

PP의 열분해에 의한 액화 특성

유홍정[†] · 이봉희 · 박수열

충북대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 7월 12일 접수 ; 2002년 9월 11일 채택)

Liquefaction Characteristics of PP by Pyrolysis

Hong-Jeong Yu[†] · Bong-Hee Lee · Su-Yul Park

Department of Chemical Engineering,
Chungbuk Nat'l, Univ., Cheongju 361-763, Korea

[†]e-mail : hongjyu@hanmail.net

(Received July 12, 2002 ; Accepted September 11, 2002)

Abstract : Pyrolysis of polypropylene(PP) was performed to find the effects of the pyrolysis temperature(425, 450, 475 and 500°C) and the pyrolysis time(35, 50 and 65minutes), respectively. Conversion and liquid yield obtained during PP pyrolysis continuously increased with the pyrolysis temperature(up to 500°C) and the pyrolysis time(up to 65minutes), especially these were more sensitive to the pyrolysis time at 425°C than other pyrolysis temperatures. Each liquid product formed during the pyrolysis was classified into gasoline, kerosene, light oil and wax according to the distillation temperature based on the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. The liquid products of PP pyrolysis up to 450°C were almost same fractions(26±3wt.% gasoline, 20±2wt.% kerosene and 23±2wt.% light oil) except wax(3~13wt.%). On the other hand, the pyrolysis of PP from 475°C to 500°C produced 26±3wt.% wax, 24±1wt.% gasoline, 18±1wt.% kerosene and 16±1wt.% light oil. After all, the main liquid product changed from gasoline to wax with increasing pyrolysis temperature.

Keywords : PP, pyrolysis, liquefaction, conversion, yield, distillation

1. 서론

일반적으로 자연상태에서 쉽게 물성이 변하지 않고 다른 소재에 비하여 화학적, 물리적 성질이 뛰어난 플라스틱은 산업사회의 발전과 함께 해마다 사용량이 증가하고 있으며, 이에 따른 폐플라스틱 발생량도 지속적으로 증가하고 있다 [1].

플라스틱은 한번 쓰고 버리는 1회용 소비제품

에서부터 10년 이상 사용 후 폐기되는 산업용 재료에 이르기까지 그 용도가 매우 다양하며, 어느 것이나 결국에는 폐기물의 형태로 처리된다. 폐플라스틱의 발생 성분 비율은 "PE"(polyethylene), "PP"(polypropylene), "PS"(polystyrene)의 3대 범용 수지가 약 70% 이상을 차지하고 있으며, 나머지는 "PET"(polyethylene terephthalate), "PVC"(polyvinyl chloride), "ABS"(acrylonitrile, butadiene,

styrene terpolymer) 등으로 이루어져있다[2]. 이러한 페플라스틱의 처리는 일부 조각이나 매립에 의존하고 있으나, 조각의 경우 다이옥신과 같은 유해가스의 발생으로 환경오염을 일으켜 외국에서는 규제를 강화하고 있는 실정이다. 그리고 매립은 무엇보다도 매립지 확보에 어려움이 있고, 썩지 않으므로 토양오염이나 재사용에 많은 문제점이 있다[3-5]. 이와 같이 플라스틱은 현대산업사회의 중요한 역할을 차지하고 있으면서 한편으로 그 폐기물로 인해 심각한 사회, 환경 문제를 일으키고 있다. 따라서 환경 친화적이며 자원재활용 차원에서 연료유 또는 화학재료의 원료를 얻을 수 있는 열분해 기술이 획기적인 페플라스틱 처리방법으로 주목받고 있다[6].

페플라스틱 열분해 공정은 페플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 고온으로 가열하는 방법이며 열분해 물질은 액상, 고상, 기상으로 나누어진다. 액상은 오일, 방향족 물질, 저분자 물질 등이며, 고상은 열분해 잔류물인 char, 유기산, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는 $C_1H_4 \sim C_4H_8$, H_2 , H_2O , CO , CO_2 등이 발생한다. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[7].

한편 현재까지 플라스틱 열분해 공정에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 system 이고, 초기 반응기내의 공기를 purge gas로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기 내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다. 따라서 본 연구는 PP시료를 상용화와 비슷한 반응조건으로 설정하여 초기 반응기 내의 공기를 제거하지 않았으며, 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해 시켜 반응시간 및 반응온도에 따른 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였다. 또한 생성된 오일을 한국 석유품질검사소 석유제품 품질기준(산업자원부 고시 제2001-149호)에 고시한 증류온도에 따라 분류함으로써 분해생성물의 특성에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 PP시료는 한화종합화학(주)에서 생산한 4017grade로써 회백색의 원통형 모양이며 직경 3.9~4.0mm, 높이 2.8~2.9mm이고, 시료 하나의 무게는 23~25mg이었다. 주로 일반가정용기, 욕모상자, 산업용사출품 등의 원료로 사용되는 것으로 알려져 있다.

그리고 PP시료는 TGA(Thermogravimetric Analysis 4100), DSC(Differential Scanning Calorimeter 2910) 분석을 통한 열분해 특성을 바탕으로 실험조건을 설정하였다.

2.2. 실험장치

본 실험장치는 미분반응기, 염저조, 수조, 응축기 및 진동기 등으로 구성되어 있으며 가열 및 냉각시간을 최소한으로 줄이고 소량의 시료로도 반응특성을 쉽게 알 수 있도록 Fig. 1과 같이 설계하였다. 실험시 반응온도까지 상승시키는데 걸리는 시간은 약 10초 정도이며 반응온도에서 상온까지 낮추는데 걸리는 시간은 45초 정도가 소요되었다.

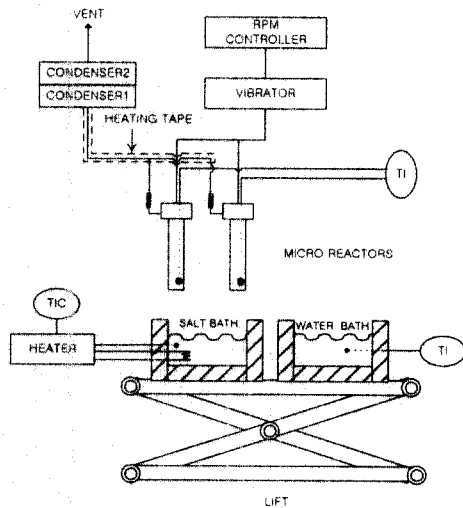


Fig. 1. Experimental apparatus.

응축장치는 Pyrex 시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20℃의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 10℃ 이하의 얼음물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는

휘발분의 양은 아주 적었으며 본 연구에 제시된 오일회수 측정자료는 첫 번째 용축기의 용축량을 기초로 한 것들이다. 또한 반응기와 첫 번째 용축기를 연결시켜주는 관에 heating tape를 설치하여 관 내부에서 용축이 일어나는 것을 방지하였다.

반응기는 S.S. 316 재질로 2개를 제작하였으며 각 반응기의 용적은 30ml이고 반응기의 내부 온도를 측정하기 위하여 외경 3mm의 K type 열전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 제원을 Fig. 2에 나타내었다.

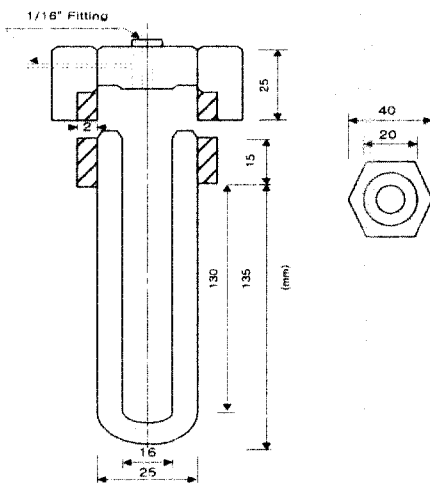


Fig. 2. Micro reactor.

염저조는 S.S. 316 재질의 직경 400mm×높이 400mm의 용량을 갖고 있으며 외부에 25.4mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 온도 제어기를 부착하였다. 사용된 염은 KNO_3 55.8wt.%와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 44.2wt.%의 혼합 용융염이며, 최초 가열시는 130~150℃의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하였다. 그 결과 용융염이 흘러 넘치게 되어 안전사고의 위험이 있으므로 혼합염의 초기 가열시 세심한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은 혼합염을 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3600rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며 반응기의 상하좌우 진동을 위하여 cam을 사용하였다. 실험시 반응기의 상하진폭은 12mm, 좌우진폭은 10mm정도가 되었다. 열분해

반응시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1500rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

2.3. 실험방법

시료의 TGA, DSC 분석을 통한 열분해 특성에 근거하여 반응온도 425, 450, 475, 500℃ 반응시간은 각각 35, 50, 65분으로 설정하였다. 실험 시작 전에 염저조의 온도를 목표온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10g가량을 2개의 미분반응기에 각각 나누어 장입한 다음, 실험대에 고정시키고 진동기를 1500rpm으로 작동시켜 미분반응기를 상하좌우 회전시키면서 염저조에 담근 후 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염저조 온도는 반응온도 보다 3℃ 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며 반응이 완료될 때까지 목표온도를 일정하게 유지한다.

반응이 완료되면 진동기를 멈추고 미분반응기와 첫 번째 용축기를 연결시켜주는 관을 분리한 다음 상온의 수조에 미분반응기를 담가 급격히 quenching 시킨다. 미분반응기의 온도가 상온까지 떨어지면 수조에서 꺼낸 후 실험대에서 분리한다. 한편 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 종류 특성을 확인하기 위해 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 방법을 살펴보면, 우선 175, 265, 360℃의 순서로 3개의 bath를 배열하고, 생성된 액체성분이 들어있는 시험관을 먼저 175℃ 실리콘 오일 bath에 20분 담근 후 꺼내어 무게를 측정한다. 그리고 265℃의 염저조에 다시 시험관을 20분 담근 후 꺼내어 무게를 잰다. 동일한 방법으로 360℃의 염저조에서 실험을 진행한다. 초기 오일이 들어 있는 시험관 무게에서 각 단계별 측정된 무게를 순차적으로 빼내어 감량된 무게를 기록한다.

2.4. 분석방법

본 연구에 사용된 PP시료의 기본적인 열적특성을 파악하고, 실험조건을 설정하기 위하여 TGA, DSC 분석을 실시하였으며, 그 내용을 Table 1에 나타내었다. 또한 한국석유품질검사소에서 고시한 석유제품 품질기준을 기초로 생성된 오일을 증류온도에 따라 분류하였고, 자세한 방법은 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Conditions of TGA and DSC

Instrument	Condition
TGA 4100	Sample : 14.83mg, 10°C/min, 30°C ~600°C, N ₂ Purge Gas: 110ml/min.
DSC 2910	Sample : 9.70mg, 10°C/min to 500°C, N ₂ Purge Gas: 60ml/min.

Table 2. Classification Method of Oil

Distillation Temp.(°C)	Normal ~175	~265	~360	~450
Product	gasoline	kerosene	light oil	wax
Remarks	vaporization more than 90% at maximum temp.			

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 열적 특성

실험에 사용된 PP시료의 TGA 및 DSC 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3의 TGA 자료에서 알 수 있듯이 PP는 420°C 근처에서 열분해가 급격히 진행되어 480°C 정도에서 완료됨을 보여주고 있으며, DSC 결과를 보면 170~180°C에서 용융이 시작되어 400~480°C 사이에 열분해가 활발히 진행되었음을 나타내고 있다. 특히, 460°C 전후의 온도에서 가장 많은 열이 소모되었음을 짐작할 수 있다. 한편 열분해 되기 어려운 정도를 나타내는 한가지 척도로 활성화에너지를 들 수 있는데 이를 사용하면 속도론적 고찰 또한 가능해진다[8]. 본 실험에서는 열분해 활성화에너지를 구하기 위하여 식 (1)의 Coats-Redfern[9] 방법을 사용하였다.

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right) - \frac{E_i}{RT} \quad (1)$$

여기서 α 는 분해분율, A는 지수 앞자리 인자, β 는 승온속도 dt/dT , E_i 는 활성화에너지 (J/mol), R은 기체상수, 그리고 T는 절대온도

(K)이다. 따라서 식 (1)의 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 에 대하여 $1/T$ 의 값을 도시해 기울기를 구한 다음, R을 곱하면 활성화에너지(E_i)를 구할 수 있다. Fig. 5는 Fig. 3에서 전환율이 2.5, 5, 10, 20wt.% 일 때 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 에 대하여 $1/T$ 의 값을 나타낸 그래프이며, 그 기울기로부터 구한 활성화에너지 값은 285kJ/mol이다. Madorsky와 Straus[10], Wall[11], 그리고 Kiang[12] 등은 PP가 열분해 할 때 활성화에너지 값을 각각 242.4, 246.6, 230kJ/mol로 보고하였다. 이러한 값들은 본 연구에서 얻어진 285kJ/mol과는 다소 많은 차이를 보인다. 이처럼 활성화에너지 값이 기존의 연구결과와 조금씩 다른 이유는 각각의 실험에 사용된 시료들의 분자량, 결정성, 가교성 및 가열속도 등의 영향에서 기인된다고 Risby[13] 등이 주장하였다.

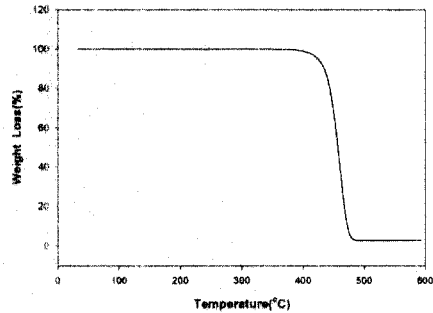


Fig. 3. TGA curve of PP.

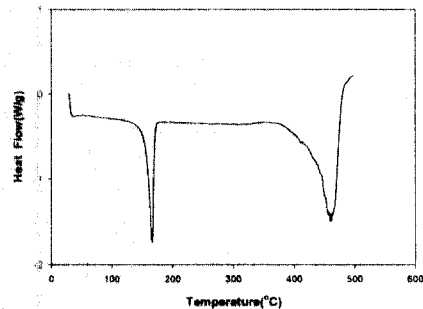


Fig. 4. DSC curve of PP.

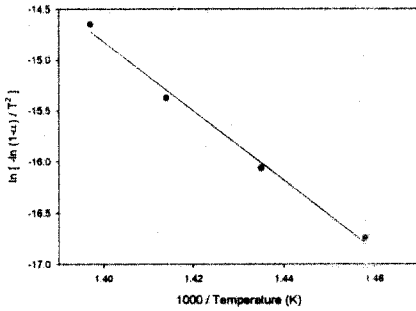


Fig. 5. $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs. temperature of PP at conversion of 2.5, 5, 10 and 20wt.%.

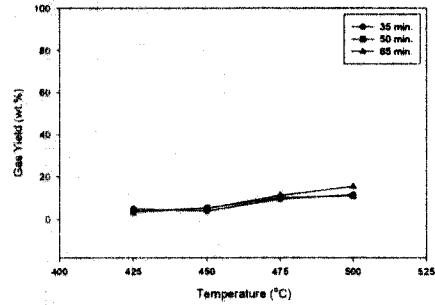


Fig. 7. Gas yields with time and temperature for the pyrolysis of PP.

3.2. 열분해 생성물 및 생성된 오일성분의 종류 특성

Fig. 6은 PP가 열분해 할 때 반응시간, 반응 온도, 전환율과의 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 PP는 425°C에서 반응시간에 가장 민감하게 전환율의 변화를 보여주고 있으며, 450°C 이상의 온도에서는 각각의 반응시간에 관계없이 90%이상의 전환율을 나타내고 있다. 특히 500°C, 65분에서는 시료의 대부분이 열분해 하여 전환율은 거의 100%가 되었다. 이러한 현상은 TGA 및 DSC의 열분해 특성을 통해 예상했던 것과 동일한 경향을 보여주고 있으며 기존의 연구결과[14]와도 잘 일치하고 있다. 다시 말해 PP는 425°C 이상의 온도에서 열분해가 활발하게 진행되며 적어도 반응온도가 450°C 이상은 되어야 안정적인 단계에 진입한다고 볼 수 있다.

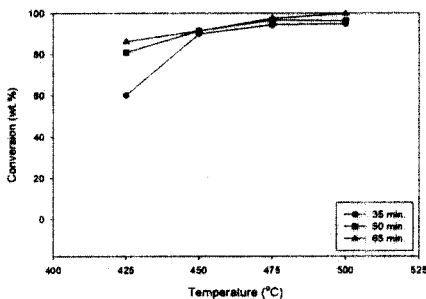


Fig. 6. Conversion change with time and temperature during the pyrolysis of PP.

Fig. 7은 PP가 열분해 할 때 가스수율, 반응 시간, 반응온도와의 관계를 보여주고 있다. 반응 온도 425°C와 450°C에서 가스생성량은 비슷하지만, 450°C 이상의 온도에서는 반응온도가 증가할수록 가스수율도 증가함을 나타내고 있다. 특히 500°C, 65분에서의 가스수율(15wt.%)이 가장 높게 측정되었고, 상대적으로 제일 많은 증가율을 기록하였다. 이러한 현상은 열분해 온도가 증가하면 가스생성량이 많아진다는 기존의 연구결과 [15]와도 잘 일치하고 있다.

또한 Fig. 8은 PP가 열분해 할 때 반응온도 및 반응시간 변화에 따른 가솔린수율의 변화를 보여주고 있다. 425°C에서 가솔린수율이 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받았으며, 475°C와 500°C에서는 반응시간에 관계없이 비슷한 값을 기록하고 있다. 각각의 실험온도에서 반응시간 65분대를 살펴보면 온도가 증가할수록 가솔린의 수율이 다소 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그리고 425°C, 65분에서 가솔린수율이 최고치(29wt.%)를 기록하였다. 전체적인 그래프의 추이를 살펴보면 반응온도 및 반응시간에 관계없이 가솔린의 수율은 26±3wt.% 범위를 벗어나지 못하고 있다. 다시 말해 가솔린의 수율은 주어진 실험조건에서 큰 변화 없이 거의 일정한 생성량을 기록하였다고 볼 수 있다. Fig. 9는 PP가 열분해 시 반응온도 및 반응시간과 등유성분의 수율 변화를 나타내고 있다. 우선 반응 온도 425°C에서 등유성분의 수율은 반응시간에 가장 민감하게 변하고 있다. 특히 반응시간 35분과 50분 사이의 차이(8wt.%)가 가장 컸다. 그리고 425°C, 35분을 제외한 실험조건들에서 등유성분의 수율은 20±2wt.% 범위에 있었

으며, 425°C, 65분에서 최고치(22wt.%)를 기록하였다. 또한 반응시간 65분대에서 각 온도별 수율 변화를 살펴보면 425°C 및 450°C에서 거의 같고(22wt.%), 475°C와 500°C에서 매우 비슷한 수치(19wt.%)를 나타내고 있다.

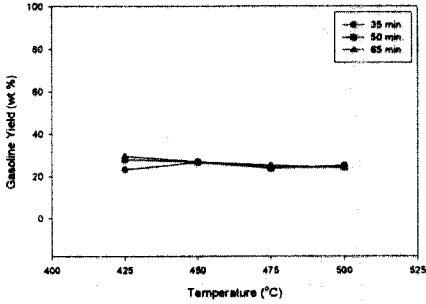


Fig. 8. Gasoline yields with time and temperature for the pyrolysis of PP.

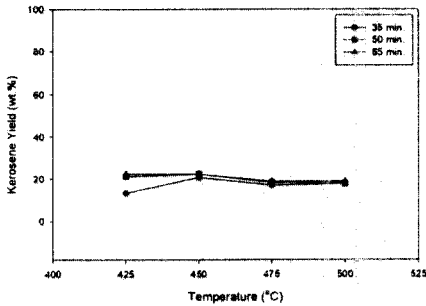


Fig. 9. Kerosene yields with time and temperature for the pyrolysis of PP.

그리고 PP를 열분해 할 때 반응온도, 반응시간, 경유성분과의 관계를 Fig. 10에 나타내었다. 등유성분의 수율과 마찬가지로 반응온도 425°C에서 경유성분의 수율은 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 이것은 425°C 범위에서 열분해가 활발하게 이루어졌음을 짐작할 수 있게 한다. 먼저 각각의 반응온도에서 반응시간 35분대를 살펴보면 450°C에서 경유성분의 수율이 25wt.%로 최고를 기록하였고, 475°C에서 감소하다가 500°C에서 다소 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그리고 425°C를 제외한 그 외의 반응온도에서는 반응시간에 관계없이

수율변화에 큰 차이가 없었다. 전체적인 그래프의 경향을 살펴보면 가솔린 및 등유성분과는 조금 다르게 열분해 온도에 따라 수율의 변화 폭이 상대적으로 크게 나타나고 있다. Fig. 11은 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 왁스성분의 수율 변화를 보여주고 있다. 전체적인 그래프의 추이를 살펴보면 반응온도가 425°C에서 475°C까지 증가할수록 왁스성분의 수율도 계속 증가하였지만, 475°C에서 500°C의 온도에서는 오히려 감소하는 현상을 나타내었고 475°C, 35분에서 가장 높은 왁스성분의 수율(29wt.%)을 기록하였다. 이러한 결과는 PP가 475°C이상의 온도에서 열분해 할 때 왁스성분이 많아진다는 기존의 연구결과[5]와도 잘 일치하고 있다. 그리고 왁스 성분 역시 425°C의 온도에서 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받은 것을 알 수 있으며, 열분해 생성물 중 반응온도에 따라 수율의 변화 폭이 가장 심하게 나타났다.

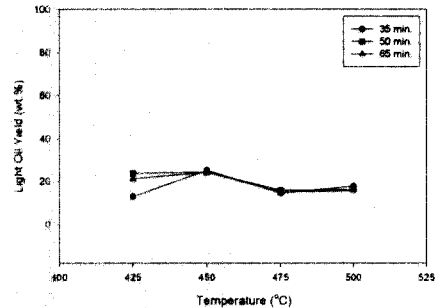


Fig. 10. Light oil yields with time and temperature for the pyrolysis of PP.

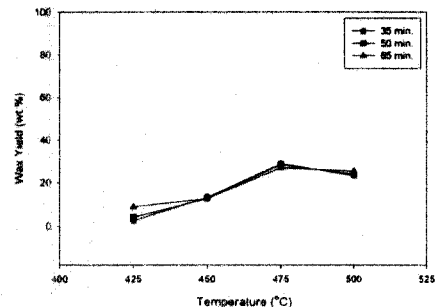


Fig. 11. Wax yields with time and temperature for the pyrolysis of PP.

4. 결론

PP를 반응시간 및 반응온도 변화에 따라 희박한 산소상태에서 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해 시켜 전환율, 오일 수율 및 가스 수율 등의 변화를 비교·분석하였고, 생성된 액체성분을 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 사용된 PP 시료의 열적특성을 파악하기 위해 TGA 및 DSC 분석을 실시한 결과 420~480°C사이에서 열분해가 급격히 진행되어 완료됨을 나타내고 있으며, 열분해 잔류물도 거의 없음을 보여주고 있다. 그리고 DSC 결과를 보면 170~180°C에서 용융이 시작되어 400~480°C사이에 열분해가 활발히 진행되었음을 나타내고 있다. 특히, 460°C전후의 온도에서 가장 많은 열이 소모되었음을 짐작할 수 있다. 그리고 TGA 자료를 이용하여 Coats-Redfern[9]방법으로 285kJ/mol의 열분해 활성화에너지 값을 구하였다. 이 값은 기존의 연구결과에서 얻어진 활성화에너지 값[10-12]들과 다소 차이가 있지만, 이러한 현상은 각각의 실험에 사용된 시료들의 분자량, 결정성, 가교성 및 가열속도 등의 영향[13]으로 사료된다.

둘째, 각각의 반응온도와 반응시간대별 전환율과의 관계를 살펴보면 425°C에서 반응시간이 전환율에 가장 크게 영향을 주었으며, 450°C이상의 온도에서는 상대적으로 영향이 매우 적음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 TGA 및 DSC 결과에서도 알 수 있었듯이 425°C근처의 온도에서 열분해가 급격히 활성화되었음을 짐작케 한다.

셋째, 각각의 실험조건에서 생성된 액체성분을 증류온도에 따라 분류한 결과 가솔린성분은 전반적으로 450°C이하의 실험조건에서 큰 수율 변화 없이 비슷하게 생성(26±3wt.%)되었고, 등유성분 역시 425°C, 35분에서의 수율을 제외하면 가솔린성분에 비해 생성량(20±2wt.%)은 적지만 큰 변화량 없이 일정한 수준을 유지하였으나, 450°C에서 475°C로 온도가 상승하면서 다소 감소하는 경향을 보였다. 한편 경유성분은 425°C, 35분에서의 수율을 제외하면 425°C 및 450°C에서 23±2wt.%이었고, 475°C 및 500°C에서는 16±2wt.%이었으며, 450°C에서 475°C로 온도가 상승하면서 수율이 상대적으로 많이 감소하는 현상을 보였다. 그리고 왁스성분을 보면

반응온도가 425°C에서 475°C까지 증가할수록 수율도 계속 증가하였지만, 475°C에서 500°C의 범위에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었고, 열분해 생성물 중 수율의 변화가 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 열분해 온도가 증가할수록 주요 액체성분은 가솔린에서 왁스성분으로 바뀌었는데, 이는 기존의 실험결과[5]를 잘 뒷받침하고 있다.

참고문헌

1. K. H. Kim, S. C. Chun, and K. O. Ryu, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 504 (1996).
2. R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **72**, 469 (2001).
3. M. W. Shaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721 (1983).
4. K. Ramdoss and R. Tarrer, *Fuel*, **77**, 293 (1998).
5. R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **73**, 47 (2001).
6. J. Hayashi, T. Nakahara, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Fuel Processing Technology*, **55**, 265 (1998).
7. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Polym. Deg. Stab.*, **61**, 421 (1998).
8. S. J. Park, G. Y. Heo, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 344 (2002).
9. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, and K. N. Ninan, *Polym. Sci. Chem.*, **37**, 1103 (1999).
10. S. L. Madorsky and S. Straus, *J. Res. Bur. Stand.*, **53**, 361 (1954).
11. L. A. Wall and S. Straus, *J. Polym. Sci.*, **44**, 313 (1960).
12. J. K. Y. Kiang, P. C. Uden, and J. C. W. Chien, *Polym. Deg. Stab.*, **2**, 113 (1980).
13. T. H. Risby, J. A. Yergey, and J. J. Scocca, *Anal. Chem.*, **54**, 2228 (1982).
14. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, and D. Schawaller, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **48**, 102 (1999).
15. B. J. Jung and H. G. Lee, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **17**, 399 (2000).