

초음파를 이용한 Poly(lactic acid)와 Poly(1,4-Cyclohexylene Dimethylene 1,4-Cyclohexane Dicarboxylate)의 블렌드

이상목†

단국대학교 화학공학과

(2016년 1월 19일 접수, 2016년 4월 12일 수정, 2016년 4월 18일 채택)

Ultrasound-Assisted Blends of Poly(lactic acid) and Poly(1,4-Cyclohexylene Dimethylene 1,4-Cyclohexane Dicarboxylate)

Sangmook Lee†

Division of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-Ro, Suji-gu, Yongin, Gyeonggi-do 16890, Korea
(Received January 19, 2016; Revised April 12, 2016; Accepted April 18, 2016)

초록: Poly(lactic acid)(PLA)와 poly(1,4-cyclohexylene dimethylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate)(PCCD)의 블렌드에 초음파가 미치는 영향을 조사하였다. 초음파 가진 장치가 장착된 용융 혼련기를 이용하여 PLA/PCCD(50/50) (PCCD50) 블렌드를 준비하였고 물성들을 분석하였다. 초음파를 가진 블렌드의 물성은 초음파 가진 시간에 매우 의존적이었는데 놀랍게도 1분간 초음파를 가진 PCCD50의 충격강도는 단순 블렌드에 비해 3배 이상의 값을 보였다. 이 같은 증가는 PLA와 PCCD상간의 더 나은 접합 때문으로 판단되었다.

Abstract: The effect of ultrasound irradiation on the blend of poly(lactic acid)(PLA) and poly(1,4-cyclohexylene dimethylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate)(PCCD) was investigated. The blends of PLA/PCCD(50/50) (PCCD50) were prepared by a melt mixer attached with an ultrasonic device and their properties were analyzed. The properties of sonicated blends were found to be significantly dependent on the duration of the ultrasound irradiation. Surprisingly, for PCCD50, 1 min sonicated samples showed the impact strength over three times higher than untreated ones. The improvement was thought to be due to better adhesion between PLA and PCCD phases.

Keywords: poly(lactic acid), PLA, PCCD, ultrasound, blends.

서 론

최근 환경오염 중 고형폐기물에 의한 공해에 많은 관심이 증가하고 있다. 이 문제를 해결하기 위한 한 가지 방법은 합성고분자들을 생분해성 고분자로 대체하는 것이다. 이러한 생분해성 고분자들 중에 외부환경에서 생물학적인 공격을 쉽게 받을 수 있는 지방족 폴리에스터가 주목을 받고 있다.^{1,4}

대체 생분해성 고분자의 연구분야에서 재생 가능한 원료로부터 생산된 생분해성 지방족 폴리에스터인 폴리락티드(poly(lactic acid), PLA)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{5,6} 락타이드(lactide)와 락티드(lactic acid) 단량체들은 옥수수나 사탕수수같은 곡물을 발효시켜 얻을 수 있다.^{7,8} 이러한 락티드를 중합시키면 우수한 생체적합성과 높은 기

계적 강도, 열가소성 및 가공성 등의 물리적 성질을 지닌 생분해성 열가소성 폴리에스터인 폴리락티드(POLYLACTIDE)를 생산할 수 있다.^{9,10} 폴리락티드는 약물전달 시스템같은 생명의료분야와 비료, 살충제 및 제초제의 방출조절 지지체로서 사용되어 왔다.^{11,12}

최근 뛰어난 자외선 안정성을 지닌 내후성 고분자가 옥외 용 용도로 산업적 관심이 증가하고 있다. 이들 중 자외선을 흡수하지 않고 열, 빛 및 습도에 강한 지방족 폴리에스터가 관심을 끌고 있는데 특히 플라스틱 공업에서 고리형지방족 폴리에스터가 내후성, 내화학적, 내자외선성으로 인해 주목 받고 있다. Poly(1,4-cyclohexylene dimethylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate) (PCCD)는 PET나 PBT처럼 상업적으로 성공하지는 못했으나 고리형 구조로 인한 강직성으로 인해 상대적으로 높은 열적 특성을 갖는다.¹³⁻¹⁷ PCCD는 분자사슬 전체가 지방족으로 구성되어 있어서 자외선을 흡수하지 않아 PBT와 같은 폴리에스터의 약점인 광분해에 덜 취약하며 부분적으로 결정성을 지니고 있어서 다소 연성을 가지며 양호

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s_mlee@naver.com

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

한 흐름성과 내약품성을 지닌다. Titanium(IV) isopropoxide (TPT) 촉매 하에서 1,4-cyclohexane dimethanol(CHDM)과 dimethyl trans-1,4-cyclohexane dicarboxylate(DMCD)의 용융 중합으로 만들어진다. 제조법은 1950년대에 알려졌으나 공정 조건의 어려움 등으로 인해 최근어야 상업화되었다. Patel 등은¹⁸ 높은 녹는점을 유지하고 높은 분자량을 얻는 최적 조건을 보고하였고 PET나 PBT처럼 결정화 온도를 높이고 결정화 속도를 높이기 위해 소량의 아마이드 작용기의 사용이 시도되었다.¹⁹ Brunelle은 DMCD와 hexamethylene diamine (HMDA)으로부터 만들어진 bis-ester amides를 PCCD에 0.5-2.5% 적용하였을 때 PCCD 결정화 온도가 15-40 °C 증가하였다고 보고하였다.²⁰ PCCD의 열적 전이는 트랜스-시스 비율에 강하게 의존한다.

PLA는 우수한 특성에도 불구하고 낮은 유연성과 낮은 충격강도로 인해 그 활용도가 제한되어 왔다. 이러한 약점을 보완하고자 블렌딩, 공중합, 반응압출 기술 등이 사용되었다.²¹⁻²⁵ 이러한 블렌드 중 일부는 비혼화성이어서 불량한 기계적 물성을 초래하였다. 최근에 여러 분야에서 발생하는 다양한 문제들을 해결하고자 새로운 기술로서 초음파가 적용되었다.²⁶⁻²⁸

따라서 본 연구에서는 비혼화성 블렌드계에 초음파를 가진 하고 그 효과를 분석하는데 초점을 맞추었다. PLA/PCCD 블렌드에 대해 먼저 DSC로 실험하여 가장 상용성이 불량한 PCCD 함량 50 wt%를 선택한 후 초음파 가진 시간에 따른 열적, 기계적, 형태학적 특성의 변화를 조사하였다.

실 험

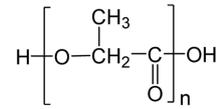
원료. Poly(lactic acid)(PLA)는 미국 Nature Works LLC사의 일반 그레이트인 PLA 2002D를 사용하였고 고리형 지방족 폴리에스테르로서 poly(1,4-cyclohexylene dimethylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate)(PCCD)는 SK 케미칼(주)에서 공급받아 사용하였다. 원료 특성은 Table 1에 요약하였고 PLA와 PCCD의 분자구조는 Figure 1에 나타내었다. 모든 원료는 실험 전에 충분히 건조한 후 사용하였다.

초음파 가진 블렌드의 제조. PLA와 PCCD 펠렛은 사용하기 전에 50 °C 진공오븐에서 최소 12시간 건조하였다. PLA/PCCD 블렌드의 조성비는 질량비로 50:50으로 하였다. 건조

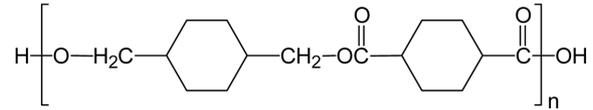
Table 1. Characteristics of Materials Used in This Study

Material	Maker	Grade	M_w (k)	Remark
PLA	Nature Works	PLA 2002D	147	^a M.I.: 5-7 ^{s.g.} : 1.24
PCCD	SK chemicals		70	^b I.V.: 0.82 dL/g trans content: 95%

^aunder 2.16 kg at 210 °C. ^b0.5 wt% solution in TCE at 30 °C.



PLA



PCCD

Figure 1. Structures of materials used in this study.

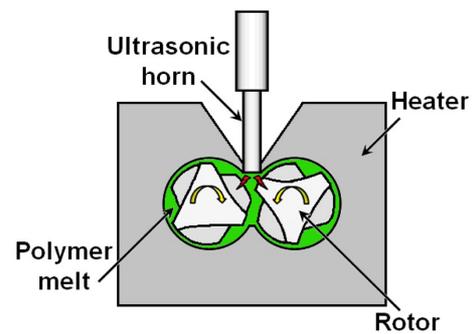


Figure 2. Melt mixer equipped with ultrasonic device.

한 PLA와 PCCD 펠렛을 혼합한 후 초음파 가진 장치(1500 W, Sonics Korea)가 장착된 용융 혼련기(Haake Record 9000)를 이용하여 220 °C, 60 rpm에서 혼련하였다. 초음파의 주파수는 20 kHz, 펄스 on/off 비는 7:3으로 하였고 초음파 가진 시간은 0~4분까지로 변화시키며 실험하였다. 본 연구에서 사용한 용융 혼련기의 개략도를 Figure 2에 도시하였다. 초음파 가진 블렌드는 다음 실험을 위해 50 °C에서 최소 12시간 이상 진공으로 건조하였다.

시험편의 제조. 블렌드의 인장 시험편 및 충격 시험편은 가열 압축성형기(CARVER Laboratory press)를 이용하여 블렌드 수지 펠렛을 220 °C에서 3분간 유지하여 완전히 용융시킨 후 19000 lb의 압력으로 제조하였다.

열적 특성. 시차주사열량계(DSC, TA instrument model 2910)를 이용하여 PLA/PCCD 블렌드의 T_g 변화 등을 조사하였다. 건조된 시료를 10 °C/min로 250 °C까지 승온한 후 10 °C/min로 냉각하였다가 다시 10 °C/min로 250 °C까지 승온하였다. 열중량분석기(TGA, TA instrument model TGA-2950)를 이용하여 블렌드의 열적 안정성을 조사하였다. 질소 분위기 하에서 실험하였으며 약 6 mg의 샘플을 30 °C에서 600 °C까지 20 °C/min의 속도로 승온하였다. 초음파 가진이 블렌드의 상용성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 동적기계적분석기(DMA, TA instrument model Q800)를 진폭 10, 진동수 1 Hz에서 5 °C/min로 승온하며 실험하였다.

기계적 특성. 충격강도는 아이조드 충격시험기(ceast model 6545)를 이용하였는데 ASTM D256에 따라 2.54 mm(0.1 inch) notch를 만들어서 실험하였고 편차를 고려해 여러 번 측정하여 평균을 내었다.

모폴로지. 주사전자현미경(SEM, hitachi model S-2200C)을 사용하여 모폴로지를 관찰하였다. 이를 위한 시험편은 충격 강도 실험 후 파단된 시험편을 이용하였다. 모든 시험편은 단면을 gold coating하여 사용하였다.

분광학적 분석. Fourier 변환 적외선 분광계(FTIR, excalibur series, Biorad)를 이용하여 평균 32 scan, 해상도 4 cm⁻¹의 조건에서 블렌드의 구조변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

PLA/PCCD 블렌드의 상용성. PLA/PCCD 블렌드 전 조성 에 대해서 DSC를 이용하여 상용성을 조사하였다. Figure 3 은 용융믹서로 혼련한 샘플의 1차 승온 그림이다. 순수 PLA의 경우 55 °C 부근에서 뚜렷한 T_g를 보였고 순수 PCCD의 경우에는 64 °C 부근에서 완만한 T_g를 보였다. PCCD 함량이 증가함에 따라 PLA의 용융 피크는 감소하였고 PCCD의 재결정 및 용융피크는 증가하는 것을 볼 수 있었다. 두 고분자는 T_g의 차이가 크지 않은 바 T_g로써 상용성을 판별하기는 어려웠으나 서로의 용융거동에는 영향을 미치지 않는 것으로 보아 비상용성일 가능성이 크다고 사료된다. 따라서 Figure 4 와 같이 SEM(×1000) 사진을 통하여 상용성을 판별하고자 하였는데 PCCD가 25, 50 wt%인 경우 각각 분산상이 3 μm와 20 μm 정도로 전형적인 비상용계의 특징을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서는 PLA/PCCD 블렌드에 미치는 초음파의 영향을 보다 명확하게 관찰하고자 상용성이 불량한 PCCD 50 wt%(이하, PCCD50)를 선정하여 초음파 가진 시간에 대한 효과를 연구하였다.

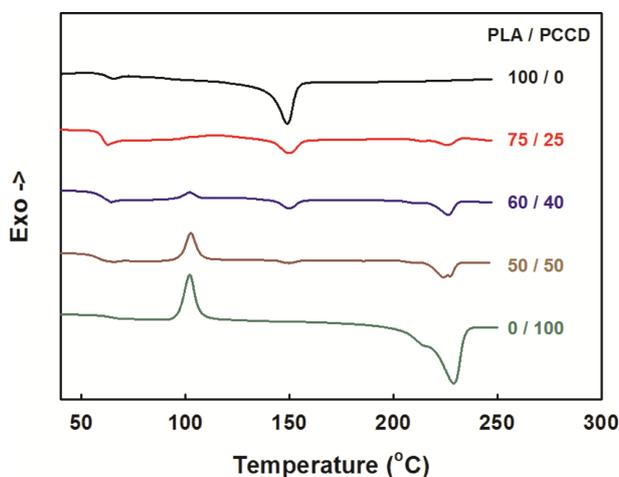


Figure 3. DSC thermogram of PLA/PCCD blends at 10 °C/min.

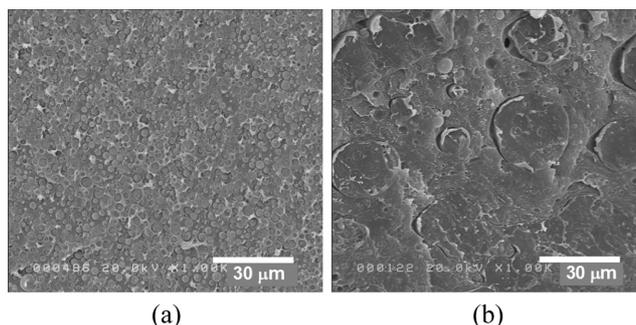


Figure 4. SEM photographs of fractured surface of PLA/PCCD blends. The blend compositions are (a) 75/25; (b) 50/50.

초음파 특성. 사전실험으로 PLA를 용융혼련하면서 토크 값이 거의 안정된 시점에서 약 2분간 초음파를 가진하고 그 변화를 Figure 5와 같이 관찰하였다. 3분 부근에서 초음파를 가진함에 따라 토크 값이 급격히 감소하다가 초음파 가짐을 멈추고 동시에 다시 회복되었는데 완전히 회복되지는 않았다. 이는 전형적인 초음파 효과로 초음파로 인해 PLA 분자 사슬의 일부가 끊어져서 라디칼이 형성되었다가 분자사슬이 다시 결합하는 과정으로 사료되며 불완전 회복은 재결합이 완전하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.^{29,30}

열적 특성. 초음파 가진 시간에 따른 PCCD50의 DSC 승 온 결과를 Table 2에 정리하였다. 앞의 PLA/PCCD의 상용성 조사에서 PLA와 PCCD의 T_g는 서로 근접해 있는데다가 PCCD의 무정형 영역이 적어서 PCCD의 T_g 변화는 관찰하기 어려웠다. 따라서 PLA의 T_g 거동만을 조사하였는데 PLA의 T_g는 초음파를 가진함에 따라 증가하다가 1분을 가진했을 때 제일 높은 값을 보이고 다시 감소하였다. PLA 상의 용융온도는 변화가 미미하였으나 놀랍게도 용융 엔탈피는 가진 시

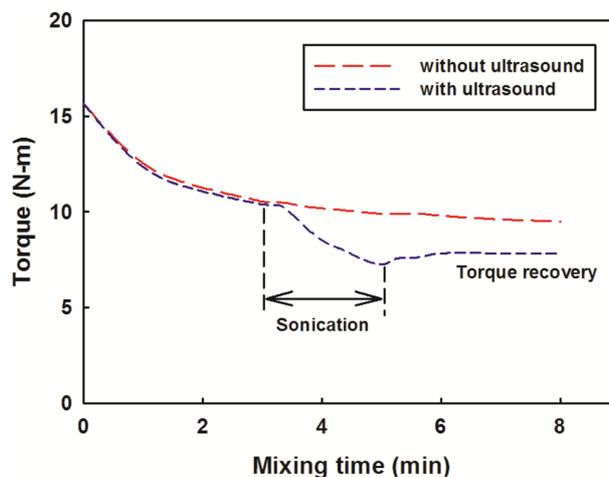
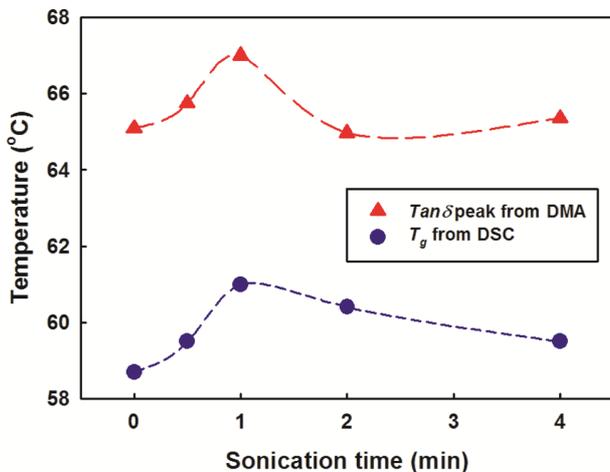


Figure 5. Typical effect of ultrasound irradiation on the torque of PLA melt during ultrasound assisted melt mixing.

Table 2. Thermal Behavior of PCCD50 with Sonication Time

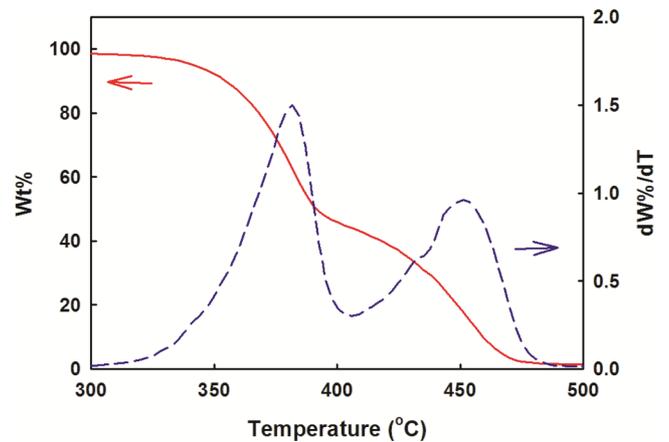
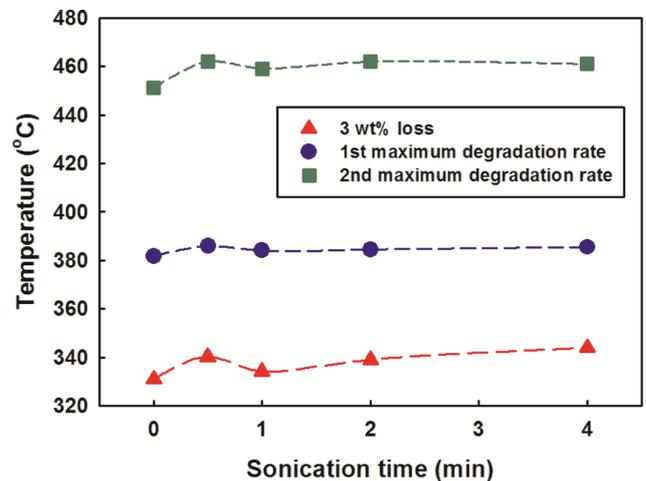
Sonication time (min)	PLA matrix phase			PCCD domain phase	
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
0	58.7	150.1	0.86	226.0	8.17
0.5	59.5	150.2	0.95	226.3	9.71
1	61.0	149.8	2.73	228.7	12.44
2	60.4	149.9	1.89	227.5	6.74
4	59.5	149.4	1.11	226.3	6.52

**Figure 6.** Effect of ultrasound irradiation on the compatibility of PCCD50.

간이 1분일 때 가진하지 않을 때에 비해 3배 정도의 값을 보이다가 가진 시간이 증가함에 따라 다시 감소하였다. PCCD 상 또한 가진 시간 1분일 때 최대 용융엔탈피 값을 보였다. 이는 초음파가 고분자의 결정을 형성하는데 보다 용이하도록 도움을 준 것으로 추측된다.

초음파 가진 시간에 따른 T_g 변화를 알아보기 위하여 DSC를 이용하여 측정된 T_g 결과와 DMA를 이용하여 측정된 $\tan \delta$ 피크 결과를 Figure 6에 함께 도시하였다. DSC 결과와 마찬가지로 DMA 결과 또한 초음파 가진 시간이 1분 부근에서 최대 T_g 값을 보였는데 DSC와 DMA의 작동 메커니즘의 차이로 약 6°C 정도 더 높은 온도를 나타내었다.

TGA를 이용하여 PCCD50의 열안정성을 조사하였고 그 결과를 Figure 7에 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 질량은 감소하였고 두 번의 반응 단계를 보이다가 500°C 부근에서 거의 0 wt%에 도달하였다. 이는 전형적인 비혼화성 고분자 블렌드의 분해거동과 일치하였다.^{25,31} 초음파 가진 시간에 따른 열분해 특징을 Figure 8에 나타내었는데 3 wt% 질량감소 온도를 비롯하여 첫번째 및 두번째 1차미분 피크 온도의 거동 또한 T_g 의 거동과 유사하였는 바 초음파 가진이 약간의 내열성 향상 효과를 가져온다고 사료된다.

**Figure 7.** TGA thermogram of PCCD50.**Figure 8.** Effect of ultrasound irradiation on the thermal degradation of PCCD50.

기계적 물성. Figure 9는 초음파 가진 시간에 따른 PCCD50의 충격강도를 보여준다. 초음파를 가진하지 않은 샘플의 경우 약 2 N/m의 충격강도를 보였으나 초음파 가진을 하면서 충격강도가 증가하기 시작하였고 1분 정도에서 급격하게 증가하여 최대값을 보이고 다시 감소하였다. 놀랍게도 최대값은 초음파를 가진하지 않았을 때와 비교하여 거의 3.5배에 가까운 값을 보였다. 이는 초음파에 의한 상용성 증가에 기인하는 것이라 사료된다.

모폴로지. Figure 10은 충격강도 시험에서 준비된 파단표면의 SEM 사진에서 초음파 가진 시간에 따른 PCCD50의 모폴로지와 분산상의 변화를 보여준다. 초음파 가진을 안한 PCCD50의 경우는 20 μm 정도로 전형적인 비혼화성 sea and island 모폴로지를 보여주고 있다. 초음파 가진 시간이 증가함에 따라 분산상의 크기는 줄어들는데 1분을 가진한 샘플의 경우 분산상의 크기가 약 3 μm 정도였고 가진 시간이 더 경

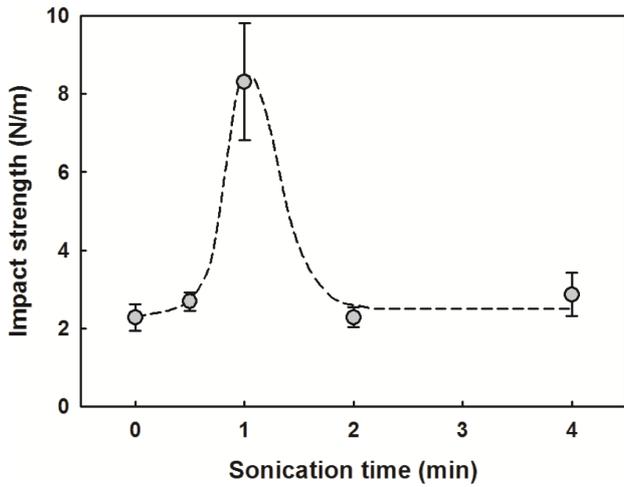


Figure 9. Impact strength versus sonication time for PCCD50.

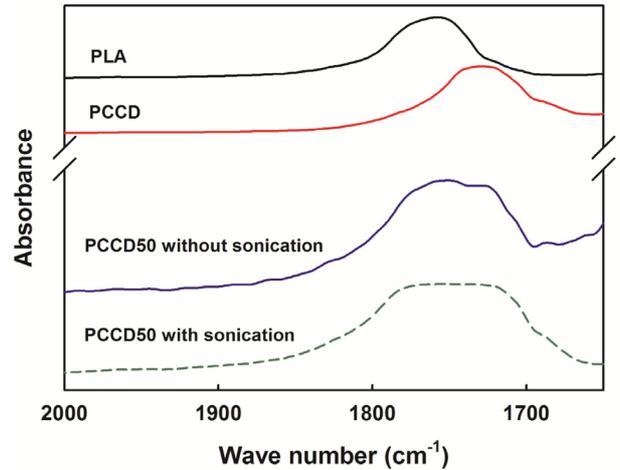


Figure 11. FTIR spectra of PCCD50 with and without sonication.

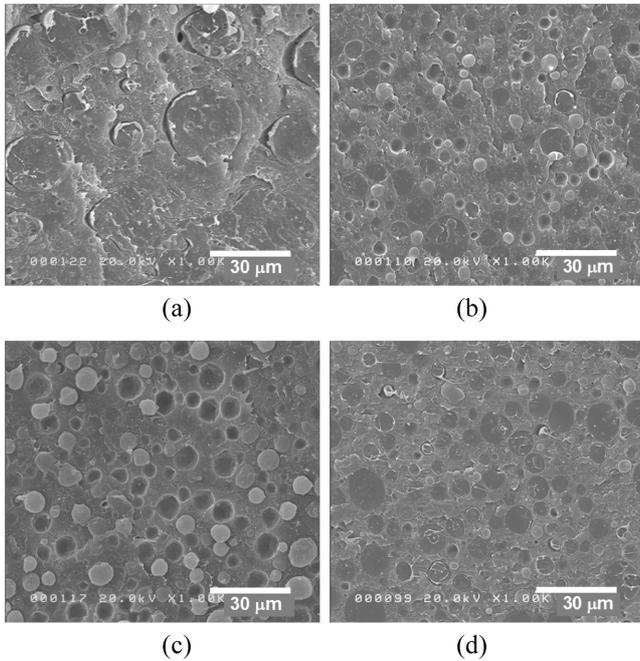


Figure 10. SEM photographs of fractured surface of PCCD50. The sonication times are (a) 0 min; (b) 1 min; (c) 2 min; (d) 4 min.

과하였을 때는 분산상이 다시 커지는 경향을 보였다. 이는 초음파가 PCCD50이 에스터 교환반응과 같은 반응을 진행하는데 충분한 에너지를 공급하여 두 상간의 결합을 향상시켜서 두상 간의 표면장력의 감소를 가져왔기 때문이라 사료된다. 그러나 가진 시간이 1분을 초과하는 경우, PCCD 분산상은 가진 시간 1분의 경우보다 불량하게 분포되었고 크기가 커졌다. 이는 과잉의 에너지가 분산상의 뭉침을 초래하였기 때문이라고 사료되는데 이러한 경향은 에멀전 계에서의 계면활성제의 거동과 유사하였다.³² 에멀전 연구로부터 분산상의 뭉침

은 입자간의 강한 상호작용 때문으로 알려져 있다. 계면을 완전히 덮는데 필요한 계면활성제의 양은 여러가지 변수와 관련되어 있다. Plochocki 등은 저밀도 폴리에틸렌/폴리스티렌 블렌드계에 대해 상용화제의 양에 따라 분산상의 최소 크기를 관찰하였다.³³ 본 연구에서는 분산상 크기 감소로만 볼 때, 최적 초음파 가진 시간은 1분으로 판단된다. 이 시간보다 초음파 가진을 더 했을 때, 투입된 과잉 에너지는 분산된 PCCD 상의 크기 감소 대신에 상들의 중첩을 유도하는 경향이 있어서 불량한 분산과 계면 면적의 감소 효과를 가져왔고 이러한 것이 열적 특성과 기계적 특성에서 최적값이 존재하는 이유라고 사료된다.

분광학적 분석. PLA, PCCD, PCCD50의 FTIR 스펙트럼을 Figure 11에 도시하였다. PLA의 1760과 PCCD의 1726 cm⁻¹에서의 피크는 각각의 에스터 결합의 카르보닐 그룹의 신축 진동에 해당한다.^{34,35} PCCD50의 스펙트럼을 보면 PLA의 에스터 피크가 PCCD의 에스터 피크보다 약간 큰 것을 볼 수 있으나 2분간 초음파 가진을 한 샘플의 경우 피크의 높이가 같음을 볼 수 있다. 이는 초음파가 촉매의 역할을 하여 에스터 교환반응을³⁶ 촉진하였기 때문으로 사료되며 이 결과 생성된 PLA와 PCCD의 블록코폴리머가 PLA와 PCCD의 상용성을 증대시켜서 보다 미세한 모폴로지를 가져오고 이로 인해 기계적 물성의 향상을 발현시켰다고 판단된다.

결론

PLA와 PCCD 사이의 혼화성을 DSC의 T_g를 측정함으로써 판단하였다. 블렌드계 중 불량한 상용성이 예측되는 PCCD50 (PCCD 함량 50%)을 초음파 효과의 연구를 위한 조성으로 선정하였다. PCCD50의 용융혼련 중 초음파를 가진하였는데 그 결과 PCCD 분산상 크기가 극적인 감소를 보였다. 파단면의 SEM 사진으로부터 PCCD50의 초음파 가진은 기지재와

분산상 사이의 접합을 증가시킨다고 판단되었다. 초음파 가진 블렌드는 분산상이 훨씬 미세하였는 바 PLA와 PCCD 사이의 화학반응이 일어나 계면에서의 강한 접합력을 제공하는 블록 또는 그래프트 공중합체가 형성된 것으로 믿어진다. 그러나 PCCD상의 분산과 최고의 기계적 물성을 위한 최적 초음파 에너지를 초과할 경우 미세분산된 PCCD상이 다시 합치거나 생성된 공중합체가 별도의 상을 형성하여 오히려 물성의 감소를 초래하였다.

감사의 글: 이 연구는 2015년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음(과제번호 R201500215).

참 고 문 헌

1. S. J. Huang, *Encyl. Polym. Sci. Eng., Biodegradable polymers*, Wiley-Interscience, New York, Vol 7 (1985).
2. P. Bordes, E. Pollet, and L. Averous, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 125 (2009).
3. L. Lin, Y. Xu, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, *Eur. Polym. J.*, **74**, 109 (2016).
4. R. van Lith, E. K. Gregory, J. Yang, M. R. Kibbe, and G. A. Ameer, *Biomaterials*, **35**, 8113 (2014).
5. W. Zhen, S. Bian, J. Sun, and X. Xi, *Polym. Korea*, **40**, 167 (2016).
6. S. Y. Nan, Z. Y. Fang, and Z. W. Jun, *Polym. Korea*, **39**, 261 (2015).
7. J. Lunt, *Polym. Degrad. Stail.*, **59**, 145 (1998).
8. S. Hama, S. Mizuno, M. Kihara, T. Tanaka, C. Ogino, H. Noda, and A. Kondo, *Bioresour. Technol.*, **187**, 167 (2015).
9. H. Cai, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2701 (1996).
10. A. Stopper, J. Okuda, and M. Kol, *Macromolecules*, **45**, 698 (2012).
11. X. Xi, W. Zhen, S. Bian, and W. Wang, *Polym. Korea*, **39**, 601 (2015).
12. G. H. Lee, S. J. Lee, S. W. Jeong, H. C. Kim, J. H. Choi, and S. G. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 934 (2015).
13. B. R. Patel and G. F. Smith, U.S. Patent 6,455,664 (2002).
14. D. J. Brunelle and T. Jang, U.S. Patent 6,084,055 (1999).
15. D. R. Quillen, U.S. Patent 6,458,915 (2002).
16. G. Totaro, P. Marchese, M. B. Banella, L. Sisti, A. Celli, V. Verney, and S. Commereuc, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **292**, 42 (2014).
17. A. Celli, P. Marchese, L. Sisti, D. Dumand, S. Sullalti, and G. Totaro, *Polym. Int.*, **62**, 1210 (2013).
18. B. R. Patel, G. F. Smith, and T. E. Banach, U.S. Patent 5,986,040 (1999).
19. R. J. Gaymans and J. L. de Haan, *Polymer*, **34**, 4360 (1993).
20. D. J. Brunelle, U.S. Patent 5,939,519 (1999).
21. E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, A. Iannoni, E. Saino, L. Visai, L. A. Berglund, and J. M. Kenny, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1596 (2012).
22. S. Detyothin, S. E. M. Selke, R. Narayan, M. Rubino, and R. A. Auras, *Polym. Degrad. Stail.*, **98**, 2697 (2013).
23. F. Carrasco, J. Cailloux, P. E. Sanchez-Jimenez, and M. L. MasPOCH, *Polym. Degrad. Stail.*, **104**, 40 (2014).
24. L. Yu, W. Xu, W. Shen, L. Cao, Y. Liu, Z. Li, and J. Ding, *Acta Biomater.*, **10**, 1251 (2014).
25. S. Lee and J. W. Lee, *Kor.-Aust. Rheol. J.*, **17**, 71 (2005).
26. S. M. Lee, J. C. Park, S. M. Lee, Y. J. Ahn, and J. W. Lee, *Kor.-Aust. Rheol. J.*, **17**, 87 (2005).
27. I.-K. Hong and S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 87 (2013).
28. S. Kim, J. W. Lee, I.-K. Hong, and S. Lee, *Macromol. Res.*, **22**, 154 (2014).
29. J. Li, S. Guo, R. Slezak, and B. Hausnerova, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2429 (2005).
30. S. Lee and J.W. Lee, "Ultrasound in polymer blends", in *Characterization of Polymer Blends*, S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar, Editors, Wiley-VCH, Vol 1 (2015).
31. M. I. Triantou, E. M. Chatzigiannakis, P. A. Tarantili, and A. G. Andreopoulos, *Macromol. Symp.*, **331**, 81 (2013).
32. I. Piirma, *Polymeric Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1992.
33. A. P. Plochocki, S. S. Dagli, and R. D. Andrews, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 741 (1990).
34. G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, *Polymer*, **39**, 267 (1998).
35. M. Jayakannan and P. Anilkumar, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3996 (2004).
36. R. Dell'Erba, G. Groeninckx, G. Maglio, M. Malinconico, and A. Migliozi, *Polymer*, **42**, 7831 (2001).