

高分子物質의 熱分解에 관한 研究 (第 1 報) 熱天秤에 의한 研究

成 佐 慶*

(1963. 3. 29 受理)

On the Pyrolysis of Polymers

I. Thermogravimetric Analysis of Polymers

By Chwa-Kyung Sung

National Industrial Research Institute

The weight decrease curves of 18 kinds of polymers have been measured by thermobalance at the same condition where temperature is increased 1°C per minutes under nitrogen or air atmosphere. The curves are further differentiated to obtain rate curve of weight decrease. Those curve offer a method to compare relative thermal stability, effects of oxygen or modes of thermal degradation of polymers qualitatively. The curves could be classified into following four types:

Polystyrene, polymethylmethacrylate and acetal polymer belong to the first type. Those polymers depolymerize mainly into corresponding monomers, weight decrease curves are steeply up to perfect vaporization of polymers and rate curves show a relatively sharp peak. (Type I)

Polyvinyl chloride represents the second type. This polymer decomposes with splitting off of hydrogen chloride. The thermogravimetric curve rises rapidly at first, then level off at the moderate weight decrease and gradually rises. Polyvinyl acetate also belongs to this class. (Type II)

The modification of the second type is represented by polyester. The curve at the early stage is less steep, the leveling off at the next stage is less clear and the final rising of the curve is steeper than the normal second type. Polyamide, polyurethane, and polycarbonate belong to this type. (Type III)

The thermal decomposition of the third type polymers is more complex than that of others. Various irregular chain scissions including side chain splitting and depolymerization to monomers occur simultaneously. The weight of the polymer decreases gradually and the rate curve does not show sharp peaks. Polyvinyl alcohol and diene polymers belong to this type. (Type IV)

Generally, polycondensation polymers are more stable toward heat than addition polymers and polymers having aromatic nucleus show good thermal stability. Polymers having tertiary carbon atoms such as polystyrene or polypropylene and acetal resin start decomposition under air atmosphere at the temperature below 50°C or more of the temperature where the polymers start decomposition under nitrogen atmosphere.

緒 論

高分子物質의 熱分解의 研究는 分解機構의 解明, 分解의 難易와 構造와의 關係의 解明을 目的으로 하는 것이며 이 問題는 實用的 見地에서는 高分子物質成形成時

의 加熱에 의한 變質, 高分子物質劣化의 問題와 關聯된다. 熱分解의 研究는 一定溫度에서의 重量이나 分子量의 時間的 變化를 追跡하는 方法에 依하여 主로 動力學的 見地에서 많은 結果가 얻어지고 있으며 近來에 와서는 赤外線分析, 質量分析, 熱示差分析, Gas chro-

* 國立工業研究所

matography 등의 手段의 導入으로 많은 知見이 얻어지고 있다.

熱天秤에 의한 熱重量分析은 Vassallo 가 指摘하듯이¹⁾ 確實히 Polymer characterization 이나 熱分解研究의 좋은 手段이다. 熱天秤을 使用하여 一定溫度에서의 重量의 時間的變化를 測定하는 方法은 Grassie, Jellinek 및 美國 Bureau of standards 研究者들에 依하여 使用되어 왔으나 溫度를 連續적으로 上昇시키고 重量減少를 追跡하는 方式을 高分子物質에 適用한 報告는 그리 많지 않다. Anderson 과 Freeman 은²⁾ Styrene 變性 Polyester 의 熱分解研究에 이 方式과 熱示差分析을 利用하였고, Anderson³⁾, 可知⁴⁾ 등이 各各 Epoxy 樹脂 및 Terephthalic acid 系 polyester 의 熱分解研究에 이 方式을 適用한 것을 報告하고 있으며, 鶴田가⁵⁾ Polyvinyl chloride(PVC), Polyvinyl acetate(PVAc), 天然 고무 등의 熱分解를 이 方式으로 研究하였으나 不明한 點이 많다.

高分子物質의 熱分解는 熱分解條件의 支配를 많이 받으므로 이들의 熱에 對한 舉動을 比較하려면 可及의 同一條件下에서의 實驗結果를 使用하여야 한다는 點에 立脚한 實驗이나 研究 報告가 없으며 眞空下나 不活性氣體下에서의 熱分解研究는 많으나, 同一條件下에서 不活性氣體下에서의 熱分解와 空氣下에서의 熱分解를 比較한 結果가 別로 없으므로 著者는 18 種의 合成高分子物質에 對하여 이들의 熱安定性, 空氣中加熱時的 變化, 熱分解模樣을 比較할 目的으로 可及의 同一條件下에서 熱天秤에 依하여 一定速度로 溫度를 上昇시키며 熱重量減少를 測定하였다. 이렇게 얻은 曲線은 分解反

應의 動力學的 解析에는 不適當하나 比較의 目的에는 充分하다.

實 驗

實驗方法

熱天秤은 Stanton 社製의 것을 使用하였으며 原來 이 熱天秤은 霧圍氣調節이 不可能하였던 것이었으므로 試料保持部를 Fig. 1 과 같이 改造하여 加熱霧圍氣를 變化調節하도록 만들었다. 試料容器는 直徑 14 mm, 높이 10 mm 의 Pyrex 製圓筒形의 것을 使用하였다.

試料容器에 試料 約 0.1 g 을 넣고 支持台 위에 놓은 다음 窒素下 加熱인 때는 窒素를 위로부터 通하여 內部 空氣를 完全 置換한 다음 溫度를 上昇시킨다. 空氣下 加熱인 때는 그대로 空氣를 通하며 加熱을 始作한다. 溫度上昇速度는 모든 實驗에서 每分 1°C 로 一定히 하였으며 窒素와 空氣의 流速도 每分 約 100 ml 로 하였다. 各溫度에 따라 自動적으로 記錄된 重量에 依하여 重量減少率과 溫度와의 關係曲線을 作成하고 다시 이 曲線을 圖上微分하여 重量減少速度曲線을 얻어 比較하였다.

試 料

Polystyrene(PS)은 Styrene 에 對하여 Benzoyl peroxide 0.02% 를 넣고 90~95°C 에서 15 時間, 100°C 에서 10 時間 熱重合시킨 것으로 生成重合體는 Benzene 에 溶解시키고 이 溶液을 多量의 Methanol 에 注入하여 精製를 되풀이하고 眞空乾燥한 試料이며 Polymethylmethacrylate(PMMA)도 마찬가지로 Methylmethacrylate 에 Benzoyl peroxide 0.02% 를 넣고 90°C 20 分, 60°C 2.5 時間, 다음 100°C 2 日間 加熱重合시키고 Acetone 溶液을 Methanol 에 注加하여 精製를 되풀이 하고 眞空乾燥한 試料를 使用하였다.

高密度 Polyethylene(PE)은 Grace W.R. & Co. 社의 Grex, 低密度 PE 는 DFDX-0111 를 그대로 使用하였고, Polypropylene(PP)은 美國 某會社研究室에서의 試製品으로 Isotactic 이며 Ingredient 을 含有치 않은 것이다. Polybutadiene(PB)은 美國 Goodyear 社研究室試製品으로 cis 形이다. Polyisoprene (PIP)도 Goodyear 社研究室試製品으로 cis 形의 것이다. Butyl rubber 는 Enjay chemical Co. 의 Butyl 218 이며 Polyurethane(PU)은 Baeyer 社製品 그대로를 使用하였다.

PVC, Polyvinyl alcohol(PVA)은 日本製試藥級の 것이며 PVAc 는 Höchst 社의 Mowilith 50, Polyvinylformal(PVF)은 釜山 美進化學의 「미르콘」纖維 그대로를 使用하였다.

Acetal Resin 은 du Pont 社의 Delrin 500 NC-10, Polycarbonate(PC)는 日本帝國人綱社의 Panlite 이고,

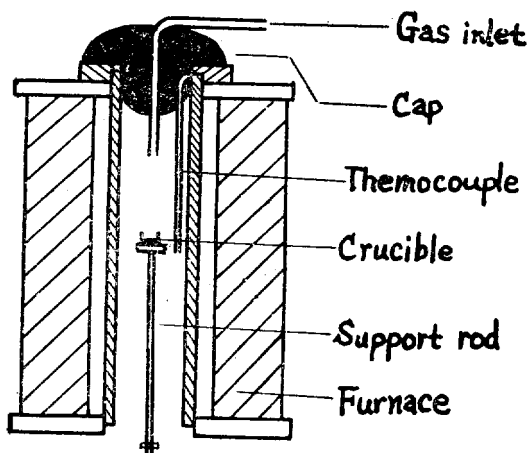


Fig. 1 Sample supporting system of thermobalance.

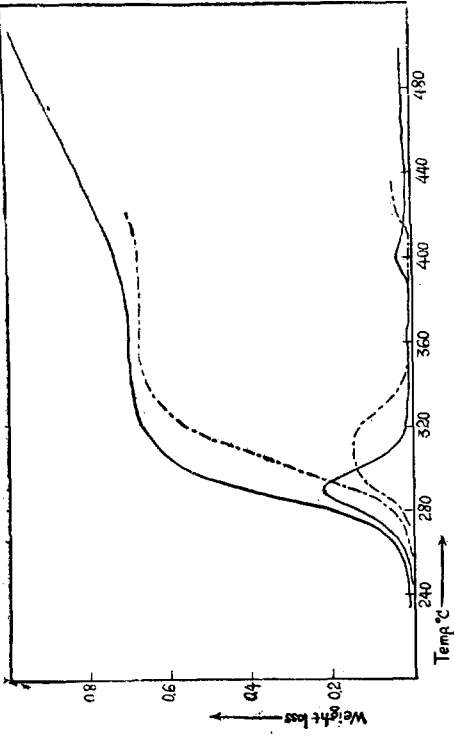


Fig. 2 Thermogravimetric analysis curve for PVC.

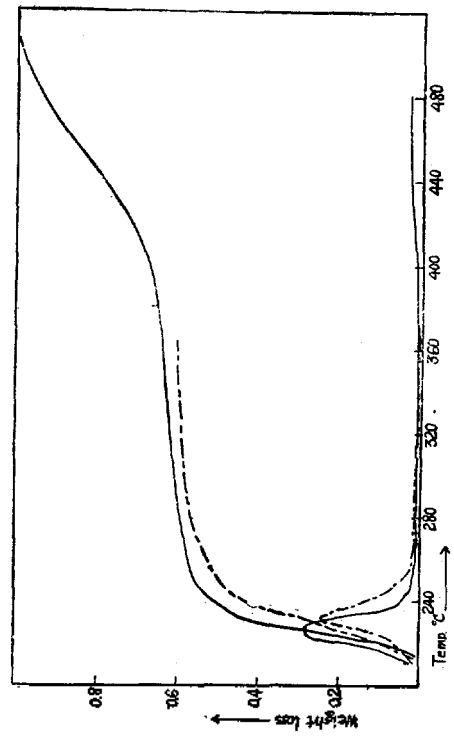


Fig. 3 Thermogravimetric analysis curve for PVAc.

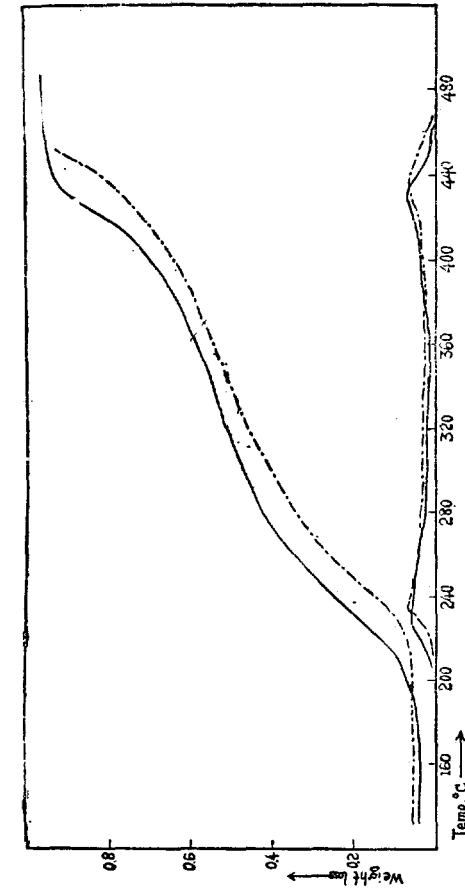


Fig. 4 Thermogravimetric analysis curve for PVA.

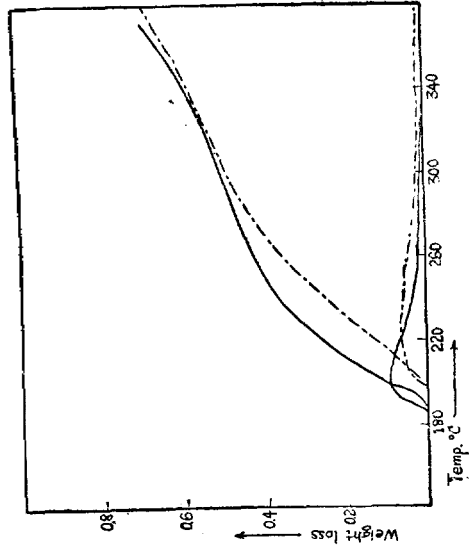


Fig. 5 Thermogravimetric analysis curve for PVF.

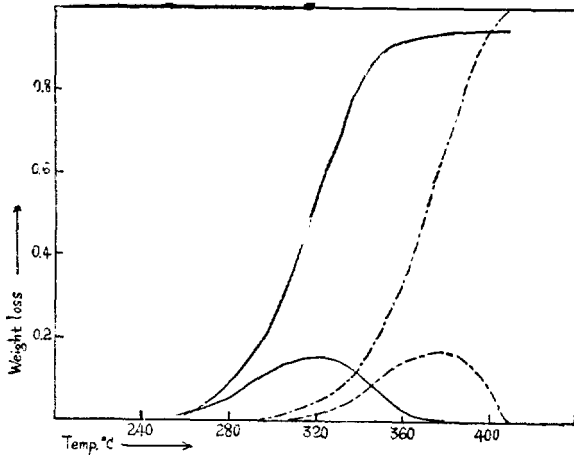


Fig. 6 Thermogravimetric analysis curve for PS.

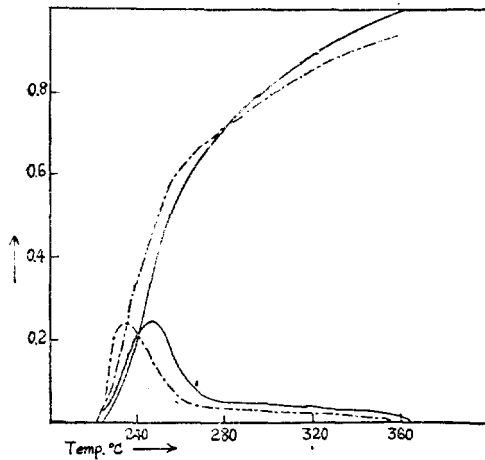


Fig. 7 Thermogravimetric analysis curve for PMMA.

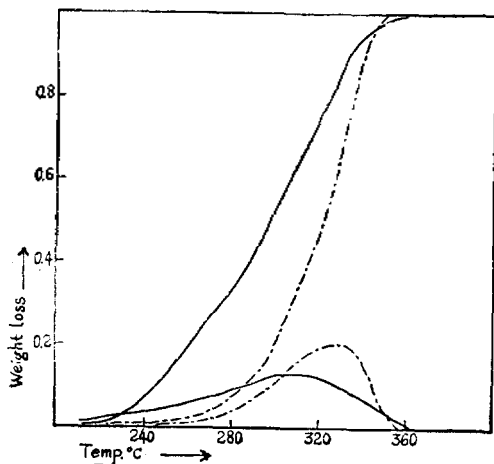


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curve for Butyl rubber

Nylon 66 과 Polyester 인 Dacron 은 du Pont 社製의, Nylon 6 은 日本 東洋레온社製의 纖維狀의 것을 使用하였다.

實驗結果 및 考察

Fig 2 乃至 19 에 18 種의 高分子 物質의 熱重量分析結果를 나타내었다.

實驗方法的 檢討

本實驗의 目的은 各 高分子 物質의 熱分解의 難易, 熱分解의 模樣, 酸素存在下에서의 分解等을 定性的으로 相互比較하고 그 結果를 化學構造와의 關聯下에 考察코자 하는 것이다.

動力學的研究의 目的으로 溫度가 그리 높지않은 條件下에서의 熱影響實驗에서는 試料의 形態가 結果에 影響을 준다. 擴散이 重要한 因子가 되기 때문에 可及的 얇은 필름의 形態가 勸獎되고 있으나 本實驗에서와 같이 高溫에서의 徹底한 分解를 目的으로 할때에는 試料形態의 影響이 低溫度에서 若干 있을수 있으나 分解曲線의 模樣이 크게 달라지리라고는 생각지 않는다. 特히 試料의 量도 이 點을 考慮하여 容器에 比하여 少量을 使用하였다. 試料의 結晶化度의 大小도 이런 高溫에서는 問題삼을 必要가 없다.

本實驗에 使用한 試料中 고무類와 纖維類 및 Polyethylene (PE)에는 微量의 Ingredient를 含有하는 市販品을 그대로 使用하였다. 그들의 存在는 熱分解 特히 酸素存在下의 熱分解에 影響을 줄것이 豫想된다. 그 影響도 化學構造에 따른 熱分解模樣을 完全히 變化시키리라고는 생각되지 않으며 그들의 完全除去는 不可能하다는 點을 생각할 때 오히려 市販品 그대로를 熱分解하여 比較함이 價値있는 것

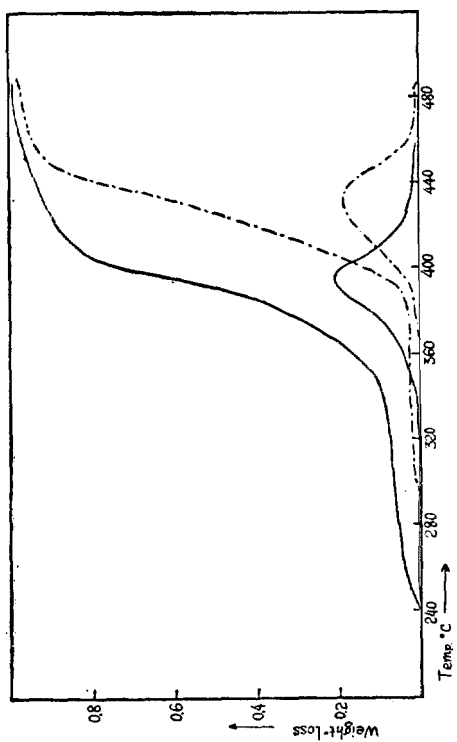


Fig. 10 Thermogravimetric analysis curve for PE (HD).

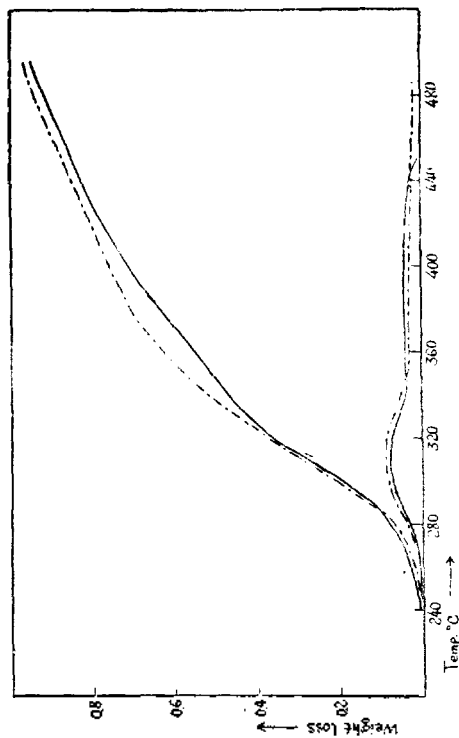


Fig. 12 Thermogravimetric analysis curve for PB.

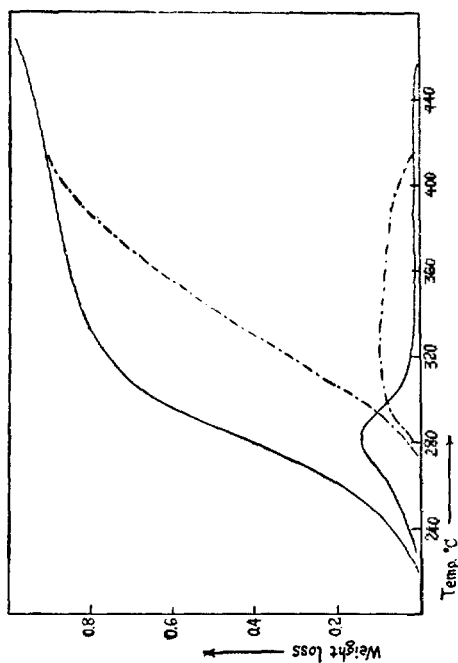


Fig. 9 Thermogravimetric analysis curve for PP

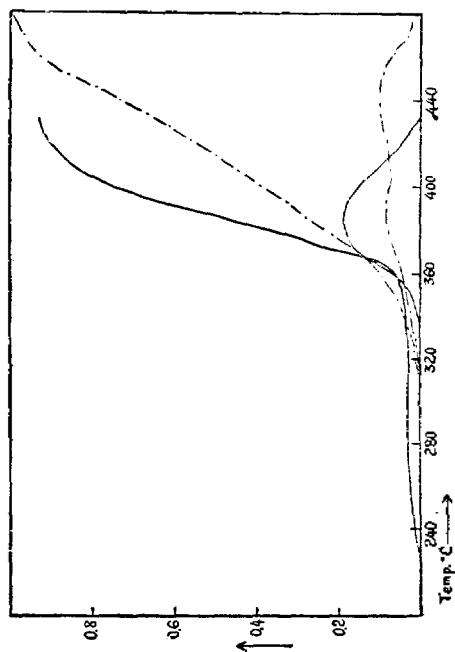


Fig. 11 Thermogravimetric analysis curve for PE (LD)

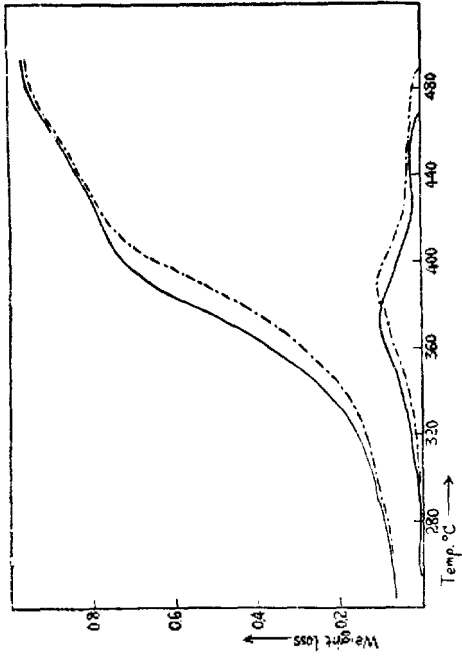


Fig. 14 Thermogravimetric analysis for Nylon 6.

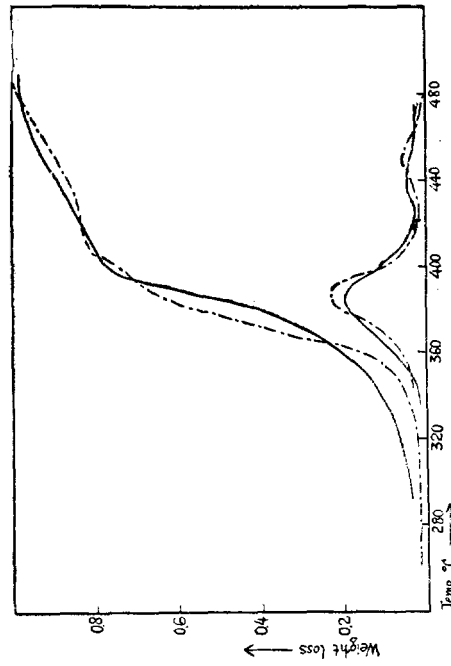


Fig. 16 Thermogravimetric analysis for Dacron.

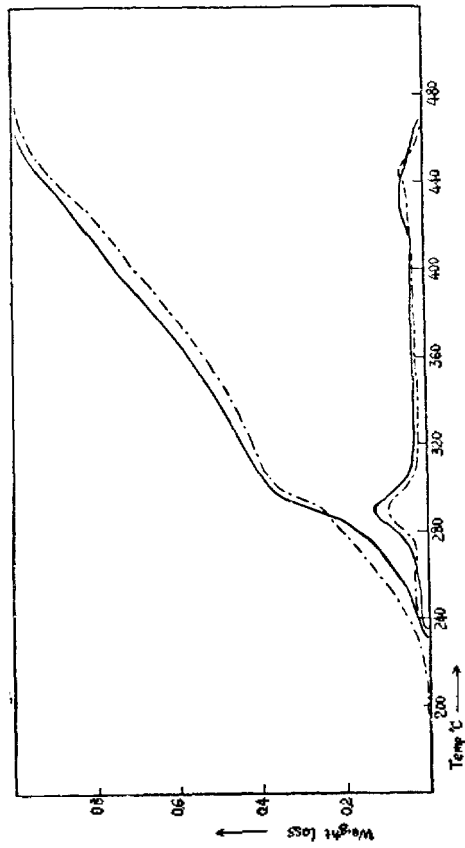


Fig. 13 Thermogravimetric analysis curve for PIP.

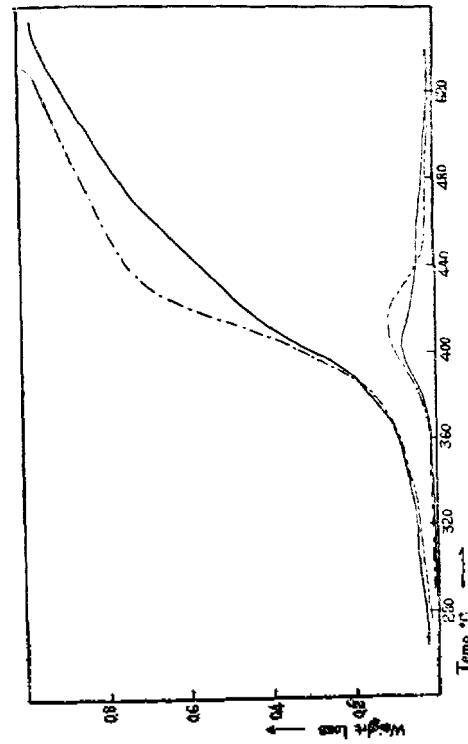


Fig. 15 Thermogravimetric analysis for Nylon 66.

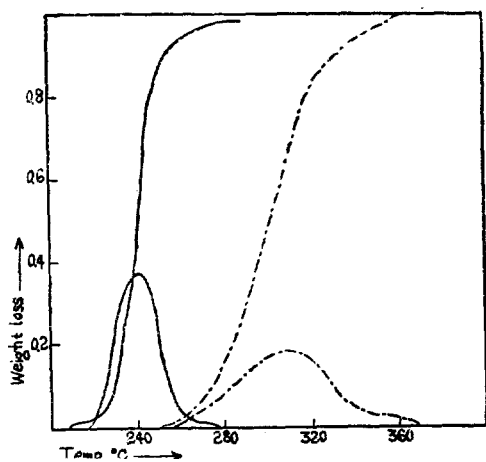


Fig. 17 Thermogravimetric analysis curve for Delrin.

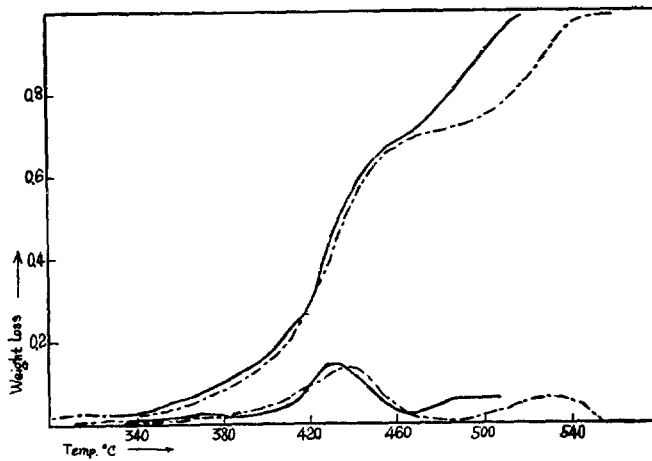


Fig. 18 Thermogravimetric analysis curve for PC.

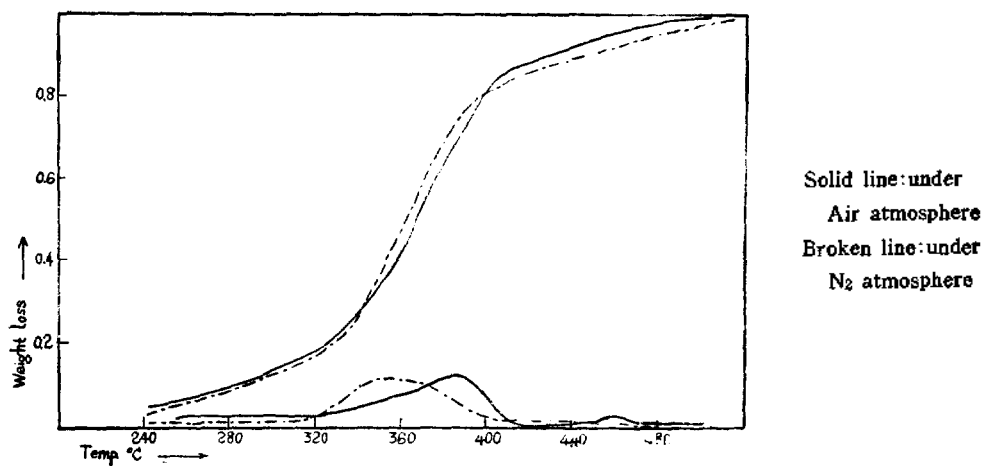
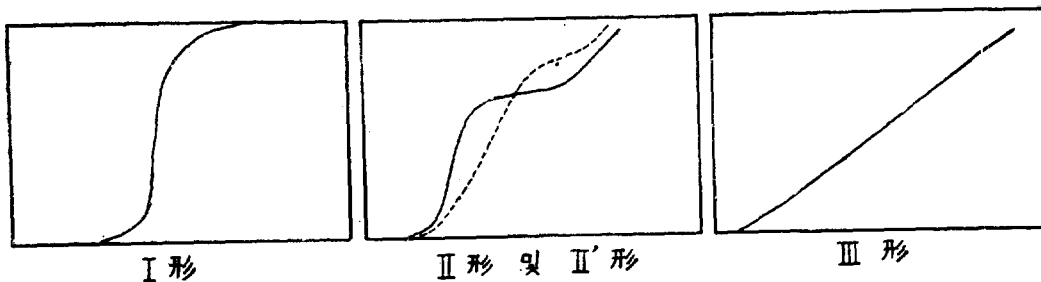


Fig. 19 Thermogravimetric analysis curve for PU.



Solid line: I. Broken line: I'

Table 1 Thermal degradation of polymers

Polymer	under N ₂		under Air	
	Ⓐtemp °C	Ⓑtemp °C	Ⓐtemp °C	Ⓑtemp °C
Polycarbonate	386	436	377	434
Polyethylene (H.D.)	396	426	350	392
Polyethylene (L.D.)	360	413	365	388
Nylon 66	364	414	364	425
Nylon 6	324	383	284	373
Dacron	354	380	340	383
Polyurethane	290	360	280	367
Polystyrene	333	368	282	315
Polyisoprene	252	347	264	338
Polybutadiene	284	338	284	355
Polyvinyl butyral	266	340	244	350
Polyvinyl formal	216	336	200	298
Polyvinyl alcohol	228	335	210	312
Polypropylene	292	340	248	285
Butyl rubber	285	315	247	298
Polyvinylacetate	287	315	275	296
Delrin	275	302	229	242
Polymethyl- methacrylate	230	250	234	254
PVC	224	250	220	239

Ⓐ Temperature at which polymer loses 10% of its weight.

Ⓑ Temperature at which polymer loses half of its weight.

으로도 생각됨으로 그대로 試料로 하였으며 定性的인 比較의 目的은 達成할 수 있으리라 생각한다.

試料의 分子量의 影響도 생각할 수 있으나 이것이 熱分解曲線의 模樣을 根本적으로 變化시키지는 않을 것이다.

熱分解 難易의 比較

熱重量分析曲線에서 各重合體가 10%의 重量減少를 나타내는 溫度와 50%의 重量減少를 나타내는 溫度를 求하여 窒素下에서의와 空氣下에서의 數值를 表로 한 것이 Table 1 이다. 이 溫度가 어떤 物理化學的意味를 갖는것은 아니나 各重合體의 熱에 對한 安定性, 酸化에 對한 安定性을 比較하는에는 便利하다. Achhammer 등은 Polymer의 化學構造와 安定性에 關한 Review에서⁶⁾ 從來 文獻을 綜合하여 各重合體의 熱安定性의 順序를 表示하고 있다. 그表中에는 Table 1의 重合體中 9種이 들어 있으며 熱安定性의 順序가 Table 1의 順序와 若干의 差異는 있으나 大略은 一致하고 있다.

Table 1을 보건데 大體로 縮重合에 依한 重合體

가 添加重合에 依한 重合體보다 熱安定性이 좋으며 芳香族核을 가진 重合體가 耐熱性이 크고, PVC, PVAc 같이 側鎖가 分離하는 重合體는 低溫에서 急速히 分解한다. 酸素 存在下에서는 窒素下 때보다 分解溫度가 50°C 또는 그以上 낮은 重合體는 PS와 PP 및 Delrin으로서 前兩者는 三次炭素原子를 갖인點이 共通되며 Delrin은 -O-CH₂-O-結合을 갖이고 있다.

各重合體의 熱重量分析曲線의 檢討

PVC와 PVAc가 加熱에 依하여 HCl, CH₃COOH를 잃는다는 것은 널리 알려져 있는 事實이며 특히 PVC의 脫 HCl에 關하여는 動力學的 研究가 많다. 本實驗의 熱重量曲線에 있어서도 Fig. 2 및 3에서 보는 바와 같이 PVC가 PVAc보다 더 低溫에서 分解한다는 點以外에는 分解曲線의 形狀과 酸素의 影響이 같다. 分解가 始作되자 重量減少速度는 急激히 上昇하여 極大에 達하고 다시 低下하여 對稱的인 減少速度曲線을 나타낸다. 重量減少가 거의 없을때의 重量減少率이 PVC 및 PVAc에 있어 各各 그중의 Cl이나 OCOCH₃가 全部 HCl 및 CH₃COOH로 脫却된다고 생각하여 計算한 理論減量인 58.4% 및 69.8%와 거의 一致하는 것은 PVC와 PVAc의 熱分解가 主鎖切斷에 依한 것보다 脫 HCl이나 脫 CH₃COOH에 依한 主鎖의 共扼二重結合形成이 증가 된다는 것을 意味하는 것으로 이것은 第2報에서의 熱分解生成物檢索으로도 認定된다. 空氣中 加熱에 있어서 後期에 曲線이 다시 上昇하는 것은 이렇게 생긴 重合體에서 酸素의 影響으로 主鎖切斷이 일어나는 것으로 생각된다. PVC의 脫鹽酸에 있어 Talamini 등은 酸素中의 脫鹽酸이 自動觸媒의 作用 하였고⁷⁾ Arlman도 酸素分壓이 높수록 脫鹽酸이 빠르다 하였다⁸⁾. 本實驗에 있어서도 空氣中加熱에 있어서는 PVC, PVAc 모두 窒素下加熱時보다 더 低溫에서 分解가 일어나며 分解速度의 極大值도 크고, 分解速度曲線 Peak의 幅도 좁아짐을 볼 수 있었다.

PVA는 構造로 보아 PVC나 PVAc와 類似하므로 이들과 마찬가지로 分解가 豫想되나 實地는 다르며 第2報에서의와 같이 물과함께 多數의 分解生成物이 生成한다. Fig. 4의 熱重量分析曲線의 形狀으로부터는 窒素中이나 空氣中이나 分解樣式에 큰 差異가 있는 것 같지는 않다. 重量減少速度曲線에 뚜렷한 큰 極大點도 없는 것으로 보아 各種樣式의 分解가 同時에 繼續하여 일어나는 것으로 推測된다. 空氣中의 熱重量分析曲線이 窒素下의 그것보다 위를 가는 것은 酸素의 影響을 말하여 주는 것으로, 酸素存在下에서 萬一 -CH(OH)-가 -C(=O)-가 된다면 初期에 있어서의 -CO- 生成이 分裂를 더욱 쉽게 하는 것으로 생각 할 수 있다. PVF

의 熱重量 分析曲線 (Fig. 5)의 形狀도 PVA의 그것과 類似하다. 다만 初期에 特히 酸素存在下에서는 큰 分解速度를 보여주는데 이것은 Fig. 17의 Delrin과 比較하여 볼때 PVF는 Delrin과 類似한 $-O-CH_2-O-$ 結合을 側鎖에 가지고있으며 Delrin의 큰 分解速度가 이 結合의 分裂에 依한것임을 생각하면 說明된다. PVF에서는 우선 側鎖의 $-O-CH_2-O-$ 結合의 分裂로 CH_2O 가 分離하고 그後는 主鎖의 分裂이 일어나는 것으로 생각된다.

PS와 PMMA의 熱分解機構는 徹底히 研究되어 있어 各 單量體로 分解하는 것은 公知의 事實이나 單量體收率에 있어서는 PMMA가 PS보다 越等히 크다. Fig. 6 및 7을 보아도 PMMA는 PS보다 훨씬 低溫에서 分解하며 重量減少速度曲線도 Sharp하며 速度의 極大值도 훨씬크다. 酸素의 影響은 PS가 PMMA보다 越等히 더 받는다. 이것은 PS가 三次炭素原자를 가졌고 PMMA에는 이것이 없다는것이 原因이다. 三次炭素原자를 가진 PP에 있어서도 PS와 마찬가지로 酸素存在下에서는 熱分解는 훨씬 低溫에서 일어난다.

Butyl 고무는 Isobutylene과 少量의 Isoprene과의 共重合體로서 Polyisobutylene은 PMMA와 마찬가지로 四次炭素原자를 가져 單量體로의 解重合이 優先적으로 일어날것이며 少量의 Isoprene이 共重合體成分으로 들어있어도 그 分解模樣은 바뀌지 않을 것이 豫想된다.

그것은 Isobutylene

單位の 四次炭素原子와 Isoprene單位の 炭素原子의 結合은 Isoprene單位の 二重結合의 α 위치 때문이다. 酸素存在下에서 分解가 더욱 빠른것도 四次炭素原子와 結合하고 있는 炭素原子가 酸素의 攻撃을 받기 때문으로 생각된다. Fig. 8의 曲線의 形狀은 PS의 그것과 類似하다.

PP는 構造로보아 PS와 類似하며 側鎖가 $-CH_3$ 基인것과 Phenyl基인것의 差異뿐이다. Fig. 9의 曲線과 Fig. 6의 曲線을 比較하면 特히 窒素存在下에서의 曲線의 形狀이 다르며 PP의 그것은 PS와 PVA의 그것들의 中間의 形狀이다. 第4報의 結果로보아도 PP의 窒素下 熱分解에서 Propylene이 多量生成하나 그밖의 炭化水素도 多數 同時에 生成하고 Propylene의 生成比率는 PS에서 Styrene의 生成比率보다 훨씬 小하다. 그것은 PP의 窒素存在下에서의 熱重量分析曲線이 PS와 PVA의 中間이라는 것과 一致하는것으로 PS에서 Styrene生成과 마찬가지로 PP에서 Propylene이 生成하는데 그比率는 PS에보다 小하고, PVA 分解때와 같이 PP에서 다른 炭化水素들이 生成하는것이다. 酸素의 影響은 三

次炭素原子의 存在에 依하여 PS때와 마찬가지로 크게 받으며 重量減少曲線의 形狀도 空氣下에서의 PS의 曲線과 大體로 類似하다.

PE의 供試品은 高密度(HD)의 것과 低密度(LD)의 것 2種으로 窒素下 加熱에 있어 LD쪽이 分解溫度가 HD보다 낮은것은 (Fig. 10, 11)分岐構造의 存在에 依한것으로 생각되나 酸素存在下에서의 分解모양은 若干 다르다. PE의 酸化에 關하여는 研究가 많고 酸素吸收量도 LD가 많고 吸收速度도 LD가 HD보다 크며⁹⁾ 赤外線分析結果로도 LD가 더 쉽게 酸化된다하나¹⁰⁾ 反對의 結果를 報告한 例도 있다.¹¹⁾ 그러나 Fig. 10, 11을 比較할때 酸素存在下에서 LD가 HD보다 더 높은 溫度에서 重量減少가 始作되나 減少速度는 빠른것을 認定할수 있다.

PIP와 PB의 曲線(Fig. 12, 13)도 大體로 PVA의 曲線과 類似한 形狀을 나타내나 酸素의 影響은 그리 받지 않는다. 構造로보아 二重結合의 α 위치의 炭素가 存在하므로 酸素가 이 位置를 攻撃하여 分裂을 容易하게 할것이 豫想되는 바이나 그렇지 않고 重量減少曲線이 窒素때와 大同小異한 原因을 酸素吸收에 依한 重量增加, (加熱初期에 實地로 이것이 認定되었음) 二重結合의 炭素를 酸素가 攻撃하기는 하나 Crosslinkage를 形成한다는 點으로 說明할수도 있겠으나 斷定하기는 어렵다.

Nylon, Dacron, Polycarbonate, Polyurethane 등의 縮合 重合體의 重量減少曲線의 形狀은 大略 類似하다. Nylon 6과 66을 比較할때 (Fig. 14, 15) Nylon 6이 66보다 쉽게 分解되나 分解曲線의 形狀은 類似하다. Dacron (Fig. 16)과 PC는 明確히 2段分解를 한다. 第2報의 PC의 分解生成物로보아 처음의 分解는 Carbonate基에서 일어나는 것이고 그 分解速度는 매우 크다. 더 高溫에서의 分解는 이렇게 생긴 物質(芳香族族을 가진 靛性 高沸點物質)의 分解로 推測된다. Dacron의 分解에 對하여서도 Marshall과 Todd는 窒素氣流中 280-320°C에서의 熱分解生成物로 CO, CO₂ 및 CH₃CHO를 認定하였다.¹²⁾ 이런 生成物은 Ester結合 및 Ethylene glycol成分에서 由來하는 것으로 Fig. 16에서의 重量減少速度曲線의 첫째 Peak는 이에 依한 것이며 더 高溫에서의 Peak는 남아있는 芳香族成分의 分解에 依한 것으로 推測된다.

PC나 Dacron이나 첫째 Peak는 酸素의 影響을 그리 받지 않으나, PC에서 둘째 Peak는 酸素存在下에서는 窒素下때보다 低溫部로 移動한다. 이것은 Bisphenol A成分의 Isopropylidene基의 分解가 酸素의 影響을 받는것으로 생각된다. Dacron에 있어서는 이런 脂肪族炭化水素基의 存在를 생각하기 어렵다. PU에 있어

서도 (Fig. 19) 마찬가지로 Urethane 基의 分裂과 殘芳香族部의 二次分裂을 생각 할수 있으나 Fig. 19로 보면 後者は 그리 顯著하지 않다. 그것은 PC나 Dacron 때와 달리 殘芳香族成分이 아민이며 그 몫이 얼마 되지 않고 熱安定性이 적어 初期에 大部分이 溜出 또는 分解되는 것으로 생각 된다.

Formaldehyde의 重合體인 Delrin은 耐熱性이 좋지 않고 窒素下 加熱로 急速히 分解한다. $-O-CH_2-O-$ 基가 分裂하는 것이다. 酸素存在下에서는 더 低溫에서 더 急速히 分解된다. Madorsky와 Straus는¹³⁾ Polyethylene oxide와 Polypropylene oxide의 熱分解研究에서 $-C-O-$ 結合이 $-C-C-$ 結合보다 훨씬 弱한것을 말하고 있으며, Polypropylene oxide가 Polyethylene oxide보다 더 低溫에서 分解한다 하였으나 本實驗에서의 Polyoxymethylene은 Polypropylene oxide보다도 더 低溫에서 分解한다.

以上の 熱重量分析結果로부터 高分子物質의 熱重量分析曲線을 몇種의 類形으로 分類할수 있다.

I形은 PS와같이 주로 單量體로 分解하며 分解가 始作되면 急速히 分解하여 短時間內에 거의 完全히 끝내고 速度曲線에서도 1個의 큰 거의 對稱的인 Peak만을 나타내는 것으로 PMMA, Acetal polymer, Polyisobutylene 등이 이에 포함된다.

II形은 PVC와 같이 側鎖의 分裂로 曲線은 I形과 같이 急速히 上昇하나 100% 未滿에서 飽和形을 取하고 繼續하여 徐徐히 上昇하는形으로 PVAc가 이에 屬하며 本實驗에는 없으나 Polyvinylidene chloride 같은 것도 이에 屬할 것이다.

III形은 II形과 大體로 類似하나 III形에서의 中間飽和가 뚜렷하지 않고 처음의 分解速度도 II形보다는 느린形으로 Polyester, PC, Nylon, PU 등이 이에 屬하며 速度曲線에 明確한 또하나의 Peak를 나타내는 것도 있다.

IV形은 PVA와 같이 曲線이 거의 45° 前後의 角度로 繼續하여 上昇하는것으로 複雜한 分解生成物을 나타내며 速度曲線도 Sharp한 Peak를 나타내지 않는것으로 速度曲線은 詳細히 보면 작은 많은 Peak의 連續으로 보인다. PVA以外에 PB, PIP 등이 이에 屬하며 PVF는 이에 屬한다고 할수있으나 I形에 가까운 II形이고, PP, PE 등은 I形에 가까운 III形으로 생각 된다. I, II, III, IV形을 模型的으로 圖示하면 p 102의 그림과 같이 된다.

끝으로 實驗에 많은 助力이 있었던 本研究室 張浚堉 君에게 謝辭를 表한다.

引用文獻

- 1) D. A. Vassallo; *Anal. Chem.*, **33**, 1823 (1961)
- 2) D. A. Anderson, E.S. Freeman; *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 192 (1959)
- 3) H. C. Anderson; *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 484 (1962)
- 4) 可知博; 高分子化學(日本), **19**, 224 (1962)
- 5) 鶴田四郎; 工化誌(日本), **54**, 524 (1951)
- 6) B. G. Achhammer, M. Tryon, G. M. Kline; *Kunststoffe*, **49**, 600 (1959)
- 7) G. Talamini, & G. Pezzin; *Makromol. Chem.*, **39**, 26 (1960)
- 8) E. J. Arlman; *J. Polymer Sci.*, **12**, 543 (1954)
- 9) W. L. Hawkins, W. Matreyek, & F.H. Winslow; *J. Polymer Sci.*, **41**, 1 (1959)
- 10) J. P. Luongo; *J. Polymer Sci.*, **42**, 139 (1960)
- 11) 松田, 栗原, 森; 日本 고무協會誌 **32**, 12 (1959)
- 12) I. Marshall & A. Todd; *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953)
- 13) S. L. Madorsky & S. Straus; *J. Polymer Sci.*, **36**, 183 (1959)