

Poly(Alkyl Methacrylate)와 Tetrabromobisphenol-A(TBBA) Blend의 열분해에 관한 연구

김동건 · 신봉섭 · 설수덕* · 손진언*

한국신발연구소 재료제2연구실
*동아대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 7월 8일 접수, 1991년 10월 16일 채택)

Thermal Degradation of Poly(Alkyl Methacrylate) and Tetrabromobisphenol-A(TBBA) Blend

Dong-Keun Kim, Bong-Sub Shin, Soo-Duk Seul* and Jin-Eon Sohn*

Korea Institute of Footwear Technology(KIFT)
**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University*
(Received 8 July 1991; accepted 16 October 1991)

요 약

Poly(alkyl methacrylate)와 난연제인 tetrabromobisphenol-A(TBBA)의 혼합물에 대한 열분해 거동을 50 ml/min의 질소기류하에서 가열속도 4-20°C/min으로 변화시키면서 thermogravimetric analysis(TGA), gel permeation chromatography(GPC), infra-red spectroscopy(IR) 및 gas chromatography(GC)로 추적하였다. 이들 혼합물의 열분해 활성화에너지는 Friedman법을 사용하여 구하였고, PMMA/TBBA=95/5, PEMA/TBBA=97/3과 PBMA/TBBA=97/3의 혼합비에서 열적으로 더 안정되었다. 이들 혼합물의 GPC 분석에서는 분해온도증가에 따라 점도평균분자량이 완만히 감소하였고, IR 분석에서 carbonyl index값은 반응온도와 시간의 증가에 따라 느리게 증가하였다. 이들 혼합물의 열분해반응은 주쇄분해반응으로 이루어진다.

Abstract—The thermal degradation behavior of poly(alkyl methacrylate) and flame-retardant, tetrabromobisphenol-A(TBBA) mixture was analyzed using the Gel Permeation Chromatography(GPC), Infra-red Spectroscopy(IR), Gas Chromatography(GC) and Thermogravimetric Analysis(TGA) under nitrogen gas flow of 50 ml/min at various heating rates ranging from 4 to 20°C/min. The activation energy of thermal degradation in the mixture was determined using the Friedman method. The optimum thermal stabilization was obtained in PMMA/TBBA=95/5, PEMA/TBBA=97/3 and PBMA/TBBA=97/3 blend. At GPC analyses, the viscosity average molecular weight in the mixture was decreased slowly with decomposition temperature. At IR analyses, the value of carbonyl index in the mixture was increased slowly with reaction time and temperature. The thermal degradation mechanism of poly(alkyl methacrylate) and TBBA mixture was observed to be main chain scission under nitrogen environment.

1. 서 론

고분자물질의 열화(polymer degradation)[1]란 고

분자 합성과정에서 미반응잔유물이나 오염물질의 침입 또는 가공과정에서의 열·빛·공해기류 등에 의한 고분자재료의 표면노화나 열적 또는 기계적 특성을 나쁘게

하는 현상으로 이를 피하거나 억제해야만 한다. 열화에 관한 연구[2, 3]는 촉매반응, 생화학반응 및 전기·전자 재료와 같은 소재 개발 등의 다양한 분야에 적용되고 있다.

고분자재료의 안정화(stabilization)[4]란 재료의 내열성, 난연성, 내약품성 및 내마모성 등을 강화시켜 제품의 물성이나 성능을 향상시키는 것이다. 안정화에 영향을 미치는 인자는 공단량체(comonomer)의 존재, 고분자의 입체규칙성(tacticity)과 형태학적(morphological)인 인자 및 오염물(contaminant) 등이 있다. 이러한 안정화의 인자들은 합성이나 가공과정에서 안정제(stabilizer)의 첨가나 상용성이 있는 2차 고분자와의 물리적 혼합인 블랜드(blend)로 조절할 수 있다.

최근 고분자물질의 수요와 용도가 다양화됨에 따라 이에 대한 합성법이 많이 개발되고 있으나, 단일 또는 공중합체의 합성법은 단량체의 순도, 혼합비, 농도, 반응온도, 반응기의 크기 및 속도론적인 고찰 등이 필요하므로 매우 복잡하고 때로는 제한되어 있다. 그러므로 기존의 고분자재료에 2차 고분자물질이나 첨가제를 물리적 혼합에 의한 방법으로 가공처리함으로써 물성을 향상시킬 수 있고, 이들 최적 혼합비의 자료는 합성과정에 응용할 수 있다.

고분자의 열화 메카니즘(degradation mechanism)에는 반성장반응(depropagation), 측쇄절단반응(side chain scission) 및 불규칙 연쇄절단반응(random chain scission)이 있다[5]. 특히, 고분자주쇄(main chain)의 분해과정은 두 가지 형태로 대별된다[6]. 하나는 불규칙적인 분해(random degradation)로 연쇄의 절단이 주쇄에 분포된 약한 결합에서 비롯되며 단량체 단위에 비하여 큰 단편이 형성된다. 다른 하나는 연쇄 해중합(chain depolymerization)으로 사슬의 말단으로부터 점차 단량체 단위가 탈리되는 과정이다. 이들 두 가지 형태는 각각 단독 또는 동시에 일어날 수 있다.

고분자물질의 열화 메카니즘의 구명은 열안정성 결정에 중요한 역할을 한다. 그러므로 열화 메카니즘의 추정에는 일반적으로 고분자의 분자량변화를 추적하는 GPC법(gel permeation chromatograph method)[7, 8], 시료의 물리적 성질을 온도의 함수로서 추적하는 열분석법[9], 분해에 따른 생성물인 저분자화합물을 검색하는 gas chromatograph법[10] 및 분해 잔유물의 구조를 분석하는 적외선 분광분석법[11, 12] 등이 알려져 있다.

열분석법에는 열중량법(thermogravimetry), 시차열 분석법(differential thermal analysis), 시차주사열량법(differential scanning calorimetry) 및 열휘발분석법(thermal volatilization analysis) 등이 있다[9].

열중량법에 의한 열분석은 열중량곡선에 의해 얻어진 무게변화곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 분해반응특성치인 분해반응 속도정수, 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 구할 수 있고, 이들 특성치들은 고분자물질의 열화 메카니즘이나 열안정성 결정에 중요하다. 특성치 산출은 자료의 수학적 처리방법에 따라 상이한 값을 나타내므로 선택에 신중을 기하여야만 한다[13].

수학적 처리방법은 크게 미분법과 적분법으로 나누어진다. 미분법에는 Kissinger[14], Freeman-Carroll[15], Chatterjee-Conrad[16], Friedman[17], Anderson[18] 및 Fuoss법[19] 등이 있고, 적분법에는 Horowitz-Metzger[20], Coats-Redfern[21], Reich-Levi[22], Doyle[23] 및 Ozawa법[24] 등이 있다. 특히 Seul 등[25]은 Poly(alkyl methacrylate)의 열분해에서 수학적 처리방법을 비교검토하여 미분법에는 Friedman법이, 적분법에는 Ozawa법이 자료처리가 용이하고, 구한 특성치의 값이 문헌치에 잘 일치함을 밝혔다.

Poly(alkyl methacrylate)는 공업용 및 의용재료와 전기·전자재료로서 광기능성 소재 등의 첨단 정밀신소재에 많이 사용되므로 이에 대한 열화 및 열안정화 연구가 필요하다. 이에 대한 연구에는 Calahorra 등[26]에 의한 poly(ethylene oxide)와 같은 2차 고분자물질의 혼합에 따른 열안정성 연구가 있다. 난연처리에 따른 열화 및 열안정성에 대한 연구는 Day와 Wiles[9]의 난연처리 전후의 poly(ethylene terephthalate)의 분해반응기구 연구와 Wiesner[27]의 셀룰로오스의 열분해에서 난연제 첨가에 따른 열적 효과에 관한 연구 등이 있다.

본 연구는 poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(ethyl methacrylate)(PEMA) 및 poly(butyl methacrylate)(PBMA)에 내열성과 난연성을 향상시키기 위하여 난연제인 tetrabromobisphenol-A(TBBA)를 첨가하여, 그 첨가비에 따른 분해반응 특성치를 구하여 열화 및 열안정성을 고찰하고, 적외선 분광 분석법, GPC법, 기체크로마토그래피법으로 분해반응기구를 구명하고, 아울러 소재개발에 필요한 최적혼합비를 구함을 그 목적으로 하였다.

2. 실 험

2-1. 시료

사용된 고분자재료는 PMMA($\bar{M}_n = 7.3 \times 10^5$), PEMA($\bar{M}_n = 2.3 \times 10^5$) 및 PBMA($\bar{M}_n = 3.4 \times 10^5$)로서 일본 Mitsubishi사 제품이고, 난연제는 TBBA($\bar{M}_n = 543.9$)로서 이스라엘 Bromine Compound사 제품이다.

이들 물질들을 TBBA/PMMA, TBBA/PEMA 및 TBBA

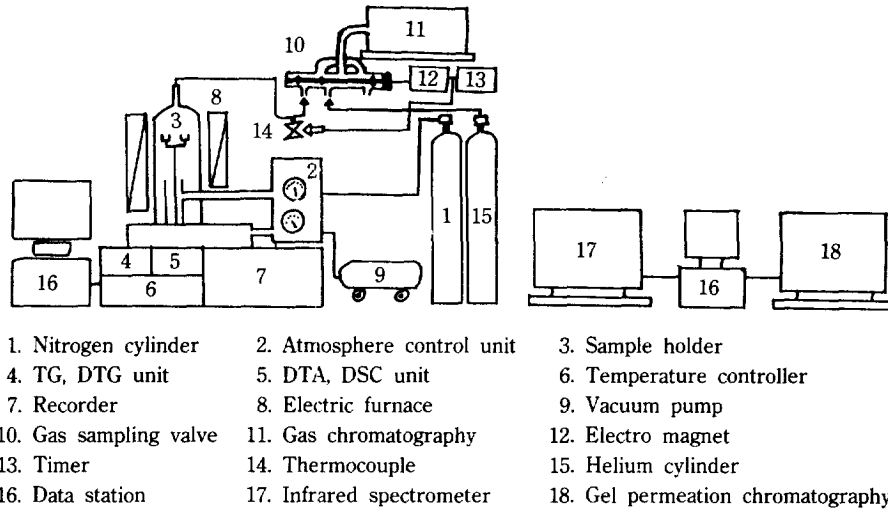


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

/PBMA의 혼합물로 혼합비를 0/100, 2/98, 3/97, 5/95, 7/93, 10/90, 15/85 및 20/80(wt./wt.)으로 하여, chloroform으로 균일 혼합물이 되도록 용해·교반한 후 0.2 mm의 film으로 만들었으며, 상온에서 건조시킨 후 다시 50°C로 수일간 감압건조시킨 것을 시료로 사용하였다. 그리고, 분자량 측정 용매는 Burdick & Jackson Lab. 사제 GPC용 tetrahydrofuran(THF)를 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 열분석장치는 Fig. 1과 같은 Rigaku (model PTC-10A)의 열분석기이다. 실험은 시료접시위에 시료 8 ± 0.1 mg을 얹고, 유량 50 ml/min의 질소기류하에서 가열속도를 4-20°C/min으로 변화시키면서 얻은 열화거동을 전산기에서 시뮬레이션하여 분해반응 특성치를 구하였다.

열화된 시료의 적외선 분광분석과 분자량측정을 위해서는 주어진 시료 3 g을 50 ml/min의 질소기류하에서 가열속도를 10°C/min으로 하여 주어진 온도까지 가열 후 5분간 지연시켜 사용하였다.

측정조건은 시료농도 0.5%(THF용액), 온도 35°C, 유속 1.0 ml/min이며, column은 permeabilities 500, 1000, 10^4 및 10^5 Å범위의 ultrastyrigel column을 사용하였고, calibration은 polystyrene 표준품(Waters Associates)을 사용하여 분자량분포 및 점도평균분자량을 구하였다.

또한 기체크로마토그래피로 열화에 따른 생성기체를 확인하고, 적외선 분광기로 반응전후의 성분을 분석하여 열화 메커니즘을 구명하였다.

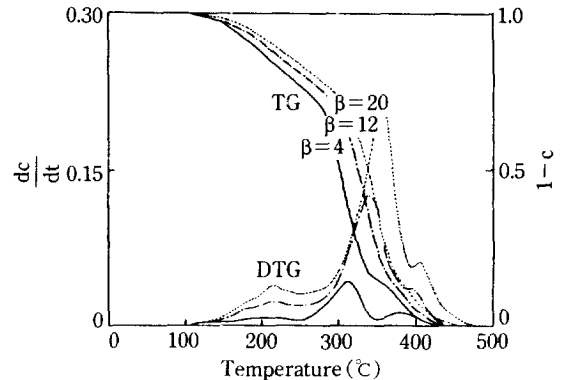


Fig. 2. TG and DTG curves of 90/10 mixture of PMMA and TBBA in the thermal decomposition at various heating rates.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분석법

Fig. 2는 PMMA와 TBBA의 혼합물(PMMA/TBBA = 90/10)에서 가열속도 변화에 따른 열중량과 미분열중량곡선으로 가열속도가 증가할수록 열중량곡선의 분해율이 감소하였고, 또한 최대미분값을 갖는 분해온도가 증가하였다. 이러한 사실은 Hirata[28]와 Redfern[29]의 연구결과와 일치하였다.

열중량에 의한 열분석자료에서 미분법중의 Friedman법[17]인 (1)식을 사용하여 분해반응 특성치를 구하였다.

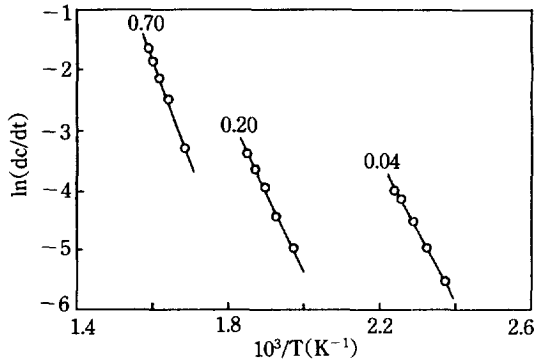


Fig. 3. Friedman plots for the various fractional weight losses in the thermal decomposition of 90/10 mixture of PMMA and TBBA.

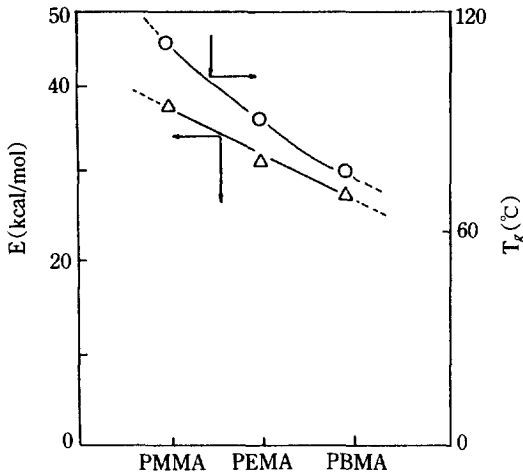


Fig. 4. Variation of activation energy and glass transition temperature for thermal degradation in PMMA, PEMA and PBMA.

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-c) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (1)$$

TBBA가 10% 혼합된 PMMA에 대하여 (1)식에서의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 와의 관계를 Fig. 3에 나타내었고, 주어진 각각의 전환율에서 기울기로부터 활성화에너지를 구하였다.

Fig. 4는 poly(alkyl methacrylate)의 측쇄기변화에 따른 분류인 PMMA, PEMA 및 PBMA의 활성화에너지 값과 유리전이온도 변화를 나타낸 것으로, 측쇄기의 탄소수가 증가할수록 활성화에너지 값과 유리전이온도 값이 낮아진다. 이는 측쇄기의 탄소수가 증가할수록 분자간의 간격이 커져 분자간 인력이 약해지기 때문이다.

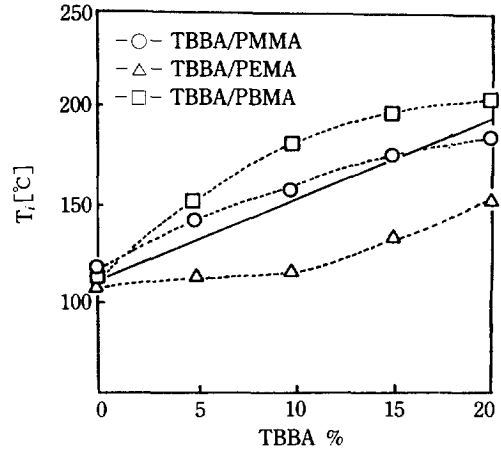


Fig. 5. Variation of initial decomposition temperature for mixtures of TBBA/PMMA, TBBA/PEMA and TBBA/PBMA.

PMMA, PEMA, PBMA 및 TBBA의 초기분해온도를 addition rule에 적용하여 이들 혼합물의 초기분해온도를 구할 수 있다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T_{i, TBBA/PMMA} = f \cdot T_{i, TBBA} + (1-f) \cdot T_{i, PMMA} \quad (2)$$

$$T_{i, TBBA/PEMA} = f \cdot T_{i, TBBA} + (1-f) \cdot T_{i, PEMA} \quad (3)$$

$$T_{i, TBBA/PBMA} = f \cdot T_{i, TBBA} + (1-f) \cdot T_{i, PBMA} \quad (4)$$

여기서 f 는 혼합물중의 TBBA의 중량분율이다.

Fig. 5는 PMMA, PEMA 및 PBMA에 난연제 TBBA의 첨가에 따른 초기분해온도의 변화를 나타낸 것이다. 순수물질의 경우에는 초기분해온도가 서로 비슷하였으나, 난연제 TBBA의 첨가량이 증가됨에 따라 PMMA와 PBMA는 각각 (2)식과 (4)식의 계산값에 비하여 약간 증가하거나 비슷하였고, PEMA의 경우는 초기분해온도의 변화가 거의 없거나 약간 증가하였다.

PMMA, PEMA 및 PBMA의 난연제 TBBA의 첨가량에 따른 활성화에너지 변화값을 Table 1에 나타내었다. 표에서 첨가량 증가에 따라 PMMA는 TBBA함량 5%에서 최대값을 가지다가 서서히 감소하였고, PEMA와 PBMA는 TBBA함량 3%에서 최대값을 가지다가 서서히 감소하였다. 여기서, PMMA는 TBBA함량 5%전후에서, PEMA와 PBMA는 TBBA함량 3%전후에서 열적으로 가장 안정된 것으로 생각된다.

3-2. 기체크로마토그래피법

열분해 거동을 조사하기 위하여 PBMA의 등온 열분해 온도변화에 따른 생성기체의 조성 백분율을 Table 2에 나타내었다. PBMA의 경우는 등온온도 400°C에서는

Table 1. Activation energy of mixture of PMMA/TBBA, PEMA/ TBBA and PBMA/TBBA by thermogravimetry

Composition PMMA/TBBA	Global activation energy E (kcal/mol)
100/0	37.2
98/2	39.1
97/3	41.0
95/5	42.8
93/7	41.7
90/10	40.8
85/15	40.5
80/20	40.3
PEMA/TBBA	
100/0	31.9
98/2	35.5
97/3	38.5
95/5	37.3
93/7	36.4
90/10	36.0
85/15	37.4
80/20	40.7
PBMA/TBBA	
100/0	27.5
98/2	33.6
97/3	37.4
95/5	34.1
93/7	33.8
90/10	33.1
85/15	31.8
80/20	36.8

Table 2. Composition of degradation products of poly(butyl methacrylate) by gas chromatography analysis

Composition	Weight percentage of original polymer (%)					
	400	500	600	700	800	900(°C)
Carbon dioxide	0.7	4.0	7.5	23.3	25.5	25.6
Carbon monoxide	0.9	4.5	7.1	21.0	22.4	22.0
Methane	0.4	3.2	5.6	20.3	21.3	20.0
Ethane	-	0.6	0.7	1.4	2.0	1.8
Butyl methacrylate	96.0	80.5	63.5	6.8	-	-
Methanol	-	0.5	1.2	3.0	3.2	3.5
Ethanol	0.7	3.3	5.3	6.8	8.0	8.5
Propanol	0.7	2.9	5.0	6.0	6.8	7.2

생성기체가 96%의 단량체와 미량의 알코올이나 혼합기체로 분해되었다. 그러나, 등은 분해온도가 증가할수록 단량체의 조성이 감소하다가, 700°C 전후에서는 단량

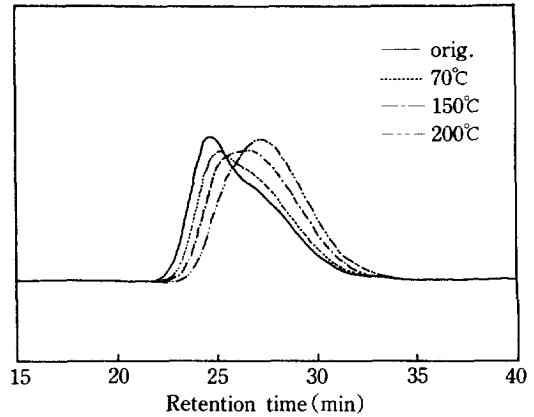


Fig. 6. GPC curves of undergraded and degraded PMMA/TBBA=95/5 blend at various temperatures.

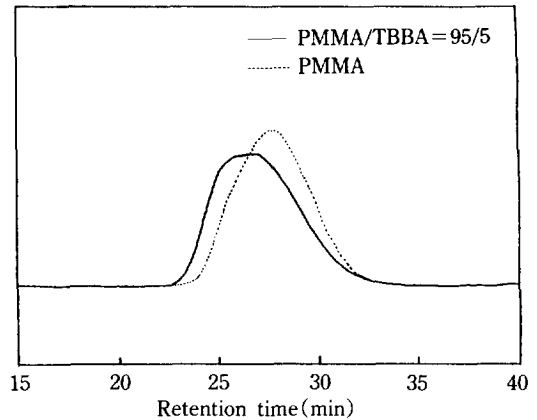


Fig. 7. GPC curves of degraded PMMA/TBBA=95/5 blend and PMMA at temperature of 150°C.

체가 급격히 감소되고, 알코올이나 혼합기체의 양이 증가하였다. 따라서 분해온도를 증가시킬수록 단량체로 분해되는 주쇄분해반응에서 주쇄와 측쇄의 절단쪽으로 반응이 이동됨을 의미한다.

3-3. 점도 평균 분자량측정법(GPC법)

Fig. 6은 50 ml/min의 질소기류하에서 PMMA/TBBA = 95/5인 혼합물의 분해온도변화에 따른 분자량분포곡선이다. 그림에서 분해온도가 증가할수록 retention time이 길어지고, 분자량분포가 분해온도 증가에 따라 저분자량쪽으로 이동하였다. 이와 같은 현상은 Gupta [4] 등이 밝힌 바와 같이 주쇄의 절단^{b)} 불규칙하게 일어남을 의미한다.

Fig. 7은 50 ml/min의 질소기류하에서 순수 PMMA와 PMMA/TBBA = 95/5인 혼합물의 150°C에서 열화된 분

Table 3. The viscosity average molecular weight of PMMA, PEMA, PBMA, PMMA/TBBA, PEMA/TBBA and PBMA/TBBA=95/5 blend at various decomposition temperature by gel permeation chromatograph

Composition	Viscosity average molecular weight (\bar{M}_v) $\times 10^{-4}$				
	original	70	100	150	200(°C)
PMMA	73.1	56.3	45.6	37.4	23.1
PEMA	23.3	23.0	21.4	16.2	14.6
PBMA	34.0	33.9	33.8	32.2	29.2
PMMA/TBBA=95/5	78.5	65.3	57.9	52.8	41.4
PEMA/TBBA=95/5	27.8	26.7	25.4	24.0	20.2
PBMA/TBBA=95/5	47.9	45.2	45.0	35.8	34.9

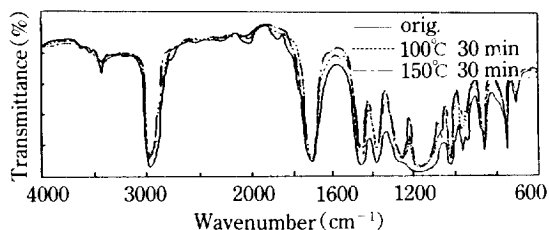


Fig. 8. Infrared spectra of thermally decomposed PEMA film.

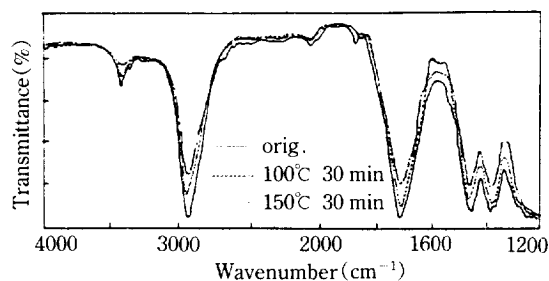


Fig. 9. Infrared spectra of thermally decomposed 97/3 mixture of the PEMA and TBBA film.

자량분포곡선이다. 그림에서 TBBA가 5% 혼합된 시료가 순수시료보다 retention time이 더 짧은 것으로 보아 분자쇄절단이 주어진 온도에서는 순수시료보다 매우 적게 일어남을 알 수 있다. 따라서 TBBA가 5% 혼합된 시료는 순수시료보다 열적으로 상당히 안정되어 있음을 알 수 있다.

분해온도 변화에 따른 여러 시료의 점도 평균 분자량 변화를 Table 3에 나타내었다. PMMA/TBBA=95/5 blend와 순수 PMMA 모두 열화온도 변화에 대해서 분자량이 완만히 감소하였고, 특히 TBBA가 5% 첨가된 경우가 같은 분해온도에서 순수 PMMA보다 분자량이 크므로

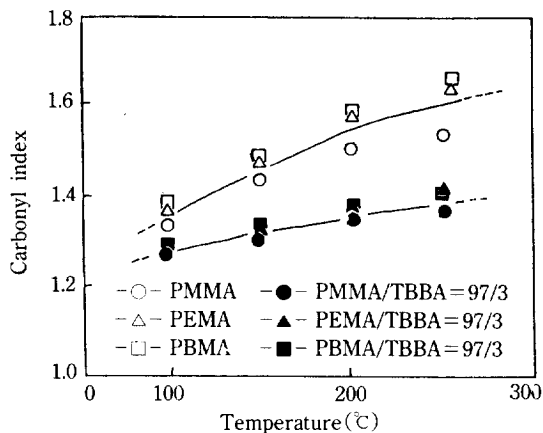


Fig. 10. Effect of reaction temperature on carbonyl index.

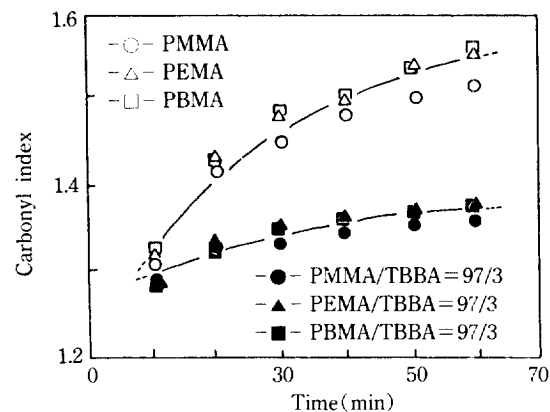


Fig. 11. Effect of reaction time on carbonyl index.

열적으로 더 안정되어 있음을 알 수 있다. 또한, PEMA, PBMA의 경우도 유사한 거동을 나타내었다.

3-4. 적외선 분광분석법

PEMA 및 난연제 TBBA가 3% 첨가된 물질의 등은 열화온도변화(상온, 100, 150°C)에 따른 적외선 분광곡선을 각각 Fig. 8과 9에 나타내었다.

이를 적외선 분광곡선에서 보는 바와 같이, 특성 흡수과장인 C-H 신축진동(2960 cm^{-1}), carbonyl기의 강한 신축진동(1750 cm^{-1}) 및 ester기의 C-O 신축진동(1279 cm^{-1})이 변하지 않고, 온도변화에 따라 완만히 분해되었다. 이것은 측쇄의 절단이 거의 없고, 주쇄의 절단만 이루어짐을 나타낸다. 그리고, 앞의 기체크로마토그래피 분석에서 95%이상의 단량체로 분해되는 것으로 미루어 보아 순수 PEMA 및 난연제 TBBA가 첨가된 시료는 주쇄분해반응으로 이루어지는 것으로 추정된다. 또한 PMMA, PBMA와 난연제 TBBA가 3% 첨가된 물질들도

역시 주쇄분해반응으로 추정된다.

또한, Fig. 10과 11에서는 각각 분해 등온온도와 반응시간 변화에 따른 분해율을 carbonyl기에 대한 methyl기의 분해비율인 carbonyl index로 나타낸 것이다. 분해 반응온도와 반응시간 증가에 따라 순수물질들은 carbonyl index값이 빠르게 증가한 반면, 3% TBBA가 첨가된 것들은 그 값들이 완만히 증가하고, 그 값도 낮았다. 이는 3% TBBA가 첨가된 시료가 순수시료보다 측쇄의 분해율이 낮음을 의미하고, 열적으로 안정되어 있음을 나타낸다.

4. 결 론

PMMA, PEMA 및 PBMA와 같은 poly(alkyl methacrylate)와 난연제 TBBA의 중량 혼합비를 변화시켜 만든 시료를 50 ml/min의 질소기류중에서 열화시켜 열 분석법, 적외선 분광법, 기체분석법 및 점도 평균 분자량측정법(GPC법)으로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 활성화에너지 값은 poly(alkyl methacrylate)의 순수물질의 경우 PMMA, PEMA, PBMA의 순서로 차이 (27-37 kcal/mol)가 있었으나, 난연제 첨가량에 따라 PMMA는 TBBA 함량 5%에서 최대값을 가지다가 서서히 감소하고, PEMA와 PBMA는 TBBA 함량 3%에서 최대값을 가진다.

(2) Poly(alkyl methacrylate)의 열분해반응은 400°C 전후에서 95%이상의 단량체로 분해되어 주쇄분해반응으로 이루어진다. 그러나, 더 높은 온도에서는 단량체의 양은 줄어들고, CO, CO₂, CH₄ 등의 기체발생량이 증가하는, 또한 methanol, ethanol 등이 일정 미소량으로 발생하는 측쇄분해반응을 수반한다.

(3) GPC법에 의한 점도 평균 분자량은 분해온도가 올라갈수록 완만히 감소하였고, 일정한 분해온도에서 TBBA를 5% 첨가한 경우의 시료가 첨가하지 않은 시료보다 분자량감소가 적었다.

(4) 적외선 분광분석 결과 poly(alkyl methacrylate)의 carbonyl index값은 분해반응시간과 반응온도에 따라 급격히 증가하나, 난연제 첨가에 따라 모두 느리게 증가되었다.

NOMENCLATURE

A	: pre-exponential factor [min ⁻¹]
c	: degree of conversion
E	: apparent activation energy [kcal/mol]
f	: weight fraction of TBBA in the mixture
n	: apparent order of reaction

R	: gas constant [1.987 cal/mol·K]
t	: time [min]
T	: absolute temperature [K]
T _{i, PBMA}	: initial decomposition temperature of PBMA [°C]
T _{i, PEMA}	: initial decomposition temperature of PEMA [°C]
T _{i, PMMA}	: initial decomposition temperature of PMMA [°C]
T _{i, TBBA}	: initial decomposition temperature of TBBA [°C]
T _{i, TBBA/PBMA}	: initial decomposition temperature of TBBA /PBMA mixture [°C]
T _{i, TBBA/PEMA}	: initial decomposition temperature of TBBA /PEMA mixture [°C]
T _{i, TBBA/PMMA}	: initial decomposition temperature of TBBA /PMMA mixture [°C]
β	: heating rate [°C/min]

REFERENCES

- Kelen, T.: Polymer Degradation, van Nostrand Reinhold, New York(1983).
- Hawkins, W. L.: Polymer Stabilization, John Wiley and Sons, New York(1972).
- Schnabel, W.: Polymer Degradation, Hanser, New York(1981).
- Grassie, N. and Scott, G.: Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge, London(1985).
- Stevens, M. P.: Characterization and Analysis of Polymer by Gas Chromatography, Marcel Dekker, New York(1966).
- Slade, P. E. and Jenkins, L. T.: Thermal Characterization Techniques, Marcel Dekker, New York (1966).
- Gupta, M. C. and Nambiar, J.: *Colloid and Polym. Sci.*, **259**, 1081(1981).
- Clark, J. E. and Jellinek, H. H. G.: *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1171(1965).
- Day, M. and Wiles, D. M.: Thermal Analysis, John Wiley and Sons, New York, 1342(1984).
- Flynn, J. H. and Florin, R. E.: Pyrolysis and GC in Polymer Analysis(Liebman, S. A. and Levy, E. T., ed.), Marcel Dekker, New York, Chap. 4(1985).
- Garcia, D.: *J. Polym. Sci.*, **22**, 1773(1984).
- Rafalko, J. J.: *J. Polym. Sci.*, **22**, 1211(1984).
- Cooney, J. D. and Wiles, D. M.: *J. Applied Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
- Kissinger, H. E.: *Anal. Chem.*, **21**, 1702(1957).

15. Freeman, E. S. and Carroll, B.: *J. Polym. Sci.*, **62**, 394(1950).
16. Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M.: *J. Polym. Sci.*, Part 1, **6**, 3217(1968).
17. Friedman, H. L.: *J. Polym. Sci.*, Part C, **6**, 183(1963).
18. Anderson, D. A. and Metzger, G.: *Anal. Chem.*, **54**, 253(1961).
19. Fuoss, R. M., Salyer, I. and Wilson, H. S.: *J. Polym. Sci.*, **2**, 3147(1964).
20. Horowitz, H. H. and Metzger, G.: *Anal. Chem.*, **35**, 1465(1963).
21. Coats, A. W. and Redfern, J. P.: *Nature*, **68**, 201 (1964).
22. Reich, L. and Levi, D. W.: *Makromol. Chem.*, **66**, 102(1963).
23. Doyle, C. D.: *J. Applied Polym. Sci.*, **5**, 285(1961).
24. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881(1965).
25. Seul, S. D., Kim, D. K. and Park, S. W.: *J. Korea Inst. Chem. Eng.*, **25**, 237(1987).
26. Calahorra, E., Cortazar, H. and Guzman, E. M.: *J. Polym. Sci.*, **23**, 257(1985).
27. Wiesner, E.: *Chem. Vlakna*, **26**(3-4), 146(1976).
28. Hirata, T., Kashiwagi, T. and Brown, J. E.: *Macromolecules*, **18**, 1410(1985).
29. Redfern, J. P. and Lukaszewski, G. M.: *Lab. Prot.*, **10**, 469(1961).