

폴리페닐렌설파이드케톤 열분해반응의 속도론적 고찰

김무송 · 전일련* · 서관호†

경북대학교 고분자공학과, *경일대학교 공업화학과
(1998년 5월 4일 접수)

Thermal Degradation Kinetics of Poly(phenylene sulfide ketone)

M. S. Kim, I. R. Jeon*, and K. H. Seo†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

†e-mail : khseo@bh.kyungpook.ac.kr

(Received May 4, 1998)

요약: 본 연구에서는 thermo-gravimetric analyzer (TGA)를 이용하여 폴리페닐렌설파이드케톤 (PPSK)의 열분해 반응을 조사하였다. 적용된 온도범위는 200-700 °C이며 승온속도는 각각 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 °C/min으로 측정하였다. 최대 분해온도는 448 °C에서 631 °C의 범위를 보였으며 열분해 활성화 에너지를 구하기 위해 Kissinger method, Ozawa method, Friedman method를 각각 적용하였다. 분해 활성화 에너지는 203, 234, 232 kJ/mol로 측정되었고 Ozawa method가 가장 유리한 것으로 나타났으며, 구해진 열분해 파라미터를 이용하여, PPSK의 내열성을 평가한 결과 비교적 우수하다고 판단되었다.

ABSTRACT: In this study, thermal degradation kinetics of poly(phenylene sulfide ketone) [PPSK] was investigated with thermo-gravimetric analyzer (TGA). Their thermal degradation behaviors of PPSK were investigated by dynamic thermo-gravimetry, over the temperature range 200-700 °C and at various heating rates of 0.5, 1, 5, 10, 50, and 100 °C/min, respectively. Maximum degradation temperatures were in the range of 448 °C and 631 °C. To determine activation energy of thermal decomposition, Kissinger method, Ozawa method, and Friedman method were used and respective activation energies were 203, 234, and 232 kJ/mol. It is advantageous to use Ozawa method in determining thermal decomposition parameter of PPSK. These parameters indicate that this material has good thermal stability.

Keywords: thermal stability, poly(phenylene sulfide ketone).

서론

폴리페닐렌설파이드 (PPS)계 유도체들 중에서 폴리페닐렌설파이드케톤 (PPSK)은 주쇄에 분자간 인력을 증가시킬 수 있는 극성기(C=O)가 벤젠링 사이에 존재한다. 따라서 PPS보다 높은 유리전이 온도(T_g)와 용융온도(T_m)를 가지게 되고, 높은 온도범위에서 사용될 때 우수한 열안정성을 보일 것으로 예상된다. 그러므로 이러한 고내열성 수지는 실제적인

적용이 이루어지기 전에 사용온도에서 충분한 내열성 시험이 필요하다.

재료의 내열성을 예측할 수 있는 간단한 방법으로 thermo-gravimetric analyzer (TGA)를 이용할 수 있다. TGA를 이용한 열중량 시험은 재료의 무게변화 온도와 시간의 함수로 측정하고, 그 결과를 이용하여, 재료의 열분해 메카니즘과 사용시간에 관한 간접적인 정보를 얻을 수 있다.¹⁻¹⁴ 이와 관련된 이론들은 1950년대와 1960년대에 걸쳐서 다양한 형태의

식으로 유도되어졌다. 1957년 Kissinger는 승온속도에 따른 최대 분해온도변화를 이용하여, 분해 활성화 에너지를 구하는 Kissinger method를 제안했다.⁵ 이 방법은 간단하게 열분해 활성화 에너지를 측정할 수 있다는 점에서는 유리하나, 최대 분해속도를 갖는 온도 근처에서는 급격한 중량감소로 인해 상대적으로 부정확한 결과를 나타낸다고 보고되었다.⁶ 그리고 Ozawa와⁷ Flynn, Wall에⁸ 의해서 각각 독립적으로 제안된 방법으로, 분해반응의 일정한 전환율에서 온도와 분해속도와의 관계를 이용한 isoconversional method가 있으며, 이는 이론 유도과정에서 나오는 복잡한 적분식을 근사식으로⁹ 표현함으로써, 분해 활성화 에너지를 구할 수 있는 방법이다. 이와는 달리 1964년 Friedman은¹⁰ 시료의 중량변화를 시간에 대해 미분한 결과를 이용하여, 분해 활성화 에너지를 구하는 differential method를 제시하였으며, Freeman과 Carrol은¹¹ 시료의 중량변화를 온도에 대해서 미분한 결과의 차이와 온도와의 관계를 이용하는 difference-differential method를 제시하였다. 1966년 Flynn과 Wall은¹² 위에 제시된 다양한 이론들에 대한 타당성을 평가하였으며 이들 이론들은 실제 무기 화합물과 고분자의 열분해에 적용한 많은 보고들이 있다.^{4,13-16} 특히 PPSK와 구조가 유사한 poly(aryl ether ether ketone)의 열안정성에 관한 연구가 1989년 Day와 Cooney 등에¹⁷ 의해서 발표되었다.

본 연구에서는 합성된 PPSK의 승온속도 변화에 따른 TG 결과물을 Kissinger method,⁵ Friedman method,¹⁰ Ozawa method에⁷ 각각 적용하여, 분해 활성화 에너지를 구하고, 이를 통하여 PPSK의 열안정성을 평가하고자 한다.

실 험

재료. 본 실험에서 사용한 PPSK 중합체는 4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP) [Aldrich Chemical사]과 sodium sulfide ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [Showa chemical사]를 단량체로 하여 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 용매하에서 중합온도 230 °C, 중합시간 4시간, 단량체 몰비는 sodium sulfide/DCBP=1.1/1, sodium sulfide의 결정수는 완전히 탈수하여 중합체 내부에 물이 존재하지 않도록 하여

중합한 것을¹⁸ 사용하였다.

열분석. 중합체의 열적성질은 Du-pont thermogravimetric analyzer TGA-2100을 이용하여 측정하였다. TGA는 질소기류하에서 상온부터 200 °C까지는 30 °C/min의 속도로 가열하고 200 °C에서 5분간 등온처리하여 TGA내부를 질소로 치환하였으며 그후 승온속도를 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 °C/min로 변화시키면서 온도변화에 따른 무게변화와 700 °C에서 잔류량을 각각 조사하였으며 이때 시료의 무게는 10.5 ± 0.3 mg으로 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 PPSK의 구조와 IR-spectrum을 통하여 PPSK의 특성 피크로 예상되는 C=O 기 (1655 cm^{-1})와 -S-기 ($800\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$)가 합성된 중합체 내부에 존재함을 확인 하였다.

본 연구에서 사용된 PPSK의 T_g 는 111 °C이며, cold crystallization temperature (T_c)는 148 °C, T_m 은 335 °C로 보고되어 있으며, 높은 T_m 을 가지고 있어 고 내열성을 나타낼 것으로 생각된다.

Table 1에서 PPSK의 승온속도에 따른 TGA 실험결과를 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라서 최대 분해속도를 가지는 온도 즉, 최대 분해온도와 700 °C에서 잔류량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 승온속도에 크게 영향을 받은 최대 분해온도만으로 어떤 재료의 내열성을 평가하는데는 어려움이

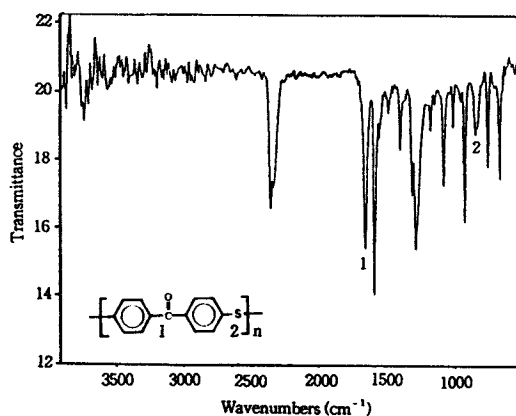


Figure 1. IR spectrum for poly(phenylene sulfide ketone).

Table 1. TGA Data for PPSK at Various Heating Rates

heating rate (°C/min)	maximum degradation temperature (°C)	% of residues at 700 °C
0.5	488	30
1	502	59
5	536	60
10	561	65
50	597	65
100	618	66

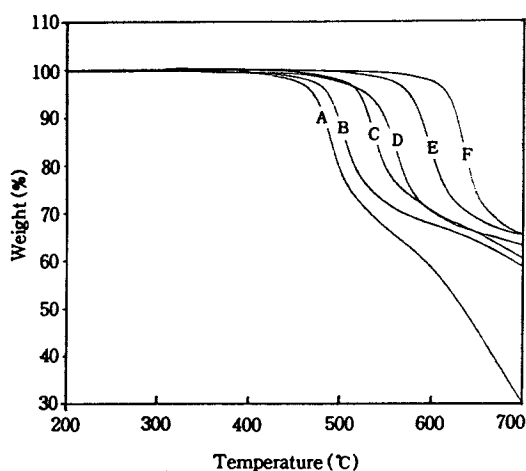


Figure 2. Plot of the weight vs. temperature obtained from TGA data for PPSK; heating rates: A 0.5; B 1; C 5; D 10; E 50; F 100 °C/min, respectively.

있다. 그러므로 열분해 반응에 관여하는 인자들 중에서 물질마다 고유한 값을 갖는 인자들을 이용하여, 재료의 내열성을 평가하는 것이 타당하다고 생각되며, 따라서 열분해 반응의 속도론적인 고찰이 필요하다. Fig. 2에서는 시료의 TGA 실험 결과를 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 °C/min 각각의 승온속도에 따라 나타내었다.

일반적으로 고체상태의 화학반응의 기본식은

$$\frac{da}{dt} = f(a) k(T) \quad (1)$$

(1)식과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 a 와 T 는 각각 분해반응 전환율과 절대온도를 의미하고 da/dt 는

시간에 따른 전환율의 변화를 나타내며 $f(a)$ 와 $f(T)$ 는 각각 분리 가능한 전환율과 온도의 함수를 나타낸다. (1)식은 승온속도의 차이에 따라 분해시험에 소요되는 시간이 차이가 남으로 상대적인 비교가 어렵게 된다. 따라서 (1)식의 양변을 β 로 나누어 주면,

$$\frac{da}{dt} = \beta^{-1} f(a) k(T) \quad (2)$$

(2)식을 얻을 수 있고 동일한 온도범위에서 승온속도를 변화시킬 때 상대적인 비교가 가능하며 (2)식을 각각 변수분리해서 적분하면 아래 (3)식을 얻을 수 있다.

$$F(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \beta^{-1} \int_{T_0}^T k(T) dT = S(T) \quad (3)$$

위의 식에서 반응속도 상수 $k(T)$ 는 Arrhenius 식을 이용하여 표현할 수 있다. A 는 빈도인자 (pre-exponential factor), E 는 분해 활성화 에너지, R 은 기체상수이다.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$f(a) = (1-a)^n \quad (5)$$

또한 분해함수 $f(a)$ 는 식 (5)와 같이 둘 수 있고, n 은 반응차수를 나타낸다. (4)식과 (5)식을 (2)식에 대입하고, 최대 분해속도와 최대 분해온도와의 관계를 이용하여, $n=1$ 인 경우 아래 (6)식과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{d \ln (\beta / T_{\max }^2)}{d \ln (1 / T_{\max })} = -\frac{E}{R} \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 분해 활성화 에너지를 구하는 방법을 Kissinger method라 한다. 이 방법은 열분해 반응에서 중량감소가 급격히 일어나는 지점 즉, 최대 분해온도와 그때의 최대 분해속도만을 이용하기 때문에 쉽게 분해 활성화 에너지를 구할 수 있으나, 최대 분해온도에서 급격한 중량감소로 인한 오차가 발생되

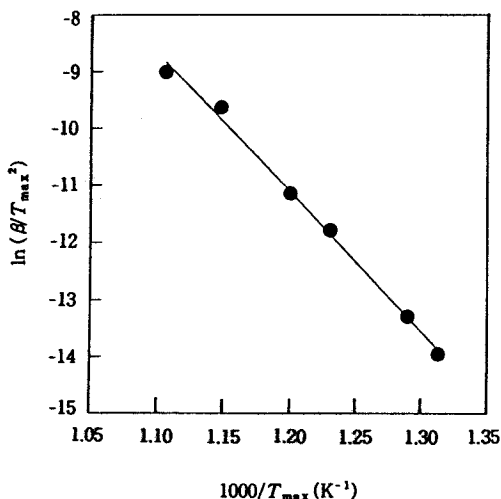


Figure 3. Kissinger plot for PPSK degradation under nitrogen atmosphere.

기 쉽고, 분해 반응초기와 후기의 분해 거동을 고려할 수 없으므로, 정확한 분해 활성화 에너지를 측정하는 데는 불리하다. Table 1의 실험결과로부터 Kissinger method인 (6)식을 이용하여 plot하면 Fig. 3과 같고, 그래프의 기울기로부터 분해 활성화 에너지 203 kJ/mol를 얻을 수 있다.

이와는 달리 분해 활성화 에너지를 구하는 방법으로 미분값을 이용하는 Friedman method가 있다. 이 방법에 사용되어지는 식은 (4)식을 (2)식에 대입하여 양변에 자연로그를 취함으로써 얻을 수 있으며 아래 (7)식과 같다. 아래 식에서 $\alpha = (W_0 - W)/W_0$ 로 나타낼 수 있으며, 이때 W 는 시료의 무게이고 W_0 는 시료의 초기무게이다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\frac{-dW}{dt}\right) = \ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

(7)식에서 $\ln(d\alpha/dt)$ 와 $1/T$ 을 플롯함으로써 분해 활성화 에너지를 구할 수 있으며, Fig. 4에 α 가 0.05에서 0.2까지의 Friedman plot을 나타내었다. 이때 그래프의 기울기로부터 분해 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 평균 분해 활성화 에너지는 232 kJ/mol, A 는 $1.7673 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ 이며 α 가 0.25이상에서는 그래프가 직선관계를 벗어났다. Fig. 4의 그래프에서 각각의 전환율에 따라 구해진 분해 활성화 에

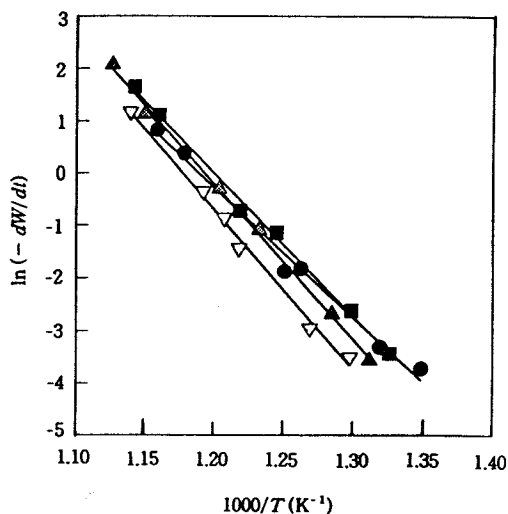


Figure 4. Friedman plots of $\ln(\text{rate of weight loss})$ vs. $1/T$ for PPSK. Fractional conversion (α): ● 0.05, ■ 0.1, ▲ 0.15, ▽ 0.2.

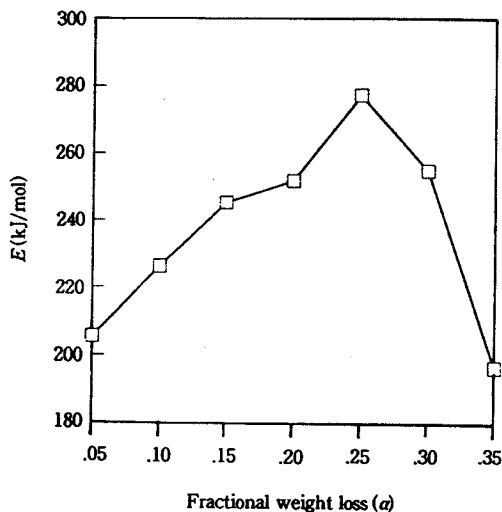


Figure 5. Calculated activation energies (E) by Friedman method as a function of fractional weight loss (α) for PPSK.

너지를 Fig. 5에 나타내었다.

한편, 승온속도를 달리했을 때 동일한 분해반응 전환율에서 온도와 승온속도와의 관계를 이용하여 분해 활성화 에너지를 구하는 Ozawa method가 있다. 앞의 (3)식에 (4)식을 대입하여 적분하면,

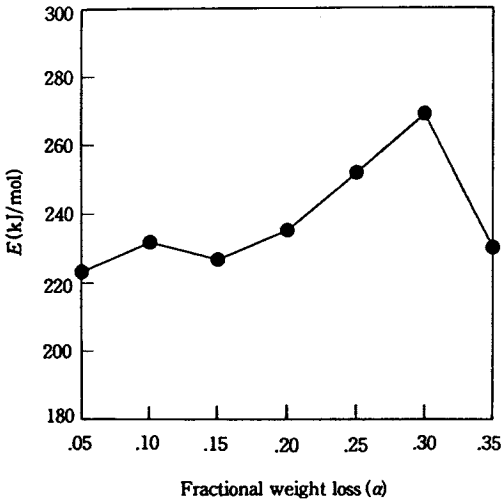


Figure 6. Ozawa plots of $\ln(\text{heating rate})$ vs. $1/T$ for PPSK. Fractional conversion (α): ● 0.05; ■ 0.1, ▲ 0.15, ▽ 0.2, ◆ 0.25.

$$F(\alpha) = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) \left[\frac{-e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \left(\frac{e^x}{x}\right) dx \right] = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) p(x) \quad (8)$$

을 얻을 수 있다. 이때 $x = -E/RT$ 로 정의되며 $p(x)$ 는 $-60 < x < -20$ 의 범위에서 Doyle approximation을⁹ 이용하면 비교적 간단한 (10)식을 얻을 수 있다.

$$\ln p(x) \cong -5.3305 + 1.052x \quad (-60 < x < -20) \quad (9)$$

$$\ln F(\alpha) \cong \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta - 5.305 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (10)$$

(10)식에서 $\ln \beta$ 와 $1/T$ 에 대해서 플롯함으로써 그래프의 기울기로부터 분해 활성화 에너지를 구할 수 있다. Fig. 9는 Ozawa method를 이용하여 분해 활성화 에너지를 구하기 위해 $\ln \beta$ 와 $1/T$ 에 대해 플롯한 그림이다. Fig. 6에서 볼 수 있는 것과 같이 α 가 0.25이하에서는 Ozawa method에 의한 그래프가 비교적 좋은 직선관계를 보임을 알 수 있고, 이때 분해 활성화 에너지 값들의 평균은 233 kJ/mol이다. 한편, α 가 0.3이상의 경우는 직선관계를 벗어났다. 이같은 이유는 전환율이 높아짐에 따라 보다 복잡한 분해반응이 일어나고 있기 때문으로 생각할 수 있다. α 가 0.05에서 0.35까지 변화할 때 각각의 전환율에

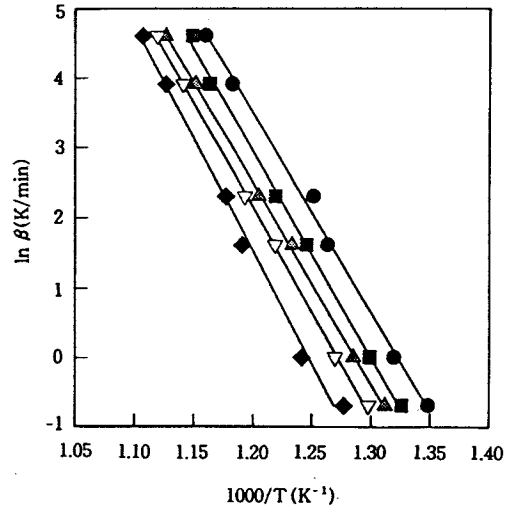


Figure 7. Calculated activation energies (E) by Ozawa method as a function of fractional weight loss (α) for PPSK.

서 구해진 분해 활성화 에너지를 Fig. 7에 나타내었다. α 가 0.05에서 0.2까지는 분해 활성화 에너지의 큰 변화가 없음을 알 수 있으며, 이로부터 분해반응 초기에는 비교적 균일한 반응 메카니즘으로 분해가 이루어짐을 추정할 수 있다. 위의 Ozawa method와 Friedman method 모두 높은 전환율에서 분해 활성화 에너지가 크게 변화하는 것은 분해반응에 의한 생성물이 또 다시 분해반응에 관여하기 때문으로 생각된다.

위의 결과로 미루어 볼 때 분해 활성화 에너지를 구하기 위해서 Fig. 7에서 사용되어진 방법이 달라짐에 따라서, 각각 구해진 분해 활성화 에너지들 간에 차이가 발생함을 볼 수 있다. 적분에 의한 Ozawa method는 이론 유도과정에서 근사식을 이용해야 하는 단점이 있으나, 미분에 의해 분해반응 속도를 구해야 하는 Friedman method보다 간단하게 분해 활성화 에너지를 구할 수 있다. 여러 가지 방법 중에서 Ozawa method를 적용한 경우가 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있다는 보고가 있다.¹⁷ 한편, PPSK와 구조가 유사한 poly(arylene ether ketone)의 분해 거동에 대해서는 많은 연구 결과가 발표되어 있지만 분해의 정확한 메카니즘은 밝히지 못하고 있다. 그러나 Flynn과 Wall,¹² Florin과 Wall의¹⁹ 이론적 계산식을 도입하여 분석한 결과, 초기의 분해거동은 1차

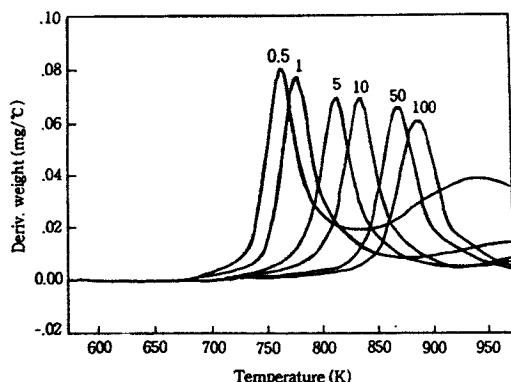


Figure 8. TGA thermograms for PPSK at various heating rates of 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 K/min.

반응에 의한 것으로 알려져 있다.²⁰ PPSK의 경우에도 1차의 분해거동을 따른다고 가정하고 α 가 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25인 경우 Ozawa method에서 Fig. 6의 절편으로부터 A 값 $8.9643 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 을 얻을 수 있다.

Fig. 8은 승온속도를 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 °C/min로 변화시킬 때 온도변화에 따른 시료무게의 온도에 대한 미분값을 그래프로 나타내었다. 승온속도가 증가됨에 따라서 피크의 높이가 낮아지며, 전체적으로 피크의 오른쪽 영역이 복잡하게 나타남을 관찰할 수 있다.

분해반응의 차수를 1차로 고정하고 (2), (3), (4), (5)식을 조합하면 (11)식을 얻을 수 있다.

$$1 - \alpha = \exp \left[-\frac{AE}{\beta R} p(x) \right] \quad (11)$$

(11)식에 Ozawa method로 구한 분해 활성화 에너지와 A 값을 대입하여 da/dT 와 T 에 대해서 플랫폼하면 Fig. 9와 같은 그래프를 얻을 수 있다. 승온속도가 달라짐에 따라서 나타나는 피크의 이동은 Ozawa method로부터 구한 Fig. 9의 그래프가 Friedman method로 구한 분해 활성화 에너지와 A 값으로부터 얻은 그래프보다 실제 실험에서 얻은 Fig. 8의 그래프와 잘 일치하였다. 그러나 계산된 피크의 오른쪽 영역은 실제 결과와는 많은 차이가 있음을 볼 수 있다.

1980년대에 J. H. Flynn에²⁰ 의해서 복잡한 분해

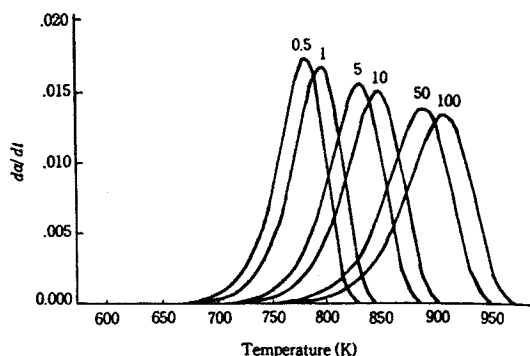


Figure 9. da/dT vs. temperature for a first order reaction at heating rate of 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 K/min: $E = 234 \text{ kJ/mol}$, $A = 8.9643 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$.

반응에 대한 연구가 이루어졌다. Flynn은 복잡한 분해반응을 서로 다른 두 가지 1차반응이 각각 독립적으로 일어나는 경우와 서로 경쟁적으로 일어나는 경우로 가정하고, 일반적인 분해반응의 활성화 에너지를 고려하여, 분해반응에 관한 다음과 같은 모델을 제안하였다.

1. 두 반응이 각각 독립적으로 일어나는 경우

$$1 - \alpha = a \left[\exp \left(-\frac{A_1 E_1}{\beta R} \right) p(x_1) \right] + (1 - \alpha) \times \left[\exp \left(-\frac{A_2 E_2}{\beta R} \right) p(x_2) \right] \quad (12)$$

2. 두반응이 각각 경쟁적으로 일어나는 경우

$$1 - \alpha = \exp \left[-\frac{A_1 E_1}{\beta R} p(x_1) - \frac{A_2 E_2}{\beta R} p(x_2) \right] \quad (13)$$

와 같이 주어지며, 이때 α 는 전체 분해반응에서 각각의 분해반응이 차지하는 분율이다.

Flynn의²⁰ 연구결과 중 두 반응이 각각 독립적으로 일어나는 경우와 Fig. 8의 실제 결과와 비교했을 때 유사한 결과를 나타내고 있다. 두 분해반응이 상호 경쟁적으로 일어나는 경우는 적용되어진 활성화 에너지와 A 값, 그리고 승온속도의 변화에 대해서도 두 분해반응의 피크가 분리되는 현상을 관찰할 수 없다. 위의 계산 결과로 미루어 PPSK의 분해반응은 초기

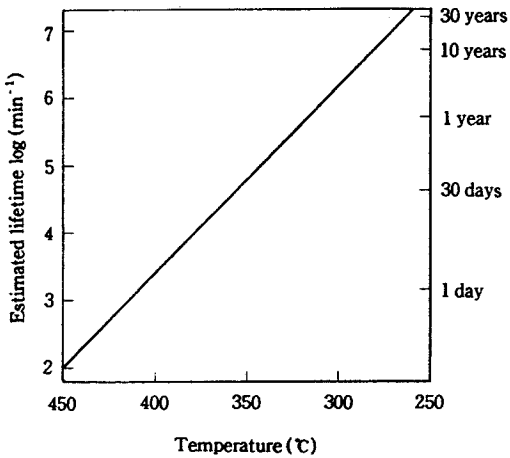


Figure 10. Estimated lifetime prediction curve based on $\alpha=0.05$ from Ozawa method.

분해반응과 다른 독립적인 분해반응이 존재한다고 추정할 수 있다. Ozawa method로 구해진 분해 활성화 에너지와 빈도인자를 이용하여 분해반응 전환율이 일정할 때 온도에 따른 열분해 시간을 예측할 수 있다. Fig. 10에는 분해반응 전환율 α 가 0.05일 때 Ozawa method로 구한 분해 활성화 에너지와 빈도인자를 이용하여 재료의 무게 감소가 5% 일어날 때까지 걸리는 시간을 온도에 대해서 나타내었다. 일반적으로 고 내열성 수지들은 높은 가공온도와 사용온도로 인해 수지의 열적인 안정성이 중요시되고 있으며, Fig. 10에서 구해진 열분해 life-time을 이용하여 대략적인 열안정성을 평가할 수 있다. 앞의 결과로부터 $\alpha=0.05$ 일 때 PPSK의 열분해 life-time은 300 °C에서 3년 2개월 이상으로 나타났으며 열안정성은 비교적 우수한 것으로 평가된다.

결 론

본 연구에서는 PPS 유도체중의 하나인 poly (phenylene sulfide ketone)[PPSK]의 열적성질을 TGA를 이용하여 조사하였다. 승온속도가 0.5에서 100 °C/min까지 변화할 때, 최대 분해온도는 448 °C에서 631 °C까지 변화하였으며, 분해 활성화 에너지는 Kissinger method, Ozawa method와 Friedman method가 사용되었으며, 구해진 분해 활성화 에너지는 각각 203, 234, 232 kJ/mol로 나타났다. PPSK

의 분해 활성화 에너지를 구하는 방법으로는 Ozawa method가 가장 유리한 것으로 판단되고, 열분해가 일어날 때 초기 분해반응과 다른 독립적인 분해반응이 존재하는 것으로 추정되며, PPSK의 내열성은 비교적 우수한 것으로 평가된다.

감사의 글: 본 연구는 KOSEF 95-0300-03-01-3에 의해 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Flynn, *Polym. Eng. Sci.*, **20**(10), 675 (1980).
2. H. A. Schneider, "Degradation and Stabilization of Polymers", ed. by H. H. G. Jeilinek, p. 506, Elsevier, Amsterdam, 1983.
3. J. Flynn, "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", ed. by H. H. G. Jeilinek, p. 573, Elsevier, Amsterdam, 1978.
4. J. R. MacCallum and J. Tanner, *Eur. Polym. J.*, **6**, 907 (1970).
5. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
6. G. Varhegyi, *Thermochim. Acta*, **110**, 95 (1987).
7. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
8. J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polym. Lett.*, **4**, 323 (1966).
9. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
10. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, **6C**, 183 (1964).
11. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
12. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bureau of Stds.*, **70A**(6), 487 (1966).
13. D. A. Anderson and E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.*, **54**, 253 (1961).
14. P. K. Chatterjee, *J. Polym. Sci.*, **3A**, 4253 (1965).
15. H. C. Anderson, *Makromol. Chem.*, **51**, 233 (1962).
16. S. Igarashi and H. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 176 (1964).
17. M. Day, J. D. Cooney, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 323 (1989).
18. M. S. Kim, H. S. Lim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)* **22**, 553 (1998).
19. L. A. Wall and R. E. Florin, *J. Res. Nat. Bureau of Stds.*, **60**, 451 (1958).
20. J. H. Flynn, *Thermochimica Acta*, **37**, 225 (1980).