<總　說>

耐熱性高分子의 熱分解에 關하여

金　昇　煥※

1. 緖　言

高分子 萬能時代라고 불리어지는 現世紀에는 溶融紡糸, 押出加工, 射出成形, press 加工, 熱處理, 熱硬化性樹脂의 硬化反應 및 rubber 의 加黃反應 等 高分子가 製品으로 될 때까지는 여러가지 熱的加工을 거치게 되는데 其間에 融解, 結晶化, 結晶轉移, glass 轉移, 酸化, 熱分解 및 分子內 또는 分子間의 反應 等과 같은 各種 物理的, 化學的 및 熱的變化를 받게되는 것이다.

特히 高耐熱性 高分子의 開發이 時急한 最近에 熱에 對한 定性 및 定量的 性質을 充分히 파악한다는 것은 高分子의 加工法을 合理的으로 確立하는데나 새로운 開發品의 硏究에 基礎的 根據를 爲해 必要不可缺한 것이다.

高分子의 耐熱性 評價基準을 大別하면 材料의 軟化와 劣化 및 酸化에서 熱分解에 이르기까지를 들 수 있는바 이를 測定하는 方法으로서 各種의 熱分析이 有效한 것이다. 軟化의 原因이 되는 glass 轉移와 融解는 各種 力學的性質의 變化에 依한 熱分析, 熱膨脹率, 比熱의 溫度變化 以外 DTA(Differential Thermal Analysis) 및 DSC (Differential Scanning Calorimeter)로 求할 수 있고 劣化의 測定法으로는 各種 物性의 變化 以外 酸素의 吸收, 重量變化에 依한 TGA, 分解生成 gas 의 分析, gas 壓의 變化를 測定하는 TVA, gas 成分의 分析을 위한 Gas Chromatography, IR, 質量分析, 殘渣의 電氣抵抗을 測定하는 ETA 等이 있다.

高分子의 熱的性質로서 우리 周邊에서 볼 수 있는 事實로 比較的 低溫에서 柔軟하게 되는 高分子 材料로서는 普通 100～200°C 에서 軟化됨으로 glass 나 金屬으로 代置해야 하는 일이 往往 있는데 耐熱性 向上手段의 하나로 熱硬化性樹脂는 直鎖狀의 熱可塑性보다 耐熱性은 커지나 反面에 加工性의 缺乏이 超來됨으로 芳香環을 鎖狀으로 結合하며 加工性도 容易하고 耐熱性도 좋은 高分子를 얻을 수 있다, 또 一常生活에서 없어서도 안될 酸化反應이 高分子의 劣化를 일으키는 바 P.V.C의 脫 HCl 이 좋은 例로 高溫에서 대개의 高分子는 低分子量鎖에서 점차로 高分子量鎖까지 切斷 증발된다. P.E도 鎖의 切斷이 容易하여 各種 炭化水素系의 分子로 分解되고 P.M.M.A는 大部分 monomer 로 解重合 된다. P.V.C 및 P.A.N(poly acrylonitrile)과 같이 側基가 反應할 때는 分子鎖에 二重結合이 생기고 着色되며 다시 架橋되어 網目狀으로 되었다가 graphite 狀炭素에 가까와 진다. 이와같은 모든 原因究明과 改質에도 thermal analysis가 利用되며 最近에는 더욱 급격한 發達을 보이고 있다.

2. 熱 分 析

物質의 熱的性質은 溫度의 變化에 따른 物質의 狀態 또는 構造를 意味하는 것이다.

物質의 狀態를 定하는데는 보통 熱力學量 (體積, entropy)을 測定하는 것으로 이러한 熱力學量의 溫度依存性을 測定하여 그 變化로서 狀態 또는 構造의 變化를 알아내는 方法을 熱分析이라고 한다.

熱分析에는 靜的分析과 動的分析으로 大別할 수 있으며 動的熱分析下에서는 物質의 狀態變化速度에 比하여 溫度의 變化速度가 빠르면 熱力學量은 平衡値를 나타내지 않지만 靜的 熱分析에 比하여 容易할 뿐 아니라 短時間에 넓은 溫度範圍의 熱的 性質을 一目瞭然할 수 있음이 特徵이다. 또한 體積(比 容積)의 溫度依存性에 基底한 熱分析은 膨脹計(Dilatometer)에 依해 行하는 것으로 古來로 高分子硏究의 重要한 方法으로 glass 轉移, 融解 等의 狀態變化에 依한 轉移와 重合反應이 硏究되었다. 한편 熱容量(比熱)에 依한 熱分析도 行해지고 있으나 熱量測定에는 高度의 技術이 要求됨으로 一般的인 測定에는 使用되지 않았지만 最近에는 比熱에 依한 動的 熱分析이 行할 수 있게 되어지고 있다.

이와같은 動的 分析은 一般的으로 物質에 溫度를

※ 國立工業硏究所 石油化學硏究室長

定速度로 變化시키고 있지만 物質에 熱 energy를 一定速度로 加하여 溫度의 變化를 測定함으로서도 熱分析이 行해지는 것으로 合金의 硏究에 使用되는 加熱曲線(或은 冷却曲線)이 이에 屬하는 것으로 狹意의 熱分析이라고 할 수 있다. 이 경우는 溫度의 時間的 變化를 나타내는 曲線을 얻는 것이지만 曲線 勾配의 急變이 轉移의 存在를 意味하며 이 方法으로 融點도 測定되는 市販裝置도 있으나 高分子에는 一般的으로 熱的變化가 적고 精度도 좋지 못하며 보다 精度가 좋은 新考案品인 DTA(示差熱分析)는 試料의 標準物質(熱的 變化를 나타내지 않은 것으로 보통 α—alumina Al_2O_3를 多用)을 併行시켜 同一條件으로 加熱하면서 兩者의 溫度差을 測定한다. 轉移 혹은 反應에 따라 試料에 吸熱 또는 發熱이 일어나 溫度差의 變化가 생기고 溫度差에 對한 溫度變化를 나타내는 曲線에서 容易하게 測定된다. 이러한 경우 試料에 대한 熱 energy의 流入速度가 溫度上昇에 關係되고 試料의 比熱의 變化가 重要한 役割을 하지만 DTA 曲線形은 試料의 充塡條件에 關係되어 結合의 解釋을 困難하게 한다.

그러므로 最近 DTA의 改良型으로 DEA(Differential Enthalpic Analysis)가 使用되고 있다. 이 裝置는 美國의 Perkin-Elmer 社에서 DSC(Differential Scanning Calorimeter. 示差走査熱量計)로 市販되고 있는데 이는 DTA와 같이 試料와 標準物質을 함께 加熱하여도 그 溫度差가 一定値를 維持하도록 各各에 對한 熱 energy의 流入速度를 變化시켜 그 差를 測定한다. 反應이 일어나지 않은 경우에 얻어진 曲線은 곧 熱容量(比熱)의 溫度依存性을 表示하는 것으로 比熱에 依한 動的 熱分析이라고 생각해도 좋다.

高分子의 熱轉移 測定에는 主로 이 方法이 使用되고 있으나 塊狀, film 및 yarn 等 固體의 轉移는 길이의 變化로 測定되는 線膨脹測定이고 軟化를 測定하는 데는 引張, 屈曲 等의 變形의 溫度變化가 使用되고 一定應力下에 變形의 溫度變化를 測定함으로 熱分析이 行해진다. 이와같은 分析을 TRA(Thermal Reological Analysis)라 하고 振動的인 變形에 依한 動的 彈性率或은 動的 損失率의 溫度變化도 TRA가 使用된다. 이러한 方法은 完全히 軟化된 試料의 形이 없어지는 것에는 使用되지 못함으로 glass, 纖維 等을 編織하여 만든 ribbon에 試料를 含浸해서 曲線振動의 溫度變化를 測定하는 方法으로 TBA가 考案된 바 이것은 液狀試料에도 使用된다.

TRA와 같은 모양으로 直流電導率과 誘電率 및 誘電損失率의 溫度變化도 熱分析에 使用된다. 直流抵抗에 依한 高分子의 熱的 變化의 熱分析은 ETA라 한다.

試料의 光學的 性質의 변화도 熱分析에 使用되어 高分子의 透過光, 反射光의 强度, 屈折率 等의 溫度變化에 依한 熱分析도 行해지고 있다. 이러한 것은 언제든지 轉移의 測定에 使用되고 軟化溫度를 求하는데 使用되고 있다.

3. 熱分解의 熱分析

DTA에서는 酸化는 發熱反應으로, 熱分解와 同時에 일어나는 蒸發은 吸熱反應으로 檢出되며 DSC에서는 同一한 現象이다. 高分子의 熱分解는 重量 減少를 同伴함으로 熱天秤에 依한 熱重量分析(TGA)이 더욱 便利하고 광범위하게 使用된다. 그래서 이것을 微分한 DTGA가 더욱 널리 行해지고 있다.

DTA와 DTGA를 同時에 測定하는 裝置가 항가리에서 製作 市販되는 것으로 Derivatograph라고 呼稱되는데 그 裝置를 使用한 例를 들면 다음 Fig. 1과 같이 styrene 硬化 不飽和 polyester의 熱分解 Derivatogram이다.

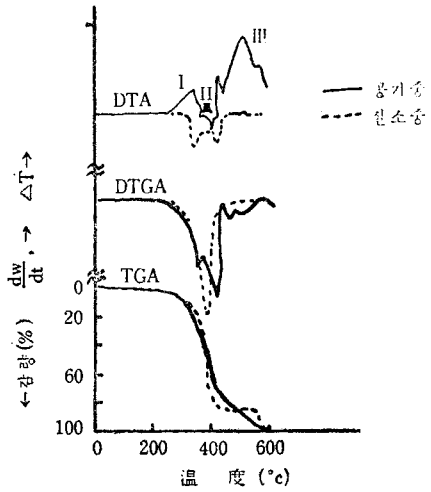


Fig. 1. Styrene 硬化 不飽和 polyester의 熱分解 Derivatogram①

註 : polyester는 무수마레인산, 디펜산, 에칠렌그리콜로 만든것임.
공기중에서는 산화에 의한 발열(Ⅰ)과 분해에 의한 吸熱(Ⅱ)이 있으며 질소중에서는 발열이 없고 분해의 吸熱 peak가 Ⅱ段에서 나타난다.

高分子의 熱分解反應은 分解物과 生成物과의 關係가 반드시 一定하지 않고 複雜한 逐次反應形을 일으키는 일이 많으므로 이러한 反應速度式의 解析에는 等溫法 即 靜的 熱分析方法이 더 嚴密한 結果를 나타낸다. 여기서 反應上 反應物의 重量分率 W의 n次 反應이라고 한 때 反應速度 實數을 K로 하면

$$-\frac{dW}{dt}=KW^n \quad \cdots\cdots①$$

의 式이 成立되고 n가 求해진다. K의 溫度變化가 Arrhenius의 式

$$K=Z_{exp}(E/RT) \quad \cdots\cdots②$$

을 滿足시킨다고 하면 靜的 熱分析으로 K와 1/T 과의 plot에서 activation energy와 E와 frequancy factor Z 等이 求해지고 n, E, Z. 3가지 定數로서 熱分解反應의 特徵을 나타낸다.

溫度를 連續的으로 變化시키는 動的 熱分析에서는 溫度上昇速度를

$dT/dt=\phi$ 라 하면 위의 ① ②式으로 부터

$$-\frac{dW}{dT}=\frac{K}{\phi}W^n=\frac{Z}{\phi}_{exp}(E/RT)W^n \quad \cdots\cdots③$$

을 얻을 수 있다. W와 T와의 關係를 나타내는 TGA 曲線으로부터 反應의 特徵을 나타내는 n. E. Z를 定하는데에는 다소의 近似値的 方法이 提案되고 있다.

熱分解에 依한 固體殘溜物의 變化를 追從하는 熱分析으로서는 電氣抵抗에 依한 ETA, 捻振動에 依한 TBA도 使用되는데 다음 Fig. 2에 poly acrylonitrile의 熱分解를 여러가지 方法으로 試驗한 것을 나타내었고 分解에 依하여 生成되는 gas를 分析하는 直接的인 것으로 이를 發生 gas分析(EVA)이라고 한다.

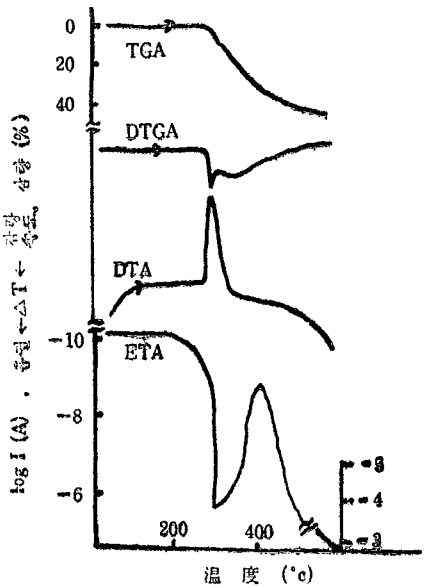


Fig. 2. Poly acrylonitrile의 同時熱分析②

註 : 175~250°C; nitril基 結合에 依한 共役系의 生成, 着色과 電導度가 크다.
290~300°C; H_2, HCN을 가진 共役結合系가 된다. 發熱이 크고 電導度가 急增된다.

眞空中의 熱分解로 生成되는 低分子氣體를 低溫 trap으로 凝縮시켜 가면서 溫度를 變化시켜 系의 壓力變化를 測定하면 gas의 發生이 甚할 때 壓力이 上昇함으로 熱分析이 行해진다. 이것은 熱蒸發分析(TVA)이라고 하며 Fig. 3에 TVA로 測定한 몇 例를 들어본다.

分解 gas를 Cas Chromatography로 分析하는 方法을 熱分解 Gas Chromatography라고 하여 現在 高分子의 組成分析에서 標準方法의 하나로 되어 있다. 熱分解方法에도 여러가지가 있지만 DTA와 같이 熱分析的으로 行

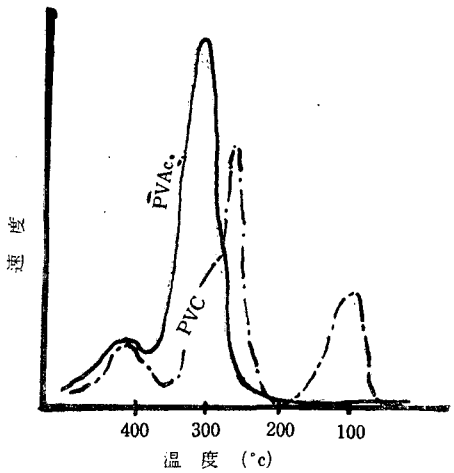


Fig. 3. T. V. A 曲線(10°C/min.)③

註 : PVAC; polyvinyl acetate
PVC; polyvinyl chloride
PVC의 低溫 peak는 cyclohexane(溶劑)의 蒸發에 依한 것이며 分解의 1段은 HCl의 脫離이고 2段은 —CH=CH—의 分解임.

하는 方法도 最近에 나타나고 있다 (Fig. 4) 또 閃光에 의한 急速熱分解로 polyacryloester의 熱分解 生成物의 Gas Chromatography를 行하고 있다.

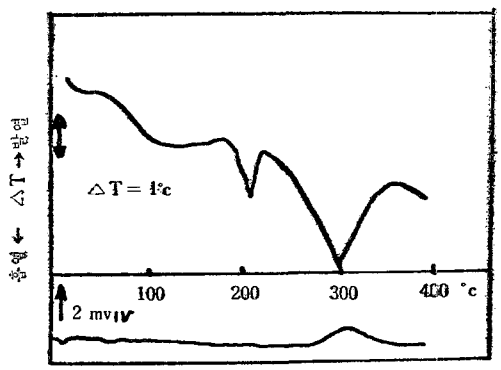


Fig. 4. Polyvinylalcohol의 DTA/EGA④

註 : 200°C의 peak는 融解
300°C의 peak는 熱分解生成物의 증발에 의한 吸熱

熱分解 生成物을 質量分析器에 依한 熱分析方法을 MTA라 하며 最近 分析時間을 短縮시켜 動的 熱分析을 行할 수 있는 飛行時間型의 質量分析器가 使用할 수 있게끔 되고 있다. 生成氣體를 赤外吸收(IR)나 紫外吸收(UV)로 分析하는 것도 原理的으로는 可能하나 分析에 長時間을 要하기 때문에 動的測定으로 行하는 例는 極히 적고 오히려 殘溜物의 分析法으로서 IR의 吸收變化를 行하는 것이 보다 實用的이다.

熱分解生成物의 分析方法으로서 放射性同位元素를 넣은 合成品의 熱分解 gas의 熱分析으로 어떤 溫度에서 어떤 部分이 切斷되었는지를 살필 수 있는 것으로 Fig. 5에 bis-phenol A의 glycidyl ether, isopropylidene—2 또는 glycidyl—1, 3에 C^{14}를 넣고 P, P′-methylene di aniline으로 硬化시킨 epoxy 樹脂를 熱分解하여 生成되는 氣體를 完全 酸化시켜 CO_2 gas로 만들고 이중 C^{14}의 活性을 測定한 것으로 放射熱分析(RTA)이라고 말한다.

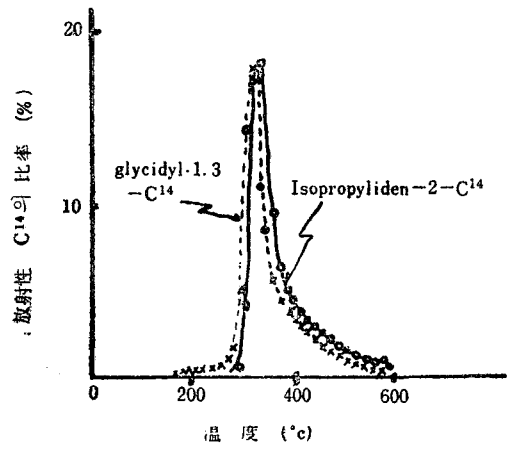


Fig. 5 P-P′-methylene-dianiline 硬化 C^{14} 標識 epoxide resin의 RTA[9]

註 : glycidyl 基의 反應은 130°~140°C 인 低溫에서 始作한다.
300°C 에서 分解는 현저하게 나타남.

4. 高分子의 熱分解 機構

高分子의 熱分解에는 크게 解重合에 依한 것과 置換反應에 依한 것으로 나눌 수 있다.

解重合反應에서는 polymer 主鎖의 切斷으로 生成되는 物質은 어떤 反應段階에서는 同一한 것으로서 그 monomer는 polymer 主鎖와 區別되지만 最後의 生成物은 monomer 또는 이에 類似한 것이 되며 置換反應에서는 polymer 主鎖의 置換基가 變化하여 部分 또는 全部가 取去되는 경우 그 반복단위는 모두 다르고 설령 揮發物이 생길지라도 monomer와는 別物인 것이다. 高分子中에서 相當한 數에 達하는 高分子量 附加重合體는 解重合反應에 屬하는 것으로서 radical 解重合反應의 mechanism은 다음과 같다. 反應의 開始過程은 連鎖의 裂斷으로 大部分이 連鎖末端, 連鎖中의 不純物 또는 random 하게 일어나고 逆生長過程에서는 다른 連鎖를 공격하는 경우(分子間)와 分子內에서 反應하는 경우의 兩者가 存在하는 바 이러한 경우의 結果로서 連鎖의 切斷과 monomer 보다 큰 단위가 生成되고 停止反應에서는 radical이 파괴되는데 이러한 경우는 再結合에 依하는지? 不均齊化에 依하는지? 는 아직 明確치 않다.

Random initiation

$$M_n \xrightarrow{ki} M_j^* + M_{n-j}^*$$

Terminal initition

$$M_n \xrightarrow{ki} M_{n-1}^* + M^*$$

Depropagation

$$M_i^* \xrightarrow{kd} M_{i-1}^* + M$$

Transfer

$$M_i^* + M_n \xrightarrow{kf} M_i + M_n^*$$

Scission

$$M_n^* \xrightarrow{ks} M_j^* + M_{n-j}^*$$

Termination

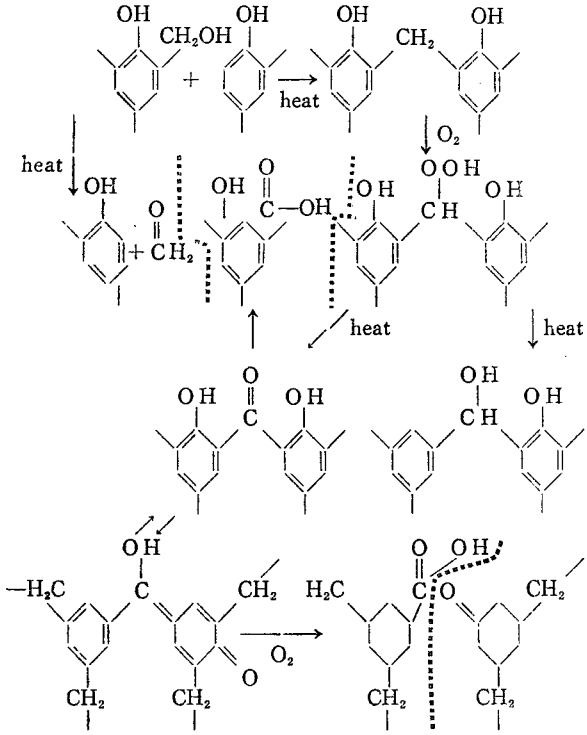
$$M_i^* + M_j^* \longrightarrow M_i + M_j \text{ 또는 } Mi+j$$

이와같이 解重合되는 polymer는

Polymethylmetacrylate
Poly(α-methyl styrene)
Polystyrene
Polyethylene, Polypropylene
Polymetacrylonitrile
Polyethyleneterephthalate
Polyimide, Phenol resin

Silicone resin 等 많이 있으나 그중 1~2種만 들면 다음과 같다.

Phenol-formaldehyde resin의 熱分解는 酸化分解的인 要素가 强한 것으로 다음과 같다.



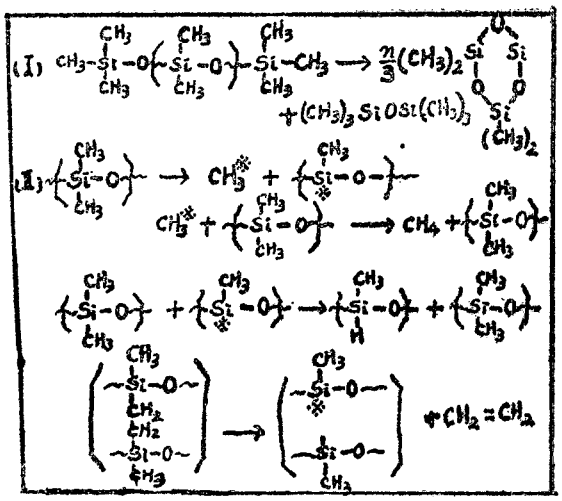
또 silicone resin(polymer of dimethylsiloxane)의 熱分解 生成物을 Gas Chromatography에 依하면(分解溫度 375~525°C) oligomer-dimethyl siloxane, 炭化水素(methane, ethane, benzene) 및 methylsilane 類等 約 35種이 揮發物 中에서 감정되는데 다음의 分解機構에서

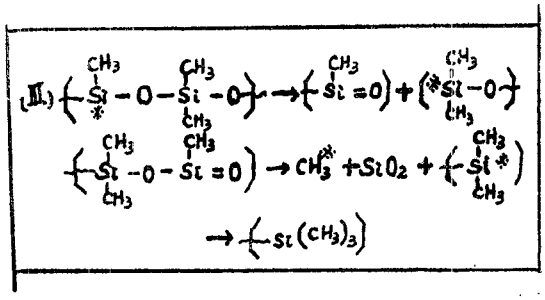
(Ⅰ)은 揮發性 環狀 siloxane의 生成

(Ⅱ)는 $C-Si$의 切斷에 依한 炭化水素의 生成

(Ⅲ)은 $Si-O$의 切斷에 依한 dialkylsilane의 生成

을 나타내는 것이다.



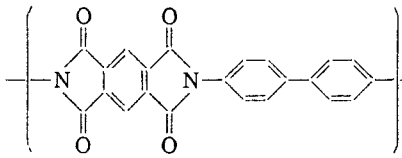


置換反應은 polymer의 主鎖가 切斷되는 溫度보다 若干 낮은 溫度에서 認定되는 例가 많으며 nitrile polymer의 着色性, polymetacrylic acid의 無水物化 P.V.C의 脫鹽素, P.V.Ac의 脫醋酸等 實際的인 問題로 생각할 必要가 있는 것이나 여기서는 略한다.

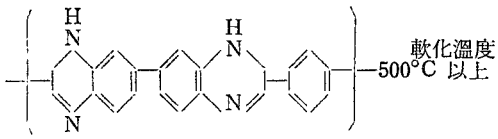
5. 特殊 耐熱性 高分子의 熱分解機構

耐熱性이 좋다고 함은 旣記述된 바와 같이 軟化點이 높고 分解溫度가 높다는 것인바 軟化溫度의 上昇法으로는 몇 가지가 있으나 지나치게 높으면 剛直하여 不溶劑性 및 加工性이 나빠 實用化가 곤란함으로 적당한 軟化點이 必要하게 된다. 여기에 部分置換基를 넣든지 共役을 切斷하든지한 實用性 있는 耐熱材料의 몇가지 例를 다음에 들었다.

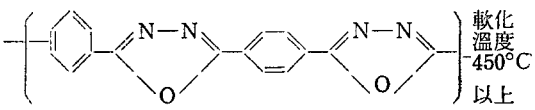
Polypyromellitmide



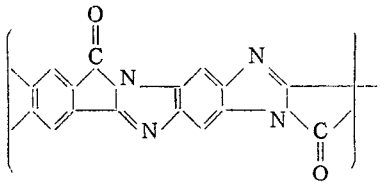
Polybenzoimidazol



Polyoxidiazol



Polyimidazopyrralone



이들은 어느 것이나 film 狀으로 加工되어 電氣絶線材料等의 耐熱性材料에 利用되는데 이들 熱分解의 TGA 曲線은 Fig. 6~9와 같다. TGA 曲線은 어느 것이나 이들 材料의 熱分解 溫度가 높음과 同時에 高溫에서 殘溜炭化物의 量이 50% 혹은 그 以上의 多量임을 나타내고 있다. 이러한 現象은 근간 우주 rocket의 abrasion 材料로 될 수 있음을 나타내고 있다.

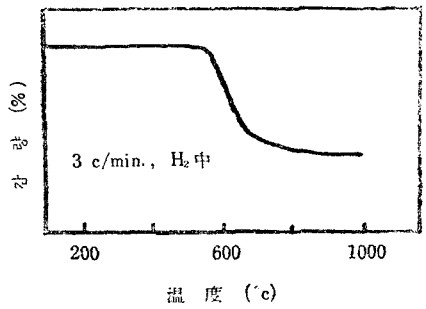


Fig. 6. polypyromellitimide의 TGA 曲線⑤

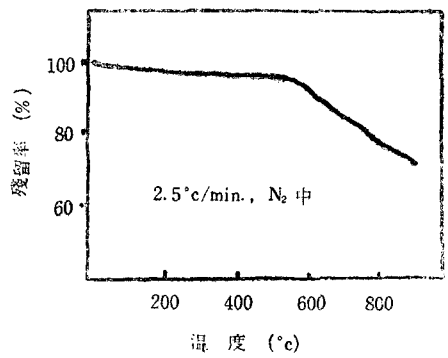


Fig. 7. Polybenzoimidazol, TGA 曲線⑦

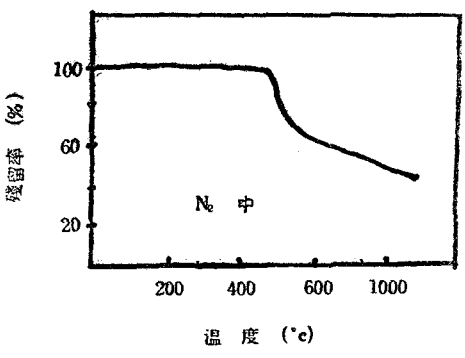


Fig. 8. Polyoxidiazol의 TGA 曲線⑧

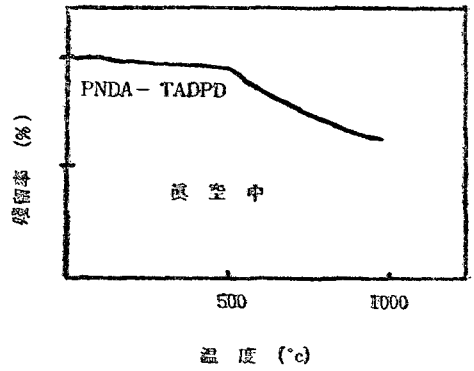


Fig. 9. Palyimidazopyrrolone의 TGA 曲線⑨

그러면 몇 가지의 例로서 그 熱分解機構를 살펴보기로 한다.

① Polyimide

이 polymer는 空氣中에서 約 420°C까지는 安定하나 그 以上의 溫度에서는 揮發分이 生成되며 眞空中(10^{-3} mmHg)에서 550~600°C 때의 分解를 보면 揮發率이 約 40%를 넘게되면 重量損失은 거의 認定할 수 없게 된다.

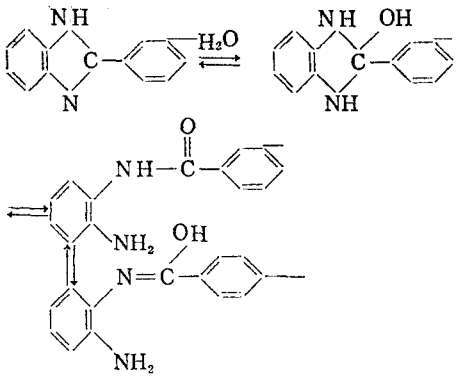
4, 4—diamino diphenyl ether와 pyromellitic anhydride로 된 polyimide film을 非酸化系에서 400~600°C로 熱分解하면 CO_2와 CO가 主로 生成되고 525°C 以上에서 水素가 發生하게 된다.

n-imide⟷isoimide의 平衡은 gas 發生 data와 致하고 있으며 CO_2는 isoimide에서, CO는 n-imide에서 主로 發生하게 되는 것이다.

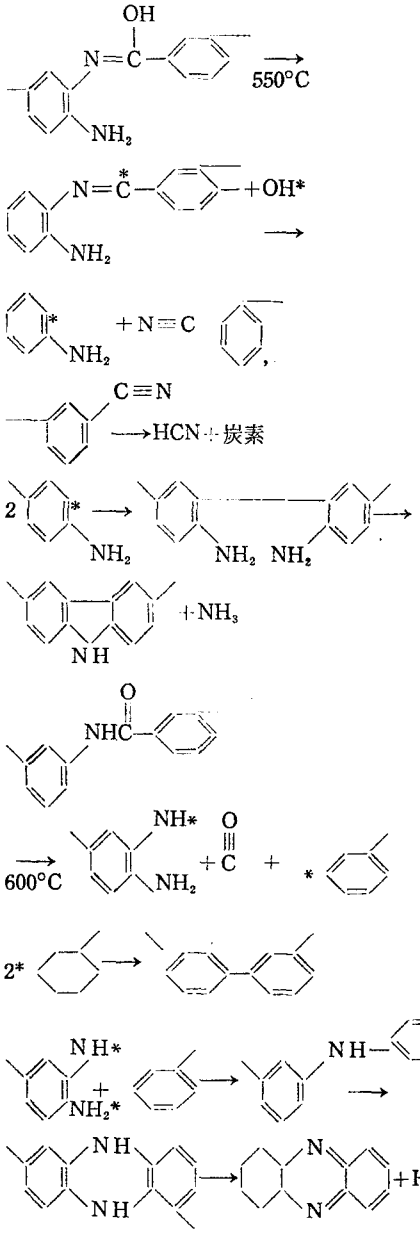
② Polybezoimidazol

Poly-2, 2′-(m-phenylene)-5, 5′-dibenzoimidazol의 分解生成物은 主로 HCN, NH_3, H_2O 및 H_2이며 少量의 CO, CO_2, phenol 및 methane等이다. 分解反應의 第一段階는 amide의 生成으로 amide 互變異性體의 分解에 따라 種種의 生成物이 얻어지며 550~562°C인 第二段階는 *o*-amino-phenyl radical, benzonitrile 構造와 물의 前驅物質인 OH radical이 生成되고 2個의 *o*-amino-phenyl-radical의 coupling으로 2, 2′-diamino biphenyl 構造가 되고 ammonia를 消失하면 carbazol 또는 anthracene 構造가 된다. 600~800°C인 第三段階에서는 CO, phenyl 및 *o*-amino-phenyl-amine이 生成된다.

(Ⅰ)



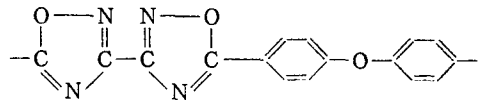
(Ⅱ)



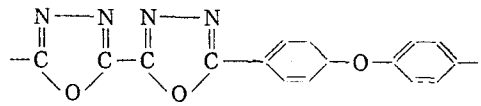
(Ⅲ)

③ Polyoxidiazol

Poly-1, 2, 4-oxidiazol 은 眞空中 220～230°C 에서 重量減少를 일으키나 1, 3, 4-oxidiazol 은 280～300°C 以上에서 分解가 始作된다. 揮發物은 炭素 및 窒素의 酸化物 及 原料로 부터 dinitrile 이 된다.

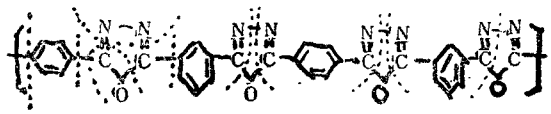


(1, 2, 4-Oxidiazol)



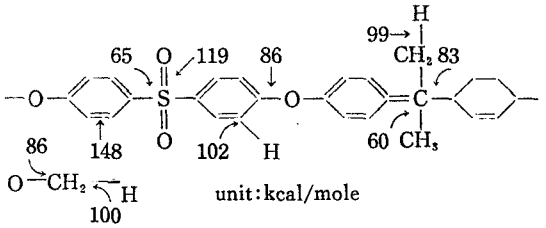
(1, 3, 4-Oxidiazol)

揮發物의 分析結果를 보면 가장 弱한 結合이 C—O 及 N—O 結合으로 Hückel 의 近似分子軌道法에서 未置換 oxidiazol 環의 π-電子 密度의 計算結果와 잘 一致되는 것이다. 다음은 polyphenylene 1, 3, 4-oxidiazol 主鎖의 切斷點을 나타낸 것이다.

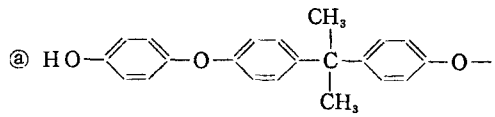


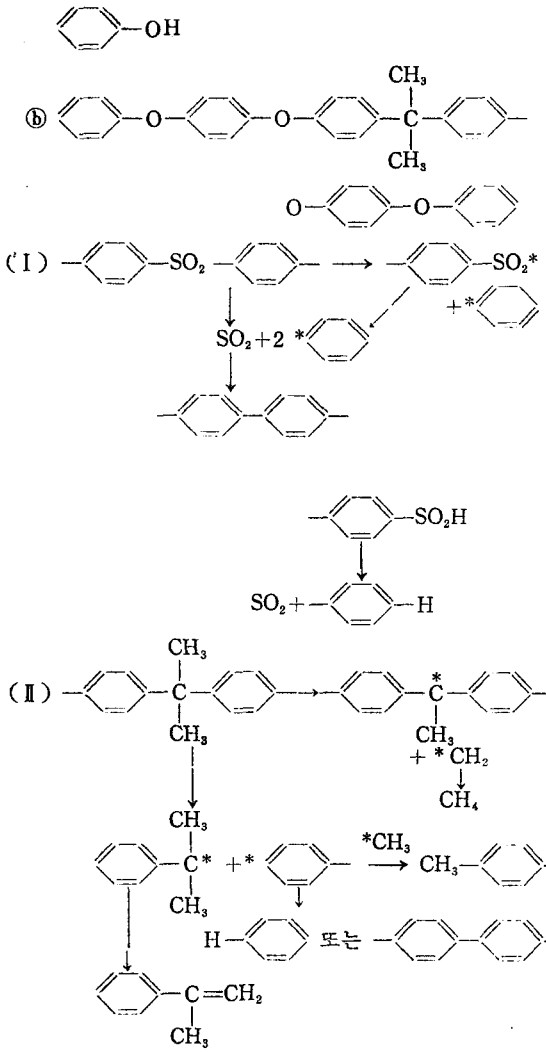
④ Polystyrene

2, 2-bis(4-hydroxyphenyl)propane 과 4, 4′-dichlorodiphenylsulphone 으로 親核的인 芳香族 置換에 依하여 合成된 것으로 轉移點이 −100～195°C 이다. 가장 重要한 分解過程은 SO_2 의 損失이며 가장 弱한 結合은 C—S 와 isopropylidene 基의 C—C 結合이다.



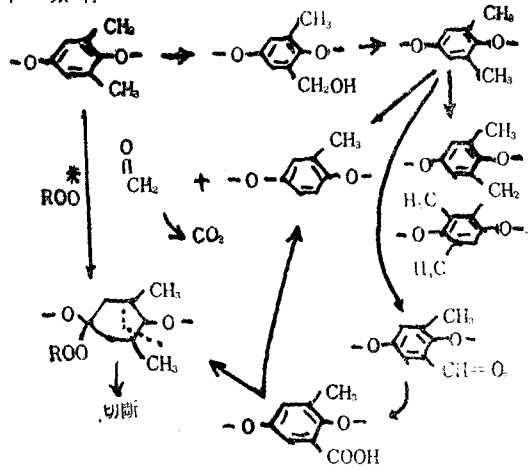
아래의 分解機構中 過程(Ⅰ)에서는 sulphone 酸이 可能한 中間體로서 化合物 ⓐ 및 ⓑ가 460°C 의 熱分解生成物로 單離되는 것이며 過程(Ⅱ)에서는 methane 의 生成을 볼 수 있고 isopropylidene 結合에서 homolytic 하게 切斷되고 있으며 其他 phenol 類의 生成도 볼 수 있다.

ⓐ 



⑤ **Polyphenylene ether**

Polyphenylene oxide의 熱酸化에서는 CO_2, 微量의 H_2가 發生되어 相當量의 架橋가 일어난다. 赤外線 吸收 Spectrum에서는 OH 및 Carbonyl 領域의 吸收가 增加되는데 이를 證明하기 爲해서는 다음의 機構가 露出되고 있다.



引 用 文 獻

① I. Vansco-Szmercsaryi, J. Panlik Kunststoffe, **55**, 836(1965)

② 神戶悍太郎, 分析機器, **5**, [5], 37(1967)

③ I. C. Mc Neill, J. Polymer Sci., **4**, A—1, 2479 (1966)

④ J. E. Clark, Polymer Eng. & Sci., **7**, 137 (1967)

⑤ D. O. Bowen, Mod. Plast., **44**, [12] 127(Aug 1967)

⑤ C. E. Stroog etal, J. Polymer Sci., **A3**., 1373(1965)

⑦ H. Vogel. C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **50**, 511 (1961)

⑧ A. H. Frazer, I. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., **4**. A1, 1649(1966)

⑨ V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977 (1965)

<Topics No. 5>

—Brittle-Fracture dependence of a rigid polyurethane foam on strain rate and temperature.—

−60~240°F의 온도에서 伸張速度 50 以上의 壓縮試驗 data는 伸張速度가 增大하면 降伏應力은 增大하고 溫度가 上昇하면 減少된다.

180°F 以下의 溫度에서는 伸張速度의 增大로 流動性破壞에서 脆性破壞로 轉移되며 180°F 以上에서는 實驗한 모든 伸張速度에서 流動性破壞가 일어난다.

Applied Polymer Symposia, No5, 6, 139, (1967)