

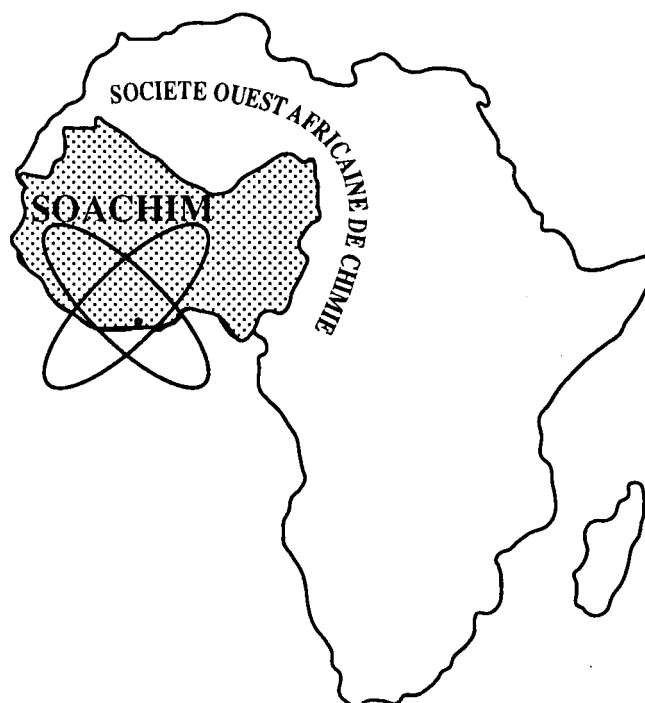
Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

18^{ème} Année, Juin 2013, N° 035



Site Web: <http://www.soachim.org>

Nouvelle méthode d'exploitation des courbes d'analyse enthalpique différentielle (DSC) de trois (3) amorceurs radicalaires de polymérisation.

**Maimouna Soumaila^{1*}, Rabani Adamou¹, Adamou Zanguina¹,
Alassane Abdoulaye¹ et Khalid Ikhiri¹.**

¹ *Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni (UAM). BP 10662, Rive droite, Niamey /Niger.*

(Reçu le 16/07/2012 – Accepté après corrections le 27 /05/2013)

Résumé : De nombreuses méthodes sont utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques des réactions de décomposition des amorceurs radicalaires de polymérisation. Parmi ces méthodes, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) fait l'objet d'une étude approfondie. Toutefois, l'impact de la variation de la température au cours du temps, représentée par le facteur Z de Prime, sur les courbes DSC est peu étudié. Dans ce travail, nous avons proposé une nouvelle approche d'analyse qui tient compte de ce paramètre important. Ainsi, une étude théorique préliminaire de l'influence de Z sur des courbes simulées a laissé prévoir que ce facteur modifie sensiblement les paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur de fréquence et constante de décomposition). L'application de la nouvelle approche sur les courbes expérimentales de trois amorceurs radicalaires couramment utilisés (AIBN, POB et PTB) a confirmé les résultats de l'étude théorique et la nécessité de prendre en compte la variation de la température dans l'exploitation des courbes DSC.

Mots Clés : décomposition thermique, amorceurs radicalaires, AIBN, PTB, POB, paramètres cinétiques, DSC, Facteur Z de Prime.

New exploitation method of differential scanning calorimetry (DSC) curves of three (3) radical initiators.

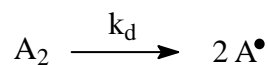
Abstract: Many methods are used for the determination of kinetic parameters of radical initiators decomposition reactions. Among these methods, differential scanning calorimetry (DSC) is subjected to further investigation. However, the impact of temperature change over time, represented by Prime factor (Z), on the DSC curves is little studied. In the work reported in this paper a new method of exploitation of experimental curves is proposed. Thus, a preliminary theoretical study of Z influence on simulated curves has foreshadowed that this factor significantly changes the kinetic parameters values (activation energy, frequency factor and decomposition constant). The implementation of the new approach to the experimental curves of three commonly used radical initiators (AIBN, POB and PTB) confirmed the simulation study results and the need to take into account the temperature variation in DSC curves exploitation.

Key Words: thermal decomposition, radical initiators, AIBN, PTB, POB, kinetic parameters, DSC, Prime Factor (Z).

* *Auteur Correspondant : maisalifou@yahoo.fr*

1. Introduction

L'apparition dans le milieu réactionnel des radicaux primaires, qui amorcent la polymérisation radicalaire, n'est en général pas spontanée et il est nécessaire de les générer. La réaction de ces radicaux primaires sur le monomère permet le développement de chaînes en croissance qui conduisent aux polymères [1-3]. La vitesse d'apparition des radicaux est directement liée à la vitesse de décomposition de l'amorceur [1,3,4]. Cette vitesse conditionne non seulement la cinétique de la polymérisation, mais aussi les longueurs des chaînes polymères obtenues [1-4]. La réaction type de décomposition thermique d'un amorceur A_2 peut s'écrire:



Où k_d est la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur.

Cette constante est un paramètre important de l'étude cinétique de polymérisation radicalaire; elle dépend de la température suivant la loi d'Arrhenius [5-8].

$$k_d = F \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec :

F : facteur de fréquence (s^{-1})

E : énergie d'activation ($kJ \text{ mol}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($kJ \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)

T : température (K)

De nombreuses méthodes d'analyse thermique ont été utilisées pour accéder aux paramètres caractéristiques de la formation des radicaux [1-5,7,8]. Toutefois, ces méthodes ne prennent pas en compte l'influence de la variation potentielle de la température au cours du temps sur l'allure des courbes d'analyse thermique [7-10].

L'objectif de notre étude est de prendre en compte cette variation représentée par le facteur Z de Prime [9,10] dans la détermination expérimentale des paramètres cinétiques. L'équation du facteur Z de Prime s'écrit [9,10]:

$$Z = 1 + \frac{E v t}{RT^2} \quad (2)$$

Avec :

$v = \frac{dT}{dt}$: vitesse de chauffe ($K \cdot s^{-1}$)

t : temps de chauffe (s)

L'expression finale du facteur Z de Prime sera :

$$Z = 1 + \frac{E v t}{RT^2} = 1 + \frac{E(T - T_0)}{RT^2} \quad (3)$$

Pour évaluer la précision de notre approche nous avons déterminé les paramètres cinétiques de la décomposition thermique de trois amorceurs radicalaires très souvent utilisés [1-8]. Nous avons réalisé cette étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) en mode dynamique.

2. Matériels et méthodes

2.1. Produits chimiques

Le phtalate de di-n-butyle (PDB), solvant choisi pour les différentes réactions et les trois amorceurs utilisés dans ce travail sont issus de Sigma-Aldrich [11,12]. Les amorceurs sont au préalable recristallisés dans l'éthanol avant utilisation. Les concentrations des solutions d'analyse sont à 10% en masse. Les noms des amorceurs étudiés, leurs formules chimiques et les radicaux primaires potentiels [13,14], sont représentés dans le **Tableau I**.

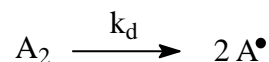
2.2. Appareillage

Les courbes expérimentales d'analyse thermique sont obtenues à différentes vitesses de chauffe à l'aide d'un appareil Perkin Elmer DSC4, connecté à un système d'analyse thermique [14]. L'étalonnage en température et en énergie de l'appareil est réalisé au préalable avec l'indium. L'échantillon à analyser et la référence (solvant) sont placés dans des capsules serties en aluminium. Les courbes DSC simulées sont réalisées à des énergies d'activation choisis.

2.3. Méthodes d'analyse

2.3.1. Aspect cinétique

Dans le mécanisme des réactions radicalaires, l'étape lente est constituée par la décomposition de l'amorceur [6,14]:



Par conséquent la cinétique de décomposition des amorceurs radicalaires est souvent considérée dans la littérature comme étant du premier ordre [1,4,13,14]. Si on appelle x la fraction molaire de l'amorceur transformé à l'instant t, la vitesse de décomposition est :

$$\frac{dx}{dt} = k_d (1-x) \quad (4)$$

En remplaçant k_d par son expression donné par l'équation (1), la vitesse de décomposition s'écrit :

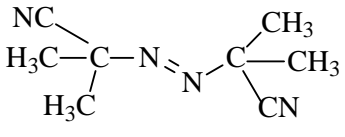
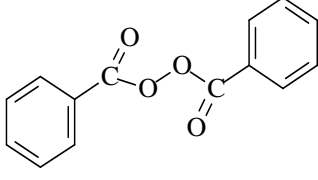
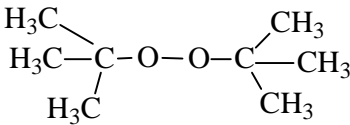
$$\frac{dx}{dt} = F(1-x) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

L'exploitation de cette équation nous permettrait de déterminer les paramètres cinétiques (E et F) pour un amorceur donné.

2.3.2. Aspect thermique

L'allure générale d'une courbe DSC obtenue en mode dynamique est représentée sur la **Figure 1**

Tableau I : Les radicaux primaires potentiels des amorceurs AIBN, POB et PTB

| Amorceurs | Formules développées | Radicaux primaires |
|--|--|--|
| Azobisisobutyronitrile (AIBN) (C ₈ H ₁₂ N ₄) |  | $2 \left(\begin{array}{c} \text{NC} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\cdot \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right)$ |
| Peroxyde de benzoyle (POB) (C ₁₄ H ₁₀ O ₄) |  | $2 \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O}\cdot \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$ |
| Peroxyde de tertiobutyle (PTB) (C ₈ H ₁₈ O ₂) |  | $2 \left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\cdot \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right)$ |

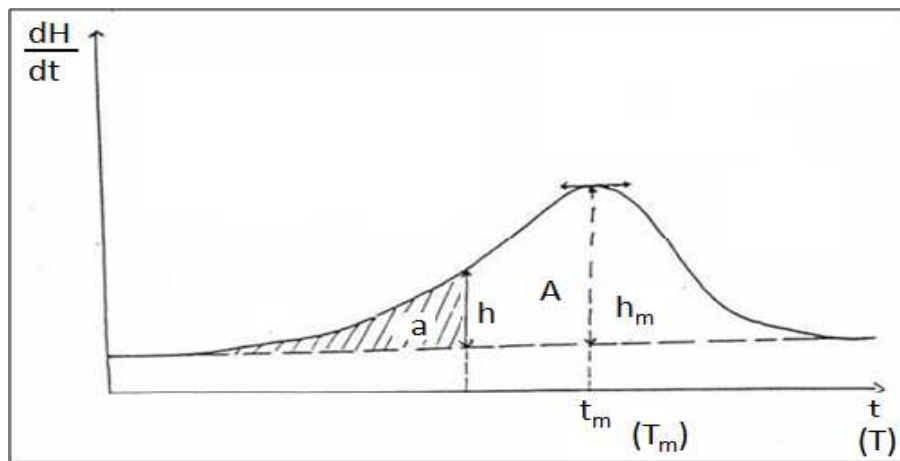


Figure 1 : Courbe DSC de l'amorceur AIBN (10%)

Cette figure montre à titre illustratif une courbe expérimentale DSC obtenue pour la décomposition de l'AIBN à une vitesse de chauffe $v=16 \text{ Kmin}^{-1}$. La courbe $\frac{dH}{dt}=f(t)$ exprime les différences des échanges de chaleurs entre l'échantillon à analyser et le solvant. Comme indiqué sur la Figure 1, on trace d'abord la ligne de base puis on détermine les hauteurs $h=\frac{dH}{dt}$ comprises entre la courbe DSC et la ligne de base.

Les hauteurs obtenues sont converties à l'aide du logiciel d'analyse thermique en mcal par gramme d'amorceur. En suite, l'aire (a) sous la courbe correspondant à la hauteur (h) est calculée :

$$a = \int_0^t h \cdot dt \quad (6)$$

L'aire totale est obtenue par une intégration sur toute la courbe :

$$A = \int_0^{\infty} h \cdot dt \quad (7)$$

Si l'aire totale mesurée est en accord avec celle indiquée par l'appareil de mesure (Perkin Elmer DSC4), les valeurs h_m , t_m et T_m correspondant respectivement à la hauteur, au temps et à la température au maximum de la courbe sont déterminées.

L'enthalpie molaire apparente globale de ces réactions ($\Delta_r H_d$) est liée à l'aire sous la courbe par la relation :

$$a = x n_0 \Delta_r H_d \quad (8).$$

Avec :

n_0 : le nombre initial de moles d'amorceur ;

x : la fraction molaire de l'amorceur transformé à l'instant t.

Quand tout l'amorceur est décomposé (x=1), l'effet thermique correspond à l'aire totale, soit :

$$A = n_0 \Delta_r H_d \quad (9)$$

Ainsi, à tout instant, la hauteur h de la courbe est liée directement à la vitesse de décomposition de l'amorceur :

$$h = \frac{dH}{dt} = \frac{dx}{dt} n_0 \Delta_r H_d \quad (10)$$

Des équations (8) et (9) on tire l'expression de la fraction molaire de l'amorceur transformé à un instant t :

$$a = \frac{a}{A} \text{ soit } 1-x = \frac{A-a}{A} \quad (11)$$

Des équations (9) et (10), l'expression de la variation de la fraction molaire de l'amorceur au cours du temps est donnée par :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{h}{A} \quad (12)$$

considérant les équations (11) et (12), on obtient une relation liant la hauteur h de la courbe DSC aux paramètres cinétiques E et F :

$$h = F(A-a) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (13)$$

Le facteur Z de Prime n'est pas pris en compte dans cette équation, il est considéré comme égale à 1. C'est cette expression qui est largement utilisée dans la détermination des paramètres cinétiques des réactions de décomposition des amorceurs radicalaires^[4,9,10,14].

2.3.3. Nouvelle approche tenant compte du facteur Z de Prime

L'influence de la variation de la température en fonction du temps sur les paramètres cinétiques des réactions de décomposition radicalaire n'a pas été largement étudiée^[1,2,14]. En considérant la variation représentée par le facteur Z, l'équation (5) devient :

$$\frac{dx}{dt} = F(1-x) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) Z \quad (14)$$

En dérivant l'équation (14) par rapport à la température, on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \left[-F \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) Z \frac{dx}{dt} \right] + \left[F(1-x) \frac{E}{RT^2} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) Z \right] + \left[F(1-x) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{dz}{dT} \right] \quad (15)$$

En dérivant Z donné par l'équation (3) en fonction de la température, il vient :

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{E}{RT^3} (2T_0 - T) \quad (16)$$

On remplace dans l'équation (15), $\frac{dx}{dt}$ par $\frac{1}{v} \cdot \frac{dx}{dt}$ car $v = \frac{dT}{dt}$, Z et $\frac{dz}{dT}$ par leurs valeurs données respectivement par les équations (3) et (16) :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = F \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \left\{ \frac{-1}{v} \frac{dx}{dt} \cdot \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \frac{dx}{dt} + (1-x) \frac{E^2}{RT^3} (T-T_0) + 2(1-x) \frac{E}{RT^3} T_0 \right\} \quad (17)$$

Au maximum de la courbe DSC :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{1}{v} \frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0, \quad \frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_m \text{ et } (1-x) = (1-x)_m$$

et en ajoutant en facteur $\frac{1}{vT^4}$ on obtient :

$$\left(\frac{E}{R} \right)^2 v(1-x)_m (T_m - T_0) + \frac{E}{R} [2v(1-x)_m T_0 T_m - T_m^2 (T_m - T_0) \left(\frac{dx}{dt} \right)_m] - T_m^3 \left(\frac{dx}{dt} \right)_m = 0 \quad (18)$$

Si on transpose en grandeurs accessibles sur les courbes (DSC) il vient :

$$(1-x)_m = \frac{(A-a_m)}{A} \text{ et } \left(\frac{dx}{dt} \right)_m = \frac{h_m}{A}$$

Avec a_m et h_m respectivement l'aire (a) et la hauteur (h) au maximum de la courbe.

En multipliant les deux membres de l'équation (18) par A (aire totale), il vient :

$$\left(\frac{E}{R} \right)^2 v(A-a_m)(T_m - T_0) + \frac{E}{R} [2v(A-a_m)T_0 T_m - T_m^2 (T_m - T_0) h_m] - T_m^3 h_m = 0 \quad (19)$$

La valeur de E/R peut être calculée pour chaque maximum par résolution de l'équation (19) et celle de F peut être déduite de l'équation suivante :

$$F = \frac{h_m}{(A-a_m) \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) Z_m} \quad (20)$$

$$\text{Avec } Z_m = 1 + \frac{E}{R} \frac{T_m - T_0}{T_m^2}$$

Cette nouvelle approche est une transposition de la méthode de Fuoss *et al.* pour l'analyse thermique gravimétrique (ATG)^[14,15]. Le point d'inflexion de la courbe ATG est l'équivalent du maximum de la courbe DSC. En faisant intervenir le facteur Z, on peut calculer la moyenne des valeurs de E et F obtenues à partir de plusieurs courbes DSC tracées à des vitesses de chauffe différentes^[12].

3. Résultats et Discussions

3.1. Influence du facteur Z de Prime sur les courbes DSC

Afin d'avoir une idée de l'impact du facteur Z de Prime, des courbes DSC avec et sans Z sont préalablement simulées pour la même énergie d'activation (E). Pour le choix du domaine de variation des paramètres, nous avons consulté le

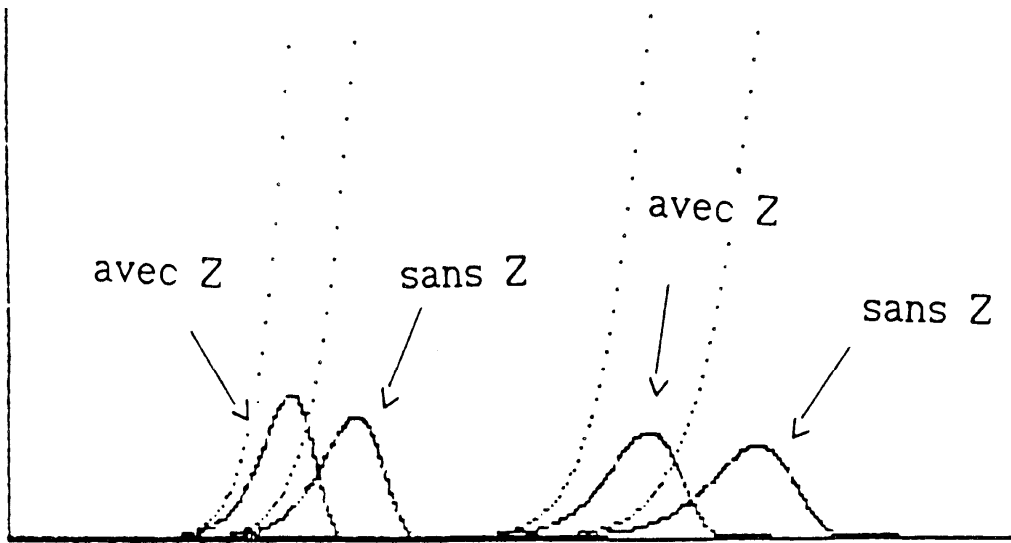


Figure 2a : Influence du facteur Z sur les courbes DSC simulées ($4^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

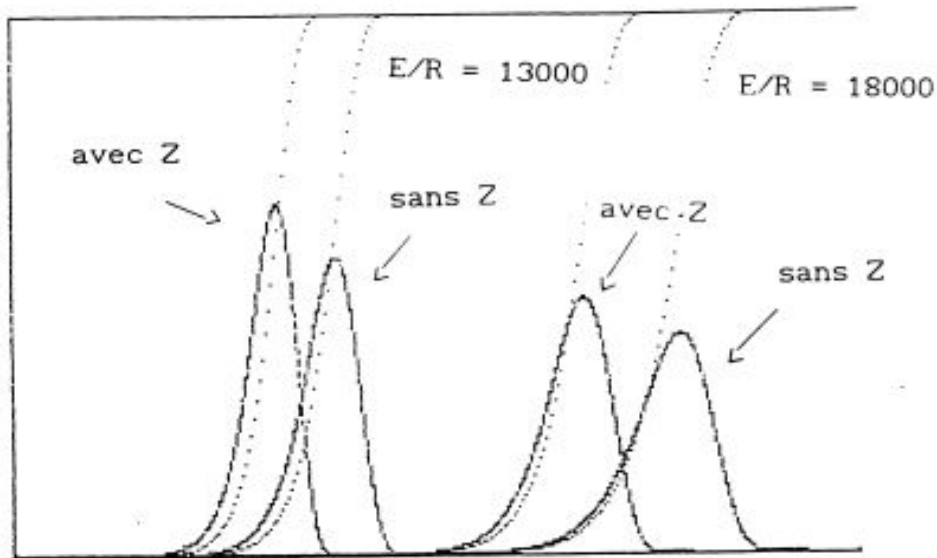


Figure 2b : Influence du facteur Z sur les courbes DSC simulées ($16^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

Polymer Handbook et retenu les valeurs extrêmes de $E/R=13\ 000$ et $18\ 000$. Les vitesses de chauffe utilisées sont de 4 et $16^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivement pour les domaines de vitesse faible et relativement élevée. Les courbes DSC correspondantes sont représentées dans les **Figures 2a et 2b**.

On constate que les courbes DSC simulées présentent la même allure sur les deux figures quelque soit l'énergie et la vitesse de chauffe. Toutefois, les paramètres cinétiques déterminés à partir des courbes à vitesse de chauffe relativement élevée donnent une plus grande précision^[14]. Les résultats obtenus (voir Figure 2b) montrent que les courbes avec Z différent de 1 atteignent plus rapidement leurs maximums. Cela correspond en

moyenne à une diminution du temps au maximum (T_m) de 15 à 20% . Ce qui montre que l'influence du facteur Z de Prime sur les courbes DSC n'est donc pas négligeable. Par conséquent, il faut s'attendre à des valeurs différentes des paramètres cinétiques E , F et k_d selon que l'on prenne en compte ou pas le facteur Z. Aussi nous proposons une nouvelle méthode d'analyse des courbes DSC qui tient compte de cette grandeur.

3.2. Application de la nouvelle approche sur l'AIBN, le POB et le PTB

Pour la détermination expérimentale des paramètres cinétiques (E , F et k_d), éléments importants de l'étude cinétique de polymérisation

radicalaire, nous avons choisi l'analyse enthalpique différentielle (DSC) en mode dynamique. La validité de notre nouvelle approche a été évaluée par l'exploitation des courbes expérimentales DSC de trois amorceurs radicalaires couramment utilisés^[1-4,11,14]. La résolution de l'équation du second degré (Equation 19) issue de la prise en compte de la variation de la température au cours du temps représentée par le facteur Z de Prime nous permet de déterminer les valeurs de E/R, F et k_d . Ainsi, pour chaque amorceur étudié, nous avons déterminé à partir de sa courbe DSC expérimentale les valeurs T_0 , T_m , h_m , a_m et A, nécessaires à la résolution de l'équation du second degré. Pour les trois amorceurs, les moyennes des valeurs de E/R et F obtenues pour quatre vitesses de chauffe différentes (20, 24, 28 et 32 °C min⁻¹) sont représentées dans le **Tableau II**.

Pour l'amorceur radicalaire AIBN pour lequel la cinétique de décomposition est tout simplement du premier ordre^[4], la nouvelle approche conduit à des valeurs légèrement supérieures de E/R et de F par rapport à celles rencontrées dans la littérature^[4,14,16].

En effet, les données disponibles dans la littérature montrent que E/R évolue de 14854 à 15900 et F de $1,3 \cdot 10^{15}$ à $9,1 \cdot 10^{15}$ ^[4,14,16,17]. Pour le POB, les valeurs de E/R et F sont légèrement inférieures. On retrouve dans la littérature une dispersion sensiblement plus grande pour cet amorceur que pour l'AIBN : E/R évolue de 13300 à 16100^[17]. L'étude de la décomposition du peroxyde de tertiobutyle (PTB) par DSC que nous avons initiée il y a 20 ans est originale^[14]. Les valeurs obtenues par d'autres méthodes sont très nombreuses, mais moins homogènes que pour l'AIBN. Le résultat obtenu est légèrement supérieur à ceux de la littérature^[4,17]. Les valeurs de E et F sont déterminées pour les 4 vitesses de chauffe étudiées. Ses valeurs sont utilisées dans l'équation (1) pour déterminer la constante k_d de la réaction de décomposition de l'amorceur. Cette détermination a été effectuée pour les trois températures les plus couramment rencontrées dans la littérature pour chacun des trois amorceurs^[1-4,14,16,17]. Les valeurs moyennes de la constante de décomposition obtenues pour l'AIBN, le POB et le PTB sont respectivement présentées dans les **Tableaux III, IV et V**.

Tableau II : les valeurs de E/R et F obtenues pour les 3 amorceurs

| Amorceurs | E/R | F(s ⁻¹) |
|-----------|--------|----------------------|
| AIBN | 16 834 | $3,2 \cdot 10^{15}$ |
| POB | 14 067 | $0,38 \cdot 10^{13}$ |
| PTB | 18 127 | $1,35 \cdot 10^{14}$ |

Tableau III : les valeurs de k_d obtenues pour l'AIBN

| T(K) | k_d (s ⁻¹) |
|------|--------------------------|
| 323 | $1,24 \cdot 10^{-7}$ |
| 353 | $0,95 \cdot 10^{-5}$ |
| 373 | $1,18 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau IV : Valeurs de k_d obtenues pour le POB

| T(K) | k_d (s ⁻¹) |
|------|--------------------------|
| 333 | $1,78 \cdot 10^{-6}$ |
| 353 | $1,91 \cdot 10^{-5}$ |
| 373 | $1,27 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau V : Valeurs de k_d obtenues pour le PTB

| T(K) | k_d (s ⁻¹) |
|------|--------------------------|
| 333 | $3,87 \cdot 10^{-8}$ |
| 353 | $0,98 \cdot 10^{-5}$ |
| 373 | $5,08 \cdot 10^{-5}$ |

On constate que les valeurs de k_d obtenues pour l'AIBN et le PTB sont inférieures aux valeurs de la littérature contrairement à celles du POB^[1,4,17]. Ceci s'explique par les valeurs élevées de E/R de ces deux amorceurs.

On retrouve dans la littérature une dispersion sensiblement plus grande pour le POB que pour l'AIBN aussi bien pour les valeurs de E/R que celles de k_d ^[16,17]. Cette dispersion des résultats pourrait s'expliquer par le fait que la cinétique de décomposition de cet amorceur n'est pas du premier ordre alors que les conditions de calcul sont toujours basées sur cette hypothèse^[14].

4. Conclusion

Au cours de cette étude nous avons démontré l'importance de la prise en compte du facteur Z de Prime dans la détermination des paramètres cinétiques des réactions de décomposition radicalaire. Comme l'avaient montré les courbes simulées, le facteur Z modifie sensiblement les valeurs de E/R et de F. Nous avons également obtenu à partir des courbes expérimentales DSC de trois amorceurs radicalaires couramment utilisés (AIBN, POB et PTB) des valeurs de k_d relativement inférieures à celles données dans la littérature où le facteur Z est souvent supposé égal à 1. On constate que l'étude des courbes simulées et l'étude expérimentale s'accordent bien sur l'influence du facteur Z dans la détermination des paramètres cinétiques et se complètent^[14].

Bibliographie

- [1] Zhang G.Z., DU S.H., Wang J. and Wang X.C., J Therm Anal Calorim (2009) 95(2), 433-436.
- [2] Radicevic R.Z., Stoiljkovic D.M. and Budinski-Simendic J.K., J Therm Anal Calorim (2007) 90(1), 243-247.
- [3] Filipovic J.M., Petrovic-Dakov D.M., Vrhovac

- Lj.P. and Velickovic J.S., J Thermal Anal (1992) 38, 709-713.
- [4] Blaine R., J Therm Anal Calorim (2011) 106, 25-31.
- [5] Jacques MESPLEDE et Jean L. QUEYREL, Thermodynamique, Cinétique chimique, A Breal Edition, 1992, Rosny Cedex-Paris (France).
- [6] Claude MOREAU et Jean-Paul PAYEN ; Cinétique chimique, A Belin Edition, 1990, Paris (France).
- [7] Setac J., Thermochim Acta, (1971) 3, 1-12.
- [8] ASTM international, Method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods . American Society for testing and materials. Test method E2070, Annual book of ASTM standards, vol. 14.02.
- [9] Prime R. B., Polym. Eng. Sci 1973, 13(5), 365.
- [10] Prime R. B., Thermal characterization of Polymeric materials, A E. TURI Edition, Academic Press, 1981, P. 532.
- [11] Barrett K.E.J., J. Appl. Polym. Sci., (1967) 11, 1617.
- [12] Friedman H.L., J.Polym. Sci., Part C, (1964) 6, 183.
- [13] Uchida T., Wakakura M., Miyake A. and Ogawa T., J Therm Anal Calorim, (2008) 93(1), 47-52.
- [14] Maïmouna SOUMAILA, Etude de la décomposition d'amorceur radicalaire par analyse enthalpique différentielle. (1994), Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, France.
- [15] Fuoss R.M., Salyer I.O., Wilson H.S., J. Polym. Sci, Part A (1964) 2, 3147.
- [16] Van Hook J.P., Tobolsky A.V., J. Amer. Chem.Soc. (1958) 80, 5994.
- [17] Johannes BRANDUP, Edmund H. IMMERGUT, Polymer Handbook, PII-1, 1989., Wiley-Interscience, New York.