

彈性體에 對한 熱分析法의 應用

白 南 哲*

1. 서 론

1960年代에 들어와서 高分子化學分野에 있어서 熱分析에 關한 研究報告가 많이 文獻에 出現하게 되었고 最近에 와서 고무彈性體에 對한 熱分析法의 應用이 활발하게 이루어지고 있음을 볼 수가 있다.

이 事實은 高分子物質의 여러가지 物性的 溫度依存性을 새로운 熱分析方法에 依하여 測定究明하는 일이 物性에 對한 基礎研究面에서 重要視되이기 때문이며, 즉 高分子材料의 熱安定性的의 評價, 高分子材料中的 添加物이나 不純物의 確認分析 또는 自動車用타이어와 같은 製品의 品質管理등 實用的인面에 있어서도 有力한 手段이된다는 것이 立證되이기 때문이다.

2. 熱分析의 基礎概念

熱分析(thermal analysis)이란 一般的으로 試料의 溫度를 一定한 速度로 上昇 또는 下降시키면서 試料中에 發生한 溫度變化를 測定하므로써 物性值의 溫度依存性에 對한 物理的 또는 化學的變化를 追跡하는 方法을 말하는 것이다.

熱分析의 가장 간단한 것으로는 膨脹計를 써서 高分子物質의 溫度變化에 따른 比容의 變化를 測定하여 유리轉移點(T_g)이나 녹는點을 求하는 方法을 들 수가 있다.

溫度變化에 따른 物質의 性質을 究明하는 또 하나의 方法은 試料를 一定溫度에 維持하고 充分히 熱平衡에 達하였을 때에 測定하여 漸次로 溫度를 달리하여 測定을 反復하는 方法(平衡法)이다. 그러나 이 方法에서는 測定溫度가 띄엄띄엄 나타나므로 좁은 溫度範圍 또는 짧은 時間內에서 急激히 일어나는 性質의 變化를 놓칠

여려가 있어 넓은 溫度範圍에서 綿密하게 測定하기 위하여는 오랜時間과 대단한 勞力이 必要하다. 이것에 對하여 앞서 말한 熱分析法에서는 보통 溫度를 一定한 速度로 變化시키면서 測定하는 것이기 때문에 比較的 짧은 時間에 넓은 溫度範圍에 걸쳐 物性的 溫度依存性을 나타내는 曲線(thermograph)을 求할 수가 있다.

熱分析에 依하여 測定possible한 物性值로는 크게 나누어 다음의 세가지를 들 수가 있다. 즉

- ㄱ) 試料自體의 重量變化
- ㄴ) 試料의 物性, 熱的, 電氣的, 光學的 또는 力學的 性質등의 變化
- ㄷ) 試料의 分解에 의하여 또는 試料中에 含有된 不純物, 添加物등이 加熱에 의하여 發生하는 가스量 變化의 測定이다.

이 셋 中에서 ㄱ) 및 ㄷ)는 試料의 化學變化의 追跡이며 試料中의 添加物이나 不純物등의 定量, 共重合體의 組成成分分析등에 主로 利用된다. ㄴ)는 이들 外에 試料의 物理的 變化를 追跡하는데 利用된다.

高分子物質의 熱分析에서 가장 흔하게 行하여지는 것은 試料의 重量의 溫度變化를 測定하는 것이고 이 結果로 試料의 熱分解나 酸化分解를 追跡하는 熱重量分析(TGA), 一定速度로 加熱 또는 冷却할 때의 試料와 基準物質의 溫度差를 測定하는 示差熱分析(DTA), 試料에 對한 溫度를 一定速度로 變化시킬 때 試料自體內에서의 發熱量과 吸熱량을 直接測定이 possible하여 最近 널리 用途가 開發된 差動走査熱量計(DSC) 등이 있다.

3. 고무彈性體의 熱分析

여러가지 高分子材料 中에서 고무彈性體는 室溫附近에서 特有的인 높은 彈性回復舉動을 나타낸다. 이 性質

* 慶熙大·工大·化工科教授, 工學博士

은 溫度를 낮추면 任意的 溫度에서 急히 喪失되며 所謂 유리轉移(T_g)를 나타내어, 彈性률이 크고 硬도가 높으나 곧 부스러져 파괴되는 脆弱한 固體가 된다. 無晶形高分子은 반드시 유리轉移點을 나타내지만 彈性體는 그 轉移溫度가 -100°C 에서 0°C 사이에 存在하여 室溫 以上에서 유리轉移를 나타내는 플라스틱과 區分된다.

彈性體의 熱分析 中에서 가장 有用한 것은 DSC, DTA, TMA 등의 方法에 依한 유리轉移溫度(T_g)의 決定이다 때문에 彈性體의 熱分析은 항상 -100°C 의 低溫에서 부터 測定을 시작한다. 한편 結晶性高分子은 一定한 溫度에서 融解에 基因되는 吸熱의 轉移를 나타낸다. 따라서 부타디엔고무(BR)와 같이 結晶성이 큰 高分子은 熱分析으로 融點(T_m)의 測定도 行하여진다.

더우기 高溫에서 加熱하면 彈性體는 空氣 中에서 酸化에 의하여 劣化되며 드디어는 熱分解하여 大部分은 低分子氣體가 되어 달아나고 一部는 炭化하여 남는다.

보통의 使用條件下에서는 彈性體가 分解될만큼 加熱하는 경우는 거의 없으나 熱分解가 시작되는 溫度는 彈性體에 따라 거의 定하여져 있어 耐熱性의 尺度가 되므로 매우 重要하다.

앞서 記述한 彈性體의 熱分析上的 特性은 하나의 純粹한 高分子物質로서의 고무 彈性體, 즉 未加黃原料고무에 對한 것이라고 말할 수 있으며 또 하나의 보다 重要한 特性은 素材로서의 고무에 여러가지 配合藥品을 混合하여 만든 配合고무가 熱分析의 對象이 되며 또한 加熱하여 加黃이 進行되는 過程 및 加黃이 끝난 加黃體가 熱分析의 對象이 되는 것이다. 따라서 架黃劑, 加黃促進劑, 活性劑, 軟化劑, 充填劑 또는 油展劑 등이 混合되어 있어 高分子材料 單獨일 때에 比하여 化學的 組成이 매우 複雜한 것이다. 때문에 加黃體의 製造工程의 各 段階에서 配合物 內의 구조는 점차로 複雜한 組成이 되며 여러가지의 物性이 갖추어지게 된다.

熱分析을 고무加黃體 製造時의 品質管理手段으로 利用하려면 적어도 原料 高分子 配合物, 加黃時의 各 段階에서 各各에 對한 特有的 性質을 檢出究明하여 나아가야한다. 이와같이 合成物質이면서 複雜한 組成을 가진 고무彈性體에 對하여 熱分析에 對한 評價를 行할려면 많은 因子들을 하나씩 分離하여 究明하는 것이 必要하다.

고무彈性體의 熱分析舉動은 基本的으로는 고무狀高分子의 特性에 支配되지마는 많은 配合藥品의 效果가 어떻게 나타나는가가 檢討의 對象이 된다.

다음의 Fig.1은 未加黃配合고무의 不活性氣體 中의 DSC 또는 DTA 曲線을 나타낸 것으로 유리轉移領域의

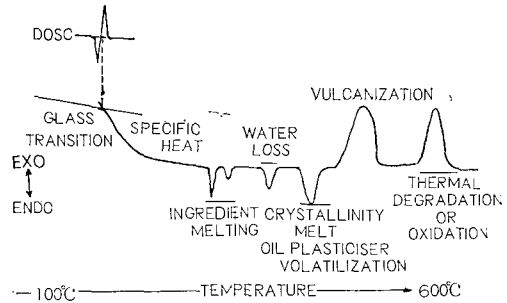


Fig. 1. Typical events observed in the DTA or DSC scan of an uncured elastomer formulation in nitrogen; additional oxidative events observed in oxidative atmosphere. Derivative DSC (DDSC) illustrated only for T_g temperature range.

比熱變化에 의한 曲線의 모양과 各各의 過程에서의 吸熱 및 發熱 피크를 나타낸 것이다.

4. 고무彈性體의 유리轉移

-100°C 에서 0°C 사이에 나타나는 유리轉移點(T_g)을 脆化點(brittleness point) 또는 二次轉移點이라고도 하며 고무狀의 彈性性質 또는 粘性을 지닌 物質이 유리와같은 脆弱한 狀態로 옮겨가는 것을 熱力學的方法으로 測定하여 比熱, 熱膨脹係數가 不連續的으로 되는 點을 가지고 나타내는 것으로 比熱의 變化에 따른 DSC 또는 DTA 曲線의 變化로부터 손쉽게 알아낼 수가 있게 되었다. Fig.2는 天然고무(NR)의 T_g 를 DTA에 의하여 測定하여 나타낸 것으로 階段狀의 曲線을 보여주고 있다.

이 두 曲線은 加熱速度를 달리하므로써 나타난 것으로 위쪽의 曲線은 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 일때의 것이고 아래쪽의 것은 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 일때의 曲線이다. T_g 의 決定은 그림처럼 두 方向에서 切線을 그어 그들의 交叉點을 取하며 손쉽게 再現性도 좋다.

彈性體의 유리轉移는 하나의 緩和工程이며 時間과 溫度依存性으로 나타난다. 따라서 轉移領域을 單一溫度로 가장 適合하게 表示할 수는 없으며 몇 가지 方法을 써서 T_g 를 單一값으로 定義하고 있다.

다음의 Table 1에서 IIR, EPR, CR-W, NR 및 SBR-1500의 두가지의 加熱速度에서의 T_g 領域의 溫度範圍를 나타내고 있다. 여기서 T_0 는 T_g 의 變化가 일어나는 開始溫度, 즉 轉移가 低溫쪽의 基線으로부터 시작

Table 1. DTA Glass Transition Characteristics and Reproducibility for Commercial Elastomers

Polymer	Literature $T_g, ^\circ\text{C}$	Heating rate, $^\circ\text{C}/\text{min}$	T_o	Temperatures ^a		T_y
				T_E	T_x	
Butyl	-67 to -75	5	-73, -84, -78	-66, -66, -66	-57, -57, -57	-52, -54, -54
		20	-96, -83, -80	-65, -64, -64	-53, -52, -53	-47, -47, -48
EP Copolymer A	-55 to -60	5	-68, -73, -71	-59, -57, -56	Weak	Weak
		20	-88, -80, -98	-56, -56, -56	Weak	Weak
Neoprene W	-43 to -45	5	-47, -46, -45	-38, -38, -38	-32, -32, -32	-27, -28, -28
		20	-52, -52, -51	-38, -37, -37	None	None
Natural rubber (smoked sheet)	-69 to -74	5	-69, -68, -72	-64, -64, -64	-57, -57, -57	-53, -54, -54
		20	-73, -83, -83	-61, -62, -64	-54, -55, -55	-47, -46, -50
SBR 1500	-59 to -64	5	-59, -56, -61	-52, -52, -54	-40, -44, -45	-38, -36, Weak
		20	-62, -65, -81	-50, -50, -51	-39(W), -39(W)	Very weak

^aAs defined in Figure 2

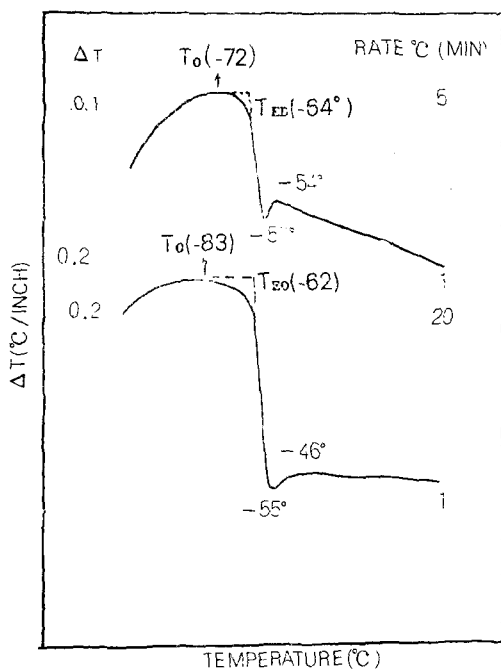


Fig. 2. Effect of heating rate on natural rubber T_g characteristics in DTA. Heating rate: upper curve $5^\circ\text{C}/\text{min}$; lower curve $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

되는 溫度이다.

T_o 는 基線의 勾配가 變하기 때문에 一定하지 않아 再現性이 없다. T_E 는 유리轉移가 始作되었다가 끝나는 兩方向에서의 切線이 交叉되는 點이므로 轉移의 外挿開始點이 되어 T_g 를 單一點으로 나타내기 위한 餘他方法中에서 가장 많이 쓰이는 T_g 값이 되며 一般的으로 再現性이 있다.

고무狀高分子에 油展劑, 可塑劑 등의 低分子液體를 加하면 T_g 가 變化하여 粘度를 低下시키는 充塡劑, 加黃劑 등을 配合할 때에는 加工性이 좋아진다. 高分子의 T_g 에 對한 油展劑의 效果는 기름自體의 유리轉移溫度 T_o 와 T_g 中 어느것이 높은가에 따라 定하여진다.

Fig.3은 기름自體의 T_g (T_o 로 表示)가 各各 다른 세 가지의 기름을 25phr 만큼 添加하였을 때에 폴리머의 T_g (T_p 로 表示)와 混合된 物質의 T_g 사이에서 어떠한 變化가 있는가를 나타내는 것으로 그림의 DTA曲線으로 分析하면 顯著한 差異는 없으나 다음과 같은 結論을 내릴 수가 있다. 즉 그림 (A)의 無添加, (B) $T_o > T_p$, (C) $T_o = T_p$, (D) $T_o < T_p$ 의 세가지 경우에 있어서 (C)는 (B)보다 약간 低下($-51^\circ\text{C} \sim -53^\circ\text{C}$)한데 比하여 (D)는 현저하게 T_g 가 低下하였음을 알 수가 있다. 다

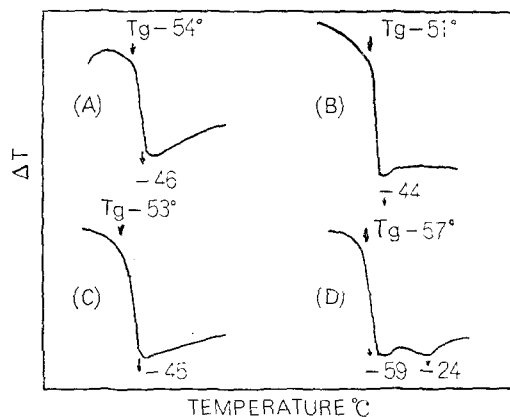


Fig. 3. Influence of oil T_g (T_o) on polymer T_g (T_p). (A) No oil, (B) $T_o > T_p$, (C) $T_o = T_p$, (D) $T_o < T_p$.

서말하면 폴리머의 $T_g(T_p)$ 가 기름의 그것보다 클 때에는 유리轉移溫度가 分明하게 低下됨을 말하고 있다. 또한 (D)의 경우 -24°C 에서 나타난 吸熱피이크는 기름의 結晶成分의 融解에 의한 것으로 보고있다.

카아본블랙등의 固體充填劑粒子는 一種의 架橋點으로 作用하므로 보통은 T_g 를 높이는 것으로 생각되나 EPR에 各種의 카아본블랙을 加하여도 T_g 의 變化는 크지 않다는 觀測도 있다.

加黃體의 T_g 의 測定은 二種의 고무 블렌드에 있어서 兩成分의 相溶性을 決定하는데 有効하다. Fig.4는 SBR/BR블렌드의 DTA曲線이며 -100°C 以下에서 나

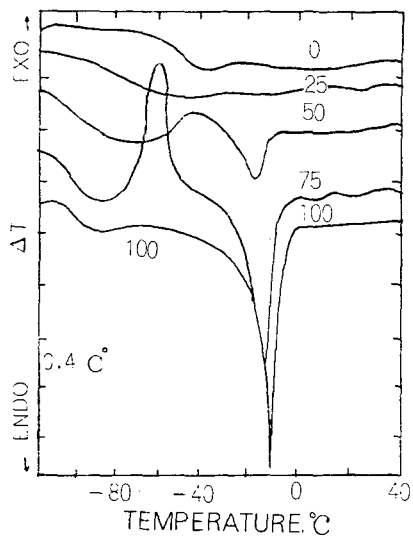


Fig. 4. DTA study of SBR/BR blend (% BR shown on curve)

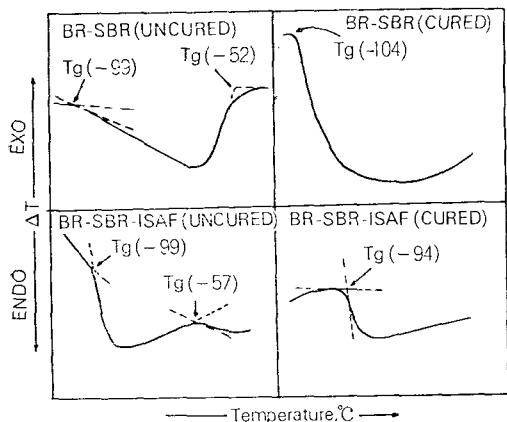


Fig. 5. DTA curves of BR/SBR blends with and without carbon black (ISAF), cured and uncured. Samples shock cooled to -150°C and heated at $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

타나는 BR의 T_g 가 SBR의 比率이 커짐으로 因하여 高温으로 옮겨지며 드디어 SBR의 T_g 인 -60°C 에 도달한다. -10°C 의 銳敏한 吸熱피이크는 BR의 結晶部의 融解에 基因하는 것이다.

Fig.5는 BR/SBR블렌드에 있어서 카아본블랙 (ISAF)을 添加하였을 때와 添加하지 않았을 때의 DTA曲線이며 未加黃일 때는 T_g 가 두개로 나타나지만 過酸化物로 架橋하면 하나밖에 생기지 않으며 이때의 T_g 는 BR의 T_g 에 가깝다. 카아본블랙의 影響은 거의 없다.

5. 고무彈性體의 結晶性

고무彈性體는 本來 無晶形高分子가 主된 構造로 되어 있으나 부타디엔 고무(BR)에 있어서는 相當한 結晶構造를 보이며 DSC曲線에 있어서 結晶融解에 의한 吸熱피이크가 나타난다. BR에 SBR, NR, NBR 등의 고무成分을 블렌드하면 結晶化度가 低下함을 볼 수가 있다. 또한 카아본블랙을 添加하여도 그의 影響은 고무成分을 블렌드하였을 때 보다 效果가 덜 나타난다고 한다. Fig.6은 BR의 結晶化를 DSC 曲線으로 나타낸 것이고 熱履歷의 效果를 究明한 것이다. 여기서 A曲線은 未處理의 試料이며 B는 加熱後 急冷한것, C는 加熱後 徐冷한 것이다.

6. 加黃工程中的 品質管理을 위한 熱分析

未加黃配合物에 있어서 未知의 加黃系를 찾아내거나 加黃體에 使用된 架橋系를 正確하게 알아내기는 아직 어렵지만은 品質管理面에서 生産現場에 要求되는 既知의 化合物에 對한 DSC에 의한 分析은 큰 進展을 가져왔다.

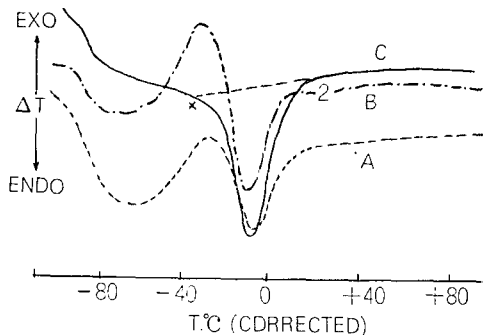
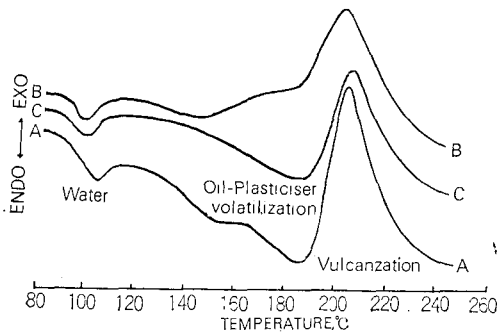


Fig. 6. DSC curves of BR crystallization: effect of thermal history. A: untreated sample. B: heated and quenched sample. C: heated sample cooled slowly.

보통 加黃反應은 發熱을 수반하기 때문에 DSC에 依한 加黃反應의 測定은 比較的 넓은 온도範圍에서 幅이 넓은 發熱피이크를 나타낸다. Fig.7은 NR/BR블렌드로 代表的인 타이어配合 3種의 DSC엔탈피 斷面을 나타낸것이다. 完全한 配合物에서 얻어진 DSC曲線에 있어서 여러가지 複雜한 面들이 있으나 比較的 單純한 配合에서는 이들의 모든面을 觀察할 수가 없다. 蒸發過程은 吸熱反應이므로 脫水와 기름, 可塑劑등의 증발을 曲線에서 읽을 수가 있다.

따라서 기름이나 可塑劑가 없는 狀態에서 나타나는 溫度範圍를 알 수가 있다. 즉, 配合物 C에서 기름 또는 可塑劑가 除去되면 加黃의 開始는 186°C에서 일어나고 248°C에서 完結된다. 故로 엔탈피 斷面과 關係되는 이 두點에서 基線을 그을 수가 있다.

또한 이 曲線에서 加黃에 따른 顯著한 發熱피이크를 볼 수가 있다.



Compound	A	B	C
Natural rubber	80	80	60
Polybutadiene	20	20	40
Carbon black	50 ^a	50 ^a	55 ^b
Stearic acid	3	1.8	2.5
Zinc oxide	3	3	3
Antioxidant	3	—	2.25
Oil/plasticizer	17	11.5	16
Bonding agent	—	2.7	—
Sulfur	2.2 ^c	2.2 ^c	1.5
Accelerator (MOR)	1.2	1.2	1.0
Inhibitor	—	—	0.3

^aN326 (HAF-LS) carbon black.

^bN339 carbon black.

^cAdded as 2.75 phr Oiled Crystex(80% sulfur in oil).

Fig. 7. DSC curves of production compounds based on NR/BR blends.

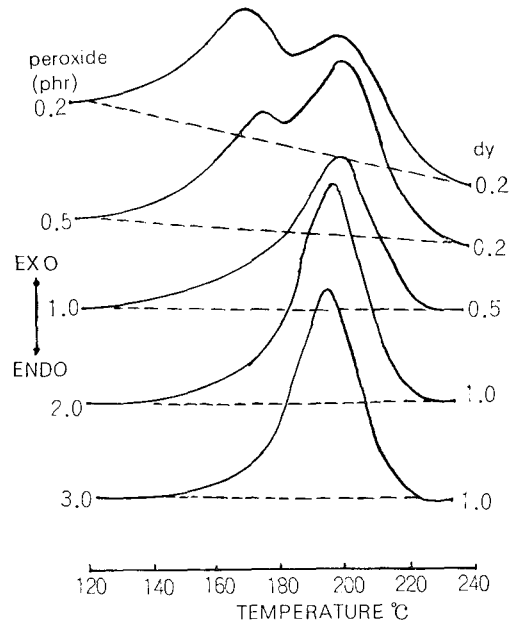


Fig. 8. DSC peroxide cure of nitrile rubber (Krynac 34 : 50). Peroxide level as shown. Heating rate 20°C/min.

Fig.8에서는 NBR(Krynac 34 : 50)을 DCP(dicumylperoxide)로 架橋시켰을 때의 DSC曲線이다. 여기서 보면 DCP의 添加量이 적을 때에는 二個의 發熱피이크가 나타나는데 DCP 濃도가 커짐에 따라 첫번째 發熱피이크는 消失되나 이에 對한 原因은 理解할 수가 없다. 그러나 200°C에서의 發熱피이크는 이 溫度에서 엔탈피 放出이 最高度에 達한 것으로서 DCP의 分解溫度와 一致하며 이 溫度에서 架橋가 이루어짐을 나타내는 것으로 모든 고무彈性體에서 이와같은 最高의 엔탈피 放出이 200±3°C에서 일어나며 이 點에서 架橋反應이 開始된다

7. 고무彈性體의 유리轉移

Fig.7에서도 볼 수 있는바와 같이 고무를 加熱하면 轉移와는 別途로 比較的 낮은 온도에서 水分, 기름 또는 可塑劑등이 蒸發한다. 보다 높은 온도에서는 彈性體가 分解하여 殘渣중에는 灰分이 남게 된다.

카아본블랙이나 화이트카아본(SiO₂)등의 充填劑는 不活性氣體中에서는 高分子가 分解된 後에도 灰分과 함께 남는다. 그러나 空氣存在下에서는 카아본블랙은 燃燒하여 CO₂가 되어 달아난다. 이 結果 灰分과 無機充填劑만이 殘渣가 된다. 이들 過程은 彈性體의 T_g에 의하여 分明하여진다. Fig.9는 기름, 카아본블랙, 礦物性

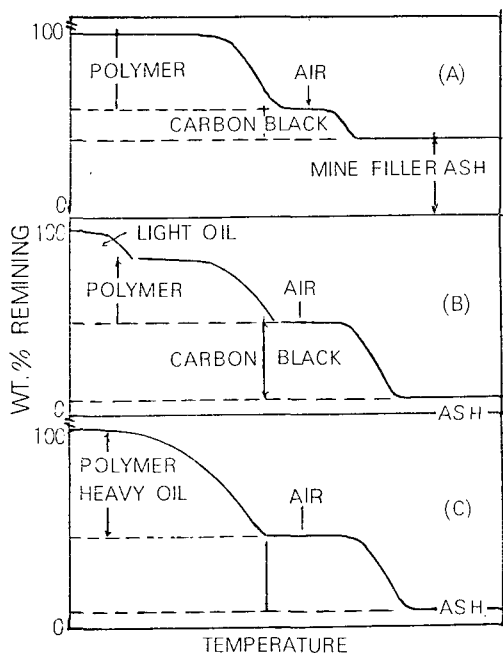


Fig. 9. Analysis of polymer, oil, carbon black, mineral filler and ash by TGA,

充填劑등을 함유한 彈性體를 TGA에 의하여 分析한 것이다.

8. 高分子의 熱分解

不活性氣體 中에서의 TG에 依한 彈性體의 熱分解曲線은 Fig.10에 나타낸 바와같이 高分子成分의 種類에 따라 明白히 區分된다.

TG曲線에서 減量이 시작되는 溫度는 熱安定性的 尺

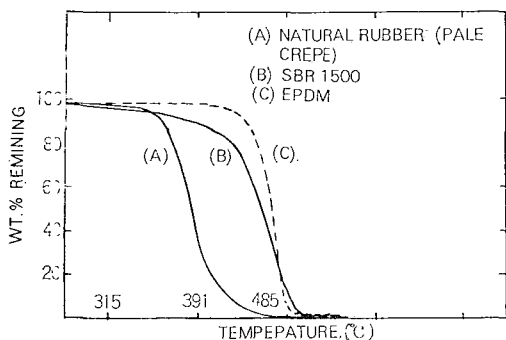


Fig. 10. Thermal stability variations of selected elastomers.

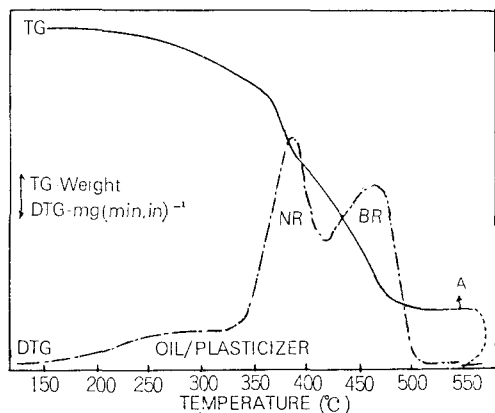


Fig. 11. TG/DTC analysis of NR/BR production compound. Heating rate 10°C/min. Compound C formulation in Figure 7. Sample was heated in nitrogen to 550°C and then air was introduced. DTG oxidation loop above 550°C omitted for clarity.

度라고 생각할 수가 있다. 酸素存在下에서는 熱分解가 시작되는 溫度보다도 낮은 溫度에서 酸化가 일어나서 高分子는 劣化하여 分解溫度도 不活性氣體中에서와는 다르다. TG는 雰圍氣를 달리함으로써 酸化의 效果를 判別하는데 有用하며 또한 酸化防止劑의 效果도 究明할 수가 있다.

彈性體의 TG에 있어서 그의 微分曲線(DTG)을 同時에 測定하면 高分子의 分解反應을 손쉽게 判定할 수가 있다.

Fig.11은 NR/BR블렌드 타이어配合物의 N₂存在下에서의 TG/DTG分析結果이며 配合는 Fig.7에서의 C配合이다. N₂雰圍氣에서 550°C까지 加熱한 後 空氣를 導入하였다. 여기서 보던 NR와 BR의 分解가 分明하게 區分되어 있으며 550°C에서 空氣를 導入함으로써 카아본블랙이 完全燃焼하여 消失되었음을 볼 수가 있다.

Fig.12는 NR, IR 및 NR/IR블렌드加黃體들의 DTG曲線이다. IR은 366°C와 421°C에서 NR/IR(50:50)은 NR와 비슷하여 366~367°C에서 피이크가 나타난다. 이와같이 NR에서는 하나의 頂上이 있으나 IR은 두個의 頂上이 있는 것이 特征적이다. 421°C의 피이크(H₂)는 블렌드配合에서는 약간 高溫쪽으로 옮겨지나 IR의 含量이 增加하면 커진다. 이 피이크는 IR이 366°C에서 部分的으로 分解하여 環化하며 生成된 環化物이 分解할 때에 나타나는 것으로 해석되고 있다. 또한 NR과 IR의 加黃體에서 H₂:H₁의 比는 黃(S)의 添加量의 變

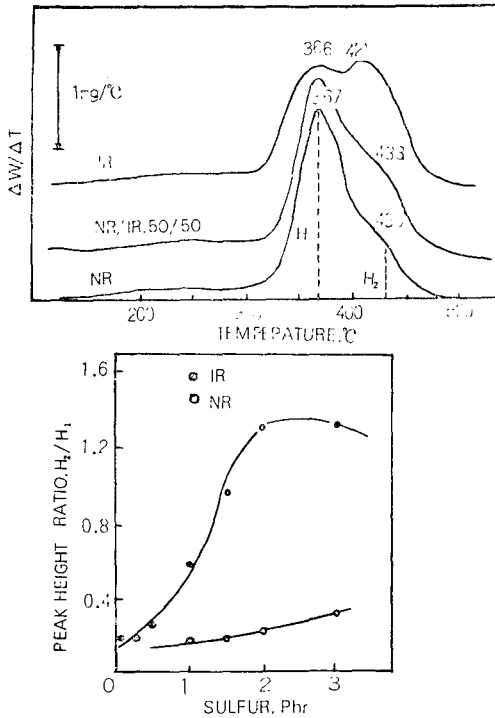


Fig. 12. DTC differentiation of NR and IR. Top: DTG curves of NR and IR compounds. bottom: peak height ratio (H_2 at 430°C , H_1 at 367°C) as a function of sulfur loading in NR(○) and IR(●) compounds.

化에 따라 즉, IR에 있어서는 황의 양이 증가하면 그 차이가 급속히 증가됨을 나타내고 있다. 그러나 對照的으로 NR에 있어서는 緩慢하게 증가됨을 볼 수가 있다. IR에 있어서 $H_2 : H_1$ 의 비가 카아본블랙량의 變化에는 低黃(0.5phr) 일때에는 거의 影響을 미치지 않는다고하나 高黃配合(2.5phr)에서는 큰 效果를 나타낸다고 한다. 結果的으로 황과 카아본블랙의 양에 따라서는 複雜한 相關關係가 있음을 보여주고 있다.

Fig.13은 하이-시스-1,4-폴리부타디엔을 2, 50 및 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 速度로 分解시켰을 때의 加熱速度에 따른 效果를 DTG曲線으로 나타낸 것이다. 分析結果 分解는 二段階로 일어나고 一段階에서는 부타디엔 모노머가 放出됨과 同時에 環化가 일어나며 보다 高溫에서 環化物의 分解로 因하여 完全히 氣化된다는 事實을 가스 크로마토그래피에 의하여 確認하였다. 즉 폴리부타디엔의 경우에는 環化가 顯著하게 나타남을 알 수가 있었다.

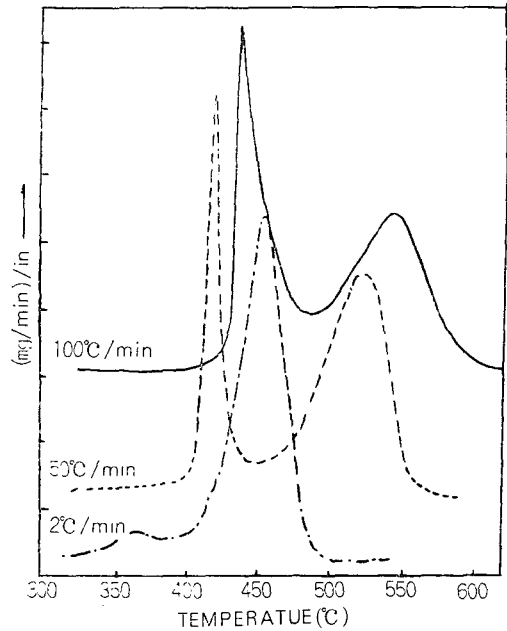


Fig. 13. Effect of heating rate on polybutadiene degradation. DTG curves at 2, 50 and $100^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rates. All samples 5.5mg of high-cis-1,4-polybutadiene(Taktene 1220).

9. TMA에 의한 熱分析

TMA는 力學的荷重을 주었을 때에 物體의 外形치수가 溫度에 따라 變化하는 것을 測定하는 方法으로 DTA, TG 등과 比較하면 훨씬 새로운 方法이다. 이 方法은 熱膨脹測定(力學的 荷重을 주지 않았을 때)과 同一한 裝置로 測定할 수 있으며 最近에와서 유리轉移點(軟化溫度)의 測定에 DSC와 併用되고 있는 傾向이 많다.

Fig.14는 폴리클로르프렌(CR) 加黃體에 對하여 負荷가 있을때와 없을때의 壓縮膨脹과 引張荷重에 依한 TMA를 測定한 것이다.

試料가 變形하는 點에서의 外挿開始點 T_{g0} 또는 微分曲線의 피크溫度 T_{gd} 에 의하여, 유리轉移溫度가 定하여 진다. 여기서는 T_{g0} 와 T_{gd} 를 各種 彈性體에 對하여 測定하고 Gehman 溫度와의 사이에 一定한 相關關係가 있음을 나타내고 있다.

TMA法은 또한 새로운 테크닉이며 彈性體에 對한 應用도 많지 않으나 앞으로 重要한 分析手段이 될것을 의심치 않는다.

文 獻

- 1) 神戸博太郎：日本ゴム協會誌, 55, 423(1982)
- 2) J.J. Maurer: Rubber Chem. Technol., 42, 110 (1969)
- 3) D.W. Brazier: Rubber Chem. Technol., 53, 437 (1980)
- 4) B.L. Treherne: Elastomerics, p.25, May(1982).

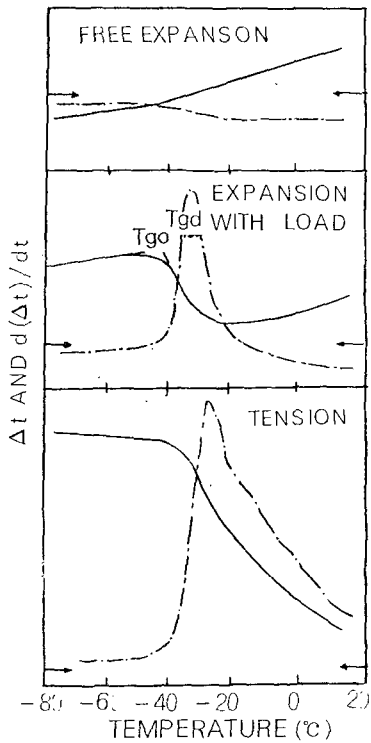


Fig. 14. Typical data obtained for elastomers in expansion and tension. Neoprene vulcanizate; 5°C/min heating rate; 50g load in expansion with load (indentation) and tension. — Δl versus temperature (TMA); $d(\Delta l)/dt$ versus temperature (DTMA). T_{gd} is maximum rate of change in DTMA curve.