

Мastication 에 의한 Polystyrene 의 機械的 分裂(第 2 報). 廢 Polystyrene 樹脂의 再生利用에 關한 基礎的 研究

鄭基現 · 金國中* · 金相大

仁荷大學校 工科大學 高分子工學科
(1975. 7. 14 접수)

Mechanical Degradation of Polystyrene by Mastication(II). Basic Studies on Recovery of Waste Polystyrene

Ki-Hyun Chung, Kook Joong Kim, Sang Dae Kim

Department of Polymer Science, Inha University, Incheon, Korea

(Received July 14, 1975)

要約. Roll 을 사용한 mastication 에 의한 polystyrene(단독자와 SBR 과의 blend 시)의 기계적분열에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Polystyrene-SBR blend 계에서 polystyrene 성분의 MWD 는, original polystyrene 속에 존재하는 고분자량의 polymer 분자가 기계적으로 절단되어 소멸하여 보다 낮은 분자량의 polymer 분자를 생성하며, 분포곡선의 정점은 분열이 진행함에 따라 저분자량역으로 이동하고 점차 높은 정점을 가지는 폭이 좁은 곡선으로 되어 최종적으로 비교적 균일한 polymer 로 됨을 실증하였다.

2. Polystyrene chain 의 절단수는 roll 에 의한 mastication time 이 길어짐에 따라 증가하였고, 140, 150 및 160 °C 에서 각각 100 분간 mastication 시킨 처리물에서는 2.36×10^{20} 개, 1.76×10^{20} 개 및 1.52×10^{20} 개의 분열 polymer 가 생성하였다.

3. Polystyrene 의 mechanical degradation 의 분열속도는 온도가 상승함에 따라 감소되었고, -8.7 kcal/mole 이란 부(負)의 활성화에너지를 나타내었으며, 따라서 이 경우의 mechanical degradation 은 활성화에너지를 기계적으로 공급받는 화학적 process 임을 실증하였다.

ABSTRACT. Polystyrene and polystyrene blended with SBR were subjected to the mechanical degradation by roll mastication. The results obtained are as follows.

1. For the polystyrene which is blended with SBR, the overall shape of the molecular weight distribution curve moves from the higher molecular weight portion to the lower molecular weight portion, becomes narrower in breadth, and its peak becomes higher as the degradation proceeds. The final molecular weight distribution exhibits a relative uniformity. This is due to the fact that only the polymer molecules with the high molecular weight consisted in original polystyrene are degraded mechanically and produced the polymer molecules with the low molecular weight.

2. The scission number of polystyrene chains increases with mastication time, and the number of degraded polymer chains produced when the polymer is masticated for 100 minutes at 140, 150 and

*Department of Laboratory, Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd.

160°C are 2.36×10^{20} , 1.76×10^{20} and 1.52×10^{20} , respectively.

3. The rate of the degradation of polystyrene decreases with the mastication temperature. The activation energy is found to have the negative value, -8.7 kcal/mole. Therefore it is indicated that the mechanical degradation is a chemical process of which the activation energy is supplied mechanically.

1. 序 論

전보¹에서는 roll mastication에 의한 polystyrene(단독시와 rubber와의 blend시)의 기계적분열시의 분열속도가 중합도($P_t - P_\infty$)에 관하여 2차인 다음 식에 적합함을 알았다.

$$-dP/dt = k_t(P_t - P_\infty)^2$$

Roll mastication에 의한 polystyrene(이하 PS로 약함)의 mechanical degradation에 관한 보고는 Goto²에 의한 발표가 있을 뿐 거의 없는 상태이다³.

이 mechanical degradation의 규명은 PS의 재질이나 열(廢)폴리스티렌의 응용에 대한 기초자료로서 중요한 의의를 갖는다.

본보에서는 PS-SBR blend계에서의 PS성분의 분열후의 분자량분포의 변화와, PS 단독시의 수평균중합도와 절단수의 변화 및 분열온도와 분열속도와의 관계등에 대하여 조사 검토한 결과 몇가지 지견을 얻은 바 있으므로 이에 보고한다.

2. 實 驗

2.1. 試 料

Table 1a. Polystyrene.

Trade name	Producers	Degree of Polymerization
Lustrex Hi-Flow 77	Monsanto Co.	2,413
Styron 678	Dow Chemical Co.	1,729

Table 1b. SBR.

Trade name	Mooney viscosity	cis Content (%)	Bound styrene (%)	Monomer bonding system	Producer
GG 1502	52	12	23.5	random	Goodrich-Gulf chemical Co.

본 실험에 사용한 PS와 SBR은 Table 1에 표시한 바와 같다.

2.2. Mastication

PS-SBR blend계의 mastication은 6''×10''의 2 open roll로 하였고 소요시간마다 시료의 10~15g을 절취하여 이후의 실험에 사용하였다. roll의 간격은 0.5mm, 회전비는 1:1.4, roll의 표면온도는 150±3°C로 일정하게 유지하였다.

PS 단독시의 mastication은 8''×12''의 2 open roll을 사용하였고(roll 간격 0.5 mm, 회전비 1:1.3), roll의 표면온도는 140, 150 및 160°C에서 각각 ±3°C로 일정하게 유지하였으며 전량을 300g으로 하였다.

PS-SBR계의 blend는 우선 SBR을 mastication하여 충분히 가소화시킨 후, PS를 소량가하여 분산시키고 그후 남은 수지를 가하여 전량을 150g으로 하였다.

Blend time은 PS를 전량 가한 직후를 기준으로 하였다.

2.3. Polystyrene의 精製 및 分離

PS의 정제는 벤젠에 완전히 용해시킨 후 유리거르개로 불순물을 여별한 후 다량의 메탄올에 침전시켜 방치하고 세척한 다음 감압 건조시켰다. 다시 이 PS를 톨루엔에 녹여 1.2μ millipore를 사용하여 정제한 다음 재침전 정제하여 시료로 하였다.

Blend물로 부터의 PS의 분리는 예비실험을 통하여 확인한 후 전보¹의 2.3항과 같은 방법으로 분리하였다.

2.4. 重合度算出

중합도의 산출은 점도법과 삼투압법을 이용하여 다음과 같이 산출하였다.

Viscometry. 점도측정은 톨루엔을 용매로 하여 Ubbelohde 형 점도계를 사용하여 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 에서 측정하였고 분자량을 다음식⁴으로 구한 다음 중합도를 산출하였다.

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M^{0.725}$$

Osmometry. 삼투압의 측정은 Hewlett Packard 사제 High-Speed Standard Membrane 501 을 사용하여 측정하였으며 다음식에 의거 분자량을 구하여 중합도를 산출하였다.

$$\bar{M}_n = RT / \left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

2.5. Gel permeation chromatography 測定

GPC 장치는 일본 Toyo Soda 공업사제의 HLC-801 형을 사용하였으며 다음 Table 2와 같은 조건하에서 측정하였다.

Calibration curve는 피이크워치의 분자량이 2,000에서 2×10^6 까지의 여러종류의 표준 PS 시료로부터 다음 Fig. 1과 같이 얻었다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. PS-SBR blend 系에서의 Polystyrene의 分裂後의 分子量分布. 일반적으로 polymer blend의 mechanical degradation에 있어서, 특히 roll에 의한 mastication에서는 polymer 단독시에는 충분히 절단되는 각 polymer가, blend 함으로써 한쪽만이 선택적으로 절단되는 경우, 양 polymer가 절단은 되지만, 단독인 경우보다 약간 억제 또는 촉진되는 경우와, 단독시와 거의 같은 정도로 양 polymer가 절단되는 경우가 있으나, PS 90부에 SBR 10부를 150°C 에서 blend 한 결과 blend 물에서 분리한 PS는 단독시와 비슷한 정도의 분열이 일어남을 알았으며, 즉 이 실험조건하에서는 PS 주쇄(主鎖)의 절단을 가능하게 하는 용력이 단독인 경우나 SBR과의 blend 시에도 거의 비슷하게 변함없이 작용한다는 것을 입증(立證)한바 있다.

본 실험에서는 PS(Lustrex Hi-Flow 77) 90부에 SBR 10부를 150°C 에서 30분, 60분 및 100

분간 mastication 한 blend 물에서 분리한 PS의 MWD를 GPC로 측정하여 검토하였다.

GPC chromatogram을 Fig. 2에 표시하였으며, 이것을 calibration curve(Fig. 1)를 사용하여 MWD curve로 변환한것이 Fig. 3이다. 그리고 Fig. 4는 original PS의 MWD와 100분간 mastication 한 후의 PS의 MWD의 변화량을 표시한 것으로 이 그림은 분열반응에 관여한 PS의 MWD와 생성된 PS의 MWD를 표시한 것이다.

PS시료의 GPC distribution curve(Fig. 3)에서 중량분율(w_x)과 분자량(M_x)을 다음식에 대입하여 구한 \bar{M}_w 와 \bar{M}_n 의 값

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x$$

Table 2. Experimental conditions.

Column	GM9×2f×2개
Solvent	Tetrahydrofurane(THF)
Temperature	25°C
Flow rate	1.5 ml/min
Sample concentration	0.2%
Injection volume	300 μl

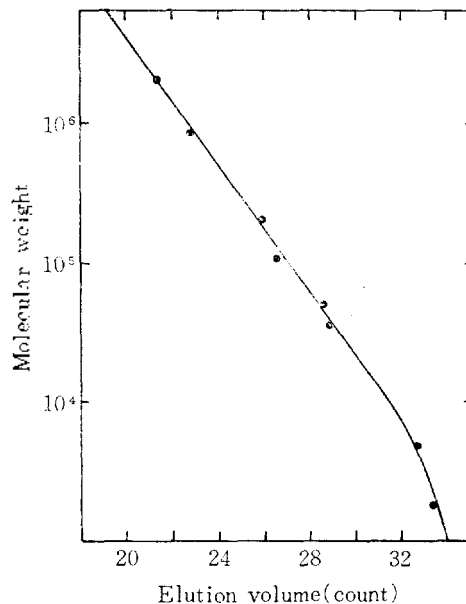


Fig. 1. Calibration curve for polystyrene in THF at 25°C .

Fig. 3은 상기한 바와같이 original PS와 30분, 60분 및 100분간 mastication 한 blend 물에서 분리한 PS 성분의 MWD curves를 표시한 것이다. mastication time이 길어짐에 따라 분자량이 3×10^5 이상의 고분자량 PS chain이 절단되어 분자량이 4×10^6 부근의 fraction은 급격히 소실한다. 30분간 mastication 한 후는 5×10^5 부근에 분포곡선의 정점을 가지는 분열된 polymer가 생성하였으며, 60분간 mastication 한 것은 분자량이 4×10^5 부근으로 peak가 이행하였으며, 100분간 mastication 한 것은 분자량이 2×10^5 부근에서 sharp한 분포를 표시하고 비교적 균일한 분자량 분포를 가지는 polymer가 생성됨을 알 수 있다.

이와같은 결과로부터 PS의 MWD는 polymer chain의 mechanical degradation 반응이 고중합도 영역의 fraction에서 많이, 그리고 비교적 빨리 일어나 분포곡선의 정점은 분열이 진행함에 따라 저분자량영역으로 이동하고 점차 높은 정점을 가지는 폭이 좁은 곡선으로 되어 최종적으로 비교적 균일한 polymer로 됨을 나타내었다(Table 3 참조).

또한 저분자량영역($\bar{M}_w = 10^4$ 이하)의 PS 분자

는 본실험조건하에서 거의 절단 또는 생성되지 않음을 표시하였다. 이와같은 PS의 거동은 Platt⁶에 의한 vibrating ball milling에 의한 저분자량($\bar{M}_w = 40,000$)의 PS의 mechanical degradation 시의 실험결과와 그 경향이 일치하였으며 thermal degradation을 동반하지 않는 순수한 mechanical shear degradation임을 입증한다⁷.

3. 2. Polystyrene의 數平均重合度와 切斷數의 變化. 일반적으로 수평균중합도는 다음식과 같이 표시된다⁸.

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^{\infty} m_p dP}{\int_0^{\infty} n_p dP} = \frac{1}{\int_0^{\infty} n_p dP} \quad (1)$$

$\int_0^{\infty} m_p dP$: PS의 weight distribution function

$\int_0^{\infty} n_p dP$: PS의 number distribution function

Osmometry로 구한 \bar{P}_n 을 사용하여 $\int_0^{\infty} n_p dP$ 를 산출하고 다음식⁹으로 PS chain의 절단수(S)를

Table 4. Number average degree of polymerization and scission number after degradation in roll mastication.

Temp. (°C)	Time (min)	\bar{P}_n	$\int_0^{\infty} n_p dP \times 10^4$	Scission number $S \times 10^{-20}$
Original		1,041	9.61	0
140	20	896	11.16	0.84
	30	837	11.95	1.41
	60	782	12.79	1.92
	100	739	13.54	2.36
150	10	976	10.25	0.39
	30	906	11.04	0.86
	50	863	11.59	1.19
	60	824	12.14	1.52
	100	798	12.54	1.76
160	30	931	10.75	0.68
	40	908	11.02	0.85
	60	888	11.27	1.00
	80	843	11.87	1.36
	100	824	12.14	1.52

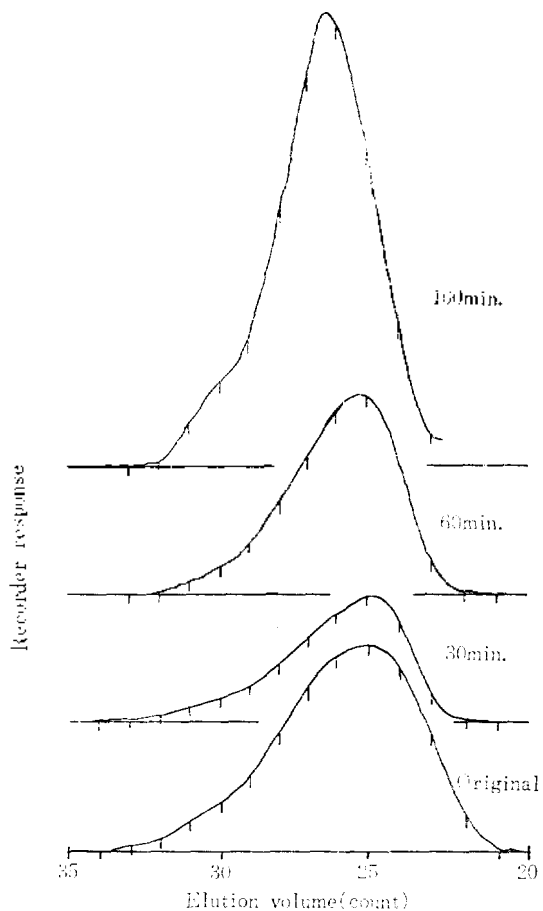


Fig. 2. Gel permeation chromatography of polystyrene components (at 150°C).

$$N_x = \frac{w_x/M_x}{\sum(w_x/M_x)}$$

w_x ; the weight-fraction of molecules whose weight is M_x

N_x ; the mole-fraction of molecules of size M_x

을 Table 3 에 표시하였다. 이때 \bar{M}_w/\bar{M}_n 의 값은 mastication time 에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다.

PS 와 HI-PS 에 질소기류중에서 radiation 을 조사시켰을 경우, 즉 radiation 에 의한 degradation 에서는 PS 와 PS 성분 의 \bar{M}_w 는 증가하나 \bar{M}_n 은 변화하지 않는다는 보고⁵ 가 있으나, 이것과는 상이한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

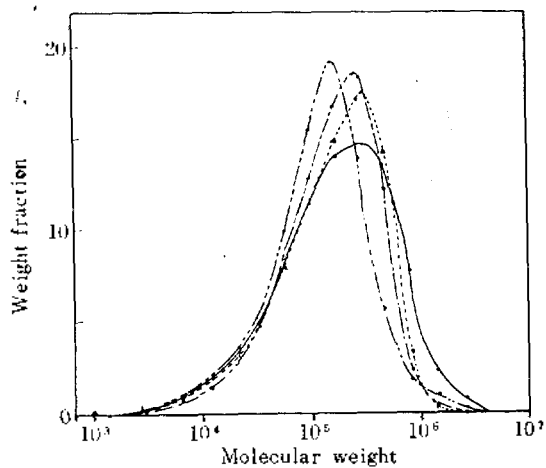


Fig. 3. Changes of MWD of polystyrene components (at 150°C).
— : original, --- : after 30min mastication,
- · - : after 30 min mastication, ···· : after 100 min. mastication.

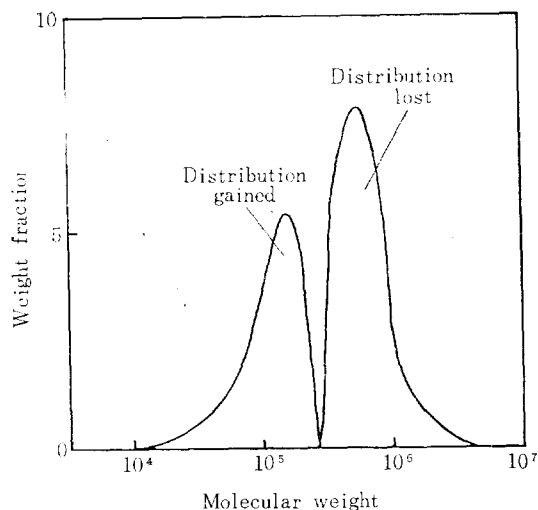


Fig. 4. Difference in MWD between original and degraded polystyrene after 100 min mastication.

Table 3. MWD values calculated from GPC distribution curves for polystyrene samples.

Mastication time (min.)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	318,700	82,100	3.88
30	253,500	73,500	3.45
60	234,900	99,300	2.37
100	200,900	80,000	2.51

계산한 결과를 Table 4에 표시하였다.

$$S = \left[\left(\int_0^{\infty} n_p dP \right)_t - \left(\int_0^{\infty} n_p dP \right)_0 \right] N_A \quad (2)$$

N_A : Avogadro's number

S : Scission number

Original PS(Styron 678)의 \bar{P}_n 은 1041이며, 140°C에서 100분간 mastication 시킨 후의 값은 739였고, 150°C에서 100분간 mastication 시킨 후의 값은 798, 160°C에서 100분간 mastication 시킨 후의 값은 824로서, 수평균중합도가 140, 150 및 160°C일때 각각 302, 243 그리고 217만큼 저하되었다.

Fig. 5는 작은도에서의 시간에 따른 절단수와 의 관계곡선이며, 140°C일때 절단수가 급격히 증가하고, 150과 160°C일때에는 절단수의 차이가 비교적 적은 것으로 나타났다.

본 실험범위내에서는 PS를 140, 150 및 160°C에서 100분간 mastication 하였을때 2.36×10^{20} , 1.76×10^{20} 및 1.52×10^{20} 개의 PS가 절단된 것이 된다.

3.3. 分裂温度和 分裂速度와의 關係. 작은도에서 PS시료를 mastication 하였을 때의 중합도의 감소와, mechanical degradation의 2차속도식(4식)으로부터 P_0 와 k_s 의 값을 최소자승

법을 써서 two parameter fitting method로 각각 구한 값으로 산출한 계산치를 Table 5에 표시하였다. Table 5에 표시된 실험치는 viscometry로 구한 중합도이다.

작은도에서 부터 구한 PS의 mechanical degradation의 2차속도상수를 Arrhenius plot한 것

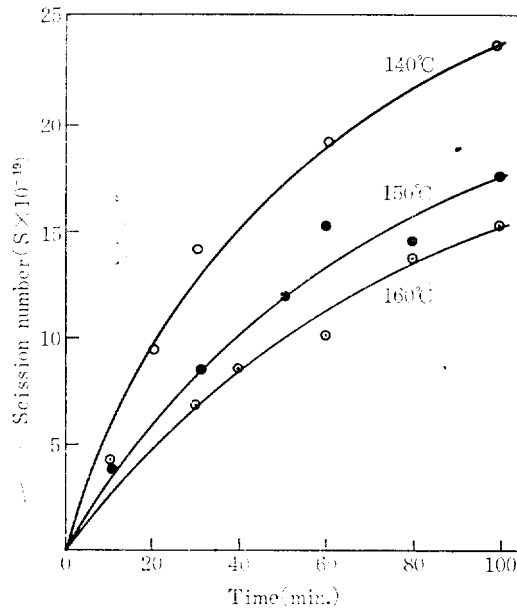


Fig. 5. Scission number vs. mastication time for degradation of polystyrene in roll mastication.

Table 5. Degree of polymerization of polystyrene ($\bar{P}=1,727$) before and after in roll mastication.

Time (min.)	Temp. (°C)					
	140		150		160	
	Experimental value	Calculated value ($k_s=6.22 \times 10^{-6}$ l/mole/sec)	Experimental value	Calculated value ($k_s=4.65 \times 10^{-6}$ l/mole/sec)	Experimental value	Calculated value ($k_s=3.86 \times 10^{-6}$ l/mole/sec)
0	1,727	1,727	1,727	1,727	1,727	1,727
10	1,623	1,636	1,663	1,679	1,706	1,703
20	1,573	1,594	1,657	1,652	1,679	1,685
30	1,538	1,557	1,636	1,627	1,660	1,668
40	1,528	1,523	1,593	1,603	1,662	1,652
50	1,504	1,492	1,572	1,581	1,617	1,637
60	1,457	1,463	1,557	1,560	—	—
80	1,413	1,413	1,515	1,522	1,589	1,595
100	—	—	1,498	1,488	1,569	1,570
∞	—	800	—	900	—	1,000

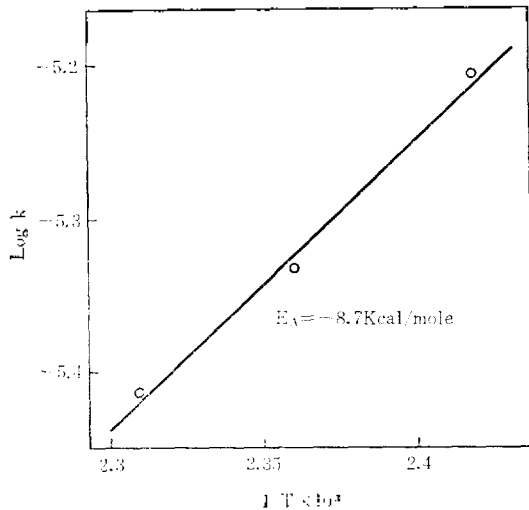


Fig. 6. Activation energy of mechanical degradation of polystyrene by roll mastication.

$$2 \text{ 차식 } -dP_t/dt = k_2(P_t - P_\infty)^2 \quad (3)$$

$$\text{적분형 } \frac{1}{P_t - P_\infty} = \frac{1}{P_0 - P_\infty} + k_2 t \quad (4)$$

P_t : 분열 t 시간후의 증합도

P_∞ : 분열 최종 증합도

k_2 : 속도 상수

이 Fig. 6 이크, 이 그림의 기울기로 부터 활성화 에너지를 구한 결과 -8.7 kcal/mole 이란 값을 얻었다.

또한 2 차속도 상수 k_2 와 활성화 에너지를 가지고 아래 식에 의거하여 얻은 entropy of activation 은 Table 6 과 같다.

$$k_2 = e \frac{KT}{h} e^{-\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

k_2 : 2nd rate constant

K : Boltzmann constant

h : Plank constant

이때의 활성화 에너지는 thermal degradation¹⁰ ($E_a = 55 \text{ kcal/mol}$), oxidative degradation¹¹ ($E_a = 22.4 \text{ kcal/mol}$), extrusion 에 의한 mechanical degradation¹² ($E_a = 20.2 \text{ kcal/mole}$), ball milling 에 의한 mechanical degradation¹³ ($E_a = 0$) 등과는 달리 負의 값을 나타내어 mechanical degradation

Table 6 Entropy of activation.

Temp. (°C)	k_2 ($l \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	Frequency factor ($l \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	Entropy of activation $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
140	6.22×10^{-6}	1.51×10^{-10}	-106
150	4.65×10^{-6}	1.48×10^{-10}	-106
160	3.86×10^{-6}	1.53×10^{-10}	-106
Average			-106

의 방법에 따라 polymer chain 이 받는 shear force 의 양상이 달라짐을 알수있다. 또한 (5) 식에 의해서 얻은 entropy of activation ΔS^\ddagger 는 Table 6 에서와 같이 매우 큰 負의 값을 나타내어 활성화 자유에너지 ΔF^\ddagger 는 큰 正의 값으로 계산된다. 즉 이는 반응이 쉽게 이루어 질수 없음을 뜻하게 되므로 본 실험조건에서는 polymer chain 에 degradation 이 생기기 위해서는 C-C chain 의 결합 에너지 보다 큰 work 를 외부에서 가해 주어야함을 뜻한다.

Bestul¹⁴ 은 C-C 결합을 degradation 시키기 위해서는 에너지가 C-C 결합을 degradation 시키는 데 보다는 대부분 마찰열로 소모되기 때문에 거대한 양의 mechanical energy 가 필요하다고 보고한 바 있다.

따라서 본 분열반응의 Arrhenius 식은 다음과 같은 내용을 갖는다고 생각된다¹⁵.

$$k_2 = A \exp \left(- \frac{\{(E_L - E_B) - W\}}{RT} \right) \quad (6)$$

즉

$$E_a = (E_L - E_B) - W \quad (7)$$

즉 polymer 가 기계적으로 절단될때는 다음과 같은 세과정을 거쳐 일어난다고 본다.

- (1) Polymer chain 이 전단응력을 받지 않은 random coil 상태
- (2) 전단응력을 받아 직쇄상으로 퍼진 상태
- (3) 절단

으로 구별할 수 있으며, 뒤에서 E_L 은 (1) 단계에서 (2) 단계로 옮길때의 에너지이고 E_B 는 (2) 단계에서 (3) 단계로 옮길때의 에너지 즉 결합에너지이며 W 는 외부에서 가한 work 이다.

따라서 PS 의 degradation 에 대한 negative

energy of activation은 본실험 온도범위내에서의 degradation이 mechanical force에 대한 분열 임을 뜻하며, 이는 온도가 상승함에 따라 점도의 감소로서 polymer chain이 받는 shear force가 감소하기 때문이므로 이때의 degradation은 활성화에너지를 기계적으로 공급받는 화학적과정이라 할 수 있다¹⁶.

또한 활성화에너지가 큰 負값을 나타냄은, 앞에서 설명한 바와같이 PS chain이 불규칙하게 꼬여 있거나 random하게 배열되어 있기 때문에 mechanical force를 가하면 분자 chain의 배열에 제한이 가해져 무질서한 상태가 질서도가 높은 상태 즉 엔트로피가 낮아진 상태로 되는 것으로 생각하며, 이때의 rate determining step(律速段階)은 (2)의 단계 즉 shear force를 받아 chain이 직쇄상으로 퍼지는 상태라고 생각한다.

또한 어느 일정한 온도 이상에 도달하면 mechanical force보다 열에너지에 의한 degradation이 일어날 것인 바, 이때의 활성화에너지는 +값을 나타내게 될 것이므로 degradation은 mechanical force에 의한 부분과 열에너지에 의한 부분의 두단계로 나뉘어 양상이 달라질 것으로 생각된다.

4. 結 論

Roll을 사용한 mastication에 의한 polystyrene(단독시와 SBR과의 blend시)의 기계적 분열에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Polystyrene-SBR blend계에서 polystyrene성분의 MWD는, original polystyrene 속에 존재하는 고분자량의 polymer 분자가 기계적으로 절단되어 소멸하여 보다 낮은 분자량의 polymer 분자를 생성하며, 분포곡선의 정점은 분열이 진행함에 따라 저분자량역으로 이동하고 점차 높은 정점을 가지는 폭이 좁은 곡선으로 되어 최종적으로 비교적 균일한 polymer로 됨을 실증하였다.

(2) Polystyrene chain의 절단수는 roll에 의한 mastication time이 길어짐에 따라 증가하였고, 140, 150 및 160°C에서 각각 100분간 mastication시킨 처리물에서는 2.36×10^{20} , $1.76 \times$

10^{20} , 및 1.52×10^{20} 개의 분열 polymer가 생성하였다.

(3) Polystyrene의 mechanical degradation의 분열속도는 온도가 상승함에 따라 감소되었고, -8.7 kcal/mole 이란 負의 활성화에너지를 나타내었으며, 따라서 이 경우의 mechanical degradation은 활성화에너지를 기계적으로 공급받는 화학적 과정을 실증하였다.

본 연구는 1974년도 産學協同財團에서 지급된 연구비로 이루어진 연구내용의 일부로서 관계당국에 감사를 드린다. 또한 日本 東京大 生産技術研究所에서 GPC 측정에 수고하여준 李範性博士께 감사한다.

引 用 文 獻

1. 鄭基現, 成佐慶, 大韓化學會誌 17(4), 298(1973).
2. 後藤, 藤井, 高化, 17, 381(1960).
3. A. Casale and R. S. Porter, *Rubber chem. Technol.*, 44, 534(1971).
4. T. Fujimoto, N. Ozaki and M. Nagasaha, *J. Polymer Sci.*, A3, 2259(1965).
5. Henno Keskkula, "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol.," Vol. 13, P. 237.
6. A. E. Platt, The Dow chemical company, unpublished observations.
7. A. E. Platt and H. Keskkula, "Encyclopedia of polymer Sci. and Technol.," Vol. 13, P. 240.
8. 藤原, 藤後, 工化誌, 71, 9, 130(1968).
9. 後藤, "Polymer Blend", P. 74, 1970.
10. S. L. Madorsky, "Thermal degradation of Organic polymer", P. 79, 1964.
11. H. C. Beachell, S. P. Nemphos, *J. Polymer Sci.*, 10, 173(1957).
12. K. Arisawa, R. S. Porter, *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 892(1970).
13. H. H. G. Jellineck, "The degradation of vinyl polymers", P. 237, 1953.
14. A. B. Bestul, *J. Appl. Phys.*, 24, 1011(1953).
15. 元永武, 福富, 加倉井, 野口, 大韓化學會誌 15, 115(1971).
16. P. J. Sheth, J. F. Johnson, R. S. Porter, *Polymer preprints*, 12, 2, 513(1971)