

트리아세틴/ESO를 이용한 가소화 셀룰로오스 디아세테이트의 제조 및 물성

이상환 · 이상율 · 임환규** · 남재도* · 계형산** · 이영관†

성균관대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과, **목원대학교 디자인소재공학과
(2005년 10월 10일 접수, 2006년 5월 9일 채택)

Preparation and Properties of Plasticized Cellulose Diacetate Using Triacetine/Epoxidized Soybean Oil

Sang Hwan Lee, Sang Yool Lee, Hwan-Kyu Lim**, Jae-Do Nam*,
Hyongsan Kye**, and Youngkwan Lee†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong Jangan-Gu, Suwon, Kyungki-Do 440-746, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong Jangan-Gu, Suwon, Kyungki-Do 440-746, Korea

**Department of Design & Materials,

Mokwon University, Doan-dong 800, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea

(Received October 10, 2005; accepted May 9, 2006)

초록 : 트리아세틴(TA)을 가소제로 이용하여 용융 가공법으로 가소화된 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)를 제조하였다. 또한 2차 가소제로 에폭시화된 콩기름(ESO)을 사용하여 CDA의 가공성을 향상시켰다. DMA 분석으로 CDA에 20%의 가소제를 사용한 경우 T_g 가 약 50 °C 낮게 나타났고 여기에 ESO를 5% 더 첨가했을 때는 약 20 °C T_g 가 감소하였다. 또한 TA로 가소화된 CDA 필름이 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리락트산(PLA)보다 우수한 인장강도 및 탄성률을 나타내었다. 호기성 퇴비화 조건에서 CDA는 60일 동안 셀룰로오스 대비 약 90%의 생분해도를 나타내었다.

Abstract : The plasticized cellulose diacetate (CDA) was prepared by melt processing methods using triacetine (TA) as a plasticizer. Additionally, processability of CDA was enhanced by using epoxidized soybean oil as a secondary plasticizer. The glass transition temperature of plasticized CDA was observed at 50 °C lower than virgin CDA and the incorporation of 5% ESO also resulted in the additional 20 °C decrease in the T_g . The tensile properties and modulus of plasticized CDA were better than commercial PP and PLA. The aerobic biodegradability of CDA in controlled composting condition resulted in 90% of degradation during 60 days.

Keywords : biodegradable polymer, cellulose diacetate, plasticizer, melt processing.

서 론

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있으며 재생성과 생분해성이 우수하기 때문에 텍스타일, 종이, 식품가공, 건축자재, 의학 등의 여러 분야에서 이용되고 있다.¹⁻⁸

일반적으로 천연 셀룰로오스는 약 70%의 결정 부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있다. 그러나 이들은 다양한 천연 셀룰로오스원에서 순수한 성분 분리가 쉽지 않고, 말단의 O-H 그룹 사이의 수소결합으로 분자간 강한 결합력과 결정화도가 높아 가공하는 데에 문제점이 따른다.

따라서 이와 같은 단점을 보완하기 위해 셀룰로오스 반복단위에 존재하는 O-H 그룹을 니트로화, 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하여 수소결합을 현저하게 감소시킨 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 메틸 셀룰로오스(MC) 에틸 셀룰로오스(EC) 등이 셀룰로오스 유도체로서 상용화되어 용액 또는 용융가공 방법으로 응용되고 있다. 이들은 더 이상 불용성을 유지하지 않으며 결정성을 낮추어 가공성을 보다 향상시킨 특성을 갖는다.⁹⁻¹² 이 가운데 가격이 저렴하고 상업적으로 매우 중요한 셀룰로오스 유도체로서 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)는 분자 내의 수산기 일부가 아세틸기(-OC(O)CH₃)로 치환된 유기 에스테르계 천연재료로서 일반적으로는 아세테이트 함유의 원 재료로서 알려져 있으며 섬유산업, 의학용 분리 막, 사진필름 등과 식품산업의 담배 필터용 재료로서 다양하게 응용되고 있다.^{13,14}

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: yklee@skku.edu

일반적으로 CDA의 용융은 아세톤 등을 용매로 하여 주로 용액가공법에 의하여 제조된다. 용액가공법을 이용하려면 용매의 재회수 등의 어려움이 있기 때문에 이를 용융가공법으로 전환하여 압출 및 사출이 가능하게 되면 기존의 석유계 범용 플라스틱을 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 그러나 CDA는 범용 플라스틱에 비교하여 높은 유리전이 온도(T_g)와 가공성이 제한적이기 때문에 T_g 를 감소시켜 가공성을 향상시켜야 한다. 이를 위하여 미시간주립대의 Drzal 그룹에서는 디부틸 프탈레이트(DBP), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디부틸 세바케이트(DBS) 등을 가소제로 사용하여 CDA의 T_g 를 감소시킨 결과를 보고한 바 있다.¹⁵⁻¹⁷ 이들 중 프탈레이트 계열을 적용한 CA 혼합체는 분해시 인체에 유해한 환경호르몬 물질이 배출되는 문제점을 갖고 있다.¹⁸

본 연구에서는 생분해성 천연고분자인 CDA와 환경에 미치는 영향이 없는 글리세린 계통의 가소제를 첨가하여 용융가공법으로 가소화된 CDA를 제조하여 높은 강도와 유연성을 동시에 보유하는 생분해성 CDA 혼합체를 개발하고자 하였다.

실 험

시약 셀룰로오스 디아세테이트[CDA, Mw. ca. 202332 g · mol⁻¹, 54.5 wt% 아세틸 함량, 치환도(degree of substitution) 1.83]는 Eastman사로부터 구입했으며, 가소제로 사용한 트리아세틴(TA)은 대신합성공업사의 제품, 트리에틸시트레이트(TEC)는 Aldrich 제품, 글리세린(GC)은 순도 99.5%인 시약을 사용하였다. 2차가소제로서 에폭시화된 콩기름(epoxidized soybean oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입해 사용하였다.

CDA/TA 혼합체 제조 가소화된 CDA 시편의 제조에 있어서 가소제의 선택은 시약 수급이 가장 용이한 TA를 이용하였다. CDA와 TA를 80/20, 70/30 wt%의 함량비로 혼합하여 이축 압출기에 투입하였다. 이때 원료 투입속도는 1 kg/hr 이었으며, 사용된 이축 압출기는 BAU-TECH사의 BT-19로써 스크류 직경은 19 mm, L/D는 40의 동방향 치합형(intermeshing corotating)인 modular형 이축 압출기이고, 사용된 스크류 조합은 Figure 1(b)와 같은 스크류 조합으로 고정하여 가소화된 CDA를 압출하였다. 적용한 온도 구배는 호퍼 부분에서부터 130, 150, 180, 190, 190, 190, 200, 200 °C로 유지하였으며 스크류 속도는 100 rpm으로 일정하게 하였다. 치합형 동방향 이축 압출기를 통해서 나

온 압출물은 냉각 수조를 거쳐 pelletizer로 이송되어 펠렛으로 성형을 한 후 80 °C 대류식 오븐에서 4시간 이상 건조를 시켰다.

시편의 제조 대류식 오븐에서 건조시킨 펠렛은 기계적 물성을 측정하기 위해 미니 사출기(BAU-TECH사)를 이용하여 인장시편을 제조하였다. 이때 인장시편은 ASTM D 1708에 의거하여 제작하였고, 시편 제작시 사출압력은 800 psi, 사출시간은 3초, 실린더의 온도는 200 °C, 순환 가공시간은 3분으로 하였다. 시편의 수는 최소 10개로 하였다.

또한 혼합물의 동력학적 특성을 확인하기 위하여 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 가공 온도 200 °C, 압력 1000 psi, 순환 가공시간 5분으로 하여 조성별로 DMA 분석 필름(0.5×40×0.3 mm)을 제작하였다.

물성 분석 혼합물의 유리전이 온도와 탄성률을 확인하기 위하여 동역학적 점탄성 특성 분석으로 DMA(dynamic mechanical analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100) 측정을 N₂ 분위기 하에서 주파수 1 Hz를 사용하여 10 °C 간격으로 25 °C부터 250 °C까지 수행하였다. Tension/Sinusoidal 모드를 사용하였으며, 200 mN의 힘을 꾸준히 가하여 가소화된 CDA의 저장탄성률과 손실탄성률을 확인하였고 tan δ 데이터로부터 유리전이 온도를 관찰하였다.

열적 안정성을 비교 분석하기 위하여 Perkin-Elmer사의 TGA7을 이용해 25~500 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 하에 열분해 온도를 측정하였다.

인장시험은 LLOYD사의 LR 30K를 이용하여 하중 1 KN과 cross-head speed를 10 mm/min의 속도로 측정하여 기계적 특성을 확인하였다.

CDA의 생분해도 측정 생분해도 측정은 KSM 3100-1에 의거하여 호기성 퇴비화 조건에서 진행하였다.¹⁹

결과 및 토론

이축 압출기를 이용한 가소화 CDA의 제조 CDA와 TA를 80/20, 70/30 wt%의 함량비로 혼합하여 이축 압출기에 투입하였다. 초기 스크류 조합을 Figure 1(a)와 같이 하여 셀룰로오스의 용융 가소화를 진행하였다. 그 결과 혼련판(kneading disc)과 역스크류 엘레먼트(left-handed screw element)로 인해 셀룰로오스의 체류시간이 길어지고 혼련판과 판사이로 용융된 CDA가 흐를 때 높은 전단력이 작용하여 토출된 CDA가 변색되어 이를 통해 열분해된 것이 확인되었다. 따라서 역 스크류 엘레먼트와 혼련판을 hopper에서부터 순차적으로 진행형 엘레먼트와 교체하여 압출한 결과 진행형과 component로 조합한 스크류 형태가 짧은 체류시간과 낮은 전단력이 작용하여 열분해를 최소화할 수 있었고 이에 따라 투명성을 갖는 가소화 CDA를 얻을 수 있었다. 따라서 Figure 1(b)와 같은 스크류 조합으로 고정하여 가소화된 CDA를 압출하였고 적용한 온도 구배는 호퍼 부분에서부터 130, 150, 180, 190, 190, 190, 200, 200 °C로 유지하였으며 스크류 속도는 100 rpm으로 일정하게 하였다. 치합형 동방향 이축 압출기를 통해서 나온 압출물은 냉각 수조를 거쳐 pelletizer로 이송되어 펠렛으로 성형을 한 후 80 °C 대류식 오븐에서 4시간 이상

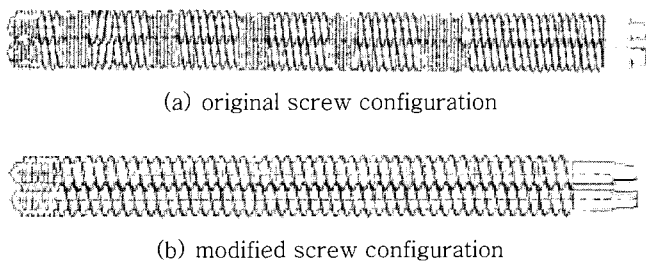


Figure 1. Screw configuration used in this study.

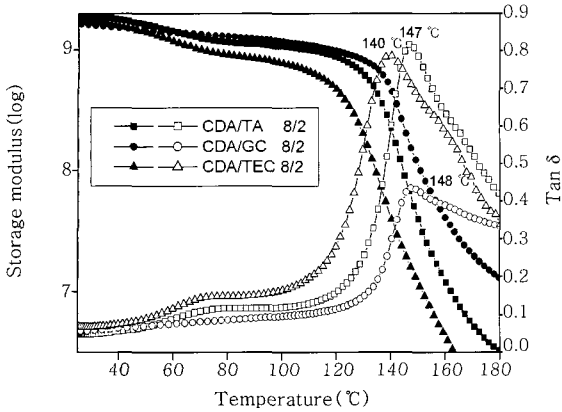


Figure 2. Storage modulus and T_g of cellulose diacetate plasticized film by triacetin, glycerol and triethyl citrate.

건조를 시켰다.

동력학적 특성 분석. Figure 2는 CDA에 다양한 가소제를 혼합하여 제조된 필름의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 곡선을 나타내었다. 그림에서 CDA/TA 8/2는 triacetin 20%를 함유하는 CDA를 의미한다. Figure 2에 나타난 것과 같이 CDA에 다양한 가소제의 함량을 각각 20 wt%로 하여 가소화된 필름의 저장탄성률을 확인한 결과, 온도의 증가에 따라 탄성률이 감소하는 경향을 보인다. 이는 온도의 증가에 따라 CDA의 유연성을 부여하는 것으로 해석되며, 70 °C 이상에서는 저장탄성률이 CDA/TEC > CDA/TA > CDA/GC 순으로 나타났다. Figure 2에서 저장탄성률과 $\tan \delta$ 곡선으로부터 손실탄성률의 변화를 유추할 수 있는데, TA, TEC로 가소화된 필름은 효과적인 가소화로 인하여 유리전이 거동인 α 전이현상이 140 °C 부근에서 관찰되었으며 또한 80 °C 부근에서 β 전이현상도 관찰되었다. 이는 TA와 TEC가 CDA의 분자사슬 내로 효율적으로 침투하여 사슬의 움직임을 활발하게 해 주는 것으로, CDA의 가소성을 효과적으로 부여한 것으로 설명된다.²⁰ 또한 $\tan \delta$ 곡선으로부터 유리전이 온도는 Figure 2에 나타난 것과 같이 TA와 TEC로 가소화된 CDA 필름이 각각 147 °C와 140 °C로 비교적 낮은 T_g 가 관찰되었다.

일반적으로 용액가공으로 제조된 순수한 CDA 필름의 경우가 대략 195 °C의 T_g 를 갖는 것으로 볼 때,²¹ TA와 TEC로 가소화된 CDA는 효과적인 가소화로 이보다 약 50 °C 낮은 T_g 가 확인된다. 반면, CDA/GC 필름의 경우는 손실탄성률 곡선에서 β 전이현상이 뚜렷하게 관찰되지 않은 점으로 보아 GC가 효율적으로 CDA 내부로 침투하지 못하고 부분적인 가소화를 이루는 것을 알 수 있으며 또한 가공시 CDA 표면으로 배제되는 것이 관찰되었다.

Figure 3은 CDA/TA 혼합체에 보다 효과적인 가소성을 부여하기 위해 TA의 함량을 증가시켜 제조된 CDA/TA 7/3 필름과 가공성을 향상시키기 위해 2차 가소제로 ESO를 5% 첨가하여 제조된 CDA/TA/ESO 필름의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 곡선을 관찰한 것이다. 그림에서 CDA/TA/ESO 8/2/0.5는 TA와 ESO를 각각 20%와 0.5%를 함유하는 CDA를 의미한다. 25 °C에서 CDA/TA 7/3 필름은 8/2 필름에 비교하여 0.4 GPa의 저하된

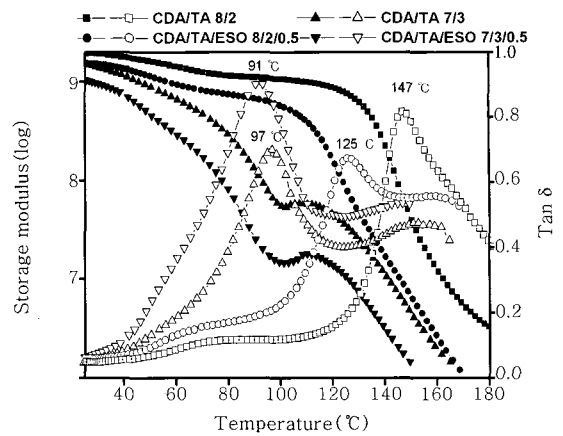


Figure 3. Storage modulus and T_g of cellulose diacetate/triacetate film with secondary plasticizer (ESO).

Table 1. Comparisons of T_g of Cellulose Diacetate/Triacetate and Cellulose Diacetate/Triacetate/ESO Film by $\tan \delta$

	CDA/TA 8/2	CDA/TA/ESO 8/2/0.5	CDA/TA 7/3	CDA/TA/ESO 7/3/0.5
T_g	147 °C	125 °C	97 °C	91 °C

저장탄성률을 보이고 손실탄성률에서는 α 전이곡선이 135 °C에서 100 °C의 낮은 온도로 이동하며 β 전이현상은 70 °C에서 65 °C로 이동됨을 보인다. 또한 $\tan \delta$ 곡선에서도 CDA/TA 7/3 필름이 8/2 필름보다 약 50 °C의 T_g 가 낮아진 것이 관찰되었다. 이는 가소제의 함량이 30 wt%로 증가될 경우에 CDA사슬의 움직임이 보다 활발히 진행되어 결과적으로 저장탄성률이 낮아지고 전이현상은 낮은 온도로 이동하며 이에 따른 T_g 는 감소되는 것을 볼 수 있다.

CDA/TA/ESO 필름의 경우는 CDA/TA 필름과 비교하여 ESO가 첨가됨에 따라 필름의 저장탄성률이 0.5~0.6 GPa 정도 낮아지는 것이 관찰되었다. 손실탄성률에서는 전이현상이 CDA/TA 8/2 필름에 ESO 5%가 첨가될 때 α 전이곡선이 135 °C에서 110 °C로 이동되고 β 전이곡선은 70 °C에서 60 °C로 이동된다. 또한 $\tan \delta$ 곡선을 통해 T_g 의 변화를 비교해 본 결과 CDA/TA 8/2 필름은 147 °C의 T_g 를 보이고 5%의 ESO가 첨가된 필름은 125 °C의 T_g 로 약 22 °C 낮아진다. CDA/TA 7/3 필름에 ESO가 첨가될 때는 α 전이곡선이 100 °C에서 95 °C로 이동하고 β 전이곡선은 65 °C에서 54 °C로 이동한다. 또한 $\tan \delta$ 곡선에서 CDA/TA 7/3 필름의 T_g 의 변화를 비교한 결과, 5%의 ESO가 첨가됨으로써 약 6 °C의 낮은 T_g 가 확인되었다. 이 같은 결과들로부터 CDA에 2차 가소제로 ESO가 TA와 함께 적용될 때 효과적인 가소화를 이루어 CDA 분자 내 사슬의 활발한 움직임을 유도하고 T_g 를 감소시켜 가공성이 향상되는 것을 알 수 있다.

기계적 강도측정. Table 2는 TA와 TA/ESO로 가소화된 CDA의 기계적 물성을 올레핀계 범용 플라스틱인 폴리프로필렌(PP)과 생분해성 고분자인 폴리락트산(PLA)의 물성과 비교하였다. TA 혹은 TA/ESO로 가소화된 CDA 시편은 인장강도, 탄성률의 면에서 PP보다 우수하게 나타난다.

Table 2. Comparisons of Mechanical Properties of Cellulose Diacetate Plasticized Blends, Polypropylene and Poly(lactic acid)

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Young's modulus (MPa)
CDA/TA 8/2	131	8	3671
CDA/TA 7/3	79	10	2510
CDA/TA/ESO 8/2/0.5	55	9	2136
CDA/TA/ESO 7/3/0.5	28	13	1147
PP	38	9	1795
pure PLA	84	5	2633

PP: Hyundai Petrochemical Co., Ltd (H1500).

PLA: Cargill Dow (2002D).

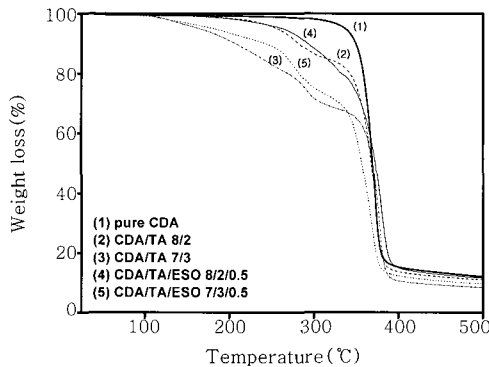


Figure 4. TGA thermograms of pure cellulose diacetate, plasticized cellulose diacetate.

CDA/TA 8/2시편의 경우는 131 MPa의 인장강도, 8%의 신율 그리고 3671 MPa의 탄성률과 같은 우수한 물성을 나타내었다. 이 혼합체에 5%의 ESO를 첨가하여 가공성을 개선시킨 CDA/TA/ESO 8/2/0.5 시편은 55 MPa의 인장강도와 2136 MPa로 다소 물성이 감소하였지만, PP보다 높은 인장강도와 탄성률을 갖는 것으로 확인되었다. TA가 30 wt%가 첨가된 시편도 PP와 비교하여 우수한 기계적 물성을 갖는 것으로 확인되었다. 그러나, 5%의 ESO를 첨가하여 제조된 CDA시편은 CDA/TA 시편에 비해 약간 향상된 13%의 신율을 갖지만, 인장강도와 탄성률은 저하된 물성이 관찰되었다.

Figure 4는 TGA 분석 결과로 순수한 CDA와 TA로 가소화된 CDA(CDA/TA 8/2, 7/3) 그리고 TA/ESO로 가소화된 CDA(CDA/TA/ESO 8/2/0.5, 7/3/0.5)의 열적 안정성을 비교하였다. 순수한 CDA는 350 °C 부근에서 분해온도 곡선의 기울기가 급격해지며 가소화된 CDA/TA 혼합체의 경우를 보면 가소제의 첨가량이 증가됨에 따라 분해온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그리고 가소화된 CDA는 100 °C부터 340 °C 미만까지 CDA가 함유한 수분, 초산 및 가소제와 같은 휘발성분의 분해가 진행되며 약 340 °C에서는 셀룰로오스 구성성분 중 α-셀룰로오스 분해에 따른 CDA의 분해거동이 관찰된다.^{22,23}

Figure 5는 KS M 3100-1에 의거하여 표준화된 호기성 퇴비 조건하에서 진행시킨 CDA의 생분해도를 나타내었다. 그 결과

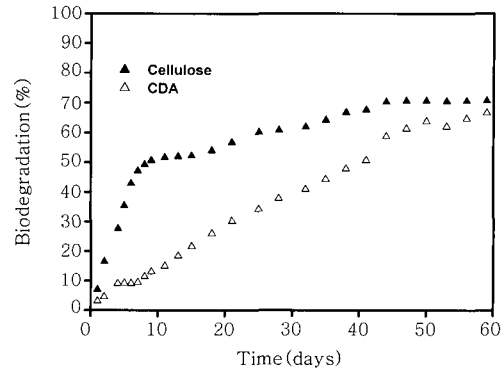


Figure 5. Biodegradation of cellulose diacetate under controlled aerobic composting conditions.

혼합체 제조에 사용된 CDA는 분해시작 후 약 60일이 경과된 후에는 표준 셀룰로오스 대비 90%의 분해도가 관찰되었다. 이 결과는 생분해성 혼합체 및 복합체 제조에 있어 CDA가 우수한 생분해 능력을 갖는 재료임을 보여 준다.

결론

셀룰로오스 디아세테이트와 환경친화적인 가소제를 사용하여 용융가공을 통해 효과적으로 가소화된 CDA를 얻었다. 동역학적 점탄성 측정으로부터 CDA에 TA와 TEC가 함유된 필름의 저장탄성률과 유리전이 온도를 확인한 결과 CDA의 효과적인 가소화에 따른 높은 저장탄성률과 순수한 CDA에 비해 50 °C가 낮은 유리전이 온도를 관찰할 수 있었다. 또한 TA와 ESO를 함께 적용한 경우는 이보다 낮은 T_g 변화를 유도하여 가소화 효과에 따른 가공성 향상시킬 수 있었다. 기계적 특성 결과에서는 TA로 가소화된 CDA 혼합체가 PP와 PLA에 비교하여 우수한 인장강도, 신율, 탄성률이 관찰되었다. 또한 CDA에 TA/ESO의 혼합 가소제를 적용시킬 경우는 이차가소제의 효과적인 가소화로 기계적 물성이 CDA/TA 혼합체에 비해 저하된 값을 보인다.

사용된 CDA는 표준화된 호기성 퇴비조건 생분해도 측정에서 60일 동안 순수한 셀룰로오스 대비 약 90%의 분해도로 우수한 생분해 능력을 갖는 것이 확인되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 이루어진 연구로서 이에 감사드립니다(KRF-2004-005-D00063).

참고 문헌

1. C. R. Young, J. J. Koleng, and J. W. McGinity, *Inter. J. Pharma.*, **242**, 87 (2002).
2. J. Liu, F. Zhang, and J. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, **52**, 181 (2001).
3. O. L. Sprockel, M. Sen, P. Shivanand, and W. Prapaitrakul, *Inter. J. Pharma.*, **155**, 191 (1997).
4. R. D. Gilbert, R. A. Venditti, C. Zhang, and K. W. Koelling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 418 (2000).

5. W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 337 (2003).
6. W. Mormann and D. Spitzer, *Macromol. Symp.*, **176**, 279 (2001).
7. T. Schaubert, S. D. Vos, W. Huhn, B. Rieger, and M. Moller, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 574 (1999).
8. F. Zhang, W. Qiu, L. Yang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 24 (2002).
9. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
10. X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, G. C. Yang, and H. M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, **8**, 231 (1999).
11. D. N. S. Hon and M. S. L. Josefine, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4143 (1989).
12. D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2457 (1989).
13. Y. Kiso, T. Kitao, and K. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1657 (1999)
14. J. Pauly, H. Allaart, M. Rodriguez, and R. Streck, *Cancer Res.*, **55**, 253 (1995)
15. M. A. Frohoff-Hulsmann, N. C. Lippold, and K. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, **48**, 67 (1999).
16. S. R. Bechard, L. Levy, and S. D. Clas, *Inter. J. Pharma.*, **114**, 205 (1995).
17. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Inter. J. Pharma.*, **133**, 161 (1996).
18. A. K. Mohanty, A. Wibowa, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1151 (2003).
19. Analysis of evolved carbon dioxide by titration method, ISO 14855 (1999).
20. H. Y. won and I. W. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 101 (1995).
21. P. W. Law, A. Longdon, and G. G. Willins, *Macromol. Symp.*, **208**, 293 (2004).
22. C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, and D. Kaiser, *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 179 (1999).
23. N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, and M. I. Aranguren, *Thermochimica Acta.*, **372**, 45 (2001).