

Poly(lactide)/Poly(ethylene carbonate) 블렌딩 필름의 제조 및 특성 연구

오미옥*** · 김성훈*†

*한양대학교 공과대학 유기나노공학과, **SKC 첨단기술중앙연구소
(2016년 3월 6일 접수, 2016년 4월 11일 수정, 2016년 4월 15일 채택)

Preparation and Characterization of Poly(lactide)/Poly(ethylene carbonate) Blending Film

Mi Ok Oh*** and Seong Hun Kim*†

*Department of Organic and Nano Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Sungdong-gu, Seoul 04763, Korea

**SKC Advanced Technology R&D Center, 911 Chongja-1, Changan, Suwon, Gyeonggi 16338, Korea

(Received March 6, 2016; Revised April 11, 2016; Accepted April 15, 2016)

초록: Poly(lactide)(PLA)에 이산화탄소가 원료로 합성된 poly(ethylene carbonate)(PEC) 10 mol%을 블렌딩하여 용융압출 공정으로 시트를 제조하고 일축방향으로 연신하여 다양한 연신비로 필름을 제조하였다. 이 필름의 연신비에 따른 구조적 특성을 확인하고, 기계적, 열역학적, 물성 및 차단성을 연구하였다. PLA/PEC 블렌딩 시트 및 필름은 α' 상을 가지며, 연신비가 증가할수록 더 높은 결정화도와 배향도를 나타낸다. 따라서 연신비가 증가할수록 필름의 물성도 향상된다. PLA에 비결정성 수지인 PEC를 블렌딩함으로써 전반적으로 기계적인 강도는 다소 감소하였지만, PLA의 단점인 유연성과 차단성이 향상되었다. 본 연구에서 제조한 PLA/PEC 블렌딩 필름은 환경 친화적인 유연한 포장 필름으로의 실용화가 가능할 것으로 기대된다.

Abstract: From poly(lactide) (PLA) and poly(ethylene carbonate) (PEC) synthesized using CO₂, a PLA/PEC blending film is prepared by melt extrusion and then drawn to uniaxial orientation with various draw ratios. The structural conformation was confirmed and the mechanical, thermal and barrier properties were investigated. It was confirmed that the PLA/PEC blending sheet and films were composed of α' phase form. The strain-induced crystallization and molecular orientation of PLA/PEC films of α' phase increased with increasing the draw ratio. It improves the physical properties of the film. With amorphous PEC blending, the mechanical properties of PLA/PEC blending films were slightly lower than those of net PLA films, however, the flexibility and barrier properties were higher. In this study, the PLA/PEC blending film is expected to be commercialized as an ecofriendly flexible packing film.

Keywords: poly(lactide), poly(ethylene carbonate), blending film, flexibility, barrier properties.

서 론

급격한 산업화로 인한 온실가스의 방출은 지구의 기후 변화와 온난화를 유발한다. 전세계적으로 지구 온난화에 대한 영향은 이미 우리의 건강, 환경, 경제에 심각한 결과로 나타나고 있다. 석유 기반의 고분자를 생산하는 동안에도 다량의 온실가스들이 방출되기 때문에, 산업계에서는 석유 기반의 고분자를 친환경 고분자로 대체하기 위한 노력이 활발하게 이루어지고 있다. 하지만, 친환경 고분자들은 상대적으로 부족한 물성과 고가로 아직 상용화된 것은 거의 없다. 그 중

poly(lactide)(PLA)는 대량 생산 체계가 갖추어진 거의 유일한 상용화된 친환경 고분자로 생분해성이며, 기계적 물성도 우수한 편이다. 따라서 다양한 분야에서 응용 연구가 이루어지고 있는데, 특히 필름 형태로 다양한 식품 및 제약 제품의 포장 용도로 사용되어 진다.^{1,3} 하지만, PLA 필름은 매우 brittle하고, 차단성이 낮은 문제가 있다. 이 문제를 해결하기 위해 다양한 가소제와 유연화제 등을 활용하려는 연구들이 있지만,^{4,7} 저분자 가소제의 경우 공정 시 휘발되는 문제가 있고, 유연화제를 PLA 사슬에 도입하게 되면 PLA의 기본 물성을 저하시킬 우려가 있다. 따라서 PLA의 친환경성 및 우수한 물성을 유지하면서, 유연성 및 차단성을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 필요하다.

1963년대에 Inoue 등에⁸ 의해 온실가스인 이산화탄소를 원료로 하여 poly(alkylene carbonate) 고분자를 합성하는 방법

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsh@hanyang.ac.kr

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

이 개발되었다. 그 중에서도 poly(ethylene carbonate)(PEC)는 비정형이며, 열가소성 고분자로 유연성을 가지고 있으며, 차단성이 우수하다. 따라서 접착제, 유연화제, 가소제 등 다양한 분야에서 용도를 개척하려고 하고 있다.⁹⁻¹¹ 하지만, 코팅제 외에 단독으로 사용하기에는 열안정성이 낮고 가공성이 떨어진다.

PLA에 PEC를 도입한다면 친환경성을 해치지 않으면서 PLA의 단점인 차단성과 유연성을 보완할 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서는 PLA의 열안정성 및 기계적인 물성에는 영향을 주지 않으면서, 차단성과 유연성을 향상시키기 위해 PEC 10 mol%를 블렌딩하여 용융압출하였다. 이 후 일축 연신공정을 통해 다양한 연신비의 PLA/PEC 블렌딩 필름을 제조하여 구조적인 특성을 확인하고, 연신비에 따른 물성적인 영향을 고찰하였다.

실 험

시약. Poly(lactide)(PLA)는 NatureWorks LLC사의 Ingeo® 4042D($T_g=52^\circ\text{C}$, D-함량: $4.25\pm 0.55\%$), poly(ethylene carbonate)(PEC)는 LG 화학으로부터 입수한 유리전이온도 18°C , 열분해온도 214.8°C , 중량평균분자량 143 kDa인 것을 사용하였다. 압출 전 수분 제거를 위하여 진공 오븐으로 20°C 에서 5시간 이상 건조하였다.

PLA/PEC 블렌딩 일축연신 필름 제작. 진공 오븐에서 건조한 PLA와 PEC를 10 mol%로 블렌딩하여 단축 압출기에서 용융 압출하여 $300\ \mu\text{m}$ 두께의 미연신 쉬트를 제작하였다. 압출기의 공급부/압축부/계량부의 온도를 각각 $140/190/200^\circ\text{C}$ 로 조절하였다.

제조한 미연신 쉬트를 가로, 세로 각 $0.9\ \text{cm}$ 로 제단하여 이축연신기를 이용하여 MD(mechanical direction) 방향으로 다양한 연신비(2, 3, 4, 5, 6 배)로 연신하였다. 쉬트가 파단되기 전까지의 최대 연신비는 6배였다. 연신 온도는 85°C , 연신 속도 $5.4\ \text{m/min}$ 으로 진행하였다.

구조 분석. Wide angle x-ray scattering(WAXS)는 Rigaku high power rotating anode 장비에서 측정되었다. X-ray generator는 Current 300 mA, Voltage 60 kV에서 작동되었고, $1.54\ \text{\AA}$ (CuK α) 파장이 사용되었다. 필름은 투과모드에서 분석되었으며, 이때 측정 온도는 상온, X-ray 노출시간은 300 초로 하였다. 얻어진 2D-WAXS 패턴들은 분석 프로그램을 사용하여 각각의 2 θ 에 대해서 적분하여 1D(dimensional) WAXS 회절곡선으로 전환시켰다.

Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) 분석은 Varian UMA600을 사용하여 $600\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$ 파장 범위에서 이루어졌다. 최적의 signal to noise 비를 얻기 위해 64회 스캔하였고, 파장 분해능은 $4\ \text{cm}^{-1}$ 이었다.

Differential scanning calorimetry(DSC) 분석은 TA Instrument사의 Q-2000에서 진행되었으며, $-20\text{--}200^\circ\text{C}$ 범위로 N_2 기류 중에서 승온 속도 10°C/min 로 측정하였다. 결정화도는 식 (1)에 의해 계산되었다. ΔH_f^0 는 PLA가 최대로 결정화가 되었을 때의 엔탈피이며, ΔH_f 는 시료에서 T_m 와 T_c 에서의 엔탈피의 차이이다. 이 연구에서는 PLA가 α 상일 때의 값인 ΔH_f^0 $94\ \text{J/g}$ 를 사용하였다.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

물성 분석. 기계적 특성은 인장시험기 만능시험기(Instron series, Model 5566A)를 사용하였다. ASTM D882에 의거, 하중 $10\ \text{kgf}$, cross-head speed $200\ \text{mm/min}$ 의 속도로 기계적 물성을 측정하였다. 최소 5개의 시험 시편을 측정하여 인장강도와 탄성률을 측정하였다.

Dynamic mechanical analysis(DMA) 분석은 Mettler Toledo사의 DMA/SDTA 861에서 진행하였다. 1 Hz의 진동으로 인장 모드에서 측정되었으며, 온도는 $30\text{--}80^\circ\text{C}$ 까지 2°C/min 의 속도로 승온시켰다.

산소투과도는 Mocon사 OX-TRAN®(모델명: 2/61), 투습도는 Mocon사 PERMATRAN®(모델명: 3/33)을 이용하여 분석했다. 각각 ASTM D3985 및 ASTM E96-95에 의거하여 23 및 38°C , 상대습도 90%에서 측정하였다.

결과 및 토론

함량 확인. PEC의 경우 chip의 표면은 접착력이 있어 균일한 분산이 쉽지 않다. 따라서 PLA/PEC 블렌딩하여 용융 압출한 쉬트의 NMR 분석을 통해 블렌딩 비율을 확인하였다. PEC의 $-\text{CH}_2$ 는 $4.4\ \text{ppm}$ 에서 나오고, PLA의 $-\text{CH}_3$ 는 $1.6\ \text{ppm}$ 에서 나타난다. 두 개의 특성피크로 확인한 결과 블렌딩 비율이 약 10.5 mol%라는 것을 확인했다.

구조 확인. PLA 필름은 공정조건에 따라 α , β , γ 및 α' 의 다양한 결정 성상을 가질 수 있다. PLA/PEC 필름의 구조적 형상을 확인하기 위해 WAXS를 측정하여 Figure 1에 도시하였다.

PLA/PEC 블렌딩 필름은 PLA 필름에 비해 더 높은 비율로 연신이 가능하였다. 연신온도가 80°C 에서 PLA 필름의 최대 연신비는 4.5배이며, PLA/PEC 필름은 6배이다. 동일한 공정 조건에서 각 필름의 최대 연신비에서 결정상을 확인한 결과 PLA 필름과 PEC를 블렌딩한 필름 모두 16.2° , 18.6° , 24.2° 및 32.4° 에서 결정 피크가 나타났다. 각 피크에 해당하는 밀러 index는 (110/200), (203), (206), 및 (018)이며, 이전 연구결과와¹²⁻¹⁴ 비교해 보면 연신온도가 85°C 에서는 PLA 필름과 마찬가지로 PEC를 블렌딩을 하여도 α' 상을 가지는 것을 확인할 수 있다. PEC의 약 10 mol% 블렌딩은 PLA의 결

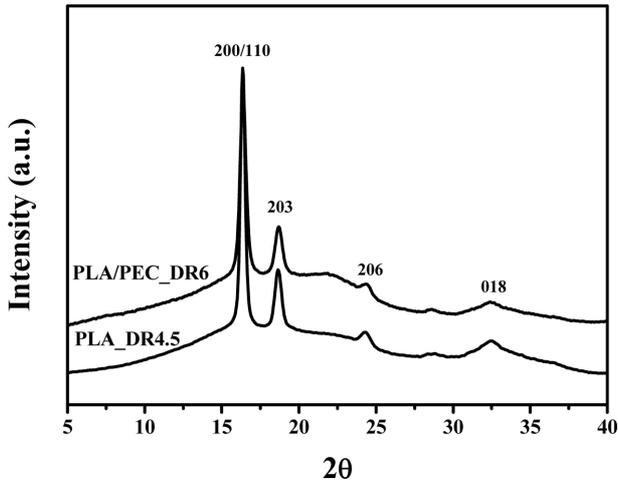


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PLA and PLA/PEC blending film at maximum drawing ratio.

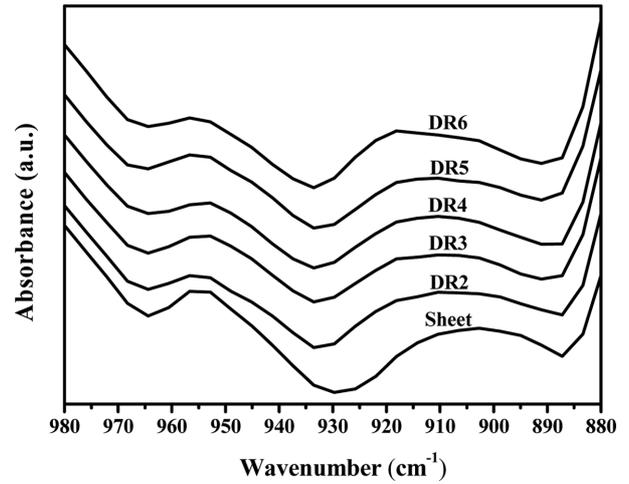


Figure 3. FTIR spectra of the PLA/PEC blending films with various drawing ratios.

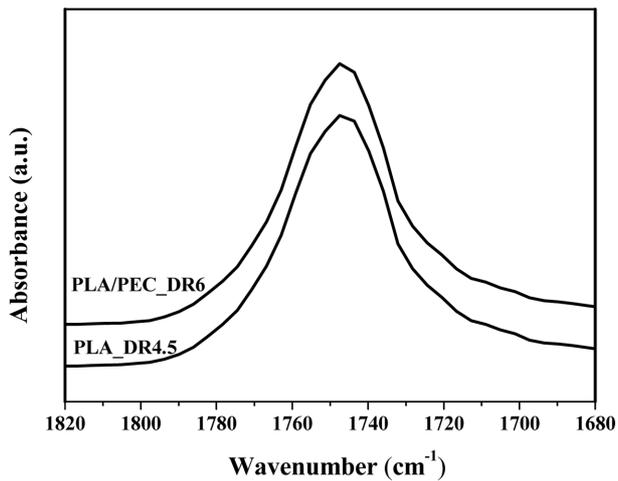


Figure 2. FTIR spectra of PLA and PLA/PEC blending film at maximum drawing ratio.

정화 구조에 큰 영향을 주지 않은 것으로 사료된다.

결정구조 확인을 위해 Figure 2에 IR 측정 결과를 도시하였다. PLA의 카르보닐 스트레칭 밴드는 사슬 형태의 변화와 특정 상호 작용에 매우 민감하다. PLA가 α 결정상을 가지는

경우 1776, 1759 및 1749 cm⁻¹로 splitting pattern을 가지며, α' 결정상일 경우 1769 cm⁻¹의 단일 피크를 가진다.¹⁵⁻¹⁷ α 결정상이 α' 상 대비 카르보닐 그룹의 강한 interactions과 coupling을 하기 때문이다. PLA/PEC 블렌딩 필름의 경우 단일 피크를 가지므로, α' 결정상을 가지는 것으로 볼 수 있다.

결정화도. 연신비에 따른 결정화도의 차이를 확인하기 위해 DSC를 측정하였으며, Table 1에 열적 특성을 요약하였다. Net PLA 필름의 경우 연신온도 85 °C에서 연신하였을 때 최대 연신비는 4.5배,¹³ PLA/PEC 필름의 최대 연신비는 6배이다. PLA에 PEC의 유연한 사슬 도입으로 인해 최대 연신비가 증가하였다.

PLA/PEC 필름은 연신비가 증가할수록 T_g와 T_m이 증가한다. 이는 연신에 의한 결정화에 의해 무정형 사슬의 움직임이 제어를 받고, 결정화도가 증가되었기 때문이다. PLA 뿐만 아니라 PEC의 T_g도 연신에 의해 증가하는 것을 알 수 있다. PEC 블렌딩의 영향으로 net PLA 필름 대비 동일 연신비에서 T_g와 T_m가 다소 낮아졌으며, 최대 연신비까지 연신되었을 때 가지는 최대 결정화도는 약 15% 정도 감소하였다. PEC의 무정형 사슬이 PLA의 결정화도에 영향을 준 것으로 판단된다.

Table 1. Thermal Properties Determined from First Heating Thermograms of PLA/PEC Blending Films at Various Draw Ratios

	PEC T _g (°C)	PLA T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
Sheet	17.2	58.0	103.1	28.1	166.7	30.4	4.1
DR 2	18.1	58.4	93.2	22.7	166.0	33.0	18.1
DR 3	19.7	58.7	87.1	14.2	165.6	33.8	34.5
DR 4	20.3	59.6	82.1	3.8	166.0	35.2	55.0
DR 5	22.5	62.9	81.5	1.3	165.8	33.0	55.7
DR 6	24.7	64.2	80.2	0.3	165.8	37.5	65.3

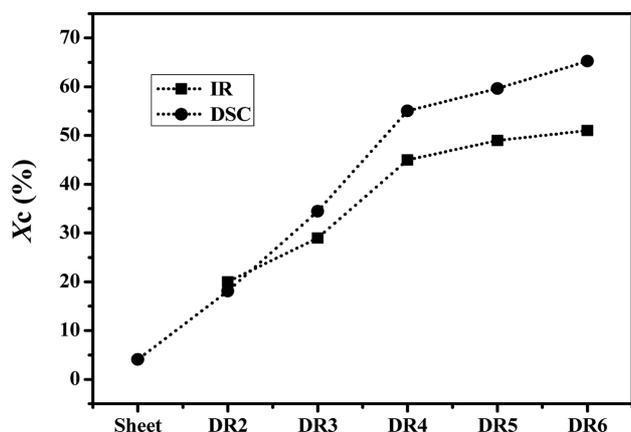


Figure 4. Changes in the degree of crystallinity for the PLA/PEC blending films with various drawing ratios calculated from the FTIR spectra and DSC heating scan.

FTIR 분석을 통해서도 결정화도를 확인할 수 있다. Figure 3의 FTIR 스펙트럼은 CH₃ asymmetry deformation band인 1455 cm⁻¹ 피크를 기준으로 normalize하였다. 921 cm⁻¹의 밴드는 α 상의 distorted 103 helix conformation으로 결정성이 증가함에 따라 증가한다. 951 cm⁻¹은 C-C backbone stretching과 CH₃ rocking 부분이 연관되어 있다. 연신 결정화 과정에서 결정이 생성될수록 921 cm⁻¹ 피크 면적은 커지고, 동시에 955 cm⁻¹ 피크 면적은 작아진다. 따라서 시료의 전체 결정화도는 955 cm⁻¹ 피크의 손실률을 통해 식 (2)와 같이 계산되어진다.^{18,19}

$$X_c = \frac{I_0 - I_f}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

I₀는 무정형 시료의 면적값이며, I_f는 결정화 시료의 면적값을 나타낸다. PLA/PEC 필름의 경우도 연신비가 증가할수록 921 cm⁻¹ 피크 면적은 커지고, 상대적으로 955 cm⁻¹ 피크 면적은 작아지는 경향이 있다.

Figure 4에 IR과 DSC 분석을 통해 분석된 결정화도를 비교하여 나타내었다. 측정 방법은 다르지만, 연신에 의한 결정화도는 연신비가 증가함에 따라 증가한다.

기존의 연구 결과와 비교해 보면¹³ IR과 DSC 결과 모두 net PLA 필름 대비 상대적으로 결정화도는 다소 낮아진 것을 확인할 수 있다. 무정형 PEC 약 10 mol%의 블렌딩을 통해서 net PLA 필름 대비 결정화도는 약 10% 정도 낮아졌다.

DSC와 IR의 결정화도 수치는 차이가 있는데, 이는 IR은 결정 혹은 disorder 영역의 chain conformation에 sensitive하며, short range order를 측정하고, DSC는 열에너지 변화에 sensitive하며, long range order를 측정하기 때문이다.

필름의 배향도. 얻어진 2D WAXS 패턴들은 각각의 2θ에 대해서 적분하여 1D WAXS 회절곡선으로 전환되어 Figure

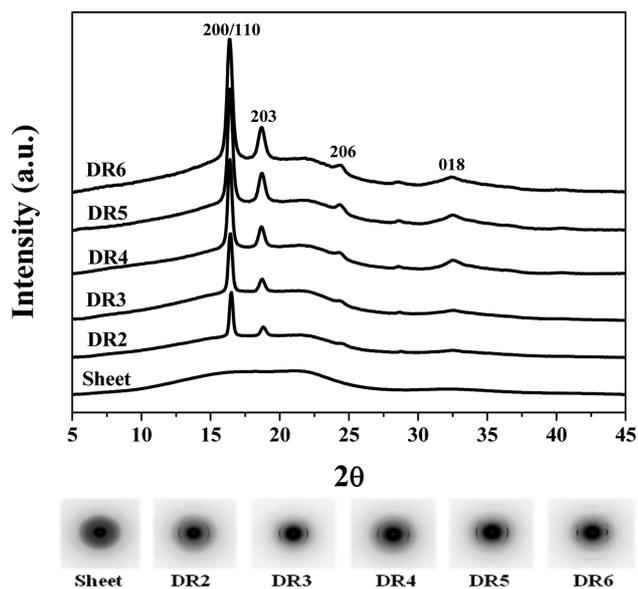


Figure 5. 2D-WAXS patterns and images for the PLA/PEC blending films with various drawing ratios.

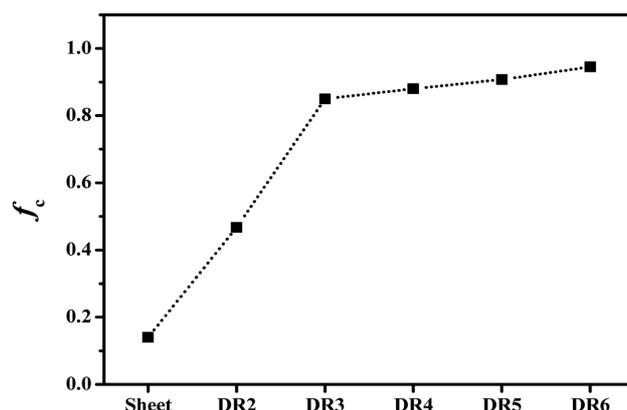


Figure 6. Changes in the index of crystalline orientation for the PLA/PEC blending sheet and films with various drawing ratios.

5에 도시하였다. PLA/PEC 쉬트는 어둡고 넓은 폭의 링 패턴을 보여주며, 연신비가 증가할수록 발달한 회절 반점을 나타낸다.

연신 공정에서 생성된 결정의 배향도를 확인하기 위해 Herman orientation function을 사용하였다. 가장 큰 diffraction 피크를 가지는 200/110 격자면의 배향도는 식 (3)에 의해 계산되어진다.^{20,21}

$$f_c = \frac{3(\cos^2 \alpha) - 1}{2} \quad (3)$$

f_c는 orientation index이며, α는 110/200 피크의 full width at half maximum(FWHM)의 평균값이다. 배향도가 1에 가까울수록 연신 방향으로 배향이 잘 되어 있는 것이다. Figure 6

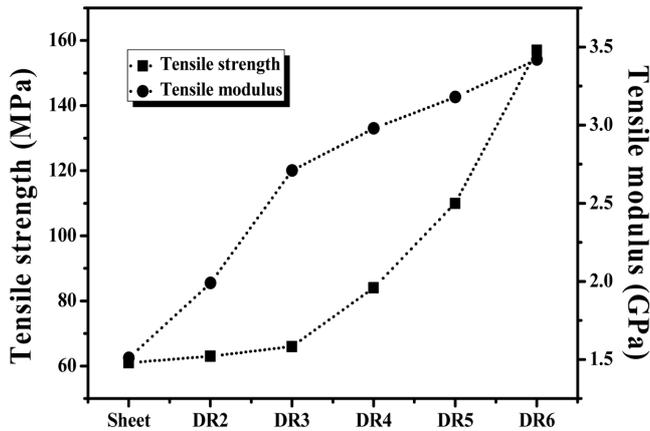


Figure 7. Changes in the tensile strength and tensile modulus for the PLA/PEC blending sheet and films with various drawing ratios.

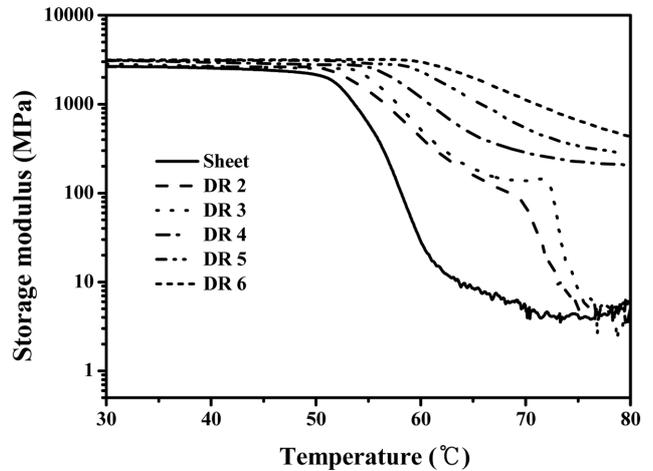


Figure 8. Variation in storage modulus as a function of temperature for PLA/PEC blending sheet and films with various drawing ratios.

에 PLA/PEC 블렌딩 쉬트 및 필름의 배향도를 도시하였다. 일축 연신비가 높아질수록 1에 가까운 값을 가지는 것으로 보아 110/200 면이 연신 방향으로 잘 배향되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

기계적 물성. 연신비에 따른 기계적 물성을 Figure 7에 나타내었다. PLA/PEC 블렌딩 필름의 강도와 탄성률은 기존 연구결과와 비교해 보면¹³ 동일 연신비에서 net PLA 필름 대비 낮다. 이는 유연한 PEC의 블렌딩에 의해 연신 결정화도가 다소 낮아졌기 때문으로 사료된다. 필름의 탄성률이 낮아진 것은 net PLA 필름의 brittle한 특성을 유연하게 개선이 가능할 것으로 예상할 수 있다. 보다 정확한 확인을 위해 동일한 조건에서 소음측정기로 측정하여 비교한 결과, PLA 필름의 경우 82~85 dB이었으며, PLA/PEC 블렌딩 필름은 74~76 dB 수준이었다. 일반적으로 포장용 필름으로 많이 사용되는 PET 나 OPS 필름의 경우 78 dB 정도이므로, PLA/PEC 블렌딩 필름의 소음도가 매우 개선된 것을 확인할 수 있었다.

DMA 열안정성. Figure 8에 PLA/PEC 블렌딩 쉬트와 필름의 DMA 측정 결과를 도시하였다. 분자 사슬은 T_g 이상에서 움직일 수 있고, 신속하게 배열되어 결정성을 증가시키는 핵제 역할을 할 수 있다. 일반적으로 포장 용도로 사용되어지기 위해서는 일정 수준 이상의 저장 탄성률이 필요하며 그 기준으로 사용되어지는 값은 2.2 GPa이다.²² PLA/PEC 블렌딩 쉬트 및 필름이 2.2 GPa이 되는 온도는 각각 50.5, 54.5, 56.6, 60.4, 63.8 °C로, 연신비가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다. 이것은 연신비가 증가함에 따라 연신 결정화도와 배향도가 증가하여, 열역학적 안정성이 향상되는 것으로 볼 수 있다.^{22,23}

차단 특성. PLA/PEC 블렌딩 필름의 산소투과도(OTR)와 투습도(WVTR)를 net PLA 필름과 비교하여 Figure 9에 나타내었다.

순수 PEC의 경우 우수한 차단성을 가진다고 알려져 있는

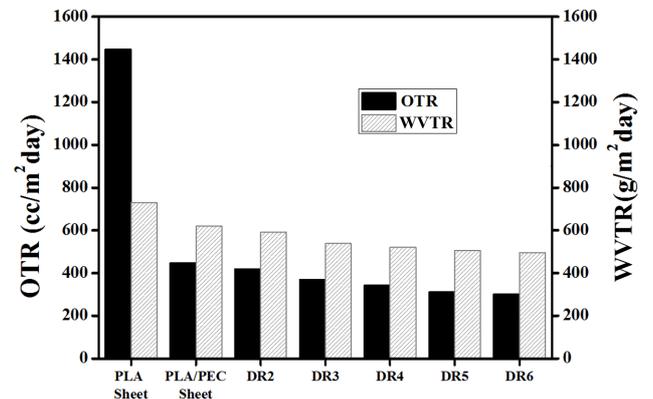


Figure 9. Oxygen transmission rate and water vapor transmission rate of PLA/PEC blending films with various draw ratios.

데, TOPAS 사의 공개 자료를 보면 100 μm 기준으로 보면 산소투과도의 경우 PLA 고분자에 비해 100 배 정도가 우수하다. Net PLA 대비 PEC 10 mol%의 블렌딩을 통해 산소투과도는 약 70% 정도 감소하였으며, 투습도의 경우 약 15% 감소하였다. PEC 블렌딩에 의해 고분자 사슬간의 결합 강도가 높아졌거나 사슬간의 프리 볼륨 크기가 작아져서 산소투과도가 낮아진 것으로 사료된다. 투습도의 경우 연신비에 따른 변화가 크지 않은데, 이는 PLA의 에스테르 그룹이 수분에 취약하기 때문에 PEC가 블렌딩된 함량에 절대적으로 의존하는 것으로 판단된다. 또한 연신비가 증가할수록 연신 결정화가 증가하여, 차단성은 전반적으로 향상된다.

결론

본 연구에서는 PLA 필름의 유연성과 차단성을 향상시키기 위하여 PEC 약 10 mol%를 블렌딩하여 구조 확인 및 물성

변화를 알아보았다. WAXS와 FTIR 분석을 통해 80 °C에서 연신된 PLA/PEC 블렌딩 필름은 PLA 필름과 같이 α' 상을 가지는 것을 확인하였다. PEC 10 mol% 블렌딩은 PLA의 결정화 구조에 큰 영향을 주지 않은 것으로 볼 수 있다. PEC의 무정형 시슬에 의한 영향으로 PLA/PEC 블렌딩 쉬트의 최대 연신비는 PLA 쉬트 대비 약 1.3 배 정도 증가하였다. 또한 일축 연신 시 최대 연신 결정화도의 경우 net PLA 필름 대비 약 10% 정도 감소하였으며, 배향도 역시 다소 감소하였으나, 연신비가 증가함에 따라서 연신 결정화도와 배향도가 전반적으로 증가하는 경향은 동일하다. 물성 확인 결과 net PLA 필름 대비 기계적인 강도 및 Young's modulus도 다소 감소하였는데, 일반적으로 필름의 유연화도가 증가하면 탄성률이 감소하는 경향이 있다. 그리고 실제 소음 측정기를 통해 필름에서 발생하는 소음을 확인한 결과 net PLA 필름 대비 소음이 감소한 것을 확인하였다. 또한 PLA/PEC 블렌딩 쉬트의 차단성도 PLA 쉬트 대비 향상되었는데, 특히 산소 투과도가 매우 우수하였다. 본 연구에서는 PLA에 PEC 10 mol% 블렌딩하여 일축연신을 통해 필름을 제조함으로써 친환경적이면서, 유연성과 차단성이 향상되어 신규 포장용도로의 실용화 가능성을 제시하였다.

감사의 글: 본 연구는 SKC의 연수 지원을 통해 수행되었음.

참 고 문 헌

- R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004).
- G. H. Lee, S. J. Lee, S. W. Jeong, H. C. Kim, J. H. Choi, and S. G. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 934 (2015).
- M. Radjabian, M. H. Kish, and N. Mohammadian, *J. Polym. Res.*, **19**, 9870 (2012).
- N. Ljungberg and B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227 (2002).
- V. P. Martino, A. Jiménez, and R. A. Ruseckaite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2010 (2009).
- X. Xi, W. Zhen, S. Bian, and W. Wang, *Polym. Korea*, **39**, 601 (2015).
- M. Akaba and S. Nojima, *Polym. J.*, **37**, 584 (2005).
- S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **7**, 287 (1969).
- F. Unger, U. Westedt, P. Hanefeld, R. Wombacher, S. Zimmermann, A. Greiner, M. Ausborn, and T. Kissel, *J. Control. Release*, **117**, 312 (2007).
- M. Dadsetan, E. M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, and J. M. Anderson, *J. Control. Release*, **93**, 259 (2003).
- G. H. Stoll, F. Nimmerfall, M. Acemoglu, D. Bodmer, S. Bantle, I. Muller, A. Mahl, M. Kolopp, and K. Tullberg, *J. Control. Release*, **76**, 209 (2001).
- P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 54 (2008).
- M. O. Oh and S. H. Kim, *Polym. Int.*, **63**, 1247 (2014).
- J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A. J. Domb, *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- J. P. Kalish, K. Aou, X. Yang, and S. L. Hsu, *Polymer*, **52**, 814 (2011).
- J. P. Kalish, X. Zeng, X. Yang, and S. L. Hsu, *Polymer*, **52**, 3431 (2011).
- E. Meaurio, I. M. Arenaza, E. Lizundia, and J. R. Sarasua, *Macromolecules*, **42**, 5717 (2009).
- M. Radjabian, M. H. Kish, and N. Mohammadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1516 (2010).
- E. Meaurio, N. Lopez-Rodriguez, and J. R. Sarasua, *Macromolecules*, **39**, 3291 (2006).
- X. Zhang, K. Schneider, G. Liu, J. Chen, K. Brüning, D. Wang, and M. Stamm, *Polymer*, **52**, 4141 (2011).
- S. Ghosh and N. Vasanthan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1210 (2006).
- G. Stoclet, R. Seguela, J. M. Lefebvre, S. Elkoun, and C. Vanmansart, *Macromolecules*, **43**, 1488 (2010).
- J. H. Cha, S. J. Ahn, and H. Y. Jeon, *Polym. Korea*, **39**, 566 (2015).