차이를 나타내었다. 먼저 70℃와 75℃에서는 Fig. 5와 같이 노화 초반에는 안정제가 급격하게 소모되어 1차 반응의 패턴을 나타내기도 했으나 중·후반에는 매우 선형적으로 감소하며 0차 반응 특성이 우세하게 나타났다. 안정제의 소모 속도는 안정제가 절반이 되는 시점을 기준으로 70℃ 115일, 75℃는 57일이므로 75℃가 약 2배 정도 빠른 것으로 확인되었다. 이와 같은 안정제 함량의 감소 및 변화

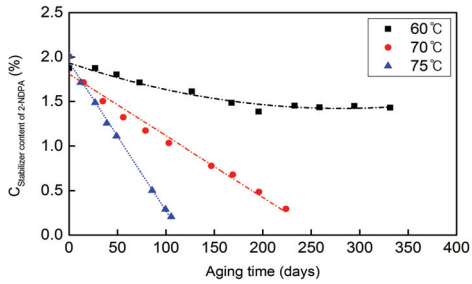

Fig. 5 Measured stabilizer contents (2-NDPA, %) in accelerated aged propellants at 60 ℃, 70 ℃ and 75 ℃.

는 질산에스테르의 열분해반응과 가수분해반응으로 생성된 라디칼과 질소산화물이 안정제와 반응하여 유도체를 생성하는 메커니즘에 의해 나타난다. 60℃에서 수행한 가속 노화 시험에서는 초기 노화 100일 동안 안정제의 함량이 빠른 속도로 감소하였으며 150일 이후 감소 소모 속도가 급격하게 감소하여 전체 노화 기간에 대해 1차 반응과 0차 반응 속도를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Anton[2]과 Trobőrn[3] 등의 연구 결과와 유사한 경향을 보여주었다. 노화 초반에는 열분해와 가수분해로 생성된 산화물로 안정제가 빠른 속도로 소비되지만 노화 후반에는 Joseph [24,25,26]의 연구내용에 의하듯이 노화가 진행되면서 질산에스테르는 질산염을 생성하고 이는 산화물인 알코올과 반응하여 다시 질산에스테르가 되는 니트로화반응을 예측할 수 있다. 이러한 반응이 추진제 내부에 생성된 질소산화물의 농도를 낮추고 안정제의 소모를 지연시키는 원인이 된 것으로 판단된다.

3.3 안정제 함량 속도론적 분석

가속 노화 시험에서 측정된 추진제의 안정제 함량 데이터를 활용하여 온도와 시간에 따른 속도론적 해석을 수행하였다. 반응특성을 모사하기 위한 속도론적 해석은 반응진행율(reaction progress)을 Eq. 2와 같이 α로 하는 경우 Eq. 3을 사용하여 일반적으로 수행되고 있다.

$$\alpha = 1 - \frac{C}{C_o} \tag{2}$$

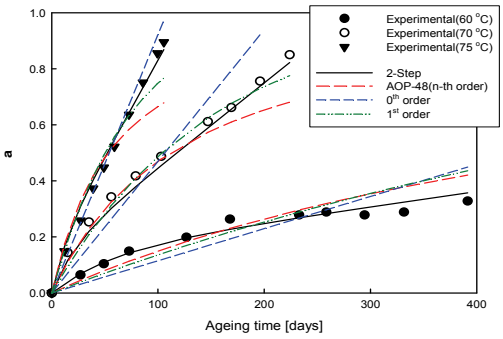

Fig. 6 Reaction progress(α) of stabilizer (2-NDPA) with differential aging temperature and time (Symbol is experimental values and line is simulated values).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \quad (3)$$

Eq. 2의 C_o 와 C는 각각 안정제의 초기 함량과 분석시점에서의 안정제 함량이며, Eq. 3의 A, E, T 그리고 $f(a)$는 각각 빈도계수, 활성화에너지, 온도(K) 그리고 반응모델을 나타낸다[27].

반응모델 f(α)는 일반적인 n차 반응이나 전달이나 상경계반응 그리고 자동촉매반응 등과 같이 다양한 반응특성을 모사하는 반응모델들이 사용되고 있지만, 이들을 대표적으로 표현할 수 있는 Eq. 4에 의한 SB형 모델[28]이 폭 넓게 사용되고 있다.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m \quad (4)$$

n 과 m 은 반응차수를 나타낸 것으로서, m=0 이고 n 이 각각 0과 1인 경우 안정제 함량에 의해 화학적 수명을 평가하는 STANAG -4527[21]이 나타내는 농도에 대한 0차 및 1차 식을 나타내며, m=0 이고 n 값을 변수로 하는 경우 이는 AOP-48 [20]에 의한 n차 반응모델을 묘사한다. HPLC로 분석한 안정제 함량 결과를 Eq. 2에 의해 반응진행율 α로 환산하고 가속노화조건인 온도와 노화시간에 대해 설정된 모델 즉 0차와 1차 그리고 n차(AOP-48) 모델에서 실험값을 모사하도록 Eq. 3과 Eq. 4의 파라미터를 찾는 작업을 AKTS-Thermokinetics를 사용하여 수행하였으며 결과로 모사된 값을 실험값(심볼로 표시)과 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 비교할 수 있는 것처럼 0차와 1차 그리고 n차(AOP-48) 모델로는 60℃와 70℃ 그리고 75℃에서 진행되는 가속 노화를 모사하기가 어려움을 알 수가 있다. n차 모델(n=1.76)인 경우 가속노화 초반에 진행되는 빠른 안정제 감소특성을 위 3가지 모델 중 가장 잘 모사하고 있지만 노화일수가 늘어남에 따라 안정제 감소가 급격히 감소하는 것으로 잘못 모사하고 있으며 1차 모델인 경우는 안정제 감소가 n차와 유사하게 지수함수로 빨리 감소하는 것으로 모사하고 있다. 0차 모델은 75℃ 노화데이터에 대해 보다 근접한 모사특성을 보이지만 기타 온도에서는 실험값에서 벗어나는 것을 나타내고 있다. 본 연구에서는 정확한 모델식을 찾기 위하여, Eq. 3의 단일단계의 반응식을 확장하고 2단계(2-step)의 반응경로가 존재하는 Eq. 5를 사용하여 데이터를 해석하였다. Eq. 5와 같이 2단계로 구성된 모델은 Bohn[29]와 Roduit 등[30]의 연구에서 찾아 볼 수가 있는데 2-NDPA가 안정제로 사용된 복기추진제에 대하여 0차와 1차 반응이 같이 존재하는 단순화된 모델을 사용하여 해석한 결과, 안정제 함량의 감소특성을 잘 모사하였다. 반응차수를 0차와 1로 제한하지 않고 열안정 연구에서 즉, Eq. 5를 데이터에

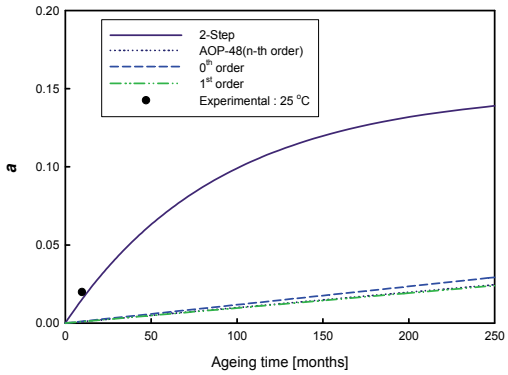

Fig 7. Comparison of experimental and simulated reaction progress (α) at 25℃.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1\exp(-\frac{E_1}{RT})(1-\alpha)^{n1}\alpha^{m1} + A_2\exp(-\frac{E_2}{RT})(1-\alpha)^{n2}\alpha^{m2} \quad (5)$$

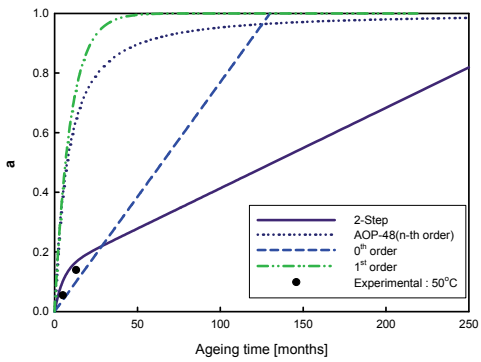

Fig. 8 Comparison of experimental and simulated reaction progress (α) at 50℃.

최적화된 파라미터들을 찾도록 하여 Fig. 6에 도시하였다. 추진제의 안정제 함량의 감소특성은 Eq. 5의 2단계로 구성된 모델이 A_1=4,547,505n_1=1, m_1=0, E_1= 90.5 kJ/mol와 A_2=1.977E17, n_2=0, m_2=0, E_2= 162.6 kJ/mol 의 조건에서 단일 단계의 모델보다 정확한 모사하고 있음을 알 수 있다. 안정제 농도가 빠르게 감소하는 노화의 전반부는 낮은 활성화에너지(90.5 kJ/mol)와 농도의 1차 반응 특성으로 인하여 지수형으로 빠른 안정제의 감소가 나타나며 노화가 진행됨에 따라 농도에 0차로 의존하면서 활성화에너지가 증가하여 안정제의 감소속도가 느려지는 것을 나타내고 있다. 이와 같이 속도론적 해석에서 나타난 결과값들은 앞서 설명된 2-NDPA의 유도체에 의한 부가적인 안정화기능과 알코올과 질산의 니트로화 반응에 의한 질소산화물의 농도가 낮아져서 안정제의 감소속도가 늦어지는 특성 등으로 설명이 가능하다. Fig. 7은 Eq. 5를 사용하여 25℃에서 250개월(약 21년) 동안 유지되었을 때, 각 모델에 의해 예측되는 모사값과 25℃에서 295일 유지된 시료를 HPLC로 분석한 결과를 비교하는 그림이다. 그림으로부터 25℃에서 유지된 추진제의 안정제 함량에 대한 모사는 기존에 Eq. 3 형식의 단일단계로 묘사되는 0차나 1차 혹은 AOP-48 방식의 n차 반응으로는 안정제 함량의 감소특성을 모사할 수 없음을 알 수가 있다. 이는 25℃와 같이 상온에서 장기간 보관에 따른 화학적 수명특성을 예측하는 작업에서 중요한 사항으로 0차나 1차 혹은 n차 반응으로 예측되는 경우 안정제 함량의 감소속도가 실제보다 느린 것으로 잘못 판단되는 결과를 나타낸다. 실험을 통해 얻어진 모델식을 적용하여 50℃에서 각각 5개월과 13개월 동안 노화된 추진제 시료들에 대해 적용하여 실험값과 모사값을 Fig. 8에서 비교하였다. 1차와 n차 모델식은 매우 빠르게 안정제가 소모되는 것으로 모사하고 있으며 0차 반응은 약 1년의 기간에서는 본 연구에서 제시된 2단계 반응보다 50℃에서 약간 느린 속도로 안정제가 감소하는 것으로 예측하고 있다. 그러므로 50℃에서 노화특성을 보다 정확히 비교하기 위해서는 가속노화 기간이 50개월 이상인 시료를 추가적으로 비교하는 시험이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

복기추진제의 가속 노화 시험을 수행하기 위하여 2-NPDA가 안정제로 사용된 추진제 시료를 제작하여 약 1년 동안 60℃, 70℃, 그리고 75℃에서 시험을 수행하였다. 노화 특성을 평가하기 위한 항목으로서 추진제의 무게 감소와 안정제 함량 변화를 분석하였으며 이를 AKTS-Thermokinetics 소프트웨어를 적용하여 속도론적 분석을 수행한 결과 2-step 모델이 안정제 감소 특성을 가장 잘 모사하였다.

References

1. Davenas A., *Solid Rocket Propulsion Technology*, 1st ed., Pergamon, Oxford, Oxfordshire, UK, pp. 369-413, 1992.
2. Anton Chin, "Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/ nitroglycerine based propellants by electron spin resonance", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 32, No. 2, pp. 117-126, 2007.
3. Trobőrn Lindblom, "Reactions in the system nitro-cellulose/ diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing

product bonded to nitro-cellulose", Ph.D. Dissertation, Department of chemistry, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2004.
4. Nobel A., "Verfahren zur darstellung von zu Schießpulver geeigneter sprenggelatine", Ger many, 51471, 1889.
5. Berger. E., Bull. soc. chim., 11, 1912.
6. Marqueyrol. M., "Study of different stabilizers" *Mem. poudres*, 23, 158, 1928.
7. Becker F. and Hunold G. A., Z, ges. Schiess-u.Sprengstoffw., 33, 213, 244, 1938.
8. North atlantic treaty organization, "In-Service Surveillance of Munitions Condition Monitoring of Energetic Materials", AOP-64, 2017.
9. Headquarters Department of the Army, "Inspection of Supplies and Equipment, Ammunition Surveillance Procedures", Report 742-1, 2016.
10. Robert B. C. and Dekker A.O., "Chromatographic studies of smokeless powders and related substances part I", California Institute of Technology - OSRD Report 1837, 1943.
11. Robert B. C. and Dekker A.O., "Chromatographic studies of smokeless powders and related substances part II", California Institute of Technology - OSRD Report 4431, 1944.
12. Schroeder W.A., "Stabilization of smokeless powder by diphenylamine; part I transformation products of diphenylamine in double-base powder", California Institute of Technology - OSRD Report 5965, 1945.
13. Laura L. F., "Stabilization of smokeless powder by diphenylamine; part 11, transformation products of diphenylamine in FNH and pyro powder", California Institute of Technology - OSRD Report 5966, 1945.
14. Schroeder W. A., Malmberg. E. W., Fong. L. L., Trueblood. K. N., Landerl. J. D. and E. Hoerger., "Chromatographic Investigations of smokeless powder", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 41, p. 2818-2827, 1949.
15. Levitsky H., "Absorption Spectro photometric Studies of Chemical Changes in Propellants", Frankford Arsenal Report T51-46, 1957.
16. Quinlan. J., "Solid Propellant Chemical Stability, A Survey", Frankford Arsenal Report R-1465, 1958.
17. Ballistic Research Laboratories, "Chemical Decomposition of Stabilized Propellants", Report 1339, 1961.
18. Lazarevic L., "Nitroglycerin Powder Stability Tests", Report 1060, 1966.
19. U. S. Depart of Defense, "Propellants, solid: sampling, examination and testing" MIL-STD-286C, 1967.
20. North atlantic treaty organization, "Explosive nitrocellulose-based propellants stability test procedures and requirements using stabilizer depletion", AOP-48, 2nd ed., 2008.
21. North atlantic treaty organization, "Explosive, Chemical Stability, Nitrocellulose Based Propellants, Procedure for Assessment of Chemical Life and Temperature Dependence of Stabilizer Consumption Rates", STANAG-4527, 1st ed., 2000.
22. AKTS Thermokinetics Software V4.10, " AKTS User Manual," AKTS AG, Siders, Switzerland.
23. Bohn, M.A., "Principles of ageing of double base propellants and its assessment by several methods following propellant properties", Fraunhofer ICT STO-MP-AVT-268, 2018.
24. Joseph B. LEVY., "The Thermal Decom position of Nitrate Esters. I. Ethyl Nitrate l", *U. S. Naval Ordnance Laboratory*, Vol. 76, pp. 3254-3257, 1953.
25. Joseph B. LEVY, "The Thermal Decomposition of Nitrate Esters. Ⅱ. The effect of additives on the thermal decomposition of ethyl nitrate", *U. S. Naval Ordnance Laboratory*, vol. 76, pp. 3790-3793, 1953.

26. Joseph B. LEVY., "The thermal decomposition of organic nitrates III.", U. S. Naval Ordnance Laboratory NAVORD REPORT 2897, 1953.
27. ASTM International, "Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Method", ASTM E2070-13, 2013.
28. Šesták, J., Berggren, G., "Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-state Reactions at increasing temperatures", *Thermochim Acta*, Vol. 3, pp. 1-12, 1971.
29. Bohn, M.A., "Prediction of Life Times of Propellants – Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 19, pp. 266-269, 1994.
30. Roduit, B., Hartmann, M., Folly, P., Sarbach, A., and Baltensperger, R., "Prediction of Thermal Stability of Materials by Modified Kinetic and Model Selection Approaches Based on Limited Amount of Experimental Points", *Thermochimica Acta*, Vol. 579, pp. 31-39, 2014.