

DGEBA/Cycloaliphatic 에폭시 블렌드 시스템의 열안정성 및 경화 동력학

곽근호 · 박수진[†] · 이재락 · 홍성권*

한국화학연구소 화학소재연구단, *충남대학교 고분자공학과

(1998년 12월 2일 접수)

Thermal Stabilities and Cure Kinetics of DGEBA/ Cycloaliphatic Epoxy Blend System

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park[†], Jae-Rock Lee, and Sung-Kwon Hong*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Yusong,

Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.krict.re.kr

(Received December 2, 1998)

요약: 열안정성 및 경화 동력학에서 DGEBA와 cycloaliphatic 에폭시 (CAE) 블렌드 조성비의 영향을 각각 TGA와 동적 DSC를 통하여 연구하였다. 본 실험에서 1 mol%의 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 이온성 경화 개시제로 사용하였다. DGEBA-CAE 시스템의 TGA 분석 결과 열분해 개시 온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소 시의 온도 (temperature of maximum weight loss, T_{max}), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT) 등에 입각한 열안정성은 DGEBA의 함량이 증가할수록 증가하였다. 이는 긴 반복 단위, bulk한 side group, 수산기의 존재, 안정한 aromatic ring의 구조 그리고 에폭시 수지 내 수산기와 BPH간 반응성의 증가와 같은 영향 등으로 설명될 수 있다. Ozawa 식으로부터 구한 경화 활성화 에너지는 CAE의 함량이 증가할수록 감소하여 결과적으로 높은 반응성을 나타내었다. 이는 CAE수지의 고유한 화학적 구조와 낮은 점도에 기인하는 것이다. 결과적으로 본 시스템에서 40 mol%의 CAE 조성이 열적으로나 가공성 면에서 적합한 혼합비임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of different DGEBA and cycloaliphatic epoxy blend composition ratios on the thermal stabilities and cure kinetics were respectively studied by TGA and dynamic DSC. In this work, 1 mol% *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) was used as an ionic initiator for cure. From TGA results of DGEBA-CAE system, the thermal stabilities based on the initial decomposition temperature (IDT), temperature of maximum weight loss (T_{max}) and integral procedural decomposition temperature (IPDT) increased with increasing the DGEBA composition. These results could be explained by means of increasing the long repeat unit, bulk side-group, stable aromatic ring structures, and increasing the reactivity between the -OH functional group of epoxy and BPH. The cure activation energies obtained from Ozawa equation decreased with increasing the CAE composition, resulting in high reactivity. This is due to the inherent chemical structure and low viscosity of CAE resin. Consequently, the 40 mol% of CAE composition was optimum for the thermal and processing conditions in this system.

Keywords: DGEBA, cycloaliphatic epoxy, decomposed activation energy, Ozawa equation, cure activation energy.

서론

에폭시 수지는 반응성이 있는 에폭사이드기의 영향으로 인하여 단량체로부터 중합체를 형성하는데 많은 반응 메카니즘이 알려져 있으며 높은 인장 강도와 탄성률, 우수한 내열성 및 내약품성, 전기적 특성 그리고 치수 안정성 등의 물성을 갖기 때문에 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연 재료, 전자 부품, 강화 플라스틱 그리고 고기능성 복합 재료의 매트릭스 수지 등에 사용되고 있다.^{1,2} 반면 경화제나 이온성 촉매에 의해 개시되는 자중합(self-polymerization)의 높은 가교 구조로 인하여 매우 brittle한 성질을 띠게 되며 범용성 에폭시의 약 70%를 점유하고 있는 DGEBA계 액상 수지의 경우 상온에서의 높은 점도로 인하여 가공이 난이하기 때문에 용도에 따라서는 피부 자극성이 강하고 환경오염, 경화물의 물성 저하 등을 유발할 수 있는 반응성 희석제를 사용해야 하는 등의 문제점도 내재하고 있다.³

따라서 DGEBA와 동등한 성능을 지니며 자체의 점도가 낮은 수지의 중요성이 공업적으로 인식되어 왔는데, 그 중 cycloaliphatic 에폭시는 DGEBA (12000~14000 cps at 25 °C)에 비해 월등히 낮은 점도 (409 cps at 25 °C)를 갖는 이유로 경화 반응성 및 가공성이 매우 우수하며, 또한 에폭시 수지 내에 수산기 및 방향족기를 함유하고 있지 않기 때문에 DGEBA와는 다른 반응성 및 경화 특성을 보여주는 것으로 알려져 있다.⁴ 따라서 경화 속도를 증진시키고 반응성 희석제를 사용함으로써 발생될 수 있는 경화물의 심각한 물성 저하를 방지하기 위해서 cycloaliphatic 에폭시를 DGEBA계 에폭시와 블렌드하여 그 응용 범위를 넓혀 나갈 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 화학적 구조 및 반응성 그리고 점도가 다른 DGEBA와 cycloaliphatic 에폭시를 블렌드하여 재료의 성능과 수명을 결정하며 최종 물성에 큰 영향을 미치는 제한 인자로 알려진 열안정성⁵ 및 경화물의 잔류 용력, 변형성, 기계적 물성 그리고 전기적 특성 등에 직접적인 영향을 미치는 경화 동력학에 대하여 각각 조사하였고 또한 그 상호 관계에 대하여 관찰하였다.

이론

적분 열분해 온도 (Integral Procedural Decomposition Temperature, IPDT). IPDT는 정량적인 열안정성에 대해서 논의하기 위하여 C. D. Doyle에 의해 제안된 온도로써 TGA에서 분해가 단일 step으로 이루어지든 몇 개의 다단계 step으로 진행되는 간에 면적 비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 열안정성에 대하여 매우 재현성 있는 유용한 정보를 제공해준다.⁶

$$IPDT (^{\circ}C) = A^{*} \cdot K^{*} \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

where,

A^{*} : area ratio of total curve and total TGA thermogram ($((A_1 + A_2)/(A_1 + A_2 + A_3))$)

K^{*} : coefficient of A^{*} , $((A_1 + A_2)/A_2)$

T_i : initial experimental temperature, (35 °C)

T_f : final experimental temperature, (850 °C)

Fig. 1에 TGA의 면적비로 정의되어지는 A^{*} 와 K^{*} 를 구성하고 있는 각 영역별 면적을 나타내었다. A^{*} 는 전체 TGA thermogram의 면적과 잔류량을 포함한 전체 커브 면적의 비로 나타낼 수 있으며 잔류량과 온도의 향으로 단순화된 값이다. K^{*} 는 A^{*} 의 계수로 사용되는 값이며 $A^{*} \cdot K^{*}$ 는 고유의 열안정성 지수로서 큰 값을 가질수록 높은 열안정성을 의미한다.⁶

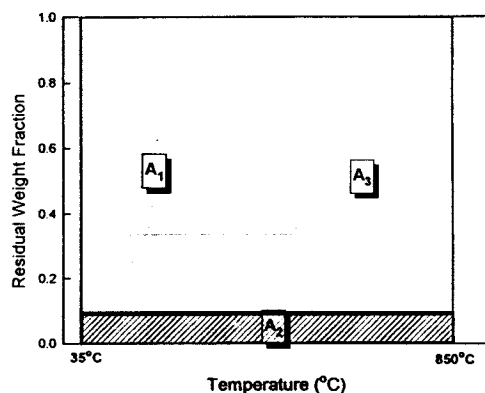


Figure 1. Schematic representation of A_1 , A_2 and A_3 for A^{*} and K^{*} .

경화 동력학. 경화 속도 및 경화도는 블렌드계의 물리적, 기계적, 전기적 특성 및 가공성 등에 큰 영향을 미치는데 이러한 경화 거동을 측정하는 방법 중 DSC는 상변화 등의 물성 변화 및 homogeneous 또는 heterogeneous한 화학 반응의 동력학을 연구하는데 긴요하게 사용되어왔다. 중합, 분해, 산화 그리고 결정화 등의 물리적 변화를 야기하는 수많은 화학 반응을 연구할 때 사용하는 DSC는 크게 등온 실험과 동적 실험으로 나눌 수 있는데 이중 등온 실험은 일정한 온도 하에서 경화 시간의 함수로 분석을 행하는 방법으로서 실험 온도까지 시료를 승온시킬 때 방출되는 발열량을 측정할 수 없다는 점과 낮은 온도에서 수지를 경화시킬 때 오랜 경화 시간이 소요되므로 경화 반응 추적에 대한 시차 주사 열량계의 감도 문제가 발생할 수 있는 반면, 동적 실험은 일정한 승온 속도로 시료를 가열하여 분석을 행하는 방법으로 매우 간단하게 동적 반응 속도를 구할 수 있다.

일반적으로 동적 경화 동력학 분석에는 세가지 유형의 공정이 있는데 그 첫 번째 유형은 전화량(α)이나 전환율(da/dt) 등의 실험적 결과들을 몇 개의 동력학 모델에 적용시키는 단일 동적 실험으로부터 동력학 인자들을 얻는 방법인데 이러한 공정은 매우 빠르지만 열경화와 같은 복잡한 반응에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다.⁸ 나머지 두 번째와 세 번째 유형은 주어진 전화량과 온도에서의 변수와 승온 속도에 따른 최대 발열 피크에서의 온도를 결정함으로써 동력학 인자들을 구할 수 있는 방법이다.

Ozawa method는⁹ 동적 경화 동력학 분석의 한가지 방법으로서 전화량의 정도에 따른 활성화 에너지를 얻을 수 있으며 Doyle의 적분 속도 방정식을¹⁰ 사용하지만 등온 접근법인 $\ln t = A + E_a/RT$ (여기서, t : 경화 시간, A : 상수)와 같은 전제하에서 유도된 식이므로¹¹ 낮은 전화량에서는 등온 실험의 경우와 비슷한 상수와 활성화 에너지를 갖는다는 특성이 있다.

$$\log \phi = A' - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

where, ϕ : heating rate, A' : constant, E_a : cure activation energy, R : gas constant, T : temperature

위와 같은 Ozawa 식에서 경화 활성화 에너지(E_a)와 상수 A' 은 $\log \phi$ 와 $1/T$ 의 선형적 관계에서 그 기울기와 외삽값에 의해 결정될 수 있다. 본 실험 결과 최대 발열 피크에서의 전화량이 승온 속도에 독립적으로 나타나므로 (2) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log \phi = A' - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

where, T_p : temperature of the exothermic peak

(3) 식에서 T_p 는 최대 발열 피크에서의 온도로서 이 경우 발열 피크는 각기 다른 heating rate에서의 동적 thermogram들로부터 직접 구할 수 있다.

실 험

재 료. 이관능성 DGEBA계 에폭시 수지 (점도 12000 cps, E.E.W = 187 g/mol)는 Ciba Geigy사의 LY556을 구입하여 사용하였으며 cycloaliphatic 계 에폭시 수지 (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3',4'-epoxy-cyclohexene carboxylate, 점도 409 cps, E.E.W = 137 g/mol)로는 Union Carbide사의 에폭시 수지 ERL4221을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 양이온 개시제 (hexafluoroantimonate, BPH)는 이미 보고된 바와 같이 benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였으며¹² Table 1에 이들의 기본 물성을 나타내었다.

열안정성 및 경화 동력학. 촉매형 경화제인 BPH를 에폭시 블렌드계에 고르게 분산시키기 위해서 아세톤에 넣어 녹인 후 DGEBA와 CAE 각각의 조성 (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 mol%)에 BPH를 1 mol% 첨가하고 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시킨 후 실온의 진공 오븐에서 감압시켜 잔류 유기 용제 및 기포를 제거한 후 TA2100이 장착된 DuPont DSC910을 사용하여 2, 5, 10, 그리고 20 °C/min의 승온 속도로 동적 경화 동력학을 측정하였다. 앞서 제조된 시료는 급격한 경화로 인한 유리화를 방지하기 위해 convection oven에서 70 °C (30분), 140 °C (2시간) 그리고 200 °C (1시간)의

Table 1. Chemical Analyses of BPH

analysis methods		analysis
FT-IR (KBr)	peaks	1514, 1358, 1223, 1073,
		1015, 767, 726, 662 (cm ⁻¹)
¹ H NMR (acetone-d ₆ in ppm from TMS)	pyridine ring protons	9.33-9.38, 9.65-9.70 (ppm)
	aromatic ring protons	7.70-7.47 (ppm)
	-CH ₂ -	6.18 (ppm)
elemental analysis	calcd. for C ₁₁ H ₁₁ N ₂ SbF ₆	C: 32.45%, H: 2.70%, N: 6.88%
	found	C: 32.90%, H: 2.74%, N: 6.91%

경화 사이클로 열경화시킨 후 열중량 분석기 (DuPont, TGA-2950)를 사용하여 혼합 조성비가 열안정성 및 분해 활성화 에너지에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

결과 및 고찰

에폭시 불렌드계의 열분해 활성화 에너지, 열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열적 산화 그리고 결국에 가서는 고분자 네트워크 구조의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있으며¹³ CAE계 에폭시 수지의 반응 메커니즘에 대해 연구한 Abu-Abdoun 등과¹⁴ 에폭시/아민 시스템의 분해 메커니즘에 대해 연구한 Neiman 등에¹⁵ 의해서 제안된 연구 결과로부터 Fig. 2와 같은 분해 메커니즘을 제안할 수 있다.

분해 과정에서 주목할만한 구조적인 변화는 가수분해에 의해서 C=C 이중결합과 carbonyl기 (C=O)를 생성한다는 사실이다. 이러한 분해 반응의 혼합 조성비에 따른 속도론적 고찰이 아래와 같은 Horowitz-Metzger의 적분식을 통해서 가능해지는데 이식은 Fig. 3의 TGA thermogram으로부터 구한 분해 분율 (α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_s) 등으로 유도되어진 식으로서 이식을 통해서 구할 수 있는 분해 활성화 에너지 (E_d)는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공함과 동시에 열안정성에 대한 중요한 인자로 작용한다.¹⁶

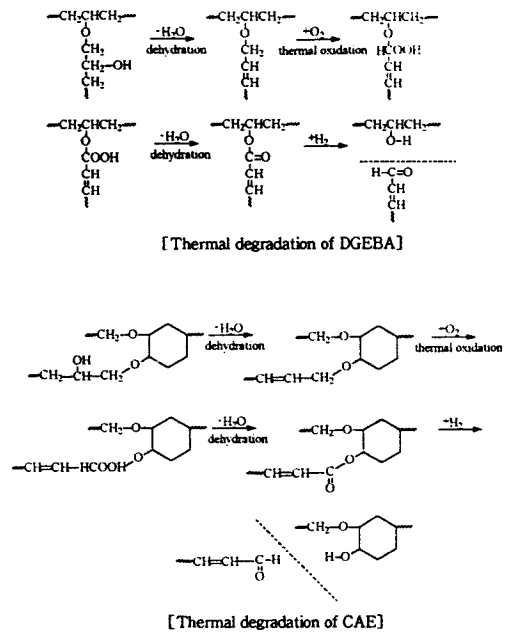


Figure 2. Thermal degradation of DGEBA and CAE epoxy resins.

$$\ln [\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_d \theta}{RT_s^2} \quad (4)$$

where, α : decomposed fraction, E_d : decomposed activation energy, θ : $T - T_s$, T_s : temperature of maximum decomposed rate, R : gas constant

Fig. 3의 DGEBA:CAE 조성 변화에 따른 thermogram으로부터 Fig. 4의 $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}]$ vs. θ 그래프를 구할 수 있었으며, 본 열분해 활성화 에너지를 이 직선의 기울기로부터 구하고 Table 2에 나타내었다. 분해 활성화 에너지는 3차원 가교 구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 볼 수 있다. 실험 결과 DGEBA의 함량이 증가할수록 분해 활성화 에너지가 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 bulk하고 공명구조로 이루어진 aromatic 링과 치밀한 etherification 가교 구조로 인해 고분자 표면에서 내부 구조로의 열전달을 제한하고 휘발성 부산물

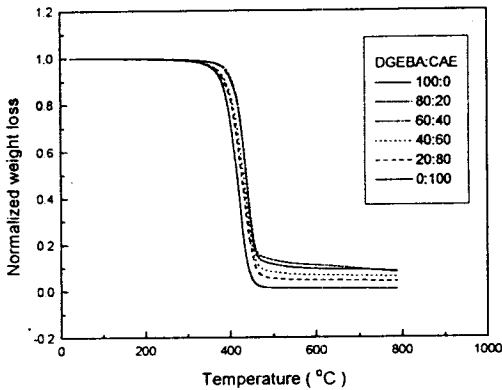


Figure 3. TGA thermograms of DGEBA:CAE blend system.

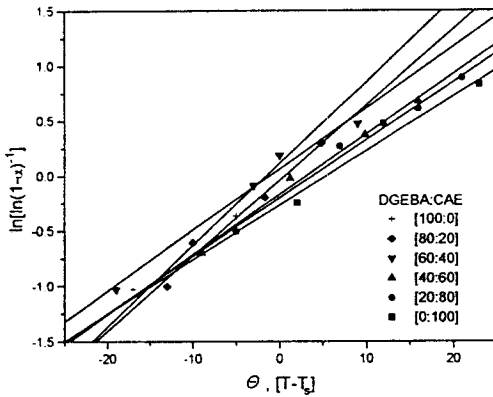


Figure 4. Plot of $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ vs. θ for DGEBA:CAE.

의 확산 속도를 감소시켜¹⁷ CAE에 비해 높은 분해 활성화 에너지 및 낮은 중량 감소를 야기한 것으로 사료된다.

열안정성. 열중량분석 (Thermogravimetric analysis, TGA)은 정량 분석기기로서 조성의 분석이라든가 공중합물의 분석, 열안정성 등을 측정할 수 있는데 Fig. 3의 TGA thermogram으로부터 앞서 언급한 분해 활성화 에너지 뿐만 아니라 Table 3에 나타난 열분해 개시 온도 (IDT), 최대 중량 감소 시의 온도 (T_{max}), 열안정성 지수 ($A^* \cdot K^*$) 그리고 적분 열분해 진행 온도 (IPDT) 등을 구할 수 있다. DGEBA만의 조성물의 경우 IDT가 350 °C 정도로 250 °C에서부터 빠른 내부 구조의 붕괴를 보이는 아

Table 2. Decomposed Activation Energies of DGEBA:CAE Blend System

compositions (DGEBA:CAE)	$\ln[\ln(1-a)^{-1}]$	$\theta, (T-T_g)$	E_1/RT_s^2	E_1 (kJ/mol)
[100:0]	-1.5000	-21	0.0742	322
	-1.0309	-17		
	-0.3665	-5		
	0.1856	0		
[80:20]	-1.0035	-13	0.0684	295
	-0.6073	-10		
	-0.1950	-1.69		
	0.3014	4.8		
[60:40]	-1.0309	-19	0.0554	238
	-0.0874	-3		
	0.1856	0		
	0.4759	9		
[40:60]	-0.7000	-9	0.0547	228
	-0.0204	1		
	0.3759	9		
	0.6812	16		
[20:80]	-0.5058	-5	0.0527	218
	0.2716	7		
	0.6139	16		
	0.8923	21		
[0:100]	-0.2450	2	0.0494	197
	0.4760	12		
	0.8340	23		
	1.0972	28		

Table 3. Thermal Stabilities of DGEBA:CAE Blend System derived from TGA

compositions (DGEBA:CAE)	IDT (°C)	T_{max} (°C)	$A^* \cdot K^*$	IPDT (°C)
[100:0]	353	450	0.7364	589
[80:20]	336	448	0.7043	552
[60:40]	317	446	0.6824	512
[40:60]	312	434	0.6091	488
[20:80]	299	428	0.5615	457
[0:100]	290	420	0.5035	428

민류의 경화제를 사용했을 때보다 100 °C 정도의 높은 안정성을 보여주었으며, DGEBA의 함량이 증가함에 따라 IDT뿐만 아니라 T_{max} 그리고 IPDT 등의 모든 열안정성 인자들이 증가함을 알 수 있다.

DGEBA만의 조성에서 열안정성 지수가 0.7364로 CAE만의 조성 0.5035에 비해 약 40% 정도 우수한 열안정성을 나타내었는데 이는 분해 활성화 에너지의

Table 4. Cure Activation Energies (E_a) Obtained by Ozawa Equation

compositions (DGEBA:CAE)	kinetic factors	2 °C	5 °C	10 °C	20 °C	frequency factor $A (\times 10^5)$	cure activation energy E_a (kJ/mol)
[100:0]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.22	2.14	2.07	2.03	12.74	102
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		
[80:20]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.34	2.26	2.19	2.14	11.78	89
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		
[60:40]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.50	2.42	2.35	2.28	11.63	82
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		
[40:60]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.51	2.43	2.36	2.28	11.22	79
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		
[20:80]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.59	2.50	2.38	2.29	8.68	58
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		
[0:100]	$1/T_p (\times 10^{-3})$	2.65	2.55	2.40	2.30	7.14	47
	$\ln[\phi]$	0.3010	0.6990	1	1.3010		

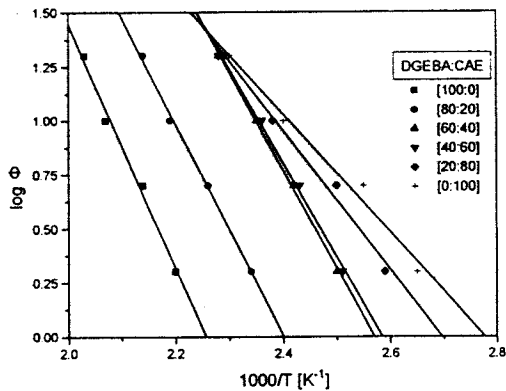


Figure 5. Plot of $\log \phi$ vs. T_p^{-1} for DGEBA:CAE.

경우와 마찬가지로 열전달 및 확산을 제한하는 DGEBA의 구조적 특성과 높은 점도, bulk한 내부 구조로 유입되는 열을 흡수함으로써 외부 환경 변화에 민감하게 작용하지 못하도록 하는 공명구조를 갖는 aromatic 링의 존재, 그리고 CAE에 비해 가수분해 및 열적 산화로 인한 탄소 이중결합과 카르보닐기의 생성이 지연되는 DGEBA의 안정된 결합 특성¹⁷ 등에 기인하는 것으로 사료된다.

경화 활성화 에너지. Fig. 5에 $\log \phi$ vs. $1/T_p$ 의 관계를 나타내었으며 이러한 그래프의 기울기와 외삽 값으로부터 경화 활성화 에너지와 상수값을 구해 Table 4에 나타내었다. 가교 구조를 형성하는데 소요되는 경화 활성화 에너지가 CAE의 함량이 증가함에 따라 감소하다가 CAE만의 조성에서는 DGEBA

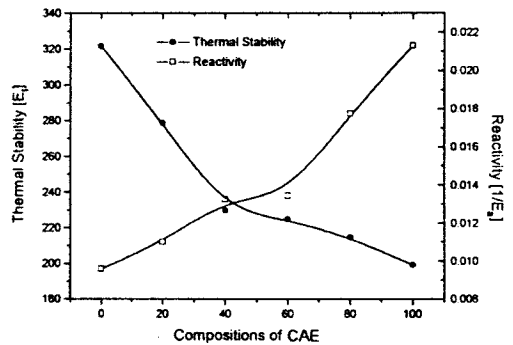


Figure 6. Plot of thermal stability and reactivity vs. DGEBA:CAE composition ratio.

만의 조성에 비해 약 120% 정도의 감소를 가져왔는데 이는 단순한 side group과 보다 짧은 반복 단위를 갖는 CAE의 구조적 특성상 DGEBA에 비해 열전달이 용이해 관능성기들의 활성화로 etherification을 형성하는데 보다 유리하며 열에 안정한 aromatic 링을 함유하고 있지 않으므로 외부 자극에 보다 민감하게 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 본 에폭시 블렌드 시스템은 많은 문제점을 야기할 수 있는 반응성 희석제 없이도 반응성을 향상시킬 수 있는 경화 시스템임을 알 수 있다.

Fig. 6에 열안정성에 대한 정량적인 지수인 분해 활성화 에너지와 반응성 및 가공성과 선형적인 관계에 있는 경화 활성화 에너지의 역수를 각 조성별로 나타내었다. 이 그래프로부터 경화물의 최종 물성에

직접적인 영향을 미치는 열안정성과 가공성에 큰 영향을 미치는 반응성을 고려해 볼 때 가장 적합한 블렌드 조성물은 CAE를 약 40 mol% 함유한 조성비임을 알 수 있다.

결 론

서로 다른 화학적 구조 및 물성을 갖는 이관능성 에폭시 수지를 블렌드한 후 양이온 촉매를 개시제로 사용하여 열경화시킨 시편들의 혼합 조성비에 따른 열안정성 및 경화 동력학에 대해 살펴 보았다. TGA 분석 결과 분해 활성화 에너지 및 IDT, T_{max} , IPDT 등의 열안정성 인자들은 DGEBA의 함량이 증가함에 따라 높은 값을 나타내었는데 이는 열분해 일련의 과정인 열전달, 가수분해, 열산화 등에 제한 인자로 작용하는 DGEBA의 bulk한 구조적 특성 및 열에 대해 안정한 aromatic ring의 영향으로 사료된다. 반면 경화 동력학적인 측면에서 살펴본 반응성 및 가공성은 이온성 촉매를 개시제로 homopolymerization화하는데 있어서 화학적 구조와 저점도로 인하여 높은 반응성을 나타내는 CAE의 함량이 증가할수록 우수한 것으로 나타났다. 본 결과로부터 열안정성 및 물성 그리고 반응성을 고려해 볼 때 CAE 함량 40 mol%일 때 본 블렌드 시스템에서 우수한 열적 특성 및 가공성을 나타냄을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in

Chemistry Series, No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.

2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
3. K. Dusek, Ed., "Advance in Polymer Science, 75: Epoxy Resins and Composites II", Springer, New York, 1986.
4. A. May, Clayton, "Epoxy Resin Chemistry & Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988.
5. S. T. Lin and S. K. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 1907 (1996).
6. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
7. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
8. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
9. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970).
10. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
11. X. Ramis and J. C. Salla, *Polymer*, **36**, 3511 (1995).
12. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
13. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.*, **3**, 895 (1965).
14. I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1988).
15. M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, A. S. Strizhkova, I. I. Levanotoskaya, and M. S. Akutin, *Dokl. Akad. Sci. SSSR*, **135**, 1419 (1960).
16. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
17. D. Derouet, F. Morvan, and J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855 (1996).