

부틸아크릴레이트(BA)/메틸메타아크릴레이트(MMA) 공중합체의 제조 및 이들과 Poly(lactic acid) 블렌드의 열적, 기계적 성질

김기홍 · 김도영 · 박해윤 · 전일련* · 서관호**†

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학, *경일대학교 화학공학과, **경북대학교 고분자공학과
(2016년 5월 10일 접수, 2016년 6월 2일 수정, 2016년 6월 3일 채택)

Copolymerization of Butyl Acrylate (BA)/Methyl Methacrylate (MMA) and Thermal, Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Acrylic Copolymer Blends

Gi Hong Kim, Do Young Kim, Hae Youn Park, Il-Ryeon Jeon*, and Kwan Ho Seo**†

School of Applied Chemical Engineering, Major in Polymer Science and Engineering,
Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 38428, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received May 10, 2016; Revised June 2, 2016; Accepted June 3, 2016)

초록: Poly(lactic acid)(PLA)는 여러 가지 장점에도 불구하고 일반적으로 낮은 유연성의 단점을 가진다. 이런 물성을 보완하기 위해 *n*-butyl acrylate(BA)와 methyl methacrylate(MMA)를 함량별로 poly(BA-*co*-MMA)를 현탁중합으로 제조하였다. 함량에 따라 제조된 poly(BA-*co*-MMA)의 구조, 젤 함량, 분자량, 열적 성질을 분석하였다. 그리고 PLA/poly(BA-*co*-MMA) 50 wt%/50 wt% 블렌드를 동적 점탄성 분석, 용융흐름지수, 인장 시험, 주사 전자 현미경을 통해 열적, 기계적 성질, 용융 흐름, 모폴로지를 분석하였다. 본 연구에서는 BA의 함량이 40~60%의 poly(BA-*co*-MMA)를 PLA와 블렌드 시 PLA의 낮은 유연성에 도움을 줄 수 있을 것으로 보여진다.

Abstract: Despite the several advantages, low flexibility and high brittleness in poly(lactic acid) (PLA) are generally recognized as disadvantages. In order to improve these properties, poly(BA-*co*-MMA) with different monomer ratio was prepared by suspension polymerization. The effect of the monomer ratio on the structure, gel content, molecular weight, and thermal property of poly(BA-*co*-MMA) was investigated. And thermal, mechanical, melt flow, and morphology of PLA/poly(BA-*co*-MMA) 50 wt%/50 wt% blend were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA), melt flow index (MFI), tensile tests, and scanning electron microscopy (SEM). In this study, the introduction of poly(BA-*co*-MMA) with BA content of 40~60% increased the flexibility of PLA.

Keywords: *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, poly(lactic acid), suspension, copolymerization.

서 론

현재 플라스틱 산업은 한정된 자원인 석유를 기반으로 하는데 비해, 자연 순환 플라스틱 산업은 재생 가능한 자원을 사용하므로 석유 의존성을 탈피하는 지속적 경제 발전 구축을 목표로 하고 있다. 최근 들어 지속적인 고유가와 생산기술의 발전으로 기존 플라스틱과 생물자원 기반 플라스틱의 가격차가 현저하게 감소하고 있다. 따라서 대표적인 생물자원 플라스틱인 폴리락티산(poly(lactic acid), PLA)은 계속해서

가격 경쟁력이 유지될 것이라 예상된다.¹ PLA는 다재다능한 생분해성 고분자로 가공을 위해 수지 등급별로 맞춤 제작 할 수 있다. Lactic acid는 L- 및 D- 이성질체로 있는 카이랄 분자로 일반적인 PLA는 pure poly(L-lactic acid)(L-PLA), pure poly(D-lactic acid)(D-PLA), poly(D,L-lactic acid)(DL-PLA)로 분류할 수 있다.² PLA는 천연물을 생물학적 공정으로 제조한 단량체로 중합한 고분자로 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 새로운 환경적 요구에 부합하는 식물유래 생분해성 고분자로서 최근 크게 부각되고 있다. 그러나 PLA는 여러 가지 장점에도 불구하고 높은 결정화도로 인해 유연성이 낮고 용융점도 또한 낮아 중공성형품이나 발포제품 등의 응용에 한계를 보이고 있다.^{3,4} 특히 용융강도를 높여 압출 발포 및 중공성형품 등의 응용분야를 넓히기 위한 연구가 최근에 많

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khseo@knu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이 되고 있다.^{5,6} PLA의 기계적 특성을 향상시키기 위해서 다른 단량체와 공중합시키는 방법,^{7,8} 다른 고분자재료 또는 생분해성 가소제와 블렌드시키는 방법 등이 연구되어 왔다.⁹⁻¹²

아크릴계 수지는 산업에서 광범위하게 사용되고 있는데 *n*-butyl acrylate(BA)와 methyl methacrylate(MMA)는 가장 일반적으로 사용되고 있는 단량체들이다. 이 두 단량체 시스템은 광범위하게 사용되고, 단량체 사이의 함량에 따라 아주 다양한 제품들을 생산할 수 있게 된다. 일반적으로 50 wt%/50 wt%의 *n*-BA/MMA 공중합체는 코팅에 많이 사용되고, BA 함량이 90 wt% 이상일 때 접착제로 많이 사용된다. 이런 상업적인 중요성으로 몇몇 문헌에서는 에멀전 공중합 BA/MMA 공중합체의 미세구조에 대해 다루고 있다.¹³⁻¹⁵ 이러한 공중합체의 최종 성질은 고분자의 미세구조 성질에 영향을 받게 되므로 제품의 질을 충족시키기 위해서는 고분자의 미세 구조를 적절히 조절해야 한다. Dube 및 Penlides는 *n*-BA/MMA 에멀전 공중합의 수득률, 분자량, 입자 크기에 대해 연구했고,¹⁶ Chem 및 Hsu는 입자 핵생성 및 성장에 대해 다양한 반응 인자의 영향에 대해서 연구했다.¹⁷ Novak은 *n*-BA/MMA의 semibatch 에멀전 공중합에서 입자 핵생성 및 성장에 대한 모델을 제시했다.¹⁸ Ouzoneb 등은 *n*-BA 및 MMA의 공중합 및 단독중합을 수행하였는데 계면활성제의 농도 및 종류에 따른 입자 형성의 메커니즘을 조사하였다.¹⁹ Britton 등은 *n*-BA 중합에서 나타나는 가지(branch) 수는 MMA 단량체의 도입으로 가지 수가 감소하는 것을 관측하였다.²⁰

본 연구에서는 현재 PLA의 여러 가지 장점에도 불구하고 나타나는 낮은 유연성을 보완하기 위해 유연성을 줄 수 있는 BA와 강도를 보완할 수 있는 MMA를 선택하였다. 이를 현탁중합을 통해 함량별로 공중합체를 제조하여 각각 공중합체의 구조, 젤 함량, 분자량, 유리전이온도(T_g)를 알아보았다. 또한 함량별로 중합된 공중합체를 PLA와 각각 50 wt%/50 wt% 블렌드한 뒤 용융흐름지수, 유리전이온도(T_g), 인장시험, 모폴로지를 확인하고 함량에 따른 PLA의 물성 보완 및 상용성을 살펴보았다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 PLA는 Natureworks사에서 생산된 비결정성 poly(lactic acid)(PLA4060D)를 사용하였다. 공중합체 제조에 사용된 아크릴레이트 단량체는 Junsei Chemical사에서 제조한 *n*-butyl acrylate(BA)와 methyl methacrylate(MMA)를 사용하였다. 그리고 중합개시제로는 Sigma-Aldrich사에서 제조한 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다. 현탁제는 OCI사에서 제조한 분자량 74000인 poly(vinyl alcohol)(PVA1700)을 사용하였다. 1차 산화방지제는 2차 산화방지제는 Ciba사의 Irganox[®] 1010과 Irgafos[®] 168을 사용하였다.

아크릴 공중합체 제조. 1 L 4구 둥근 플라스크에 증류수 480 g, PVA는 증류수 대비 0.0375 wt%(0.18 g)을 85 °C에서 30분간 완전히 녹여준다. MMA와 BA는 각각의 함량별로 전체 120 g 혼합한 뒤 BPO 단량체 대비 2 wt%(2.4 g)를 넣고 교반한다. Figure 1처럼 장치하여 BPO를 녹인 단량체는 dropping funnel에 넣어준다. 85 °C에서 2시간 동안 단량체를 천천히 넣어준 뒤, 2시간 동안 교반한다. 얻어진 공중합체는 필터 페이퍼를 통해 여과하고, 증류수로 수차례 세척한 후 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 각각의 조성비는 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 (wt%/wt%)로 구성하였다. 중합된 공중합체 수득률은 Table 1에 나타내었다. BA의 함량이 높아짐에 따라 높은 접착력으로 인해 실험기구에 대한 부착 손실로 오차가 생겨 수율이 감소하였다. MMA의 함량이 높은 경우에는 98% 이상의 수

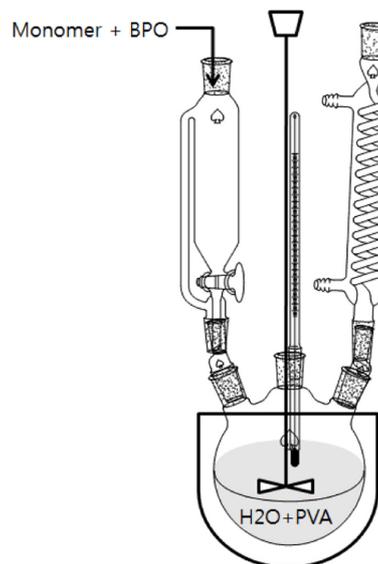


Figure 1. Experimental set up for suspension polymerization.

Table 1. Conversion for Copolymerization of *co*-BA-MMA

MMA/BA Compositon	Conversion (%)
90/10	97.39
80/20	97.93
70/30	97.88
60/40	99.25
50/50	98.15
40/60	97.94
30/70	95.32
20/80	92.03
10/90	94.93

득을 얻을 수 있었고 또한 MMA, BA 단독 중합에서 반응 시 뭉침 현상으로 인해 정확한 수득을 하지 못하였다. 제조한 아크릴 공중합체의 미반응 단량체 및 젤의 제거를 위해 chloroform에 녹이고 methanol에 침전 후 여과해주었다. 상온의 오븐에서 진공펌프를 이용하여 남아있는 용매를 24시간 동안 제거하였다. 이렇게 얻은 최종 생성물을 공중합체 분석 $^1\text{H NMR}$ 에 사용하였다.

PLA/아크릴 공중합체 블렌드. 50 °C에서 24시간 이상 진공으로 건조한 PLA4060D와 함량별로 제조된 각각의 아크릴 공중합체를 50 wt%/50 wt% 비율로 혼합하여 Brabender사의 Plastograph[®] EC를 이용하여 블렌드하였다. 각각의 아크릴 공중합체는 미반응 단량체 및 젤을 제거하지 않고 사용하였다. 먼저 아크릴 공중합체를 140 °C에서 50 rpm으로 1분간 혼련한 뒤, PLA4060D를 혼련 중인 plasticoder에 첨가하여 4분간 블렌드하였다. 열과 산소에 의한 물성저하를 방지하기 위해 1, 2차 산화방지제를 각각 0.1 phr씩 첨가하였다. 이렇게 얻은 각각의 블렌드는 P90/10, P80/20, P70/30, P60/40, P50/50, P40/60, P30/70, P20/80, P10/90으로 표현하였다.

공중합체의 수소핵자기공명($^1\text{H NMR}$) 분석. BA, MMA 함량별로 공중합 후 아크릴 공중합체의 BA, MMA 비율을 알아보기 위해 Bruker사의 AVANCE III 500 NMR spectrometer를 사용하였다. CDCl_3 용매로 공중합체를 녹여 준 뒤 $^1\text{H NMR}$ 분석을 하였다.

젤 분석. 아크릴 공중합체의 젤 형성을 보기 위해 soxhlet 추출법 실험을 하였다. 500 mL 둥근 플라스크에 CHCl_3 를 1/2 정도 채우고, 여과지에 함량별로 중합된 공중합체를 2g 넣은 뒤 soxhlet 추출기에 넣고 액화된 CHCl_3 를 12시간 이상 떨어뜨려 주었다. 그리고 여과지에 남은 아크릴 공중합체를 진공오븐에서 70 °C에서 하루 이상 건조한 뒤 무게를 측정하였다.

젤 투과 크로마토그래피(GPC) 분석. BA, MMA 함량별로 공중합한 후 아크릴 공중합체의 분자량 및 분자량 분산도를 알아보기 위해 Waters사의 Alliance e2695 refractive index detector를 사용하였다. GPC 유동상 용매는 THF 및 CHCl_3 를 각각 사용하였고, 아크릴 공중합체의 젤은 필터를 통해 제거한 뒤, 유속 1 mL/min, 35 °C, polystyrene standard를 사용하여 측정하였다.

동적 점탄성 분석. 아크릴 공중합체 및 PLA/아크릴 공중합체의 동적 점탄성 특성의 변화를 보기 위해 Perkin-Elmer사의 N535 dynamic mechanical analyzer(DMA)를 사용하였다. 너비 10 mm, 길이 30 mm, 두께 0.4~0.7 mm 직사각형 필름으로 유압프레스를 사용하여 제작하였고 승온 속도 10 °C/min 온도범위 -100~180 °C, 1 Hz의 진동수로 동적 점탄성 분석을 하였다.

용융 흐름 지수. 아크릴 공중합체 및 PLA/아크릴 공중합체를 온도에 따른 용융흐름지수를 보기 위해 Davenport사의

MFI 10(melt flow index)를 사용하였다. 측정 온도는 160, 170, 180, 190 °C에서 2.16 kg 하중에서 pre-heating을 5분간 한 후 10분간 나오는 무게의 양을 측정하였다.

기계적 물성. 아크릴 공중합체 및 PLA/아크릴 공중합체의 기계적 물성은 Instron사의 M4465 만능재료시험기(UTM)로 crosshead speed 30 mm/min ASTM D882 규정에 따라 측정하였다. Instron사의 Series XI 소프트웨어에서 계산된 값을 사용하였다. 인장강도, 모듈러스, 파단신장, 파단인성(toughness)에 대한 기계적 특성 결과 값은 5개의 결과 값에서 최댓값, 최솟값을 빼고 나머지를 사용하였다.

모폴로지. 아크릴 공중합체 및 PLA와 아크릴 공중합체 블렌드의 모폴로지를 보기 위해 Hitachi High-Technology사의 S-4800 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)을 이용하였다. 모폴로지 관찰을 하기 위해 두 가지 형태의 시편을 준비하였다. 제조된 필름을 액체 질소를 이용해 급랭시킨 후 파단면 시편과 기계적 물성 실험 후에 인장 파단면을 보았다. 각각 준비된 시편은 백금으로 60초간 표면 코팅을 한 후 파단면을 1000배 확대하여 관찰하였다.

결과 및 토론

합성된 공중합체의 조성 분석. 공중합체의 조성 분석에 앞서 라디칼의 중합은 개시(initiation), 성장(propagation), 종결(termination) 반응 크게 세 가지로 나누어 진행된다. Figure 2에서는 아크릴 공중합 라디칼 성장 반응의 propagation 및 back-biting 반응과 종결 반응의 불균화(disproportionation) 및 재결합(combination) 반응을 간략하게 나타내었다. 성장반응 시 propagation이 일반적으로 일어나게 되지만 부가반응으로 back-biting도 일어나게 된다. 특히 중합 반응 시 고분자 입자 안에서의 단량체 농도가 점점 감소하게 되면 back-biting 반응이 증가하게 된다. 라디칼 형성 시 BA는 2차 라디칼로서 3차 라디칼을 가지는 MMA에 비해 화학적으로 불안정하여 수소제거 반응이 쉽게 일어나게 된다. 이렇게 2차 라디칼을 가지는 BA의 불안정한 수소에 back-biting 반응이 일어나게 되면 사슬의 가지가 형성되게 된다. BA의 함량이 증가하게 되면 공중합체 주사슬에 있는 불안정한 양성자가 증가하기 때문에 가지의 형성이 늘어나게 된다. 이렇게 가지가 형성된 사슬은 재결합 종결반응에 의해서 최종적으로 젤이 형성되게 된다.²¹⁻²³ MMA의 경우 반응성비가 상대적으로 BA보다 크기 때문에 사슬의 말단에 있는 단량체의 비율이 MMA가 더 많이 형성되게 된다. 또한 MMA는 라디칼 종결반응에서 결합 반응보다 불균화 반응이 더 우세하게 일어나기 때문에 MMA의 함량이 증가하게 되면 젤의 형성이 감소하게 된다.^{24,25}

공중합체를 중합하기 위하여 사용한 단량체의 투입 비율과 얻어지는 공중합체의 조성은 대개 다르다. 공중합되는 경향과 각각의 단량체를 동중 중합하는 경우 반응성 사이에 유사한

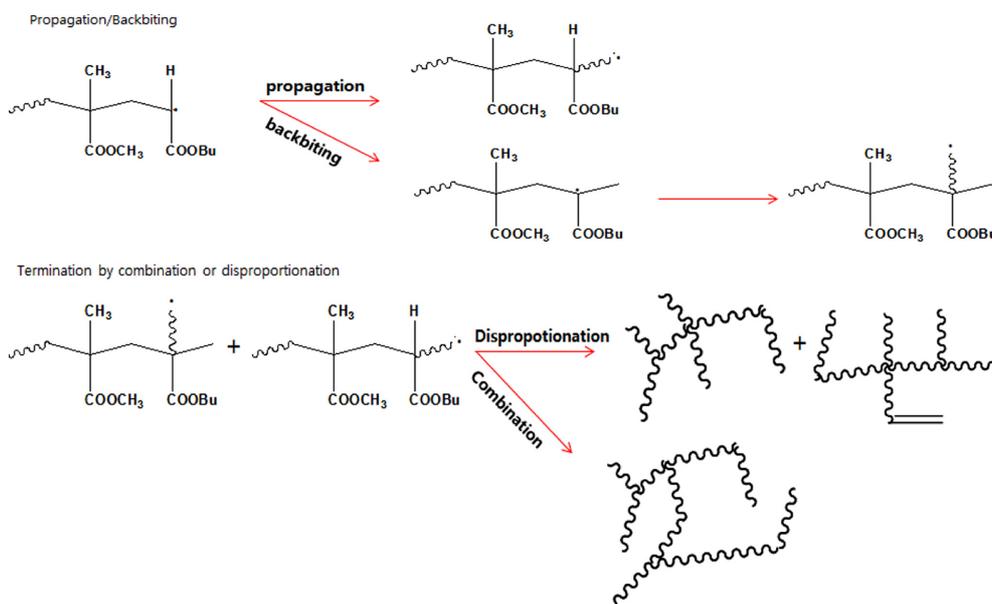


Figure 2. Schematic of the formation of radical propagation/backbiting and termination by combination/disproportionation.

점이 거의 없다는 사실은 일찍이 알려졌다.²⁶ 식 (1)과 같이 공중합체의 조성은 공중합체 조성식(copolymer composition equation)으로 예상할 수 있는데 공중합체 조성, $d[M_1]/d[M_2]$ 은 공중합체 내에 있는 두 단량체의 몰 비를 나타낸다. 또한 공중합 반응식은 농도 외에 몰분율(mole fraction)로 표현할 수 있다. 이는 f_1, f_2 를 M_1 과 M_2 의 혼합 몰분율이라고 하고 F_1 과 F_2 를 공중합체에 들어있는 M_1 과 M_2 의 몰분율이라고 하면 식 (2)와 (3)을 통해 식 (4)를 유도하고 고분자 내의 M_1 의 몰분율을 계산하여 공중합체의 조성을 확인할 수 있다.²⁷⁻²⁹ 이론적인 MMA와 BA의 반응성 비 r_m, r_b 는 각각 2.279, 0.395이며,³⁰ 이는 MMA가 BA보다 더 높은 반응성을 가진다는 것을 의미하고 상대적으로 MMA 조성이 높게 나타나게 된다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \quad (1)$$

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \quad (2)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \quad (3)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (4)$$

BA, MMA 아크릴 공중합체를 예상한 구조와 각각의 양성자 피크 위치를 Figure 3에 나타내고 BA, MMA 함량에 따른 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. MMA의 메틸기 양성자 피크 H1은 3.47~3.67 ppm, BA의 양

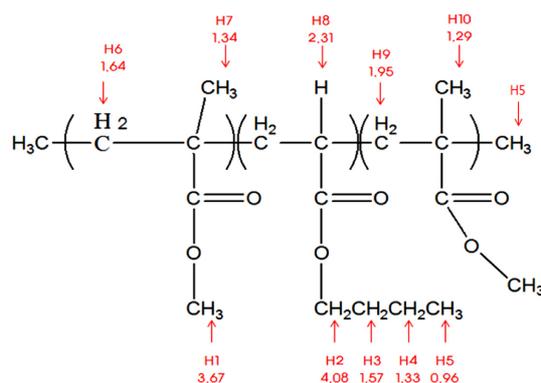


Figure 3. Chemical structure of acrylic copolymers.

성자 피크 H2, H8은 4.08, 2.31 ppm에 각각 나타나게 된다. 특히 공중합체 형성에 따라 MMA의 메틸기 양성자 H1 피크에서 스핀-스핀 갈라짐(spin-spin splitting)을 볼 수 있다. 이는 Brosse 등에 의해 수행된 연구에서 BA와 MMA의 입체규칙성(tacticity)과 구성 시퀀스 영향(compositional sequence effects)으로 설명하고 있다. BA/MMA 공중합체의 MMA 중심 트리어드(triad)의 갈라짐은 아래와 같이 따른다.³¹

$$\delta_{3.65\text{ppm}} = (1 - \sigma)^2 BMB + (1 - \sigma_{MM})(1 - \sigma) MMB \quad (5)$$

$$\delta_{3.60\text{ppm}} = MMM + [\sigma_{MM}\sigma + \sigma_{MM}(1 - \sigma) + (1 - \sigma_{MM})\sigma] MMB + [\sigma\sigma + 2\sigma(1 - \sigma)] BMB$$

$$*\sigma = \sigma_{BM}(\text{coisotacticity parameter}), \sigma_{MM}(\text{isotacticity}) \quad (6)$$

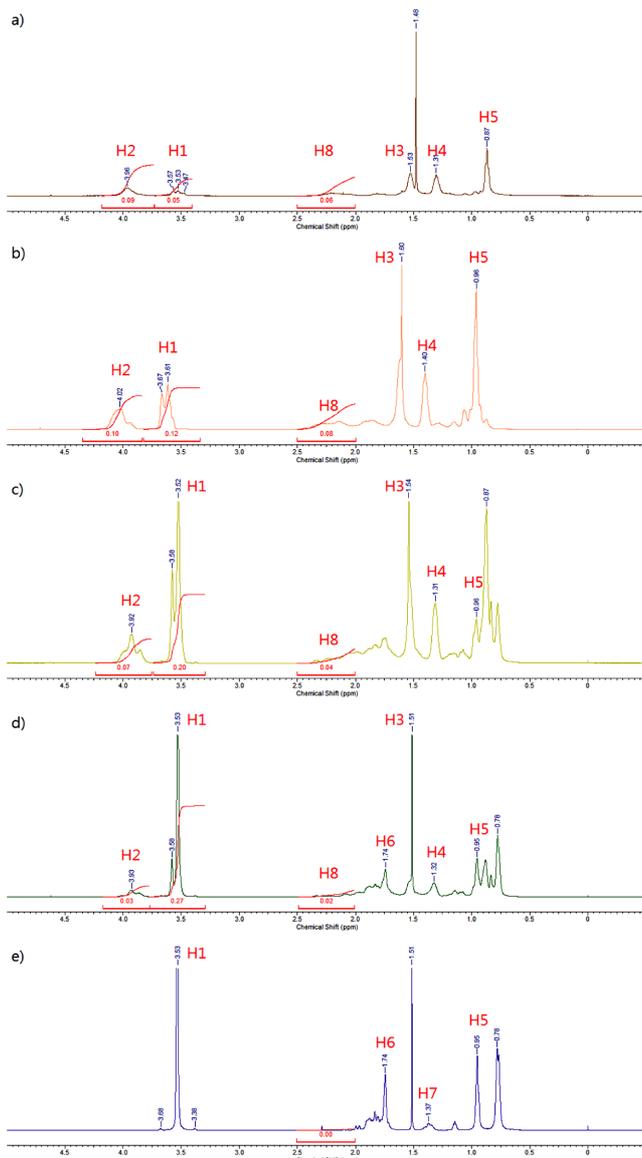


Figure 4. ^1H NMR spectrum of poly(MMA-co-BA) form monomer composition of (a) 20/80; (b) 40/60; (c) 60/40; (d) 80/20; (e) 100/0 (MMA/BA, weight ratio).

MMA 중심 트리아드(triad)의 입체규칙성과 구성시퀀스 영향으로 MMA의 메틸기 양성자 피크가 갈라지고, MMA-MMA-MMA에서는 오로지 하나의 3.6 ppm 피크가 나타난다고 보고하고 있다.³¹ 따라서 BA의 함량이 증가함에 피크의 갈라짐이 나타나고 3.47~3.67 ppm의 범위를 가지는 것을 확인할 수 있다. Figure 4에서는 BA가 들어감에 따라 피크 H2, H8이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하지만, BA의 양성자 피크 H2 적분 값은 피크 H8 적분 값보다 높게 나오는 것을 볼 수 있다. H2 보다 불안정한 양성자 H8이 작은 값을 가지는 것은 중합 반응 시 backbiting 반응이 일어났다는 것을 확

Table 2. MMA and BA Contents(Mole Fraction) in the Prepared Copolymers Calculated According to Copolymer Equation and NMR Experiment

MMA/BA Composition	by Copolymer equation		by NMR ^a	
	MMA	BA	MMA	BA
90/10	0.9634	0.0366	0.9091 (0.887) ^b	0.0909
80/20	0.9216	0.0784	0.8571 (0.824)	0.1429
70/30	0.8733	0.1267	0.7692 (0.723)	0.2308
60/40	0.8168	0.1832	0.6557 (0.598)	0.3443
50/50	0.7496	0.2504	0.5714 (0.510)	0.4286
40/60	0.6681	0.3319	0.4444 (0.385)	0.5556
30/70	0.5668	0.4332	0.3750 (0.319)	0.6250
20/80	0.4363	0.5637	0.2703 (0.224)	0.7297
10/90	0.2596	0.7404	0.1290 (0.104)	0.8710

^aCopolymer compositions were calculated by using the following equation. ^bWeight fraction of MMA in copolymer.

$$C_{\text{MMA}}(\text{mole fraction}) = \frac{\text{Intensity of peak H1}}{\text{Intensity of peak H1} + 1.5 \times \text{Intensity of peak H2}}$$

$$C_{\text{BA}}(\text{mole fraction}) = \frac{1.5 \times \text{Intensity of peak H2}}{\text{Intensity of peak H1} + 1.5 \times \text{Intensity of peak H2}}$$

인할 수 있다. Table 2에서는 공중합체 조성식으로 예상한 조성비와 실험을 통한 조성비를 나타내었다. 각각의 조성비는 차이가 나타나게 되는데 공중합체 조성식의 경우에는 사슬의 말단에 있는 단량체의 종류에 의해서만 반응성이 결정된다는 가정으로 계산되었기 때문이다. 또한 앞서 이야기 했듯이 propagation 및 backbiting 반응이 함께 나타나기 때문에 차이가 나타나는 것으로 보인다. 결과적으로 예상된 공중합체 조성비보다 BA의 조성은 높아지고 MMA의 조성은 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 점도에 의해서도 반응성이 달라질 수 있는데,³²⁻³⁴ 중합 시 온도가 85 °C로 이루어지기 때문에 T_g 가 낮은 BA의 사슬 운동은 T_g 가 높은 MMA의 사슬운동보다 빠르게 될 것이다. 그렇기 때문에 BA는 라디칼 형성 및 성장은 상대적으로 MMA 보다 용이하게 될 것이다. 또한 각각의 단량체는 물에 대한 용해도 MMA(1.5 g/100 mL), BA(0.2 g/100 mL)를 가지는데 상대적으로 용해도가 낮은 BA가 단량체 방출 형성 시 농도가 높아지게 되고 반응에 좀 더 유리하게 될 것이다. Figure 5에서는 공중합체 조성식과 실험을 통해 얻은 조성비를 그래프로 나타내었다. 그리고 회귀분석을

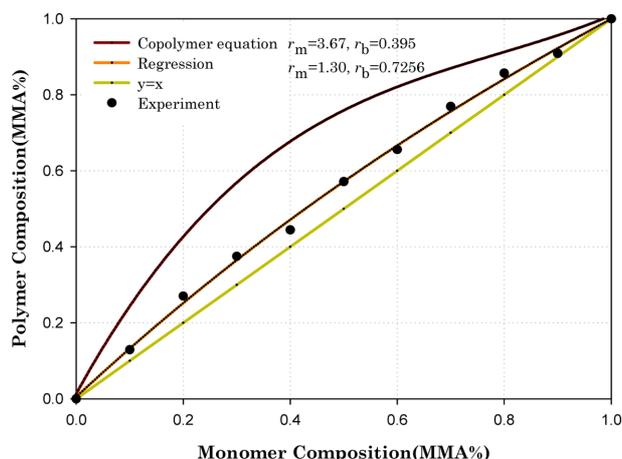


Figure 5. Copolymer composition for MMA/BA vs monomer composition.

이용하여 반응성 비 r_m 은 1.30, r_b 는 0.7256을 구할 수 있었다. 결과적으로 이론적인 MMA 및 BA의 반응성비보다 MMA의 반응성은 낮아지고 BA의 반응성은 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

젤 분석. Soxhlet method를 통해 아크릴 공중합체의 젤(gel) 생성을 확인하였다. Table 3은 각각의 함량에 따른 젤 함량을 나타내었다. MMA의 함량이 80 wt%에서는 젤의 함량이 크게 나타나지 않지만 BA의 함량이 증가할수록 젤의 함량이 늘어나는 것을 확인할 수 있었다.

젤 투과 크로마토그래피(GPC) 분석. BA, MMA 함량별로 중합된 아크릴 공중합체의 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w), 분자량 분포도(poly dispersity index)를 Table 4에 나타내었다. 각각의 아크릴 공중합체는 THF 및 CHCl_3 용매에 녹지 않는 젤 생성물은 필터 후 측정하였다. MMA의 함량이 감소함에 따라 아크릴 공중합체의 분자량이 전체적으로

Table 3. Gel Contents of the Prepared Acrylic Copolymers

MMA/BA Composition	Gel content (wt%)
100/0	0.34
80/20	1.55
60/40	54.35
40/60	65.94
20/80	80.63

*Gel content was calculated by using the following equation.

$$\text{Gel content (wt\%)} = \frac{\text{Insoluble weight (g)}}{\text{Initial weight (g)}} \times 100$$

로 감소하는 것을 확인할 수 있다. BA의 함량이 증가하게 되면 공중합체 주사슬에 가지형성이 많아져 대부분 젤 형성으로 진행되고 이에 따라 나머지 고분자의 분자량은 작아지는 것으로 생각된다.

아크릴 공중합체의 동적 점탄성 분석. BA의 함량이 80% 이상에서는 높은 접착력과 젤의 생성으로 인해 필름의 제조 및 동적 점탄성 분석에 어려움이 있었다. 젤과 함께 이루어져 있는 아크릴 공중합체의 함량별 T_g 를 보기 위해 동적 점탄성의 $\tan\delta/(\tan\delta)_{\max}$ 를 Figure 6에 나타내었다. 각각의 함량별 아크릴 공중합체 T_g 의 경우 하나의 T_g 가 나타나는 것은 젤과 젤을 형성하지 않은 공중합체는 하나의 상으로 존재하는 것으로 생각된다. 일반적으로 랜덤 공중합체 및 블렌드의 각 성분의 성질을 알고 있으면 T_g 를 예측할 수 있다. 그 중에서 가장 간단하게 사용되고 있는 Fox equation 식 (7)은 분자량 변화에 따른 T_g 모델로 자유부피(free volume)가 증가하게 되면 그에 따라 T_g 가 낮아지게 된다. w_1, w_2 는 MMA 및 BA의 무게 분율을 나타내고, T_{g1}, T_{g2} 는 MMA 및 BA 각 고분자의 T_g 를 나타낸다.³⁵⁻³⁸

Table 4. Molecular Weights and Molecular Weight Distributions of the Prepared Acrylic Copolymers

MMA/BA	M_n^a (g/mol)	M_w^a (g/mol)	PDI	M_n^b (g/mol)	M_w^b (g/mol)	PDI
100/0	399930	1072859	2.68	275177	813838	2.96
90/10	223379	842687	3.77	310966	963262	3.10
80/20	308749	1123643	3.64	390078	1102157	2.83
70/30	291116	1023513	3.52	249399	858193	3.44
60/40	170466	796038	4.67	253727	795476	3.14
50/50	174763	676132	3.87	191964	588836	3.07
40/60	142950	532542	3.73	138720	392343	2.83
30/70	99467	374187	3.76	114271	262648	2.30
20/80	75456	227142	3.01	74432	128340	1.72
10/90	61574	223641	3.63	-	-	-

^aSolvent: THF. ^bSolvent: CHCl_3 .

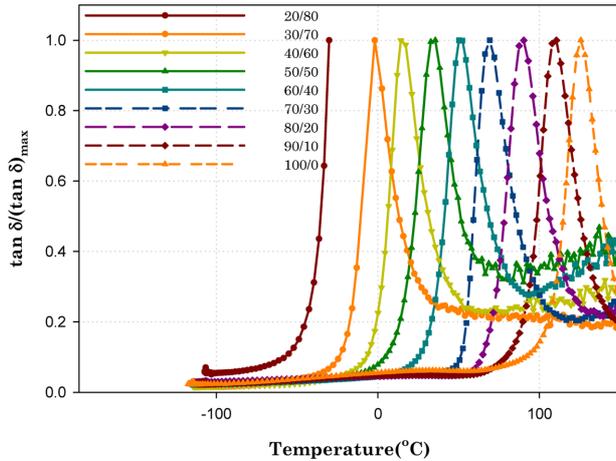


Figure 6. Dissipation factor($\tan\delta/(\tan\delta)_{\max}$) curves of acrylic copolymers.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (7)$$

또한 Gordon-Taylor equation 식 (8)도 랜덤 공중합체 T_g 예측에 잘 맞는 것을 보여주는데 조정 가능한 상수 k 가 도입되게 된다. 혼화성이 있는 고분자 블렌드 조성 사이의 상관성에 대해서 설명할 수 있다. 하지만, 이는 각각 고분자의 분자간 상호작용이 약할 때 적용을 할 수 있게 된다.^{39,40}

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k_{GT} w_2 T_{g,2}}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad (8)$$

그리고 또 다른 T_g 를 예측할 수 있는 Kwei equation 식 (9)는 수소결합과 같은 분자간 상호작용이 있는 고분자 블렌드 및 공중합체의 경우에 사용된다. 조정 가능한 상수 q 는 블렌드 및 공중합체의 분자간 강한 상호작용으로 수소결합에 대한 변수로 Painter 등에 의해서 증명되었다.^{41,42}

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k_{KW} w_2 T_{g,2} + q w_1 w_2}{w_1 + k_{KW} w_2} \quad (9)$$

Table 5에서는 ¹H NMR을 통해 얻어진 공중합체 무게 분율을 토대로 위의 식을 적용하여 예상한 T_g 와 $\tan\delta$ 를 통해 얻은 T_g 를 정리하였다. PBA의 경우 일반적으로 T_g 가 -50 °C로 이를 토대로 계산하였다. Figure 7은 실험으로 얻은 T_g 와 각각의 식을 회귀 분석을 이용하여 k , q 를 구할 수 있었다. 식 (7)의 경우 대칭 곡선이 나타나지만 실험을 통해 얻은 아크릴 공중합체 T_g 와 잘 일치하지 않음을 볼 수 있다. 이는 MMA와 BA의 구조가 거의 비슷하고, 분자간 상호작용이 크게 나타나지 않기 때문에 식 (8)을 따르는 것으로 생각된다. 식 (9)에서는 k 는 1.008, q =-30.1568이 나타나게 되는데 매개변수 q 의 값이 음수가 되는 것은 분자간 상호작용으로 수소결합이 거의 나타나지 않음을 의미한다. MMA와 BA간에는 수소결

Table 5. Glass Transition Temperatures of Prepared Acrylic Copolymers

MMA/BA Composition	T_g obtained by $\tan\delta$ (°C)	T_g Calculated by equation		
		Fox eq. (°C)	G-T eq. (°C)	Kwei eq. (°C)
100/0	125.70	125.70	125.70	125.70
90/10	110.6	93.11	102.71	102.81
80/20	90.3	77.16	90.29	90.38
70/30	69.2	54.29	70.94	70.96
60/40	50.2	29.81	47.92	47.79
50/50	35.5	14.66	32.28	32.04
40/60	14.2	-4.42	10.85	10.47
30/70	-1.9	-13.51	-0.12	-0.53
20/80	-30	-25.57	-15.51	-15.91
10/90	-	-39.29	-	-
0/100	-50	-50	-50	-50

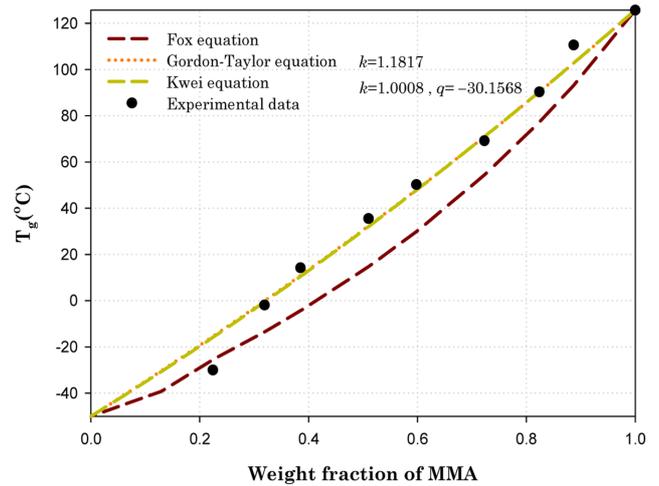


Figure 7. Result for the MMA/BA copolymers as a function of composition.

합을 할 수 있는 치환기가 없기 때문에 식 (8)과 식 (9) 그래프 차이가 크게 나타나지 않게 된다.

아크릴 공중합체/PLA 블렌드의 동적 점탄성 분석. 함량별로 중합된 아크릴 공중합체와 PLA 블렌드 후 $\log(\tan\delta)$ 그래프를 Figure 8에 정확한 피크의 비교를 위해서 $\log(\tan\delta)$ 를 이동시킨 그래프를 Figure 9에 나타내었다. Table 6에서는 아크릴 공중합체, PLA, PLA/아크릴 공중합체의 T_g 를 나타내었다. 일반적으로 두 고분자가 상용성을 가지게 되면 하나의 피크가 나타나게 되고, 부분적으로 상용성을 가지게 되면 각 고분자 T_g 사이의 값을 가지게 된다. PLA, P50/50, P40/60, P30/70, P20/80, P10/90에서 PLA T_g 범위(55~65 °C)에서는 탄성률의 급격한 변화로 인해 끊어지거나 적은 데이터로 정

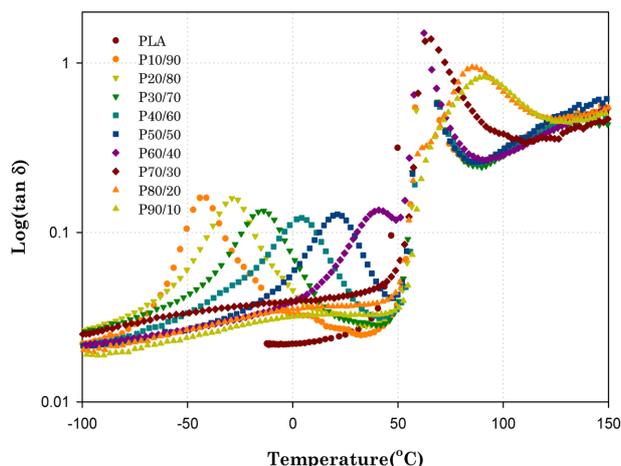


Figure 8. Dissipation factor $\log(\tan\delta)$ curves of PLA and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

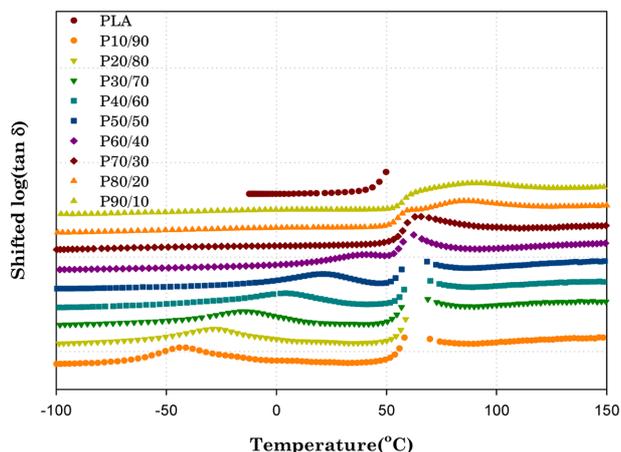


Figure 9. Shifted dissipation factor $\log(\tan\delta)$ curves of PLA and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

확한 T_g 분석에 어려움을 나타낸다. P90/10, P80/20, P70/30에서는 하나의 $\tan\delta$ 피크가 넓게 나타나고 또한 59 °C에서 나타나는 PLA의 피크가 약하게 보이는 것을 알 수 있다. $\tan\delta$ 피크가 아크릴 공중합체의 T_g 와 PLA의 T_g 사이를 가지는 것으로 보아 부분적으로 상용성이 나타나는 것으로 판단된다. 또한 P60/40, P50/50, P40/60, P30/70의 T_{g1} 은 아크릴 공중합체의 T_g 보다 낮게 나타나는 것을 볼 수 있다. Choudhary 등은 rubber가 PP matrix 보다 열팽창 계수가 크므로 블렌드 후 용융 상태에서 냉각시키면 rubber 입자에 음정수압(negative hydrostatic pressure)이 발생하고 이 때 생성되는 열응력으로 rubber의 T_g 를 저하시킨다고 보고하고 있다.^{43,44} 본 연구에서도 이와 비슷한 결과를 나타내었다. 아크릴 공중합체 조성이 60/40, 50/50, 40/60, 30/70은 T_g 가 상온보다 조금 높거나 낮게 형성되고 또한 젤의 형성으로 인해 rubber 형태를 가지게

Table 6. T_g of PLA, Acrylic copolymer and Acrylic Copolymer/PLA Blend

MMA/BA Composition	T_g obtained by $\tan\delta$ (°C)	PLA-MMA/BA Composition	T_{g1}, T_{g2} obtained by $\tan\delta$ (°C)
-	-	PLA	58.9
90/10	110.6	P90/10	90.8
80/20	90.3	P80/20	61.4, 85.2
70/30	69.2	P70/30	65.7
60/40	50.2	P60/40	40.9, 62.3
50/50	35.5	P50/50	21.2, 58.9
40/60	14.2	P40/60	4.2, 58.9
30/70	-1.9	P30/70	-13.8, 58.9
20/80	-30	P20/80	-29.0, 58.9
10/90	-	P10/90	-44.2, 58.9

된다. 이런 현상은 아크릴 공중합체 안에 생성된 rubber 입자의 부피변화 차이에 의한 열응력이 아크릴 공중합체의 T_g 를 이동시키는 것으로 생각된다. PLA와 아크릴 공중합체 블렌드 후 rubber 입자의 T_g 가 저온으로 이동되는 것은 부분적으로 상용성을 갖고 있음을 말해준다.⁴⁴ P20/80에서는 아크릴 공중합체의 T_g 와 PLA의 T_g 가 각각 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 P20/80과 PLA 각각 상용성이 거의 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다. 이는 BA의 함량이 증가함에 따라 젤의 형성이 급격히 증가하고 이에 따라 상용성의 감소를 나타내는 것으로 생각된다.

용융 흐름 지수 분석. 함량별로 중합한 아크릴 공중합체와 PLA 블렌드에 대한 용융흐름지수를 Figure 10에 나타내었다. PLA의 경우에는 160 °C에서 190 °C로 온도가 증가하게 되면 MFI 증가폭이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PLA의 경우 온도가 높아짐에 따라 분해가 더 빨리 일어나기 때문에 MFI가 점점 증가하는 것으로 판단된다. 식 (10), (11), (12)에 의해 MFI는 분자량에 반비례 관계를 알 수 있다. σ 는 고분자 밀도, k 는 상수, P 는 압력, R 은 다이 반지름, L 은 다이 길이, x 는 3.4~3.7을 나타낸다.^{45,46}

$$MFI = \frac{K}{\eta}, \quad (K = \frac{\pi k \sigma P R^4}{8 \eta L}) \quad (10)$$

$$\eta = K' M_w^x \quad (11)$$

$$MFI^{-1} \approx M_w^x \quad (12)$$

PLA의 가공온도 160~190 °C의 온도 범위에서 아크릴 공중합체의 함량에 관계없이 PLA와 블렌드 시 MFI 증가폭이 PLA에 비해 작게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 아크릴 공중합체의 가지(branched) 분자구조로 인한 입체장애(steric

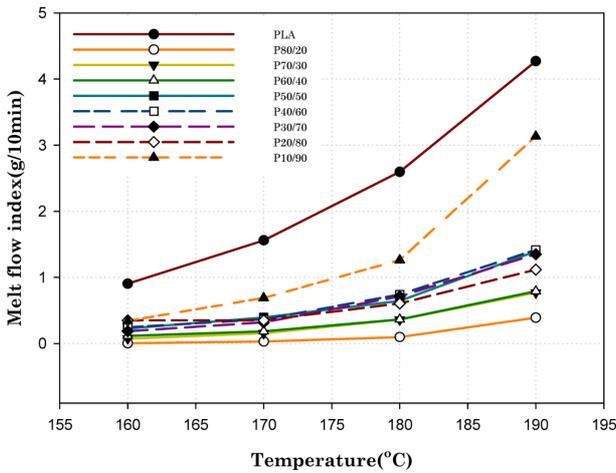


Figure 10. MFI of PLA and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

hindrance) 효과와 높은 분자량, PLA와의 사슬 얽힘으로 인해 용융흐름을 방해하는 것으로 판단된다.⁴⁷ 이렇게 온도에 따른 MFI의 증가폭이 감소하게 되면 가공의 온도 범위가 넓어져 가공의 용이성을 가질 수 있게 된다. P10/90의 경우에는 다른 아크릴 공중합체와 달리 오히려 MFI의 증가폭이 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 P10/90은 대부분 젤의 생성으로 인해 높은 분자량을 형성하지 못하고 가교(cross-linked) 분자 구조로 입체장애 효과가 크게 나타나지 못해 나타나는 것으로 생각된다.

기계적 물성 분석. PLA 및 아크릴 공중합체와 PLA의 50 wt%/50 wt% 블렌드 후 인장 강도 및 모듈러스를 Figure 11, 파단신율 및 파단인성(toughness)을 Figure 12에 나타내었다. Table 7에서는 아크릴 공중합체와 PLA 블렌드 후 젤 함량을 나타내었다. PLA의 경우에는 인장강도가 약 50 MPa, 신장률이 10% 이하를 가지는 것을 볼 수 있다. BA 함량이

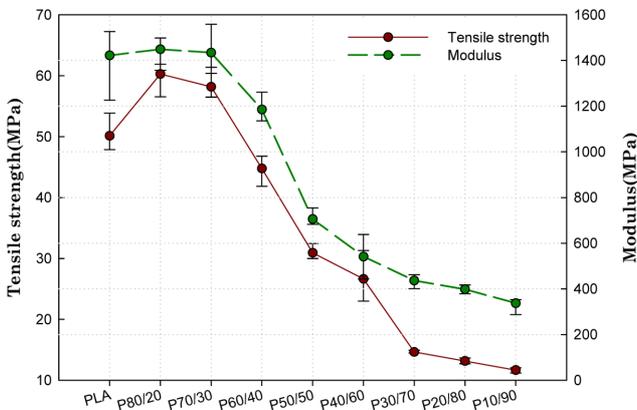


Figure 11. Tensile strength/modulus of PLA and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

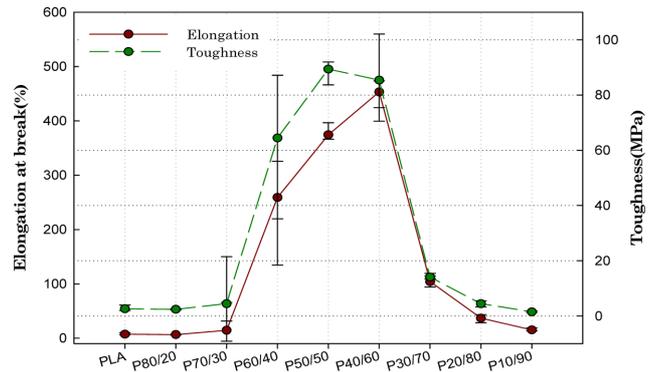


Figure 12. Elongation at break/toughness of PLA and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

Table 7. Gel Content of PLA/Acrylic Copolymer Blend (PLA: Acrylic Copolymer 50 wt%:50 wt%)

MMA/BA Composition	Gel content of PLA/Acrylic copolymer blend (wt%)
80/20	0.78
60/40	37.32
40/60	49.19
20/80	67.55

Gel content was calculated by using the following equation.
Gel content(%)=

$$\frac{\text{Gel of acrylic copolymer (g)}}{\text{PLA(g)+(Acrylic copolymer - Gel of acrylic copolymer)(g)}} \times 100$$

높아질수록 인장강도 및 모듈러스가 점점 감소하는 것을 볼 수 있는데 BA 분자사슬의 유연성 및 고무상의 젤 함량의 증가로 나타나는 것으로 보인다. 이는 고분자에 고무상의 함량이 증가하게 되면 블렌드 내에서 차지하는 고무의 분율이 커짐에 따라 두 상간에 상용성이 나빠져서 두 성분상의 상분리가 일어나고 이러한 형태는 크랙의 성장을 저지하는 능력을 잃게 되므로 결과적으로 인장강도와 모듈러스 감소가 일어난다.^{43,48} Figure 12의 파단신율과 파단인성에서는 BA의 함량이 30%에서는 변형이 약 70%까지 나타나고 오차범위 약 100%까지 파단신율이 나타난다. BA의 함량이 40%에서는 오차범위 150~500%까지 넓은 범위로 파단신율이 나타나는데 BA의 함량이 30% 이상에서부터 PLA의 유연성 물성보완이 나타나는 것을 볼 수 있다. BA의 함량이 30~60%까지는 인장강도의 감소에 따라 파단신율이 증가하고 파단인성에서도 증가함을 보이는데 이는 시편 고분자의 변형 시 일정한 응력을 가지는 것을 의미한다. 이러한 결과는 매트릭스에 있는 가교 네트워크(cross-linking network)의 영향으로 고분자 사슬의 얽힘에 의해 파단신율 증가가 나타나는 것으로 생각된다.⁴⁹ Soo-tueen Bee 등은 젤 함량 60%까지 파단신율의 증가를 확인했으며 그 이상에서는 감소하는 것을 확인했다.⁵⁰

본 연구에서는 BA의 함량이 70% 이상(젤 함량 50% 이상)에서 파단신율 및 파단인성의 감소를 볼 수 있다. 이는 과도한 가교 네트워크(cross-linking network)는 응력 변형 중에 매트릭스 안에 있는 분자사슬의 움직임에 오히려 제한을 주게 되어 파단신율 및 파단인성의 감소가 나타나는 것으로 보인다.^{49,51}

모폴로지 분석. 모폴로지를 보기 위해 아크릴 공중합체와 PLA 블렌드의 파단면과 PLA 블렌드의 인장파단면을 Figure 13에 나타내었다. 아크릴 공중합체의 파단면의 경우에는 전체적으로 파단면이 깨끗하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 아

크릴 공중합체와 PLA 블렌드 후 파단면에서는 작은 입자들이 나타나는 것을 볼 수 있지만 함량에 따라서는 큰 차이를 볼 수 없었다. 인장 파단면을 살펴보게 되면 BA 함량 20%에서는 인장 파단면이 깨끗하게 나타나고 40%에서부터 인장의 방향으로 변형이 나타나고 60%에서는 전체적으로 변형이 크게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 하지만, BA 함량 80%에서는 큰 덩어리들이 전체적으로 나타나지만 신장변형의 모습은 크게 볼 수 없다. 또한 PLA와 아크릴 공중합체가 잘 섞여있지 않고 따로 분리된 형태를 볼 수 있다.

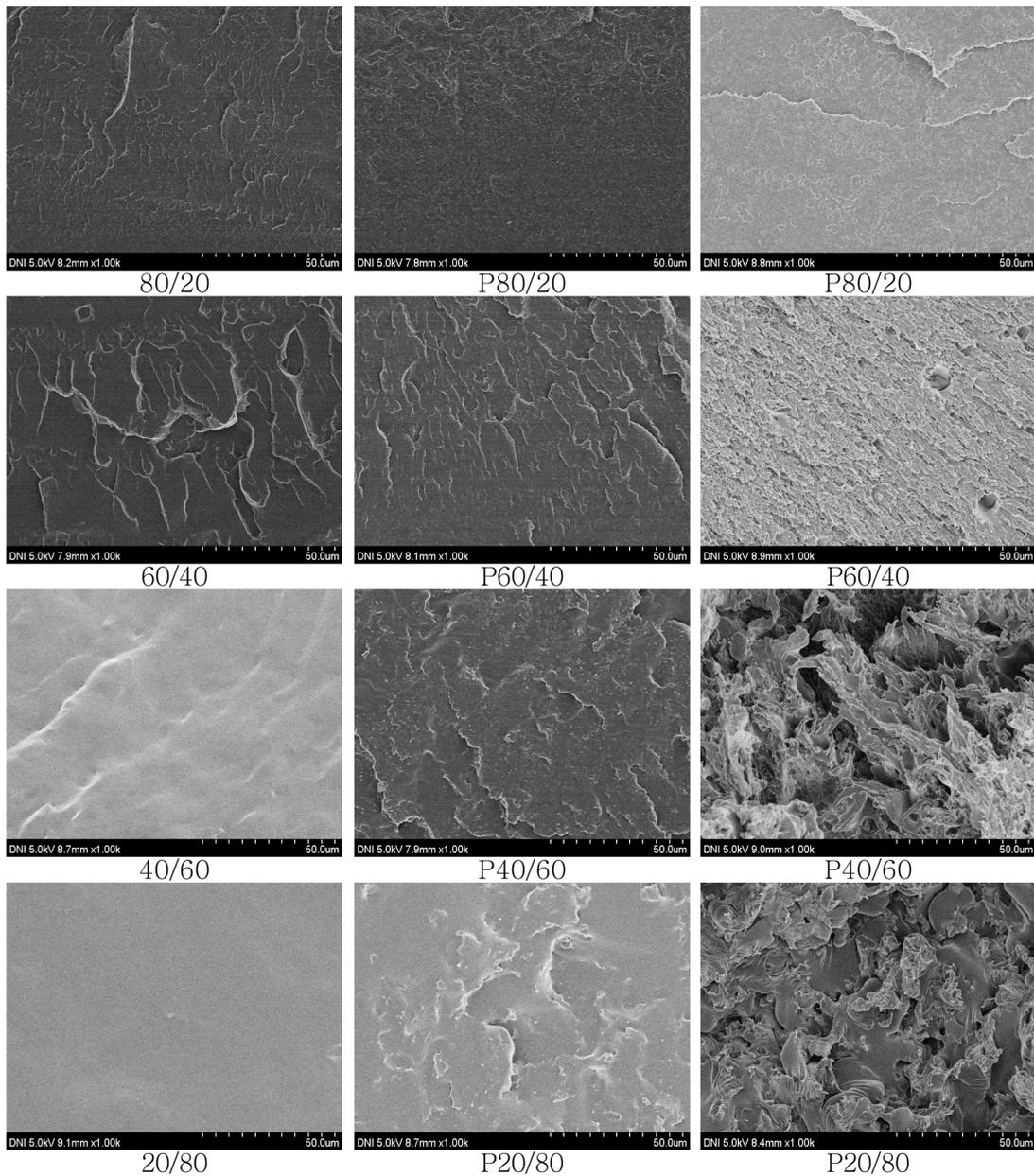


Figure 13. SEM micrographs of fractured surfaces (left, middle) and tensile fractured surfaces (right) of acrylic copolymer and PLA/acrylic copolymer blends (PLA: acrylic copolymer 50 wt%:50 wt%).

결 론

본 연구에서는 생분해성 수지로 사용되는 PLA의 낮은 유연성을 향상시키기 위해 MMA, BA 함량에 따른 공중합체를 제조하여 50 wt%/50 wt%로 블렌드하였다. 중합된 각각의 아크릴 공중합체의 구조, 젤 함량, 열적 특성을 평가하고 PLA와 블렌드 후 열적 특성, 용융흐름, 기계적 물성, 모폴로지를 분석하였다. 아크릴 공중합체 중합 시 BA의 영향으로 젤의 생성을 확인했으며 BA의 함량이 증가하면 젤 함량의 증가를 확인할 수 있었다. 아크릴 공중합체와 PLA와의 부분적인 상용성을 용융흐름 및 동적접탄성 분석으로 확인할 수 있었다. 기계적 강도를 통해 젤의 일정 함량에서는 PLA의 낮은 유연성을 보완해주는 것을 확인했으나 젤의 일정 함량 이상에서는 오히려 물성의 감소를 확인할 수 있었다. BA, MMA의 함량에 따른 아크릴 공중합체와 아크릴 공중합체의 젤의 함량의 조절을 통해서 PLA 수지의 낮은 유연성을 보완할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 “환경산업선진화기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

참 고 문 헌

- N. H. Park, D. H. Kim, C. M. Kim, E. S. Jung, and J. W. Lee, *Biomater. Res.*, **17**, 041 (2013).
- L. G. Griffith, *Acta Mater.*, **48**, 263 (2000).
- S. S. Ray and M. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 815 (2003).
- Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, *J. Polym. Sci.; Part B : Polym. Phys.*, **43**, 689 (2005).
- E. S. Kim, B. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci.; Part B : Polym. Phys.*, **42**, 939 (2004).
- M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Polymer*, **24**, 827 (1983).
- S. Y. Lee, I. J. Chin, and J. S. Jung, *Eur. Polym. J.*, **35**, 2147 (1999).
- K. Bechtold, M. Hillmyer, and W. Tolman, *Macromolecules*, **34**, 8641 (2001).
- J. C. Meredith and E. J. Amis, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 733 (2000).
- S. Jacobsen and H. G. Fritz, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1303 (1999).
- O. Martin and L. Averous, *Polymer*, **42**, 6209 (2001).
- N. Ljungberg and B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227 (2002).
- C. Sayer, E. L. Lima, J. C. Pinto, G. Arzamendi, and J. M. Asua, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1100 (2000).
- S. Parouti, O. Kammona, C. Kiparissides, and J. Bousquet, *J. Polym. React. Eng.*, **11**, 829 (2003).
- O. Elizalde, J. R. Leiza, G. Arzamendi, and J. M. Asua, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7401 (2004).
- M. A. Dube and A. Penlidis, *Polym. Int.*, **37**, 235 (1995).
- C. S. Chern and H. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 571 (1995).
- R. W. Novak, *Adv. Org. Coat. Sci. Technol. Ser.*, **10**, 54 (1998).
- K. Ouzineb, M. F. Heredia, C. Graillat, and T. F. McKenna, *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.*, **39**, 2832 (2001).
- D. J. Britton, P. A. Lovell, F. Heatley, and R. Venkatesh, *Macromol. Symp.*, **175**, 95 (2001).
- C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, and J. M. Asua, *Macromolecules*, **33**, 4 (2000).
- C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, and J. M. Asua, *Macromolecules*, **33**, 5041 (2000).
- C. Farcet, J. Belleney, B. Charleux, and R. Pirri, *Macromolecules*, **35**, 4912 (2002).
- D. H. Li, M. C. Grady, and R. A. Hutchinson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2506 (2005).
- I. Gonzalez, J. M. Asua, and J. R. Leiza, *Polymer*, **48**, 2542 (2007).
- H. Staudinger and J. Schneiders, *Ann. Chim.*, **541**, 151 (1939).
- T. Jr. Alfrey and G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
- F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2050 (1944).
- F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
- A. M. Aerdt, A. L. German, and G. P. M. van der Velden, *Magn. Reson. Chem.*, **32**, S80 (1994).
- J. C. Brosse, J. M. Gauthier, and J. C. Lenain, *Makromol. Chem.*, **183**, 1379 (1983).
- T. Kelen and F. Tudos, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 487 (1974).
- T. Kelen and F. Tudos, *Makromol. Chem.*, **191**, 1863 (1990).
- M. Johnson, T. S. Karmo, and R. R. Smith, *Eur. Polym. J.*, **14**, 409 (1978).
- T. G. Fox, *Am. Phys. Soc.*, **2**, 123 (1956).
- O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1986.
- P. C. Hiemenz and T. P. Lodge, *Polymer Chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- W. Brostow, R. Chiu, and I. M. Kalogeras, *Mater. Lett.*, **62**, 152 (2008).
- M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 483 (1952).
- L. An, D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, B. Jiang, and R. Ma, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1523 (1997).
- T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
- P. C. Painter, J. F. Graf, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **24**, 5630 (1991).
- V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2534 (1991).
- D. J. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 104 (2001).
- F. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill, Toronto, p 167 (1970).
- T. Bremner and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1617 (1990).
- P. Svoboda, S. Poongavalappil, R. Theravalappil, D. Svobodova, and P. Mokrejs, *Polym. Int.*, **62**, 184 (2012).
- H. Kye, K. Shin, and D. Bang, *Elast. Compos.*, **41**, 97 (2006).
- Y. Gad, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **267**, 3528 (2009).
- S. T. Bee, A. Hassan, C. Ratnam, T. T. Tee, and L. T. Sin., *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **20**, 91 (2014).
- A. A. Basfar and Z. I. Ali, *Radiat. Phys. Chem.*, **80**, 257 (2011).