Polymer(Korea), Vol. 30, No. 1, pp 22-27, 2006

폴리(에틸렌 나프탈레이트)/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 블렌드 물성 고찰

김효갑 · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과

(2005년 7월 12일 접수, 2006년 1월 2일 채택)

The Characteristics of Poly(ethylene naphthalate)/ Poly(butylene terephthalate) Blends

Hyokap Kim and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers,

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

(Received July 12, 2005;accepted January 2, 2006)

초록 : 상호에스테르 교환반응에 의한 폴리(에틸렌 나프탈레이트)/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PEN/PBT) 블렌드의 물성 변화에 대하여 살펴보았다. PBT를 PEN에 블렌딩하는 경우 상대적으로 낮은 PBT의 용융점도에 의하여 PEN의 용융점도가 감소됨을 확인할 수 있었으며 PEN과 PBT의 상호에스테르 교환반응에 의하여 추가적인 용융점도 감소가 있음을 알 수 있었다. 윤활제로 calcium stearate(CaST)를 첨가하면 CaST는 윤활제로서의 역할과 함께 PEN과 PBT의 상호에스테르 교환반응을 촉진하는 역할을 하여 용융점도가 현저하게 감소됨을 확인하였다. 상호에스테르 교환반응을 이용한 반응 용융가공은 PEN과 PBT 그리고 이들 블렌드의 분자량을 감소시키며 그 결과 기계적 물성 감소를 초래함을 확인할 수 있었다.

Abstract : The effect of transesterification on the rheological property of poly(ethylene naphthalate)/poly(butylene terephthalate) (PEN/PBT) blends has been investigated. The melt viscosity of PEN/PBT blends decreased with increasing PBT content due to the relatively low melt viscosity of PBT as well as introducing transesterification between PEN and PBT Further melt viscosity decrease was achieved by the thermal annealing which caused both the chain scission and the acceleration of transesterfication. Calcium stearate (CaST) was applied as a lubricant in order to lower the melt viscosity of PEN and it was found that CaST was acting as the catalyst of transesterification as well. In general, reactive melt blending of PEN and PBT by transesterification resulted in the decrease of molecular weight of PEN and PBT, as a result, the loss of mechanical properties in PEN/PET blend was inevitable.

Keywords : poly(ethylene naphthalate), poly(butylene terephthalate), rheological property, transesterification.

서 론

폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)는 자기기록 매체 기질 필름과 타이어 코드와 같이 우수한 내열성 및 기계적 특성이 요구되는 산업소재로[1,2] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)와 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)를 대체할 수 있는 폴리에스테르로 주목을 받고 있다. PEN이 이들 폴리에스테르의 대체 소재로서 그 영역을 확장하기 위해서는 상대적인 가격 경쟁성과 함께 가공 특성 개선이 이루어져야 한다. 최근 Amoco Chemical이 PEN의 주 생산 원료인 dimethyl 2,6 naphthalene dicarboxylate(NDC)를 대량 생산함에[3] 따라 두 폴리에스테르 간의 가격차는 점차 줄어드는 실정이다. 하지만 PEN의 우수한 내열성 및 강도의 요인이 되는 주사슬에 포함되어 있는 경직된 나프탈레이트 링에[4] 의하여 PET와 PBT보다 용융점도가 월등히 높아 필름과 섬유의 용융가공에 있어서 여러 가지 문제점을 야기시킨다.

PEN의 용융점도를 조절하는 방법으로는 가공온도를 높여 줄 수 있으나 이러한 접근 방법은 PEN의 열분해에 원인이 되며 그 결과, PEN이 갖는 우수한 기계적 물성을 떨어뜨리는 결과를 초래한다.[5,6] 따라서 온도를 높이지 않고 점도를 저하시키는 방법으로 다른 폴리에스테르와 용융 블렌딩을 통하여 상호에스테르 교환반응을 유발시키고[7-10] 이로부터 형성된 공중합체에 의하여 용융온도를 감소시켜 낮은 온도에서 가공이 가능하게 하는 방법이 있다. 이와 함께 고분자 용융체와 가공기기 계면의 마찰을 최소화시켜 주는 외부 윤활제를[11-13] 적용하여 PEN의 점도를 낮출 수도 있다.

본 연구에서는 PEN의 가공 특성을 증가시키기 위하여 PBT와 반응 용융가공을 통하여 PEN에 PEN-PBT 공중합체를 형성시키고 이에 따른 용융점도 변화를 고찰하고자 하였으며 이와 함께 외부 윤활제로 많이 사용되는 calcium stearate(CaST)를 첨가시켜 PEN/PBT 블렌드의 점도 변화에 대하여 함께 고찰하여 보았다.

실 험

재료 및 시료 제조. 본 연구에서 사용한 폴리(에틸렌 나프탈레이트)

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hjkang@dku.edu

(PEN)와 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)는 일본 Teijin사와 한국 삼양사의 필름용 grade를 각각 공급받아 사용하였다. PEN과 PBT의 블렌드는 조성비(PEN/PBT)를 75/25, 50/50, 75/25로 하여 Haake사의 Rheomix 600P internal mixer에서 280 ℃에서 10분간 블렌딩하였다. 추가적인 점도 저하를 유도하기 위하여 분자량이 607인 calcium stearate(CaST)를 송원산업으로부터 공급받아 블렌딩 시 이를 3 wt% 첨가하였다.

유변 물성 측정. PEN과 PBT 그리고 PEN/PBT 블렌드는 100 ℃에서 4시간 건조 후 직경이 0.5 mm이고 L/D가 30인 다이가 장착된 Instron 모세관 점도계(model 3211)를 사용하여 질소 기류 하에서 이들의 겉보기 용융점도를 측정하였다. 이때 측정온도는 270 ℃ 였으며 전단속도의 범위는 10^1~10^4 sec^{-1}이였다. PEN/PBT 블렌드의 경우 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 증가시키기 위하여 모세관 점도계의 바렐에서 270 ℃에서 30분간 체류시킨 후 용융점도를 측정하였다.

상호에스테르 교환반응 측정. PEN/PBT 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz (Varian, Gemini 200) proton n.m.r.을 사용하였다. n.m.r. 시료는 중수소로 치환된 chloroform과 trifluoroacetic acid를 무게 비로 7:3으로 혼합하여 제조한 시료를 녹여 제조하였다. 얻어진 n.m.r. spectra로부터 4.55 ppm에 나타나는 PEN의 ethylene proton에 기인하는 피크, 4.92 ppm에 나타나는 PBT의 butylene proton에 기인하는 피크, 그리고 PEN-PBT 공중합체의 proton으로부터 기인된 4.84 ppm 피크를 확인함으로써 상호에스테르 교환반응을 확인하였다.

용융가공에 따른 물성 변화. PEN, PBT 그리고 PEN/PBT 블렌드의 열적특성을 Mettler사의 시차 열분석기(DSC 822^e)를 이용하여 10 ℃/min의 승온속도로 0~300 ℃ 범위에서 이들의 열적특성을 측정하였으며 이 때 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였다. 반응 용융가공 및 열처리에 따른 분자량 변화를 Shott Gerate사의 AVS 400 자동 점도계를 이용하여 이들의 고유점도를 75 ℃에서 측정하였으며 이때 사용한 용매는 *o*-chlorophenol이었다. 물성 변화가 기계적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 LLOYDE사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 모세관 점도계에서 얻은 각 시료의 extrudate의 탄성률, 인장강도와 신율을 측정하였다.

결과 및 토론

반응 용융가공에 의한 PEN의 점도 조절. Figure 1(a)에 PEN에 상대적으로 점도가 낮은 PBT를 용융 블렌딩한 경우 270 ℃에서 조성비에 따른 용융점도 변화를 나타내었다. PBT의 함량을 25 wt%만 첨가하여도 PEN/PBT 블렌드의 용융점도가 순수 PBT와 유사한 수준을 가짐을 알 수 있다. 특히 50/50과 25/75 조성비의 PEN/PBT 블렌드의 경우 순수 PBT보다도 용융점도가 더 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 PBT의 낮은 용융점도 이외에 이들의 상용성 및 낮은 정도의 상호에스테르 교환반응에 의하여 PEN/PBT 블렌드 용융점도 저하에 영향을 미침을 반증한다. 이를 확인하기 위하여 이들 블렌드를 270 ℃에서 30분간 열처리하여 용융점도를 측정하여 그 결과를 Figure 1(b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이들 블렌드를 열처리하는 경우 추가적인 용융점도 감소가 일어남을

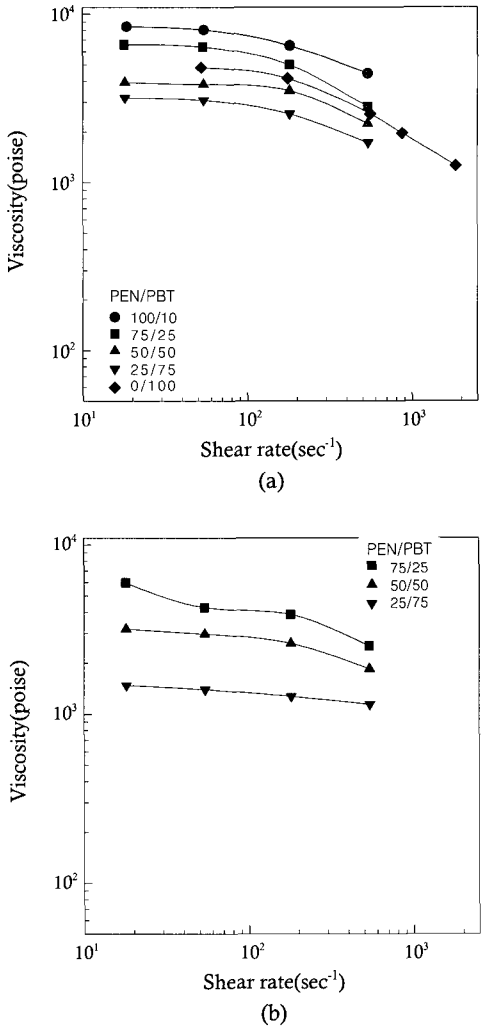


Figure 1. Rheological properties of PEN/PBT blends at 270 ℃. (a) without annealing and (b) with annealing for 30 min.

알 수 있다. 용융 블렌딩 시 두 폴리에스테르에 포함되어 있는 에스테르기의 직접적인 반응에[14] 의하여 PEN-PBT 공중합체가 형성되고 열처리에 의하여 보다 더 활발한 상호에스테르 교환반응이 유도되어 PEN과 PBT 고유의 결정영역이 감소되며 그 결과, 용융 엔탈피와 용융온도의 감소를 보이며 따라서 같은 온도에서 용융점도가 현저하게 감소하는 현상을 보인다. 또 하나의 요인으로 용융 반응가공과 열처리에 따른 폴리에스테르 열분해에 의하여 분자량의 감소 결과, 이들의 용융점도가 감소될 수 있음을 예측할 수 있다.

Figure 2(a)에 PEN, PBT, PEN/PBT 블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN과 PBT는 각각 270 ℃와 230 ℃에서 용융온도를 보인다. 열처리 전의 PEN/PBT 블렌드는 두 개의 용융피크를 보이고 PEN의 용융온도는 변화가 없는 반면 PBT와 PEN의 용융 엔탈피가 다소 감소하는 것을 알 수 있으며 25/75 블렌드의 경우 PBT의 용융피크가 두 개로 보이는 것으로 보아 블렌딩에 의하여 PBT의 결정영역이 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 또한 50/50과 75/25 블렌드의 경우 cold crystallization 피크가 나타남을 보이고 있으며 이는 블렌딩에 의하여 불완전한 결정이 형성됨에 기

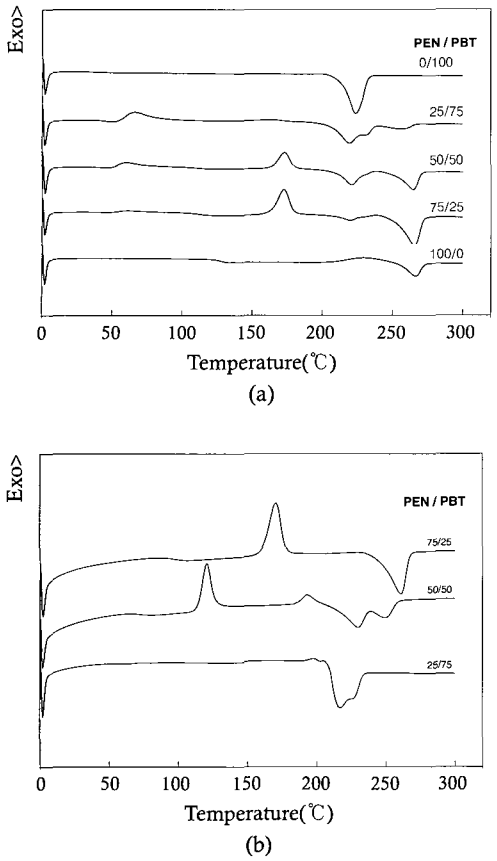
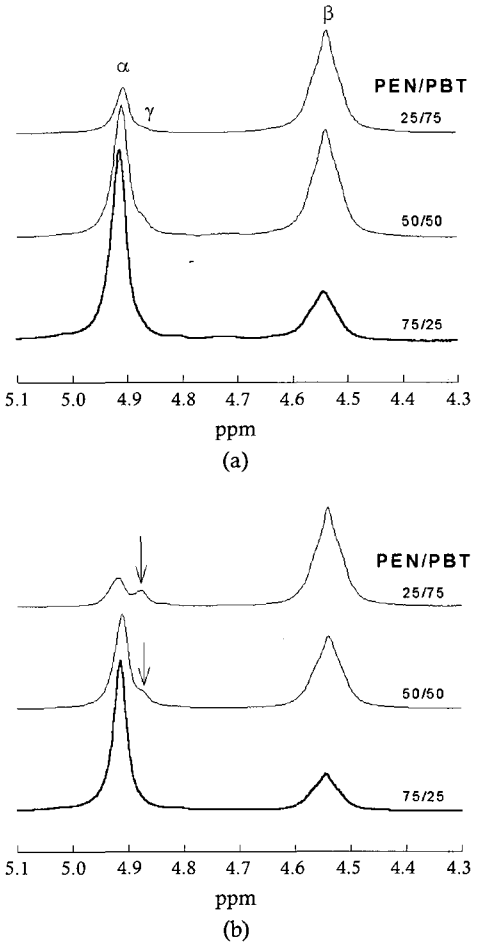


Figure 2. DSC thermograms of PEN/PBT blends. (a) without annealing and (b) with annealing at 270 ℃ for 30 min.



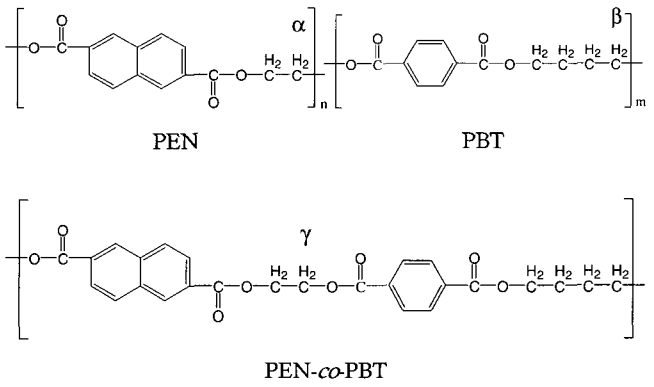


Figure 3. NMR spectra of PEN/PBT blends. (a) without annealing and (b) with annealing at 270 ℃ for 30 min.

인된다. 이들 블렌드를 열처리하면 Figure 2(b)에서 알 수 있듯이 PEN 용융피크의 감소가 일어나고 50/50과 25/75 블렌드에서는 PEN의 용융피크가 PBT의 용융피크로 합쳐지는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞에서 블렌드의 유변 특성에서 예측한 바와 같이 열처리에 의하여 PEN과 PET의 상호에스테르 교환반응이 일어나 이들의 공중합체가 형성되어 각각의 결정영역이 줄어들며 동시에 이들 공중합체는 PEN과 PBT의 상용성을 증대시켜 PEN과 PET의 용융온도 차이를 최소화함에 기인된다. 이러한 상용성의 증가는 50/50 블렌드의 cold crystallization 온도가 현저히 감소하는 것으로 보아 다시 확인할 수 있다. 특히 25/75 블렌드의 경우 용융온도가 가장 낮으며 두 피크가 거의 하나가 됨을 보인다. 이로부터 열처리에 의하여 25/75 블렌드의 상용성이 가장 우수함을 알 수 있으며 그 결과, Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 가장 낮은 용융점도를 갖는 것으로 사료된다.

상호에스테르 교환반응을 보다 확실히 확인하기 위하여 proton n.m.r에 의하여 PEN의 ethylene moiety의 위치 그리고 PBT의 butylene moity의 위치 변화를 확인하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 열처리 전 블렌드의 ethylene과 butylene에 기인된 피크의 변화가 전혀 없으나 열처리 후 용융점도가 가장 낮은 25/75 블렌드의 경우 열처리에 의하여 PBT의 butylene 피크에 기인된 4.92 ppm 옆에 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 PEN-PBT 공중합체의 새로운 피크가 4.84 ppm에서 발현됨을 알 수 있다. 이는 Figure 2의 DSC 결과에서 확인된 바와 같이 열처리에 의하여 27/75 블렌드의 용융피크가 하나 되는 이유가 상호에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 형성과 이에 따른 상용성 증가임을 반증한다. 이러한 결과로부터 열처리 전 PEN/PBT 블렌드에도 n.m.r.로는 확인이 되지 않지만 상대적으로 적은 양의 공중합체가 형성되고 있어 용융점도의 감소를 초래하고 열처리에 의하여 공중합체의 함량의 증가에 따라 용융점도의 추가적인 감소가 일어남을 예측할 수 있다.

Figure 4에 PEN, PBT와 이들 블렌드의 고유점도(IV)를 측정하여

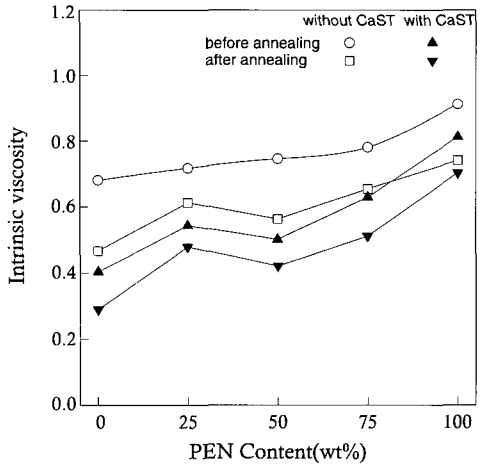


Figure 4. Intrinsic viscosity of PEN/PBT blends without CaST and with CaST (3 wt%).

나타내었다. 용융가공 전의 PEN과 PBT 펠렛의 IV의 측정 결과 1.24와 0.85를 각각 보이는 반면 그림에서 보는 바와 같이 블렌딩에서와 같은 조건인 280 ℃에서 10분간 이들을 용융가공하는 경우 0.9와 0.7정도로 IV가 감소함을 알 수 있다. 이들 블렌드의 IV는 PBT의 함량이 증가함에 따라 IV가 감소함을 알 수 있다. 열처리 후의 IV는 PEN에 비하여 PBT의 감소의 폭이 큼을 알 수 있으며 따라서 PBT의 열안정성이 PEN에 비하여 다소 떨어짐을 알 수 있다. IV의 감소는 분자량의 감소를 의미하며 Figure 1에서 확인된 바와 같이 용융점도의 감소를 초래하게 된다. 이상의 결과로부터 반응 용융가공에 의한 PEN의 점도 감소는 낮은 PBT의 용융점도와 가공에 의한 열분해 그리고 PEN과 PBT의 상호에스테르 교환반응에 의한 용융온도의 감소 등이 복합적으로 일어남에 기인되는 것으로 해석할 수 있다.

윤활제의 첨가에 의한 PEN의 용융점도 조절. 고분자의 점도를 떨어뜨리는 또 하나의 방법으로서 윤활제의 적용을 들 수 있다. 윤활제는 크게 내부 윤활제와 외부 윤활제로 나누어 질 수 있으며 본 연구에서는 PEN의 고유 물성의 영향을 최소화하기 위하여 가공기기의 표면과 고분자의 attraction을 최소화시킬 수 있는 CaST를 3 wt% 첨가하여 PEN, PBT 그리고 PEN/PBT 블렌드의 용융점도 변화를 확인하여 Figure 5(a)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전반적인 점도의 감소가 이루어짐을 알 수 있으며 특히 이러한 점도의 변화는 PEN보다는 PBT에서 더 현저하게 일어나 50/50 블렌드를 제외하고 PBT의 점도가 가장 낮아짐을 알 수 있다. 또한 블렌드의 경우 CaST 첨가하기 전과 비교하면 75/25와 25/75 블렌드에 비하여 50/50 블렌드의 점도가 현저히 감소함을 알 수 있다. Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 CaST가 첨가된 블렌드는 열처리에 의하여 추가적인 점도의 감소가 일어나 점도가 10^3 poise까지 떨어져 290 ℃의 PET의 용융점도 범위와[13] 매우 유사해져 용융점도의 관점에서 PET와 유사한 가공성을 가질 수 있을 것으로 예측된다. 이상의 결과로부터 CaST의 첨가에 의한 용융점도 감소는 CaST의 윤활작용과 함께 CaST 용융점도에 영향을 미치는 또 다른 인자가 있음을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 CaST가 첨가된 PEN, PBT 그리고 PEN/PBT 블렌드의 DSC spectra와 n.m.r. spectra를 Figure

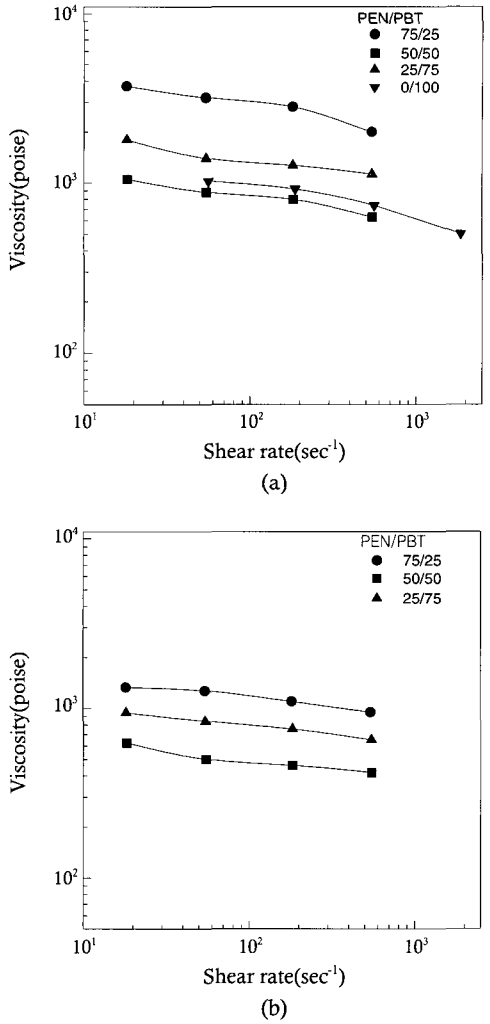


Figure 5. Rheolgical properties of PEN/PBT blends with CaST (3 wt%) at 270 ℃. (a) without annealing and (b) with annealing for 30 min.

6과 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN과 PBT 모두 용융온도의 감소를 보이며 이들 블렌드의 경우에는 CaST가 첨가되지 않는 블렌드와 비교하여 PEN과 PBT에 기인되는 용융온도의 차이가 현저히 감소함을 알 수 있으며 특히 이러한 현상이 50/50 블렌드에서 보다 두드러짐을 알 수 있다. 이들 블렌드를 열처리하는 경우 모든 조성에서 용융피크가 하나가 됨을 보이며 추가적인 용융온도의 감소를 보인다. 이로부터 CaST가 PEN과 PET의 상용성 증가 즉 상호에스테르 교환반응에 결정적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. Figure 5의 CaST 첨가에 따른 50/50 블렌드의 용융점도의 두드러진 감소는 이 조성이 다른 조성비에 비하여 에스테르기가 동량으로 존재하여 상호에스테르 교환반응이 가장 많이 일어날 가능성이 있고 CaST가 이를 촉진하여 그 결과, PEN과 PBT의 상용성이 증가되어 용융온도의 감소에 의한 결과로 해석할 수 있다. 열처리에 의한 추가적 용융점도 감소 또한 같은 맥락에서 해석할 수 있다. Figure 7(a)의 n.m.r spectra에서 확인된 바와 같이 미약하나마 CaST를 첨가하는 경우 50/50 블렌드에서 PEN-PBT의 공중합체에서 기인되는 4.84 ppm에서 피크를 확인할 수 있으며 열처리에 의하여 이

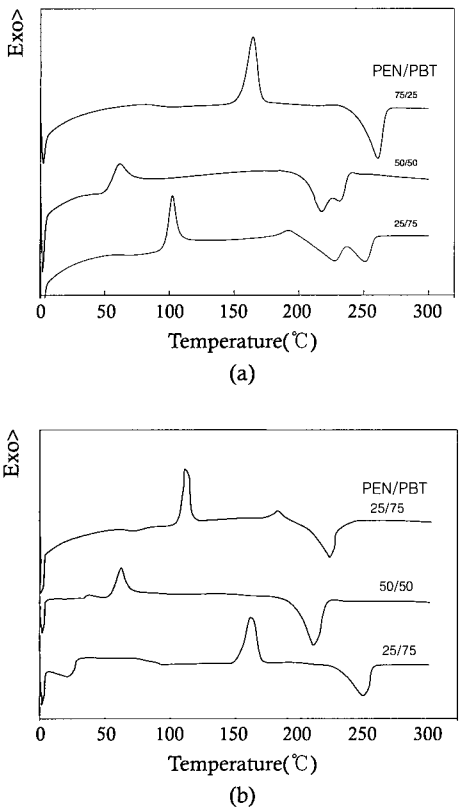


Figure 6. DSC thermograms of PEN/PBT blends with CaST (3 wt%). (a) without annealing and (b) with annealing at 270 ℃ for 30 min.

피크의 크기가 현저히 증가됨을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 CaST의 첨가에 의한 점도 감소는 CaST가 윤활제 역할을 하여 용융점도를 효과적으로 감소시킨다는 관점과 CaST가 윤활제 역할과 아울러 PEN과 PBT의 상호에스테르 교환반응을 촉진시키는 역할을 한다는 두 가지의 결론을 내릴 수 있다. 또한 전보에서[13] 확인된 바와 같이 CaST에 의하여 PEN, PBT 그리고 PEN/ PBT 블렌드의 열분해가 가속되어 분자량의 감소가 예측된다. Figure 5에 CaST 첨가에 따른 IV 변화를 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CaST의 첨가에 의하여 IV가 감소함을 보이고 PBT가 상대적으로 낮은 열안정성 때문에 PEN에 비하여 IV의 감소가 심함을 알 수 있다. 또한 열처리에 의해서도 추가적인 감소가 생김을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 CaST의 첨가에 의한 용융점도의 감소는 CaST의 윤활기능, 상호에스테르 교환반응의 촉진기능 그리고 열분해 촉진에 의한 결과로 해석할 수 있다.

PEN/PBT블렌드 기계적 물성. Figure 5에서 확인된 PEN, PBT 그리고 PEN/PBT의 열분해에 의한 이들의 분자량 감소는 이들의 기계적 특성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 Figure 8에 조성비에 따른 이들의 기계적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBT의 함량이 증가될수록 탄성계수, 인장강도 그리고 신율이 감소하여 PEN의 기계적 물성을 저하시킴을 알 수 있다. 따라서 점도 조절을 위하여 PBT를 PEN에 블렌딩하는 경우 PEN의 기계적 물성의 감소는 필연적이나 PBT 첨가에 의한 기계적 물성의 감소는 전보에서[13] 확인된 바와 같이 PEN의 320 ℃의 고온가공에 따른 열분해에 의한 기계적 물성 감소보다는 작음을 확인할 수 있으며 적절한 양의 PBT

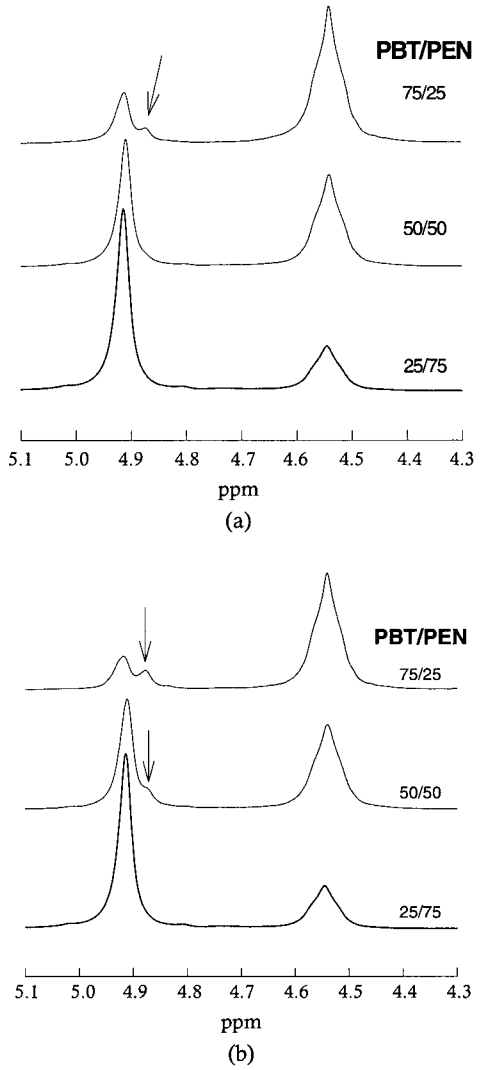


Figure 7. NMR spectra of PEN/PBT blends with CaST (3 wt%). (a) without annealing and (b) with annealing at 270 ℃ for 30 min.

첨가에 의하여 PEN의 용융점도 조절에 의한 가공성의 향상과 동시에 기계적 물성을 최적화시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 CaST의 첨가에 의한 열분해 촉진에 의하여 분자량이 감소함에 따라 이들의 기계적 물성이 감소하며 특히 PEN에 비하여 PBT의 물성 감소가 있음을 확인할 수 있으나 이 또한 PEN의 고온 가공에 따른 기계적 물성의 감소보다는 그 감소 폭이 작음에 따라 CaST의 함량을 적절히 조절하는 경우 가공성 향상과 함께 기계적 물성을 유지할 수 있을 것으로 예측된다.

결 론

본 연구에서는 PEN에 PBT와 윤활제를 함께 블렌딩하여 반응 용융가공에 의한 상호에스테르 교환반응을 유발시켜 PEN의 점도 조절을 시도하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PEN의 용융점도는 상대적으로 용융점도가 낮은 PBT를 첨가하여 조절할 수 있으며 PEN과 PBT의 용융가공 시 상호에스테르 교환

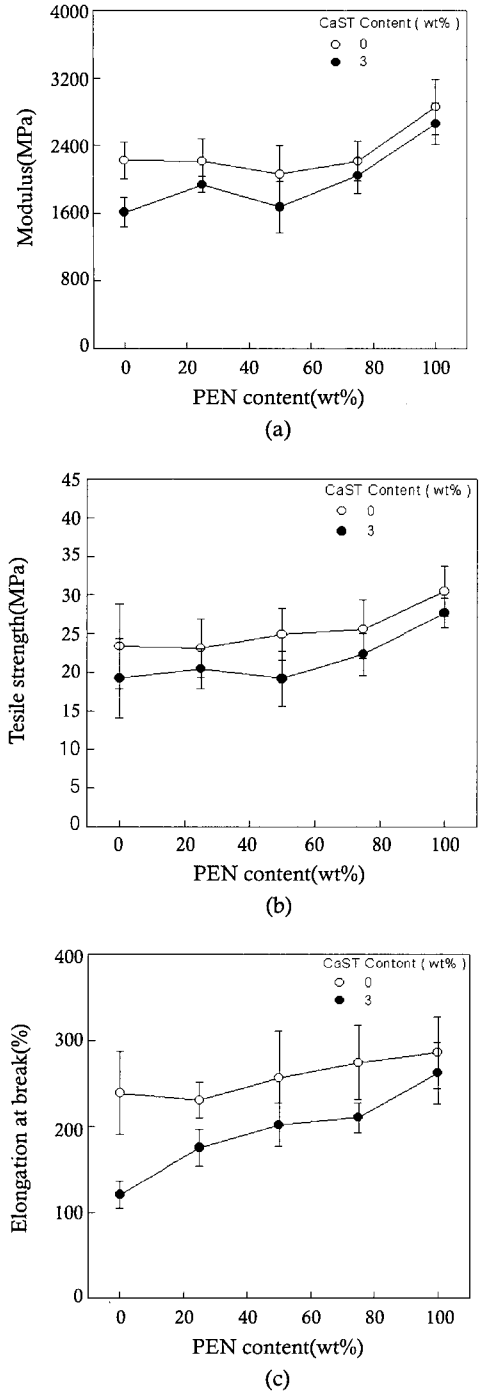


Figure 8. Mechanical properties of PEN/PBT blends. (a) Young's modulus, (b) tensile strength, and (c) elongation at break.

반응에 의하여 공중합체가 형성되어 결정영역이 감소되며 이와 함께 상호 상용성이 증가함에 따라 용융온도가 감소되어 결과적으로 추가적인 점도 감소를 유발시킬 수 있음을 확인하였다.

2) PEN/PBT 블렌드의 추가적인 용융점도 감소는 이들 블렌드를 열처리하여 상호에스테르 교환반응을 촉진시켜 얻을 수 있으나 이 경우 열분해에 따른 분자량 감소에 의해 용융점도 감소도 함께 일어남을 확인하였다.

3) PEN과 PBT 블렌드에 윤활제로 CaST를 첨가하는 경우 CaST가 윤활제로 작용하여 용융점도를 낮추며 동시에 PEN과 PBT의 상호에스테르 교환반응을 촉진시키는 역할을 함을 알 수 있었으며 또한 열분해에 영향을 미쳐 분자량 저하에 의해 용융점도가 감소됨을 확인할 수 있었다.

4) PEN에 PBT를 블렌딩하는 경우 고온가공에 따른 열분해에 의한 분자량 감소와 아울러 상호에스테르 교환반응이 발현되어 이들 블렌드의 기계적 물성이 감소됨을 확인할 수 있다. 하지만 이러한 감소의 폭이 PEN의 고온가공에서의 기계적 물성 감소보다는 작음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Jager, J. A. Juijin, C. J. M. van den Heuvel, and R. A.Huijts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1429 (1995).
2. S. Shimotsuma, T. Asai, M. Hosoi, and H., M. Masuda, U.S. Patent, 3,937,754 (1976).
3. T. Brand, *Chemical Market Reporter*, Apr. 14, 1997.
4. J. P. Cook, H .P. W. Hugill, and A. R. Lowe, British Patent ,604073 (1948).
5. G. A. Botelho, A. Queirs, and P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 299 (2000).
6. H. Kim and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **29**,475 (2005).
7. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.*, **16**, 367 (1981).
8. R. S. Poter and L. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
9. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
10. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).
11. R. Lindner, *Plastic Compounding*, 35 (1981).
12. E. B. Rabinovitch, E. Lacatus, and J. W. Summer, *J. Vinyl. Technol.*, **6**, 98 (1984).
13. H. Kim, J. Kim, S. Lim, K. Lee, M. Park, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **28**, 239 (2004).
14. D. D. B. Jung, A. J. Easteal, and D. Bhattacharyya, *Mat. Res. Innovat.*, **7**, 269 (2003).