

표면처리된 PET 섬유와 PP 복합재료에 관한 연구

함문석 · 김창현 · 류주환*†

호남석유화학(주), *충남대학교 고분자공학과
(2007년 7월 3일 접수, 2007년 11월 22일 채택)

A Study on Polypropylene and Surface Modified PET Fiber Composites

Moonseok Hahm, Chang-hyeon Kim, and Juwhan Ryu*†

Daedeok Research Institute, Honam Petrochemical Co.,
24-1 Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-726, Korea

*Department of Polymer Engineering and Science, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 3, 2007; Accepted November 22, 2007)

초록 : 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 섬유는 폴리프로필렌(PP)에 비해 높은 기계적 물성과 용융온도를 갖고 있어 폴리프로필렌의 기계적 물성을 향상시키기 위한 섬유강화재료로 사용이 가능함을 확인하였다. 그러나 PP와 PET 섬유는 상용성이 부족하여 복합재료의 기계적 물성이 저하되었으며 PET 섬유의 구조적인 특성상 PP-g-MAH를 첨가하여도 효과가 부족하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 NaOH 수용액으로 PET 섬유의 표면처리를 하여 PET 섬유의 표면에 친수성기를 도입하였으며 상용화제로서 PP-g-MAH를 첨가하여 기계적 물성이 우수한 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하고 SEM과 IR의 결과와 물성의 거동을 상호관련지었다.

Abstract : We confirmed that poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber had the possibility to improve the mechanical properties of polypropylene(PP) by fabricating PP/PET fiber composites because PET enhanced mechanical properties and higher melting temperature than PP. But lower compatibility of between PP and PET fibers induced poor mechanical properties of PP/PET fiber composites in spite of incorporating PP-g-MAH as compatibilizer. To solve these problems of PP/PET fiber composites, we carried out a surface treatment on PET fiber using NaOH solution and prepared PP/PET fiber composites with good mechanical properties by adding PP-g-MAH as a compatibilizer. Then the behavior of the mechanical properties was correlated with the results obtained from SEM and IR spectroscopy.

Keywords : polypropylene, PET fiber, PP-g-MAH, surface treatment, compatibilizer.

서 론

폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)는 에틸렌글리콜(EG)과 테레프탈산(TPA)의 에스테르화 반응과 중축합반응에 의해 만들어지는 폴리머로서 섬유, 필름과 최근에는 음료용 병으로 용도가 확대되고 있다. 또한 폴리프로필렌(PP)은 대표적인 범용수지로서 저렴한 가격과 용이한 가공성으로 인해 산업 전반에 사용되고 있다. 그러나 엔지니어링 플라스틱에 비해 낮은 기계적 물성을 갖고 있어 이를 극복하고자 각종 무기첨가제를 첨가하거나 타 고분자와의 블렌드를 형성하는 등의 방법을 사용하고 있다.

고분자 블렌드는 사용되는 각각의 고분자의 장점이 최대한 발휘될 수 있도록 최적의 조성과 함량을 바탕으로 최종제품의 사용 목적을 이룰 수 있게 설계된다. 유리섬유를 첨가하는 경우에는 유리섬유의

구조적인 특징으로 인해 복합재료의 기계적 물성을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 유리섬유 복합재의 경우에는 사출성형시 유리섬유의 배향에 의해 제품의 변형이 일어날 수 있고 이를 해결하기 위해 무정형의 TALC나 CaCO₃와 같은 무기 첨가제나 고무와 같은 고분자를 첨가하기도 한다. 고분자섬유 복합재료는 고분자섬유가 유리섬유와 달리 유연하기 때문에 제품의 후변형이 작고 고분자섬유의 선택에 따라 기계적 물성도 개선시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 고분자섬유 복합재료는 유리섬유 복합재료와 달리 고분자 고유의 열특성으로 인해 무기재료에 비하여 선택의 폭이 좁고 많은 고분자간의 상용성에 대한 이해와 적절한 조치가 필요하고 고분자섬유의 선택시 PP 보다 열적으로 안정한 소재를 선택할 필요가 있다. 따라서 PP 보다 높은 T_m을 갖는 소재를 선택하는 것이 필수적이다. 그리고 일반적인 고분자 블렌드의 관점에서 복합재료의 상용성도 함께 검토되어야 하고 상용성의 저하는 기계적 물성의 저하를 의미할 수 있다. 대부분의 PET 섬유 복합재료는 섬유가 갖는 섬유가 갖는 장점을 활용하여 기계적 물

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: juwhan@cnu.ac.kr

성을 개선하는 것을 목적으로 하지만 많은 연구에서 기계적 물성이 저하되는 결과를 확인하였다. 그리고 이러한 문제점을 해결하기 위해 여러 가지 첨가제가 제안되어 있으며 PP를 매트릭스로 하는 복합재료에는 PP-*g*-MAH가 자주 이용되고 있다.^{1,2} 그러나 PET는 PP-*g*-MAH와 화학적으로 반응할 수 있는 특성이 없기 때문에 기계적 물성이 개선되는 효과가 크지 않음이 일반적으로 알려져 있다.³ 따라서 PP-*g*-MAH와 같은 상용화제를 사용하기 위해서는 표면처리와 같은 전처리 방법이 필요함을 알 수 있었다. 알칼리 수용액에 의한 폴리에스터 섬유의 표면처리 방법은 감량가공법으로 알려져 있으며 폴리에스터 섬유가 실크와 같은 부드러운 촉감을 갖게 하면서 우수한 염색성을 갖게 하기 위해 이용되고 있다. 또한 PET는 에스터 결합을 하고 있어 쉽게 가수분해되는 특징을 갖고 있기 때문에 PET 섬유의 표면처리를 위한 매우 효과적인 방법일 뿐 아니라⁴⁻⁷ PET의 물리적, 화학적 재활용 방법으로도 활용되고 있었다.⁸⁻¹²

이에 본 연구에서는 PP/PET 섬유 복합재료의 기계적 물성을 효과적으로 개선하기 위해 PET 섬유의 표면처리를 실시하였고 표면처리를 통하여 상용화제의 기능을 향상시켜 기계적 물성이 우수한 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하고자 하였다. 세부적인 연구내용으로 PET 섬유의 표면처리는 PET가 쉽게 가수분해가 될 수 있다는 특징을 이용하여 NaOH 수용액을 사용하여 표면처리를 하였고 상용화제로서 PP-*g*-MAH를 첨가하여 PP와 PET 섬유의 계면특성이 우수한 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하였다. 이를 위하여 적절한 표면처리 시간과 PET 섬유와 복합재료의 표면처리 전후의 차이점을 분석하였으며 최종적으로 PET 섬유의 함량의 증가에 따른 기계적 물성의 변화를 비교함으로써 PET 섬유의 표면처리 효과를 검토하였다.

실 험

시험재료 및 기기. 이 실험에서는 MFI 8~10이고 M_w 250000~300000인 수지와 MFI 8~12, M_w 230000~280000인 호남석유화학(주)의 호모폴리프로필렌과 KURARAY사의 스테이플 PET 섬유(1.5 denier)를 사용하였다. 그리고 호모폴리프로필렌에 무수말레인산 그래프트율이 5%이고 중량평균분자량이 40000인 PP-*g*-MAH(호남석유화학(주), PH-200)를 상용화제로서 사용하였다. 또한 PET 필름의 젖음성 측정을 위하여 두께가 12 μm 이고 이축연신법으로 제조된 인 PET 필름(화승인더스트리)과 formamide/(ethylene glycol/mono-ethyl ether)의 혼합으로 만들어져 판매되고 있는 Wako Pure Chemical사의 젖음성 측정시약을 준비하였다. 그리고 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하기 위해 주문제작된 이축 니더믹서(10 L, 이방향)와 SM PLATEC사의 이축압출기인 TEK 40(*co*-rotation, non-intermesh, L/D 40)을 이용하여 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하였다.

PET 필름의 젖음성 측정. PET 필름의 젖음성 측정은 PET 섬유의 표면처리 결과를 상대적으로 비교하고자 실시하였다. PET 필름은 60 $^{\circ}\text{C}$, 6시간 건조하여 0.1 N NaOH 수용액중에 0.5, 1, 2, 3시간 동안 담근 후 꺼내어 증류수로 세정하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 PET 필름 위에 Wako Pure Chemical사의 시약을 면봉으로 도포하여 10초 동안 도포된 시약이 형상을 유지하는 상태를 조사하였다.

PET 섬유의 표면처리. PET 섬유는 표면처리에 앞서 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조하였으며 건조된 PET 섬유는 0.1 N NaOH 수용액(상온, 1시간)중에서 가수분해하여 표면처리를 하였다. 그리고 건조후에 섬유표면에 남아 있을 수 있는 NaOH를 제거하기 위해 증류수로 세정하였고 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 건조하였다.

PET 섬유 마스터배치 제조. PET 섬유는 작은 충격에도 쉽게 부풀어져 부피가 크게 증가하여 매트릭스인 PP와 섞이지 않으므로 PET 섬유의 분산과 많은 양의 PET 섬유를 첨가할 수 있도록 마스터배치로 제조할 필요가 있었다. 이에 표면처리된 PET 섬유와 표면처리하지 않은 PET 섬유는 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 이축 니더믹서에 각각 투입하여 용융수지 온도가 165 $^{\circ}\text{C}$ 가 될 때까지 30 rpm의 속도로 혼합, 용융한 후 170 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 일축 압출기내에 투입하여 30 wt%가 첨가된 2종의 PET 섬유 마스터배치를 제조하였다.

PP/PET 섬유 복합재료의 제조. 2종의 PET 섬유 마스터배치는 PP에 첨가비율을 달리하여 PET 섬유가 0, 5, 10, 15, 20 wt%가 되도록 조절하였으며 상용화제로서 PP-*g*-MAH와 함께 Hensile 믹서를 이용하여 800 rpm, 30 초간 혼련하고 2축 압출기로 PP/PET 섬유 복합재료를 제조하였다. 압출기의 온도는 다이 부분을 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 것 외에는 PET 섬유가 가능한 용융되지 않도록 모든 히터를 170 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였으며 냉각수를 충분히 순환시켜 온도는 용융수지의 온도가 190 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하지 않도록 하였다. 또한 PP/PET 섬유 복합재료의 압출기내의 체류시간은 약 30초였으며 압출속도는 약 60 kg/hr였다.

결과 및 토론

PP/PET 섬유 복합재료의 기계적 물성. PET는 PP에 비해 높은 인장강도를 갖고 있을 뿐 아니라 섬유로 제조되는 과정에 고분자 사슬의 배향에 의해 훨씬 높은 인장강도를 갖게 된다. 따라서 PET 섬유를 PP에 첨가할 경우 유리섬유의 첨가에서와 같은 인장강도의 향상을 기대할 수 있다. PP/PET 복합재료에서 많이 사용되는 상용화제로는 PP-*g*-MAH와 EPDM-*g*-MAH 그리고 SEBS-*g*-MAH를 이용한 연구가 있었다.^{22,23} 그러나 PP-*g*-MAH를 이용하여 실험적으로 검증해본 결과 기존의 연구내용과 달리 기계적 물성의 개선효과가 거의 없었으며 SEM을 통하여 PET 섬유의 계면을 조사해본 결과 Figure 1과 같이 상용화제로 사용된 모든 첨가제가 PET 섬유와 상용성이 거의 없음을 확인하였다. 그리고 PP-*g*-MAH를 첨가한 PP/PET 섬유 복합재료의 인장강도와 신율을 조사해본 결과 Figure 2와 같이 PET 섬유의 함량이 증가하면서 모두 감소하는 것을 확인하였다.

상용화제로서 PP-*g*-MAH의 기능을 고찰해보면 PP 부분은 고분자 사슬의 얽힘에 의한 물리적 기능과 MAH의 극성기 부분에 의한 화학적 기능으로 나누어진다.^{24,25} 따라서 PP/PET 섬유 복합재료의 기계적 물성을 효과적으로 개선하기 위해서는 다양한 상용화제와 PP의 물리적 상용성을 검토할 수도 있지만 PET 섬유의 표면처리를 통한 접근이 보다 용이할 것으로 판단하였다. 그리고 PET 섬유 마스터배치를 사용하지 않을 경우 PET 섬유의 첨가에 큰 어려움이 있었다. PET 섬유는 약간의 충격에도 솜처럼 쉽게 부풀어 부피가 크게 증가하여 PP 펠렛과 섞이지 않고 많은 양의 섬유를 첨가하기가 곤란하였다. 따라서 PET 섬유의 분산성과 취급상의 문제를 해결하기 위해서

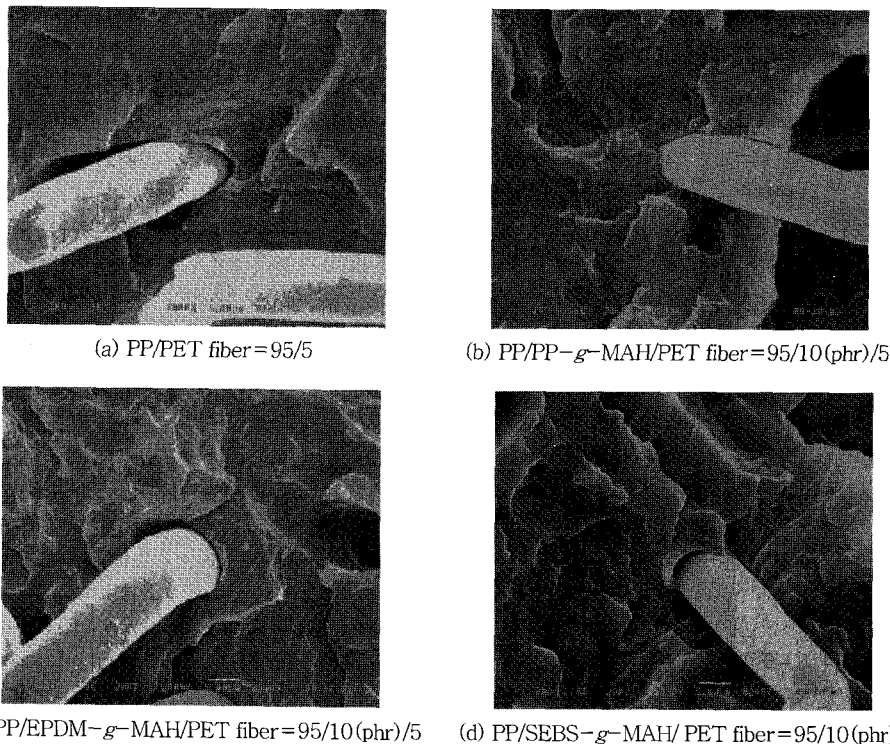


Figure 1. SEM images of PP/PET fiber(95/5 wt%) composites with (a) no compatibilizer, (b) PP-*g*-MAH (10 phr), (c) EPDM-*g*-MAH(10 phr), and (d) SEBS-*g*-MAH(10 phr).

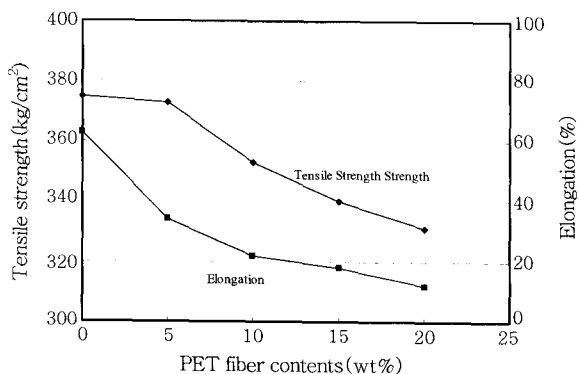
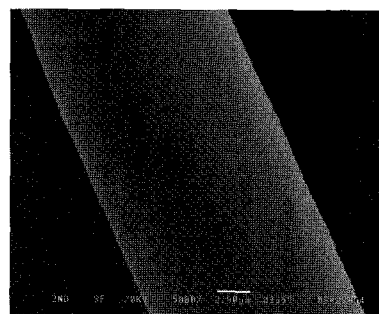
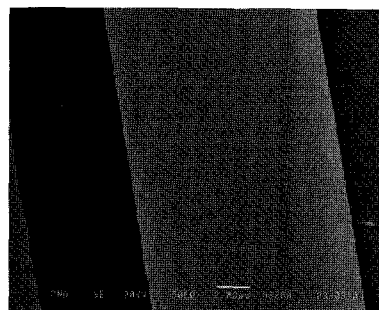


Figure 2. Tensile strength and elongation properties of PP/PET fiber composites with the amount of PET fiber.

도 반드시 마스터배치로 제조하는 것이 좋다고 판단되었다. 그리고 PP/PET 섬유 복합재료는 고분자 섬유가 그 형상을 유지하고 있어야 기계적 물성이 유지될 수 있기 때문에 이축압출기를 이용하여 PP/PET 섬유 복합재료를 제조할 경우 압출기의 온도를 적절하게 유지하는 것이 무엇보다 중요하였다. 실험적으로 동일 압출속도에서 압출기의 설정온도가 190 °C를 초과하면 PET 섬유가 끊어지거나 부분적으로 용융되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 기계적 물성을 측정하기 위해 사출성형으로 시편을 성형할 경우에도 170 °C를 유지하였다. PET 섬유는 표면처리에 의해서도 손상될 수 있으며 기계적 물성에 영향을 줄 수 있으므로 가능한 PET 섬유가 원형을 유지할 수 있도록 해야 한다. 만약 PET 섬유가 지나친 가수분해에 의해 심각하게



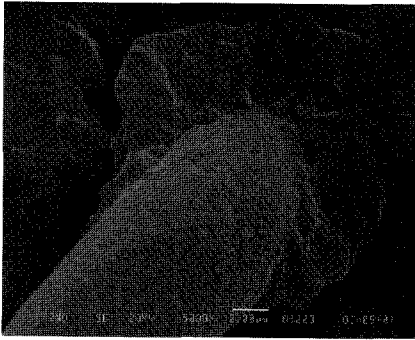
(a) Before surface pretreatment of PET fiber



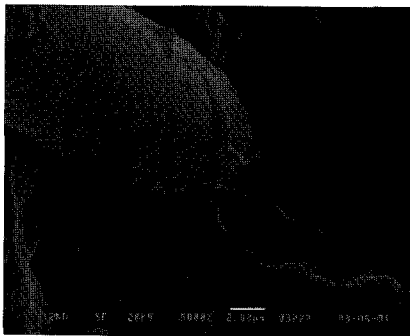
(b) After surface pretreatment of PET fiber

Figure 3. SEM images of PET fiber (a) before hydrolysis and (b) after hydrolysis.

손상되었다면 PP/PET 섬유 복합재료의 기계적 물성도 영향을 받을 수 있다고 판단되었으나 SEM 측정을 통해 심각한 외관의 변화가 없



(a) PP/PP-*g*-MAH/surface treatment PET fiber=95/2.0 (phr)/5



(b) PP/PP-*g*-MAH/surface treatment PET (no washing)=95/2.0 (phr)/5



(c) PP/PP-*g*-MAH/ no-surface treatment PET fiber=95/2.0 (phr)/5

Figure 4. SEM images of PP/PP-*g*-MAH/PET fiber (95/2/5 wt%) composites on (a) surface treatment and washing of PET fiber, (b) surface treatment and no-washing, and (c) no-surface treatment of PET fiber.

는 것을 확인하였다(Figure 3). 표면처리를 거친 PET 섬유가 첨가된 복합재료는 Figure 4(a),(c)와 같이 PET 섬유의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가한 반면 표면처리가 되지 않은 경우에는 현저하게 저하하였다. Figure 4(b)는 PET 섬유의 표면처리후 NaOH 수용액을 세정하지 않은 복합재료의 계면을 SEM으로 관찰한 것으로서 표면처리에도 불구하고 계면특성이 Figure 4(a)와 큰 차이가 있는 결과를 얻을 수 있었다. 세정하지 않은 PET 섬유가 첨가된 복합재료의 계면은 중류수로 세정된 PET 섬유가 사용된 복합재료에 비해 계면특성이 저하되었다. 이러한 특징은 PET 섬유의 표면에 남아있는 NaOH 입자가 PP-*g*-MAH의 작용을 방해하였기 때문으로 판단된다. 따라서 계면에서 박리가 일어나는 현상을 볼 때 기계적 물

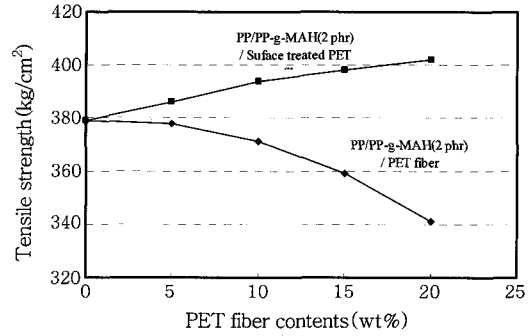


Figure 5. Effect of surface treatment of PET fiber on the tensile strength of PP/PP-*g*-MAH/PET fiber composites.

성도 저하될 수 있음을 예측할 수 있으며 NaOH로 표면처리를 실시할 경우 반드시 세정하여 사용되어야 할 것으로 판단되었다. 이러한 결과를 바탕으로 PP/PET 섬유 복합재료에서 PET 섬유의 표면처리에 의해 PP-*g*-MAH는 상용화제로 사용할 수 있었고 PET 섬유의 함량이 증가함에 따라 Figure 5와 같이 인장강도가 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 초기 실험에 사용한 SEBS-*g*-MAH와 EPDM-*g*-MAH도 복합재료의 목적에 따라 충분히 상용화제로 사용될 수 있을 것으로 예측할 수 있었다.

PET 섬유의 표면처리. PET 섬유의 전처리의 목적은 전처리로 인해 PET 섬유중에 MAH와 결합할 수 있는 반응성 그룹을 도입하는 것이다. 또한 PP-*g*-MAH는 주로 -OH 그룹과의 화학적 반응을 통하여 공유결합 또는 수소결합을 형성하므로 PET 섬유중에 -OH 그룹을 도입하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 한편, PET는 고분자 사슬 중에 에스테르기를 갖고 있어 -C=O 그룹보다 상대적으로 약한 결합을 하고 있는 -C-O 결합이 수분에 의해 쉽게 분해된다.^{13,14} 또한, PET는 산 또는 염기에 의해서도 쉽게 분해된다고 알려져 있고 가수분해에 의해 고분자 사슬 말단에 -OH와 -COOH를 형성한다고 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁸ 이러한 PET의 가수분해 특징은 표면처리를 하고자 하는 목적과 상당히 근접하고 있으나 가수분해에 의해 PET 섬유의 높은 인장강도가 저하될 수 있으므로 가능한 짧은 시간에 이루어질 필요가 있다.

이에 본 실험에서는 짧은 시간내에 PET 섬유를 효과적으로 전처리 하기 위해 가수분해 특성이 우수한 NaOH 수용액을 사용하였다. 그러나 PET 섬유는 표면처리 결과를 쉽게 확인하기가 어려우므로 PET 필름을 이용하여 간접적으로 PET 섬유의 가수분해 정도를 상대적으로 비교하였다.¹⁹ 0.1 N NaOH 수용액에 처리된 PET 필름은 Figure 6처럼 초기에 36 dyne/cm의 표면장력을 나타내었으나 처리시간이 증가함에 따라 점차 42 dyne/cm까지 증가하였다. 그리고 처리시간은 약 1시간이 지나면 표면장력이 크게 증가하지 않음을 확인하였고 가수분해에 의한 PET 섬유의 표면처리 시간은 약 1시간이 적당할 것으로 판단하였다. 표면처리 전의 PET 필름은 매우 낮은 표면장력을 나타내었으나 이러한 원인은 이축연신에 의한 PET 필름의 제조과정에서 분자사슬의 배향에 의한 영향으로 예측되며 이러한 표면처리의 결과를 상대적으로 비교하기에는 충분히 차이가 있다고 판단된다. PET 필름을 이용하여 간접적으로 가수분해 정도를 확인할 수도 있으나 여기서는 PET 섬유의 가수분해를 다른 방법으로 확

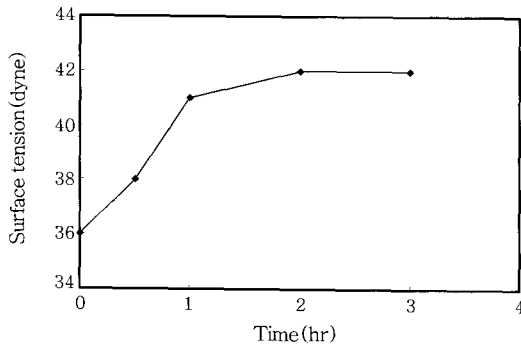


Figure 6. Surface tension of PET film as a function of surface treatment time.

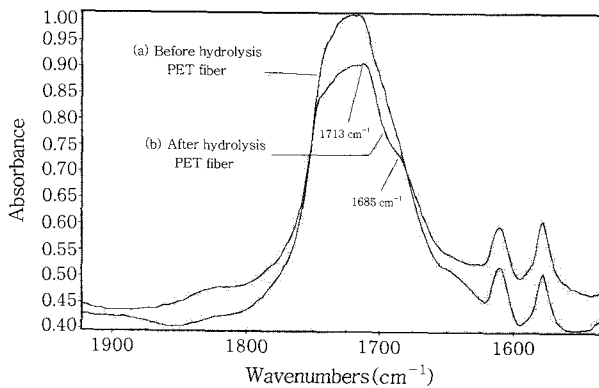


Figure 7. FT-IR spectra of pre-treated PET fibers.

인하기 위해 Microscope IR을 이용하였다. 현미경이 장착된 FT-IR은 섬유, 분말 등 시편제작이 곤란한 시료의 분석에 적당하며 FT-IR 특성상 분자의 진동운동을 이용하여 정성 및 정량분석이 가능하므로 PET의 가수분해 특성을 효과적으로 분석할 수 있다. 실험결과 Figure 7과 같이 $-C=O$ 피크가 있는 1713 cm^{-1} 를 중심으로 피크가 작아지면서 1685 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 형성되는 것을 볼 수 있었다. 1713 cm^{-1} 의 $-C=O$ 피크가 넓어지는 것은 PET 섬유의 가수분해에 의해 분자 사슬 말단에 $-COOH$ 와 $-OH$ 그룹을 형성하고 이러한 그룹은 PET 섬유에 남아있는 $-C=O$ 그룹과 수소결합을 형성하여 dimer를 형성한 결과로 판단된다.²⁰ 그리고 PET 섬유의 가수분해는 대부분 비결정성 부분에서 이루어지므로 가수분해에 의한 표면처리를 거친 PET 섬유는 상대적으로 결정성 부분의 특성이 증가하여 1685 cm^{-1} 에 새로운 피크를 형성한다고 보고되어 있다.²¹ 그러나 이런 관점에서 검토하기 위해 PET의 결정피크로 알려진 1340 cm^{-1} 과 1372 cm^{-1} 피크를 조사해보았지만 Figure 8과 같이 PET의 결정 피크의 변화가 작음을 확인하였으며 본 실험과 같은 표면처리 조건으로 가수분해에 의한 결정화도가 증가했다고 보기에는 무리가 있었다. 따라서 PET 섬유의 결정화도가 PP/PET 섬유 복합재료의 기계적 물성에 영향을 크게 미치지 않는 것으로 판단되었다.

결 론

PP와 PET 섬유는 서로 비상용성을 갖는 재료임에 불구하고 PET

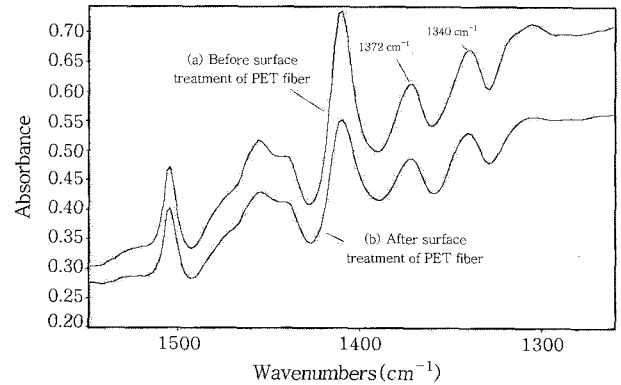


Figure 8. The crystalline bands of infrared spectra of PET fiber.

섬유의 표면처리에 의해 PP와 PET 섬유간의 계면 접착력이 향상되었음을 확인하였다. NaOH 수용액에 의한 표면처리 방법은 짧은 시간에도 효과적인 PET 섬유의 표면을 가수분해하여 친수성기를 도입하였고 이때 PP-g-MAH는 상용화제로서 기능을 나타낼 수 있었다. 그리고 PET 섬유의 함량이 증가함에 따라 PP/PET 섬유 복합재료의 인장강도도 효과적으로 증가함을 알 수 있었다. 이 실험을 통하여 복합재료의 조성이 서로 상용성이 없을지라도 표면처리와 같은 적절한 방법을 이용하면 상용화제를 사용할 수 있게 되고 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있음을 확인하였으며 상용화제 선택의 폭도 넓어질 수 있을 것으로 예측할 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2005년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의해 연구되었으며 도움을 주신 분들께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Akbari, A. Zadhoush, and M. Haghghat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3986 (2007).
2. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *Polymer*, **42**, 4537 (2001).
3. C. P. Papadopoulou and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **41**, 2543 (2000).
4. A. Launay, F. Thominet, and J. Verdu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 385 (1999).
5. C. Y. Kao, W. H. Cheng, and B. Z. Wan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1939 (1998).
6. L. D. Zhang and Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3010 (2000).
7. P. Gañán and Mondragon, *J. Mater. Sci.*, **39**, 3121 (2004).
8. A. Janevski, G. Bogoeva-Gaceva, and E. Mäder, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 239 (1999).
9. D. A. Silva, A. M. Betioli, P. J. P. Gleize, H. R. Roman, L. A. Gómex, and J. L. D. Ribirio, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1741 (2005).
10. A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, and M. Pracella, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1875 (2000).
11. G. P. Karayannidis and D. S. Achilias, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 128 (2007).

12. S. Mishra, V. S. Zope, and A. S. Goje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3305 (2003).
13. T. Boxus, M. Deldime-Rubbens, P. Mougnot, S. Yves-Jacques, and J. Marchand-Brynaert, *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 589 (1996).
14. S. S. Hosseini, S. Taheri, A. Zadhoush, and A. Mehrabani-Zeinabad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2304 (2007).
15. N. S. Allen, M. Edge, H. Daniels, and D. Royall, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 373 (1998).
16. C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall, *Polymer*, **41**, 2521 (2000).
17. T. Yoshioka, M. Ota, and A. Okuwaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 675 (2003).
18. P. Mougnot, M. Koch, I. Dupont, S. Yves-Jacques, and J. Marchand-Brynaert, *J. Colloid Interf. Sci.*, **177**, 162 (1996).
19. ASTM D 2578.
20. C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall, *Polym. Degrad. Stabil.*, **67**, 149 (2000).
21. L. D'esposito and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **14**, 1731 (1976).
22. M. Heino, J. Kirhava, P. Hietaoaha, and J. Seppälä, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 241 (1997).
23. A. Pawlak, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 203 (1999).
24. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999).
25. M. Dharmarajan, S. Datta, G. V. Strate, and L. Ban, *Polymer*, **36**, 3849 (1995).