

## 열분해 폴리에틸렌 왁스의 아크릴산 그래프트 반응 특성

김정식 · 김효철 · 김종환 · 윤주한 · 김형일<sup>†</sup>

충남대학교 공업화학과

(2016년 12월 7일 접수, 2017년 3월 24일 수정, 2017년 4월 1일 채택)

## Characteristics of Graft Reaction of Acrylic Acid on Pyrolysis Polyethylene Wax

Jeongsik Kim, Hyochul Kim, Jonghwan Kim, Juhan Youn, and Hyung-il Kim<sup>†</sup>

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received December 7, 2016; Revised March 24, 2017; Accepted April 1, 2017)

**초록:** 열분해 반응을 통해 제조된 비극성 폴리에틸렌 왁스에 대해 극성 아크릴산 단량체를 그래프트 반응시켜 기능성 첨가제를 제조하였고, 반응인자가 그래프트 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 폴리에틸렌 왁스의 분자량이 작을수록 그래프트율이 증가하였다. 아크릴산 함량이 증가할수록 그래프트율이 증가하였으나 과량의 아크릴산 함량에서는 비극성 반응물과의 혼화성이 불량하여 그래프트율이 감소하였다. 반응시간이 증가하거나 반응온도가 증가함에 따라 폴리에틸렌 사슬에 그래프트 반응활성점이 증가하여 그래프트율이 향상되었다. 개시제로는 반감기가 더 긴 라디칼 개시제가 동일 반응조건에서 더 높은 그래프트율을 나타내었다. 그래프트율이 증가할수록 그래프트 폴리에틸렌 왁스의 유리전이온도는 감소하였다.

**Abstract:** Functional additives were prepared by grafting polar acrylic acid on nonpolar polyethylene wax which was produced by pyrolysis. The effect of reaction factors on grafting degree was investigated. The grafting degree increased as the molecular weight of polyethylene wax decreased. Although the grafting degree increased as acrylic acid content increased, the grafting degree became lower in case of excess acrylic acid content due to the incompatibility with non-polar reaction medium. The grafting degree increased as both reaction temperature and reaction time increased because of the increased formation of reaction active sites on polyethylene chains. The radical initiator of longer half life gave the higher grafting degree at the same reaction conditions. Glass transition temperature of grafted polyethylene wax decreased as the grafting degree increased.

**Keywords:** pyrolysis polyethylene wax, graft polymerization, acrylic acid, grafting degree.

## 서 론

왁스는 고대 문명의 미이라 보진이나 조각재로 사용된 이래 현재에 이르기까지 일상생활에서 널리 사용되고 있는 기초 화학제품이다. 왁스는 원재료에 따라 크게 식물 및 동물성 천연왁스, 원유의 정제 과정에서 얻어지는 석유계 왁스, 에틸렌 및 프로필렌의 중합 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 열분해로 제조되는 합성 왁스로 구분할 수 있다. 그 중 합성 왁스는 기타 제품군에 비하여 다양한 화학적 성질을 가지는 제품 생산이 가능한데 열분해법으로 생산된 왁스의 경우 가격 경쟁력까지 갖추고 있어 소량 다품종 기능성 첨가제로서 다양한 응용분야에 사용처가 가장 빠르게 증가하고 있

는 제품군이다.<sup>1,2</sup>

일반적으로 폴리에틸렌 왁스는 중합법과 열분해법으로 제조되는데 중합법은 사슬 전달제 또는 수소를 첨가한 상태에서 에틸렌 단량체를 적절한 촉매를 사용하여 고온 중합이나 저압 중압시켜 제조하는 방법이다. 이러한 중합 공정은 연속 공정으로 운전하기 때문에 대량 생산을 할 수 있고, 분자량 조절이 용이하다는 장점이 있으나, 장치의 거대화 및 투자비가 높다는 단점이 있고 다양한 왁스 품종 제조에는 한계가 있다. 반면, 열분해법은 그 공정이 단순하여 변수 제어가 용이하고 소량 다품종의 응용분야에서 경쟁력을 가지고 있지만, 400 °C 이상의 높은 온도와 긴 반응시간이 요구되므로 에너지 효율 면에서는 약점이 있다.<sup>3,4</sup>

이러한 폴리에틸렌 왁스는 프린팅 잉크, 점도 조절제, 핫멜트 점착제, 이형제 등의 용도에 널리 사용되고 있으나 폴리에틸렌과 같은 비극성 특성을 가지므로 극성 소재와 함께 고

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hikim@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

분자 복합재료의 혼합 상태로 사용할 때에는 계면에서의 약한 상호작용으로 인하여 물성이 크게 저하되어 적용 분야의 제한을 받는다.<sup>5</sup> 비극성 열분해 폴리에틸렌 왁스에 극성을 부여하기 위해서 폴리에틸렌 왁스에 아크릴산 등의 극성 단량체를 그래프트시키는 방법이나 아크릴산을 에틸렌 중합 시 첨가해 공중합시키는 방법이 있다. 공중합법은 아크릴산의 함량을 높일 수 있지만 폴리에틸렌의 기본 물성에 큰 변화를 초래한다. 반면, 그래프트 중합법은 공중합법에 비해 아크릴산의 도입량은 낮지만 폴리에틸렌 사슬 골격에 단량체가 결합되는 반응이므로 폴리에틸렌의 물성에 거의 변화를 주지 않는다.<sup>6,7</sup> 그래프트 중합에는 일반적으로 용액법이나 용융법이 사용된다. 용융법은 직접 고분자를 용융시켜 그래프트 반응을 시키는 방법으로, 용매를 사용하지 않고 반응시간이 짧은 반면 높은 온도에서 반응이 진행되어 고분자의 열화 및 가교 반응이 진행되는 단점이 있다. 용액법은 용매를 사용하여 반응온도 조절이 용이하며 부반응을 제어하기 용이하다는 장점이 있다.<sup>8</sup>

극성으로 개질된 폴리에틸렌 왁스는 기능성 화학소재로서 부가가치가 높은 핵심 소재인데 표면 개질 효과를 부여하는 도료 개질제, 광택제 및 내마모성과 내열성을 요구하는 잉크 용 첨가제 뿐만 아니라 다양한 유화 제품 등으로 적용 가능하다. 기존 극성으로 개질된 폴리에틸렌 왁스는 대부분 초기 에틸렌 합성 단계에서 아크릴산 등의 기능성 단량체를 공중합하는 방법으로 제조한다. 그러나 소량 다품종 제품생산에 유리한 열분해법으로 제조된 폴리에틸렌 왁스에 대해 기능성을 부여하는 연구는 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 열분해법 폴리에틸렌 왁스를 기본 재료로 선정하고 아크릴산을 극성 단량체로 사용하여 용액반응법으로 그래프트 반응을 진행하여 화학개질의 효과를 개선하고자 하였다. 기존의 기능성 폴리에틸렌 왁스의 제조에 있어서 아크릴산 단독 중합체와 폴리에틸렌 가교와 같은 부반응은 기능성 왁스의 점도나 연화점과 같은 물성의 저하를 야기하여 실제 산업적으로 적용하는데 큰 문제점을 나타내게 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 부반응을 효과적으로 억제할 수 있는 그래프트 반응 조건을 도출하고자 하였다. 반응 주요 인자로서 폴리에틸렌 왁스 기본물성, 개시제, 반응온도, 반응시간, 아크릴산 함량을 선정하여 그래프트 반응특성을 조사하였다.

## 실 험

**재료.** 저밀도 폴리에틸렌 왁스는 (주)라이온캠에서 열분해법으로 제조한 왁스 중에서 용융점도를 고려하여 101 N 및 102 N 두 종류를 선정하였다. 이들의 기본물성을 Table 1에 나타내었다. 그래프트용 단량체로는 아크릴산(AA, Aldrich, 99%)을 사용하였으며, 용매로는 자일렌(Samchun, 99%)을 사용하였다. 개시제로는 DTBP(*di-tert-butyl peroxide*, Aldrich,

**Table 1. Properties of Pyrolysis Low Density Polyethylene Wax**

Property	Unit	101 N	102 N
Melt viscosity (at 140 °C)	cps	180±50	350±50
Softening point	°C	103±3	107±3
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.92±0.01	0.92±0.01
Number average molecular mass	g/mol	1260	1550
Acid number	mg KOH/g	0	0

**Table 2. Reaction Variables of Functional Polyethylene Wax**

Wax grade	101 N		102 N	
Monomer content (wt%)	10	20	30	40
Reaction temperature (°C)	120		140	
Initiator	DCP		DTBP	
Reaction time (h)	4		8	

98%)와 DCP(*dicumyl peroxide*, Aldrich, 98%)를 사용하였다. 그래프트 반응 후 부반응물인 아크릴산 단독중합체를 제거하기 위하여 메탄올(Samchun, 99.5%)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약 및 용매는 추가적인 정제없이 사용하였다.

**그래프트 중합.** 500 mL 용량 3구 플라스크에 자일렌 300 mL를 넣고, 열분해 폴리에틸렌 왁스를 자일렌 대비 10 wt% 첨가하였다. 250 rpm으로 교반하면서 반응 용액의 온도가 120 및 140 °C가 되도록 하였다. 이후 자일렌 15 mL에 왁스 대비 아크릴산을 10, 20, 30, 40 wt%로 각각 혼합한 단량체 용액을 첨가하였고 이어서 자일렌 5 mL에 개시제인 DCP 및 DTBP를 왁스 대비 0.2 wt%로 혼합한 개시제 용액을 반응 용액에 넣었다. 단량체와 개시제가 첨가된 후 질소 분위기에서 4시간 및 8시간 그래프트 반응을 진행하였다(Table 2). 반응 종료 후 반응 용액을 상온으로 냉각하고 300 mL의 메탄올을 적하하여 침전시킨 후 감압 여과를 하여 미반응 단량체와 아크릴산 단독중합체 등의 부반응물을 제거하였다. 메탄올에 의한 세척과정을 2회 추가한 이후 정제된 생성물을 65 °C 오븐에서 하루 동안 건조하였다.

**산가 및 그래프트율 측정.** 폴리에틸렌 왁스에 그래프트된 아크릴산의 함량을 측정하기 위해 산가 적정법을 이용하였다. 0.1 N의 KOH 에탄올 용액을 사용하여 적정하였으며, 폴리에틸렌 왁스에 그래프트된 카복실기의 중화에 필요한 KOH의 양을 측정해 산도를 구하였다.<sup>6,9</sup>

250 mL 용기에 아크릴산 그래프트 폴리에틸렌 왁스 0.3 g을 넣고 자일렌 100 mL를 첨가해주었다. 100 °C에서 교반시키며 용해시킨 후 80 °C로 냉각하고 티몰 블루 용액 4~5방울

을 적가하였다. 이후 0.1 N KOH 에탄올 용액을 적가하며 용액이 노란색에서 파란색으로 변하는 적정점에서 첨가된 KOH 용액 부피를 측정하였다. 식 (1)을 이용하여 산도를 구하였고, 이렇게 구한 산도를 식 (2)에 적용하여 그래프트율을 구하였다.

$$\text{Acid number} = \frac{V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 56.1}{W_{\text{AA-g-PEW}}} \quad (1)$$

$$\text{Grafting degree} = \frac{\text{Acid number} \times 72}{561} \quad (2)$$

$V_{\text{KOH}}$ : Addition volume of KOH ethanolic solution

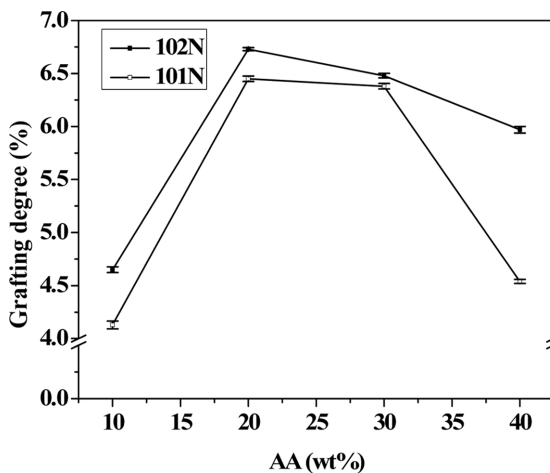
$N_{\text{KOH}}$ : Normality of KOH ethanolic solution

$W_{\text{AA-g-PEW}}$ : Weight of acrylic acid grafted PE wax

**기기 분석.** 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 iD5 ATR을 사용하여 600~4000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 분석하였다. 시차 주사열량 분석은 TA Instrument사의 DSC Q20을 사용하여 25~250  $^{\circ}\text{C}$  범위에서 승온 속도 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 질소분위기에서 실시하였다.

## 결과 및 토론

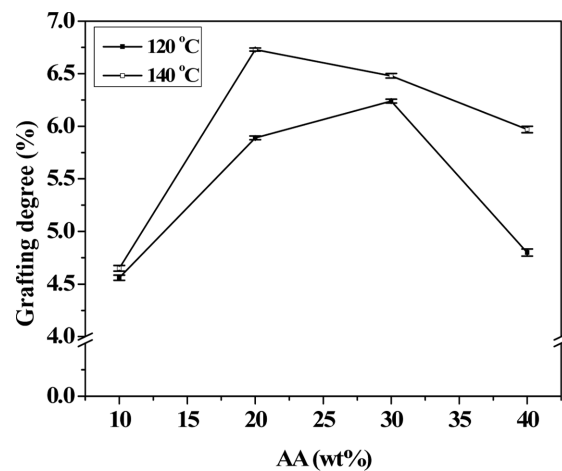
**아크릴산 함량 및 왁스 종류의 영향.** 아크릴산 함량이 그래프트 폴리에틸렌 왁스의 그래프트율 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 반응온도는 140  $^{\circ}\text{C}$ , 반응시간은 8시간, 개시제는 DTBP로 고정하여 그래프트 반응을 진행하였다. 열분해 폴리에틸렌 왁스로는 101 N 및 102 N 두 종류를 사용하였으며, 아크릴산 함량을 변화하며 실험을 진행하였다. Figure 1에 아크릴산 그래프트 폴리에틸렌 왁스의 그래프트율 변화를 나타내었다. 왁스의 종류에 상관없이 아크릴산 함량이 증가



**Figure 1.** Variation of grafting degree depending on acrylic acid contents and polyethylene wax species.

함에 따라 그래프트율이 증가하였지만 아크릴산 함량이 30 wt% 이상인 경우에는 오히려 감소하는 결과를 나타내었다. 아크릴산의 함량이 낮은 경우에는 비극성 반응 용액 내에서 균일하게 분산되면서 폴리에틸렌 왁스와의 그래프트 반응이 원활하게 진행되지만 아크릴산 함량이 크게 증가하면 비극성 용액 내에서 균일하게 분산되지 못하여 그래프트 반응과 아크릴산 단량체의 단독 중합이 경쟁적으로 진행되어 그래프트 효율을 감소시키는 것으로 판단되었다. 폴리에틸렌 왁스 종류에 따른 그래프트율의 변화를 비교해보면 대체적으로 분자량이 더 낮은 101 N의 경우가 더 높은 그래프트율을 나타냈는데 이는 분자량이 작은 101 N이 동일한 중량 조성에서 아크릴산과의 반응빈도가 더 용이하였기 때문인 것으로 판단되었다.

**반응온도의 영향.** 반응온도에 따른 그래프트율 변화를 조사하기 위해 개시제는 DTBP로 고정하고, 반응시간은 8시간, 왁스의 종류는 101 N으로 고정시킨 뒤 반응온도 120 및 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 그래프트율을 측정하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 반응온도가 140  $^{\circ}\text{C}$ 로 증가함에 따라 아크릴산의 실험조성 범위에서 전반적으로 그래프트율이 증가하였다. 이는 높은 온도에서 개시제 분해속도가 증가하여 전반적인 그래프트 반응속도가 향상된 결과로 판단되었다. 그러나 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 반응과는 달리 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 그래프트 반응에서는 아크릴산 함량이 20 wt% 이상으로 증가하면 오히려 그래프트율이 감소하는 결과를 보여주었다. DTBP의 반감기는 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 10시간인 반면, 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 2시간 정도로 크게 감소하게 된다.<sup>10</sup> 따라서 높은 온도에서 개시제 분해속도가 증가하고 개시제의 반감기가 크게 감소한 결과 많은 양의 라디칼 개시종이 생성되지만 폴리에틸렌 사슬에서의 그래프트 개시점을 형성하는 비율은 낮아지고 오히려 아크릴산 단량체와의 개시반응 또는 라디칼끼리의 재결합 등의 부반응



**Figure 2.** Variation of grafting degree depending on graft reaction temperature.

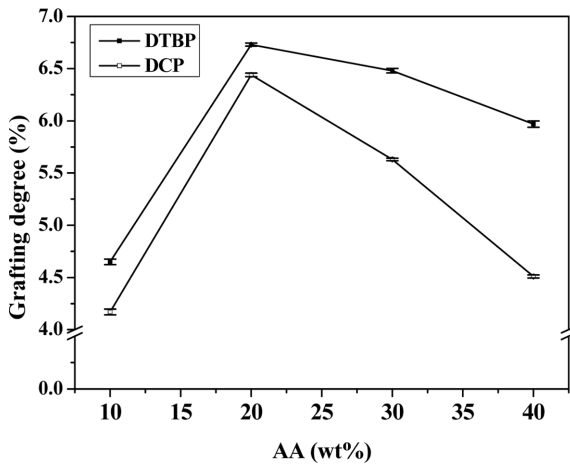


Figure 3. Variation of grafting degree depending on initiator species.

으로 소모되는 비율이 상승하여 결과적으로 그래프트율을 감소시키는 결과를 나타낸 것으로 판단되었다.<sup>11</sup>

**개시제 종류의 영향.** 개시제 종류에 따른 그래프트율 변화를 조사하기 위해 반응온도는 140 °C, 반응시간은 8시간, 왁스는 101 N으로 고정시킨 뒤 개시제를 DCP 및 DTBP 두 종류로 변화시켜 반응시킨 후 그래프트율을 측정하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 반응온도 140 °C에서 개시제로 DTBP를 사용한 경우 더 높은 그래프트율을 나타내었다. DTBP의 반감기는 140 °C에서 약 2시간인 반면, DCP의 반감기는 140 °C에서 약 1시간으로 더 낮다.<sup>10</sup> 따라서 반감기가 더 짧은 DCP가 DTBP보다 동일 조건에서 라디칼을 더 많이 생성하게 되지만 단독 중합체 형성 및 재결합 등의 라디칼의 부반응이 활성화되어 그래프트율은 오히려 감소하는 것으로 판단되었다.

**반응시간의 영향.** 반응시간에 따른 그래프트율 변화를 조사하기 위해 반응온도는 120 °C 및 140 °C, 왁스는 101 N, 개시제는 DTBP로 고정시킨 뒤 반응시간을 4시간과 8시간 두 종류로 변화시켜 반응시킨 후 그래프트율을 측정하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 반응온도 및 아크릴산 함량에 상관없이 전반적으로 반응시간이 증가함에 따라 그래프트율이 증가되는 결과를 확인할 수 있었다. 이는 반응시간이 증가함에 따라 투입한 개시제가 분해되어 지속적으로 폴리에틸렌 사슬에 그래프트 개시점을 형성하여 그래프트율이 증가하였던 것으로 판단되었다. 특히 반응온도가 더 낮은 경우 개시제 생성속도가 상대적으로 낮게 되므로 반응시간이 증가할수록 그래프트율이 상승하는 정도가 좀 더 뚜렷하게 나타나는 것을 확인하였다.

**그래프트 폴리에틸렌 왁스의 특성 분석.** 아크릴산이 그래프트된 폴리에틸렌 왁스의 적외선분광 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. 약 1690에서 1750  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 나타나는 카복실기의 C=O 신축운동 피크가 열분해 폴리에틸렌 왁스 원

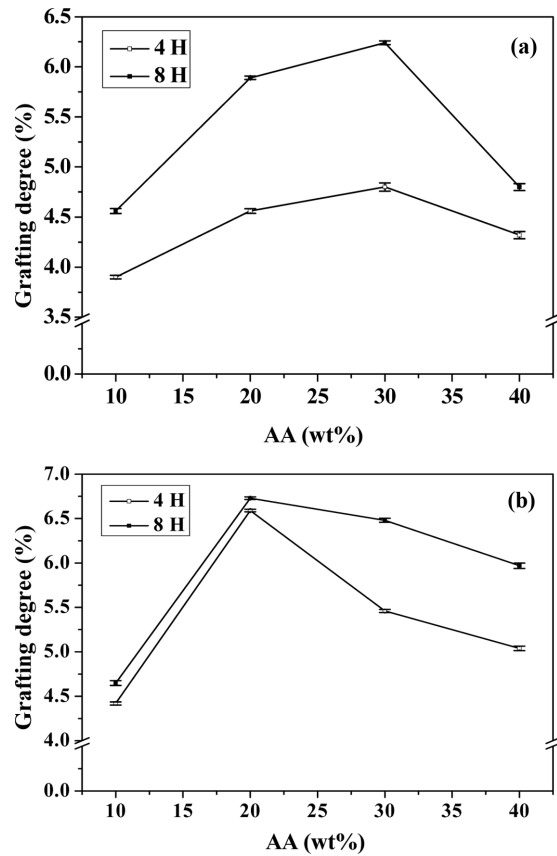


Figure 4. Variation of grafting degree depending on reaction time at (a) reaction temperature of 120 °C; (b) reaction temperature of 140 °C.

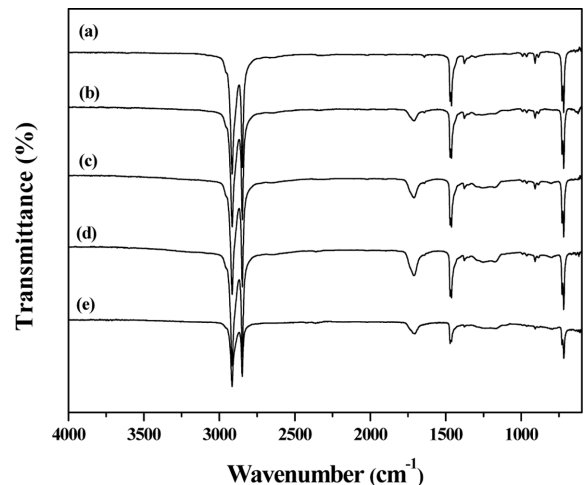


Figure 5. FTIR spectra of various samples (a) polyethylene wax; (b) PEW-g-AA 10; (c) PEW-g-AA 20; (d) PEW-g-AA 30; (e) PEW-g-AA 40.

료인 Figure 5(a)에서는 전혀 나타나지 않았지만 그래프트 폴리에틸렌 왁스인 Figure 5(b)-(e)에서는 확연하게 관찰되었다.

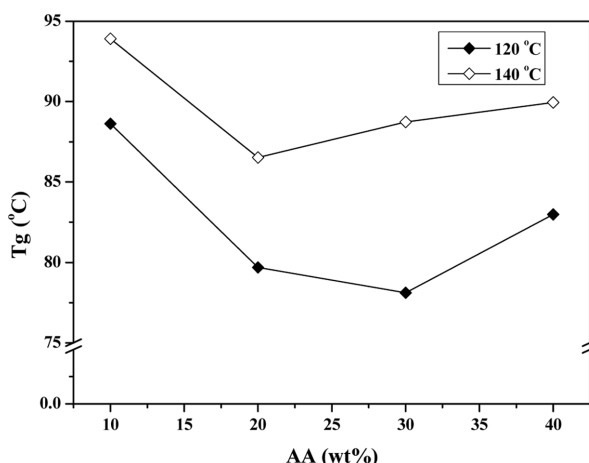


Figure 6. Variation of glass transition temperature of grafted polyethylene waxes.

이를 통해 그래프트율이 증가할수록 카복실기 특성 피크가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그래프트된 카복실기의 함량이 증가할수록  $1465\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는  $-\text{CH}_2-$  진동 피크가 감소함을 확인하였다.

개시제로 DTBP를 사용하여  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8시간 동안 아크릴산을 그래프트 반응시킨 폴리에틸렌 왁스의 유리전이온도 변화를 Figure 6에 나타내었다. Figure 2에 나타내었던 반응온도에 의한 그래프트율의 변화 특성과 Figure 6의 유리전이온도의 변화 특성에는 밀접한 상관성이 확인되었다. 그래프트율이 증가함에 따라 폴리에틸렌 사슬의 결정영역 형성이 더 큰 방해로 받아 무정형 영역의 유리전이온도가 감소하는 특성을 나타내었다. 또한 반응온도가  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 그래프트율이 상승하는 특성을 보였으므로  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 그래프트 반응한 폴리에틸렌 왁스의 유리전이온도가 더 낮아질 것으로 예상하였으나 오히려 더 증가하는 경향을 보였는데 이는 높은 반응온도에서 그래프트 반응뿐만 아니라 폴리에틸렌 사슬간의 사슬결합 부반응도 촉진되어 가교구조가 형성되었기 때문인 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 다양한 그래프트 반응조건에서 카복실기를 갖는 기능성 열분해 폴리에틸렌 왁스를 제조하였다. 왁스 원재료의 분자량이 낮을수록 동일 무게 대비 더 많은 몰수의 왁스 분자가 반응에 참여하게 되어 높은 그래프트율이 얻어졌다. 아크릴산의 함량이 증가하면 그래프트율이 증가하지만 과량의 아크릴산이 투입되는 경우에는 아크릴산의 단독중합 반응이 더 우세하게 나타나 오히려 그래프트율이 감소했다. 또한 반응온도가 높을수록 개시제의 반감기가 감소하여 그래프트율을 향상시키는데 유리하였다. 반응시간이 증가할수록 폴리에틸렌의 사슬에서 지속적으로 반응개시점을 형성하게 되어 높은 그래프트율을 얻을 수 있었다. 개시제로는 상대적으로 반감기가 더 짧은 DTBP를 사용한 경우 높은 그래프트율을 얻는데 유리하였다.

## 결론

비극성의 열분해 폴리에틸렌 왁스를 다품종의 고부가가치 기능성 첨가제로 제조하기 위하여 극성 단량체인 아크릴산으로 그래프트 반응시키는 산업화 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 열분해 폴리에틸렌 왁스로는 더 작은 분자량의 시료가 동일 무게 조성비에서 더 많은 분자 수에 의한 반응빈도가 상승하여 더 높은 그래프트율을 나타내었다.

2) 아크릴산의 함량이 증가하면 그래프트율이 상승하지만 과량의 아크릴산이 포함되는 경우 비극성 반응용액과의 혼화성이 악화되어 아크릴산 단독중합 반응이 활성화되어 오히려 그래프트율이 감소하였다. 반면, 동일 조건에서는 반응시간이 증가할수록 폴리에틸렌 사슬에의 그래프트 활성점이 꾸준히 생성되어 그래프트율이 증가하였다.

3) 개시제 종류에 따라서는 반감기가 상대적으로 더 긴 DTBP를 사용하는 경우 그래프트율을 향상시킬 수 있었다.

4) 아크릴산이 그래프트된 폴리에틸렌 왁스의 유리전이온도는 그래프트율 뿐만 아니라 폴리에틸렌 사슬의 상호 결합 정도에 의해서도 많은 영향을 받음을 확인하였다.

결과적으로 본 연구를 통하여 원재료 열분해 폴리에틸렌 왁스 물질로는 분자량이 낮은 101 N을 사용하고, 개시제는 DTBP, 반응온도는  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 반응시간은 8시간으로 반응을 진행한 것이 높은 그래프트율의 기능성 폴리에틸렌 왁스를 제조하는데 효율적인 반응조건임을 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 2016년 경제협력개발기구(과제번호 R0005753) 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- H. F. Mark and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Vol 17, 784 (1989).
- E. Y. Yu, G. Seo, and S. C. Kim, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**, 569 (2001).
- B. J. Ahn and K. H. Choi, *Theories and Application of Chemical Engineering*, **7**, 4903 (2001).
- O. Buechner and W. Immel, U.S. Patent 3,557,074 (1971).
- B. R. Choi and Y. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 837 (1997).
- S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, *Clean Technology*, **19**, 393 (2013).
- G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999).
- S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, *J. Korean Inst. Resources Recycling*, **23**, 48 (2014).
- N. G. Gaylord and R. Mehta, *J. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 481 (1982).
- J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley Interscience, Toronto, pp.II/2-II/25 (1989).
- M. Ghaemy and S. Roohina, *Iran. Polym. J.*, **12**, 21 (2003).