

아스팔트용 반응성 고분자 개질제 합성 및 적용(1)

황기섭 · 안원술 · 서송혁 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2006년 10월 18일 접수, 2006년 12월 6일 채택)

Synthesis and Applications of Reactive Polymer Modifiers for Asphalt(1)

Kiseob Hwang, WonSool Ahn, SoongHyuck Suh, and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering,

Keimyung University, Dalseo, Deagu 704-701, Korea

(Received October 18, 2006; accepted December 6, 2006)

초록 : 도로 포장용 아스팔트의 성능을 개선하기 위하여 유화중합법으로 반응성 고분자 개질제들을 합성하였다. Styrene, methyl methacrylate(MMA) 및 isoprene과 아스팔트의 아스팔텐 성분의 carboxyl group과 반응시키기 위하여 epoxy ring을 가진 glycidyl methacrylate(GMA)를 단량체로 사용하였다. 단량체의 조성을 다양하게 변화시켜 개질제들을 중합하고, 중합된 개질제와 아스팔트의 상용성을 검토하였다. 혼합이 잘 되는 개질제들에 대하여 시차주사열량계(DSC)로 T_g 를 측정하였다. 합성 후 epoxy ring의 존재 여부와 아스팔텐과의 반응성을 알아보기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR)를 이용하였고, 핵자기공명법(NMR)으로 개질제 분자 구조의 해석을 행하였다. 아스팔트와 혼합이 잘 이루어지는 개질제들은 T_g 가 37.5~56.5 °C 사이이며, isoprene의 비율이 30 wt%이었다.

Abstract : This study is on the synthesis of reactive polymer modifiers by emulsion polymerization to improve properties of asphalt for paving. Styrene, methyl methacrylate (MMA), isoprene and glycidyl methacrylate (GMA) which has epoxy ring to react with carboxyl group of asphaltene were used to synthesize polymer modifiers. Modifiers with various composition were tested miscibility with asphalt. Modifiers which showed good miscibility with asphalt were investigated by DSC for T_g . Existence of epoxy rings and their reaction with asphaltene were investigated by FTIR. Molecular structures of synthesized modifiers were confirmed by ¹H-NMR. The synthesized modifiers which showed good miscibility had their T_g 's in the range of 37.5~56.5 °C and had isoprene contents of 30 wt%. They showed good miscibility in the 1 and 2 wt% concentrations, but not in the 3 wt% concentration.

Keywords : asphalt modifier, emulsion polymerization, miscibility.

서 론

아스팔트는 점탄성과 결합성질이 매우 좋은 물질로 알려져 있어 포장용으로 폭넓게 사용되고 있다.¹ 그러나 최근 교통체증의 증가와 무거운 하중의 차량들이 도로 위를 달리게 됨에 따라 아스팔트의 성능을 개선할 필요성이 증대되었다.² 아스팔트의 포장 성능을 향상시키기 위한 고분자 개질 아스팔트(polymer modified asphalt, PMA)에 대하여 미국을 중심으로 여러 나라에서 오랜 기간 동안 연구되어왔다.³ PMA의 사용은 영구변형, 피로균열, 저온균열, 노화 등을 포함하는 기능적 성질을 개선하는 것에 목적이 있다.⁴⁻⁶ PMA의 성능은 아스팔트와 첨가되는 고분자의 특성과 양에 의존한다.⁷ PMA에 사용되는 고분자는 주로 탄성체나 열가소성 고분자들이다.⁸

기존의 고분자 개질제와 아스팔트를 물리적으로 혼합한 개질 아스팔트는 시간이 지남에 따라 노화 현상으로 개질제와 아스팔트 간의 상분리 현상이 발생하고 있다. 따라서 현재 상업적으로 널리 사용되는 PMA는 styrene-butadiene-styrene(SBS) 블록공중합체를 황과 함께 사용하여 상분리의 문제를 해결하고 있다. 그러나 우리는 이러한 문제점을 해결하기 위해 아스팔트와 개질제들이 직접 반응을 일으키는 반응성 개질 아스팔트의 개발에 관하여 연구하였다. 아스팔트에는 포화탄화수소, 방향족 탄화수소, 수지, 그리고 아스팔텐이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.^{8,9} 본 연구에서는 차량의 하중을 견디는 성능을 부여하기 위해서 styrene과 MMA, 수축팽창에 유연한 성능을 부여하기 위하여 isoprene, 아스팔텐의 carboxyl기와 반응을 시키기 위하여 epoxy ring을 가진 GMA를 물을 분산매로 사용하는 유화중합법으로 반응성 고분자 개질제들을 합성하고 그 연구 결과들을 나타내었다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

실 험

실험 재료. 계면활성제는 sodium dioctyl sulfosuccinate(SDS, 동남합성), 개시제로 ammonium persulfate(APS, 98+%, Aldrich) 단량체로는 styrene(reagentplus 99%, Aldrich), methyl methacrylate(MMA, Acros organics), isoprene(Acros organics) 및 glycidyl methacrylate(GMA, Aldrich)를 사용하였다. 탈이온수는 Puris water purification system으로 제조하여 사용하였다. 그리고 유화중합법으로 합성된 개질제들의 응결을 위해 sodium chloride(Duksan)의 포화 수용액을 사용하였으며 아스팔트는 SK 주식회사의 AP-5등급(연화점 51 °C)을 사용하였다.

실험 방법.

개질제의 유화중합: 단량체, 분산매(물), 계면활성제 및 개시제는 100 : 150 : 5 : 0.5의 질량 비율로¹⁰ 고정하였고, Figure1의 반응기에 탈이온수 450, SDS 15, APS 1.5 g를 넣고 질소를 purging 하면서 교반기로 100 rpm으로 교반시키며 반응기 온도를 75 °C로 상승시켰다. 중합에 사용되는 단량체들의 총 질량을 300 g으로 유지하고 단량체의 조성을 Table 1과 같이 변화시키면서 중합하였다. 이러한 단량체들을 적하 깔때기에 넣어 반응기로 2.5시간 동안 일정하게 투입하면서 중합시키고 중합 후 숙성 반응을 2시간 동안 행하였다.

유화중합으로 합성된 중합체를 sodium chloride 포화 수용액으로 응고시키고, 거름종이를 사용하여 여과시킨 후 충분한 양의 탈이온수로 세척한 다음 50 °C에서 건조시켰다.

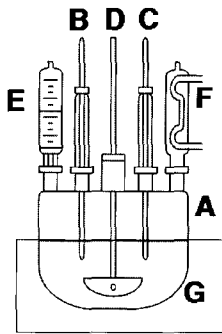


Figure 1. Emulsion polymerization reactor (A: 5-neck Round Bottom Flask, B: N₂ Inlet Tube, C: Thermometer, D: Stirrer, E: Dropping Funnel, F: Reflux Condenser, G: Water Bath).

Table 1. Weight of Monomers (Unit: g)

Modifier #	GMA	MMA	Styrene	Isoprene
1	12	0	153	135
2	9	0	156	135
3	6	0	159	135
4	3	0	162	135
5	15	225	0	60
6	15	195	0	90
7	15	150	0	135
8	15	105	90	90
9	30	90	90	90
10	30	45	135	90
11	15	90	105	90

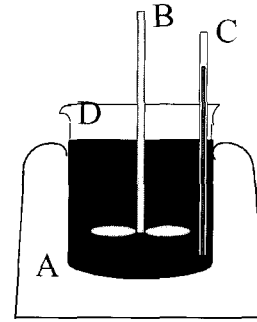


Figure 2. Mixing of asphalt and synthesized polymer modifier (A: Heating Mantel, B: Stirrer, C: Thermometer, D: Asphalt).

개질제와 아스팔트의 혼합 및 반응: 합성된 개질제와 아스팔트와의 상용성을 확인하기 위하여 아래의 실험을 행하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 500 mL beaker에 아스팔트와 개질제의 총량이 350 g으로 일정하게 하고 전체 질량에 대하여 첨가되는 개질제의 양이 1, 2 및 3%가 되도록 각각 첨가하였다. 첨가 방법은 180 °C에서 아스팔트를 완전히 용융시킨 후 3300 rpm으로 교반하면서 개질제를 약 5 g/min의 속도로 서서히 첨가하고 2시간 동안 계속 교반시켰다.¹¹ 혼합이 완료되면 Ar 가스 분위기의 oven에 혼합한 PMA를 넣어 180 °C에서 48시간 저장하였다. 이는 점도를 높일 수 있는 방법으로 알려져 있다.^{11,12}

본 연구에서 합성된 개질제들과 아스팔트와의 상용성을 확인하고, 상용성이 우수한 개질제들에 대하여 아래의 실험들을 수행하였다.

합성된 개질제들의 점도 측정: 합성된 개질제들의 분자량을 확인하기 위하여 용액점도법을 사용하였다. Cannon instrument company의 Cannon-Fenske Routine type 75 size의 점도계로 25 °C의 항온조에서 chloroform(Aldrich)을 용매로 하여 점도를 측정하였다. 개질제의 농도는 0.1 g/dL로 하였고, 측정된 값으로부터 식 (1) 및 식 (2)를 사용하여 η_r , η_{inh} 값을 계산하였다.¹³

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \times \frac{t}{t_0} \tag{1}$$

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c \tag{2}$$

η , η_0 , η_r , η_{inh} 는 각각 용액의 점도, 용매의 점도, 상대점도(relative viscosity), 대수 점성도(inherent viscosity)이며, ρ 및 ρ_0 는 용액 및 용매의 밀도, t 및 t_0 는 점도계를 용액 및 용매가 흐른 시간, c 는 농도를 나타낸다. 이 측정은 각각의 개질제 용액에 대하여 3번씩 측정하여 평균값을 구하였다.

개질제의 열분석: TA instruments사(Model No. : 2010)의 differential scanning calorimeter(DSC)로 각각의 개질제들 약 10 mg을 질소 분위기에서 100 °C까지 빠르게 온도를 상승시켰다가 3분간 온도를 유지한 후 -100 °C까지 급랭한 다음 3분간 온도를 유지한 후 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 T_g 를 측정하였다.^{11,12}

개질제와 PMA의 FTIR 분석: JASCO사의 FTIR-620으로,

중합된 개질제의 epoxy ring 존재여부와 아스팔트와 혼합 후 반응이 이루어졌는지를 확인하였다.^{12,14} 개질제는 KBr pellet법을 이용하여 측정하였고, 아스팔트 및 PMA는 chloroform에 녹여 19 mm KBr card에 spin coating한 후 chloroform을 휘발시키고 난 후 4 cm⁻¹의 resolution으로 분석하였다.

¹H-Nuclear Magnetic Resonance(NMR) 분석. 개질제를 Deuterated-chloroform(TMS 0.03%, Aldrich)에 10 mg/cc로 용해 시킨 후 5 mm NMR 튜브에 넣어 Bruker Avance 400(400 MHz)으로 측정하였다.

결과 및 토론

개질제와 아스팔트의 혼합정도 측정. Table 1의 조성으로 유화중합된 개질제들을 1번부터 11번까지 1, 2, 3%씩을 AP-5 아스팔트에 혼합하여 침전물이 생성되는지를 알아보았다. 그 결과들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 6, 8, 9, 10 및 11번을 제외한 다른 개질제들은 1%에서도 침전이 발생하여 혼합이 잘 이루어지지 않음을 확인하였다. 10번 개질제의 경우에는 1%에서만 혼합이 이루어졌고, 6, 8, 9 및 11번은 1% 및 2%에서는 혼합이 잘 되지만, 3%에서는 침전물이 발생하였다. Table 1과 Table 2를 비교하여 보면 혼합이 잘 되는 6, 8, 9 및 11번 개질제는 전체 단량체의 질량 300 g 중 isoprene의 함량이 90 g으로 질량비가 30%이었다.

개질제를 아스팔트에 혼합하였을 때 침전이 되어 상분리가 일어난다는 것은 기존의 물리적 결합된 PMA 사용 시 노화에 의해 상분리가 일어나고^{16,11,12} 같기 때문에 아스팔트에 적용하여 실제적으로 사용하는 것은 곤란하다고 판단된다.

개질제의 점도 측정. 우리가 합성한 개질제들에 대하여 상대점도는 측정 가능하지만 Staudinger-Mark-Houwink의 식에서 필요한 K와 a의 값을 모르기 때문에 분자량을 직접적으로 계산할 수는 없다. 따라서 용액점도법을 이용하여 대략적인 개질제의 분자량을 추정하고자 한다. 아스팔트와 잘 혼합되는 개질제들을 chloroform에 0.1 g/dL로 용해시켜, 점도 측정된 결과들을 식 (1) 및 식 (2)에 대입하여 계산한 상대점도 및 대수 점성도를 Table 3에 나타내었다.

대수 점성도로부터 대략적 분자량을 예측할 수 있다. Table 3의

결과에서 보면 개질제 6, 9, 11은 분자량이 상대적으로 높고, 개질제 8은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다.

개질제의 DSC 열분석. 합성된 고분자 개질제 중 아스팔트와 상용성이 우수한 개질제 6, 8, 9, 11번을 DSC를 사용하여 T_g를 측정된 결과 Figure 3과 같이 나타냈다. Figure 3의 DSC 분석 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. Table 4에서 보면 아스팔트와 혼합이 잘되는 개질제들의 T_g가 37.5~56.5 °C 사이에 존재함을 알 수 있었다.

FTIR 분석. 개질제들을 유화중합 후 아스팔트 내의 아스팔텐과 결합할 수 있는 개질제의 epoxy ring 존재를 확인하기 위하여 FTIR 분석법을 사용하였으며, 그 결과들을 Figure 4에 나타내었다. Poly (glycidyl methacrylate) (PGMA)의 epoxy ring의 피크는 약 910 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶ Figure 4의 개질제들의 FTIR 스펙트럼들을 관찰하여 보면 910 cm⁻¹ 부근에서 epoxy ring의 피크들을 관찰할 수 있었다.

이러한 결과들은 GMA의 epoxy ring이 유화중합 후에도 반응하지 않고 존재한다는 것을 나타낸다.

개질제의 epoxy ring과 반응할 수 있는 아스팔트의 작용기들을 확인하기 위하여 아스팔트의 FTIR 스펙트럼을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)의 a는 3200 cm⁻¹로 분자간 수소 결합된 O-H, b는 2950~2844 cm⁻¹로 지방족 C-H의 연신, c는 1710 cm⁻¹ 부근으로 C=O 결합으로 판단된다.¹⁷⁻¹⁹ d는 1600 cm⁻¹

Table 3. Relative Viscosity & Inherent Viscosity [dL/g] of Modifiers

No.	Mean (sec)	Relative viscosity	Inherent viscosity
Chloroform	59.21	1.000	
modifier 6	66.17	1.114	1.08
modifier 8	61.20	1.031	0.31
modifier 9	66.07	1.113	1.07
modifier 11	66.01	1.112	1.06

Table 2. Mixing of Modifiers in Asphalt

Modifier	1%	2%	3%
1	×	×	×
2	×	×	×
3	×	×	×
4	×	×	×
5	×	×	×
6	○	○	×
7	×	×	×
8	○	○	×
9	○	○	×
10	○	×	×
11	○	○	×

(Miscible: ○, Immiscible & Sedimentary: ×).

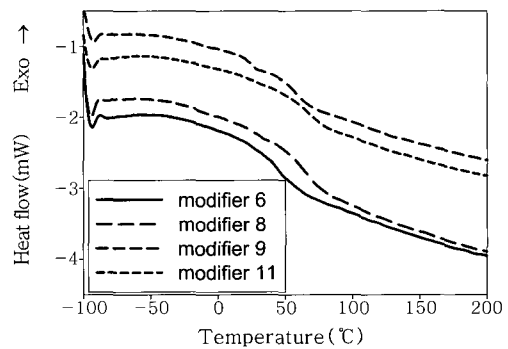


Figure 3. DSC thermograms of polymer modifiers.

Table 4. T_g of Modifiers

Modifier	T _g (°C)
6	37.5
8	55.3
9	56.5
11	52.9

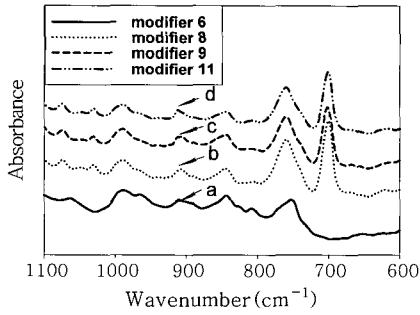


Figure 4. FTIR spectra of polymer modifiers(a: 911, b: 910, c: 907, d: 910 cm⁻¹).

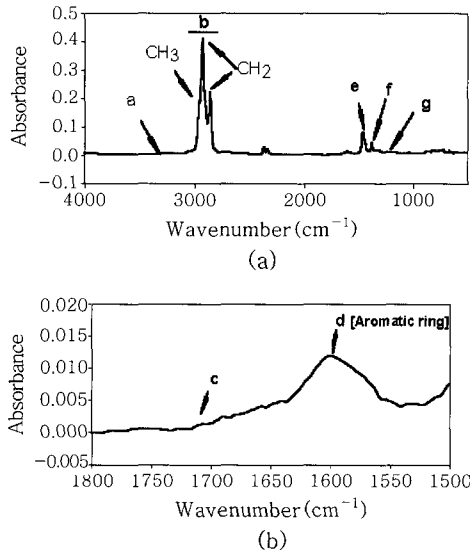


Figure 5. FTIR spectrum of AP-5 asphalt. (a) 4000~500 cm⁻¹ number range and (b) 1800~1500 cm⁻¹ number range.

로 aromatic ring의 ring mode, e는 1450 cm⁻¹로 CH₂ bending, f는 1370 cm⁻¹로 CH₃ bending, g는 1240 cm⁻¹로 평면상의 O-H로 판단된다.^{19,20}

개질제와 아스팔트의 혼합 후 반응결과는 Figure 6과 같이 예상 된다. Figure 6에서 보면 아스팔텐의 -COOH기와 개질제의 epoxy ring과 반응하면 ester기와 2차 -OH기가 생성됨을 나타낸다. Figure 7은 개질제의 epoxy ring과 아스팔텐의 -COOH 기와의 반응여부를 알아보기 위하여 개질제와 아스팔트를 혼합한 후 FTIR spectra를¹¹ 측정하였다. 측정결과 3200 cm⁻¹ 부근과 1240 cm⁻¹, 그리고 1710 cm⁻¹ 부근의 피크들은 확인이 되지만, Figure 7에서 나타난 바와 같이 약 910 cm⁻¹ epoxy ring의 피크들은 사라졌음을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 6과 같이 개질제의 epoxy ring과 아스팔텐의 -COOH기가 반응하여 에스터기와 -OH 기로 생성됨을 나타낸다.

¹H-NMR 분석. Table 1과 같이 단량체의 조성을 변화시키면서 중합한 개질제들의 조성을 확인하기 위하여 ¹H-NMR로 측정하였다.

Styrene, MMA, isoprene과 GMA 단량체들을 모두 사용하여 중합한 개질제 11의 NMR 스펙트럼을 대표적으로 Figure 8에 나

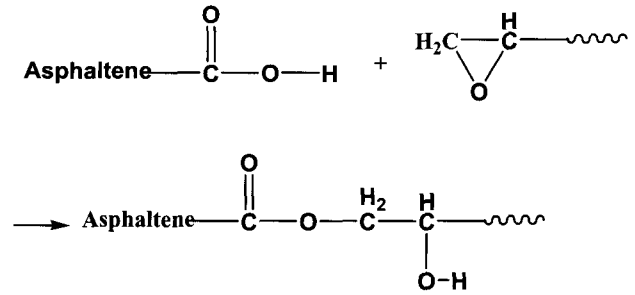


Figure 6. Reaction of -COOH group of Asphaltene with epoxy ring of modifier.

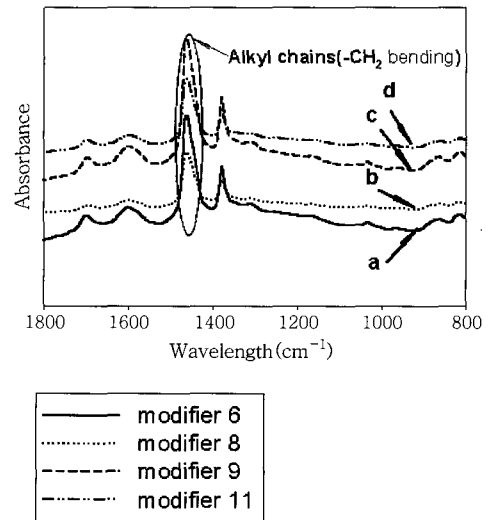


Figure 7. FTIR spectra of polymer modified asphalt(1800~800 cm⁻¹ wave number range).

타내었다. Figure 8에서 보는 바와 같이 MMA의 methyl(Figure 8(1))은 3.7 ppm, GMA의 메틸렌(2)은 4.2 ppm, GMA의 1 β-O-C=O methine epoxide(3)은 3.1 ppm, 1 β-C methylene epoxide(4)는 2.7 ppm, isoprene의 1-ethylene(5)는 5.20 ppm, styrene의 benzene ring에 -C(C)C(6,7)은 7.08 ppm과 7.13 ppm으로 특징적인 H의 위치 피크들을 가지고 있다.

Figure 8의 ¹H-NMR의 스펙트럼에서 모든 단량체들의 특징적인 피크들을 발견할 수 있었다. 따라서 사용된 단량체들이 모두 중합에 사용되었음을 확인할 수 있었다.

Table 5는 합성된 개질제들의 epoxy ring의 존재여부를 확인하기 위하여 GMA에 대하여 chemdraw로 계산한 값과 혼합이 잘 되는 개질제들의 NMR 스펙트럼에서 측정된 epoxy ring을 구성하는 methylene epoxide와 methine epoxide의 피크 값들을 나타내었다. Table 5에서 보면 합성된 개질제들의 NMR 스펙트럼에서 methylene epoxide의 H는 2.86~2.91 ppm 사이, methine epoxide의 H는 3.09~3.20 ppm 사이에서¹⁴ 나타난다. 그러므로 유화중합 후 epoxy ring의 존재를 다시 확인하였다.

Figure 9는 AP-5 아스팔트와 고분자 개질제 11번을 2% 혼합한 아스팔트의 ¹H-NMR의 spectra를 비교하였다.

Figure 9(b)에서 보는 바와 같이 AP-5의 NMR 스펙트럼은

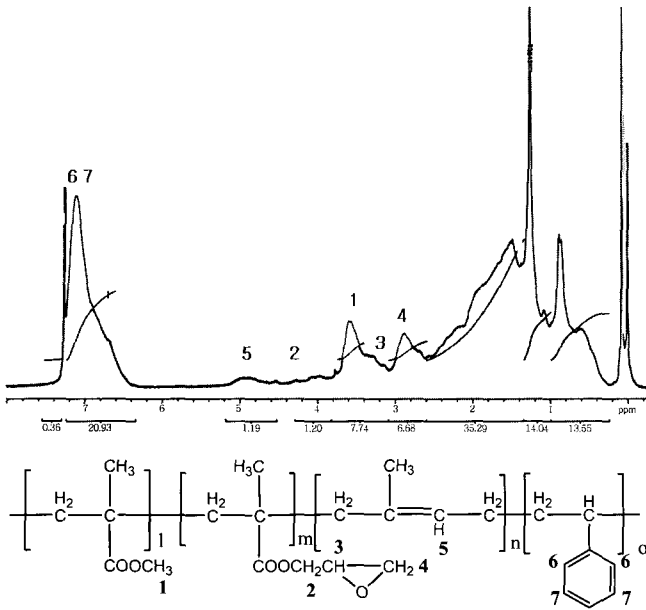


Figure 8. ¹H-NMR of modifier 11.

Table 5. ¹H-NMR Data of Epoxide in Modifiers

	¹ H-NMR (δ , ppm)
GMA	2.6-2.9 (1 β -C from methylene (epoxide)), 3.1-3.3 (1 β -O-C=O from methine (epoxide))
Modifier 6	2.86 (1 β -C from methylene (epoxide)), 3.10 (1 β -O-C=O from methine (epoxide))
Modifier 8	2.90 (1 β -C from methylene (epoxide)), 3.09 (1 β -O-C=O from methine (epoxide))
Modifier 9	2.91 (1 β -C from methylene (epoxide)), 3.17 (1 β -O-C=O from methine (epoxide))
Modifier 11	2.90 (1 β -C from methylene (epoxide)), 3.20 (1 β -O-C=O from methine (epoxide))

0.96, 1.34, 1.62 ppm에서 피크들을 나타내고 있다. Figure 9(b)에서는 아스팔트와 개질제 11번을 2% 혼합한 NMR 스펙트럼으로 AP-5의 NMR 스펙트럼에서 볼 수 없었던 새로운 피크들이 나타났다. Table 5에서 보면 아스팔트와 혼합하기 전 개질제 11번은 epoxy ring의 메틸렌 2.90 ppm, methine 3.20 ppm을 나타내고 있으나, 혼합 후 측정된 NMR 스펙트럼인 Figure 9(b)를 보면 피크 1번은 alcohol의 -OH로 2.22 ppm, 2번은 CH methine으로 3.78 ppm, 3번은 CH₂ 메틸렌으로 4.27 ppm, 4번은 benzene의 7.17 ppm으로 나타나고 있다. 이와 같이 나타난 NMR 스펙트럼의 피크는 Figure 10을 chemdraw로 계산한 값과 일치한다.

따라서 이러한 결과들을 종합하여 볼 때 아스팔트의 -COOH와 개질제의 epoxy ring이 반응하여 에스터기와 2차 -OH기가 생성됨을 확인할 수 있었다.

결론

아스팔트 성능을 개선하기 위한 반응성 고분자 개질제의 합성은 epoxy ring을 가지고 있는 GMA를 사용하였고, 딱딱한 성질을 가

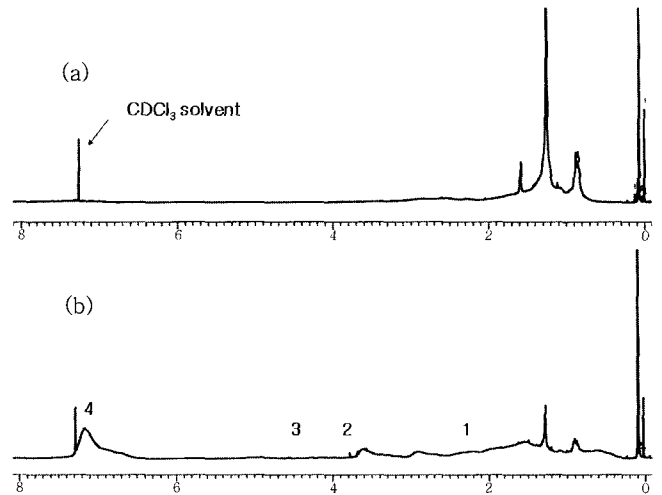


Figure 9. ¹H-NMR of asphalt (AP-5) (a) and polymer(11) modified asphalt (b).

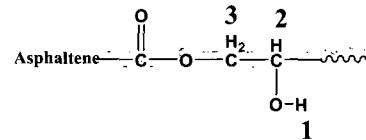


Figure 10. Assignment of NMR peak after reaction.

지는 styrene과 MMA, 그리고 유연한 성질을 가지는 isoprene을 이용하여 유화중합법으로 합성하였다. 각각의 단량체 조성을 달리 하여 합성한 개질제들을 아스팔트와 혼합 실험을 행하였을 때 6, 8, 9, 11번 개질제가 혼합이 잘 되었다. 이들의 조성을 비교해보면 isoprene의 함량이 30 wt%를 차지할 때 아스팔트와 혼합이 잘 되었다. 그리고 합성된 개질제들의 T_g는 아스팔트의 연화점(51 °C) 부근에 있는 37.5~56.5 °C 사이의 범위에서 아스팔트와 혼합이 잘 되는 것을 알 수 있었다. GMA의 epoxy ring이 유화중합 및 아스팔트와 혼합하였을 때의 존재유무를 확인하기 위해 FTIR 분석 및 NMR 분석을 실시하였다. 그 결과 GMA의 epoxy ring이 유화중합 후에는 존재하지만 아스팔트와 혼합 후에는 아스팔트의 -COOH와 반응하였음을 확인하였다. 합성된 개질제와 아스팔트의 혼합 후 성능 증진은 다음 편에 투고할 예정이다.

감사의 글 : 본 연구는 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. H. Fawcett and T. McNally, *Polymer*, **41**, 5315 (2000).
2. J. Stastana, L. Zanzotto, and O. J. Vacin, *J. Colloid Interf. Sci.*, **259**, 200 (2003).
3. N. P. Khosla and S. Z. Zahran, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists*, **58**, 274 (1989)
4. C. P. Valkering, W. C. Vonk, and C. D. Whiteoak, *Shell. Bitumen. Rev.*, **66**, 9 (1992).
5. J. P. Harlin, J. L. Jariel, and J. C. Blondel, *Proc. 4th*

- Eurobitumen Symp. Madrid*, **1**, 125 (1989).
6. X. Lu and U. Isacsson, *Polym. Testing*, **20**, 77 (2001).
7. A. H. Fawcett and T. McNally, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 126 (2001).
8. J. F. Masson, L. Pelletier, and P. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1034 (2001).
9. G. Polacco, J. Stastana, Z. Valchovicova, D. Biondi, and L. Zanzotto, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2185 (2004).
10. J. S. Yoon and H. J. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 412 (1996).
11. G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, and L. Zanzotto, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2831 (2005).
12. A. H. Fawcett, T. McNally, G. M. McNally, F. Andrews, and J. Clake, *Polymer*, **40**, 6337 (1999).
13. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", 2nd Edition, *Prentice Hall Professional Technical Reference* (2003).
14. M. H. Espinosa, P. J. O. del Toro, and D. Z. Silva, *Polymer*, **42**, 3393 (2001).
15. M. H. Kunita, A. W. Rinaldi, E. M. Giroto, E. Radovanovic, E. C. Muniz, and A. F. Rubira, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2176 (2005).
16. C. Ouyang, S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang, *Fuel*, **85**, 1060 (2006).
17. M. R. Cuilherme, A. V. Reis, S. H. Takahashi, A. F. Rubira, J. P. A. Feitosa, and E. Muniz, *Carbohydrate Polym.*, **61**, 464 (2005).
18. O. H. Lin, R. N. Kumar, H. D. Rozma, M. Azemi, and M. Noor, *Carbohydrate Polym.*, **59**, 57 (2005).
19. F. Ates, A. E. Putun, and E. Putun, *Fuel*, **85**, 1851 (2006).
20. S. Ahmad and S. Zulfiqar, *Polym. Degrad. Stabil.*, **76**, 173 (2002).