

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
Vol. 11, Number 2, 1967
Printed in Republic of Korea

폴리아크릴로니트릴에 關한 研究(第 2 報)*

폴리아크릴로니트릴의 热分解에 關하여

國立工業研究所

盧 益 三

(1967. 7. 29 受理)

Studies on Polyacrylonitrile (2)

Thermal Degradation of Polyacrylonitrile

by

ICK SAM NOH

National Industrial Research Institute

(Received July 29, 1967)

Abstract

Structural changes attending polyacrylonitrile(PAN) upon heating and treating with nucleophilic reagents have been studied for some time and a few authors have studied on the thermal degradation, particularly on the characterization of degradation products in PAN. It is the purpose of this paper to report the kinetic study on the thermal degradation above 250°C and make some suggestions as to the degradation process and mechanism in PAN. The degradation process in PAN is considered that three reactions are combined in two steps. Random chain scission accompanying the naphthylidine-type ring formation is the first step and the degradation of naphthylidine-type ring occurred as the next step. The reactions in the first step are competitive so that the maximum weight loss on pyrolysis of PAN, under such a condition that the degradation of naphthylidine-type ring is negligible, is depended on the relative reaction rate of these two competitive reactions.

緒 論

Polyacrylonitrile (PAN)을 加熱하거나 또는 Nucleophilic Reagent로 處理할 때 着色 또는 不溶化되는 原因이 Naphthylidine-Type Ring 形成에 基因한다는 것은 前報⁽¹⁾에서 言及한 바 있고, 이와 같은 構造變化의 反應을 動力學的 및 統計學的으로 取扱하여 지금까지 알려지지 않았던 新しい 事實들을 報告한 바 있다.

그러나 이와 같은 構造變化의 限界를 넘어 좀 더 高溫으로 加熱할 때의 Thermal Degradation에 對한 研究는 그리 많지 않다. 이들은 대개가 Degradation Product 分析에 置重하고 있으며, Degradation Mechanism 및 Kinetics에 對해서는 깊이 다루지 않았다^{(2)~(15)}. 처음 PAN에 對해 热分解를 해본 것은 Kern 等⁽²⁾으로써 溶出物이 生長과 同時に 炭化殘渣이 남는다고 하였고 그後 Houtz⁽³⁾는 400°C에서 微量의 시안화水素 發生을 報告하고 있으나 Nagao 等⁽⁴⁾은 200~350°C 사이에서 多量의 HCN이 發生함을 밝힌 바 있다. 그後 Burlant 等⁽⁵⁾은 320°C까지 加熱할 때의 發生ガス는 HCN과

* 本誌, 10, 25 (1966) Kinetics and Statistics of Structural Changes in Polyacrylonitrile 을 本研究 第 1 報로 함.

NH_3 이고, 溶出物은 Nitrile, Amine, 不饱和基를 가진 化合物들이라고 하였으나 Madorsky 等⁽⁶⁾은 NH_3 는 檢出되지 않는다고 하였고, HCN, Acrylonitrile, Vinylacetonitrile, Pyrrole, Acetonitrile, Butyronitrile, Propionitrile 等을 檢出하였다. 어느 경우에 있어서나 热分解殘渣는 相當히 높은 温度까지 安定한 物質이 生成되었으며, 이는 耐熱性纖維와 關聯되는 것으로써 그 構造는 Fused Ring Type의 化合物로 알려져 있다.

또 PAN은 Dynamic Thermal Gravity Analysis 에서 温度를 徐徐히 올릴 때 250~260°C附近에서 急激한 重量減少가 있다는 것이 알려져 있으며^{(5), (7)} Differential Thermal Analysis (DTA)에 依해서도 250~270°C附近에서 發熱反應이 있다는 것이 報告되고 있다^{(8)~(10)}.

本研究는 PAN의 260°C前後에서의 Thermal Degradation 을 動力學的으로 取扱하였고, 热分解過程의 새로운 機構를 提議하고 있다.

實驗 方法

(1) 原 料

Monomer : J. T. Baker Chem. Co. 製 Acrylonitrile 을 20% 水酸化나트륨水溶液으로 2回 洗滌한 후 蒸溜水로 數回 洗滌하고 無水鹽化칼슘으로 乾燥하고 난 다음 水素化칼슘을 넣어 微量의 水分을 分解시킨 것을 減壓下에 蒸溜하여 使用하였다.

Initiator : Borden Chem. Co., Monomer-Polymer Lab. 製 Azobisisobutyronitrile 을 Ethanol로 2回 再結晶시킨 것을 真空下에 乾燥시키고 冷藏庫에 貯藏하고 使用하였다. Anionic Catalyst인 Butyl Lithium 은 Eastman 製 Di-n-Butyl Mercury 와 Li 金屬을 Vacuum Line 內에서 反應시켜 製造해서 使用하였다⁽¹¹⁾.

(2) 重合體의 製造

Radical 重合 PAN은 本研究 第1報에서와 같은 方法으로 Azobisisobutyronitrile 을 촉매로 하여 重合하였다. 再沈澱方法에 依한 精製는 行하지 않았고 Methanol로 充分히 洗滌한 後 真空乾燥하여 使用하였으며, Anionic 重合 PAN은 Toluene을 溶媒로 하고 -78°C에서 重合시킨 後 Dimethyl formamide-Methanol系에서 2回 再沈澱시켜 精製하였다. 分子量測定은 Cannon-Ubbelohde Dilution Viscometer를 使用하여 Dimethyl formamide 溶媒로 30°C에서 测定하였고 數平均分子量은 다음 式에 依해서 計算하였다.

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M_n^{0.75} \quad (17)$$

여기서 만든 重合體의 分子量은 各己 Table 1과 같다.

Table 1.

Polymers	Catalyst	Number Average Molecular Weight
PAN-1	Radical	5.96×10^5
PAN-2	Radical	1.08×10^6
PAN-3	Anionic	3.6×10^5

(3) PAN의 热分解

使用한 热分解裝置는 從來 Madorsky 等이 使用한 것과 同一한 Tungsten Spring Balance⁽¹⁸⁾로서 Fig. 1에 나타났다. 試料를 白金 Crucible(dia. 7mm × ht. 6mm)에 6~7mg 精秤해 넣고 2~3 μHg의 真空下, 一定溫度에서 時間에 따른 重量減少를 觀察하였다. 이 Spring Balance에서의 測定誤差範圍은 約 8μg이고 Furnace는 미리 一定溫度로 加熱해 놓은 後에 Furnace를 上方向으로 移動시켜 Spring Balance가 그 속으로 들어가게 되어 있으며, 試料部分의 溫度가 所定溫度까지 到達되는 時間은 數次의豫備實驗結果 15分으로 定하고 15分後부터를 加熱時間으로 하였다. 이 Furnace溫度의 誤差範圍은 ±0.2°C 以內이고 溫度測定은 試料 Crucible 바로 밑에 裝置한 Thermocouple을 通해 Galvanometer로 읽게 되어 있다.

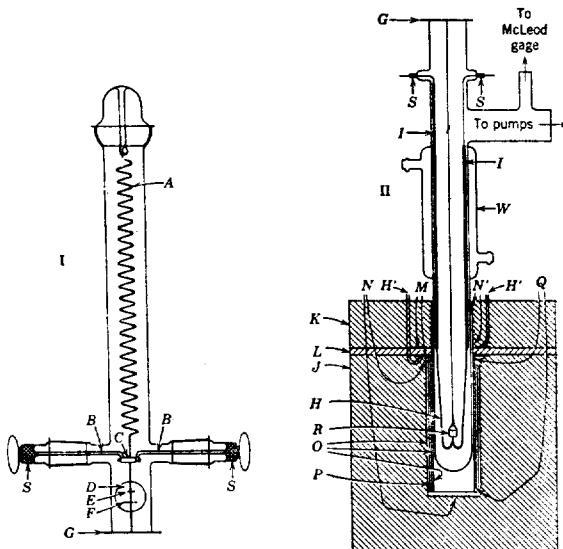


Figure 1. Thermal degradation apparatus (Spring balance)

A: Helical spring made from B: Brass friction clasps packed with rubber sleeves, 23 turns, 1.1 cm in diameter. C.

- | | | | |
|-------------|--|----------------|--|
| <i>S</i> : | Hard wax | <i>J</i> : | Main heater |
| <i>D</i> : | Pyrex window | <i>K</i> : | Auxiliary heater |
| <i>E</i> : | Crossline on the spring extension | <i>M</i> : | Annular flat brass discs to which thermocouples |
| <i>F</i> : | Crossline on window | | <i>H'</i> are spot-welded. |
| <i>G</i> : | Ground frange. | <i>N, N'</i> : | Leads to electric heaters, <i>K</i> and <i>J</i> |
| <i>H</i> : | Chromel-constantan thermocouple | <i>O</i> : | Mica sheets |
| <i>H'</i> : | Thermocouple for the control of temperature at the asbestos board interface, <i>L</i> , in conjunction with electronic thermostat. | <i>P</i> : | Thin brass sheet between mica sheets to shield the platinum thermometer from stray currents. |
| <i>I</i> : | Glass capillaries for holding the leads from the thermocouple, <i>H</i> . | <i>Q</i> : | Leads from platinum-wire resistance thermometer |
| | | <i>R</i> : | platinum crucible |

結果 及 考察

PAN 을 200°C 前後로 加熱할 때 Naphthylidine-Type Ring 을 形成한다는 것은 잘 알려진 事實이며, 이 Ring Formation Kinetics 에 對해서는 本研究 第1報¹⁾에서 取扱한 바 있다. 그러나 溫度를 좀 더 올리면 $250\sim260^{\circ}\text{C}$ 前後에서 急激한 Degradation 을 일으키며 溫度에 따라 相異하지만 約 15~50% 減量後에는 热에 安定한 構造를 形成하여 Cumulative Weight Loss(以下 CWL 이라 함)는 一定時間後 一定值에 到達하게 된다. 即 CWL Curve 가 Asymptotic Limit에 到達하게 되다(Fig. 2).

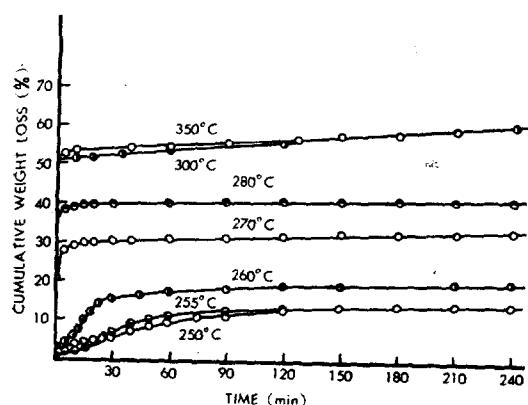
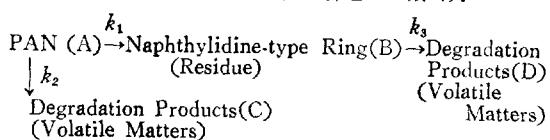


Figure 2. Cumulative weight loss vs. time for PAN-1

이와 같이 急激한 Degradation 後 安定化된다는 것은 Dynamic TGA에 依한 成⁽¹⁹⁾의 研究에서 PVC 또는 Polyvinyl acetate와 같이 側鎖의 脱離 即 HCl 및 CH₃COOH의 脱却에 依한 急激한 重量減少와 같은 形式으로는 볼 수 없다. Houtz⁽²⁰⁾는 PAN에서 15 mole%

의 HCN 이 热分解에서 脱離된다고 하였지만 Burlant⁽⁵⁾나 Madorsky⁽⁶⁾에 依하면 이와 같이 많은 量의 HCN 이 떨어져 나오는 것이 아니고, 또 HCN 뿐만 아니라 NH₃ 및 主鎖切斷에 依한 分子斷片이 많이 生成됨이 報告되고 있다. 本人等⁽⁷⁾의 研究結果에서도 空氣下 260 ~ 270°C에서 热分解시킬 때 約 2%의 HCN 밖에 檢出하지 못했다. 따라서 PAN Degradation에서의 急激한 重量減少는 側鎖部分에서의 HCN의 離脫에 因するもの로, 아니라 分子量이 相異한 各種 低分子斷片으로 切斷되는 Random Degradation이다. 이 때 一定量의 重量減少가 急激히 일어난 後 热에 安定한 物質이 되어 重量減少가 일어나지 않는 것은 200°C 前後에서도 容易하게 生成되는 Naphthylidine-Type Ring이 되었다고 생각된다. 急激한 重量減少가 일어난 後 PAN의 赤外線 Spectrum은 $-C\equiv N-$ 의 吸收가 나타나지 않고 $-C=N-$ 의 吸收가 크게 나타나는 것으로도 알 수 있다. 또 DTA에 依한 热分解研究에^{(9), (10)}의 하면 250 ~ 270°C附近에서相當히 큰 發熱反應이 觀察되었다. 低分子斷片으로의 切斷 및 蒸發은 當然히 吸熱反應일 것이나 發熱反應이라는 것은 低分子斷片으로 切斷되어 蒸發함과 同時に 發熱反應이라고 생각되는 Naphthylidine-Ring 形成反應이 일어난다고 보아야 하며, 이 때 吸熱量에 比해 發熱量이 크기 때문에 結果적으로 DTA에서는 發熱反應으로 觀察되는 것이다. 故로 PAN의 Degradation을 取扱할 때는 Ring Formation反應을 同時に 생각을 해야 하나 不幸이도 지금까지 이를 同時に 考察해서 取扱한 研究는 行해지지 않고 있다.

上述한 바와 같이 PAN의 Degradation이 Ring Formation과 同時에 일어난다는前提下에 PAN의 Degradation 및 Naphthylidine-Type Ring의 Degradation이一次反應으로進行된다고 하면, 이反應을 다음과 같이 생각할 수가 있다(Ring Formation反應이一次反應으로進行된다는 것은前報¹⁾에서 밝힌 바 있다).



$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A - k_2 A = -A(k_1 + k_2) \quad (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_3 B \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A \quad (3)$$

$$\frac{dD}{d\tau} = k_3 B \quad (4)$$

여기서 B는 热的으로 安定한 物質이며 後에 結果를 보아도 알 수 있는 바와 같이 H_2O 이므로 (2)에

에서 k_2B 項을 無視하고 $\frac{dB}{dt} = k_1A$ 로 해 놓고 (1),

(2), (3)式을 Laplace Transformation 으로 풀어 보면

(1)式에서

$$\begin{aligned}s\bar{A}-1 &= -(k_1+k_2)\bar{A} \\ \bar{A} &= \frac{1}{s+k_1+k_2} \\ \therefore A &= e^{-(k_1+k_2)t}\end{aligned}\quad (5)$$

(여기서 $A_0=1$, $B_0=0$, $C_0=0$ 으로 한다.)

(2)式에서

$$\begin{aligned}s\bar{B} &= k_1\bar{A} \\ \bar{B} &= \frac{k_1}{s(s+k_1+k_2)} = \frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{(s+k_1+k_2)} \\ &= \frac{(\alpha+\beta)s+\alpha(k_1+k_2)}{s(s+k_1+k_2)} \\ \alpha+\beta &= 0 \quad k_1=\alpha(k_1+k_2) \\ \therefore \alpha &= \frac{k_1}{k_1+k_2} \quad \beta=-\frac{k_1}{k_1+k_2}\end{aligned}$$

따라서

$$\begin{aligned}\bar{B} &= \left(\frac{k_1}{k_1+k_2}\right)\left(\frac{1}{s}\right) - \left(\frac{k_1}{k_1+k_2}\right)\left[\frac{1}{s+k_1+k_2}\right] \\ \therefore B &= \frac{k_1}{k_1+k_2}[1-e^{-(k_1+k_2)t}]\end{aligned}\quad (6)$$

(3)式에서도 (2)式의 경우와 同様으로 해서

$$\begin{aligned}\bar{C} &= \frac{k_2}{s(s+k_1+k_2)} = \frac{\alpha'}{s} + \frac{\beta'}{(s+k_1+k_2)} \\ &= \frac{(\alpha'+\beta')s+\alpha'(k_1+k_2)}{s(s+k_1+k_2)} \\ \alpha'+\beta' &= 0 \quad k_2=\alpha'(k_1+k_2) \\ \therefore \alpha' &= \frac{k_2}{k_1+k_2} \quad \beta'=-\frac{k_2}{k_1+k_2}\end{aligned}$$

따라서

$$\begin{aligned}\bar{C} &= \left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left(\frac{1}{s}\right) - \left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left[\frac{1}{s+k_1+k_2}\right] \\ \therefore C &= \frac{k_2}{k_1+k_2}[1-e^{-(k_1+k_2)t}]\end{aligned}\quad (7)$$

(7)式에서

C 는 Volatile Matter 即 重量이 減少되는 部分이므로 Time=0 때 $C_0=0$

重量減少가 일어나지 않는 點(CWL Curve에서의 Asymptotic Limit)에서의 C 를 C_∞ 로 한다면

$$\begin{aligned}C_\infty &= \frac{k_2}{k_1+k_2} \\ \therefore C &= C_\infty[1-e^{-(k_1+k_2)t}] \\ \frac{C}{C_\infty} &= 1-e^{-(k_1+k_2)t} \\ 1-\frac{C}{C_\infty} &= e^{-(k_1+k_2)t}\end{aligned}$$

$$\ln\left(1-\frac{C}{C_\infty}\right) = -(k_1+k_2)t \quad (8)$$

따라서 $\ln\left(1-\frac{C}{C_\infty}\right)$ 对 時間의 Plot에서 直線이 된다면 一次反應으로 取扱할 수가 있고, 이 直線의 Slope 은 Degradation 的 Apparent Rate Constant, $k^*=(k_1+k_2)$ 가 될 것이다.

PAN의 여러 溫度에서의 CWL을 時間に 對해 Plot 한 것이 Fig. 2 이다.豫備實驗 結果 250°C 以下의 溫度例를 들면 240°C 에서는 4 時間內에서 重量減少가 나타나지 않았으므로 250°C 以上을 取하였다. 또 分子量에 따른 差異 및 重合率에 따른 差異를 檢討하기 為해 PAN-2, PAN-3에 對해 實驗한 結果는 모두 PAN-1 과 結果가 同一하였으므로 以下 全部 PAN-1을 試料로 해서 實驗을 行하였다. PAN을 260°C 에서 4 時間 热處理한 Sample 을 260°C 以上의 溫度에서 加熱分解시킬 때의 CWL曲線이 Fig. 3 인데 여기서는 Fig. 2 에서 볼 수 있는 Asymptotic Limit를 볼 수 없고 繼續的의 重量減少가 나타난다.

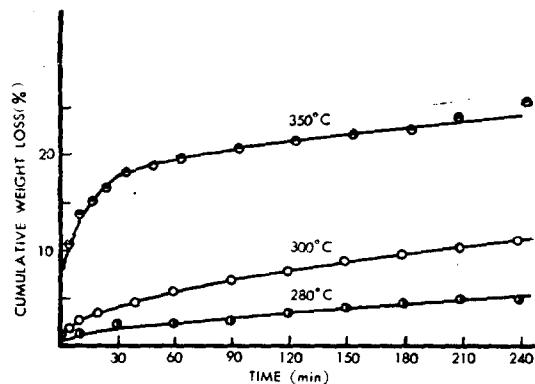


Figure 3. Cumulative weight loss curves for PAN-1 thermally-treated at 260°C for 4 hours.

따라서 260°C 附近에서의 急激한 重量減少는 Homogeneous Phase에서의 單一 Mechanism 으로 看는 Degradation이 아니고前述한 바와 같이 Naphthalidine-Ring의 形成과 함께 Ring을 미쳐 이루지 못한 部分에서의 主鏈切斷에 依한 Degradation이라고 생각할 수가 있다. 따라서 그 動力學的의 取扱에 있어서도 從來 Madorsky⁶⁾ 等이 試圖한 바와 같이 單一 Mechanism 으로 取扱해서는 안 될 것이다.

여기서는 250°C, 255°C, 260°C 에서의 Degradation 을 앞의 (8)式에 따라 $\ln(1-C/C_\infty)$ 를 時間 t 에 對해 Plot 해 보았다. 初期 Degradation에서 分明히 一次反應으로 進行된다는 것을 알 수가 있다(Fig. 4). 여기

서 얻어진 Apparent First-Order Rate Constant 를 綜合하면 Table 2 와 같으며 Arrhenius Plot(Fig. 5)에서 活性化熱은 88.5 kcal/mole 이 되고 Rate Constant Equation

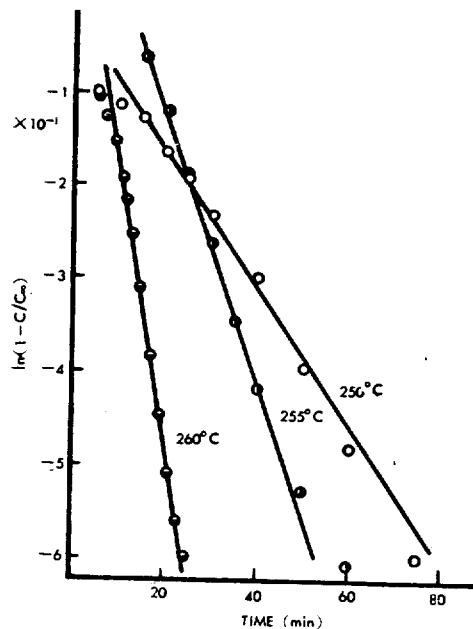


Figure 4. The first-order rate curves for the degradation in PAN-1

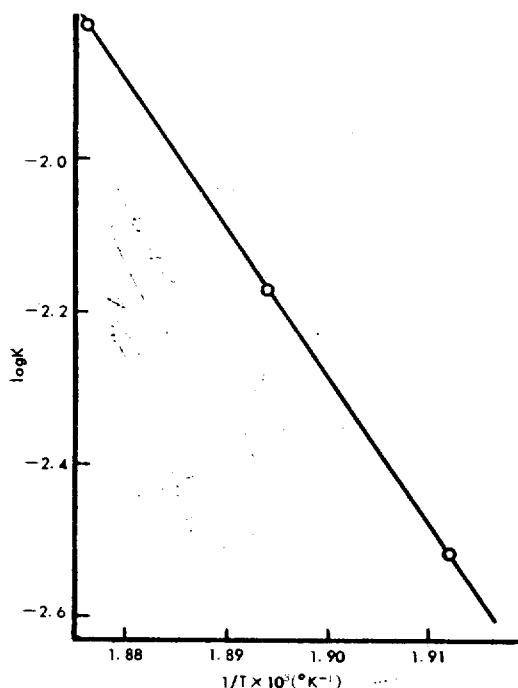


Figure 5. Arrhenius plot

은 다음과 같이 된다.

$$k^* = 6.5 \times 10^{32} e^{-88.500/RT} (\text{sec}^{-1})$$

이와 같이 큰 活性化熱은 어떤单一 Mechanism의 Solid State Reaction 에 볼 수 없는 것이며⁽²⁰⁾前述한 바와 같이 Degradation 反應과 Ring Formation 反應이 同時에 일어나는 것으로 解析해야만 說明할 수가 있다.

Table 2.

Temperature(°C)	Rate Constant(min⁻¹)
260	1.52×10^{-2}
255	6.75×10^{-3}
250	3.04×10^{-3}

前述한 바와 같이 여기서 計算한 Apparent Rate Constant, k^* 是 PAN에서 Naphthylidine Ring 으로 되는 速度恒數 k_1 과 低分子斷片으로 Degradation 되는 速度恒數 k_2 를 合한 것이 되어야 할 것이다. 그러나 前報에서 測定한 Ring 形成의 速度恒數 k_1 은 分明히 k^* 보다 도 크다. 即 $k^* = (k_1 + k_2)$ 임으로 $k^* - k_1 = k_2$ 가 되어야 하나 $k^* < k_1$ 이므로 k_2 는 負의 값이 나오게 된다. 여기에 對해서는 다음과 같이 說明할 수가 있을 것이다. 即 PAN에서 Naphthylidine Ring 이 形成될 때는 우선 Initiation Ring 을 形成하고 結晶의 成長 때와 마찬가지로 이것을 Propagation 的 核으로 하여 Naphthylidine Ring 이 形成되는 것이며 이것이 一次反應으로 進行되는 것 이므로 主鎖骨格 全體를 通해 Initiation Ring 이 생길 수 있는 確率은 同一하다. 即 主鎖骨格 任意의 個所에서 Initiation Ring 이 形成되고 여기서 Ring 形成의 Propagation 이 進行되는 것이다. 또 Initiation Ring 이 形成될려면 主鎖骨格에서 連續되는 構造單位가 세 個 있어야 하고 前報에서 測定한 Naphthylidine Ring 的 Sequence Length 는 平均 5 個의 構造單位로 이루어 진다. 一方 重合體의 Degradation 에 있어서는 Methyl methacrylate 와 같이 熱分解時 Monomer Yield 가 큰 重合體의 경우는 主鎖 한쪽에서부터 차례로 Monomer 가 떨어져 나가는 Unzipping Reaction 이지만 PAN의 경우는 主鎖의 任意의 個所에서 切斷되는 Random Degradation 이다⁽²¹⁾. 그러므로 PAN의 主鎖가 Random Degradation 을 할 때는 同시에 일어나는 Ring 形成이 잘 일어날 수 없을 程度로 Sequence Length 가 짧은 分子斷片으로의 Degradation 도 생각 할 수 있는 것이므로 Ring 形成反應은 當然히 Degradation 的 影響을 받아 反應速度가 變化할 것이라고 생각할 수 있다. 故로 Degradation 이 일어나지 않는 溫度에서 測定한 Ring 形成의 Rate Constant 는 Degradation 을 同伴하는 Ring 形成의 Rate Constant 보다 더 클 것이며, 이것을 여기에 適用할 수가 없게 된

다. k^* 가 k_1 보다 적어지는理由가 여기에 있다고 본다. 따라서 k_1 및 k_2 의 絶對值은 알 수 없게 된다. 그러나約 300°C 以下의 溫度에서 $k_1 > k_2$ 일 것이라는 것은 Fig. 2에서도 알 수 있다. 即 Ring 形成反應과 Chain Degradation 反應은 서로가 Competitive Reaction으로서 k_2 에 比해 k_1 이 크면 그에 適応する CWL Curve의 Asymptotic Limit에서의 Weight Loss가 적어 진다. 다시 말하면 重量減少가 적게 일어난 後 熱에 安定한 構造를 만들게 된다. 그리고 大略 300°C附近이 $k_1 = k_2$ 가 되는 點이라는 것도 Fig. 2에서 쉽게 알 수 있다. 260°C에서 $k_1 > k_2$ 라는 것은 다음과 같은 實驗에서도 確認되었다. 260°C에서一定量 Degradation 시킨 後 前報에서와 같은 方法으로 Nitrile 含量을 定量한 結果를 Table 3에 綜合한다. 여기서 보면 重量減少가 4.71% 일어났을 때 이미 Nitrile은 約半이 消費된다는 것이다.

Table 3.

Sample No.	Weight Decreased (%)	Nitrile Content(%)
1	0	100
2	4.71	46.4
3	9.9	17.5
4	20	0

Naphthylidine-Type Ring이 다시 Degradation되는反應은 PAN을 260°C에서 4時間 热處理한 Sample을 Naphthylidine Ring 단 남아 있다고假定하고取扱하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 여기서는 Asymptotic Limit가 없으므로 (4)式 $\frac{dD}{dt} = k_2 B$ 에서

$$dD/dt = k_2(1-D) \quad \therefore \ln(1-D) = -k_2 t \text{ 이다.}$$

Fig. 6은 $\ln(1-D)$ 를 時間 t 에 對해 Plot한 것으로서一次反應에 잘適用됨을 볼 수 있고 여기에서求한 Ring Degradation의 First Order Rate Constant는 다음

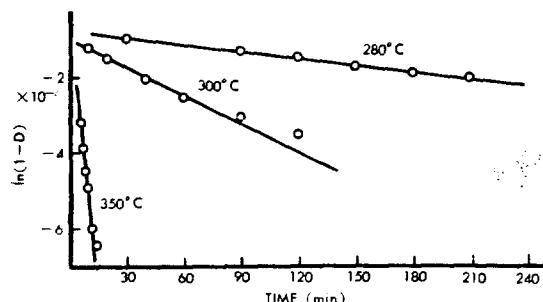


Figure 6. The first-order rate curves for the degradation in PAN-1 thermally treated at 260°C for 4hrs.

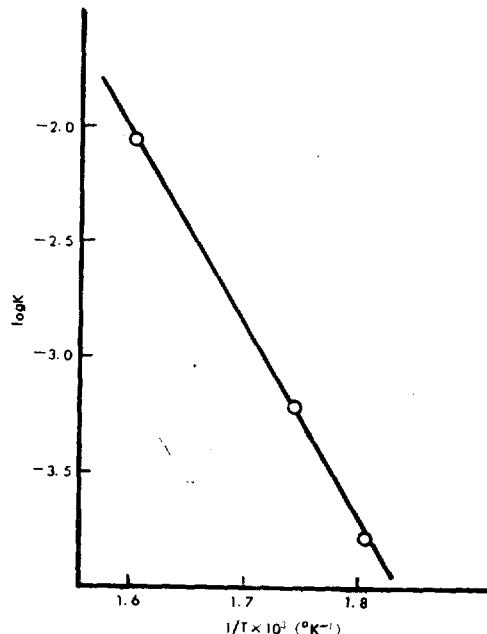


Figure 7. Arrhenius plot

Table. 4에 나타냈고 Arrhenius Plot(Fig. 7)에서 40 kcal/mole의 活性化熱을 얻었다. Rate Constant Equation은 다음과 같다.

$$k_3 = 2.06 \times 10^{-10} e^{40,000/RT} (\text{sec}^{-1})$$

Table 4.

Temperature(°C)	Rate Constant(min ⁻¹)
280	1.61×10^{-4}
300	6.1×10^{-4}
350	8.85×10^{-3}

總括

Polyacrylonitrile의 热分解時 260°C附近에서 急激히一定量의 重量減少가 일어나고 곧 安定化되는 것은 主鎖切断이 일어나는 Random Degradation과 Naphthylidine-Type Ring Formation이 同時に 일어나기 때문에이며, 이 두 反應은 서로 競争的인 反應이다. 即 前者에 比해 後者の 反應이 매우 빠를 때에는 重量減少는 일어나지 않으며 두 反應의 相對的인 速度比에 따라 一定量의 重量減少가 일어난 後에는 热에 安定한 構造인環만이 남게 되는 것이다. 이와 같은 反應과 또 260°C에서一定時間 热處理하여 Naphthylidine Ring 단이 남아 있다고 생각되는 Sample의 Degradation反應等을 動力學的으로 考察하여 Degradation의 Apparent

Rate Constant 및 Activation Energy 等을 求めた.

글으로 本研究를 遵行함에 있어 實驗의 便宜를 提供해 주신 National Bureau of Standards 의 Dr. Leo A. Wall, Anion 重合에 協力を 해주신 Dr. L. Fetters, 結果檢討에 對해 같이 議論을 하여 주신 原子力廳長 成佐慶博士, 金屬·燃料綜合研究所長 姜雄基博士, Wisconsin 大學의 瘦焱博士 等에게 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

References

- (1) 盧益三; 大韓化誌, 10, 25 (1966)
- (2) W. Kern, H. Fernow; *Rubber Chem. & Tech.*, 17, 356 (1944)
- (3) R. Houtz; *Textile Res. J.*, 20, 786 (1950)
- (4) H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi; *Kogyo gakka kuzasshi* (Japan), 59, 698 (1958)
- (5) W. Burlant, J. Parsons; *J. Polymer Sci.*, 22, 249 (1956)
- (6) S. Straus, S. Madorsky; *J. Res. NBS*, 61, No. 2, 77 (1959)

- (7) 成佐慶, 盧益三, 李東宙; 大韓化學會 第14回 年會發表 1964年 10月
- (8) J. Kennedy, C. Fowtana; *J. Polymer Sci.*, 39, 501 (1959)
- (9) R. Schwenker, Jr., L. Beck, Jr.; *Textile. Res. J.*, 30, 625 (1960)
- (10) E. Thompson; *J. Polymer Sci.*, 4B, 361 (1966)
- (11) E. LaCombe; *ibid.*, 24, 152 (1957)
- (12) J. Schurz; *ibid.*, 28, 438 (1958)
- (13) N. Grassie, J. Hay, J. McNeill; *ibid.*, 31, 205 (1958)
- (14) N. Grassie; *ibid.*, 48, 79 (1960)
- (15) S. Madorsky, S. Straus; *J. Res. NBS*, 63A, 261 (1959)
- (16) L. Fetters; *J. Res. NBS*, 70A, No. 5, 421 (1966)
- (17) R. Onyon; *J. Polymer Sci.*, 22, 13 (1956)
- (18) S. Madorsky; *J. Polymer Sci.*, 9, 491 (1953)
- (19) 成佐慶; 大韓化誌, 7, 96 (1963)
- (20) R. E. Florin, M. Parker, L. Wall; *J. Res. NBS*, 70A, 115 (1966)
- (21) L. Wall, J. Flynn; *Rubber Chem. & Tech.*, 35, 1157 (1962)