

## 論文

## 경화된 페놀 수지 (SC-1008)의 열분해 반응에 관한 연구 (I)

김연철\* · 윤남균\* · 이형식\* · 예병한\* · 정 발\*

## Kinetics of Pyrolysis Degradation of Cured Phenol Resin (SC-1008) (I)

Y.C.Kim\*, N.G.Yun\*, H.S.Lee\*, B.H.Yeh\* and B.Jung\*

## ABSTRACT

The kinetic coefficients for decomposition of the cured phenol resin (SC-1008) have been determined using a multiple heating rate technique in thermogravimetric analyses proposed by Friedman and Henderson. Weight loss (decomposition) and weight loss rate (decomposition rate) were measured and recorded for three heating rates; 5°C/min, 10°C/min, and 20°C/min and the kinetic parameters were obtained separately in the different two reaction regions using a modified Arrhenius relationship. It was confirmed that theoretical curves were relatively in good agreement with measured data points.

## 요 약

내열 복합 재료에 사용되는 경화된 페놀 수지(DURITE SC-1008)의 열분해 상수를 알아 보기 위하여 Henderson and Friedman 분석법을 이용하여 반응 속도 상수를 구하였다. 가열 속도는 5, 10, 20°C/min으로 변화 시켰으며 각각의 중량 감소 곡선으로부터 속도 상수 값을 구하였다. 열분해 반응은 크게 두 구간으로 나누어 진행 되었으며 이러한 반응을 모사 하기 위하여 반응 구간에 따른 속도 상수 값을 구하였다. 또한 실험 상수 값의 정확성을 확인 하기 위하여 이론 열중량 곡선식을 직접 유도하여 상수 값을 대입한 결과 그 차이는 상관 계수가 1.19로써 실제 실험 값과 이론식에서 얻어진 값이 거의 일치 되었다.

## I. 서 론

삭마 재료의 열분해 반응을 정확히 예측하기 위해서 사용되는 해석 프로그램에 필수적으로 입력 되는 열분해 반응 상수 값은 실험적으로 얻어지고 있지만 열분해 반응 기구가 고체, 액체 및 기체상에서 이루어 지는 복잡한 반응 이기 때문에 실제 상황을 모사 하기 위해서는 실험 방법의 선택 뿐만 아니라 분해 반응을 정확히 이해 해야 한다. 그래서 선진국에서는 많은 실험을 통하여 모델링 식을 정확히 선정 한 후에 재료의 열반응 특성치를 실험실 규모

에서 확보하는 방향으로 연구가 진행되는 추세이다 [1,2,3].

실제 연소 상황을 모델링 하기 위하여 시험 모타를 사용하기도 하지만 준비 기간과 비용이 많이 필요 하므로 실험실 규모의 실험을 통하여 시간과 비용을 절약 하고 재료의 특성 변화에 따른 확인 시험을 빨리 할 수 있도록 시험 방법이 개선 되고 있다 [5]. 특히 모타의 성능 향상과 비용 절감을 위하여 최적 설계가 필요 하므로 내열재의 내부에서 일어나는 열분해를 충분히 이해한 후에 설계를 해야 한다. 보통 재료의 반응을 표현하기 위하여 반응

\* 국방 과학 연구소

속도 상수를 구하게 되며 이렇게 얻어진 상수 값은 재료의 특성치가 되며 열분해 모사 프로그램에 쓰이는 입력 자료가 된다. 반응속도 상수를 찾기 위한 이론 및 실험식은 대부분이 Arrhenius 식에 근거한 변형식을 이용해 오고 있으며 사용되는 기기 및 방법은 열중량법 (TGA)에 의한 열분석 방법을 이용해 오고 있다[10,11,12].

열중량법에 의한 열분석 방법은 시료의 중량 변화를 온도 및 시간의 함수로써 기록한 것이다. 열중량 법에는 등온 열중량법(isothermal gravimetry) 과 동적 열중량법(dynamic gravimetry) 이 있으며, 전자는 일정한 온도에서 시료의 무게가 온도의 함수로써, 후자는 일정한 가열 속도로 시료를 가열 할 때의 무게 변화가 시간의 함수 로써 기록된다. 일반적으로 사용 되는 방법은 동적 열중량법 이다. 열중량법은 고도의 정밀성으로 짧은 시간에 간편하게 시료가 분석 되므로 [2,3,10] 고분자 물질의 열분해 특성을 파악 하기 위하여 일반적으로 사용되고 있다. 즉, 열중량법으로 얻은 곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 열분해 반응상수(활성화 에너지,반응 차수,빈도 계수)를 결정 할 수 있으며 이러한 특성치는 고분자 물질의 열화 메카니즘 이나 열안정성에 중요한 역할을 한다.

열중량 곡선을 이용한 반응 속도론적 해석법에 는 크게 미분법과 적분법이 있다. 미분법은 주로 Henderson 과 Freidman[6]에 의해 발전 됐으며 Ozawa[7]는 적분법을 통하여 비교적 신뢰도가 높은 결과를 발표 하였다.

본 연구는 페놀수지 (DURITE SC-1008)의 열분해로 인한 숯 형성 반응을 일정한 유량의 질소 기류하에서 가열 속도를 변화시켜 얻은 열중량 곡선 으로부터 열분해 현상과 분해 반응 특성치를 구하고, 실험의 정확성을 검토하기 위하여 이론 열중량 곡선식을 유도 하였다. 특히 반응율에 따른 활성화 에너지 및 반응 차수 변화를 찾아서 반응 구간을 분리해서 해석 할 수 있었다.

이와 같이 페놀수지의 열분해 반응에 따른 특성 값을 이용하여 숯 형성 반응 기구를 해석하고 나아가서 열설계 해석 프로그램에 필요한 입력 자료를 얻는데 연구 목적을 두었다.

## II. 이 론

### 1. 미분법 (Henderson and Friedman 방법)

넓은 범위의 열유속 환경에서 얻어지는 자료를 이용 할 수 있으며 특히 중량 감소를 나타내는 항이 여러 가지 함수로써 표현이 가능 하기 때문에 실험자 및 설계자가 실제 조건을 모사 하는 경우에 변형해서 사용 할 수 있는 장점이 있다.

열분해가 n차 반응 이라고 가정 하면 전환율 (α)의 시간에 따른 변화는 다음과과 같이 표현 된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (1)$$

분해 반응 속도의 온도 의존성은 Arrhenius 식에 근거한 식 (2)와 같다.

$$k = A \cdot \text{Exp} \left[ -\frac{E}{RT} \right] \dots\dots\dots (2)$$

식 (1)과 (2)로 부터 기본적인 반응 속도식 (3) 이 얻어진다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \text{Exp} \left[ -\frac{E}{RT} \right] \cdot (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (3)$$

식 (3)을 열중량 분석을 통하여 얻은 자료를 분석 하기에 알맞은 식으로 변형 시키기 위하여 전환율(α)을 미전환율(w)로 변형하면 식 (4)가 된다.

$$-\frac{1}{w_0} \times \frac{dw}{dt} = A \cdot f \left( \frac{w}{w_0} \right) \cdot \text{Ext} \left[ -\frac{E}{RT} \right] \dots\dots (4)$$

식 (4)양변에 자연로그를 취하면 식 (5)가 된다.

$$\ln \left[ -\frac{1}{w_0} \cdot \frac{dw}{dt} \right] = \ln \left[ A \cdot f \left( \frac{w}{w_0} \right) \right] - \frac{E}{RT} \dots\dots (5)$$

일정한 미전환 분율 ( w/w<sub>0</sub> )일때 1/T를 X축으로 놓고 ln [-1/w<sub>0</sub>\*dw/dt]를 Y축으로 보면 기울기 와 절편으로 부터 활성화 에너지 ( -E/R ) 및 ln [A f (w/w<sub>0</sub>)] 값을 구할 수 있다. 식 (5)에서 시료의 반응 후 잔존량을 고려하면 미전환 분율 항 ( f(w/w<sub>0</sub>) ) 은 식 ( 6 )이 된다.

$$f\left(\frac{w}{w_0}\right) = \left[\frac{(w-w_f)}{w_0}\right]^n \dots\dots\dots (6)$$

식 (6) 양변에 빈도 계수 A를 곱하고 자연 로그를 취하면 식 (7)이 된다.

$$\ln\left[A \cdot f\left(\frac{w}{w_0}\right)\right] = \ln A + n \cdot \ln\left[\frac{(w-w_f)}{w_0}\right] \dots\dots (7)$$

식 (7)을 이용 하여 일정한 미전환 분율 에서 A 와 n 값을 TGA 자료로부터 얻을 수 있다. 반응 구간에 따른 A 와 n 값을 구하여 모델링 식에 적용할 수 있으며 활성화 에너지는 전구간을 기준으로 정해지며 각 구간에서 얻어진 자료를 평균 해서 사용한다.

**2. 적분법 (Ozawa 방법)**

식 (3)에 가열 속도 (β)를 대입 하면 식 (8)이 얻어진다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot (1-\alpha)^n \cdot \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right] \dots\dots (8)$$

식 (8)을 변수 분리 후 적분하면 식 (9)가 된다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot dT \dots\dots (9)$$

Ozawa[7] 는 A, n 및 E 가 온도 T에 무관하다고 가정하여 좌변을 F(α)로 두고 적분 하였다.

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot dT \\ &= \left(\frac{AE}{\beta R}\right) \cdot \left\{ \frac{\text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right]}{\frac{E}{RT}} - \int_{ERT}^\infty \frac{\text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right]}{\frac{E}{RT}} \right. \\ &\quad \left. \cdot d\left(\frac{E}{RT}\right) \right\} = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) \cdot P\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

식 (10)의 양변에 로그를 취하면 식 (11)이 된다.

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log P\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots (11)$$

log P(E/RT)값은 Doyle [3]이 제시한 수식보다 넓은 범위에서 쓰일 수 있는 이론식을 최소 자승법에 의하여 구하면 식 (12)를 얻을 수 있다 (1 ≤ E/RT ≤ 60).

$$\log P(E/RT) \cong -1.619 - 0.472 \cdot E/RT_i \dots\dots\dots (12)$$

그러므로 식 (12)를 식 (11)에 대입하면 식 (13)이 된다.

$$\log F(\alpha) \cong \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 1.619 - 0.472 \cdot E/RT \dots\dots\dots (13)$$

식 (13)을 일정한 전환율에서 미분하면 식 (14)를 얻을 수 있다.

$$-\left[\frac{d \log \beta}{d 1/T}\right] \cong (0.472R) \cdot E \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{또는 } E \cong -4.21 \cdot \left[\frac{d \log \beta}{d 1/T}\right] \dots\dots\dots (15)$$

**3. 이론 열중량 곡선식**

이론적인 열중량 곡선식을 유도하기 위하여 시료의 잔존량을 고려한 식 (6)을 식 (4)에 대입 하면 총괄 반응 속도식인 식 (16)을 얻는다.

$$-\frac{1}{w_0} \cdot \frac{dw}{dt} = A \cdot \left(\frac{w-w_f}{w_0}\right)^n \cdot \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right] \dots\dots (16)$$

비등온 상태인 경우에 열중량 곡선식을 얻기 위하여 식 (16)에 가열 속도(β)를 대입 하면 식 (17)을 얻는다.

$$-\frac{1}{w_0} \cdot \frac{dw}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \left(\frac{w-w_f}{w_0}\right)^n \cdot \text{Exp}\left[-\frac{E}{RT}\right] \dots\dots (17)$$

식 (17)을 변수 분리 후 적분하면 식 (18)을 얻는다.

$$-\int_{w_0}^w \frac{1}{w_0} \cdot \left( \frac{w_0}{w-w_f} \right)^n \cdot dw = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T \text{Exp} \left[ -\frac{E}{RT} \right] \cdot dt \dots\dots\dots (18)$$

식 (10)을 이용하면 식 (18)은 식 (19)와 같다.

$$\frac{w_0^{n-1}}{(n-1)} \cdot \left\{ \frac{(w_0-w_f)^{n-1} - (w-w_f)^{n-1}}{(w-w_f)^{n-1} \cdot (w_0-w_f)^{n-1}} \right\} = \frac{A}{\beta} \cdot P \left( \frac{E}{RT} \right) \dots\dots\dots (19)$$

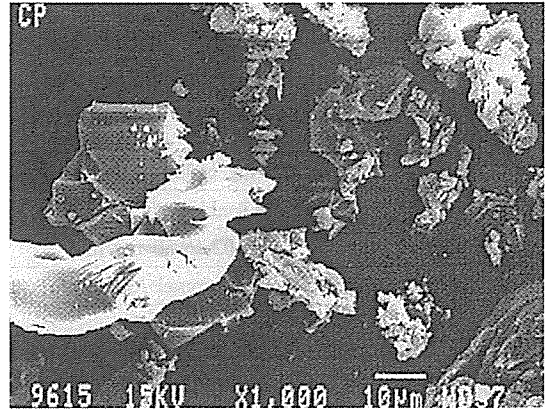
식 (19)를 정리 하면 열중량 곡선식인 식 (20)을 얻는다.

$$w = w_f + \left\{ \frac{\frac{1}{\beta^{n-1}} \cdot w_0 \cdot (w_0-w_f)}{\left[ \beta \cdot w_0^{n-1} + (n-1) \cdot (w_0-w_f)^{n-1} \cdot \frac{AE}{R} \cdot P \left( \frac{E}{RT} \right) \right]^{\frac{1}{n-1}}} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

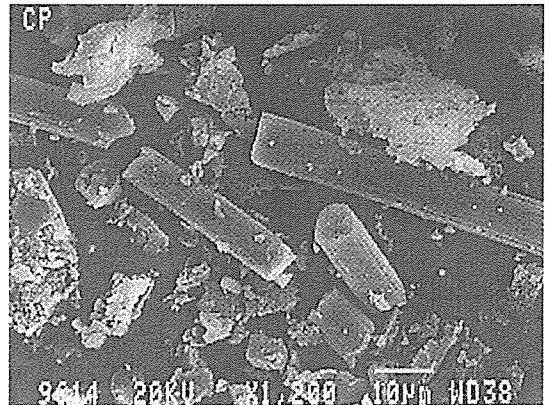
### III 실험

#### 1. 재료

실험에 사용된 페놀수지는 미국 Borden 사의 SC 1008페놀수지 이다. 페놀수지에 존재하는 용매를 제거 하기 위해서 진공 오븐에서 70℃로 12시간 동안 진공 건조 하였다. 1차로 경화는 90℃에서 48시간 동안 반응시켜 경화한 후 120℃에서 6시간 150℃에서 12시간 후경화 시켰다. 경화된 페놀수지를 열중량 분석기(TGA)에 적용하기 위해 마노절구로 미세한 분말이 될 때까지 갈아서 금속체(20 mesh : 400 holes/in<sup>2</sup>)로 거른 후 미세 분말을 만들었다. 마찰열로 인한 재료의 열분해를 막기 위해서 액체 질소에 넣은 후 작업을 하였다. 경화된



(a)



(b)

Fig. 1. SEM of cured phenol and composite after drilling process. (a) Cured phenol (b) Composite

복합 재료에서 시편을 얻고자 하였으나 Fig. 1과 같이 수지가 보강제에 붙어 있거나 떨어진 양의 변화가 심하여 시편을 얻기가 어려웠는데 이러한 문제는 차후에 실제 경화 부품에서 단순히 절단하여 얻은 시편을 사용할 수 있는 기기를 도입하면 해결 될 것으로 생각된다.

#### 2. 실험 장치 및 방법

열분해 실험에 사용한 열중량 분석기는 Dupont Instruments 951 Thermogravimetric Analyzer 모델을 사용 했으며 실험 조건은 Table 1에 나타내

Table 1. Thermal degradation conditions

Sample weight	4±0.1mg
Heating rate	5, 10, 20 °C/min
Atmosphere	N <sub>2</sub> gas 70 ml/min
TG range	<500 mg including sample pan
Temp. range	Ambient to 1200°C
DTG range	0.02 to 50 mg/min
Sample thermocouple	Chromel-Alumel

었다. 직경 5mm의 백금 시료 접시에 시료(4±0.1mg)를 얹고 유량 70 ml/min의 질소 기류하에서 가열 속도를 5~20°C/min으로 변화 시켜서 열분석 곡선을 얻었다 (TG-DTG).

#### IV 결과 및 고찰

##### 1. 중량 감소 곡선

가열 속도를 변화 시켜 비등온 열분해 과정에서 구한 TGA 곡선을 Fig.2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 약 150°C영역까지는 수분 및 미경화된 페놀수지의 증발로 인한 중량 감소 현상이 나타났고, 약 300~400°C 영역부터는 본격적인 페놀수지의 열분해 반응이 시작 되었다. 분석 구간은 열분해 반응이 주반응인 300~800°C 영역으로 설정 했으며 그 결과를 Fig.3에 나타내었다. 또한 가

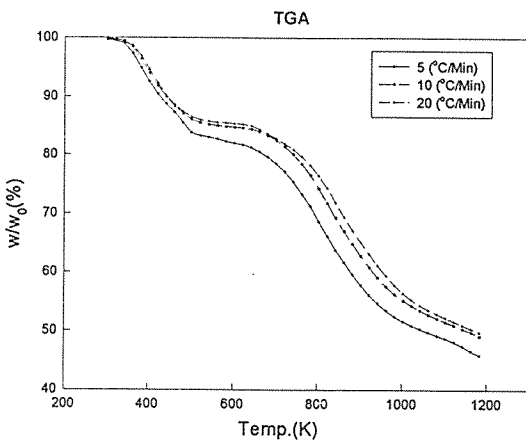


Fig. 2. TGA diagrams for SC-1008 cured phenol resin at several heating rate (●) : 5°C/min, (■) : 10°C/min, (▲) : 20°C/min

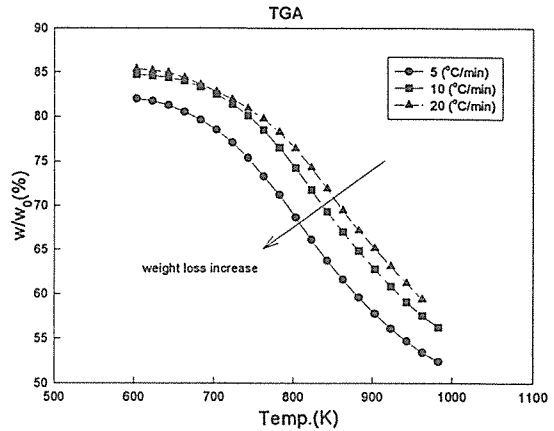


Fig. 3. TGA diagrams in the range of analysis temperature zone (●) : 5°C/min, (■) : 10°C/min, (▲) : 20°C/min.

열 속도에 따라서 중량 감소량의 변화를 관찰 할 수 있었다. 가열 속도가 증가 할 수록 단위 시간당 재료의 내부에 유입되는 열량이 상대적으로 적어져 완전한 반응을 이루기 위해선 더 많은 시간이 필요 하기 때문에 일정 온도에서의 중량 감소량이 상대적으로 줄어든 것으로 생각된다.

##### 2. 중량 감소 미분 곡선

Fig.4는 반응이 최대로 일어나는 온도 구간을 찾기 위하여 중량 미분 감소량을 나타낸 그림이다.

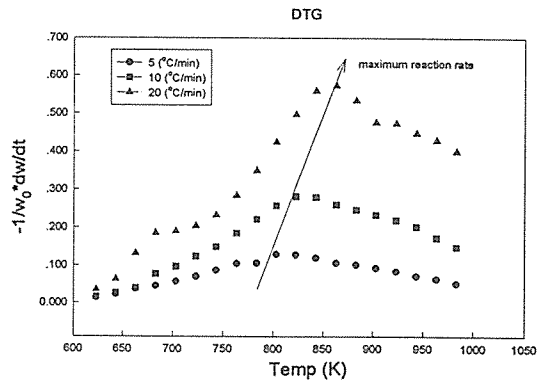


Fig. 4. Rate of weight loss for SC-1008 cured phenol resin (●) : 5°C/min, (■) : 10°C/min, (▲) : 20°C/min.

Table 2. Weight loss data of initial and final decomposition

Heating rate (°C/min)	Initial (%) (at 600K)	Final ratio (%) (at 1000K)	Maximum Reaction Rate	Temp.(K) at maximum reaction rate
5	82.0	52.4	0.13	803
10	84.7	56.3	0.28	823
20	85.4	59.4	0.67	863

가열 속도가 증가 될 수록 최대 반응이 일어나는 온도는 증가 하고 있었으며 시료의 초기 및 최종 미 반응 분율을 최대 반응속도와 함께 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 가열 속도가 증가 할 수록 최대 반응 속도 값이 증가됨을 볼 수 있다. 이러한 현상은 가열 속도가 증가 하면서 재료의 열분해 반응이 비정상 상태로 진행되며 열에너지가 충분히 제공되는 시점에서 반응이 급속 도로 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

3. 활성화 에너지

Fig. 5는 적분법인 Ozawa 법을 이용하여 각 전환율로부터 logβ와 1/T의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기로부터 얻어진 활성화 에너지의 평균값은 약 10kcal/mole 이다. 또한 미분법인 Henderson and Freidman법을 각 전환율별로 식 (5) 및 (15)를 이용하여 활성화 에너지와 ln[A\*f(w/w0)]를 구 하였으며 Fig. 6에서 알 수 있듯이 반응이 진행 됨에 따라서 활성화 에너지는 9~14 kcal/mole로 반응율에 따라서 서서히 증가 하지만 후기에는 일정

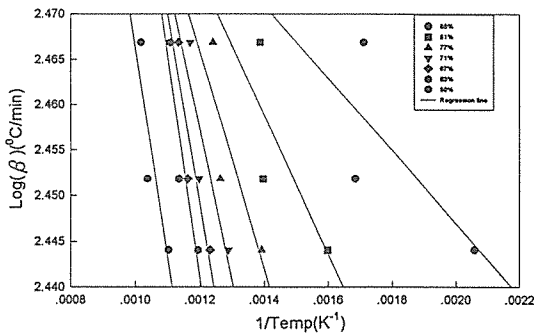


Fig. 5. Plot of slopes used to determine activation energy by Flynn and Wall's method (●) : 95%, (■) : 81%, (▲) : 77%, (▼) : 71%, (◆) : 67%.

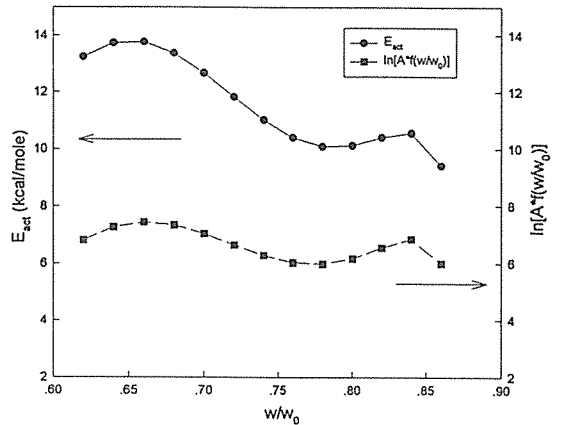


Fig. 6. Activation energy and intercept as a function of degree of conversion (●) : E<sub>act</sub>, (■) : ln[A\*f(w/w<sub>0</sub>)].

한 값을 갖게 된다. 이러한 양상이 생기는 이유는 반응 초기엔 결합 에너지가 작은 측쇄가 끊어지는 반응이 대부분이며 반응이 진행 됨에 따라 주쇄가 끊어지는 속도 결정 단계가 나타나기 때문이다. 빈도 계수 항의 값이 반응율에 따라서 활성화 에너지와 같은 모양을 보이면서 변화 하는 것을 볼 수 있다. 모델링 특성상 활성화 에너지 항이 증가 하면 반응이 늦어지며 반대로 빈도 계수 인자의 증가는 반응이 빠르게 진전되는 의미를 주므로 Fig. 6에서 나타난 곡선은 모델링 식 및 실험 결과가 믿을 수 있음을 나타낸다.

반응 차수와 빈도 계수를 구하기 위하여 Fig.7을 도시 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 반응은 약 24%의 반응이 진행한 시점을 기준으로 두 구간으로 나누어 진다. 반응 초기엔 반응 속도가 빠른 반면 반응 중반기부터는 반응 차수와 빈도 계수 값이 줄어 드는 비교적 느린 반응이 진행 됨을 알 수 있다.

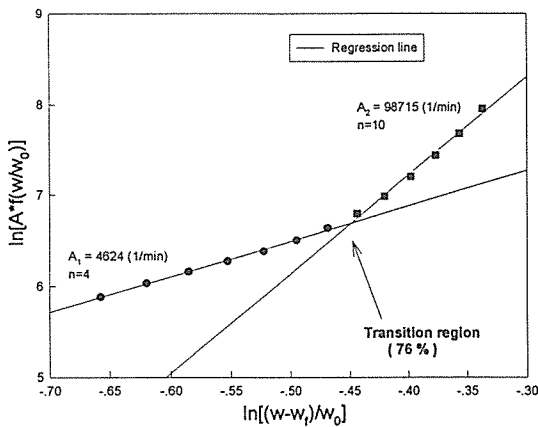


Fig. 7. Plot to determination frequency factor and order of reaction for two region of weight loss (—) : Regression line.

기존에 제시된 반응 속도 분석 방법은 반응 속도 상수 값을 전 구간에 걸쳐 한가지 값을 제시 하였지만 실제 상황을 정확히 모사 하기 위해서는 반응 구간을 두 구간으로 나누어 해석 함이 정확한 결과를 얻음을 이론 열중량 곡선식을 통해 확인 할 수 있었다.

#### 4. 이론 열중량 곡선식

Fig. 8 은 가열 속도 20℃/min에서 열분해 중량

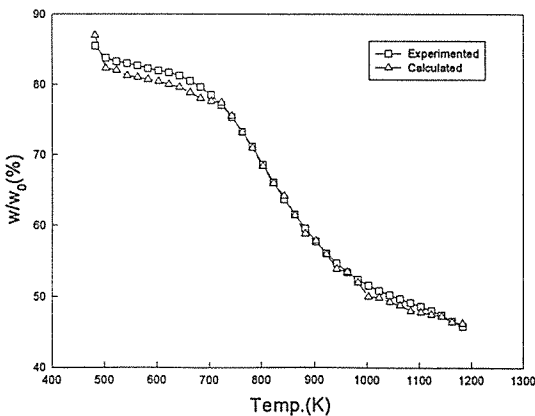


Fig. 8. Comparison of calculated and experimental weight loss curves at 20 °C/min (□) : Experimented, (△) : Calculated.

Table 3. Statistical analysis of errors in computed vs. experimental  $w/w_0$

Material	Median Deviation	Standard Deviation	95 % Mean C.I.	Number of Data points
phenol resin	0.66	0.802	0.398 - 0.941	83

감소 곡선식의 이론 열중량 곡선식인 식 (20)에 실험 결과로 구한 반응 속도 매개변수를 대입하여 얻은 값과 실제 실험에서 얻은 값을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 수분 및 미 경화된 물질이 증발 되는 반응 초기 구간은 계산한 값과 조금 벗어났지만 그 이후에는 상관계수가 1.19로써 거의 일치 되므로 열중량 분석에 의한 분해 반응속도 자료의 정확성을 확인 할 수 있었다. Table. 3에 계산식과 실제 실험값의 차이에 대한 통계 분석치를 정리 해놓았다.

#### V. 결 론

내열 복합 재료에 사용되는 경화된 페놀 수지 (DURITE SC-1008)의 열분해 상수를 알아 보기 위하여 Henderson and Freidman 분석법을 이용하여 열분석을 통한 반응 속도 상수를 도출 하였다. 또한 속도 상수의 정확성을 확인 하기 위하여 열중량 곡선식을 유도하여 실험값과 비교 하였다. 반응 속도 상수는 온도 상승 속도에 따라서 변화 하였으며 두 구간에 걸쳐서 분석한 열분해 반응의 결과는 다음과 같다.

(1) 가열 속도가 증가 할 수록 열분해로 인한 중량 감소는 줄어들었다.

(2) 약 200 °C 영역 까지는 수분 및 미 경화된 페놀 수지의 휘발로 인한 중량 감소를 볼 수 있고 약 300-400 °C 영역 부터는 본격적인 페놀 수지의 열분해 반응이 시작 되었다.

(3) 열분해 반응이 진행 함에 따라서 활성화 에너지는 증가 하였으며 평균 값은 약 11.5kcal/mole 이다.

(4) 반응 차수와 빈도 계수는 반응율이 24 %되는 구간을 경계로 하여 두 구간에 따라서 변화 하였으며 그 값은 다음과 같다.

반응율	반응 차수 ( n )	빈도 계수 ( A ) (1/min)
24% 이하	10	98715
24% 이상	4	4624

(5) 이와 같은 결과로 얻어진 반응 속도식은 다음과 같다.

전기 :

$$-\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dt} = 98725 \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-11584}{R \cdot T} \right] \cdot \left( \frac{w-w_f}{w_0} \right)^{10}$$

후기 :

$$-\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dt} = 4624 \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-11584}{R \cdot T} \right] \cdot \left( \frac{w-w_f}{w_0} \right)^4$$

### 참 고 문 헌

1. M.E. Boyle and R.F. Cozzens, " The effect of high heating rate on pyrolysis of carbon/phenolic composites", AD-A200320 (1988).
2. J.B.Henderson and M.R. Tant etc. ,"Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic ablative materials by a multiple heating rate method", *Thermochemica Acta* , 44 , 253-264 (1981).
3. J.H. Flynn and L.A. Wall, " A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetry data ", *Polymer Letters*, vol.4 , pp. 323-328 (1966).
4. Kimberly A. Trick and Tony E. Saliba, " Phenolic/Carbon pyrolysis reaction mechanism for intelligent processing of Carbon/Carbon ",

39<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, April 11-14 (1994).

5. I.Auerbach and D.A.Benson, " Evaluation of thermal and kinetic properties suitable for high heating rate computation ", SAND-86-2646C (1986).

6. Henry L. and Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from TGA ", *J.Polym.Sci. Part C*,No.6, 183-195 (1983).

7.T.Ozawa, "Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data", *J.Thermal analysis*, Vol. 7, 601-617 (1975).

8. G.W.Russell, "Evaluation of decomposition kinetic coefficients for a fiber-reinforced intumescent-epoxy", *AIAA 29<sup>th</sup> Joint Propulsion Conference and Exhibit*, June 28-30 (1993).

9. J.B. Henderson and T.E. Wiecek, "A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites", *J.Comp.Materials.* ,vol. 21 (1987).

10. C.Morterra and M.J. Low, "I.R. studies of carbons ( the pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin )", *Carbon* , vol. 23 , No.5 , 525-530 (1985).

11. Sergey Vyazovkin, "A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data", *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 28, 95-101 (1996).

12. Sergey Vyazovkin, "Invariant kinetic parameters of polymer thermolysis", *J.Applied Poly.Sci.*, Vol. 42, 2095-2098 (1991).

