Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 2, April, 2009, pp. 169-173

Dynamic DSC와 TGA를 이용한 NR/CR 고무블렌드의 가황시스템이 가교 및 열화반응에 미치는 영향 연구

민병권** · 박동률* · 안원술†

계명대학교 화학공학과
704-701 대구시 달서구 달구벌대로 2800
*KCW(주) 고무기술연구소
704-170 대구시 달서구 갈산동 400-86
**현대자동차 고분자재료연구팀
445-706 경기도 화성시 장덕동 772-1
(2009년 2월 9일 접수, 2009년 3월 5일 채택)

A Study on Effects of Vulcanization Systems on Cross-linking and Degradation Reactions of NR/CR Blends Using Dynamic DSC and TGA

Byung-kwon Min, DongRyul Park* and WonSool Ahn†**

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 2800 Dalgubeoldaero, Dalseo-Gu, Daegu 704-701, Korea
**Division of Rubber Technology and Engineering, KCW Co, 400-86 Galsan-dong, Dalseo-Gu, Daegu 704-701, Korea*
***Polymeric Materials Research Team, Hyundai-Kia Motors R&D Center, 772-1 Jangdeok-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-706, Korea*
(Received 9 February 2009; accepted 5 March 2009)

요 약

Dynamic DSC와 TGA를 이용하여 NR/CR 고무복합체의 가황시스템에 따른 가교화반응과 열화반응특성을 연구하였다. 주어진 샘플에 대하여 승온속도를 각각 달리하여 DSC 곡선을 얻었고, 가황반응이 끝난 같은 샘플을 이용하여 TGA에서도 같은 승온 속도의 실험으로 열분해 곡선을 얻은 다음, Kissinger의 해석 방법에 따라 가교 및 열화 반응의 활성화에너지를 구하고 서로 비교하였다. 실험에 사용된 NR/CR 고무복합재료는 대개 120~180 ºC와 350~450 ºC 사이의 온도영역에서 각각 가교 반응과 열분해반응이 일어나는 것으로 관찰되었으며 Kissinger의 해석방법이 잘 적용될 수 있는 것으로 나타났다. 또한 DSC에 의한 생성 활성화에너지는 83.0±5.0 kJ/mol로서 TGA에 의한 분해 활성화에너지인 147.0±2.0 kJ/mol보다 매우 낮은 값을 나타내었다. 이러한 사실로부터 가황제/가황촉진제의 조성비 변화는 반응기구의 변화에는 크게 영향을 미치지 않지만 생성반응 시에는 샘플내의 저분자 화합물들과 함께 촉매역할을 하여 활성화에너지를 낮추는 역할을 하게 되는 반면, 반응이 끝난 후에는 더 이상 촉매로서 작용하지 못하게 되며 이에 따라 열분해활성화에너지는 주쇄의 분해반응에 의해 상대적으로 더 높게 나타내게 되는 것으로 생각할 수 있었다.

Abstract – Effects of variations sulfur/accelerator ratio on cross-linking and thermal degradation behavior of NR/CR rubber compounds were studied using both dynamic DSC and non-isothermal TGA. DSC thermograms of the given samples were obtained with several different heating rates, and after cross-liked in DSC, TGA thermograms with the same samples also obtained. Kissinger analysis was applied to assess the activation energies for the cross-linking and thermal decomposition processes. Results showed that the formation and thermal decomposition reaction of the samples occurred in the overall temperature range of 120~180 ºC and 350~450 ºC, respectively, exhibiting that data could be well-fittable by Kissinger method. Furthermore, formation activation energy by DSC was estimated as 83.0±5.0 kJ/mol, which was much smaller than that of degradation by TGA, 147.0±2.0 kJ/mol. From these results, it was considered that, although variations of sulfur/accelerator ratio in the present experiments affected little on the formation mechanism and/or thermal degradation, they could play roles as the catalysts which lower the activation energy of formation. Because of stabilization after formation reaction, however, they have no more effects on the lowering the activation energy, showing higher values when decomposition, caused by main-chain scissions.

Key words: DSC, TGA, NR, Cross-linking, Degradation, Kinetics, Activation Energy

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wahn@kmu.ac.kr
‡이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

고무의 가황시간에 따른 물성의 변화는 크게 3단계로 나누어지는데, 첫째 단계는 스코치 지연 또는 반응지연단계라고 불리우는 단계이며 이시간 동안에는 주로 가황촉진제의 역할이 크게 작용하는 것으로 알려져 있다. 두 번째 단계는 가황반응단계이며 실질적인 고무가교가 이루어지는 단계이다. 세 번째 단계는 overcure에 의해 가교반응이 숙성되어 모듈러스의 저하, 평형 또는 증가현상이 일어나는 단계이며 이는 샘플의 종류 및 준비조건에 따라 다르다. 가황반응이 일어나는 동안에는 매우 복잡한 다단계의 반응을 거쳐서 가교가 형성되는데, 여기에는 다양한 인자가 작용하게 된다[1]. 이러한 고무의 가황이나 열화반응은 여러 가지 기기분석적인 방법을 사용하여 연구되고 있는데, 열분석적인 방법으로는 differential scanning calorimeter(DSC)나 thermogravimetry(TGA)가 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 반응도중의 물성변화를 이용하는 방법으로는 oscillating disk rheometry(ODR)이 많이 사용된다. DSC에서는 반응열은 전부 생성 가교반응에만 의존하며 이것은 전환율과 직접 비례한다고 가정한다($\alpha = \Delta H_t/\Delta H_\infty$). 한편, ODR에서는 가교반응에 의해 생성되는 가교밀도는 고무의 경도(stiffness)를 나타내는 탄성모듈러스(storage modulus, G′)에 직접 비례한다고 가정한다 $\alpha = (G'_t - G'_0)/(G'_\infty - G'_0)$.

NR[poly(cis-1,4-isoprene)] 고무는 가격에 비하여 물성이 매우 뛰어나기 때문에 현재에도 다양한 분야에서 많이 활용되고 있는 고무재료이다. 자동차의 와이퍼, 엔진 마운트 등의 부품으로 사용되는 경우에는 내환경내구성 뿐만 아니라 고온에서도 열화를 견디어 내야하는 내열 특성이 요구되며, 이러한 재료의 수명을 예측하기 위해서는 해당되는 샘플의 가황기구 뿐만 아니라 열화기구를 자세히 알고 있는 것이 필요하다. 그러나 NR 고무의 가황이나 열화반응은 위에서도 기술한 바와 같이 매우 복잡한 반응이 동시에 경쟁적으로 일어나게 되며 또한 온도에 따라서 반응기구가 달라지기도 한다. 특히 NR 고무는 주쇄에 이중결합을 본래적으로 가지고 있으므로 산소 존재 하에서의 산화에는 특히 민감하다[2, 3]. 따라서 NR 고무의 산소에 의한 산화반응은 매우 복잡하게 진행되는데, 크게 보아 분해(scission)와 가교반응(cross-linking)의 두 개 반응이 동시에 경쟁적으로 일어나게 된다. 이에 따라서 열화되는 고무의 물성도 이 두 개 반응의 경쟁비율 정도에 따라 달라지게 되는데, chain scission에 의한 분해반응은 고무의 탄성과 강도(stiffness)를 약하게 하는 반면, 가교반응은 경도를 증가시키고 이로 말미암아 고무의 취성(brittleness)이 증가하게 된다. NR의 경우에는 열화 분위기에서의 산소의 양과 고무재료 내부로의 산소 확산속도에 따라 두 개 반응의 경쟁 비율이 크게 달라진다는 것이 알려져 있다[4].

한편 DSC나 TGA 등을 이용하는 고무의 생성반응 및 열화반응에 대해서는 현재까지도 많이 연구가 진행되고 있으나 고무 재료의 종류나 조성비, 및 가황제/가황촉진제의 비율에 따른 가황시스템에 변화에 의해 결과의 해석에 많은 변화가 있으므로 아직까지도 이론적인 정립이 매우 어려운 형편에 있다[9]. 본 연구에서는 CR로 개질된 NR 고무블렌드에서의 가황제와 가황촉진제의 비율이 서로 다른 몇 가지 샘플에 대하여 가황반응과 열분해 반응에 대하여 연구하였다. Dynamic DSC와 TGA를 사용하여 비등온 방법에 의한 고무생성 및 열분해실험을 행하고 얻어진 실험데이터를 Kissinger의 해석 방법에 따른 활성화에너지의 계산 결과를 비교 연구하여 NR 고무복합재료의 생성 및 열분해기구에 대한 기반 연구를 진행하고자 하였다.

Table 1. CMB Formulation

Name	NR	CR	CB	Antioxidant
Contents (phr)	90	10	50	3

2. 실험 방법

2-1. 실험재료

NR 고무(SMR20)에 고무개질제로서 chloroprene(CR, B-102)을 사용하였고, 가교제로는 황(sulfur)을, 가황촉진제로는 티우람계(TT)와 술펜아민계(CZ)를 사용하였으며, 산화방지제로는 아민계(3C)를 사용하였다. 실험에 사용된 개질된 NR 고무복합재료의 종류와 배합비율 구성을 Table 1 및 2에 나타내었다. Table 1은 base 수지가 되는 CMB formulation이고 Table 2에는 여기에 가황제 및 가황촉진제를 혼합한 FMB formulation을 나타내었다. 4개의 샘플은 가황촉진제 중의 sulfenamide와 sulfur의 합을 3.75 phr로 고정하고 조성비만을 변화시켜 가면서 만든 조합을 나타낸다.

2-2. Dynamic DSC

각각의 샘플에 대하여 샘플 무게가 약 20 mg되도록 A&D사의 GR-200 Multi-balance로 계량한 후 알루미늄 팬에 담아 crimper press를 사용하여 tablet으로 만들었다. Perkin-Elmer DSC-4를 이용하여 질소분위기 하에서 5, 10, 20, 30 및 50 °C/min의 일정한 승온속도로 가열하면서 생성곡선을 얻었다.

2-3. Non-Isothermal TGA

DSC 실험으로부터 가교반응이 끝난 샘플을 그대로 실온으로 냉각한 후에 꺼내어 Shimadz TGA-50 열중량분석기를 사용하여 DSC에서와 같은 각각의 승온속도에 대하여 정지된 공기 분위기에서 실험하여 열분해 곡선을 얻었다.

3. 실험 결과 및 고찰

가황고무의 생성 반응에서는 가황시스템에 따른 가교반응이 주

Table 2. FMB Formulation based on CMB

Function	Chemicals	Contents (phr)			
		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Accelerator	Thiurams	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sulfen amides	3.25	3.05	2.95	2.8
	Dibenzol thiazyl Disulfide	0.5	0.5	0.5	0.5
Cross-linker	Sulfur	0.50	0.70	0.80	0.95

된 반응이지만, 열화반응에서는 온도에 따라 두 가지의 경쟁적인 반응이 공존하게 되는데 저온에서는 가교 반응이 우세하며 고온에서는 주쇄의 분해(main-chain scission)에 의한 분해반응이 우세한 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 고분자 재료들에 대하여 DSC나 TGA와 같은 열분석기기에 의해 연구하는 방법은 실험이 간단하다는 장점 외에 해석이 비교적 용이하다는 특징이 있다. 특히 고무 반응에서와 같은 복잡한 반응 메카니즘에 대해서도 상대적으로 간단한 실험을 통하여 고무 반응을 정량적으로 해석이 가능하다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 실험적으로는 등온법(Isothermal)과 비등온법(Non-Isothermal)이 있는데, 등온실험법으로는 각각의 정해진 온도에서 일정하게 온도를 유지하는 동안에 반응이 일어나는 것으로부터 속도 매개변수를 구하므로 해석이 용이한 반면 실험을 정확히 조절할 수 없다는 단점을 가지고 있는데 반해 비등온실험법은 낮은 온도에서 미리 계획된 승온 속도로 가열하면서 얻은 곡선으로부터 해석하게 됨으로 상대적으로 실험이 간단한 반면 다양한 해석방법과 이에 따른 장단점이 있게 된다[9,10].

비등온실험법에 의한 데이터를 해석하는 방법으로서 Kissinger에 의해 제안된 해석방법은 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는데 근거를 두고 있다[5]. Kissinger에 의하면 반응이 일어나는 시스템의 열분석 실험에서 다른 실험조건을 고정한 뒤에 승온속도를 서로 다르게 하여 열분석 곡선을 얻게 되면 이로부터 반응차수에 무관하게 반응활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있다. 그는 "샘플에서 일어나는 반응의 반응속도가 최대인 점에서의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡온도(maximum deflection temperature), 즉 피크(peak) 점의 온도(T_p)와 같다." 라고 가정하고 이 가정이 대개의 반응시스템에 유효하게 적용될 수 있음을 증명하였다[5]. 최종적인 Kissinger Equation은 다음의 식으로 정리될 수 있다.

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_\alpha}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_\alpha}\right) \quad (1)$$

따라서 열분석곡선으로부터 각각의 승온속도, q에 따른 피크점의 온도를 얻으면, $\ln(q/T_p^2)$ *vs.* $(1/T_p)$의 plot에 의하여, 반응활성화에너지 E_α와 frequency factor, A를 구할 수 있다. 만약 $1/T_p$에 대해 $\ln(q/T_p^2)$를 plot한 결과가 직선성을 보이면 그 데이터들에 대한 Kissinger의 해석 방법은 유효하다고 생각할 수 있으며 샘플에 대한 특별히 다른 유용한 정보가 없는 경우에는 이 해석방법을 적용하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[10].

Fig. 1에서는 각각의 샘플들에 대하여 서로 다른 승온속도에서의 DSC 곡선을 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 각각의 샘플들은 대개 120~180 ºC의 온도 영역에서 생성반응을 일으키고 있는 것을 관찰할 수 있으며, 느린 승온속도에서는 전체적인 반응과정이 매우 넓은 온도영역에 걸쳐 일어나고 승온속도가 빨라질수록 최대 반응속도가 일어나는 온도, T_p는 점점 분명해지고 또한 더 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 승온속도가 빨라질수록 샘플과의 열평형에 도달하는 시간이 짧아지기 때문이다.

Fig. 2에서는 같은 샘플들에 대하여 DSC 실험에서 가교 반응을 거친 샘플들에 대한 TGA 곡선을 나타내었다. 여기서도 승온속도에 따라 차이는 나타내지만 대개 250 ºC에서부터 서서히 열분해가 일어나기 시작하여 350~450 ºC 사이에서는 본격적인 주쇄의 분해에 의한 열분해반응을 일으키는 것을 알 수 있다. 한편, 본 실험에서와 같이 CR 등으로 개질된 고무 복합재료의 경우에는 NR 고무가 분해되는 과정을 거치면서 그보다 좀 더 높은 온도에서 CR 고무의 분해가 중첩되어 일어나는 것을 관찰할 수 있다. TGA 곡선을 미분하면 DSC에서와 같이 피크점에서의 온도를 쉽게 구할 수 있는데 Fig. 3에서는 Sample1에 대한 DTG 곡선을 예로서 나타내었다. 이 그림으로부터 최대 반응 속도가 일어나는 온도는 피크점의 온도이

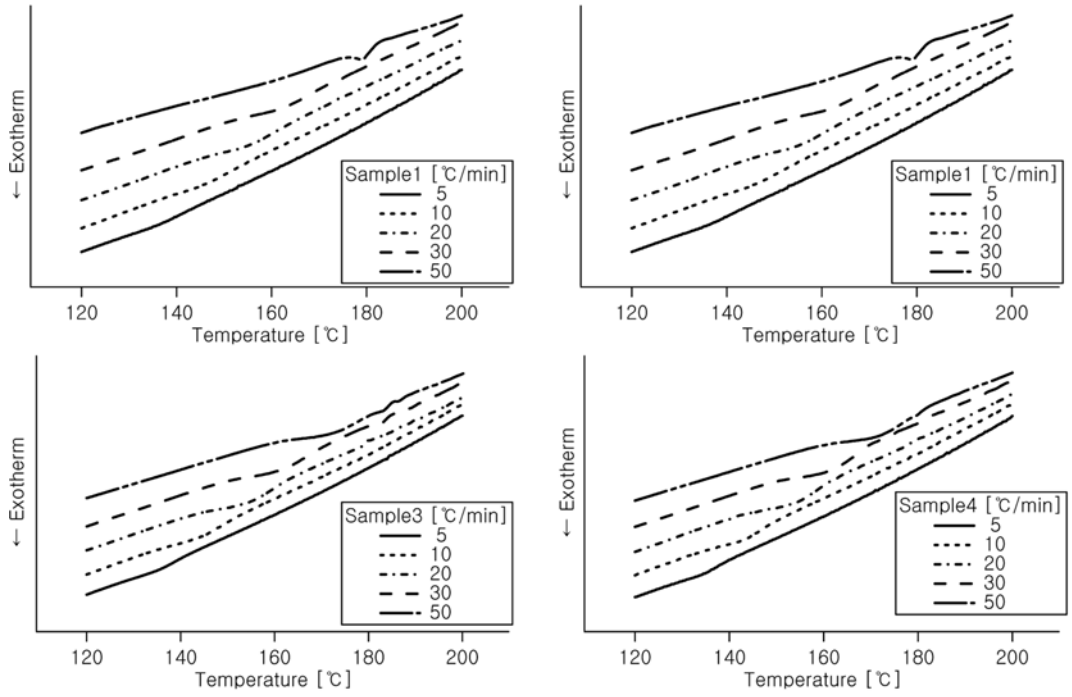

Fig. 1. DSC thermograms with several different heating rates for the samples.

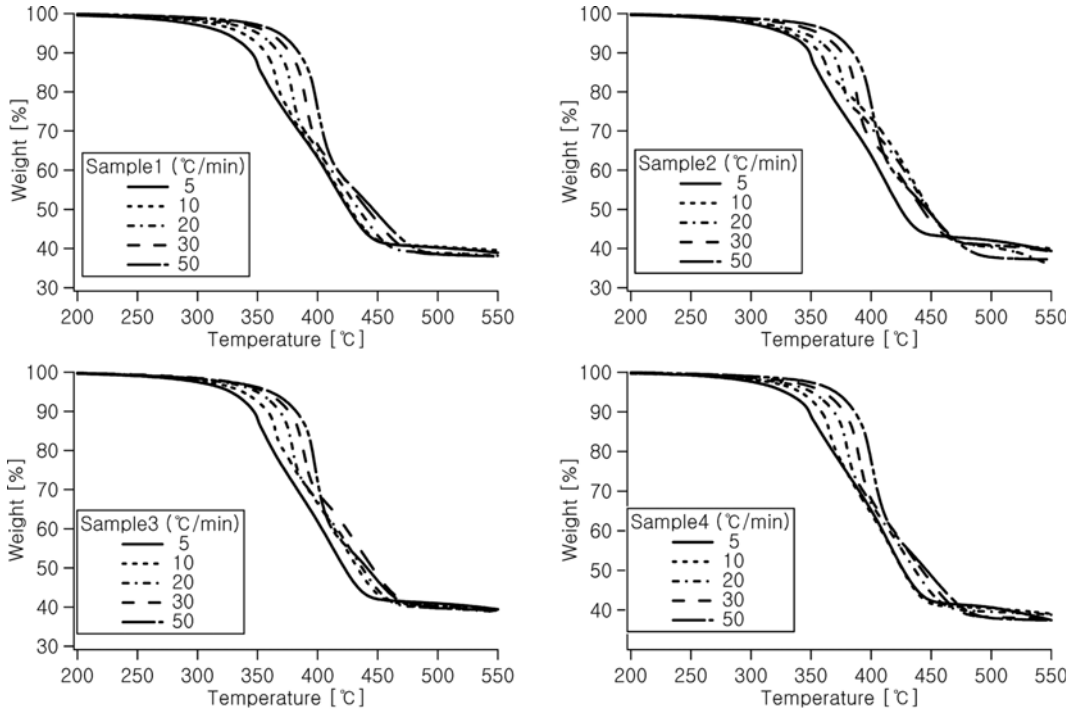

Fig. 2. TGA thermograms with same conditions as DSC for the samples, of which vulcanization reaction was finished in DSC.

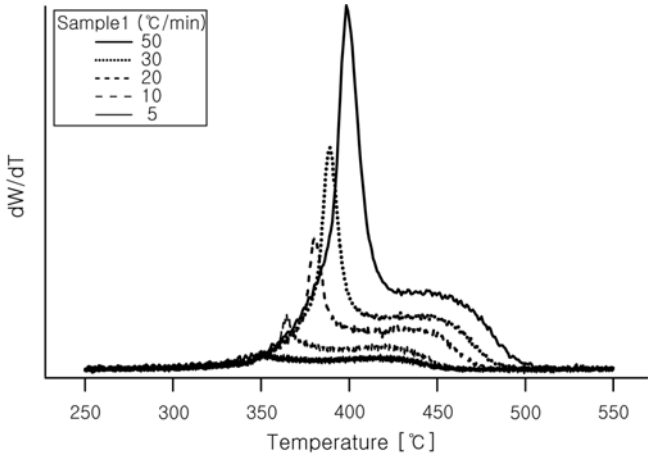

Fig. 3. DTG thermograms for the Sample 1, of which thermograms were obtained from TGA in Fig. 2.

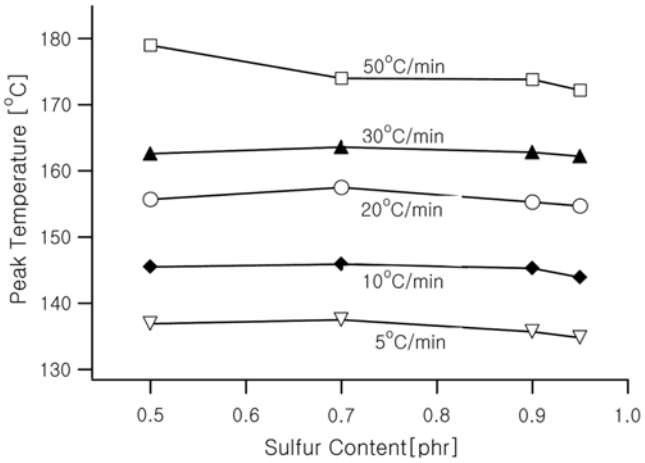

Fig. 4. TGA peak temperature (T_p) variations as function of sulfur/accelerator composition ratio of the samples for the several different heating rates.

므로 손쉽게 각각 샘플의 승온속도에 대한 T_p를 얻을 수 있다. 또한 CR의 개질에 의한 두 번째 피크가 첫 번째의 NR 피크 이후에 broad하게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 이러한 관찰로부터 NR과 CR의 단독 TGA 곡선을 얻게 되면 이를 위의 그림과 비교하여 NR과 CR 고무간의 정성적인 상용성(compatibility)도 평가할 수 있을 것으로 생각된다[6-9].

Fig. 4에서는 DSC 실험에서 나타나는 가황제/가황촉진제의 조성비에 따른 T_p의 변화를 나타내고 있다. 이 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 승온속도에 따라서는 최대반응이 일어나는 T_p 온도가 더 높은 쪽으로 이동하게 되지만 가황제/가황촉진제의 조성비가 약간씩 달라지는 경우에는 크게 변화를 보이지 않는다. 여기에서 나타내지는 않았지만 TGA 실험에서도 T_p 온도가 DSC에서의 T_p과 많이 차이가 나는 이외에는 거의 유사한 경향을 보이는 것으로 관찰되었다. 이러한 사실로부터 유추할 수 있는 현상은 본 실험에서의 가황제와 가황촉진제의 변화 정도로는 샘플의 가황이나 분해반응에서의 반응기구의 변화에는 크게 변화가 없을 것이라는 것이다. 만약 이러한 생각이 사실이라면 각 샘플들의 반응활성화에너지의 불변으로 나타나게 될 것으로 기대된다.

Fig. 5에는 DSC와 TGA의 실험결과로부터 Kissinger의 해석방법을 적용하여 얻은 $\ln(q/T_p^2)$ *vs.* $(1/T_p)$ plot을 나타낸다. 이 그림으로부터 잘 알 수 있는 것은 첫째로 각각의 샘플에 대한 피크점의 온도는 DSC에 비해 TGA의 경우에 훨씬 높은 온도에서 나타난다. 실제로 DSC의 경우에 가장 빠른 승온속도인 50 ºC/min에서 약 180 ºC에서 나타나는 반면 TGA에서는 약 400 ºC에서 나타난다. 이러한 결

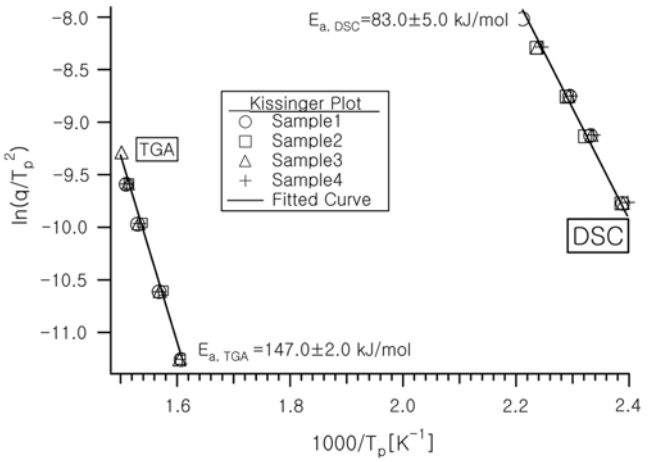

Fig. 5. Kissinger plot of DSC and TGA results, showing that the activation energies of formation and degradation can be obtained from each slope, respectively.

과는 앞에서도 살펴보았지만 생성반응의 경우에는 가황제 및 가황촉진제의 촉매작용에 의한 저활성화에너지의 가교반응과 반응물질의 저점도에 기인한 영향이 클 것으로 생각된다. 그러나 TGA에 의한 열분해 반응에서는 상대적인 저온열화반응을 거쳐 본격적인 주쇄의 분해반응 온도영역에서 피크 온도가 나타나게 되기 때문에 그 차이는 더 크게 나타나는 것으로 생각된다. 둘째로는 가황제 및 가황촉진제의 조성 변화에 의한 각 샘플의 생성반응과 열분해반응의 반응메카니즘은 크게 변화가 없는 것으로 생각된다. 즉, DSC로부터의 생성반응 데이터의 Kissinger plot은 샘플의 종류에 관계없이 거의 한 개 직선 상에 중첩되게 나타나고 이로부터 계산되는 생성활성화에너지는 83.0±5.0 kJ/mol로서 샘플에서의 조성비 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서 가황제/가황촉진제의 조성비 변화에 따른 생성반응기구의 큰 변화는 일어나지 않는다는 것을 이로부터 판단할 수 있다. 셋째로는 TGA 실험으로부터 얻은 활성화에너지 값은 147.0±2.0 kJ/mol로서 같은 샘플들에 대하여 dynamic DSC에 의한 생성활성화에너지 값에 비하여 매우 높은 에너지 값을 보여 주고 있다. 일반적으로 고무재료의 가황반응에서는 황뿐만 아니라 가황촉진제를 비롯하여 다양한 저분자화합물이 복합적으로 사용되고 이들은 앞에서도 기술한 바와 같이 가황반응에서의 반응지연시간을 거치면서 가황반응에 이르기까지의 과정에서 촉매역할을 하게 되고 이는 반응에서의 활성화에너지를 낮추는 역할을 하게 된다. 그러나 반응이 끝나고 숙성단계를 거치게 되면 이러한 모든 저분자 화합물들의 활성은 정지하게 되고 따라서 분해반응 시에는 어떤 촉매작용도 하지 못할 것으로 생각된다. 따라서 분해 반응시에는 이러한 원인과 고온에서의 주쇄분해에 의한 분해반응이 활성화에너지를 높이는 주된 원인이 된다고 볼 수 있다. 그러나 앞에의 DSC에서와 마찬가지로 각각의 샘플에 대한 Kissinger plot은 한 개 직선상에 중첩되므로 가황제/가황촉진제의 변화에 따른 분해반응기구의 변화는 예측되지 않는다.

4. 결 론

CR로 개질된 NR 복합재료를 사용하여 Dynamic DSC 및 비등온 TGA 법에 의하여 각각 서로 다른 승온속도에서의 곡선을 얻고 이로부터 Kissinger의 해석 방법을 적용하여 가황제/가황촉진제의 조성비 변화에 따른 가교반응 및 열열화반응에서의 반응기구의 변화를 비교 연구하였다. 연구의 결과로서 다음과 같은 사항들을 알 수 있었다.

(1) 각 샘플들은 공통적으로 120~180 °C에서 가교반응이 일어나게 되며, 350~450°C 온도 영역에서 열분해반응을 일으키는 것을 알 수 있었으며, CR의 개질제 효과는 NR이 분해되는 과정을 거치면서 좀 더 높은 온도에서 CR의 분해가 중첩되어 일어나게 되는 것으로 알 수 있었다.

(2) DSC와 TGA로부터 얻은 데이터로부터 각 샘플에 대해 $\ln(q/T_p^2)$ *vs.* $1/T_p$의 Kissinger plot을 한 결과 모든 샘플들은 DSC 및 TGA 결과에 대하여 각각 한 개 직선으로 표시되는 직선성을 보였으며 이로부터 본 연구에서 적용한 Kissinger의 방법이 매우 유효한 해석 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다.

(3) 가황제/가황촉진제의 조성비 변화에 무관하게 각 샘플들의 DSC에 의한 생성활성화에너지 값은 83.0±5.0 kJ/mol을 나타내었고, TGA에 의한 열분해활성화에너지 값은 147.0±2.0 kJ/mol로서 생성활성화에너지 값보다 상대적으로 매우 큰 값을 나타내었다. 이로부터 본 실험 영역에서의 가황제/가황촉진제의 조성비 변화는 생성 및 열화반응기구의 변화에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Ding, R. and Leonov, A. I., "A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455(1996).
2. Ngolemasango, E. F., Bernnett, M. and Clarke, J., "Kinetics of the Effect of Ageing on Tensile Pproperties of a Natural Rubber Compound," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3732(2006).
3. Bevilacqua, E. M., "Scission Efficiency in Natural Rubber Oxidation," *J. Polym. Sci.*, *Part B: Polymer Letters*, **4**(1), 27(1966).
4. Clough, R. L. and Gillen, K. T., "Oxygen Diffusion Effects in Thermally Aged Elastomers," *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, 47(1992).
5. Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, **29**, 1702(1957).
6. Ahn, W., "Thermal Characterization of an EPDM/IIR Rubber Blend using TG/DTG Analysis," *Elastomer*, **42**, 55(2007).
7. Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**(11), 1881(1965).
8. Flynn, J. H. and Wall, L. A., "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data," *J. Polym. Sci.*, *Part B: Polym. Lett.*, **4**, 323(1966).
9. Sircar, A. K., *Thermal Characterization of Polymer Materials* (2nd Ed.), edited by Turi, E. A., **Vol. 1**, Ch. 5, Academic Press, N.Y., 887(1997).
10. Vyazovkin, S., "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry," edited by Brown, M. E. and Gallagher, P. K., **Vol. 5**, Ch.13, Elsevier, N.Y., 503(2008).