

Poly(*n*-butyl methacrylate)의 열분해에 관한 연구

곽기철* · 설수덕 · 손진언

*일성안티몬(주) 기술개발부, 동아대학교 화학공학과

(1988年 5月 20日 接受)

Study on the Thermal Degradation of Poly(*n*-butyl methacrylate)

Ki-Chul Kwak*, Soo-Duk Seul, and Jin-Eon Sohn

*Il-Sung Antimony Co., LTD.

Department of Chemical Engineering, Dong-A University.

(Received May, 20, 1988)

ABSTRACT

The thermal decomposition of poly(*n*-butyl methacrylate)(Pn-BMA) was studied using a dynamic and isothermal thermogravimetry in nitrogen gas with 50 ml/min at several heating rates from 1 to 20°C/min, and at several heating temperature from 320 to 370°C.

The mathematical techniques used for calculation of activation energy were Kissinger, Anderson, Chatterjee-Conrad, Friedman, Fuoss, Ozawa and isothermal method. The range of activation energies obtained using the several techniques was between 43 and 51 Kcal/mol except Chatterjee-Conrad and this range agreed with each other very well.

The thermal degradation of Pn-BMA was considered to be carried out by main chain scission.

1. 서 론

열중량법을 이용한 열분석법은 시료의 중량변화를 온도나 시간의 함수로서 나타내는 것으로 동적 열중량법과 등온 열중량법으로 나누어진다.

여기서 동적 열분석법은 일정한 가열속도에서 시료를 상온에서 가열하여 시료의 중량변화를 온도의 함수로서, 등온 열분석법은 일정한 분해온도에서 시료를 가열하여 중량변화를 시간의 함수로서 기록하여 반응속도 메카니즘을 구하는 것이다. 전자는 1958년에 Freeman-Carroll¹⁾에 의하여, 후자는

1960년대부터 Jellinek²⁾ 등에 의하여 무기, 유기 및 고분자 물질의 열화메카니즘 구명에 응용되었다.

그러나, Duval³⁾, Newkirk⁴⁾, Redfern⁵⁾ 등의 연구에서 밝힌 바와 같이 가열속도, 분위기 기체의 종류와 유량, 시료용기의 기하학적 형태 및 시료의 충전방법 등에 따라 열중량 곡선의 해석이 달라질 수도 있고, 최근에 Cooney 등⁶⁾이 밝힌 바와 같이 수학적 모델에 따라 매개변수 값에 차이가 많이 생긴다.

수학적 처리방법은 미분법과 적분법으로 나누어지며, 미분법은 Kissinger⁷⁾, Friedman⁸⁾, Chatter

jee-Conrad⁹⁾, Anderson¹⁰⁾ 및 Fuoss 법¹¹⁾ 등이 있으며, 적분법은 Horowitz-Metzger¹²⁾, Coats-Redfern¹³⁾, Ozawa 법¹⁴⁾ 등이 있다.

Poly(n-butyl methacrylate) (Pn-BMA)는 아크릴계 수지로서 단독 또는 공중합체로서 기능성 고분자 재료에 널리 사용되고 있으나, 이들 수지의 열분해에 관한 연구는 최근에 Seul¹⁵⁾이나 Grassie¹⁶⁾ 등에 의한 PMMA의 열분해에 관한 연구가 있다.

따라서, 본 연구는 Pn-BMA를 일정한 유량에서 가열속도와 분해온도를 변화시켜 시료의 열분해 과정을 가스크로마토그래피, 적외선분광기로서 추적하였고 열중량 곡선으로부터 매개변수를 구하여 수학적 처리방법의 특징을 상호비교 하였다.

또한, 이론중량 곡선식을 유도하여 실험결과에 대한 정확성을 상호비교 검토 하였다.

2. 이 론

2-1. 비등온 열중량법

Pn-BMA의 분해속도는 반응물질의 농도와 분해속도 상수의 관계로부터 다음과 같은 식(1)로 된다.

$$dc/dt = A(1-c)^n \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (1)$$

비등온 열중량법에 사용된 Friedman 법과 Ozawa 법은 전보¹⁷⁾와 같다.

2-1-1. Kissinger 법

열중량 곡선상에서 최대미분값을 가지는 지점의 온도를 T_m 이라 하고, 최대분해 속도는 $d^2c/dt^2 = 0$ 일 때 일어나므로 식(1)을 t 에 미분하고 0으로 두면 식(2)와 같다.

$$E\beta/RT_m^2 = An(1-c)_m^{n-1} \exp(-E/RT) \dots\dots (2)$$

여기서 β 는 가열속도로서 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$\beta = dT/dt \dots\dots\dots (3)$$

온도의 함수로서 반응율을 알기 위해서 Murray와 White의 근사법¹⁸⁾을 사용하여 식(2)를 적분하면 식(4)가 된다.

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right] = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp(-E/RT_m) \dots\dots\dots (4)$$

식(2)와 식(4)를 결합하면 식(5)가 된다.

$$n(1-c)_m^{n-1} = 1 + (n-1) 2RT_m/E \dots\dots\dots (5)$$

Kissinger는 가열속도(β)에 무관하고 거의 1차 반응으로 가정하여 식(5)를 식(2)에 대입시켜 식(6)을 얻었다.

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \dots\dots\dots (6)$$

식(6)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 결과 식(7)이 얻어진다.

$$d(\ln\beta/T_m^2)/d(1/T_m) = -E/R \dots\dots\dots (7)$$

식(7)에서 $\ln\beta/T_m^2$ 와 $1/T_m$ 을 도시한 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-2. Chartterjee-Conrad 법

식(1)에서 양변에 대수를 취하면 식(8)이 된다.

$$(dc/dt) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \dots\dots\dots (8)$$

식(8)에서 $[\ln(dc/dt) - n \ln(1-c)]$ 와 $1/T$ 를 도시한 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-3. Anderson 법

식(1)의 양변에 대수를 취하고 시간에 대해 미분하면 식(9)를 얻는다.

$$(E/RT^2)dt = d \ln(dc/dt) - nd \ln(1-c) \dots\dots (9)$$

식(9)를 적분하면 식(10)이 되며,

$$(-E/R)\Delta(1/T) = \Delta \ln(dc/dt) - n\Delta \ln(1-c) \dots\dots\dots (10)$$

양변에 $\Delta \ln(1-c)$ 로 나누면 식(11)이 된다.

$$\frac{(-E/R)\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)} = \frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)} - n \dots\dots (11)$$

식(11)에서 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)}$ 와 $\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)}$ 를 도시한 직선의 기울기와 절편으로부터 각각 활성화에너지와 반응차수를 구할 수 있다.

2-1-4. Fuoss 법

식(1)에서 가열속도를 대입하면 식(12)가 된다.

$$-dw/dT = \left(\frac{A}{\beta} (w/w_0)^{n-1} \exp(-E/RT) [n(dw/dT) + w(E/RT^2)] \dots\dots\dots (12)$$

여기서 최대분해 속도는 $(-d^2w/dT^2) = 0$ 이므로 식(12)는 식(13)으로 된다.

$$n(dw/dT)_m + (w_m)(E/RT_m^2) = 0 \dots\dots\dots (13)$$

식(13)으로부터 활성화에너지를 구하는 식(14)로 쓸 수 있다.

$$E = nRT_m^2 (-dw/dT)_m / w_m \dots\dots\dots (14)$$

식(14)에서 최대미분값 $(-dw/dT)_m$, 반응온도 (T_m) 및 시료무게 (w_m) 는 DTG 곡선으로부터 쉽게 구할 수 있다.

2-2. 등온 열중량법

일정한 분해온도에서 시료가 분해될 때 식(1)은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln(dc/dt) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \dots\dots\dots (15)$$

각 전환율에 대해서 $\ln(dc/dt)$ 를 $1/T$ 로 도시하여 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있고, 주어진 각 분해온도에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $\ln(1-c)$ 를 도시하면 반응차수를 구할 수 있다.

2-3. 이론중량곡선식

2-3-1. 비등온 중량곡선식

시료의 잔존량을 고려한 총괄반응 속도식은 식(16)으로 쓸 수 있다.

$$(-1/w_0)(dw/dt) = k[(w-w_f)/w_0]^n \dots\dots\dots (16)$$

식(16)을 분해온도 변화에 대하여 적분하고 무게의 항으로 고치면 비등온상태에서의 이론중량 곡선식(17)을 얻을 수 있다.

$$w = w_f + \frac{\beta^{1/n-1} w_0 (w_0 - w_f)}{[\beta w_0^{n-1} + (n-1) A (w_0 - w_f)^{n-1} \frac{E}{R} p(x)]^{1/n-1}} \dots\dots\dots (17)$$

2-3-2. 등온 중량곡선식

식(16)을 시간에 대해 적분하면 등온상태에서의 이론중량 곡선식을 얻을 수 있다. 식(16)을 변수분리하여 적분하면 다음 식들로 된다.

$$- \int_{w_0}^w (w - w_f)^n dw = \frac{A e^{-E/RT}}{w_0^{n-1}} \int_0^t dt \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{(w_0 - w_f)^{n-1} - (w - w_f)^{n-1}}{(w - w_f)^{n-1} \cdot (w_0 - w_f)^{n-1}} \frac{(n-1) A e^{-E/RT} t}{w_0^{n-1}} \dots\dots\dots (19)$$

$$(w - w_f)^{n-1} = \frac{w_0^{n-1} (w_0 - w_f)^{n-1}}{w_0^{n-1} + (n-1) A t e^{-E/RT} (w_0 - w_f)^{n-1}} \dots\dots\dots (20)$$

식(20)으로부터 등온 이론중량 곡선식(21)이 얻어진다.

$$w = w_f + \frac{w_0 (w_0 - w_f)}{[w_0^{n-1} + (n-1) A t e^{-E/RT} (w_0 - w_f)^{n-1}]^{1/n-1}} \dots\dots\dots (21)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

실험에 이용된 열분석 장치는 일본 Rigaku 제 Model PTC-10A이다. 시료물질의 분자량 측정은 Waters의 Model GPC 1의 GPC(Gel Permeation Chromatography)로, 생성되는 기체의 조성은 Gow-MaC. 제의 Model 69-550의 가스크로마토그래피로, 반응전후의 성분 분석은 Perkin-Elmer사의 Model 1330의 적외선분광기로 분석하였다.

3-2. 시료

실험에 이용된 고분자 물질은 Pn-BMA로서 일본 Mitsubishi 사제의 분말형이다. GPC에 의해 분석된 중량평균 분자량(\bar{M}_w)은 26,517이다.

3-3. 실험방법

비등온 열중량 실험은 시료접시에 시료(17.5±0.3mg)를 놓고, 유량 50ml/min의 질소기류중에서 가열속도를 1~20°C/min로 변화시켰으며, 등온 열중량 실험은 전기로내의 온도를 320~360°C로 각각 변화시켜서 행하였다. 가스 크로마토그래피 분석

은 Carbowax 1500 column을 사용했고, 열화시킨 시료는 필름으로 적외선분광 분석을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 비등은 열중량법

가열속도를 1~20°C/min으로 변화시키면서 얻어진 Pn-BMA의 열중량 곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

그림에서 각 곡선은 한개의 변곡점을 나타내었으며, 가열속도가 증가함에 따라 분해율이 감소하였다. 이러한 현상은 Duval¹⁹⁾, Redfern¹³⁾등의 연구 결과와 일치 하였다.

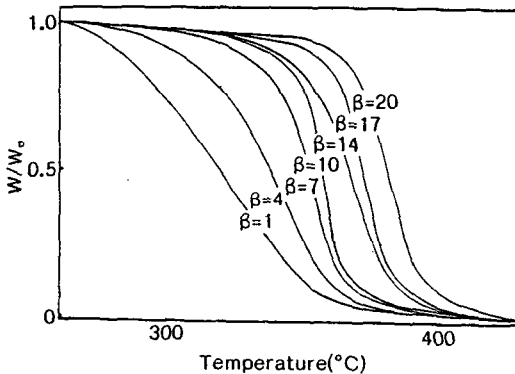


Fig. 1. Fractional weight losses as a function of length of heating temperature at various heating temperatures.

DTA(Differential Thermal Analysis)곡선 대신에 DTG(Derivative Thermal Gravimetry)곡선을 사용하여 Kissinger 법과 Fuoss 법에 적용시켰다.

여러가지 가열속도에 따른 DTG 곡선을 Fig. 2에 나타내었고, 여기서 가열속도가 증가 할수록 최대미분값을 갖는 분해온도가 증가함은 Hirata 등²⁰⁾의 결과와 일치 하였다.

4-1-1. Kissinger 법

Kissinger 법에 의한 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $(1/T_m)$ 과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타낸

직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지의 값은 42.6 Kcal/mol이다.

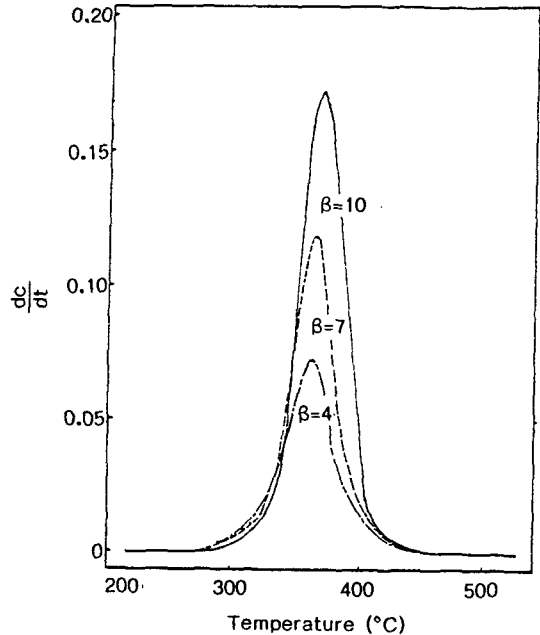


Fig. 2. DTG curves degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates.

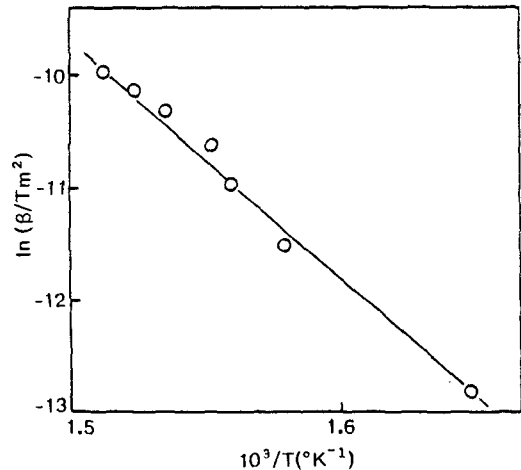


Fig. 3. Application of Kissinger's method to experimental data.

4-1-2. Chartterjee-Conrad 법

$[\ln(dc/dt) - \ln(1-c)]$ 를 $1/T$ 로 도시한 결과는

Fig. 4이며, 기울기에서 활성화에너지를 구한 결과는 Table 1에 나타 내었다.

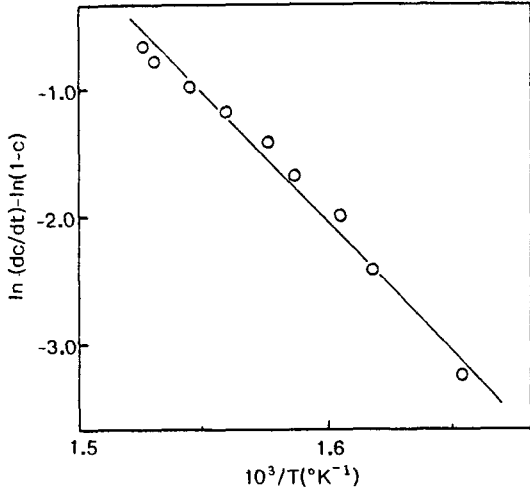


Fig. 4. Application of Chatterjee-Conrad's method to the typical experimental data obtained at the 7°C/min heating rate for the thermal decomposition.

Table 1. Calculated first-order activation energies by Chatterjee-Conrad's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
1	37.8	0.921
4	36.7	0.980
7	36.3	0.975
10	37.1	0.993
14	33.6	0.996
17	34.2	0.991
20	37.2	0.996
Average	36.1 ± 1.3	

4-1-3. Anderson 법

$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)}$ 를 $\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)}$ 에 대하여 도시하면

직선의 기울기에서 활성화에너지를 구할 수 있고, 절편에서 반응차수를 구할 수 있다. Fig. 5는 가열 속도 7°C/min의 경우를 나타낸 것으로, 활성화에너지와 반응차수의 값은 Table 2에 나타 내었다.

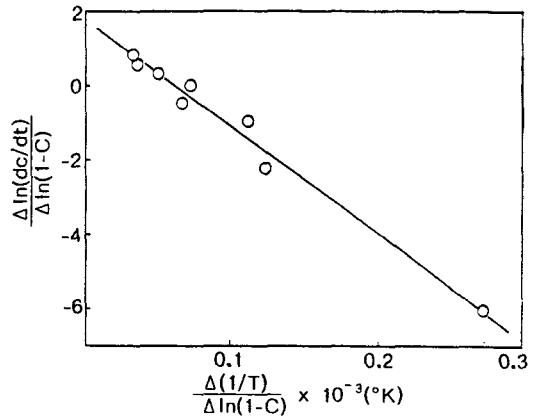


Fig. 5. Application of Anderson's method to the typical experimental data obtained at the 7°C/min heating rate for the thermal decomposition.

Table 2. Calculated activation energies by Anderson's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal.mol)	Reaction order	Correlation coefficient
1	43.6	1.06	0.029
4	49.6	1.40	0.990
7	55.0	1.54	0.966
10	46.9	1.34	0.997
14	38.0	1.16	0.996
17	41.3	1.27	0.900
20	40.7	1.12	0.951
Average	45.0±4.7	1.27±0.14	

4-1-4. Friedman 법

$\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 사이를 도시할 결과는 Fig. 6에, 기울기로부터 구한 각 전환율에서의 활성화에너지 값은 Table 3에 나타 내었다.

4-1-5. Fuoss 법

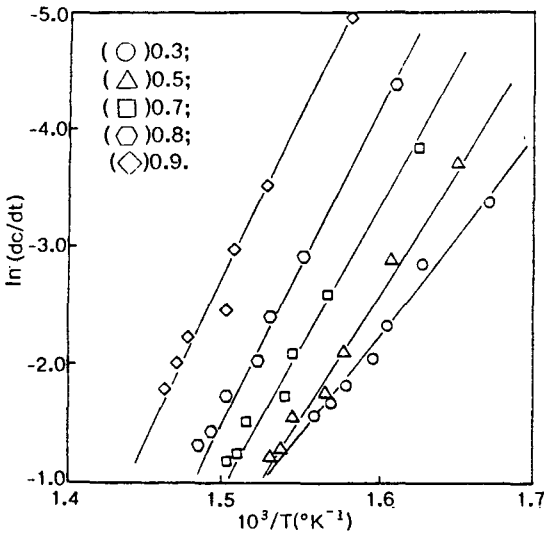


Fig. 6. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PBMA:

Table 3. Dependence of activation energy upon fractional weight losses according to the Friedman calculations.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.1	41.4	0.970
0.2	41.6	0.975
0.3	34.8	0.984
0.4	42.6	0.994
0.5	44.3	0.993
0.6	43.6	0.994
0.7	47.4	0.995
0.8	49.0	0.997
0.9	53.1	0.990
Average	44.2±3.8	

DTG 곡선에서 최대미분값에서의 분해온도 및 감량을 측정하여 식(14)에 대입시켜 각 가열속도에 따른 활성화에너지 값을 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Calculated activation energies by Fuoss's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal/mol)
1	46.3
4	48.3
7	47.2
10	48.1
14	43.4
17	46.2
20	48.2
Average	46.8 ± 1.3

4-1-6. Ozawa 법

주어진 각 전환율에 대해 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 Fig. 7에 도시했으며, 이 방법으로 구한 활성화에너지는 Table 5에 나타내었다.

4-2. 등온 열중량법

일정한 실험조건하에서 분해온도를 변화시키면서 시료의 무게변화에 대한 열중량 곡선을 이용하여 분해반응기구 매개변수를 구하였다. 분해온도(320~360°)에 따른 열중량 곡선을 Fig. 8에 나타내었다.

각 전환율에 대해 식(15)를 사용하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 Fig. 9에 나타내었으며, 기울기로부터 구한 각 전환율마다의 활성화에너지는 Table 6과 같다.

주어진 온도에서 $\ln(dc/dt)$ 를 $\ln(1-c)$ 로 도시한 결과는 Fig. 10에, 기울기로부터의 반응차수는 Table 7에 나타내었다.

Kissinger 법은 열중량 곡선에서 최대미분값을 갖는 온도만 측정되면 쉽게 자료가 처리된다. 최근에는 DTG나 DSC(Differential Scanning Calorimetry)곡선을 이용해서 쉽게 열중량 곡선의 변곡점을 찾아서 자료를 처리할 수 있다. 이러한 장점을 이용해서 Fuoss법도 적용시킬 수 있다.

Table 5. Dependence of activation energy upon fractional weight loss of PBMA according to the Ozawa calculations.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.1	47.1	0.988
0.2	52.2	0.992
0.3	51.8	0.995
0.4	47.8	0.997
0.5	48.2	0.996
0.6	46.1	0.997
0.7	46.5	0.996
0.8	46.1	0.997
0.9	48.1	0.994
Average	48.2 ± 1.7	

Table 6. Activation energies upon fractional loss according to the isothermal conditions.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.2	43.0	0.996
0.3	45.8	1.998
0.4	46.9	0.997
0.5	52.3	0.999
0.6	57.0	0.997
0.7	60.4	0.998
Average	50.9 ± 5.7	

Table 7. Order of reaction on various temperature according to the isothermal conditions.

Temperature (°C)	Order of reaction
332	1.94
342	1.80
352	1.49
361	1.16
Average	1.60 ± 0.27

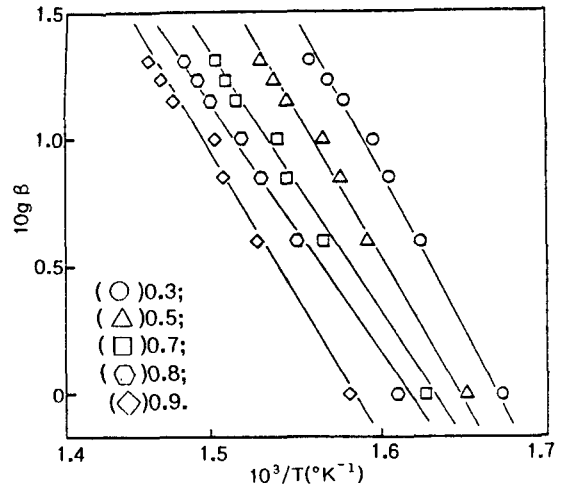


Fig. 7. Ozawa plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition:

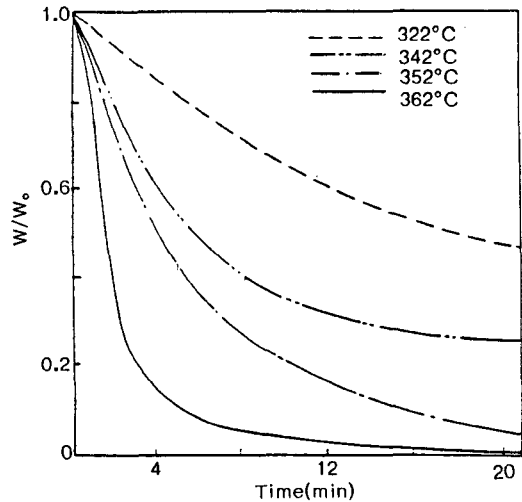


Fig. 8. Fractional weight losses as a function of length of time of heating at various temperatures.

Friedman 법과 Ozawa 법이 가열속도에 대해서 열중량 곡선의 모든 점까지 적용시켜서 활성화에너지를 구할 수 있다.

Anderson 법은 활성화에너지와 반응차수를 동시에 구할 수 있는 장점이 있다.

이상과 같이 비등온법과 등온법에 의하여 Pn

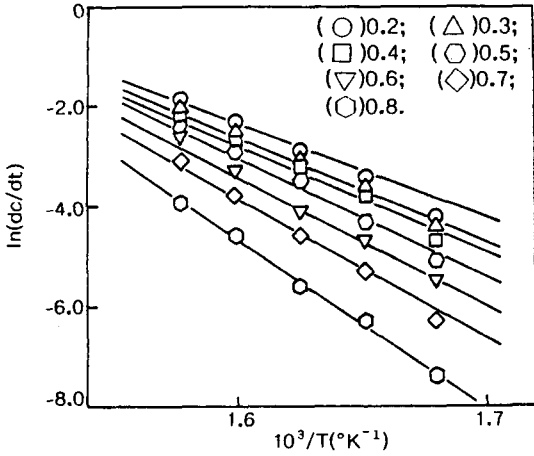


Fig. 9. Plot of logarithm (rate of weight loss), vs. T for the isothermal condition at the following fractional weight losses for the thermal decomposition:

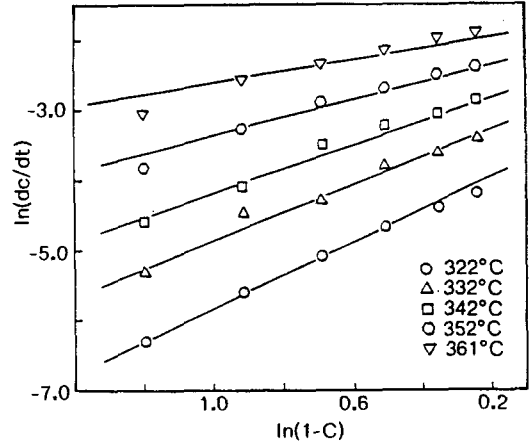


Fig. 10. Plot of logarithm (rate of fractional conversion) vs. logarithm (fractional remaining) for the thermal decomposition.

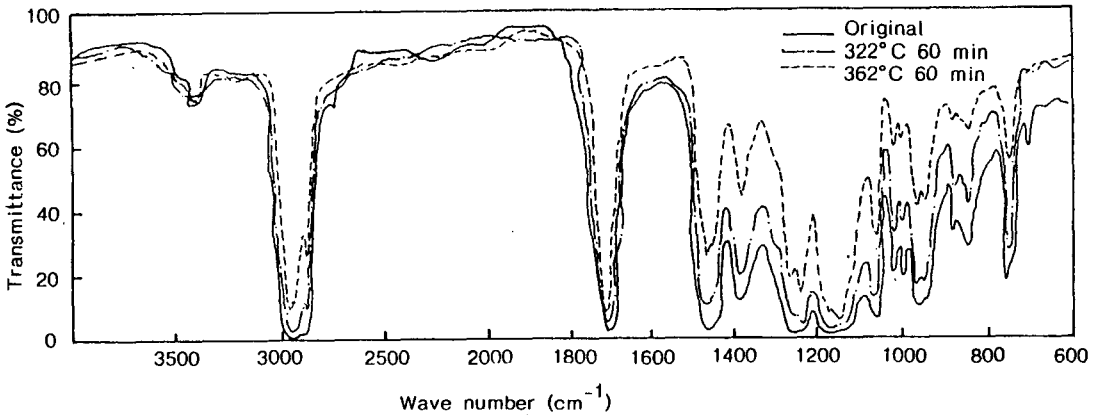


Fig. 11. Infrared spectra of thermal decomposed Pn-BMA film.

-BMA의 분해반응 활성화에너지 값들을 Table 8에 정리 하였다. 표에서 보는 바와 같이 활성화에너지 값은 Chatterjee-Conrad 법을 제외하고 43~51 Kcal/mol이었다.

Pn-BMA의 열분해 거동을 추측하기 위하여 분해에서 얻어지는 생성기체를 가스크로마토그래피로 분석한 결과 400°C에서 생성기체는 95%이상 단량

체이며, 미량의 알코올이나 혼합기체로 분해되었다. 그러나, 온도가 600°C까지 증가할 수록 단량체가 급격히 감소되면서 반면에 혼합기체와 알코올의 양이 증가 되었다.

분해온도와 시간을 변화시켜 열화시킨 시료를 적외선 분광분석에서 성분조사를 초기시료와 비교한 것을 Fig 11에 나타내었다. 그림에서 메틸기, 케톤

기 및 에스테르기의 흡수대가 남아 있다.

이러한 결과는 측쇄의 절단이 없이 주쇄의 절단만 이루어지고 또한 가스크로마토그래피 분석에서 대부분 단량체로 분해되는 것으로 미루어 보다 Pn-BMA는 주쇄분해 반응으로 열분해가 이루어짐²¹⁾을 확인할 수 있다.

Table 8. Summary of activation energies and mathematical kinetic method in thermal decomposition of Pn-BMA.

Method	Activation energy (Kcal/mol)							
Kissinger	42.6							
Friedman	44.2							
Ozawa	48.2							
Isothermal	50.9							
	Heating rate (°C/min)							
	β=1	β=4	β=7	β=10	β=14	β=17	β=20	
Chatterjee-Conrad	37.6	36.7	36.3	37.1	33.6	34.2	37.2	
Anderson	43.6	49.6	54.9	46.8	38.0	41.3	40.7	
Fuoss	46.3	48.3	47.2	48.1	43.4	46.2	48.2	

4-3. 이론중량 곡선식

열중량법으로 구한 활성화에너지, 반응차수와 빈도계수 값을 식(17)과 식(21)에 대입하면 비등온 및 등온 이론중량 곡선식을 얻을 수 있다.

비등온 중량곡선 식은 식(22)와 같으며

$$w = w_f + \frac{\beta^{3.23} w_0 (w_0 - w_f)}{[w_0^{0.31} + 5.07 \times 10^{18} (w_0 - w_f)^{0.31} p(x)]^{3.23}} \dots (22)$$

등온 중량곡선 식은 식(23)이다.

$$w = w_f + \frac{w_0 (w_0 - w_f)}{[w_0^{0.31} + 8.57 \times 10^{-3} (w_0 - w_f)^{0.31} t]^{2.32}} \dots (23)$$

열중량 곡선과 비교한 것은 Fig. 12, 13에 나타내었으며, 두 곡선 모두 상관계수 0.95이상으로 잘 일치하였다.

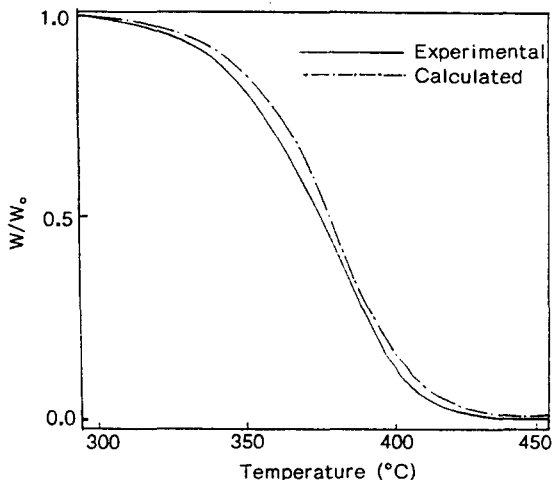


Fig. 12. Experimental and calculated TG curves for the heating rate of 14°C/min.

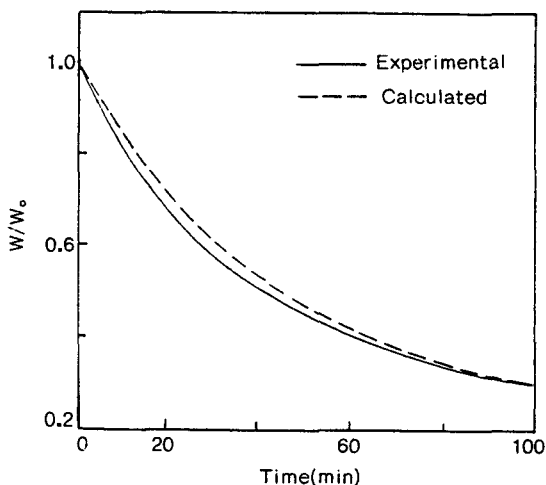


Fig. 13. Experimental and calculated isothermal curves at 322°C.

5. 결 론

Poly(n-butyl methacrylate) (Pn-BMA)를 질소기류중에서 열중량법으로 가열속도 1~20°C/min, 분해온도 320~360°C 범위에서 열분해시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량법에 활성화에너지 값은 Chatterjee-Conrad법을 제외하고 Kissinger법, Anderson법, Friedman법, Fuoss법, Ozawa법 및 등은 열중량법은 상호 유사 하였다.
2. 수학적 처리방법에 의해 구한 Pn-BMA의 활성화에너지는 43~51 Kcal/mol 범위이다.
3. Pn-BMA의 열분해는 대부분 단량체로 분해되는 주쇄분해 반응으로 이루어지는 것으로 사료된다.
4. 비등온과 등은 열중량 곡선은 이론중량 곡선과 잘 일치 하였다.

참 고 문 헌

1. Freeman, E.S. and Carroll, B., *J. Phys. Chem.*, **62**, 394(1958).
2. Jellinek, H.H. G., *J. Polymer Sci.*, **4**, 13(1949).
3. Duval, C., *Anal. Chim. Acta.*, **31**, 310(1964).
4. Newkirk, A.E., *Anal. Chem.*, **32**, 1558(1960).
5. Lukaszewski, G.M. and Redfern, J. P., *Lab. Pract.*, **10**, 469(1961).
6. Cooney, J.D. and Wiles, D.M., *J. Applied Poly. Sci.*, **28**, 2887(1983).
7. Kissinger, H.E., *Anal. Chem.*, **21**, 1702(1957).
8. Friedman, H.L., *J. Poly. Sci., Part C*, **6**, 183(1963).
9. Chatterjee, P.K. and Conrad, C.M., *J. Poly. Sci.*, **6**, 3217(1961).
10. Anderson, D.A. and Freeman, E.S., *J. Poly. Sci.*, **54**, 253(1961).
11. Fuoss, R.M., Salyer, I. and Wilson, H. S., *J. Poly. Sci.*, **2**, 3147(1964).
12. Horowitz, H.H. and Metzger, G., *Anal. Chem.*, **35**, 1465(1963).
13. Coats, A.W. and Redfern, J.P., *Nature*, **201**, 68(1964).
14. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
15. Park, S.W., Lee, J.K. and Seul, S.D., *J. Korean Ins. Chem. Engr.*, **23**, 125(1985).
16. Grassie, N., *Pure Appl. Chem.*, **30**, 119(1972).
17. Kim, D.K., Seul, S.D. and Sohn, J.E., *J. Korea Ins. Rubber Ind.*, **22**, 324(1987).
18. Murray, P. and White, J., *Trans. Sci.*, **5**, 285(1961).
19. Duval, C., *Inog. Therm. Anal.*, 2nd, ed., Elsevier, Amsterdam (1963).
20. Hirata, T. et al., *Macromolecules*, **18**, 1410(1985).
21. Hold, A.N. et al., *J. Poly. Sci.*, **21**, 403(1983).