Polymer(Korea), Vol. 36, No. 2, pp. 245-250
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2012.36.2.245

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

분지형 폴리프로필렌의 비등온결정화 거동 연구

윤경화 · 신동엽 · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공

(2011년 9월 1일 접수, 2011년 10월 25일 수정, 2011년 10월 27일 채택)

Study on the Non-isothermal Crystallization Kinetics of Branched Polypropylene

Kyung Hwa Yoon, Dong Yup Shin, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received September 1, 2011; Revised October 25, 2011; Accepted October 27, 2011)

초 록: 장쇄분지(long chain branch, LCB)를 가지는 분지화된 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이 세 종류의 분지제(branching agent)를 이용하여 고상(solid state)에서 제조하였다. 분지화된 PP의 화학구조, 비등온결정화 거동 및 복합점도를 적외선분광기(FTIR), 시차주사열용량분석기(DSC), 광학현미경 그리고 동적유변측정기(ARES)를 이용하여 관찰하였다. 분지화된 PP의 화학구조는 3100 cm^{-1}에서 나타나는 분지제의 =C-H 신축진동을 이용하여 확인하였다. PP-D-0-3과 PP-F-0-3의 경우 순수 PP와 비교하여 용융온도에 큰 변화를 보이지 않은 반면 HQ를 사용한 경우에는 용융온도의 감소를 나타내었다. 이는 분지화 반응보다 분해반응이 우세하여 나타나는 현상으로 해석되고, 복합점도의 감소를 통해 확인하였다. 분지화된 PP의 비등온결정화 거동은 Avrami 방정식을 이용하여 분석하였다. PP의 Avrami 지수는 3의 값을 나타내었고, DVB와 FS로 처리된 분지화 PP의 경우는 3보다 약간 작은 값을 나타내었다. Kissinger 방법에 의해서 계산된 분지화 PP의 활성화에너지는 순수 PP의 25 kJ/mol과 큰 차이를 보이지 않았다.

Abstract: Branched polypropylenes (PP) with long chain branch were prepared by solid state reaction with three different branching agent of 0.3 wt% content. The chemical structures, non-isothermal crystallization behavior and complex viscosity of the branched PP were investigated by FTIR, DSC, optical microscope, and dynamic rheological measurement. The chemical structure of the branched PP was confirmed by the existence of =C-H stretching peak of the branching agent at 3100 cm^{-1}. There was no distinct change in melting temperature in case of PP-D-0-3 and PP-F-0-3, but PP-H-0-3 indicated a decrease in melting temperature. The decrease in melting temperature was interpreted by the fact that the degradation reaction of PP was more dominant than branched reaction, and confirmed by a decrease in complex viscosity. The non-isothermal crystallization behavior of the branched PP was analyzed using by Avrami equation. The Avrami exponent of PP was 3, and the values of the branched PP with DVB and FS were below 3. The activation energy of PP calculated by Kissinger method was 25 kJ/mol, and there were no big difference in activation energies of the branched PPs compared to PP.

Keywords: polypropylene, branching, non-isothermal crystallization, Avrami analysis.

서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 고분자 소재 가운데 가장 가볍기 때문에 경량 소재로 주목을 받고 있어 범용 및 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있다. 또한 PP는 분자구조가 탄소와 수소만으로 이뤄져 있기 때문에 리사이클링시 폴리머의 성능 저하가 없다는 점, 소각 시에도 유해 독성 가스를 발행시키지 않는다는 특성 등으로 인해 상대적으로 고기술화 산업인 자동차 및 전자 산업으로의 확대가 요구되고 있다.

전 세계적인 이산화탄소 규제에 의해 각국에서는 자동차의 폐차 리싸이클 법규에 따라 리사이클률을 95% 이상으로 상향조정하고 있다. 자동차 내장부품인 instrument panel, door trim 등은 다층구조 형태로 core, foam, skin 층으로 구성되는데 모두 다른 소재로 사용하여 재활용을 어렵게 하고 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 foam 층에 적용되고 있는 폴리우레탄폼(polyurethane foam, PUF) 대신 폴리프로필렌폼(polypropylene foam, PP폼)을 이용하고, core와 skin층에는 PP를 사용함으로써, 같은 재료로 일체화시켜 서로가 붙어 있더라도 재활용이 가능하도록 제조하

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: younkim@kongju.ac.kr

려는 연구를 진행하였다. 하지만, 결정성 고분자인 PP는 PU나 폴리스티렌(polystyrene, PS) 대비 용융장력(melt tension)에 대한 온도 의존성이 커서 이에 대한 개선이 요구되고 있다.[1]

PP의 용융장력은 분자량분포도(bimodal type)와 장쇄분지(LCB)에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 이는 분자량이 다른 두 종류의 PP를 블렌드하거나 전자선가교 등에 의해 장쇄분지를 도입하여 해결하려는 시도들이 연구되어 왔다.[2-10] 분자량이 다른 PP의 블렌드에 따른 분자량분포도 조절에 의한 개선효과는 충분하지 못하고, 전자선가교는 추가적인 생산공정 등이 요구되기 때문에 분지제(branching agent)를 이용하여 용융상태에서 압출하여 장쇄분지를 도입하는 분지형(branched) PP에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 용융상태에서의 장쇄분지 도입은 분자량분포도가 넓고 분지화구조가 복잡하게 나타나는 특성이 있는데, 이들 특성의 개선을 위해 E. Borsig 등은[3] bifunctional 단량체들을 이용하여 고상에서 분지화 PP를 제조하였고, 분지화 정도를 유변학적 특성을 이용하여 평가하였다.

PP와 같은 결정성 고분자들의 결정화거동은 고분자 제품을 가공할 때 중요한 변수 중 하나로 받아들여지고 있고, 비등온결정화(non-isothermal crystallization) 거동의 경우 실제 고분자 가공 시 냉각과정과 흡사하기 때문에 결정성고분자의 결정화 거동을 규명할 때 폭 넓게 사용되고 있다. Avrami 분석과 Kissinger 분석은 핵생성 및 성장거동, 그리고 활성화에너지에 대한 정보를 제공하기 때문에 결정화거동 연구에 많이 적용되고 있다.[11-17]

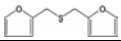
지금까지 PP 수지 자체에 대한 결정화 거동 연구는 많이 진행되어 왔지만, 분지형 PP의 결정화 거동에 대한 연구는 미미한 수준으로 파악되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고용융장력(high melt strength, HMS)을 나타낼 수 있는 분지화 PP를 bifunctional을 가지는 DVB, HQ, FS를 이용하여 고상반응에서 제조하고, Avrami 방정식과 Kissinger 분석을 이용하여 비등온결정화 거동을 분석하였다. 세 종류의 분지제를 이용하여 분지형 PP를 제조하고, 시차주사열용량분석기(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 냉각속도별로 비등온결정화 거동을 분석하여 분지화가 PP의 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는지 체계적으로 평가하고자 하였다.

실 험

재료 및 분지형 PP 제조. 개시제로서는 *tert*-butyl perbenzoate(TBPB, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, 분지제로서는 divinylbenzene(DVB, 80%, Aldrich), 1,4-benzenediol (HQ, 99%, Aldrich), furfuryl sulfide(FS, 98%, Aldrich)를 사용하였다. PP는 S사의 block PP(MI 1.0 g/10 min)를 사용하였다. Table 1에 개시제, 분지제의 화학구조를 나타내었다.

분지형 PP를 제조하기 위해 TBPB(0.0068 g)와 분지제 0.3 wt%를 아세톤에 용해시키고, 5 g의 PP에 넣어 24시간 동안 상온에서 교반시킨 후, 아세톤을 제거한다. 아세톤이 제거된 PP를 3구 플라스크에 넣고 130 °C, 질소 분위기 하에서 3시간 30분 동안 반응시켜 분지형 PP를 제조하였다. Figure 1과 Table 2에 각 분지제에 대한 분지형 PP의 구조와 시료의 열적 특성을 나타내었다.

Table 1. Abbreviation and Chemical Structures of Chemicals

Chemical name		Abbrev-iation	Chemical structure
Initiator	*tert*-butyl perbenzoate	TBPB	$C_6H_5COOOC(CH_3)_3$
Branching agents	Divinylbenzene	DVB	
	1,4-Benzenediol	HQ	
	Furfuryl sulfide	FS	

측정. 화학구조 분석을 위한 적외선분광기(FTIR)는 Bomen-MB-100을 이용하여 400~4000 cm^{-1}, 파수 범위에서 스캔수는 16으로 실험을 수행하였다. 시차주사열용량분석기(DSC) 실험은 냉각장치가 부착된 TA Instruments DSC Q20을 이용하였으며, 승온속도 10 °C으로 하고 냉각속도는 1, 5, 10, 20 °C로 변경하며 수행하였고, 모든 열분석은 질

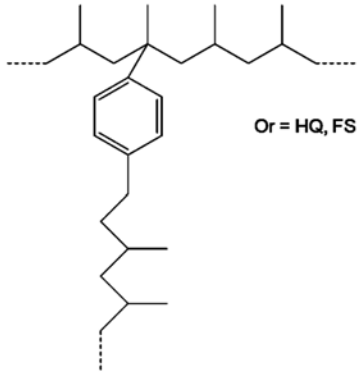


Figure 1. Chemical structure of the branched PPs.

Table 2. Compositions and Thermal Properties of the Branched PPs

Sample	Branch agent		Thermal properties				
	Type	Content (wt%)	T_m (°C)	Peak temperature(°C)			
				Cooling rate(°C/min)			
				1	5	10	20
PP	-	-	164	120	114	110	105
PP-D-0-3	DVB	0.3	164	128	123	116	112
PP-H-0-3	HQ	0.3	161	130	123	120	115
PP-F-0-3	FS	0.3	164	129	122	118	113

소분위기하에서 실시하였다. 구정형성 과정은 hot-stage가 부착된 편광현미경을 이용 냉각속도를 10 ºC/min으로 하여 진행하였다. 복합점도(complex viscosity)는 ARES(Anton Parr MCR 301)를 이용하여 분석하였다. ARES 실험은 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 strain 20%, 주파수 0.01~100 Hz, gap size 1 mm의 조건으로 200 ºC에서 수행하였다. 실험에는 분지화 반응에 참여하지 않은 분지제를 제거한 PP를 사용하였다. 분지제를 제거하기 위해 180 ºC에서 분지화 PP(2 g)을 자일렌 200 mL에 1시간 정도 녹인 후, 90 ºC까지 온도를 낮추고, 클로로포름 200 mL를 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 1시간 후에 상분리가 일어나게 되면 여과하여 용액을 제거한 후 분지형 PP를 원통형 여과지에 넣은 뒤 추출관과 환류냉각기가 설치된 둥근 플라스크에 클로로포름 200 mL를 넣고 상부에 원통형 여과지를 넣은 후 6시간 동안 Soxhlet 처리한다.

결과 및 토론

분지화 PP의 화학구조 및 기초특성 분석. 제조한 분지형 PP의 화학구조 변화를 살펴보기 위해서 FTIR을 이용하여 분석하였다. Figure 2에는 고상반응으로 제조한 분지형 PP의 분자 구조를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. PP와 분지화 PP의 FTIR 스펙트럼에서 큰 차이를 나타나지 않지만, PP와 비교할 때 분지제로 DVB와 FS를 사용한 분지형 PP의 경우 3100 cm^{-1} 근처에서 피크를 나타내고 있는데, 이는 분지제의 벤젠고리 등의 이중결합의 C-H 신축진동에 의한 것으로 해석할 수 있다. 반면에 HQ를 분지제로 사용한 경우는 3100 cm^{-1} 근처에서의 피크 강도가 낮게 나타나고 있는데 이는 PP 사슬 내의 분지화 반응이 적게 일어났기 때문으로 판단된다. 분지화 정도는 분지화 반응에 영향을 받지 않는 $-CH_3$ 피크인 1160 cm^{-1} 피크의 면적으로 나눈 값을 이용하였다.[18] DVB, HQ, FS에 대해서 각각 0.315, 0.291, 0.310을 나타내었다.

다음으로 분지제 첨가에 따른 열적 특성을 살펴보기 위해서 DSC 실험을 실시하였고 결과를 Figure 3에 나타내었다. 분지제로 DVB와 FS를 사용한 분지형 PP의 용융온도는 165 ºC 정도로 미처리 PP와 큰 차이를 보이지 않지만 HQ를 분지제로 사용한 PP의 용융온도는 158 ºC로 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 개시제로 사용한 TBPB에 의해 PP 사슬의 분해반응에 의한 것으로 해석된다. PP의 경우 dicumyl peroxide(DCP) 등에 의해 분해반응이 일어나는 것으로 알려져 있는데, 실제 산업 현장에서는 이를 이용하여 PP의 분자량을 조절(controlled rheology)하는데 이용하기도 한다. 즉 분지제에 의한 첨가보다 TBPB에 의한 분해반응이 더 우세하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 분자량에 대한 정보는 용융지수(230 ºC, 2.16 kg)를 이용하여 나타내었고, PP는 1.0, PP-HQ는 1.2 g/10 min로 분자량이 감소함을 확인하였다.

분지화 PP의 비등온결정화 거동 분석. 고분자재료의 결정화 거동은 고분자가공 시 냉각과정에서 중요하게 고려되고 있기 때문에 분지제가 결정화 거동에 끼치는 영향에 대하여 연구하였다. Figure 4는 3종류의 분지제를 이용하여 제조한 시료들에 대하여 냉각속도가 10 ºC/min일 때의 비등

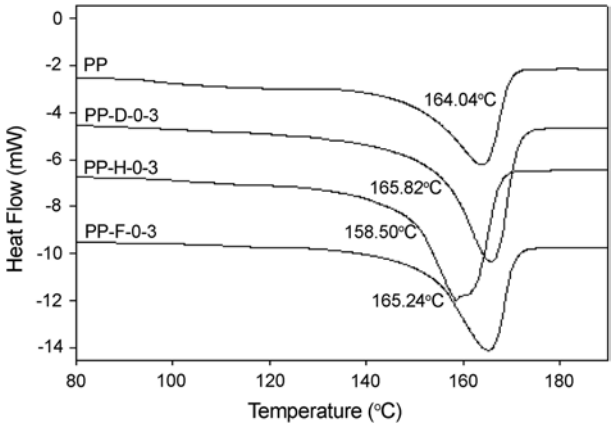


Figure 3. DSC thermograms of the branched PPs.

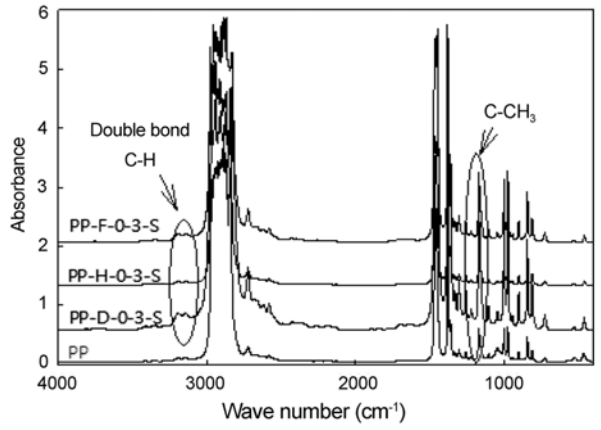


Figure 2. FT-IR spectra of the branched PPs.

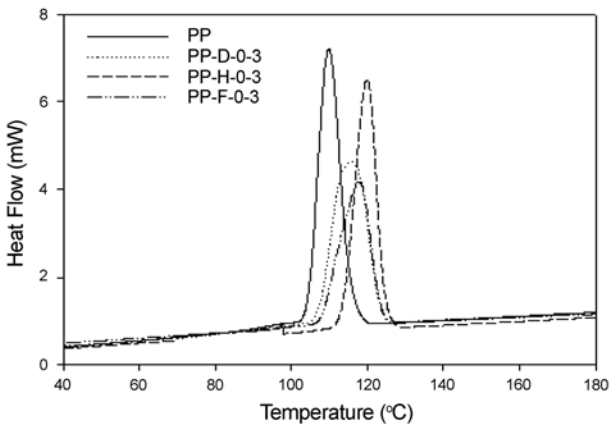


Figure 4. Cooling curves of the branched PPs.

온 결정화 곡선을 나타낸 것이다. 각 시료의 결정화도 계산을 위해 iso-PP의 값인 209 J/g을[20] 이용하였다. PP, PP-D-0-3, PP-H-0-3 그리고 PP-F-0-3의 결정화도가 각각 41.5, 34.0, 39.4, 33.4%를 나타내었다. 냉각속도가 10 ℃/min일 때의 결정화온도가 미처리 PP의 110 ℃에서 분지화 PP의 경우 116-120 ℃ 정도로 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 분지화 PP의 LCB 부분이 불균일 핵생성의 역할을 하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

결정화 거동 및 결정화 속도에 대한 연구는 그 과정에서 일어나는 물리적, 화학적 변화의 상관관계를 예측하고 새로운 시스템을 이해하는 관점에서 매우 중요한 일이라 할 수 있을 것이다. 고분자의 분자구조에 따라 이와 같은 결정화 거동의 변화가 예측되고, 고분자가공 시 냉각 등의 가공조건 선정에 중요한 변수 중 하나로 받아들이고 있다. 분지형 PP의 비등온결정화 거동을 살펴보기 위해서 등온결정화 거동과 유사하게 다음과 같은 Avrami 방정식을[12,19] 이용하여 분석하였다.

$$\log[-\ln(1-X(t))] = n\log t + \log K$$

여기서 $X(t)$는 결정화 시간 t에서 상대적 결정화도를 나타내고, n은 Avrami 지수를 그리고 K는 결정화 상수를 나타낸다. 또한 결정화 시간 t는 다음과 같이 정의된다. $t = T_0 - T/\phi$, 여기서 ϕ는 냉각속도를 T_0는 초기 결정화 온도를 나타낸다.

Avrami 분석을 위하여 상대 결정화도(relative crystallinity)를 계산하여 Figure 5에 나타내었다. 순수 PP와 비교할 때 DVB, FS로 분지화된 PP의 경우는 상대 결정화도가 최대치에 도달하는 시간이 길게 나타나는 반면 HQ로 처리된 PP의 경우는 짧게 나타나는 결과를 보여주고 있다. DVB와 FS로 처리된 PP의 경우는 분지화 반응으로 생성된 LCB가 PP의 분자운동에 제약을 주어 결정화를 방해하기 때문에 최대치 도달시간이 길게 나타나는 것으로 설명할 수 있고, HQ의 경우 결정화가 빠르게 진행되는데 이는 TBPB에 의한 사슬 절단(chain scission) 반응이 우세하여 사슬의 크기가 작아져 분자운동이 활발하기 때문에 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

이와 같은 분지제에 따른 분자구조의 차이를 알아보기 위해 고분자의 분자구조와 밀접한 관계를 나타내는 복합점도를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 분지제로 DVB와 FS를 이용한 PP와 달리 HQ를 사용한 경우 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도가 미처리 PP보다 낮은 값을 보이는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 TBPB에 의한 PP의 분해 반응이 우세하기 때문으로 판단된다.

결정화 거동에 대한 상세 분석을 위해 Avrami 식을 적용하여 Avrami 지수(exponent, n)를 계산하였다. Figure 7은 Avrami 수식에 로그를 취하여 그래프로 나타낸 것으로 그래프의 기울기는 Avrami 지수를 나타내는데, 선형회귀분석을 통해 Table 3에 정리하였다. 일반적으로 Avrami 지수가 3을 가지면 성장조절은 계면에서 일어나고 성장형태는 구형을 가지는 것으로 알려져 있고, PP가 여기에 해당된다. DVB와 FS로 처리된 PP의 경우 3과 거의 같거나 이보다 작은 값을 나타내는데, 이는 소량의 분지 도입으로 결정 성

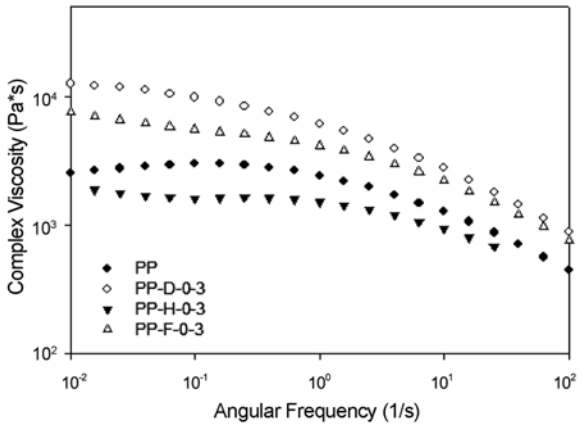


Figure 6. Complex viscosities of the branched PPs.

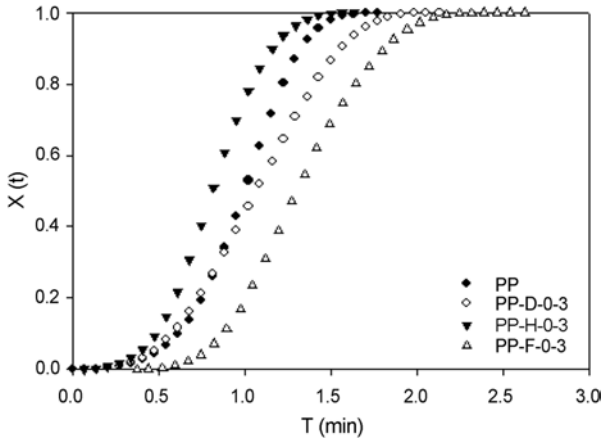


Figure 5. Relative crystallinities of the branched PPs

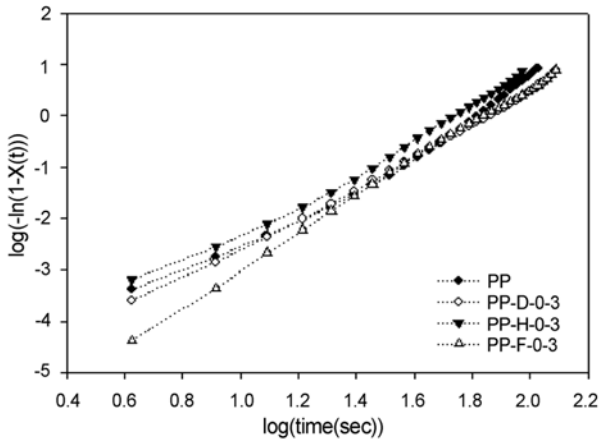


Figure 7. Avrami analysis of the branched PPs.

Table 3. Avrami Exponents and Activation Energies of the Branched PPs

Sample	−1 °C/min		−10 °C/min		Activation energy (KJ/mol)
	n	$K(\times10^{-8})$	*n*	$K(\times10^{-6})$	
PP	3.05	1.10	3.23	1.45	25.862
PP-D-0-3	2.98	0.98	3.07	2.09	24.608
PP-H-0-3	3.37	0.16	3.52	0.49	27.907
PP-F-0-3	2.99	1.15	3.14	3.02	25.296

장 형태를 변화시키지 않거나 구형은 유지하지만 성장 조절이 일부 확산 거동을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. HQ의 경우 지수 값이 3보다 크게 나타나는데, 이는 분해반응에 의한 변화로 유추할 수 있다. 또한 결정화 상수(*K*)는 DVB와 FS로 처리된 경우 PP와 유사하거나 약간 증가된 값을 보이는 반면 HQ 처리 시료는 PP보다 낮은 값을 보여주었다.

비등온결정화 과정에서 냉각속도에 따른 영향을 고찰하기 위해, Kissinger 등은[21,22] 구정의 성장과정에서 macromolecular segments 거동에 대한 활성화 에너지(activation energy, E_T)를 다음의 수식으로 계산하였고, 본 연구에서도 동일한 수식을 적용하였다.

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{-\Delta E_T}{R}$$

여기서 T_p는 Table 2의 결정화 곡선의 피크 온도, R은 이상기체 상수를 나타낸다.

Figure 8에 냉각속도에 따른 Kissinger plot을 나타내었고, 기울기로부터 활성화에너지를 계산하였다. 수식에서 음(-)의 의미는 결정화 거동이 발열거동을 보이기 때문에 표시된 것이다.

Table 3에서 활성화에너지를 요약 정리하였는데, PP와 분지화 PP의 활성화에너지 값에 큰 차이를 보이지 않는 결과를 나타내고 있고, 분지제의 도입이 결정화 과정의 활성화에너지에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다.

다음은 분지제가 결정형태에 끼치는 영향에 대하여 알아보기 위해 광학현미경을 이용하여 구정의 형태를 관찰하여 Figure 9에 나타내었다. 분지제의 첨가로 인하여 결정형태가 구형에서 약간 찌그러지는 형태를 나타내는 것을 볼 수 있다. 미처리 PP의 경우 크고 분명한 원형의 구정이 생성되는 반면 DVB와 FS로 처리된 PP의 경우는 구정의 크기가 작게 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 PP이외의 물질이 첨가되면서 불균일 핵생성이 증가하여 결정화가 진행되는 site들이 많아졌기 때문으로 해석할 수 있다. HQ의 경우 분지화가 충분하지는 않지만 HQ가 첨가된 부분이 불균일 핵생성을 유도하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

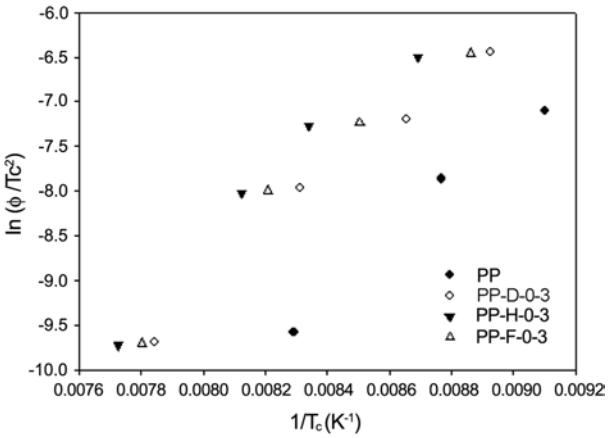


Figure 8. Kissinger analysis of the branched PPs.

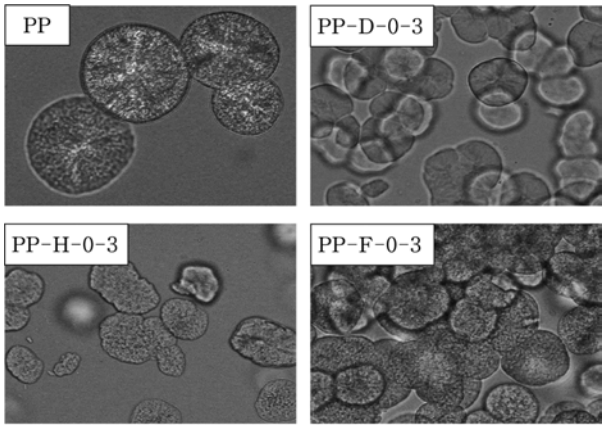


Figure 9. Optical microscope photos of the branched PPs.

결 론

세 종류의 분지제를 이용하여 분지화된 PP의 화학구조를 =C-H 신축진동 피이크를 통해 확인하였다. DVB 그리고 FS를 사용한 분지화 PP와 달리 HQ를 사용한 PP의 경우 순수 PP 대비 용융온도가 4 °C 정도 감소하는 것을 보여주는데 이는 분지화 반응보다 분해반응이 우세하여 나타나는 결과로 해석할 수 있고, 이는 복합점도의 감소를 통해 추가로 확인할 수 있었다. 결정화는 PP-H-0-3의 경우 순수 PP보다 빠르게 진행되고, PP-D-0-3과 PP-F-0-3의 경우는 PP보다 느리게 진행되는 것을 상대 결정화도를 통해 확인하였다. 분지화된 PP의 Avrami 분석결과, PP의 Avrami 지수는 3의 값을 나타내었고, DVB와 FS로 처리된 분지화 PP의 경우는 3보다 약간 작은 값을 나타내었는데, 이는 소량의 분지 도입으로 결정 성장 형태를 변화시키지 않거나 또는 구형은 유지하지만 성장 조절이 일부 확산 거동을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 이와 같은 형태변화는 광학현미경을 통해 확인할 수 있었다. Kissinger 방법에 의해서 계산된 활성화에너지는 순수 PP의 25 kJ/mol과 큰 차이를 보

이지 않았고, 분지 도입이 결정화과정의 활성화에너지에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 평가할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2010-0022015).

참 고 문 헌

1. 2008 Materials Roadmap(Metal/Chemicals/Fiber), Korea Industrial Technology Foundation, pp 783-1054 (2008).
2. S. H. Tabataba, P. J. Carreau, and A. Ajji, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4719 (2009).
3. E. Borsig, M. van Duin, A. D. Gotsis, and F. Picchioni, *Eur. Polym. J.*, **44,** 200 (2008).
4. J. S. Parent, S. S. Sengupta, M. Kaufman, and B. I. Chaudhary, *Polymer*, **49**, 3884 (2008).
5. A. B. Lugao, B. W. H. Artel, and H. Otaguro, *Radiat. Phys. Chem*., **76**, 691 (2007).
6. B. Krause, M. Stephan, S. Volkland, D. Voigt, L. HauBler, and H. Dorschner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 260 (2006).
7. J. K. Jorgensen, A. Stori, K. Redford, and E. Ommundsen, *Polymer*, **46**, 12256 (2005).
8. A. Yoshiga, H. Otaguro, L. F. Lima, B. Artel, D. F. Parra, J. R. Bueno, R. Shinzato, M. Farrah, and A. B. Lugao, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **265**, 130 (2007).
9. C. He, S. Costeux, P. W. Adams, and J. M. Dealy, *Polymer*, **44**, 7181 (2003).
10. Z. Zhang, H. Xing, J. Qiu, Z. Jiang, H. Yu, X. Du, Y. Wang, L. Ma, and T. Tang, *Polymer*, **51**, 1593 (2010).
11. S. Li, M. Xiao, D. Wei, H. Xiao, F. Hu, and A. Zheng, *Polymer*, **50**, 6121 (2009).
12. S. P. Lonkar and R. P. Singh, *Thermochim. Acta*, **491**, 63 (2009).
13. J. Li, C. Zhou, and W. Gang, *Polym. Test.*, **22**, 217 (2003).
14. G. U. Choi, H. S. Lee, B. C. Kang, and H. C. Yang, *Polymer* (*Korea*), **34**, 294 (2010).
15. S. W. Lee, W. S. Hu, O. Hyun, D. H. Lee, and S. G. No, *Polymer*(*Korea*), **27**, 509 (2003).
16. Y. C. Kim, *Polym. J.*, **38**, 250 (2006).
17. J. Jin, J. Ok, S. S. Kim, and K. Song, *Polymer*(*Korea*), **22**, 1027 (1998).
18. K. Choi, H. S. Lee, B. C. Kang, and H. Yang, *Polymer*(*Korea*), **34**, 294 (2010).
19. Z. Zhang, H. Xing, J. Qiu, Z. Jiang, H. Yu, X. Du, Y. Wang, L. Ma, and T. Tang, *Polymer*, **51**, 1593 (2010).
20. C. R. Herrero and J. L. Acosta, *Polym. J.*, **26**, 786 (1994).
21. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1975.
22. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Stand*., **57**, 217 (1956).