

고분자 소재의 열분석

김용석 · 정현민

1. 화학소재와 열적 환경

인류의 역사만큼이나 소재의 역사도 오래되었음은 부정할 수 없을 것이다. 우리의 주변은 모두 소재로 구성되어 있다. 눈을 돌려 보면 금속, 세라믹, 고분자 그리고 천연소재로 주위의 모든 소재를 분류할 수 있음을 알 수 있다. 각각의 소재를 목적에 맞게 사용하기 위해서는 특정한 형태로 제조하는 공정이 필요하다. 이런 점에서, 고려하고 있는 소재의 가공온도(processing temperature) 및 사용온도(service temperature) 범위를 명확하게 하는 것은 소재를 개발하고 적용함에 있어 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 가공온도는 선정한 소재를 원하는 형태로 성형하는 온도로서 일반적으로 소재의 상전이 온도와 밀접한 관련이 있다. 금속소재의 예를 들자면 일반적으로 결정구조를 갖는 금속 원광의 용융온도는 1,000 °C에 이르며, 이를 압연공정 등을 통해 특정한 형상으로 제조하는 일반적인 가공온도는 700 °C 이상이다. 즉 금속소재를 가공하기 위해서는 조직 내 존재하는 결정의 용융온도 이상 고온이 필요하다. 반면 무정형(amorphous) 또는 반결정성(semi-crystalline) 구조를 가지는 세라믹 소재 또는 고분자 소재는 상전이 온도 중의 하나인 유리전이온도(glass transition temperature) 또는 용융온도 이상에서 특정한 형태로 가공이 가능하다. 일반적으로 유리 등의 가공온도는 금속소재와 비슷하게 매우 높지만, 화학소재의 대표적인 고분자 소재의 가공온도는 실온에서 300 °C 미만에 분포하는 경우가 많다.

다음으로 고려되어야 할 점은 앞서 언급한 사용온도이다. 금속 또는 세라믹 재료는 실온에서부터 내연기관, 증기 터빈 등 초고온에 장기간 노출되는 온도까지 광범하게 이용된다. 그런데 이들의 사용온도는 가공온도를 넘어서는 법이 없다. 이것은 재료 내부의 구조(structure)의 변화가 매우 미미하다는 뜻이며, 실온에서 장기간 노출하여도 물성의 변화가 거의 없다는 의미이다. 반면 고분자 소재의 사용온도는 가공온도와 중첩되는 부분이 많으며, 심지어 상전이 온도 부근에서 사용되고 있는 고분자 소재의 종류도 다양하다. 예를 들어 금속 소재나 세라믹 소재에서는 거의 고민할 필요가 없는 100 °C 물을 담을 수 있는지 또는 없는지가 고분자 소재에서는 매우 중요한 요소이다. 이것은 엔지니어링적인 개

념이 아닌 실생활에서 목적에 적합한 물성을 제공하는가 하는 문제이기 때문이다. 이러한 관점에서, 고분자 소재에서는 가공온도가 사용온도와 중첩되어 있기 때문에 이러한 영역에서 열적인 특성을 관찰하는 것은 다른 어떤 소재보다도 큰 의미가 있다.

본 고에서는 화학소재 특히 고분자 소재를 중심으로, 소재의 열적 특성 분석에 의미가 있는 대표적인 열분석 기기의 원리 및 응용분야에 대한 간략한 정보를 제공하고자 한다.

2. 열분석이란?

열분석법은 “설정된 주변 분위기(atmosphere) 하에서 온도를 일정한 프로그램 하에서 변화시키면서 물질의 어떤 물리적 성질 또는 반응 생성



김용석

1994 연세대학교 화학과(학사)
1996 포항공과대학교 신소재공학과(석사)
2001 포항공과대학교 신소재공학과(박사)
2002~ 한국화학연구원 화학소재연구단
현재 책임연구원



정현민

1996 POSTECH 화학과(학사)
1998 POSTECH 화학과(석사)
2001 POSTECH 화학과(박사)
2001~ Cornell Univ. (Post Doc)
2003 LG화학기술연구원(차장)
2006 한국화학연구원 선임연구원
2010 금오공과대학교 응용화학부 조교수
현재

Thermal Analysis of Polymeric Materials

한국화학연구원 정보전자폴리머연구센터(Yong Seok Kim, Advanced Materials Division, Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-606, Korea)

e-mail: yongskim@kriect.re.kr

금오공과대학교 응용화학부(Hyun Min Jung, Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yanho-dong, Gumi 730-701, Korea)

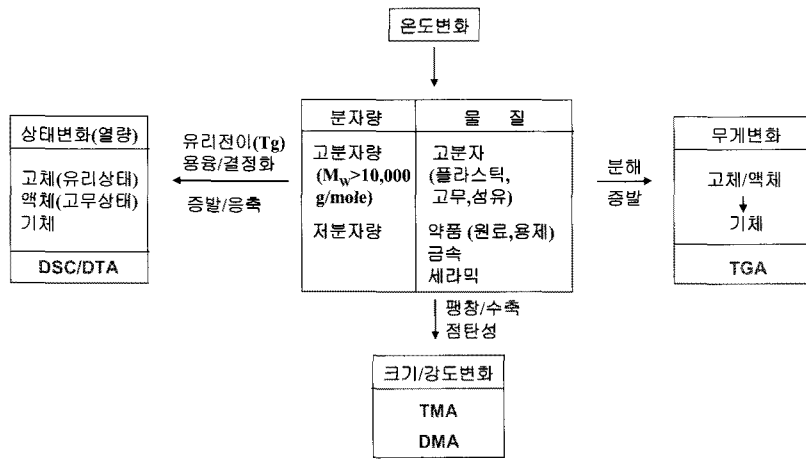


그림 1. 열분석의 원리.

물을 온도 또는 시간의 함수로서 측정하는 분석 방법¹² 여 기에서 물질의 물리적 성질의 변화는 질량, 열 용량, 치수, 역학특성, 광학 특성, 전기특성, 자기특성 등이 될 수 있고 이러한 특성의 해석을 통하여 특정 물질의 열 안정성, 분해거동, 중합 및 경화 반응, 결정성 또는 비결정성의 구조상태, 모폴로지 등의 변화를 정량적으로 파악할 수 있다. 이를 그림으로 나타내면 **그림 1**과 같다.

열분석을 실시함에 있어 영향을 미치는 요소는 매우 많다. 몇 가지 중요한 예를 들어보면 온도 범위, 측정 속도(시간), 액상 또는 고상 혹은 고상이라 하더라도 분말, 필름 등 시료의 상태, 시료의 측정 위치, 시료가 어떤 열적 환경을 거쳤는가 하는 열 이력(thermal history), 그리고 열분석이 행하여지는 분위기(inert gas 또는 air) 등이 중요한 요소이다. 따라서 열분석을 실시하기 이전에 해당 시료에 대해서 위에 언급한 요소 들을 면밀하게 분석하여 열분석 실험을 설계하는 절차가 필요하다.

3. 열분석의 종류

많은 열분석의 종류 중 **표 1**에 대표적인 열분석법과 원리를 나타내 었다.³

위에 언급한 다양한 종류의 열분석법에 기본적으로 적용되는 원리 가 존재한다. 열분석법에 관한 기본원리는 **그림 2**와 같이 나타낼 수 있다. 우선 측정하고자 하는 시료는 온도 조절 장치(temperature controller)에 의해서 열적 환경을 변화 가능하게 하는 장소에 위치하여야 하고, 온도의 변화에 의한 시료의 물리적, 화학적 변화는 전기적 출력으로 바꿀 수 있는 transducer에 감지된다. 감지된 신호는 증폭되어 적절한 형태로 변환하여 실험자에게 정보해석이 가능한 데이터로서 저장된다. 여기에서 온도조절장치에는 기본적으로 온도를 어떤 주어진 함수로 변 환시킬 수 있도록 적당한 temperature sensing feedback control 요소가 장착되어 있다. 또한 transducer는 시료 가까이 부착되어 있으 며, 적용되는 transducer의 종류는 측정하고자 하는 물리량에 따라 결 정된다.

이러한 열분석 장비의 변수에 따른 응용분야를 살펴보면 다음과 같다. 즉, 열적 변화에 의해 무게변화가 동반된다면 대상 시료의 분해 곡선에 따른 열안정성, 휘발특성, 흡착특성 등을 파악할 수 있다. 또한 열량변 화가 동반한다면 용융 온도(T_m), 결정화 온도(T_c), 유리전이 온도 (T_g), 반응 온도, 분해 온도, 엔탈피(열량) 등을 정량적으로 측정할 수

표 1. 열분석의 종류

열분석법	기본원리
DTA(Differential Thermal Analysis)	시료와 기준물질의 온도를 프로그램에 따라 변화시키면서 그 시료와 기준 물질간의 온도 차를 온도의 함수 로서 측정
DSC(Differential Scanning Calorimetry)	시료와 기준물질의 온도를 프로그램에 따라 변화시키면서 그 시료와 기준물질에 대한 energy 입력의 차를 온도의 함수로서 측정
TGA(Thermogravimetric Analysis)	물질의 온도를 조절된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질의 질량 변화를 온도의 함수로서 측정
TMA(Thermomechanical Analysis)	물질의 온도를 조절된 프로그램에 따라 변화시키며, 진동하지 않는 하중(load)를 가해 그 물질의 dimension 의 변화를 온도의 함수로서 측정
DMA(Dynamic Mechanical Analysis)	진동하는 load를 가해 그 물질의 dynamic modulus 또는 damping을 온도의 함수로서 측정

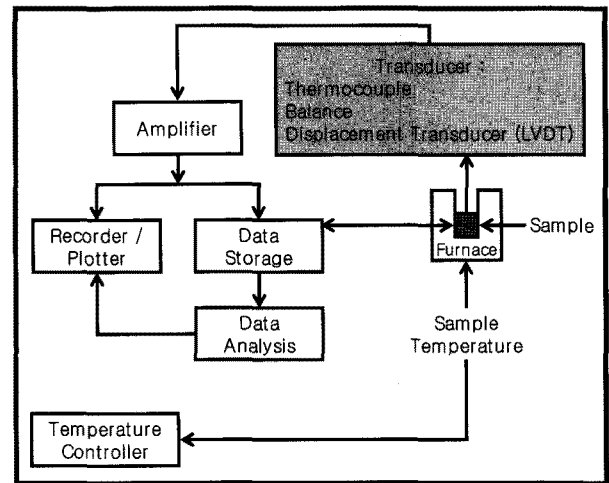


그림 2. 열분석 기기의 원리.

있다. 만약 열적 변화에 따라 시료의 변형이 발생한다면 팽창 또는 수 축되는 양을 정량화하여 열팽창계수를 측정할 수도 있다. 또한 외부의 변화에 대한, 여기서는 열적 변화에 대한 대상 시료의 응답성을 측정한 다면 고분자 소재의 점탄성, 모듈러스 등에 관한 정보를 얻을 수 있다. **표 2**에 측정 방법에 따른 열분석의 응용분야를 정리하였다.⁴

3.1 열시차 분석(DSC/DTA)

화학소재 열분석의 대표적인 장비인 열시차 분석기는 실험자료를 얻

표 2. 측정 방법에 따른 열분석의 응용분야

Application	Type of Measurement	Application	Type of Measurement
Environmental	Vapor Pressure	Compositional Analysis	Phase Diagrams
	Thermal Stability		Free vs. Bound Water
Product Reliability	Flammability	Dynamic Properties	Solvent Retention
	Softening Temperature		Additive Analysis
	Boiling Points		Mineral Characterization
	Heat Capacity		Viscoelastic Measurements
	Liquid Crystal Transitions		Impact Resistance
	Purity Polymer Cures		Cure Characteristics
Polymer Quality Control	Elastic Modulus		
Glass Transition	Loss Modulus		
Curie Points	Shear Modulus		
Fiber Properties			

표 3. DTA와 DSC의 차이점

	원리	측정량	비고
DTA	온도를 변화시키면서 기준 물질 사이의 온도차를 측정	ΔT	정성분석
DSC	온도를 변화시키면서 시료로부터 또는 시료로 흐른 열량을 측정	$d(\Delta Q)/dt$	정량분석

는 속도가 빠르고 재현성이 있어 많이 사용되고 있다. 또한 시료의 사용량이 mg 단위로서 매우 미량이고, 한 번의 실험으로 여러 온도에서의 변화에 대한 정보를 얻을 수 있다. 여기에서 얻은 결과는 재료의 근본적인 성질을 나타내는 것으로 연구뿐만 아니라 다른 방법으로 얻은 결과의 비교 대상이 될 수 있다는 장점이 있다. 표 3에 대표적인 열시차 분석기인 DTA와 DSC와의 차이점을 나타내었다. DTA와 DSC와는 측정 셀의 구조부터 많은 차이가 있으며 측정결과가 정성분석과 정량분석이라는 근본적인 차이가 있다.

현재 DSC는 측정법에 따라 전통적인 방식인 heat flux DSC와 power compensated DSC로 나눌 수 있다. Heat flux DSC는 DTA와 원리가 유사하나 DTA의 정성적 측정의 한계를 극복하여 정량적 측정을 가능케 한 장비로서 측정시료(S)와 기준시료(R)의 용기가 같은 열원에 의해 가열되고 측정시료의 열변화에 의한 온도 강하 또는 상승분의 열량을 흡수하여 측정시료와 기준시료를 같은 온도로 유지시키는 heat-sink(열용량이 큰 물질)를 가지고 있다. 여기에서 시료와 단위 시간당 공급되는 열량의 차이 $dQ/dt(dQ_s/dt - dQ_r/dt)$ 는 양 홀더의 온도 차이에 비례하는 특성을 이용하여 데이터를 처리한다. 주로 수지혼합물의 상용성 평가 등 안정된 baseline이 요망되는 경우에 적합하며 발열 피크가 y축 위쪽, 흡열 피크가 y축 아래쪽에 표시되는 ICTA(국제 열분석연합) 표준을 따른다.

반면 compensated DSC는 측정시료(S)와 기준시료(R)를 각각의 용기에 넣고 홀더에 설치하여 양 쪽을 동시에 일정속도로 가열 또는 냉각한다. 이 때, 측정시료(S)와 기준시료(R) 사이의 온도 차이를 온도센서로 검출하여 증폭하여 이 온도 차이가 zero가 되도록 시차전력보상회로에 의하여 각 홀더 내의 heater에 전력을 공급하여 보상하면서 일정속도로 가열(냉각)을 계속하여 단위시간당 시료에 공급된 열량과 기준물질에 공급되는 열량과의 차이를 온도 또는 시간의 함수로 기록한다. 이러한 모드의 DSC는 결정성 고분자의 결정화 거동 또는 용융거동 등의 관찰에서처럼 빠른 가열 및 냉각 조건(>100 °C/min)이 요구되는 경우에 유리한

표 4. DSC로 측정가능한 물리량

Measurements	Transition Temperature Glass (T_g) or Fictive (T_f) Crystallization (T_c) Melting (T_m) Endothermic and Exothermic Data Change in C_p at $T_g(\Delta C_p)$ Heat of Fusion (ΔH_f) Crystallization (ΔH_c) Reaction (ΔH_r) Specific Heat (C_p) and Enthalpy (H)
	Inert and Reaction Atmosphere Pressure Heating or Cooling Rate (0.1 to 500 °C/min)

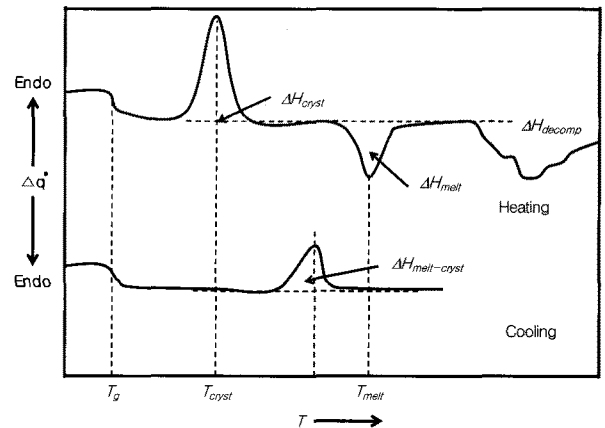


그림 3. 전형적인 고분자 소재의 DSC 곡선.

것으로 알려져 있으며, 흡열 피크가 y축 위쪽, 발열 피크가 y축 아래쪽에 표시되는 DIN(독일연방표준)을 따른다.

최근에는 온도변조가 가능한 temperature modulated DSC(TM-DSC)의 보급이 늘고 있다. TM-DSC는 일반적인 DSC mode에 온도변조를 중첩시킨 방식이다. 따라서 복잡적으로 나타난 전이현상을 해석하기에 용이하며 감도와 분해능이 동시에 향상된 특성을 가진 장비이다. 일반적으로 선형적인 느린 가열과 시인파로 변화하는 빠른 가열을 동시에 적용하여 기존 DSC에서 얻는 정보와 동일한 total heat flow 뿐 아니라 측정시간과 온도에 대해 열역학적으로 가역적인 상태의 전이(예를 들어 T_g)를 확인할 수 있는 reversing heat flow, 그리고 total heat flow 중 kinetic 성분만을 나타내며 측정시간과 온도에 열역학적으로 비가역적인 결정화, 경화반응 및 열분해 등의 정보를 얻는 non-reversing heat flow에 관한 정보도 얻을 수 있는 장점이 있다.

DSC 곡선을 통하여 고분자 소재로부터 확인할 수 있는 물성으로는 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 용융온도(T_m), 분해온도(T_d) 및 이에 따른 열출입량(ΔH)이다. 이외에 다양하게 측정 가능한 물리량들을 표 4에 나타내었다.⁵⁷

이러한 물리량들은 DSC 곡선으로부터 유추된다. 일반적인 DSC thermogram을 그림 3에 나타내었다. 이 그림에서 우리는 승온 및 강온 곡선으로부터 많은 양의 정보를 획득할 수 있음을 알 수 있다.

물론 DSC 장비로서 하나의 물리량에 대한 보다 정량적인 접근도 가능한 실험적 방법들이 많이 제시되어 있다. 예를 들어 고분자의 대표적인 상전이인 유리전이온도는 주어진 시료의 열 이력에 따라 변하는 특성을 가

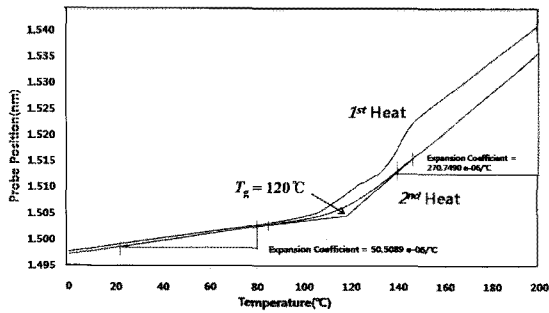


그림 4. TMA를 이용한 에폭시 기판의 유리전이온도 및 열팽창계수 측정.

지고 있지만, DSC를 통하여 원하는 열 이력을 발생시킴으로써 보다 재료 자체의 특성 및 환경에 적합한 데이터를 구축할 수도 있다. 또한 단일 고분자 재료뿐 아니라 블렌드 혹은 공중합체의 구분과 조성(composition)에 관한 정보도 얻을 수 있다. 결정성 고분자의 경우에도 결정화도뿐 아니라 등온실험 등을 통한 결정화 거동에 관한 kinetics도 연구할 수 있는 방법들이 개발되어 있다. 또한 반응 중 일어나는 열출입에 관한 정보를 통하여 경화반응 및 분해반응에 관한 연구분야에도 많은 발전이 있다.

3.2 열기계적 특성 분석(TMA)

최근 고분자 소재의 신뢰성 확보가 매우 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 자동차 및 전기전자산업에서 고분자 부품이 장기간 고온에서 노출되었을 때 용적의 변화는 제품의 품질에 직접적인 영향을 끼친다. 일반적으로 열변화(승온, 강온 및 등온)에 따른 dimension 변화에 주목하는 장비로서는 TMA가 널리 이용되고 있다. TMA 장비를 활용하면 주어진 소재의 연화점 또는 T_g , 녹는점, CTE(coefficient of thermal expansion), 발포점(onset of foaming), 열경화성 수지의 경화도 등을 측정할 수 있다. TMA 분석을 위해서는 서로 다른 여러 가지 종류의 탐침(probe)이 사용될 수 있는데, 대표적으로 팽창형(expansion), 침투형(penetration), 압축형(compression) 및 굴곡형(flexure) 탐침 등이 사용된다. 사용 가능한 탐침 중 가장 많이 사용되는 것은 팽창형 탐침으로서, 주로 승온 중 용적의 변화를 기록할 수 있다. 에폭시 수지 복합 기판의 TMA 그림 4에서 볼 수 있듯이 유리전이온도(120 °C) 전후에서 의미있는 기울기의 변화를 관찰할 수 있고, 곡선의 변곡점을 주어진 시편의 T_g 로 정의할 수 있다. 이러한 기울기를 해석하면 동일 탐침에서 고분자 소재의 CTE를 쉽게 측정할 수 있다. 여기서 CTE는 단위 온도 및 길이에 대한 변화량으로서 ppm/°C(또는 $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$)의 단위를 가진다. 그림 4처럼 서로 다른 열팽창 계수를 가진 복합체 전자재료의 경우 유리전이 전후에서 CTE를 비교하는 것은 대단히 큰 의미를 가진다. 소재의 고온 작동 중 발생할 수 있는 열응력(thermal stress) 및 이로 인해 발생가능한 박리 등에 관한 예상이 가능하기 때문이다. 그림 4의 실험 예에서는 먼저 첫 번째 승온을 통해 열 이력을 해소한 후, 두 번째 승온에서 원하는 TMA 곡선을 확보하였다. 결과적으로 T_g 이하에서는 50.5 ppm/°C를, T_g 이상에서는 270.7 ppm/°C의 CTE 값을 얻었고, 이러한 결과들은 재료 설계에 있어 신뢰성을 확보하는데 매우 중요한 자료로 활용 가능하다.

팽창형 탐침 대신 침투형 탐침을 이용한다면 보다 다양한 열적 분석 결과를 확보할 수 있다. 그림 5(a)는 전선코팅제의 TMA 곡선이다. 이 그림에서 전선코팅제의 외부 코팅제의 T_g 는 128 °C, 내부 코팅제의 그것은 176 °C, 그리고 260 °C 이상에서 열분해가 일어나는 것을 한번의 실험으로 파악할 수 있다. 그림 5(b)는 일반 폴리에틸렌과 가교 폴리에틸렌의 침투형 탐침을 이용한 TMA 결과이다. 가교된 폴리에틸렌은 보다 작은 침투도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

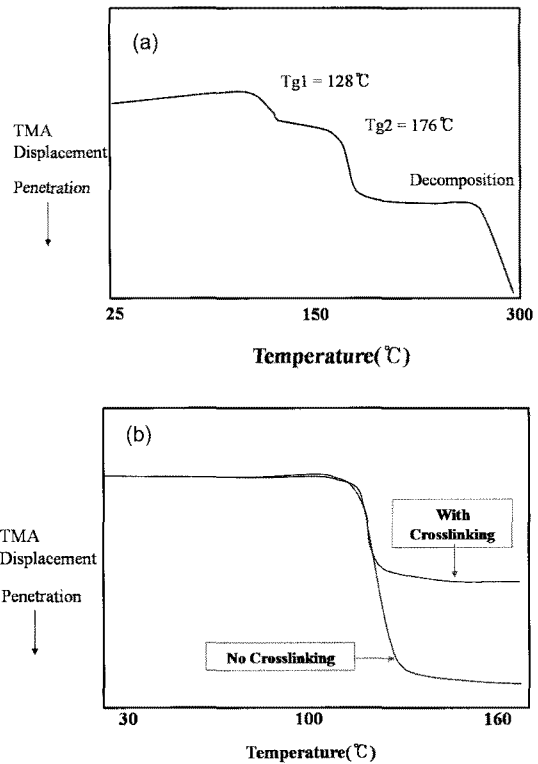


그림 5. 침투형 모드를 이용한 TMA 분석 예. (a) 전선 코팅제 특성분석, (b) PE의 가교도 분석.

침투형 탐침 대신 압축형 탐침을 적용하면 발포에 관한 유용한 정보도 획득할 수 있다. 그림 6에서는 압축형 모드로 측정된 LDPE(low-density polyethylene)의 TMA 곡선을 도시하였다. 약 40 °C에서 녹는 점 전까지 약간의 팽창을 보이다가 100 °C에서 용융되면 탐침이 침투하여 급격한 시편 두께의 감소를 이기한다. 이때의 용융점 이후의 기울기를 통하여 수지의 가교도를 상대 비교 평가할 수 있다. 이후 팽창제로 도입된 질소가 급격하게 방출되면 발포 LDPE가 형성되며 두께의 급격한 증가를 보인다. 이러한 결과는 단 한번의 실험으로 수지의 용융점, 가교도 및 발포온도에 관한 종합적인 정보를 제공한다. 이 외에도 TMA를 적용하면 섬유 및 이방성 필름 등 결정의 방향 및 이에 관한 변위 정보를 확인하고, 이를 화학소재 설계에 적용할 수 있는 많은 장점이 있어, 현재 다양한 실험방법에 관한 연구가 진행되고 있다.⁶

3.3 열중량 분석(TGA)

열시차 분석 장비 외에 가장 널리 사용되는 장비는 열중량 분석기이다. TGA는 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 분석하는 방법으로서 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열변화 상태를 알고 정성 및 정량 분석을 가능하게 한다. 온도-무게 변화량의 곡선은 사용한 시료의 열안정성(thermal stability) 및 물질의 구성비 등을 나타내고, 가열 중에 생긴 중간체의 열적 성질도 나타내주며 가열 종료시 남은 잔류체(residue)의 무게비도 알 수 있게 한다. 그림 7에 나타내었듯이 TGA 장치는 정밀도 높은 저울(thermobalance)과 가열장치, 시간에 따라 온도 상승속도가 일정하도록 조절할 수 있는 장치, 그리고 기록계로 구성되어 있다.

TGA를 통해서 무기물, 유기물 및 고분자 물질의 열분해, 고체 상태 반응, 액체의 증발 및 고체의 승화, 석탄 석유, 나무 등 물질의 열분해(pyrolysis), 시료 속의 수분 또는 휘발성 성분의 측정, 증발 또는 승화

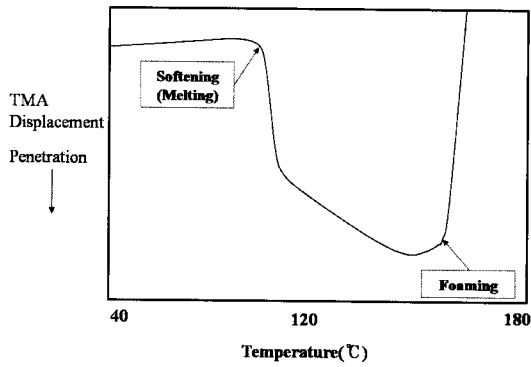


그림 6. 압축형 모드를 이용한 LDPE의 발포 특성 분석.

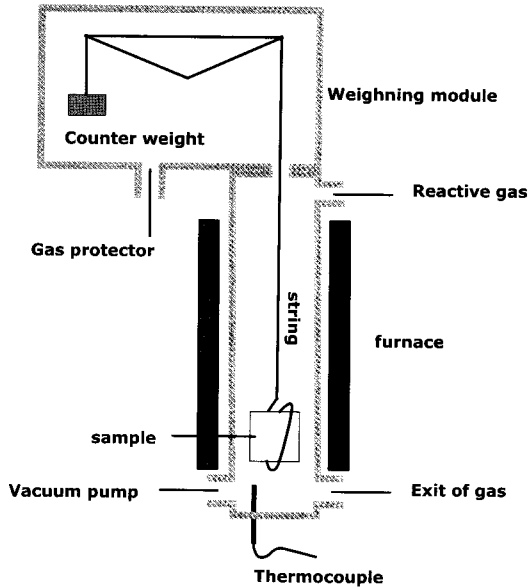


그림 7. TGA 분석 장치.

속도 측정, 탈수와 흡수의 연구, 고분자 물질의 열산화 분해, 반응속도 연구 및 흡착, 탈착 등의 연구에 적용 가능하다. 고분자 재료에 TGA를 적용하면 각종 첨가제 및 공중합체의 조성 분석과 열 안정성을 조사할 수 있으며, 사용되는 기류변화에 따라 산화반응의 메커니즘 및 반응속도를 구하여 난연제의 효과, 산화방지제 등에 의한 효과 등을 비교 검토할 수 있다. 또한 다른 분석방법과 연결하여 TGA-IR, TGA-GC, TGA-MS 등의 장비를 활용하면 열분해 거동 중 발생하는 화학조성의 분석이 가능하다.

4. 결론

본격적인 열분석의 역사는 100여 년 정도밖에 되지 않았지만, 장비 및 분석기법의 눈부신 발전으로 화학소재의 열분석은 응용분야에 적용함에 있어 없어서는 안될 범용분석의 범주에 까지 이르게 되었다. 위에 언급한 분석기법들 외에 화학소재 연소분석, 또는 유연학적 특성 분석 등 화학소재 개발에 매우 유용한 기법들이 개발되어 있으나 본 고에서는 다루지 못하였다.

고분자 소재는 단순 구조재로부터 디스플레이, 반도체에 이르는 기능재, 그리고 향후 유기 박막트랜지스터 소자, 유기발광소자 및 유기태양전지 등의 에너지 변환 소재 등의 고기능성을 요구하는 분야까지 그 활용범위가 확대되고 있으며 점차 중요도가 증가하고 있다. 새로운 소자의 공정에서 고분자를 포함한 화학소재의 열적 특성에 관한 데이터는 이제 가장 중요한 요소가 되고 있으며 따라서 열분석의 중요성은 증대될 것으로 생각한다.

참고문헌

1. E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, London, UK, 1983.
2. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A, 1980.
3. V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, New York, U.S.A, 1993.
4. T. Hatakeyama and Z. Liu, *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, England, 1998.
5. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001.
6. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1994.
7. V. A. Bershtein and V. M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*, Ellis Horwood, New York, U.S.A, 1994.