

Sodium Lignosulfonate 표면처리가 탄산칼슘/폴리프로필렌 복합체에서 탄산칼슘의 분산에 미치는 영향

송준영 · 광영제 · 정영진[†]

송실대학교 유기신소재파이버공학과

(2014년 7월 8일 접수, 2014년 8월 8일 수정, 2014년 11월 1일 채택)

Effect of Sodium Lignosulfonate Treatment on the Dispersion of CaCO₃ in CaCO₃/Polypropylene Composite

Junyoung Song, Young-Je Kwark, and Youngjin Jeong[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received July 8, 2014; Revised August 8, 2014; Accepted November 1, 2014)

초록: 본 연구에서는 탄산칼슘(CaCO₃)의 폴리프로필렌에 분산과 탄산칼슘 입자의 크기가 폴리프로필렌의 결정성에 미치는 영향을 연구하였다. 무기물로 충전된 고분자복합재료는 일반적으로 취성(brittleness)의 문제를 가지고 있으며, 이러한 문제는 주로 무기물입자의 크기와 분산에 의해서 영향을 받는다. 따라서 탄산칼슘의 분산성을 향상시키기 위한 방법으로 sodium lignosulfonate(SLS)의 함량을 달리하면서 탄산칼슘을 전처리하고 이에 따른 분산효과를 고찰하였다. 그 결과 3 wt%의 SLS로 처리된 탄산칼슘은 미처리 탄산칼슘에 비해 우수한 분산성을 보였으며, 열분석에서도 빠른 결정형성능을 보였다. 이러한 결정형성능은 탄산칼슘 입자의 크기에 의해서도 영향을 받았으며, 입자의 크기가 커지면 용융과 결정화 과정에서의 엔탈피 출입이 줄어드는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과들은 무기물 고분자복합재료의 취성을 해결할 수 있는 단서를 제공한다고 할 수 있겠다.

Abstract: The dispersion of calcium carbonate (CaCO₃) in polypropylene (PP) and the effect of CaCO₃ size on the crystallinity of PP were studied. Polymer composite usually suffers from the brittleness when reinforced with inorganic fillers. The problem is generally related to the size and dispersion of fillers. First, the dispersion was studied for the nanosize CaCO₃ with 15~40 nm average diameter. To enhance the dispersibility in PP, the surface of the CaCO₃ was treated with sodium lignosulfonate (SLS). CaCO₃/PP composites were prepared via melt compounding. The CaCO₃ coated with more than 3 wt% SLS was uniformly distributed within the PP matrix, while the uncoated CaCO₃ formed aggregated structures in the PP. Even with 30 wt%, the SLS-CaCO₃ was well dispersed in the PP matrix. Also, the transition enthalpy of CaCO₃/PP increased and the full-width of half maximum of the crystallization peak decreased regardless of SLS coating and size of CaCO₃. However, the crystallinity of PP was more influenced by nano CaCO₃. These results imply that the nano CaCO₃ coated with SLS may reduce the brittleness of polymer composites.

Keywords: calcium carbonate, lignosulfonate (SLS), polypropylene, dispersion, crystallization.

서 론

고분자가공 산업에서는 고분자의 강도, 내충격성, 내열성 향상을 목적으로 다양한 무기물을 충전제로 사용해 왔다.¹⁻⁴ 이러한 무기물로 충전된 복합재료의 성능은 충전제의 형상, 크기, 분산상태 및 기지물질과의 계면결합력과 같은 다양한 요인들에 의해서 영향을 받는다. 특히 충전입자의 크기는 표면 거칠기와 광택 등에서 중요한 역할을 한다. 이에 따라 나

노크기의 충전제를 사용하려는 노력들이 있어왔으며, 대표적인 사례가 나노크기의 clay를 이용한 복합재료 제조이다.⁵⁻⁸ 나노 clay로 복합재료를 제조하면, 일반적으로 강력, 모듈러스 및 열안정성 등이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 파괴인성(fracture toughness)에는 별다른 효과가 없는 것으로 보고되고 있다. Clay 외에도 탄산칼슘(CaCO₃)도 충전제로서 사용되어져 왔는데, 이는 탄산칼슘의 가격이 저렴하면서도 비중이 낮다는 장점이 있기 때문이다.

가격이 비싼 레진의 사용량을 줄이기 위해 사용한 CaCO₃의 입자크기는 보통 1~50 μm 범위의 것이었다. 이것으로 충전된 고분자복합재료의 내충격성, 내열성과 같은 물성은 별

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yjeong@ssu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

다른 개선효과가 없는 것으로 알려져 있으며, 이의 주요 원인은 탄산칼슘과 고분자간의 약한 계면결합력이었다.^{9,10} 이를 개선하기 위하여 Akovali 등은 플라즈마(plasma-polymerized acetylene)로 탄산칼슘을 표면처리한 후 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 복합체료를 제조하였으며, 그 결과 CaCO₃/PP 복합체의 역학적 성질이 개선되었다고 보고하였다.⁹ 특히 고분자복합체의 표면광택과 거칠기를 중요시하는 제품의 경우에는 나노크기의 탄산칼슘(나노 CaCO₃)의 표면성질을 개선하여 복합체를 만드는 것이 바람직하다. CaCO₃은 큰 표면적으로 인하여 같은 양의 마이크로 크기의 탄산칼슘(micro CaCO₃)이 충전된 복합체와 비교하였을 때 상당히 다른 특성을 나타낸다. 이와 같이 충전제로 사용되는 무기물과 기지물질간의 계면작용과 충전제의 크기는 고분자복합체의 성능에 매우 중요한 요소라고 할 수 있다.

PP는 많이 사용되는 고분자재료로서 가볍고 가격이 싸다는 장점이 있다. 또한 내화화성이 우수하여 석면, 실리카 운모 및 유리섬유 등으로 충전하여 다양한 산업분야에서 사용되어지고 있다. 하지만, PP와 같은 반결정성 고분자에 충전된 무기물은 복합체를 잘 부스러지게(brittle) 만들어서 충격에 약해지는 단점이 있다.¹¹ 따라서 무기입자를 충전하여 인성(toughness)을 향상시키기 위해서는 입자의 크기가 5 μm 이하여야 하며, 종횡비는 1에 가까우며, 기지물질인 고분자가 1% 이상 변형되기 전에 충전입자와 고분자 사이에 결합의 절단이 일어나야 하며 또한 입자가 균일하게 분산되어 있어야 한다고 보고되어 있다.¹² 이러한 이론에 근거하여 Chan 등은 PP의 인성을 향상시키기 위해서 나노 CaCO₃을 사용하였다.¹ 이들 연구자에 의하면 나노 CaCO₃은 nucleating agent로도 작용할 뿐만 아니라, 응력집중이 일어나는 원인으로도 작용한다고 한다. 이러한 결과 CaCO₃ 입자와 PP 매트릭스 사이에 cavity 형성이 촉진되고 이것이 매트릭스의 소성 대 변형을 촉진시킴으로써 fracture energy를 흡수할 수 있게 된다고 한다. 이와 같이 나노크기의 충전제는 마이크로 크기의 무기물 충전에 비해서 인성 향상에 있어서 유리하다고 할 수 있다. 그러나 Chen 등은 CaCO₃을 아무런 전처리 없이 PP와 혼합하여, CaCO₃과 매트릭스 사이의 계면작용의 중요성을 간과하였다. 또한 전처리 없이 혼합함으로써 좋은 분산성을 얻기가 어려웠을 것으로 여겨지나, 이들 연구자들은 이에 대한 언급을 하지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 CaCO₃을 PP 매트릭스에 분산시키기 위한 연구를 하였으며, CaCO₃의 크기효과를 알아보기 위하여 나노와 마이크로 크기 두 가지를 이용하여 복합체료를 제조하였다. 이를 위하여 CaCO₃의 분산을 위하여 sodium lignosulfonate(SLS)로 전처리하였으며, 전처리 조건에 따른 CaCO₃/PP 복합체 내의 CaCO₃의 분산성과 결정화도에 미치는 영향에 대한 연구를 하였다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에서 나노크기의 탄산칼슘(나노 CaCO₃)와 마이크로 크기의 CaCO₃ (micro CaCO₃) 두 가지를 사용하여 복합체의 특성을 연구하였다. 나노 CaCO₃은 크기가 15~40 nm로서 Xiamen Haichuanda Industry and Trade Co.(China)의 NCC-201 제품을 사용하였으며, micro CaCO₃은 크기가 0.8~3 μm로서 동호칼슘사(Korea)의 경질탄산칼슘 제품을 사용하였다. PP는 호남석유화학(Korea)의 SY-130 제품을 사용하였으며, 표면처리에 사용한 SLS(평균 Mw 52000)는 Sigma Aldrich(USA)에서 구입하여 별도의 처리과정을 거치지 않고 사용하였다.

CaCO₃의 표면처리. CaCO₃ 30 g을 에탄올:물=1:3(v/v) 비율로 제조된 용매 800 mL에 1시간 동안 교반시켜 CaCO₃ 용액을 준비하고, SLS를 CaCO₃ 대비 1, 3, 그리고 5 wt% 비율로 200 mL의 에탄올에 넣어서 50 °C에서 교반하여 녹였다. 각각의 SLS 용액에 CaCO₃ 용액을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 감압필터를 통해 용매를 제거하였다. SLS가 코팅된 CaCO₃은 120 °C에서 12시간 동안 진공 건조 후 사용하였다. 시료 및 시약은 모두 1급 이상을 사용하였으며, 모든 실험과정에서 2차 증류수를 사용하였다.

CaCO₃/PP 복합체 제조. SLS로 전처리된 CaCO₃와 미처리된 CaCO₃를 PP 대비 30 wt%의 비율로 혼합하였다. 이를 위하여, 용매에 교반시켜 제조된 CaCO₃은 뭉쳐져 있으므로 이들을 막자사발에서 일정크기로 분쇄하였다. 뭉쳐진 덩어리를 보다 효과적으로 걸러주기 위하여 기공의 크기가 500 μm 되는 메쉬를 이용하여 걸러 준 후에 사용하였다. 이렇게 처리된 CaCO₃를 믹서에 넣어서 먼저 혼합한 후에 twin - screw compounding extruder(Bautech BA11, Korea, L/D=40)를 이용하여 CaCO₃/PP 복합체를 제조하였다. 이때 compounder의 screw 회전속도 300 rpm으로 하였으며 배럴의 온도는 원료 투입구로부터 195, 220, 220, 220, 및 190 °C로 설정하여 복합체를 제조하였다.

특성 분석. 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC) Q20 DSC(TA Instruments)와 열중량분석기/시차열분석기(thermogravimetry analyzer/differential thermal analyzer, TG/DTA) TG/DTA 6200(Seiko Instruments, Japan)를 이용하였으며, DSC의 경우 50~200 °C의 온도범위에서 20 °C/min의 승온속도로, TG/DTA의 경우 10 °C/min의 속도로 승온하였으며, 두 기기 모두 질소 분위기에서 온도에 대한 무게감소량을 측정하였다. 분산전후 시편의 단면은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, COSEM, Korea)을 이용하여 관찰하였다. 시료의 제작은 twin-screw compounding extruder에서 나오는 시료를 일정 길이로 하여 단면촬영용 사진으로 하였으며, CaCO₃가 골고루 분산된 매끄러운 단면을 촬영하기 위해 액체질소를 이용하여 시료를 제작하였다. PP

와 CaCO₃/PP 복합재료의 XRD 분석은 Bruker-AXS사 (Germany)의 New D8-Advance 모델을 이용하였으며 파장은 CuK α 1.54 Å, 조사시간은 300초로 하여 측정하였다.

결과 및 토론

SLS로 표면처리된 CaCO₃의 열분석. 본 연구에서 사용한 나노 CaCO₃를 3가지 농도의 SLS로 표면처리한 시료의 함량을 확인하기 위하여 열중량분석기를 사용하였다. Figure 1은 SLS처리 조건에 따른 나노 CaCO₃의 열중량 감소 그래프를 보여주는 것으로써, 처리여부에 따라 다른 결과를 보여준다. SLS로 처리된 나노 CaCO₃의 경우가 미처리 나노 CaCO₃에 비해 무게감소 비율이 크게 나타났으며, 이는 표면에 코팅되어 있는 SLS 때문이다. 반면, CaCO₃ 표면처리 시의 SLS 농도에 따른 열중량 감소의 차이는 작게 나타났다. 또한 330 °C 부근에서 나노 CaCO₃ 무게감소가 관찰되는데 이는 나노 CaCO₃에 포함된 휘발성 기체 때문인 것으로 여겨진다.¹²

SLS로 표면처리된 CaCO₃/PP 복합체의 특성. 본 연구에서는 CaCO₃를 소수성 기지물질인 PP에 분산시키기 위하여 sodium lignosulfonate로 CaCO₃를 표면처리하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 SLS는 C3 ether로 연결된 방향족 고리로 구성된 소수성 backbone과 anion group으로 구성되어 있다. 이러한 소수성과 친수성 그룹으로 구성된 SLS는 소수성

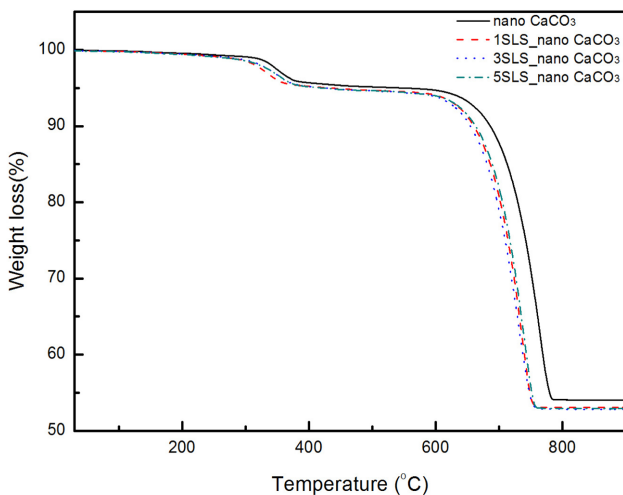


Figure 1. Thermal gravity analysis of untreated and SLS treated nano CaCO₃.

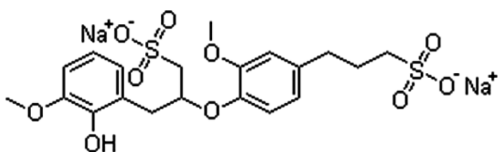


Figure 2. Structure of sodium lignosulfonate.

물질과 친수성 물질들이 잘 혼합되게 하는 계면활성제로서 사용되어 왔다.¹³ 본 연구에서도 친수성인 CaCO₃를 소수성인 PP에 분산시키기 위해서 SLS로 CaCO₃을 표면처리하였다.

친수성의 무기입자인 CaCO₃를 소수성의 올레핀계 고분자인 PP에 분산시키기 위하여 이들을 컴파운딩하였다. CaCO₃는 PP대비 30 wt% 첨가하였으며, 이들의 분산성을 알아보기 위해 이들의 단면을 전자현미경으로 관찰하였다. Figure 3(a)는 순수 PP의 단면을 보여주는 것이며, (b)는 미처리 나노 CaCO₃으로 분산시킨 나노 CaCO₃/PP 복합체의 단면사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 미처리된 나노 CaCO₃ 입자들이 상당히 많이 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 나노 CaCO₃ 간의 결합이 PP 내부로 분산되는 경향보다 큰 에너지를 가지고 있기 때문이다. 1 wt%의 SLS로 처리된 나노 CaCO₃는 미처리된 나노 CaCO₃에 비해서는 분산성이 상당히 개선되었으나 여전히 많은 나노 CaCO₃ 응집체가 관찰된다. 반면, 3과 5 wt%로 SLS로 처리된 CaCO₃의 경우에는 PP내에 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 분산한 나노 CaCO₃의 양은 PP 대비 30 wt%로서 상당히 많은 양임에도 불구하고 우수한 분산성을 얻을 수 있음을 SEM 사진으로부터 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아, SLS가 나노 CaCO₃를 분산시키는데 있어서 매우 우수한 분산제인 것으로 여겨진다.

CaCO₃의 PP 내 분산에 따른 PP의 결정형성에 미치는 영향을 알아보았다. Figure 4는 나노 CaCO₃가 30 wt%로 첨가된 복합체의 melting temperature(T_m), crystallization temperature (T_c)를 DSC로 분석한 것을 보여주는 것이며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 복합체의 제조에 사용된 PP는 158.7 °C의 T_m 과 107.4 °C의 T_c 를 보였다. 이에 비해 나노 CaCO₃가 첨가된 복합체는 T_m 이 약 3 °C 정도 증가하였고, T_c 또한 10 °C 정도 증가하였다. CaCO₃에 의한 고분자 복합재료의 용점과 결정화도 증가는 Lyu 등에 의해서도 보고된 바 있다.² 또한 결정화 피크의 반가폭(FWHM: full width half maximum)은 Figure 4에서 보는 바와 같이 나노 CaCO₃가 첨가된 복합체의 것이 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이는 나노 CaCO₃의 첨가가 PP의 결정화 속도를 빠르게 하는 것을 의미한다. 용융과정의 흡열량과 결정화 과정의 발열량도 순수한 PP에 비해 각각 90.8 J/g에서 약 102~110 J/g까지 흡열량이 증가하였으며, 발열량도, 88.0 J/g에서 약 102 J/g까지 증가하였다. 따라서 Figure 4에서 보는 바와 같이 전이온도가 증가하고, 전이과정시 열량 변화가 증가한 것으로 보아 나노 CaCO₃가 결정의 핵으로 작용하여 PP의 결정성 향상에 상당한 영향을 끼친 것으로 보인다. CaCO₃가 기지물질인 PP의 결정성에 미치는 영향은 CaCO₃의 크기에 따라 달라진다.^{1,14} Zuiderduin의 연구에서는 수백 nm~수 mm 정도의 큰 사이즈의 CaCO₃를 첨가했을 때는 결정성에 영향을 미치지 않았다고 보고되었으며,¹⁵ Lin의 연구나¹⁶ Hanim의 연구에서는¹⁷ 수십 nm 정도의

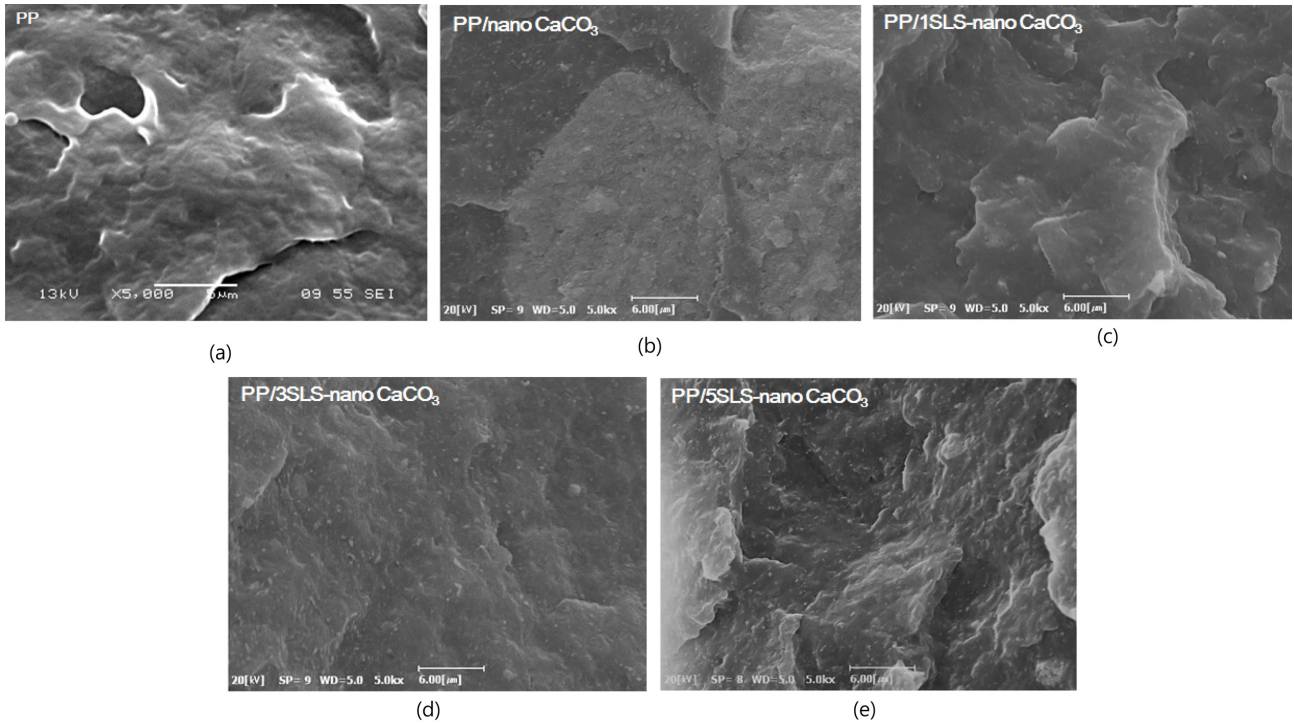


Figure 3. SEM images of the PP composites (a) without CaCO_3 ; (b) with untreated nano CaCO_3 ; (c-e) with nano CaCO_3 treated with 1, 3, 5 wt% of SLS, respectively.

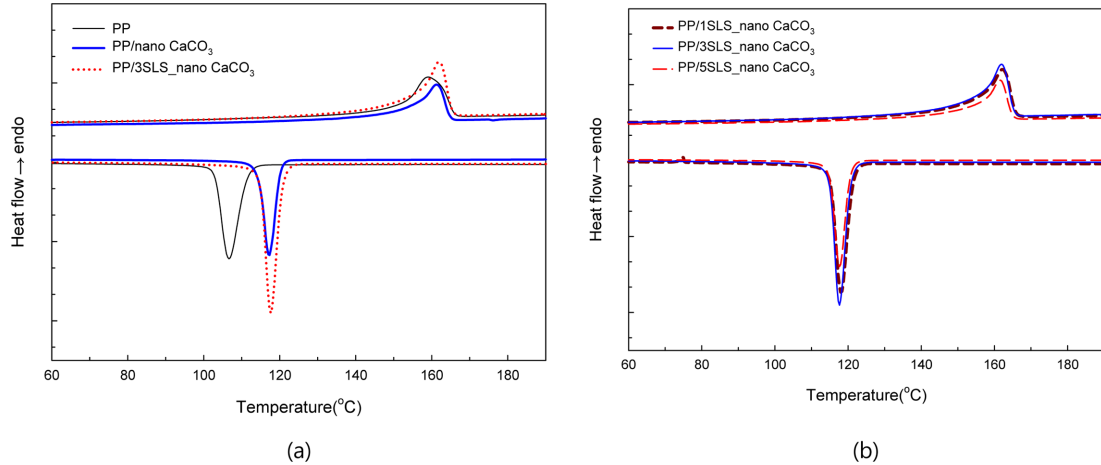


Figure 4. DSC thermograms of PP, nano CaCO_3/PP , and SLS CaCO_3/PP .

Table 1. DSC Results of PP, CaCO_3/PP , and SLS- CaCO_3/PP ^a

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	158.7	90.8	107.4	-88.0
PP/ CaCO_3	161.1	105.8	118.2	-99.2
PP/1SLS- CaCO_3	161.7	110.7	118.8	-101.0
PP/3SLS- CaCO_3	161.7	101.7	118.5	-102.5
PP/5SLS- CaCO_3	161.4	102.4	118.5	-101.5

^a T_m : Melting temperature. ΔH_m : Heat of melting. T_c : Crystallization temperature. ΔH_c : Heat of crystallization.

CaCO_3 는 결정핵으로 작용하여 결정성을 향상시켰다고 보고하고 있다. 본 연구에서 사용한 나노 CaCO_3 도 평균입자의 크기가 15~40 nm인 것을 고려하면 나노 CaCO_3 가 PP의 결정의 핵으로 작용한 것은 이전의 연구와 일관성 있는 결과이다. 이는 SLS의 aromatic/alkyl 기와 PP 사슬 사이의 소수성 결합이 SLS가 PP의 결정화의 기핵제로 작용하게 한 것으로 생각된다.

충전되는 CaCO_3 의 크기에 따른 영향을 알아보기 위하여, micro CaCO_3 을 SLS 3 wt% 용액으로 코팅한 후, PP 대비 30 wt% 함량으로 컴파운딩하여 열분석하였다. 이 DSC 분석

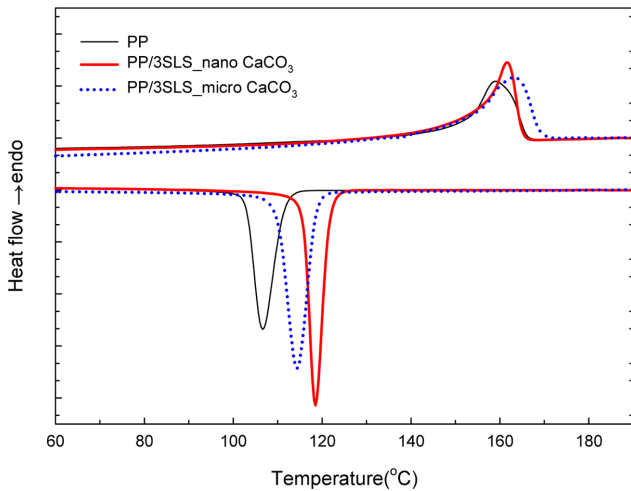


Figure 5. DSC thermograms of PP composites reinforced with SLS treated nano and micro CaCO_3 .

Table 2. Comparison of DSC Results between PP Composites Reinforced with Nano Size CaCO_3 and Micro Size CaCO_3

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	158.7	90.8	107.4	-88.0
PP/3SLS_nano CaCO_3	161.7	101.7	118.5	-102.5
PP/3SLS_micro CaCO_3	163.1	93.0	114.3	-96.9

* T_m : Melting temperature. ΔH_m : Heat of melting. T_c : Crystallization temperature. ΔH_c : Heat of crystallization.

결과를 Figure 5와 Table 2에 나타내었다. 이들 결과로부터 보는 바와 같이 Figure 4에서 보는 바와 같이 나노 CaCO_3 로 충전된 복합체의 흡열량과 발열량이 micro CaCO_3 로 충전된 복합체에 비해서 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 CaCO_3 의 크기가 PP 복합체의 결정성에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

CaCO_3 의 크기가 결정성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 XRD 측정을 하였다. Figure 6은 PP에 충전된 CaCO_3 의 크기에 따른 XRD 피크의 변화를 보여주는 것으로서, 110과 040 피크의 크기의 비는 PP 매트릭스 내의 결정의 배향성을 나타내는 지표이다. Cook과 Harper에 따르면 I_{110}/I_{040} 의 크기는 PP 결정의 a축과 b축 방향으로의 상대적인 결정성장의 차이와 결정의 배향정도를 반영한다고 한다.¹⁸ Rybnik에 의하면 I_{110}/I_{040} 의 값이 1.3~1.5 범위이면 isotropic PP라고 하며,¹⁹ 본 연구에서도 이 비를 계산하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 PP의 경우 이 값이 1.41로 얻어져 isotropic PP임을 알 수 있다. 그러나 CaCO_3 이 충전된 경우에는 이 값이 isotropic PP로부터 멀어지는 것으로 보아, CaCO_3 이 결정형성에 영향을 미친다고 할 수 있겠다. 또한 macro CaCO_3 을 사용했을 때, I_{110}/I_{040} 의 값이 나노 CaCO_3 을 사용했을 때에 비하여 작게 나온 것은, CaCO_3 의 크기가 클수록 결정성장이 a축과 b축으로

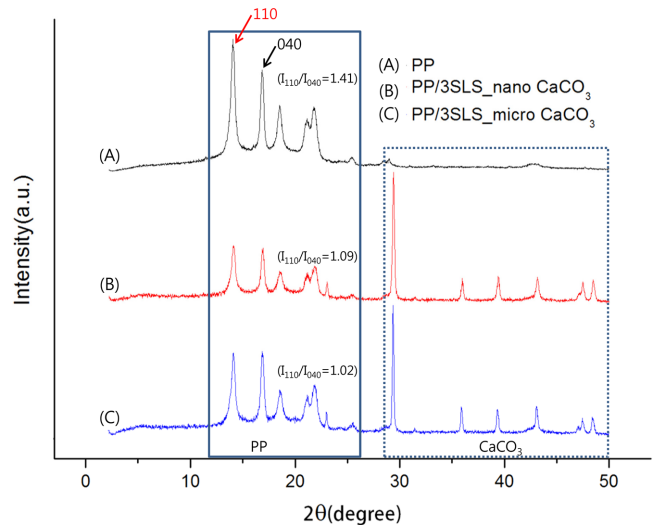


Figure 6. X-Ray diffractometer (XRD) curves of pure PP, PP/3SLS_nano CaCO_3 , and PP/3SLS_micro CaCO_3 .

다르게 나타남을 의미하며 이에 대한 메카니즘을 이해하기 위해서는 추가연구가 필요하다.

결론

본 연구에서는 PP 내에서 CaCO_3 의 분산성을 향상시키기 위한 연구와 CaCO_3 의 크기에 따른 PP 매트릭스의 결정화도에 대한 고찰을 하였다. 이를 위하여 CaCO_3 를 SLS의 농도를 달리하여 표면처리하였으며, 나노와 micro CaCO_3 으로 충전된 PP 복합체의 특성을 분석하였다. 그 결과 SLS의 농도를 3 wt% 이상으로 하여 처리하였을 때 CaCO_3 가 PP내에 효과적으로 분산되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 충전되는 CaCO_3 의 양이 PP 대비 30 wt%에 달했음에도 불구하고 매우 우수한 분산성을 얻을 수 있었다. 또한 나노 CaCO_3 는 micro CaCO_3 보다 PP의 결정화도에 더 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. 따라서 SLS로 전처리된 나노 CaCO_3 로 분산된 PP 복합체의 파괴인성도 상당히 개선될 것으로 예상되며 이에 대한 후속 연구를 진행될 계획이다.

감사의 글: 연구는 2014년도 산업통산부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20124030200070)입니다.

참고 문헌

1. C.-M. Chan, J. Wu, J.-X. Li, and Y.-K. Cheung, *Polymer*, **43**, 2981 (2002).
2. S. G. Lyu, Y. H. Park, and G. S. Sur, *Polym. Korea*, **21**, 296 (1997).

3. H. Lim, H. Kye, S. Won, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polym. Korea*, **32**, 178 (2008).
4. S. G. Lyu, H. Y. Kim, and G. S. Sur, *Polym. Korea*, **20**, 769 (1996).
5. G. M. Kim, D. D. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, and G. Stpelmann, *Polymer*, **42**, 1095 (2001).
6. J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 1083 (2001).
7. Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1878 (2000).
8. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42**, 807 (2001).
9. G. Akovali and M. A. Akman, *Polym. Int.*, **42**, 195 (1997).
10. V. Khunova, J. Hurst, I. Janigova, and V. Smatko, *Polym. Test.*, **18**, 501 (1999).
11. W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **44**, 261 (2003).
12. F. S. Murakami, P. O. Rodrigues, C. Campos, and M. Silva, *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, **27**, 658 (2007).
13. Y. Liu, L. Gao, and J. Sun, *J. Phys. Chem.*, **111**, 1223 (2007).
14. L. Sorrentino, F. Berardini, M. R. Capozzoli, S. Amitrano, and S. Iannace, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3360 (2009).
15. W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Hutink, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **44**, 261 (2003).
16. Z. Lin, Z. Huang, Y. Zhang, K. Mai, and H. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2443 (2004).
17. H. Hanim, R. Zarina, M. Y. Ahmad Fuad, Z. A. Mohd Ishak, and A. Hassan, *Malaysian Polym. J.*, **3**, 38 (2008).
18. M. Cook and J. F. Harper, *Adv. Polym. Tech.*, **17**, 53 (1998).
19. F. Rybnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1479 (1989).