

반응 압출을 통한 PP-*g*-MA 제조 및 특성평가

강동진*** · 이성호* · Kaushik Pal* · 박찬영*** · 장진수* · 방대석** · 김진국*†

*경상대학교 고분자공학과, **금오공과대학교 고분자공학과, ***부경대학교 응용화학공학부
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 4월 2일 수정, 2009년 4월 2일 채택)

Preparation and Characterization of Grafted Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion

Dong Jin Kang***, Sung Hyo Lee*, Kaushik Pal*, Chan Young Park***,
Zhen Xiu Zhang*, Dae-Suk Bang**, and Jin Kuk Kim*†

*School of Nano and Advanced Materials Engineering,

Gyeongsang National University, Jinju 660–701, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

***Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University,

100 Yongdang–Dong, Nam–Gu, Pusan 608–739, Korea

(Received March 9, 2009; Revised April 2, 2009; Accepted April 2, 2009)

초록: 반응성기를 가지는 산무수물(maleic anhydride, MAH)을 폴리프로필렌(PP)에 도입함으로써 PP/극성 고분자의 블렌드 및 PP/filler의 복합소재 제조에서 계면과 계면 사이에 물리적 결합 이외의 화학적 결합을 향상시키고 기계적 특성 및 열적 특성을 극대화할 수 있다. 본 실험에서는 개시제(di-cumyl peroxide, DCP)와 MAH 함량에 따른 그래프트율을 FT-IR과 화학적 적정법(chemical titration)을 이용하여 측정하였다. 그 결과 MAH의 함량이 증가할수록 그래프트율이 증가하였고 DCP의 함량이 0.06 wt% 일때에 가장 높은 그래프트율을 나타내었다. 또한, MAH의 함량에 따라 용융 흐름지수(melt index)가 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 용융온도 및 열 분해 등의 열적 거동은 시차주사열량계(DSC) 및 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 MAH 그래프트율에 따른 변화를 분석하였다.

Abstract: Maleic anhydride-grafted polypropylene has been widely used to improve the interfacial interaction between the components in PP/polar polymer blends and PP/filler composites and to maximize the physical properties and thermal properties. In this paper, the maleic anhydride (MAH)-grafted polypropylene (co-PP) was fabricated through reactive extrusion process with di-cumyl peroxide (DCP) as an initiator. The grafting degree of MAH depending on the contents of DCP and MAH was investigated by FT-IR spectra and chemical titration. The grafting degree increased with increasing MAH concentration and also showed maximum value at 0.06 wt% of DCP concentration. Melt flow index (MFI) of the grafted copolymer was increased with increasing the contents of MAH. The DSC and TGA analysis data indicate the melting temperature and thermal degradation of PP depending on the grafting degree of MAH.

Keywords: functionalization of polypropylene, reactive extrusion, PP-*g*-MA, modular intermeshing co-rotating twin screw extruder.

서 론

고분자 산업이 크게 성장한 이후 오랜 기간 동안 고분자 블렌드 및 복합 재료를 이용한 우수한 성능을 가지는 고분자 재료를 개발하기 위해 끊임없이 연구되고 산업화되어 왔다. 이러한 요구를 바탕으로 비극성 고분자와의 결합과 가능성을 가지는 첨가물과의 상호작용을 향상시키고자 극성기를 가지는 특정 물질을 고분자 사슬에 도입하는 방법이 지속적으로 연구되었으며,^{1,2} 그 결과 현재에는 산업분야를 비롯한 의학, 우

주항공 분야 등 여러 분야에 걸쳐 응용되고 있다. 폴리올레핀(poly-olefins) 계열의 고분자 사슬 내에 반응성 기를 도입하는 방법은 선행 연구자들에 의해 여러가지의 공정을 통하여 연구되었으며, 최근 올레핀 계열을 벗어나 고무계 및 아크릴계 고분자 사슬에도 반응성기를 도입하는 것이 연구 중이다.^{3–8} 그 중 기계적, 열적 특성이 뛰어난 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 사슬내에 산 무수물(MAH)을 도입함으로써 사슬을 연장시켜 분자량 증가와 함께 충격강도를 향상시키고, 반응성기를 가지는 첨가제와 복합재료를 제조하여 뛰어난 기계적, 열적 특성을 나타내는 스마트 복합재료로의 응용도 이루어지고 있다.^{9–11} 또한, 최근에는 폐고무 등과의 동적 반응을 통해 열가소성 엘라스토머 소

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rubber@gnu.ac.kr

재를 개발하는 연구에도 응용되었다.¹² MAH를 PP 사슬내에 그래프트하기 위해서는 라디칼 반응을 통한 압출 기술연구가 뒷받침되어야 한다. 반응 압출에서는 외부에서 전달되어지는 열에너지와 스크류 내부에서의 전단응력 그리고 개시제로 인해 고분자 사슬이 끊어지게 되고 이렇게 생성된 라디칼로 인해 다른 극성기와의 결합이 가능해진다. 하지만 일반적으로 반응 개시제의 사용시 분자량 감소가 나타나므로 효율적인 MAH 그래프트를 위해서는 PP의 열분해 반응과 압출기 내에서 그래프트 반응이 일어나는 동안의 체류시간 및 유변학적 특성 등을 함께 고려하여야 한다.¹³ 개시제는 열에 의한 라디칼 형성 후 반응이 시작되므로 개시제가 활동할 수 있는 시간의 제한이 우선적으로 고려되어야 한다. 일반적으로 개시제의 반감기는 125 °C에서 약 60초 동안 활동이 가능하므로 앞에서 언급한 열과 체류시간에 많은 영향을 받게 된다. 또한, MAH와 함께 개시제의 첨가로 인해 PP의 점도가 낮아지므로 용융 온도를 낮추어 압출함으로써 열분해 및 분자량 감소가 나타나는 현상을 감소시킬 수 있다.

용융 가공을 통해 PP 사슬내 MAH를 효율적으로 도입시키기 위한 기존의 연구들을 살펴보면 W. Qiu 등은 PP/MAH/ DCP를 볼 밀링 방법을 이용하여 낮은 온도에서 용매를 사용하지 않은 방법으로 새로운 PP-*g*-MA를 제조하였고, 그에 따른 점도 및 그래프트율 향상 결과를 발표하였다.¹⁴ 또한, Y. Li의 연구에서는 스티렌 단량체를 PP 사슬에 첨가하여 PP 사슬의 절단을 줄이고 MAH 그래프트율을 향상시켰다고 발표하였다.¹⁵ 뿐만 아니라, J. White 등은 컴퓨터 전산해석 프로그램인 AKRO-CO-TWIN® software를 이용한 반응압출 모델을 통해 압출기의 L/D에 따른 그래프트 효율과 열 분해에 따른 분자량을 실험과 비교하여 모델이 실제 실험과 일치하는 결과를 나타냄으로써, 보다 효율적인 PP-*g*-MA 방법을 제시 하였다.¹⁶

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 회전 이중 압출기(Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder)를 이용하여 MAH를 PP 사슬에 그래프트하기 위한 반응압출을 수행하였고 압출 조건 및 체류시간에 따른 최적의 조건을 찾아 MAH의 함량과 개시제의 함량을 달리하여 그래프트율을 측정하였다. 또한, MAH가 도입된 PP의 열적, 유변학적 특성을 평가하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 재료의 특성을 Table 1에 나타내었다. 매트릭스로 사용된 반결정성(semi-crystalline) 고분자인 PP는 에틸렌 단량체가 PP 사슬에 소량 도입된 co-PP를 사용하였으며, 산 무수물과 개시제(di-cumyl peroxide, DCP)는 Fluka사에서 제조된 97% 이상

의 순도를 가지는 결정형태 제품을 사용하였다.

혼합방법. 고속 회전 혼합기(20000 rpm/min)를 이용해 강한 전단 응력을 1~3 cm 크기의 결정형 MAH에 전달하여 큰 결정성 입자 형태의 MAH를 1 mm 이하의 분말형태로 바꿈으로써 펠렛 형태의 PP 표면에 MAH가 더욱 더 균일하게 분산되도록 하였다. 혼합의 순서로는 PP와 함께 MAH를 각 함량별로 넣은 후 20000 rpm/min 속도로 1분 동안 혼합을 진행하였으며, 이후 DCP를 넣어 다시 1분 동안 혼합하였다. MAH의 분산이 PP 펠렛에 잘 분산되지 않았을 경우 균일한 PP-*g*-MA 상을 얻을 수 없음으로 충분히 분산이 이루어지도록 시간을 여러 차례 나누어 혼합을 진행하였으며, DCP의 개시 반응이 40°C에서 가능하므로 혼합시 온도 상승을 고려하여 최종적인 혼합시간을 설정하였다.

압출조건 및 반응 압출을 통한 PP-*g*-MA제조. 고속 회전 혼합기를 통해 혼합된 PP/MAH/개시제의 반응 압출 공정을 수행하기 위해 지름이 30 mm이며, L/D가 42인 모듈라 치합형 동방향 회전 이중 압출기(LG Machine co, BT-30-S2-421)를 사용하였다. PP-*g*-MA 제조에 앞서 사용한 스크류 조합과 개시제로 인한 라디칼 생성 및 반응 시간을 간접적으로 측정하기 위해 압출기 투입구(hopper)에 백색 안료(TiO₂)를 투입하여 다이(die)로 나올 때까지의 체류시간을 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 또한, 본 실험에서 사용한 DCP의 반감기를 알아보기 위해 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였고, 그 결과 압출기 내에서의 라디칼 생성 반응은 역방향 스크류가 포함되어있는 첫번째 니딩 블록(kneading block)에서 종료됨을 예측하였다. 이때 식 (1)에서의 E_a 는 활성화 에너지이며 A 는 상수, R 은 기체상수, T 는 절대온도 K 로 나타낸다. 식 (2)의 $T_{1/2}$ 는 반감기를 나타내며 식 (1)에서 구한 K_d 값을 이용하여 구할 수 있다.

DCP 및 MAH의 함량에 따른 그래프트율 및 열적 유변학적 특성 평가를 위해 DCP의 함량을 동일하게 고정하고 MAH 함량을 0.2~2 wt%로 달리하여 제조하였으며, 앞의 실험에서 가장 높은 그래프트율을 보인 함량인 2 wt% 선택하여 DCP의 함량을 0.02~0.2 wt%까지 다르게 하여 실험을 진행하였다. PP-*g*-MA를 제조하기 위한 전체 실험의 기준이 되는 반응 압출 조건 및 DCP의 반감기를 Table 2에서 나타내었고, 스크류 형태를 Figure 1에 나타내었다.

FT-IR 측정 및 화학적 적정법을 통한 그래프트율. 반응 압출 공정으로 제조된 PP-*g*-MA 시편의 MAH 그래프트율을 측정하기 위해 열 압축기(hot-press)를 이용하여 200 °C, 1000 psi의 조건으로 필름을 제조하였으며, 위 필름을 사용하여 FT-IR 측정후 특정 면적을 통해 그래프트율을 예측하였다. 또한, 화학 적정법을 이용하여 MAH 그래프트율을 구하였다.¹⁷ 적정법을 통한 그래프트율은 산-염기 중화 반응으로써 반응 압출을 통해 제조된 시편

Table 1. Characteristics of the Materials

Polypropylene	Maleic anhydride	Peroxide
Manufacture: SK Chem.	Manufacture: Fluka	Manufacture: Fluka
Melt index: 1.5 g/min	Boiling Point: 202.0°C	Physical state: Particle
Melting point: 135~137°C	Melting Point: 52~54°C	Melting point: 39~41 °C
Elongation at break: >500%	Molecular Weight: 98.06	Boiling Point: 130 °C

Table 2. Reactive Extrusion Conditions

Screw speed	Vent barrel	Die road	Residence time	DCP half-life time			
100 rpm	Cy6	55~60%	180 s	24.7 sec/130 °C 10.5 sec/140 °C			
Barrel temperature(°C)							
Cy1	Cy2	Cy3	Cy4	Cy5	Cy6	Cy7	Die
130	140	150	160	160	160	160	150

3 KNEADING BLOCK CONFIGURATION

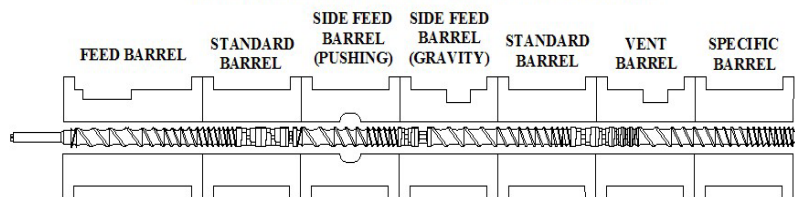


Figure 1. 3-Kneading block screw configuration.

$$K_d = A^* e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

$$T_1 = (\ln 2) / K_d \quad (2)$$

$$E_a = 118.159 \text{ kJ/mole}$$

$$A = 5.782E+13 \text{ s}^{-1}$$

$$R = 8.3142 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

$$T = (273.15 + ^\circ\text{C}) \text{ K}$$

1 g을 80 °C의 xylene 100 mL에 넣어 용해시킨 후 30분 동안 re-fluxing하고 그후 물을 첨가하여 무수물기를 가수분해하였다. 그때 뜨거운 용매 내 0.025 N KOH/C₂H₅OH을 떨어뜨린 후 지시약인 1%의 페놀프탈레인을 네 방울 떨어뜨려 30초 동안 색의 변화를 관찰하였다. 위 방법은 다른 추가적인 정보 없이도 MAH가 그래프트된 PP와 순수한 PP에 KOH/C₂H₅OH 용액을 사용함으로써 물수를 통해 쉽게 계산을 할 수 있으며 그 계산식을 식 (3)에서 나타내었다.

$$\text{Grafting degree of MAH} = \frac{98.06 \times c \times (V - V_0)}{2 \times 1000 \times m} \times 100\% \quad (3)$$

이때 $V(\text{mL})$ 와 $V_0(\text{mL})$ 는 KOH/C₂H₅OH 용액의 부피를 나타낸 것이며, 98.06은 MAH의 분자량, 2는 카복실산을 의미하고, $c(\text{mol/l})$ 는 KOH/C₂H₅OH 용액의 몰농도이며, m 은 MAH가 그래프트된 시편의 무게이다.

열적 특성. 열적 특성 및 열분해 반응을 살펴보기 위해 DSC (NETZSCH, DSC 200 F3 Maia)와 상온에서부터 분당 10 °C씩 승온하며 250 °C까지 측정하였으며, 초기 열 분해 온도 및 분자량의 간접적 측정을 위해 TGA(thermal gravity analyzer, Q500)를 30 °C에서 분당 20 °C 승온하며 600 °C까지 측정하였다.

유변학적 특성. MAH 그래프팅에 따른 PP의 열 분해 정도를 대략적으로 평가하기 위해 용융흐름지수 측정기(Tinius Olsen, Melt indexer MP600)를 통해 ASTM 1238에 의거 2.16 kg의 하중에서 190 °C에서 측정하였다.

결과 및 토론

MAH 및 DCP 함량에 따른 MAH 그래프트율. 본 연구에서는 MAH 및 DCP의 함량에 따른 MAH 그래프트율을 분석하였으며, 일반적인 반응 압출시 PP 사슬내에 MAH가 그래프트되었을 때의 메커니즘을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서와 같이 MAH가 PP 사슬내

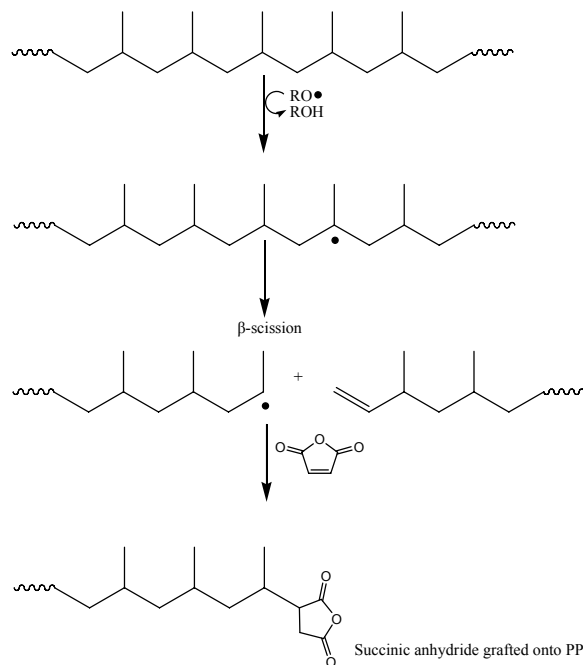


Figure 2. Simple grafting mechanism of PP-*g*-MAH by means of reactive extrusion.

그래프트된 것과 그 정도를 파악하기 위해 FT-IR 측정결과를 Figure 3에 나타내었으며 Figure 3에 나타난 순수한 PP 및 MAH가 그래프트된 PP의 흡수 피크를 통해 MAH가 성공적으로 PP 분자사슬내에 그래프트된 것을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼 측정 전 압축 성형을 통해 제조된 필름은 PP 사슬과 반응하지 못하고 남아있는 MAH의 단량체를 압축 성형 동안에 제거하여 순수한 PP-*g*-MA 필름을 제조하였다. FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 PP-*g*-MA의 피크를 Figure 4에서 관찰하였을 때, 1796 cm⁻¹에서 카보닐기의 강한 피크가 나타났으며, 약한 흡수 피크가 1860 cm⁻¹에서 관찰되었다. 이 두 피크들로 인해 PP에 MAH가 도입되었음을 확인할 수 있었으며, 이는 PP 분자사슬 내에 그래프트되어 있는 숙식 무수물 고리(Succinic anhydride ring)에 대칭된 C=O 밴드의 신축진동과 비대칭 C=O 밴드의 신축진동에 의해서 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한, 1710 cm⁻¹에서도 숙신산의 C=O 신축진동에 의해 피크가 나타남을 확인할 수 있었으며, 이 피크는 PP 분자사슬 내에 그래프트되어 있는 숙신산의 고리열림 반응으로 인해 말레산이 그래프트된 것이다. 810 cm⁻¹의 메틸기와 841 cm⁻¹ 메틸렌기는 PP에 나타나는 고유 피크로써 MAH 그래프트 양과 상관없이 나타나게 된다.

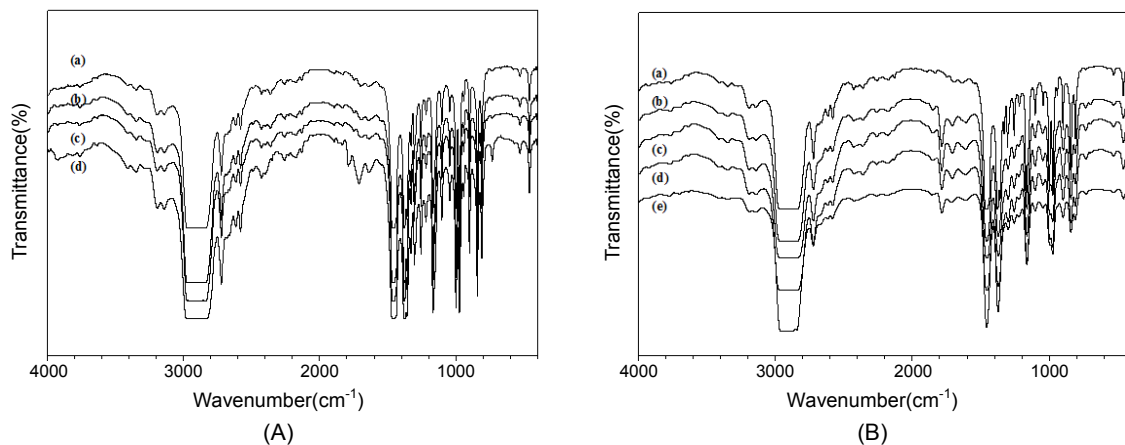


Figure 3. (A) FT-IR spectra of resulting specimens prepared with varied MAH contents: (a) Blank PP, (b) DCP 0.2 wt%/MAH 0.2 wt%, (c) MAH 1 wt%, (d) MAH 2 wt%; (B) FT-IR spectra of resulting specimens prepared with varied DCP: (a) Blank PP, (b) DCP 0.04 wt%/MAH 2 wt%, (c) DCP 0.06 wt%, (d) DCP 0.08 wt%, (e) DCP 0.1 wt%.

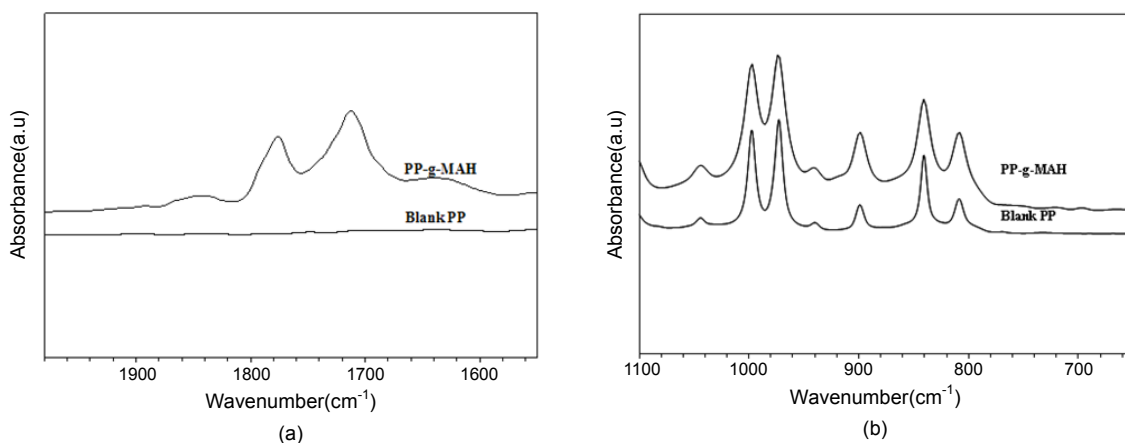


Figure 4. FT-IR spectra of blank PP and PP-*g*-MAH. (a) and (b) partially enlarged spectra.

FT-IR 스펙트럼의 측정 그래프에서 나타나는 MAH 그래프트 특징 피크인 A_{1796} 과 A_{841} 의 면적을 측정하여 흡수된 피크의 세기와 함께 나타낼 수 있으며, 이와 같은 그래프트율을 구하기 위해 식 (4)를 이용하여 평가하였다.

$$\text{Grafting degree of MAH} = 0.2508 \times A_{1796} / A_{841} \quad (4)$$

Figure 5에서는 DCP 및 MAH의 함량에 따른 그래프트율 변화를 나타내고 있으며, DCP와 MAH의 함량에 따라 그래프트율이 증가 또는 감소하는 것을 볼 수 있다. 첫번째로 MAH의 함량에 따른 그래프트율에서 MAH가 2 wt% 첨가되었을 때 가장 높은 그래프트율을 나타내는 것을 확인하였고, 두번째로 DCP의 함량에 따른 그래프트율 측정에서는 DCP의 함량이 0.04 wt%일 때 가장 높은 그래프트율을 나타내었다. Figure 5의 결과에서 MAH의 함량에 따른 그래프트율의 변화가 가장 크게 나타났으며, 이 결과를 바탕으로 소량의 DCP의 첨가로 효율적인 PP-*g*-MA 제조가 가능한 것을 확인하였다.

열적 특성. MAH와 개시제 함량에 따라 제조된 PP-*g*-MA의 DSC 측정결과를 Figure 6에 나타내었다. 순수한 PP의 경우 MAH

가 그래프트되었을 때 보다 약간 높은 용융점(T_m)을 나타내었다. 이는 사슬의 끊어짐으로 인해 발생하는 분자량의 감소가 그 원인이라고 판단할 수 있으며, PP-*g*-MA 시료의 용융점 이후 230 °C 부근에서 나타나는 발열반응은 MAH가 그래프트된 PP사슬내에서 사슬 끊어짐이 발생하여 생성된 라디칼로 인해 가교 혹은 반응이 진행되어짐을 추측할 수 있다. DSC 결과에서 나타난 발열반응으로 인한 MAH 그래프트율의 변화를 살펴보기 위해 DSC 측정 후 남은 잔류 시료를 FT-IR을 이용하여 측정하였으며, FT-IR 결과를 통해 MAH의 분해로 인한 말레산과 숙식산 피크의 감소를 확인하여 Figure 7에 나타내었다. 그 결과 230 °C 부근에서 MAH가 PP사슬에서 분해되고 이로 인해 발생한 PP사슬의 라디칼이 결합하여 나타난 결과라고 판단할 수 있다. 하지만 이와 같은 분해반응 및 가교반응을 설명하기 위해 화학적 메커니즘의 규명과 특성분석이 충분히 검토되어야 할 것이다. TGA 결과에서도 마찬가지로 MAH가 그래프트되었을 때 초기 분해온도가 감소하는 것을 Figure 8에 나타내었다. 앞에서 나타난 DSC 결과와 마찬가지로 분자량의 감소로 인한 결과로 예측할 수 있으며, 230 °C 부근에서의 초기 분해가 시작되는 것을 확인하였다.

유변학적 특성. 압출기내에서의 PP-*g*-MA의 가공성과 분자량 변

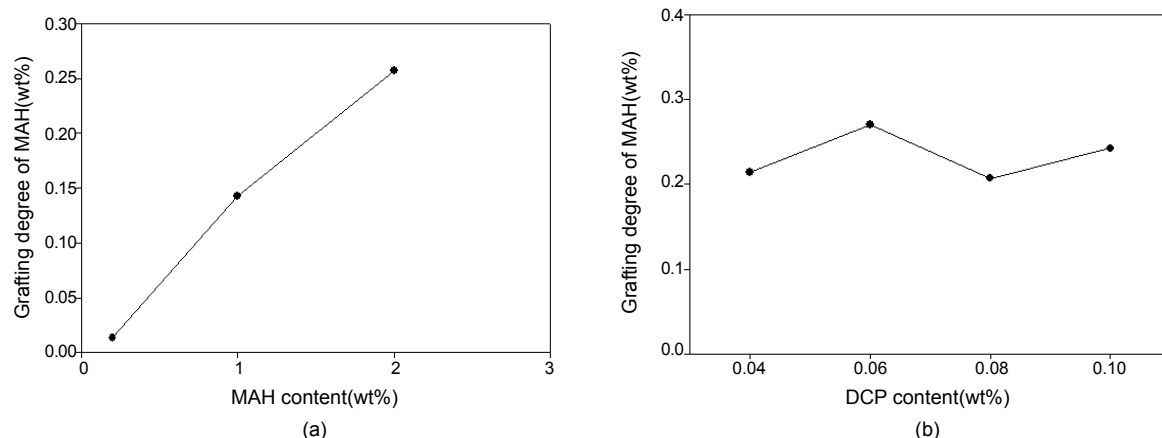


Figure 5. Effect of MAH (a) and DCP (b) concentration on the grafting degree of MAH.

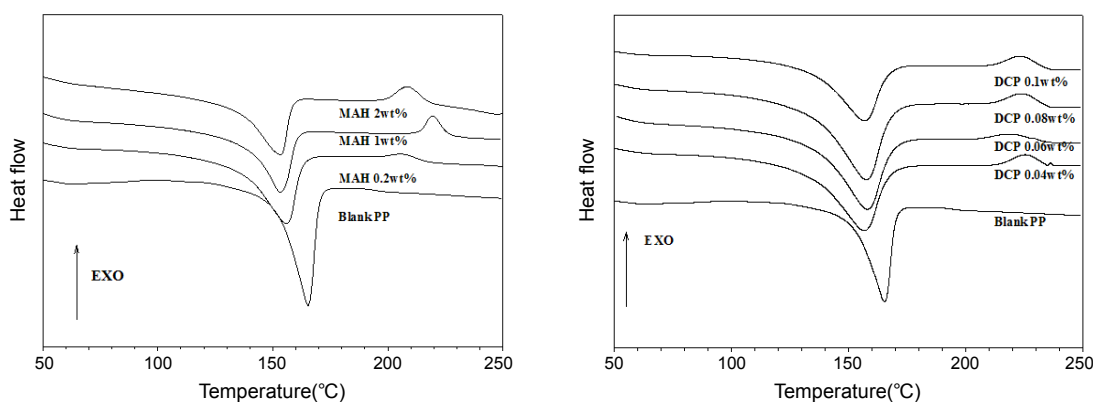


Figure 6. DSC thermograms of blank PP and MAH-grafted forms.

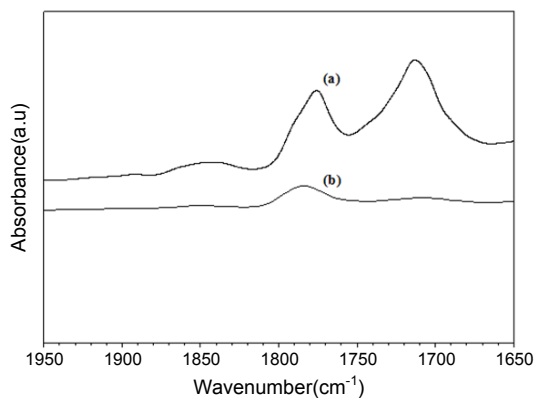


Figure 7. FT-IR spectra of (a) PP-g-MAH and (b) after DSC test PP-g-MAH.

화를 간접적으로 알아보기 위하여 용융흐름지수를 측정하여 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 MAH 함량이 증가함에 따라 용융흐름지수가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 2 wt%의 MAH 첨가되었을 때 PP의 MFI 측정값은 12 g/10 min으로 나타났다. 이는 순수한 PP보다 10배 높은 MI 값을 가지지만 기존에 연구 및 상용화된 PP-g-MA보다 1/2로 낮은 MI 값을 가진다. 또한, 점도의 감소로 인해 가공성의 증대로 효율적인 압출 가공이 가능하게 되며, 생산성 향상을 기대할 수 있다.

결론

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 이용하여 PP-g-MA를 MAH 및 DCP의 함량에 따라 제조하였으며, MAH의 그래프트율과 열적 그리고 유변학적 성질을 조사하였다. 또한, 반응압출시 나타나는 PP의 열분해를 최소화하고, 그래프트율을 최대화하고자 3개의 니딩 블록(3-kneading block)을 조합하여 사용하였으며 PP의 표면에 많은 MAH를 도입하고자 T_m 에 가까운 온도와 낮은 스크류 속도로 반응압출하였다. 이렇게 제조된 PP-g-MA의 그래프트율을 살펴본 결과 소량의 DCP와 MAH를 사용하였지만 상용화 PP-g-MA에 가까운 결과를 나타내었고, DSC에서 MAH와 DCP의 함량이 증가함에 따라 용융온도가 감소하고 230 °C 부근에서 MAH가 분해되어 일부 사라지는 것을 확인하였다. TGA를 통해 본 열적 특성은 초기 분해온도가 DCP 및 열분해로 인해 감소하는 것을 확인하였다. 또한, MFI를 통해 용융흐름지수를 살펴 본 결과 압출기내에서 일어나는 분자량의 감소로 인해 순수한 PP보다는 증가하였지만 상용화 제품의 수치에 절반을 나타내었다. 하지만, 반응압출을 통한 PP-g-MA의 제조는 다른 극성 고분자와의 블렌드 및 첨가제와의 화학적 결합을 위해 MAH를 도입하므로 단일 PP-g-MA의 화학적, 물리적 특성과 유변학적 특성을 판단하기에는 어려움이 따른다.

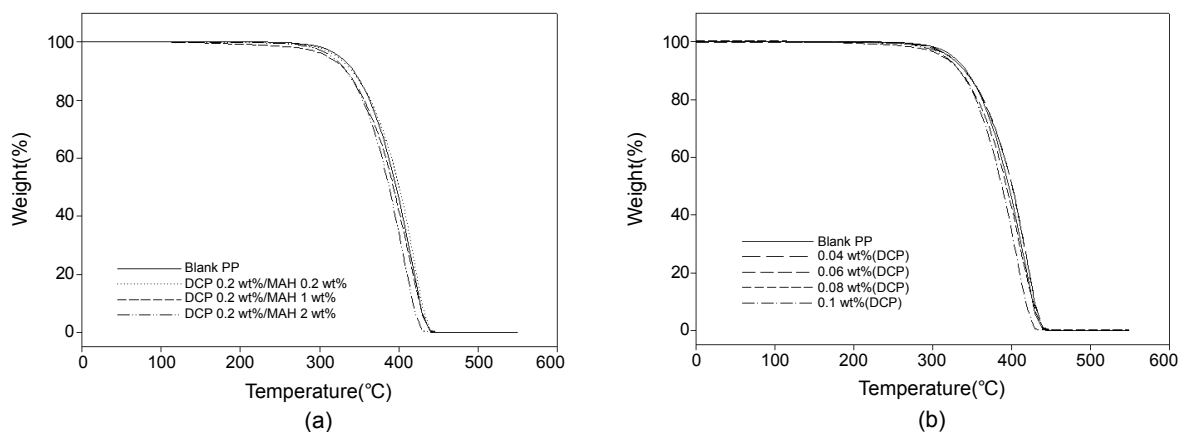


Figure 8. TGA thermograms of (a) MAH and (b) DCP concentration on the initial decomposition temperature, N₂. (Heating rate: 20 °C/min).

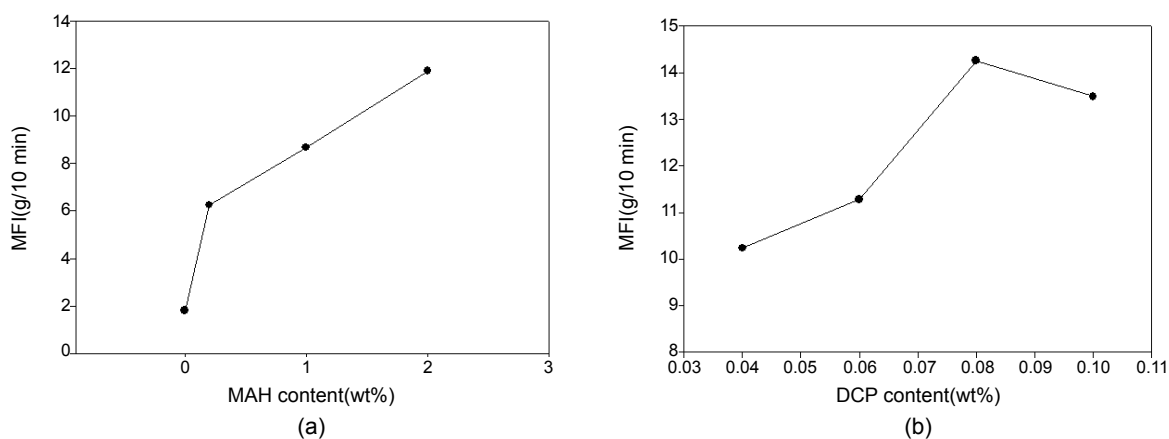


Figure 9. Effect of different MAH (a) and DCP (b) contents on the MFI of the PP.

감사의 글: 본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업 자원재활용 기술개발사업단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. C. Eastmond and G. Mucciariello, *Polymer*, **23**, 164 (1982).
2. T. Yamamoto, K. Aoshima, H. Ohmura, Y. Moriya, N. Suzuki, and Y. Oshibe, *Polymer*, **32**, 19 (1991).
3. N. Dharmarajan, S. Datta, G. Ver Strate, and L. Ban, *Polymer*, **36**, 3849 (1995).
4. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999).
5. A. V. Machado, J. A. Covasa, and M. van Duinb, *Polymer*, **42**, 3649 (2001).
6. K. Y. Kim and S. C. Kim, *Int. Polym. Process*, **19**, 356 (2004).
7. K. Se and K. Aoyama, *Polymer*, **45**, 79 (2004).
8. C. Nakason, S. Saiwaree, S. Tatun, and A. Kaesaman, *Polym. Test.*, **25**, 656 (2006).
9. R. Rengarajan, V. R. Parameswaran, S. Lee, M. Vicic, and P. L. Rinaldi, *Polymer*, **31**, 1703 (1990).
10. H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, S. Kim, and H. J. Kim, *Composites Part A*, **38**, 1473 (2007).
11. L. B. de Paiva, A. R. Morales, and T. R. Guimarães, *Mater. Sci. Eng. A*, **447**, 261 (2007).
12. S. H. Lee, M. Balasubramanian, and J. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3209 (2007).
13. S. B. Dickson, C. Tzoganakis, and H. Budman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1067 (1997).
14. W. Qiu and T. Hirotsu, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2470 (2005).
15. Y. Li, X. M. Xie, and B. H. Guo, *Polymer*, **42**, 3419 (2001).
16. J. M. Keum and J. L. White, *J. Vinyl. Addit. Techn.*, 143 (2005).
17. L. Zhu, G. Tang, Q. Shi, C. Cai, and J. Yin, *React. Funct. Polym.*, **66**, 984 (2006).