

사슬 연장제의 에폭시기 함량에 의해 개질된 Poly(lactic acid)의 유변 물성

박재오 · 최우진 · 김광제[†] · 이재흥 · 신재섭*

한국화학연구원, *충북대학교 화학과

(2017년 9월 20일 접수, 2018년 1월 2일 수정, 2018년 1월 3일 채택)

Rheological Properties of Poly(lactic acid) Modified by Contents of Epoxy Group in Chain Extender

Jae O Park, Woo Jin Choi, Kwang Je Kim[†], Jae Heung Lee, and Jae Sup Shin*

Chemical Materials Solutions Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received September 20, 2017; Revised January 2, 2018; Accepted January 3, 2018)

초록: Poly(lactic acid)(PLA)는 신재생 자원을 이용하여 생산한 친환경 고분자이나, 용융 강도(melt strength)가 낮아서 발포제품 등에 적용이 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해서 일반적으로 사슬 연장제(chain extender)를 사용하여 PLA의 용융 강도를 향상시키고 있다. 본 연구에서는 스티렌 단량체와 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate)의 비율을 3.5:1로 일정하게 유지하고, 에폭시 함량을 결정하는 글리시딜 메타아크릴레이트(glycidyl methacrylate)는 총 단량체 대비 35~65% 범위로 조절하여 사슬 연장제를 중합하였다. 에폭시기 함유 사슬 연장제로 개질된 PLA의 저장 탄성률, 손실 탄성률, 복합 점도, 신장 점도를 측정하고 비교하였다. 사슬 연장제의 에폭시기 함량이 증가할수록 저장 탄성률과 손실 탄성률이 일치하는 교차점이 각주파수가 작은 방향으로 이동하였다. 사슬연장제로 개질된 PLA를 탄산수소나트륨으로 발포한 결과 발포 형성이 잘 이루어 졌으며 에폭시기의 함량이 많은 경우 발포 배율이 더 증가하였다.

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) is an eco-friendly polymer produced by using renewable resources, but it is difficult to apply it to foamed products because of low melt strength. In order to solve this problem, a chain extender is generally used to improve the melt strength of PLA. In this study, glycidyl methacrylate, which determined the epoxy contents, was used in the range of 35 to 65 wt% in polymerization, while the ratio of styrene monomer to methyl methacrylate remained constant at the ratio of 3.5: 1. The storage modulus, loss modulus, complex viscosity, and elongational viscosity of PLA modified with chain extender containing different epoxy group contents were measured and compared. As the epoxy group content of the chain extender increased, the crossover points where the storage modulus and the loss modulus coincided shifted toward smaller level of angular frequency. The PLAs modified with chain extenders were foamed with sodium hydrogen carbonate. The foams were formed well and the expansion ratios were further increased when the content of epoxy group in chain extender was large.

Keywords: rheological properties, poly(lactic acid), chain extender, foam.

서 론

대부분의 고분자 재질의 포장재는 석유화학 원료에 기반을 두고 있는데, 사용 후 매립이나 소각 시에 큰 환경문제를 불러 일으키고 있다.^{1,2} 그런데 poly(lactic acid)(PLA)는 제조 단계에서도 독성 물질을 사용하지 않고 신재생 자원을 이용하여 생산하는 친환경 생분해성 고분자이다.^{3,4} 이 PLA는 우수한 광

택, 높은 인장강도, 좋은 열밀봉성(heat sealability)의 장점을 가지는 반면에 낮은 용융강도, 취약성의 단점을 가지고 있다.

이러한 단점은 PLA 적용을 위한 최종 가공 단계에서 큰 장애 요인이 되고 있고 이것을 극복하기 위해서 일반적으로 사슬 연장제를 사용한다.^{5,9} 이 사슬 연장제 가운데 에폭시 그룹이 함유된 것이 있는데, 이 에폭시 그룹은 PLA의 카복실기(carboxyl group), 하이드록시기(hydroxyl group)와 반응 결합을 하여 PLA의 분자량과 사슬망(chain entanglement)을 증가시킨다. 이렇게 되면 PLA의 단점이었던 용융강도와 취약성이 개선되어 다양한 플라스틱 포장재 또는 용기 제작을 위

[†]To whom correspondence should be addressed.
kjkim@kriict.re.kr, ORCID[®]0000-0001-7306-8477
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

한 가공 물성이 효과적으로 향상될 수 있다.

PLA의 용융강도를 증가시키기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔는데, Dean 등의¹⁰ 연구팀은 라우로일 과산화물(lauroyl peroxide)을 사용하여 PLA 주사슬에 결가지화(branching), 사슬 연장화 반응을 하였을 때 용융강도가 효과적으로 증가한다고 보고하였다. 이들의 열분석을 통해서 결가지화에 의한 결정화도가 줄어들었다고 확인하였으며 이와 같은 거동은 필름과 발포체 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 설명하였다. Corre 등의¹¹ 연구팀은 상용 에폭시 함유 사슬 연장제(Joncryl® 4368-BASF)와 PLA의 반응성 압출 공정의 거동과 유변 특성을 조사하였다. 이 사슬연장제의 사용 함량에 따라 유변 특성뿐만 아니라 물리화학 특성도 관찰하였다. 그리고 Zhou 등은¹² 사슬 연장제인 폴리스티렌/폴리글리시딜 메타아크릴레이트(PS/PGMA) 공중합체와 PLA의 용융 배합을 통해 가지화하여 사슬 연장제를 사용하지 않은 PLA와 비교하여 개선된 복합 점도(complex viscosity)와 신장 점도(elongational viscosity)를 확인하였다. Mihai 등은¹³ 스티렌-아크릴 에폭시 함유 사슬 연장제를 사용하여 사슬 가지화(chain-branching)한 PLA의 유변, 결정화, 압출발포 특성을 조사하였다. PLA 등급(amorphous, semi-crystalline)과 발포제(CO₂)의 함량에 따른 발포의 물성 및 특성을 관찰하였다.

상기 문헌들의 연구 결과에서 언급한 바와 같이 PLA의 용융강도의 증진은 사슬 연장제의 종류나 고분자 구조, 그리고 사용하는 고분자 전체 함량의 변화 등을 통해서 얻어질 수 있다. 특히 PLA의 카복실기와 반응할 수 있는 사슬 연장제의 에폭시 그룹의 역할은 중요하다. 에폭시 그룹의 함유 정도를 나타내는 에폭시 당량은 중합반응 시 에폭시 함유 단량체의 함량에 따라 결정된다. 따라서 사슬 연장제 에폭시 당량 값의 변화에 따라 PLA의 용융강도에 큰 영향을 미칠 수 있다. 저자들이 알기로는 사슬 연장제의 에폭시 당량 값에 따른 체계적인 PLA의 유변 물성이 보고되지 않았다.

본 논문에서는 에폭시기 함유량이 다른 사슬 연장제를 중합하고, 이 사슬 연장제로 개질된 PLA의 유변 저장 탄성률, 손실 탄성률, 복합점도, 신장 점도 등을 측정하고 탄산수소나트륨의 발포제로 개질된 PLA의 발포 형상을 관찰하였다. 사슬 연장제의 에폭시 당량의 변화에 따른 개질된 PLA에 미치는 유변 물성의 영향을 조사하였다.

실 험

재료. 사슬 연장제 중합을 위한 단량체로는 글리시딜 메타아크릴레이트(GMA, 98%, 삼전순약), 메틸 메타아크릴레이트(MMA, 99%, 삼전순약), 스티렌 단량체(SM, 99.5%, 삼전순약)를 사용하였다. 디메틸포름아미드(DMF, 99%, 삼전순약)는 반응 용매로, 아조비스부티로니트릴(AIBN, 98%, 삼전순약)은 개시제로 각각 사용하였다. 1-도데칸티올(1-dodecanthiol,

95%, TCI)은 사슬 연쇄 이동제로서 분자량 조절에 사용하였다. 사용한 시약은 별도의 정제 없이 이용하였다. PLA는 Natureworks(4032D)사의 제품이었으며. 발포제는 탄산수소나트륨으로 SK-Chemical에서 공급받아 사용하였다. 브롬화테트라에틸암모늄(98%, Aldrich), 과염소산(70%, 대정화금)은 에폭시 당량의 측정에 사용하였다.

사슬 연장제의 제조와 물성측정. 사슬 연장제의 중합에서 단량체 SM과 MMA를 3.5:1의 비율로 일정하게 유지하고 전체 단량체 대비 GMA 함량을 35~65 wt%의 범위 내에서 에폭시 당량을 달리하여 조절하였다. 1-도데칸티올은 단량체 대비 3 wt%로써 단량체와 함께 혼합하여 정량 펌프를 통해 반응기로 공급하였다. 한편, 총 단량체 대비 40 wt%의 DMF와 6 wt%의 AIBN을 다른 공급 용기에서 다른 정량 펌프를 이용하여 반응기로 공급하였다. 2리터의 3구 둥근 플라스크를 오일 중탕조에서 80 °C로 유지하고, 질소 분위기 하에서 단량체와 개시제 용액을 일정한 유량으로 각각 공급하면서 7시간 정도 중합하였다. Figure 1에 사슬 연장제를 중합하기 위한 반응 장치의 모식도를 나타내었다. 반응이 끝난 중합 용액을 물에 침전을 생성한 후 충분히 건조하였다.

에폭시 당량은 에폭시기 1 mol을 함유하는 수지의 질량(g)으로 정의된다. 에폭시 당량은 KS M ISO 3001(플라스틱-에폭시 컴파운드-에폭시 당량의 측정)의 규격에 따라 측정하였다. 이 방법은 에폭시기는 브롬화테트라에틸암모늄에 0.1 mol/L의 과염소산 표준 적정 용액을 작용시킴에 따라 생성된 유리브롬화수와 반응하는데 이것을 크리스탈바이올렛 지시용액으로 종말점을 확인하여 측정한다. 에폭시 당량 EE(g/mol)는 식 (1)로부터 계산하였다.

$$EE = \frac{1000m}{(v_1 - v_0) \left(1 - \frac{(t - t_s)}{1000}\right) c} \quad (1)$$

m: 시료의 질량(g)

*v*₀: 바탕 시험의 적정에 필요한 과염소산 용액의 양(mL)

*v*₁: 측정 시험에 필요한 과염소산 용액의 양(mL)

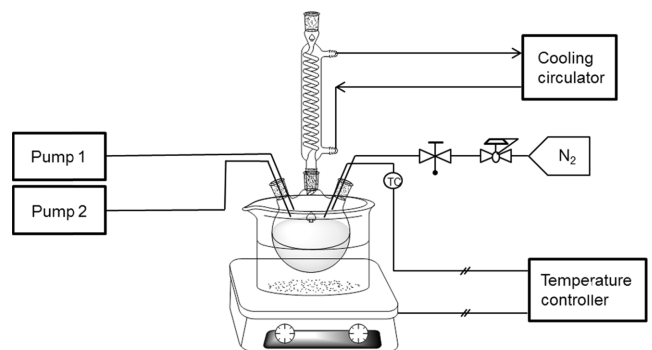


Figure 1. Apparatus for polymerizing chain extender.

- t : 바탕 시험과 측정 시험시에 과염소산 용액의 온도(°C)
 t_s : 표준화시에 과염소산 용액의 온도(°C)
 c : 표준화시에 과염소산 용액의 농도(mol/L)

GPC(Agilent 1200)를 이용하여 제조된 사슬 연장제의 분자량과 다분산도(polydispersity)를 측정하였다. 적외선 스펙트럼(Thermo Fisher Scientific사의 Nicolet 5700)을 측정하여 사슬 연장제의 화학 구조를 확인하였다. 유리 전이 온도(T_g) 측정에는 DSC(TA Instrument사의 Q1000)를 사용하였다.

PLA와 사슬 연장제의 혼합. PLA와 사슬 연장제의 혼합은 열혼합(thermal mixing, HAAKE™ Rheomix 600)방식을 이용하였다. 압출기 회전 속도는 60 rpm, 온도는 190 °C, 혼합 시간은 20분으로 하였다. PLA와 사슬 연장제의 혼합 비율은 98:2의 무게비로 하였다. 에폭시 당량을 각각 다르게 하여 제조된 사슬 연장제와 PLA를 혼합하여 개질된 PLA를 준비하였다.

시편 제작 및 유변 물성 측정. 개질된 PLA를 170 °C의 압축 성형기에 넣어 유변 물성 실험용 시편을 제작하였다. 전단실험용 시편은 지름 25 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태이었으며, 신장실험용 시편은 길이 18 mm, 폭 10 mm, 두께 0.7 mm의 얇은 막대 형태였다. 유변 물성의 측정은 유변물성 측정기(rotational rheometer, ARES G2, TA Instruments, USA)를 사용하였다. 170 °C 질소 분위기 하에서 지름 25 mm의 평행판(parallel plate)을 이용하고, 0.1-100 rad/s 각주파수 범위에서 변형(strain) 2% 조건으로 개질된 PLA의 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G''), 복합 점도(complex viscosity)를 측정하였다. 신장점도(=stress/extensional rate)는 신장점도 측정치구(EVF: extensional viscosity fixture)에 시편을 장착하고, 170 °C 질소 분위기 하에서 신장률(extension rate) 0.01 s^{-1} 조건으로 측정하였다. Hencky strain은 신장률과 측정시간으로부터 계산(=extensional rate×time)하였다.

발포 특성. 발포 특성을 조사하기 위해 마이크로 컴파운드 압출기(micro compound extruder, Xplore Instruments BV사의 MC5)를 사용하여 사슬 연장제로 개질된 PLA 시료를 얻었다. 이 때 압출기 회전속도는 60 rpm, 온도는 190 °C, 시간은 20분을 조건으로 혼합하였다. 얻어진 막대 형태의 시료를 작은 크기로 잘라 3 wt%의 발포제(NaHCO_3)와 함께 마이크로 컴파운드 압출기에 다시 넣어 발포 개질된 PLA를 얻었다. 막대형태의 발포 개질된 PLA의 두께를 측정하여 발포 배율을 계산하고, 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, Tescan사의 MIRA3)을 이용하여 개질된 PLA의 발포 단면의 표면특성을 관찰하였다.

결과 및 토론

사슬 연장제의 제조와 물성. Figure 2는 제조된 사슬 연장

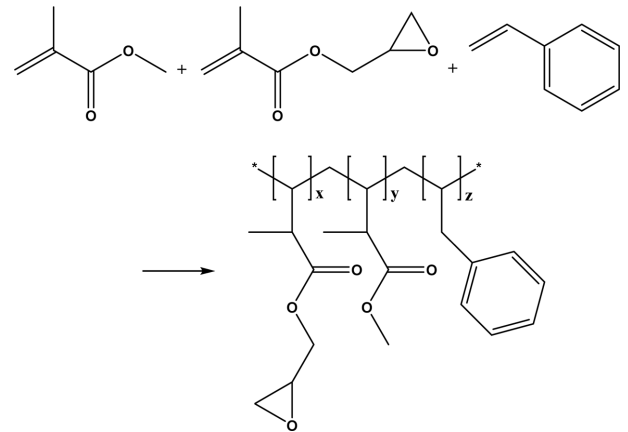


Figure 2. Chemical structure for polymerized chain extender.

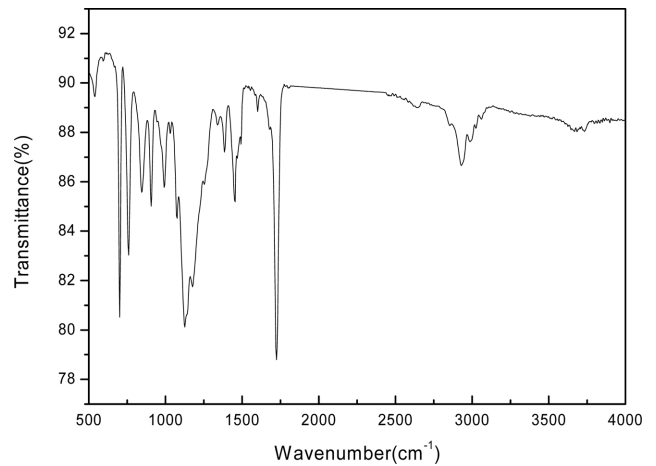


Figure 3. IR spectrum of chain extenders with 0.55 of GMA ratios.

제의 반응 화학구조식을 나타낸 것이다. 이렇게 중합된 사슬 연장제의 적외선 분석 결과는 Figure 3과 같다. MMA 단량체가 가지고 있던 C-H의 피크는 2929 cm^{-1} 에서 나타나고,¹⁴ 에스테르의 C-O의 연신 진동 피크가 1126 cm^{-1} 에서, C=O 연신 피크가 1724 cm^{-1} 에서 각각 나타났다.¹⁵ 메틸그룹의 C-H 피크가 1452 cm^{-1} 에서, 에폭시 그룹의 피크가 906 cm^{-1} 에서 각각 나타났다.^{14,15} 이와 같은 IR 분석결과를 통해서 사슬 연장제의 중합이 잘 이루어진 것을 확인하였다.

이렇게 합성한 사슬 연장제의 에폭시 당량, 분자량, 다분산도(polydispersity index), 유리 전이 온도를 Table 1에 나타내었다. 에폭시 당량(EE)은 단량체 가운데 GMA 함량의 비율이 증가할수록 점차 낮게 나타났고, 분자량(M_n)은 7000~9000으로 비교적 낮은 수준을 유지하였다. 다분산도는 2.26~2.47의 결과를 얻었고, 유리 전이 온도는 $41\sim 43 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하는 것을 확인하였다. 다분산도와 유리 전이 온도는 에폭시 당량의 변화에도 불구하고 큰 편차를 나타내지 않았다. 그러나 에폭시 당량의 감소, 즉 단량체 에폭시 함량 비율이 증가에 따라

Table 1. Properties of Chain Extenders with Different GMA Ratios

GMA ratio	EE	M_w	T_g	Polydispersity
0.35	457	7,552	43.8	2.26
0.45	355	8,119	44.8	2.33
0.55	289	8,917	43.5	2.40
0.65	257	9,334	41.3	2.47

SM/MMA=3.5, GMA+SM+MMA=1.0, EE: epoxy equivalent.

사슬 연장제의 분자량이 다소 증가하였다. 이것은 에폭시기를 함유하고 있는 GMA($M_w=142$)가 SM($M_w=104$)와 MMA($M_w=100$)에 비해 분자량이 큰 것으로부터 기인한 것이다. 제조된 사슬 연장제에서 에폭시 당량이 적다는 것은 단위 무게가 더 많은 에폭시기를 포함하고 있으므로 PLA의 카복실기와 더 많은 반응성을 가질 수 있는 것을 의미한다.

유변 물성. Figure 4는 개질 전 PLA(neat PLA)와 개질된 PLA의 진동시험(oscillatory test) 결과를 나타낸 것이다. G' , G'' , 복합 점도에 대한 각주파수(angular frequency)의 영향을 결과를 나타낸 것이다. 개질 전 PLA보다는 개질된 PLA가 모듈러스(moduli)의 값이 더 현격하게 증가하는 것으로 나타났고, 이를 통해서 PLA와 사슬 연장제의 반응이 잘 이루어졌다는 것을 확인하였다. 개질된 PLA의 G' , G'' , 복합 점도가 개질 전 PLA 값보다 높은 것은 PLA의 하이드록시거나 카복실기가 사슬 연장제의 에폭시기와 반응을 통해 사슬 연장이 되었고 이로 인해 PLA의 분자량과 사슬망이 증가되었다.¹⁶

Figure 5는 55% GMA 함량으로 개질된 전형적인 PLA의 G' 와 G'' 의 교차점(crossover point)을 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 단량체 GMA 함량이 35%에서 65%로 증가할수록 각주파수가 감소하는 방향으로 G' 와 G'' 의 교차점이 나타났다. 일반적으로 이와 같은 교차점의 이동은 분자량과 분자량 분포(MMD)와 밀접한 관련이 있다. 낮은 각주파수 영역에서 G' 와 G'' 의 교차점이 발생한다는 것은 PLA의 사슬연장 효과로 인하여 개질된 PLA가 높은 분자량을 가진다는 것을 의미한다. 이것은 높은 분자량일수록 적은 유연성과 이동도를 가지므로 낮은 각주파수에서 G' 와 G'' 의 교차점이 나타나는 것과 관계가 있다.¹⁷ 본 연구 결과에서도 사슬 연장제의 GMA 함량이 증가할수록, 즉 에폭시 당량이 줄어들수록 개질된 PLA의 분자량에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

Figure 6은 개질 전 PLA와 개질된 PLA의 신장 점도의 결과를 나타낸 것이다. 신장 점도는 분자량의 증가와 관련이 있고, Hencky strain은 사슬망(chain entanglement)과 관련이 있다. 개질 전 PLA와 개질된 PLA를 비교하면 개질된 PLA의 분자량과 사슬망이 개질 전 PLA에 비해 크게 증가하였다고 볼 수 있다. 또한 Figure 6에서 보는 바와 같이 에폭시 함

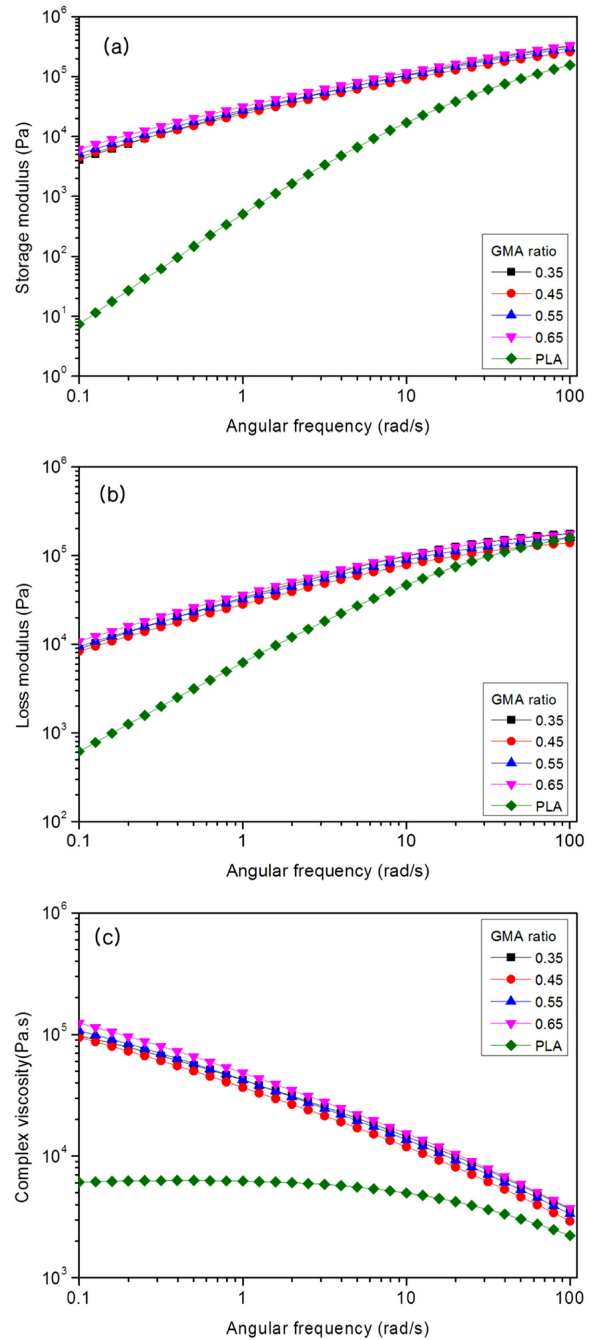


Figure 4. Rheological behavior for neat PLA and chain-extended PLA: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) complex viscosity.

량이 증가할수록 신장 점도는 증가하는 것으로 나타났다. 55% GMA와 65% GMA로 개질된 PLA 신장 점도 차이가 크게 나지 않는 것으로 보아 55% GMA로 PLA를 개질하는 것이 더 많은 에폭시기가 포함된 사슬 연장제를 사용하지 않아도 되는, 즉 사슬 연장제의 GMA 함량으로 충분하다는 것을 알 수 있었다.

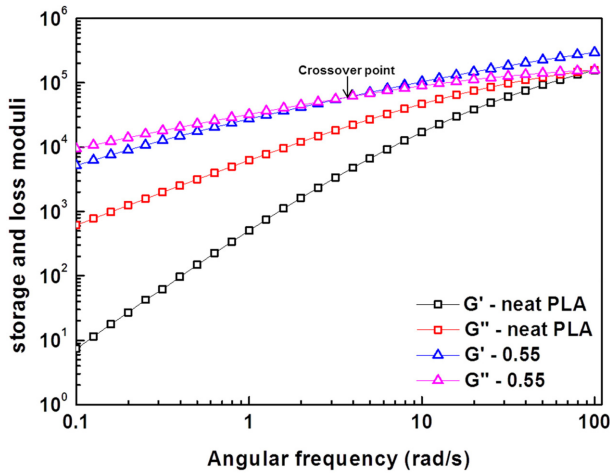


Figure 5. Crossover point between storage modulus (G') and loss modulus(G'') for neat PLA and modified PLA with chain extender containing the GMA ratio of 0.55.

Table 2. Angular Frequency vs. Crossover Point (G' & G'') for Modified PLA with Chain Extender Containing Different GMA Ratios

Item	Angular frequency (rad/s)	G' & G'' (Pa)
Neat PLA	NA	NA
GMA ratio of 0.35	6.30	81522
GMA ratio of 0.45	3.98	53956
GMA ratio of 0.55	3.16	54476
GMA ratio of 0.65	2.51	54545

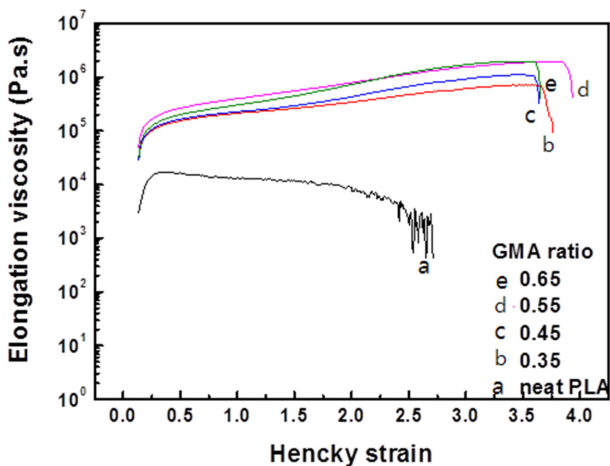


Figure 6. Elongation viscosity for neat PLA and chain-extended PLAs.

발포 특성과 표면. Figure 7은 발포된 개질 PLA의 SEM 사진을 관찰한 것이다. Figure 7(a)는 35% GMA로 개질된 PLA 발포 사진을 나타낸 것이고 Figure 7(b)는 55% GMA로

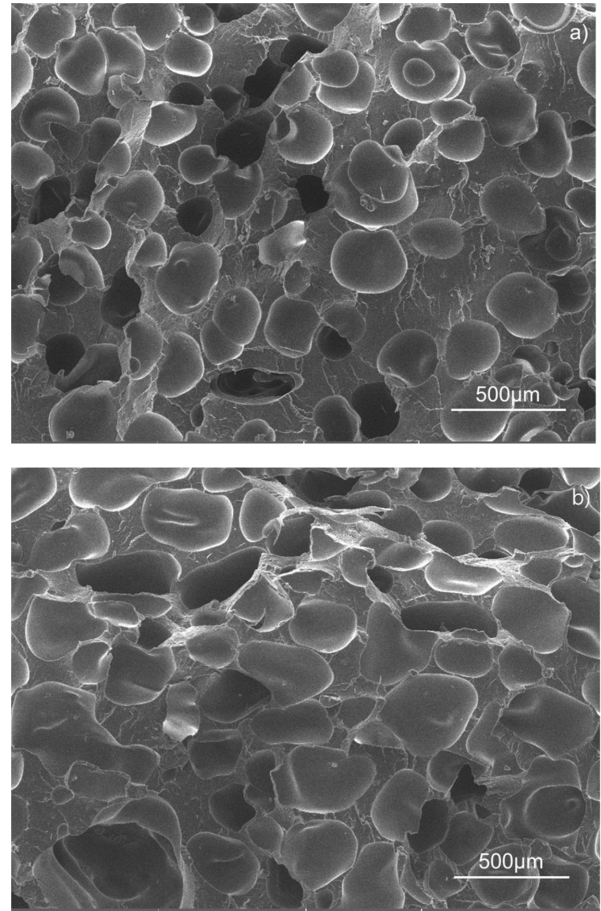


Figure 7. SEM images of modified PLA with chain extender containing the GMA ratio of 0.35 (a); 0.55 (b).

개질된 PLA의 발포 사진을 나타낸 것이다. 55% GMA 함량이 35% GMA보다 기공의 크기가 더 크게 나타났다. 이것은 GMA 함량이 많은, 즉 에폭시기가 많기 때문에 PLA와 사슬연장제의 반응이 잘 이루어지고 더 많은 사슬연장이 될 수 있다. 발포공정은 신장공정으로서 신장점도가 높을수록 기공의 안정성이 높아지고 발포특성이 좋아진다.¹⁸ 사슬연장 반응은 신장점도를 향상시키고 55% GMA로 개질된 PLA가 35% GMA 개질 PLA보다 신장점도가 높고 이로 인해 큰 기공을 가진다고 할 수 있다.

Table 3에는 발포 전과 발포 후의 사진과 발포 비율을 나타내었다. 35% GMA 함량으로 개질한 PLA는 발포(팽창) 비율이 1.35인 반면 55% GMA로 개질한 경우는 1.99로 나타났다. 이러한 발포 비율로 에폭시 함량이 많은 시료가 더 발포 형성 효율이 좋은 것을 확인하였다. 이를 통해 개질된 PLA의 사슬연장제의 에폭시 함량에 따라 발포 형성에 영향을 주는 것을 확인하였고, 이러한 조건의 변화를 통해서 최적의 발포 조건을 결정할 수 있을 것이다.

Table 3. Foaming Effect of Modified PLA with Chain Extender Containing the GMA Ratio of (a) 0.35 and (b) 0.55

GMA ratio	Foaming	Width (mm)	Expansion ratio
0.35	Before	3.55	1.35
	After	4.13	
0.55	Before	3.52	1.99
	after	4.94	

결 론

본 논문에서는 에폭시 그룹의 함량 비율에 따라 단량체 GMA의 35~65% 함량 비율로 에폭시 당량을 조절하여 에폭시 함유 아크릴레이트계의 사슬 연장제를 공중합하고, 이들을 이용하여 개질된 PLA의 유변 물성을 조사하였다. 진동 시험한 결과 PLA와 사슬 연장제의 반응이 잘 이루어졌으며, 개질된 PLA의 분자량과 사슬망이 증가하였기 때문에 개질 전 PLA에 비하여 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G''), 복합 점도 등이 크게 증가하였다. 단량체 에폭시 함량(GMA)이 증가함에 따라 PLA와 사슬 연장제와 더 많은 가교가 되어서 교차점이 각주과수가 감소하는 방향으로 이동하였다. 사슬 연장제로 개질된 PLA의 신장 점도의 변화를 확인할 수 있었는데, 에폭시 당량의 정도에 따라 사슬 연장의 가교가 일어나 사슬망이 증가하고 신장 점도가 달라졌다. 전자현미경(SEM) 사진을 통해서 개질된 PLA의 발포된 형상을 관찰하였는데, 55% GMA 비율이 35%보다는 기공 크기가 더 크게 관찰되었다. 이것을 통해 에폭시 함량(GMA)의 변화에 따라 발포 비율이 달라지는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, *J. Polym. Environ.*, **8**, 1 (2000).
- H. Lehermeier and J. R. Dorgan, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2172 (2001).
- D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001).
- R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
- A. Lasen and C. Neldin, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 941 (2013).
- W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang, and Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2546 (1999).
- N. Zhang, C. Zeng, L. Wang, and J. Ren, *J. Polym. Environ.*, **21**, 286 (2013).
- S. Pilla, S. G. Kim, G. K. Auer, S. Gong, and C. B. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1653 (2009).
- Z. F. Zhou, G. Q. Huang, W. B. Xu, and F. M. Ren, *Express Polym. Lett.*, **11**, 734 (2007).
- K. M. Dean, E. Petinakis, S. Meure, L. Yu, and A. Chryss, *J. Polym. Environ.*, **20**, 741 (2012).
- Y.-M. Corre, J. Duchet, J. Reignier, and A. Maazouz, *Reol. Acta*, **50**, 613 (2011).
- M. Zou, P. Zou, P. Xiong, X. Qian, and H. Zheng, *Macromol. Res.*, **23**, 231 (2015).
- M. Mihai, M. A. Huneault, and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 629 (2010).
- S. J. Liang, J. P. Den, and W. T. Yang, *Chin. J. Polym. Sci.*, **28**, 323 (2010).
- S. Sattarzadeh and H. Golipour, *Der Pharma Chemica*, **4**, 2340 (2012).
- H. Li and M. A. Huneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 134 (2011).
- T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, 2nd ed., VINCENTZ, Imhagen, 2006.
- P. Spitael and C. W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2090 (2004).