

Cellulose Diacetate/CaCO₃ 복합체의 제조 및 물성

임환규 · 계형산* · 원성호 · 남재도 · 이영관†

성균관대학교 응용화학부, *목원대학교 디자인소재공학과
(2007년 12월 28일 접수, 2008년 2월 10일 채택)

Preparation and Properties of Cellulose Diacetate/CaCO₃ Composite

Hwankyung Lim, Hyoungsan Kye*, Sungho Won, Jae-Do Nam, and Youngkwan Lee†

School of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea

*Department of Design & Materials, Mokwon University,
Doan-dong 800, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea

(Received December 28, 2007; Accepted February 10, 2008)

초록 : 생분해가 가능한 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)/탄산칼슘(CaCO₃) 복합체를 용융가공을 통하여 제조하였고, 그 특성을 연구하였다. 용융가공을 위하여, 혼합체에 가소제로 트리아세틴(TA)과 윤활제로서 소량의 에폭시화된 콩기름(epoxidized soybean oil)을 첨가하였으며 가공시 최적 조건을 확립하였다. CDA와 TA의 아세틸기(-OC(O)CH₃)가 용융가공 중에 열분해 되어 초산(CH₃COOH)을 발생시키는데, 탄산칼슘의 함량(wt%)이 증가할수록 초산(CH₃COOH)의 흡수효과(absorption effects)가 향상되며, 탄성률과 T_g가 증가하였다. 탄산칼슘의 함량이 증가할수록 인장강도와 신율은 감소하였다.

Abstract : Cellulose diacetate (CDA) and calcium carbonate (CaCO₃) biodegradable composites were prepared by melt mixing in a twin screw extruder and their physical properties were examined. In the melt processing, triacetine and epoxidized soybean oil were added to the composites as a plasticizer and lubricant, respectively. The optimal conditions for the preparation of the biodegradable composites were determined. Acetic acids (CH₃COOH) were made by pyrolysis acetyl group (-OC(O)CH₃) of CDA and TA in melt processing. Increasing the amount of CaCO₃ in the composites resulted in further enhancement of the CH₃COOH absorption effects. The tensile strength and elongation were decreased, and Young's modulus and T_g value increased with increasing amount of CaCO₃.

Keywords : cellulose diacetate, calcium carbonate (CaCO₃), triacetine, biodegradable.

서 론

최근에 비분해성 합성 고분자의 사용으로 인한 white pollution이 증가하면서 전 세계적으로 재생 가능한 자원으로 만들어진 생분해성 포장필름과 플라스틱에 대한 관심이 증가하고 있다.¹ 폐플라스틱에 의한 환경오염 문제와 석유고갈문제를 해결하기 위해서, 재생 가능한 자원으로 만들어진 생분해성 플라스틱은 각광 받고 있지만 주변 환경에 따른 불완전한 분해성과 기존의 여러 합성 고분자들에 비해 월등히 비싼 가격 등은 해결해야 할 문제점으로 대두되고 있다. 생분해성 플라스틱의 비싼 가격을 낮추기 위해 생분해성 고분자와 비교적 값싸고 풍부한 전분과 같은 천연 고분자나 무기충전제(inorganic fillers)의 블렌드에 의한 복합체 제조에 관한 연구가 활발히 이루어져왔다.²

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로

주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 셀룰로오스는 약 70%의 결정부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있다. 그러나 셀룰로오스 말단의 O-H 그룹 사이의 수소결합으로 분자 간 강한 결합력과 결정화도가 높아 가공하는 데에 문제점이 따른다. 셀룰로오스 유도체는 셀룰로오스 반복 단위에 존재하는 -OH 그룹을 니트로화, 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하여 수소결합을 현저하게 감소시킨 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC) 등이 있다.³⁻⁶ 이 가운데 가격이 저렴하고 상업적으로 매우 중요한 셀룰로오스 유도체로는 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)가 있다. 이는 분자 내의 수산기 2개가 아세틸기(-OC(O)CH₃)로 치환된 유기 에스테르계 천연체로서 일반적으로 아세테이트 함유의 원재료로 알려져 있다. 일반적으로 CDA는 아세톤 등을 용매로 하여 주로 용액가공법에 의해 제조되었다. 그러나 용액가공법을 이용하려면 용매의 재회수 등의 어려움과 추가 공정에 따른 제품의 단가가 비싸지게 된다. 따라서 이를 용융가공법으로 전환하여 압출, 사출이 가능하게 되면 기존의 석유계 범

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yklee@skku.edu

용 플라스틱을 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다.⁷ 그러나, CDA는 범용플라스틱에 비교하여 높은 유리전이온도(T_g)와 가공성이 제한적이기 때문에 T_g 를 감소시켜 가공성을 향상시켜야 한다. 따라서, CDA의 T_g 감소와 용융온도가 중요하기 때문에 CDA에 효과적인 가소화를 위한 물질이 필요하다.^{8,9}

무기충전제의 사용은 플라스틱 산업에서 열가소성 플라스틱의 열변형온도(heat distortion temperature), 경도(hardness), 인성(toughness), 강성(stiffness), 몰드수축(mould shrinkage)과 같은 기계적 특성을 향상시키기 위한 일반적인 방법이다.^{10,11} 무기충전제 중에 탄산칼슘(CaCO₃)은 상업적으로 사용할 수 있는 가장 저렴한 무기 입자 중 하나이며, paint, inks, papers, plasticizers 등과 같이 많은 산업제품에서 광범위하게 사용되고 있다.^{12,13}

본 연구실에서는 CDA에 친환경적 가소제 TA를 첨가하여 용융가공을 이용한 친환경 복합체를 제조하였다.¹⁴ 기존의 연구에서는 가소화된 CDA를 매트릭스로 하여 충전제로 전분을 첨가하여 복합체를 제조하였는데,¹⁵ 본 연구에서는 전분보다 기계적, 열적 성질이 우수한 CaCO₃을 충전제로 첨가하여 복합체를 제조하였다. CDA의 가소화를 위해 친환경 가소제인 TA를 사용하였고, 2차 가소제로 에폭시화된 콩기름(ESO)을 사용하여 CDA의 가공성을 향상시켰다. 이렇게 제조된 복합체의 CaCO₃ 함량에 따른 물성을 비교하였다. 또한 CaCO₃을 첨가함에 따라 가공시 발생하는 CDA의 초산(CH₃COOH) 흡수효과(absorption effects)를 확인하였다.

실 험

시약. 셀룰로오스 디아세테이트 [CDA, Mw. ca. 265.66 g/mol, 55.9 wt% 아세틸 함량, 치환도(degree of substitution)2.46]는 Celanese사로부터 구입했으며, 탄산칼슘(CaCO₃)은 DongHo Calcium사의 particle size 3 μ m을 사용하였다. 가소제로 사용한 트리아세틴(Triacetin, TA)은 대신 합성공업사의 제품을 사용하였고, 윤활제로 쓰인 에폭시화된 콩기름(Epoxidized Soybean Oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입하여 사용하였다. CDA 파우더와 CaCO₃은 가공하기 전에 70 °C에서 건조하여 사용하였다.

CDA/CaCO₃ 혼합체 제조. CDA/TA/ESO와 CDA/CaCO₃/TA/ESO의 복합체를 제조하기 전에 CDA와 CaCO₃은 각각 대류식 건조기를 이용하여 70 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. CDA(70 wt%) · TA(30 wt%) · ESO(3 phr)의 비율로 슈퍼믹서에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조한 후, 혼합물의 충분한 가소화와 수분흡수를 방지하기 위하여 70 °C 대류식 건조기에서 24시간 동안 재건조시켰다. 가소화된 CDA에 CaCO₃을 각각 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 wt%의 비율로 혼합 후, 이축 압출기에 투입하였다. 실험에 사용된 이축 압출기는 BAU-TECH사의 BT-19로 스크류 직경은 19 mm이며 L/D 40의 동방향 치합형(intermeshing corotating)인 modular형 이축 압출기이다. 사용된 스크류의 조합은 Figure 1과



Figure 1. Screw configuration used in this study.

같다. 총 다섯 곳의 혼합 구간이 있으며, 한 곳의 역방향 스크류가 있다. 각 구간에서는 CDA와 CaCO₃이 용융되면서 혼합이 이루어진다. 본 실험에 적용한 온도 구배는 호퍼부분에서부터 다이 부분까지 각각 130, 150, 170, 180, 180, 180, 190, 210 °C로 유지하였으며, 스크류 속도는 150 rpm으로 일정하게 하였다. 다이를 통해 나온 압출물은 냉각 수조를 거쳐 pelletizer에서 펠렛으로 성형한 후 80 °C 대류식 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다.

시편의 제조. 대류식 오븐에서 건조된 펠렛으로 기계적 물성 측정을 위해 BAU-TECH사의 미니 사출기를 이용하여 ASTM D 1708에 의거한 인장 시편을 만들었다. 시편 제작시 사출압력은 900 psi이며 실린더의 온도는 190 °C이고 순환 가공시간은 3분으로 하였다. 시편의 수는 최소 7개로 하였다.

혼합물의 동력학적 특성을 확인하기 위하여 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 가공 온도는 180 °C이며 압력은 1000 psi이고 순환 가공시간 5분으로 하여 조성별로 DMA 분석 필름(5×40×0.3 mm)을 제작하였다.

또한 DMA 분석 필름과 동일 조건하에서 만들어진 필름으로 CaCO₃의 초산(CH₃COOH) 흡수효과(absorption effects)를 측정하였다.

CaCO₃의 분산성을 확인하기 위해 SEM을 사용하였는데, DMA 분석 필름과 동일 조건하에서 필름을 제작한 후 액체질소에 5초간 동결시킨 후 파단시켰다.

물성 분석. 혼합물의 유리전이 온도와 탄성률을 확인하기 위하여 동역학적 점탄성 특성 분석으로 DMA(dynamic mechanical analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100)를 이용하였다. 승온속도 10 °C/min으로 25~250 °C까지 수행하였으며 N₂ 분위기 하에서 주파수 1 Hz를 사용하였다. 200 mN의 힘으로 Tension/Sinusoidal 모드를 사용하였다.

인장 시험을 측정하기 위해 UTM(universal tensile machine, LLOYD, Inc., LR 30K)을 이용하여 하중은 1 KN이며 cross-head speed 10 mm/min의 속도로 하여 기계적 물성을 측정하였다.

CaCO₃에 의한 초산의 흡수효과를 확인하기 위해 CDA/CaCO₃ 복합체 필름을 끓는 D.I water에 담그고, pH meter를 사용하여 pH 값을 측정하였다.

또한, SEM(scanning electron microscopy, JEOL/JSM 7000F)을 이용하여 CDA 안에서 CaCO₃의 표면 형상학적인 구조를 관찰하였다.

결과 및 토론

CDA에 가소제 TA와 윤활제로 ESO를 첨가하여 혼합체를 제조하고 여기에 CaCO₃을 일정 비율로 혼합하여 생분해성 혼합체를 성공적으로 제조하였다. CaCO₃의 함량에 따른 이 혼합체들의 특성을 비교하였다.

동력학적 특성 분석. Figures 2, 3은 CDA/TA/ESO 7/3/0.3 혼합체에 CaCO₃을 각각 10, 30, 50 wt% 첨가하여 제조된 복합 필름의 저장탄성률과 tan δ 곡선을 나타내었다. 이들 복합필름은 상온에서 일정한 값을 갖는 유리상 저장탄성률을 보이지 않고 있는 것으로 보아 유리전이 과정에 있다고 판단된다. 손실탄성률과 tan δ

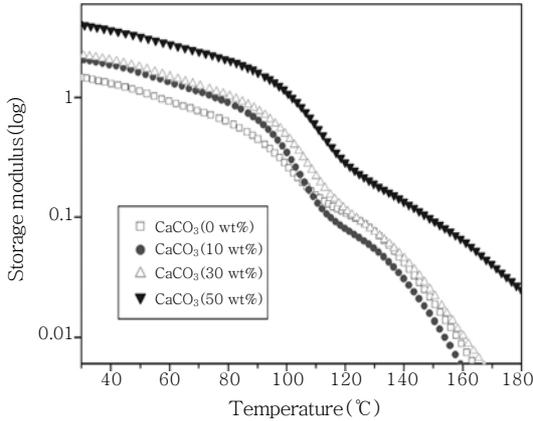


Figure 2. Storage modulus of CDA/CaCO₃ composites with CaCO₃ contents.

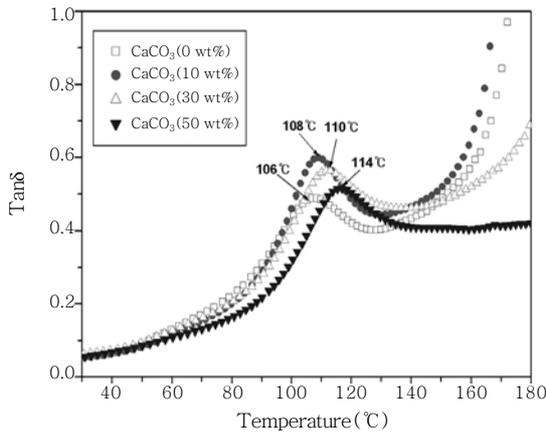


Figure 3. Variation of tan δ curves (T_g) of CDA/CaCO₃ composites with CaCO₃ contents.

에서는 첨가된 CaCO₃에 의하여 유리전이 온도가 상승하고 유리전이 온도 범위가 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 상온에서 저장탄성률을 비교해 보면 CaCO₃의 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었으며, 이는 일반적으로 무기물에 의하여 강화된 복합재료에서 관찰되는 것으로 열 변형온도 또는 상온 탄성률 등이 CaCO₃에 의하여 상승된다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3에서는 tan δ 곡선으로부터 복합 필름의 유리전이 온도를 관찰하였다. 일반적으로 온도에 따른 tan δ 곡선은 고분자 사슬의 작은 그룹의 움직임과 이중 물질의 계면특성 등이 관찰될 수 있다. 따라서 복합체의 시스템 내에서 CaCO₃의 함량에 따라 tan δ 곡선 피크의 변화가 일어날 수 있고 가소제의 영향에 의하여 변화하는 미세한 전이현상을 관찰할 수도 있다. 순수한 CDA 필름의 경우가 대략 195 °C의 T_g 점을 갖는데¹⁶ 가소화된 CDA 필름의 경우 106 °C에서 T_g 가 관찰된다. 이는 순수한 CDA의 T_g 보다 89 °C가 더 낮은 것인데, 이로써 TA/ESO가 CDA에 효과적인 가소제로 작용하였음을 알 수 있다. Figure 3에서 CaCO₃의 함량이 증가할수록 T_g 가 106 °C에서 114 °C까지 증가하는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 복합체내의 전이과정에서 CaCO₃이 충전제로서 분자운동에 대한 방해 결과로 볼 수 있다.¹⁷

Table 1. Comparisons of Mechanical Properties of CDA Plasticized Blends

No.	CTE (wt%)	CaCO ₃ (wt%)	Tensile strength(MPa)	Elongation (%)	Young's modulus (MPa)
1	100	0	62	7.2	1734
2	90	10	55	10.2	1756
3	80	20	54	9.6	1982
4	70	30	54	9.1	2349
5	60	40	53	7.9	2568
6	50	50	51	3.0	3191

CTE—at constant of 30 wt% TA and 3 phr ESO.

기계적 물성 분석. UTM을 이용하여 기계적 물성을 측정하였다. Table 1은 TA/ESO로 가소화된 CDA의 기계적 물성과 CaCO₃의 함량에 따른 기계적 강도를 비교하였다. TA/ESO로 가소화된 CDA (sample 1)는 62 MPa의 인장강도와 1734 MPa의 탄성률을 그리고 7.2%의 신율을 보였다. CaCO₃의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 탄성률은 증가하는 경향을 보였다. CaCO₃의 함량이 50 wt%로 증가하면서 인장강도는 62에서 51 MPa로 17.7% 감소하였고 탄성률은 1734에서 3191 MPa로 45.7% 증가하였다. Lazzeri는 CaCO₃/polypropylene 복합체에 관한 연구에서 CaCO₃의 함량이 증가할수록 CaCO₃의 rigid한 성질에 의해 복합체의 탄성은 증가하고, CaCO₃입자가 응집하여 분산이 이루어지지 않아 인장강도는 감소한다고 보고하고 있다.¹⁸ 또한 Chen의 연구에 의하면 poly(vinyl chloride)/CaCO₃ 복합체에서 CaCO₃의 함량이 증가할수록 복합체의 인장강도가 감소하는 걸 확인하였고, microscale CaCO₃의 함량 10 phr일 때, 신율이 가장 높고, CaCO₃의 함량이 증가할수록 감소한다고 보고하고 있다.¹⁹

본 연구에서 CaCO₃의 함량이 10 wt%일 때 신율은 10.2%로 가소화된 CDA의 신율 7.2%와 비교하여 29.4% 증가하였고, CaCO₃의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 가공 중에 CaCO₃의 함량이 증가할수록 가소화된 CDA 안에서 CaCO₃ 입자가 분산되지 않고 응집되는 것으로 판단되며, SEM 이미지 결과에서도 CaCO₃의 함량이 증가할수록 CDA/CaCO₃ 복합체에서 CaCO₃입자가 응집되는 것이 관찰되었다.

파단면 형상학적 분석. 일반적으로 복합체의 기계적 인장강도는 복합체 미세 구조의 형상에 영향을 받는다.²⁰ Figure 4는 CTE[Figure 4(a)]와 CaCO₃이 다양하게 함유된 CDA/CaCO₃복합체[Figure 4(b)~(d)]들의 SEM 이미지이다. 각 샘플들은 hot presser를 이용하여 얇은 필름으로 제작한 다음 액체질소에 담근 후 파단하여 그 단면을 측정하였다.

CaCO₃이 함유되지 않은 CTE733을 보면 파단면이 일정한 방향으로 배열되어 있음을 볼 수 있다[Figure 4(a)]. 이는 트리아세틴이 CDA 분자내로 효과적으로 침투하여 분자간의 인력을 감소시키고, 흐름성을 좋게 하여 필름을 만드는 과정에서 CDA 분자들이 일정한 방향으로 배열되어 나타난 현상으로 판단되며, 트리아세틴이 CDA에 가소제로서 효과적임을 보여주는 것이다.¹¹ 또한 dark hole을 볼 수 있는데, 이는 가공 중에 발생하는 CDA의 초산으로 판단된다. CaCO₃의 함량이 증가할수록 복합체들의 SEM 이미지를 보면 dark hole이 CaCO₃의 입자들에 의해 채워져 없어지는 것을 볼 수 있다[Figure

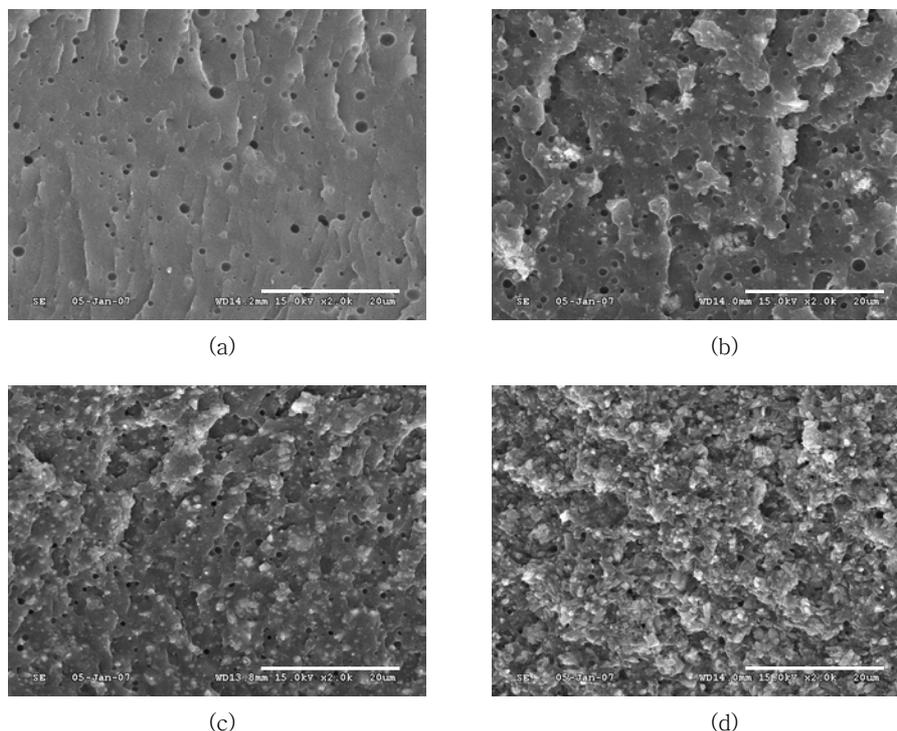


Figure 4. SEM micrographs of the fracture surface of the CDA composites with the different CaCO₃ contents. (a) CTE733, (b) CaCO₃ 10 wt%, (c) CaCO₃ 30 wt%, and (d) CaCO₃ 50 wt%.

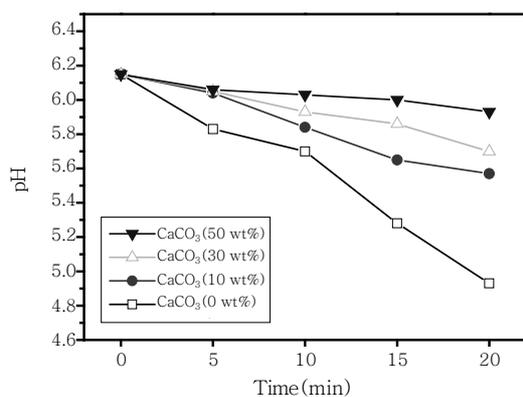


Figure 5. pH value of CDA/CaCO₃ composites with CaCO₃ contents.

4 (b) ~ (d)]. 이는 CaCO₃이 가공 중에 발생하는 CDA의 초산을 흡수하는 현상으로 판단되며, pH의 변화로 그 효과를 확인하였다 (Figure 5). 복합체 안에서 CaCO₃의 함량이 증가할 수록 [Figure 4 (b) ~ (d)] CaCO₃의 입자들의 분산이 나빠지고, 응집하는 것을 볼 수 있는데, 특히 CaCO₃의 함량이 50 wt%일 때, CDA 매트릭스 전체에 하얀 CaCO₃ 입자가 박혀 튀었던 것이 확인된다. 이는 CaCO₃ 입자가 CDA 분자간의 인력을 감소시키므로 인장강도와 신율이 감소하는 결과로 사료된다.

초산의 흡수효과(Absorption Effects). CDA/CaCO₃ 복합체 제조 시 CDA와 TA 사이에서 초산이 발생하게 된다. CDA/CaCO₃ 복합체 내에서 CaCO₃의 초산 흡수효과에 대해 알아보기 위해 CDA/CaCO₃

복합체 필름을 DI water에 담그고 가열하였을 때, 시간에 따라 DI water의 pH 변화를 측정하였다. Figure 5에서 CaCO₃을 첨가하지 않은 가소화된 CDA의 경우(CaCO₃ 0 wt%) 시간이 지날수록 DI water의 pH가 산성으로 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 필름에 열을 가하면 CDA가 가지고 있는 초산이 배출된다는 것을 의미하며, 초산 배출은 제품으로 상용화시 문제점이 될 수 있다. CaCO₃의 함량이 증가할수록 pH의 변화가 줄어들어, CaCO₃의 함량이 50 wt%일 때는 거의 변화가 없다. 이는 CaCO₃이 초산을 흡수한다는 것을 의미하며, SEM 이미지(Figure 4)를 통해서도 초산의 흡수를 확인하였다.

결론

셀룰로오스 디아세테이트의 일반적인 가공법인 용액가공을 이용하지 않고 트리아세틴과 에폭시화된 콩기름을 각각 가소제와 윤활제로 이용하여 용융가공을 통한 CDA/TA/ESO/CaCO₃ 복합체를 제조하였다. 일정한 양의 트리아세틴과 에폭시화된 콩기름을 함유한 가소화 CDA와 CaCO₃의 함량비를 각각 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 wt%의 비율로 동일한 조건에서 다양한 복합체를 제조하여 특성을 비교하였다.

CDA 매트릭스에 CaCO₃의 함량이 증가할수록 인장강도와 신율은 감소하고, 탄성률과 유리전이 온도는 증가하였다. 이와 같은 현상은 CaCO₃의 함량이 증가할수록 CaCO₃의 응집에 의해 분산이 잘 이루어지지 않고, CDA 분자간의 인력을 감소시켰기 때문인 것으로 판단된다. 또한 CaCO₃가 가공 중에 발생하는 CDA의 초산을 흡수하는 것을 pH의 변화를 통해 확인하였고, SEM 이미지에서도 볼 수 있었다.

이러한 경향을 이용하여 CDA를 매트릭스로 하고 값이 저렴한 CaCO_3 을 충전제로 하여 원하는 물성 값에 가까운 생분해성 제품을 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 환경부 차세대 지원사업(과제번호 : 021-071-061) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. J. Kester and O. R. Fennema, *Food Technology*, **40**, 47 (1986).
2. Y. J. Kim, C. H. Shin, S. I. Lee, S. H. Jang, B. S. Kim, and B. Y. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 276 (2000).
3. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
4. X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, G. C. Yang, and H. M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, **8**, 231 (1999).
5. D. N. S. Hon and M. S. L. Josefina, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4143 (1989).
6. D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2457 (1989).
7. S. H. Lee, S. Y. Lee, J. D. Nam, and Y. K. Lee, *Polymer (Korea)*, **30**, 70 (2006).
8. M. A. Frohoff-Hulsmann, N. C. Lippold, and K. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, **48**, 67 (1999).
9. S. R. Bechard, L. Levy, and S. D. Clas, *Inter. J. Pharma.*, **114**, 205 (1995).
10. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **22**, 601 (1983).
11. M. Sumita, T. Tsukurmo, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1758 (1983).
12. H. Bala, W. Fu, J. Zhao, X. Ding, Y. Jing, K. Yu, and Z. Wang, *Colloids Surf.*, **252**, 129 (2005).
13. Z. Jia and Z. Liu, *J. Membrane Sci.*, **209**, 153 (2002).
14. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Inter. J. Pharma.*, **133**, 161 (1996).
15. S. Y. Lee, S. K. Lee, H. K. Lim, H. S. Kye, and Y. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 532 (2006).
16. P. W. Law, A. Longdon, and G. G. Willins, *Marcromol. Symp.*, **208**, 293 (2004).
17. Y. Xiong, G. Chen, and S. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1084 (2006).
18. A. Lazzeri, Y. S. Thio, and R. E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 925 (2004).
19. C. H. Chen, C. C. Teng, S. F. Su, W. C. Wu, and C. H. Yang, *J. Polym. Sci.*, **44**, 451 (2006).
20. H. Wang, X. Sun, and P. Seib, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1259 (2002).