

반응압출 공정으로 개질된 PLA 나노복합체의 유변학적 및 열적 물성

강경수, 김봉식, 신부영*

영남대학교 디스플레이화학공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2009년 4월 17일 접수 2009년 6월 11일 수정본 접수 2009년 6월 13일 채택)

Rheological and Thermal Properties of PLA Nano-composite Modified by Reactive Extrusion

Gyeongsoo Kang, Bongshik Kim, and Boo Young Shin*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan City, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review April 17, 2009; Revision received June 11, 2009; Accepted June 13, 2009)

요 약

본 연구에서는 폴리락틱산(PLA)의 용융강도를 향상시키기 위하여 몬모릴로나이트(MMT), 기능성 단량체인 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)와 반응개시제를 함유한 PLA를 이축압출기로 개질한 후 열적 특성과 유변학적 특성을 조사하였으며, X선 회절장치(XRD) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 이용하여 MMT의 분산도를 측정하였다. 이 나노복합체의 T_g 는 GMA 함량이 증가하면 감소하는 경향을 보였으나, MMT의 양에는 크게 영향을 받지 않았다. 또한 표면분석에 의해 MMT의 양이 증가할수록 박리형(exfoliation)보다는 삽입형(intercalation)에 가까운 나노복합체가 형성된 것을 확인하였다. 복합점도 및 저장탄성률은 MMT의 첨가에 의해 크게 증가되었다.

주제어 : 폴리락틱산(PLA), 열적 특성, 기능성 단량체, 몬모릴로나이트(MMT), 복합점도

Abstract : In this study, poly(lactic acid) (PLA) was modified by reactive extrusion with a functional monomer GMA(glycidyl methacrylate), MMT(montmorillonite), and initiator to enhance the melt strength. Each modified PLA was prepared with different amounts of GMA and MMT and was characterized by measuring thermal- and melt-viscoelastic properties. The degree of dispersion of MMT was measured by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The glass transition temperature(T_g) of modified PLA-GMA-MMT nanocomposite decreased with increasing GMA content, but was a little affected by the amount of MMT. Surface analysis showed that the nanocomposite became more intercalated than exfoliated as the amount of MMT increases. The complex viscosity and storage modulus of the nano-composite were greatly increased by addition of MMT.

Key words : Poly(lactic acid), Thermal property, Functional monomer, Montmorillonite, Complex viscosity

1. 서 론

최근 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소 배출을 줄이는 청정공정을 비롯한 친환경 청정소재에 대한 관심이 커지면서

플라스틱 분야에도 식물유래이면서 생분해가 가능한 플라스틱에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1,2]. PLA는 전분 등의 천연물로 생물학적 공정에 의해 단량체를 제조하고 이를 화학적 방법으로 중합시킨 고분자로서 기계적 물성도 우수한

* To whom all correspondence should be addressed.
E-mail: byshin@ynu.ac.kr

것으로 알려진 대표적인 청정소재로 크게 부각되고 있다. PLA는 압출 사출제품 등 플라스틱으로의 응용뿐만 아니라 생체적 합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다[2]. 그러나 PLA는 용융점도 부족으로 증공성형품이나 발포 제품처럼 높은 용융점도 및 저장탄성률이 요구되는 응용제품 등에는 한계를 보이고 있다[3]. 이러한 단점을 극복하는 방법으로 사슬연장제 사용으로 분자량을 증가시키거나, 고분자량의 가지고분자중합, 나노복합체 제조 및 개시제를 첨가한 반응압출 공정으로 고분자의 분자를 가지화하거나 가교화하는 방법이 응용되고 있다[3-18].

나노복합체는 단일 소재나 이중 소재를 단순, 조합한 재료가 갖는 물성상의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지효과를 도출하기 위해서 서로 다른 이중소재를 물리적 또는 화학적 방법으로 나노 수준에서 합체화, 혼성화한 소재이다. 나노복합체 제조에 사용되는 MMT는 나노크기의 유기입자를 가지고 있는데, 이를 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 고분자나 기존의 복합재료보다 여러 물성을 크게 향상시키는 역할을 하고 있다. 최근에는 기능성 재료로서의 응용이 가능하여 MMT 복합재료에 관한 연구가 활발하다[13,14,19].

이러한 이유로 MMT는 향상된 나노복합체를 만드는데 기여를 하게 되었으며, 적은 양의 유기 클레이를 넣어서라도 나노복합체 재료를 만드는 것은 아주 효과적인 가공방법의 하나가 되었다. 이렇게 개질된 나노복합체는 삽입형 나노복합체와 박리형 나노복합체로 분류할 수 있다. 삽입형 나노복합체는 실리케이트의 층상구조를 유지하면서 실리케이트 층간에 고분자가 삽입되어 있는 복합재료이며, 박리형 나노복합체는 실리케이트의 층상구조가 붕괴되어 실리케이트의 층이 단일층으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 복합재료를 말한다. 특히 고분자와 유기변형 실리케이트 나노복합체에 있어서 박리형 나노복합체의 경우 인장강도와 탄성률 등의 기계적 물성이 향상될 뿐만 아니라 열변형 온도가 증가하고 가스 차단성 그리고 난연성 등이 우수하기 때문에 그중에서 박리형 나노 복합체의 연구가 많이 되고 있다[13,14,19].

본 연구에서는 나노복합재료의 장점과 반응압출법의 장점을 접목하여 PLA의 유변학적 물성을 극대화하는 연구를 시도하였다. 이를 위해 PLA와 기능성 단량체인 GMA, 유기 클레이인 MMT, 개시제를 동시에 혼합하여 압출기로 개질 PLA나노복합체를 제조한 후 열적 물성, 유변학적 물성 및 표면분석을 통하여 그 효과를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

PLA (Nature Work®PLA Polymer 2100D)는 Cargill Dow LLC사로부터 구입하여 50℃에서 24시간 건조하여 사용하였다. 기능성 단량체 GMA 및 반응개시제 2,5-bis((tert-butyl peroxy)-2,5-dimethyl hexane (Luperox)는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 층상 광물인 MMT로는 (주)Nano Kor에서 Cloisite30B (methyl tallow bis-2-

hydroxyethyl)를 구입하여 사용하였다.

본 연구에서 제조한 시료들의 조성은 Table 1에 나타내었다. GMA와 개시제의 함량은 PLA 100g당 이들의 양(g)으로 하였으며 (pound per hundred pound of resin: phr), Cloisite 30B를 Table 1의 조성으로 하여 봉지에 넣고 미리 혼합한 다음, 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEK 30)를 이용하여 용융 혼합하였다. 이축압출기는 두 축이 동시에 회전하는 방식이며, 스크루 지름은 30 mm이고 길이/지름(L/D) 비는 36 이었다. 스크루 회전수는 분당 150회, 배럴의 온도는 130-190℃, 다이의 온도는 185℃로 유지하였고, 압출속도는 12 kg/hr로 조절하였다. 체류시간은 black M/B 칩을 투입하여 육안으로 측정된 결과 1분15초에서 230초 사이의 분포를 보였다. 제조된 시료는 칩 형태로 잘라서 50℃에서 24시간 말린 후 사용하였다.

2.2 실험장치 및 실험방법

열적 특성은 시차열량분석기 (DSC: Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 열 이력을 같게 하기 위하여 시료를 승온속도 20℃/min로 200℃까지 가열하여 3분간 정지한 후 0℃까지 급랭하였다. 이후 다시 승온속도 10℃/min로 200℃까지 승온하여 열적특성을 조사하였으며, advanced rheometric expansion system (ARES: Rheometric Scientific Co. Ltd.)을 이용하여 개질된 PLA의 유변학적 특성을 조사하였다. 이를 위해 ARES 측정용 시료는 지름 25 mm, 두께 2 mm 규격의 원판을 압축성형법으로 제조하였다. 측정온도는 190℃에서 변형률은 5%로 고정하였고, 주파수는 0.1에서 100 rad/s까지 변화시키면서 용융점탄성 특성을 조사하였다. X-ray diffraction (XRD) 분석은 상온에서 Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) 광원 D/MAX-2500 X-ray diffractometer (RIGAKU)를 사용하였으며, 전압 40 kV, 전류 100 mA, 스캔속도는 2°/min로 운전하였다. XRD 측정시료는 편평한 필름을 제작하여 가로 2 cm, 세로 3 cm 크기로 잘라서 사용하였다. 투과전자현미경(TEM; H-760, HITACHI, LTD)을 사용하여 시료의 형태학을 관찰하였다. 시편은 MT-X microtome(MT-X, RMC)으로 시편의 두께가 70 nm인 박편을 만들어 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 XRD와 TEM 분석 결과

일반적으로 나노복합체의 구조를 파악하기 위해서 XRD와 TEM을 이용하여 분석한다. XRD는 θ 값의 위치와 그 세기로 (intensity)의 값으로부터 층간 폭과 입자층 분산의 정도를 알 수 있다.

박리형 나노복합체의 경우는 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 얇게 분산되어 있는 것을 말한다. 이것은 XRD의 특성피크를 관찰할 경우 순수한 MMT가 나타나는 피크 부분에서 특성피크가 관찰되지 않으면, 이것은 고분자 층에 단일층으로 분산되어 있는 것으로 볼 수 있다. 반면에 삽입형 나노복합체의 경우는 순수한 MMT에 나타내는 피크 부분에서

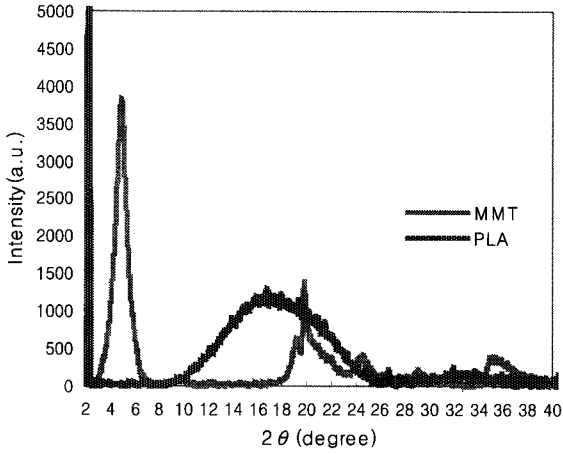


Figure 1. XRD patterns of the PLA and the MMT.

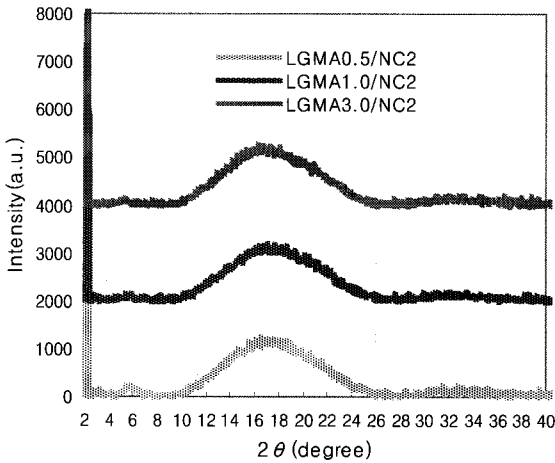


Figure 2. XRD patterns of the composites containing MMT 2% with various GMA contents.

새로운 피크가 관찰될 경우 실리케이트 층간 사이로 고분자가 삽입되어 있는 삽입형 나노복합체라고 볼 수 있다[15-17]. 그리고 입자의 층간 거리를 계산하기 위해서는 Bragg's law ($d = \lambda / 2\sin\theta$) 를 사용하였다. 여기서 λ 는 파장, d 는 층간거리를 나타내고 θ 는 투과빔과 회절빔 사이의 각의 1/2을 나타낸다.

Figure 1 에서는 PLA 와 MMT의 XRD 패턴을 보여주고 있다. PLA는 전형적인 무정형의 패턴을 보이나, MMT는 $2\theta = 4.8^\circ$ 에서 특성피크를 보여준다. 이는 Cloisite30B의 층간격이 1.88 nm 임을 말한다. 이다. Figure 2-4는 Cloisite30B의 양을 2, 5, 10% 첨가한 PLA 나노복합체의 XRD 패턴을 나타낸다. Figure 2는 MMT 2%로 고정하고 GMA의 양을 변화시키며 조사한 XRD 패턴으로 GMA의 양이 증가함에 따라 MMT의 특성 피크가 사라지는 현상을 보여준다. 이는 MMT층이 분리되었고, 분산도 잘 되었다는 것을 의미한다. 이는 MMT의 양이 적으면 반응압출공정에서 GMA가 PLA의 가소제 역할을 하여 PLA 사슬의 유동성을 증가시켜 MMT 층 사이에 잘 투입될 수 있도록 하였기 때문으로 판단된다.

Figure 3과 4는 Cloisite30B의 양을 각각 5와 10 %를 첨가한 PLA 나노복합체의 XRD 패턴으로 둘 다 MMT의 특성피크가 $2\theta = 5.2^\circ$ ($d = 1.61$ nm)부근에서 관찰 되었으며, 특성피크의 세기는 MMT 2% 첨가 나노복합체의 결과와 유사하게 GMA의 양이 증가함에 따라 작아진다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2-4에서 GMA의 양을 고정하고 MMT의 양에 따른 XRD 패턴을 비교해보면 Cloisite30B의 함량이 증가함에 따라 MMT의 특성피크의 세기가 커지는 것을 볼 수 있다. MMT의 함량이 어느 정도 이상이 되면 과도한 MMT 투입으로 인한 뭉침 현상이 일어나기 때문이다. 또한 MMT의 양을 달리하여도 2θ 값의 차이가 거의 없는 것으로 보아 MMT 층간 거리는 MMT 양에 영향을 받지 않으며 MMT의 분산도도 낮다는 것을 알 수 있다.

XRD의 결과를 확인하기 위해 TEM을 이용하여 MMT의 분산 정도를 살펴보았다. Figure 5는 MMT가 2, 5, 10% 함유된 나노복합체(GMA 1 phr로 고정)의 TEM 사진으로, 박리형과 삽입형 형상 둘 다 보여주고 있다. MMT 2%의 경우 MMT가

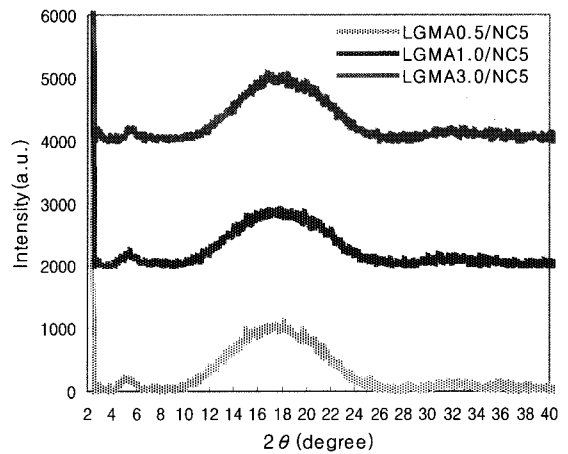


Figure 3. XRD patterns of the composites containing MMT 5% with various GMA contents.

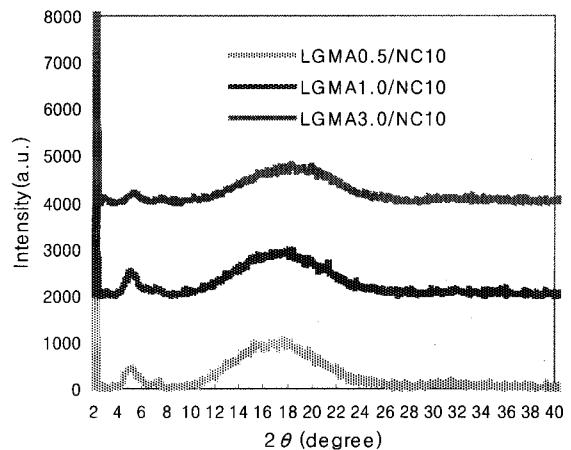


Figure 4. XRD patterns of the composites containing MMT 10% with various GMA contents.

Table 1. The composition and thermal property of modified PLA nano-composites

Samples	GMA (phr)	Initiator (phr)	MMT (wt%)	T _g (°C)	T _m (°C)	H _f (J/g)
PLA ^a	-	-	-	63	154	0.2
L1	-	0.2	-	61	152	4.2
LGMA0.5/NC2	0.5	0.2	2	56	150	0.4
LGMA1.0/NC2	1.0	0.2	2	57	151	0.7
LGMA3.0/NC2	3.0	0.2	2	57	153	0.8
LGMA0.5/NC5	0.5	0.2	5	58	151	0.3
LGMA1.0/NC5	1.0	0.2	5	56	150	0.3
LGMA3.0/NC5	3.0	0.2	5	55	150	0.5
LGMA0.5/NC10	0.5	0.2	10	60	153	0.7
LGMA1.0/NC10	1.0	0.2	10	58	151	0.9
LGMA3.0/NC10	3.0	0.2	10	55	150	0.7

^a Plain PLA which is purchased state.

PLA 매트릭스에 가장 많이 박리되어 있다는 것을 알 수 있었다. MMT 2%의 경우는 위의 XRD 실험결과와 같이 GMA의 영향을 많이 받았기 때문에 판단된다. 그러나 MMT의 함량이 점점 증가되면 MMT의 뭉침 현상이 발생하고 PLA에 대한 GMA의 가소화제 역할도 감소하기 때문에 박리형의 입자가 감소하는 것으로 판단된다.

3.2 열적 특성

Table 1에 MMT와 GMA의 조성 변화에 따른 나노복합체의 T_g, T_m, H_f 값을 보였다. 순수 PLA에 비해 개질된 모든 PLA 나노복합체의 T_g는 3 ~ 8°C 정도 감소하였으나, T_m은 1 ~ 4°C 정도 감소하여 T_g 보다 감소폭이 작았다. 이는 PLA에 대한 GMA의 가소제 역할 때문으로 판단된다[18]. 한편 결정화도 변화를 나타내는 용융열(H_f) 변화는 거의 없는 것으로 보아 본 개질된 나노복합체는 PLA 결정화 메카니즘에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

MMT 함량을 고정하고 GMA의 함량에 따른 T_g의 영향을 보면, MMT 2%는 거의 변화가 없으나 MMT 10%는 T_g가 약

5°C 정도 감소하였다. 이는 개시제에 의한 GMA과 PLA 반응이 MMT 입자에 의해서 방해를 받아 반응하지 못하고 그대로 가소제의 역할을 하기 때문으로 판단된다. 이는 GMA 함량을 고정하고 MMT 함량변화에 따른 T_g의 영향을 보면 MMT의 함량이 증가하면 T_g가 증가하는 전형적인 나노복합체의 실험 결과이다. 즉, MMT의 함량이 클수록 GMA의 영향이 크고, GMA의 함량이 낮을수록 MMT함량의 T_g에 대한 영향이 큼을 나타내는 것이다.

3.3 유변학적 특성

Figure 6은 GMA 도입 없이 MMT 각각 2, 5, 10%를 첨가한 시료의 복합점도 곡선이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 점도가 증가함을 알 수 있다. 복합점도는 주파수 0.1 rad/s에서 MMT가 2% 첨가시 순수 PLA와 거의 유사한 값을 보이지만, 5% 첨가시 3배, 10% 첨가시 약 15배로 Di[6]등의 연구결과와 비슷하였다. 이것은 MMT의 미세구조 삽입, 박리에 의한 것으로 판단된다. 흐름특성을 보면 순수 PLA는 낮은 주파수영역에서는 뉴톤흐름 특성을 보이다

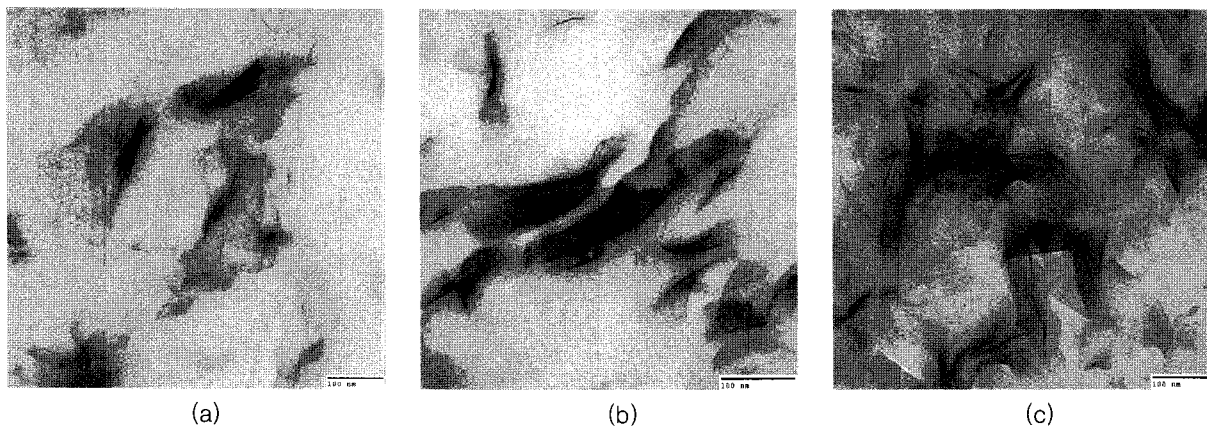


Figure 5. TEM images of the PLA composites: (a) PLA/GMA 0.5phr/Luperox 0.2phr/MMT 2%, (b) PLA/GMA 1.0phr/Luperox 0.2phr/MMT 5%, and (c) PLA/GMA 3.0phr/Luperox 0.2phr/MMT 10wt%.

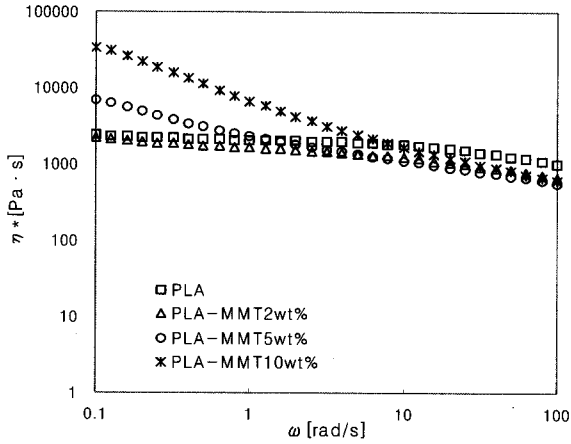


Figure 6. Complex viscosity curves of the PLA composites containing various MMT contents without GMA.

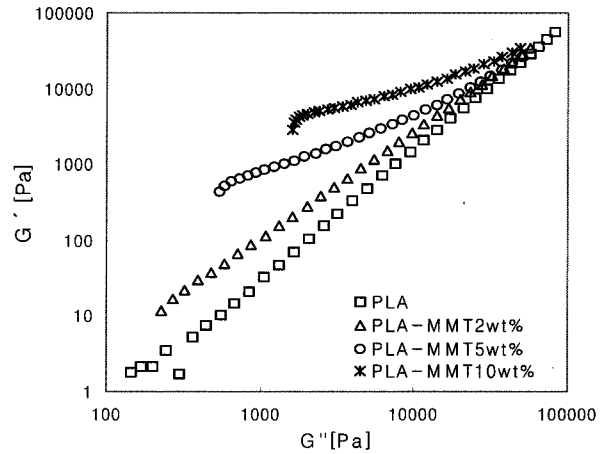


Figure 8. Log G' vs Log G'' plots of the PLA composites containing various MMT contents without GMA.

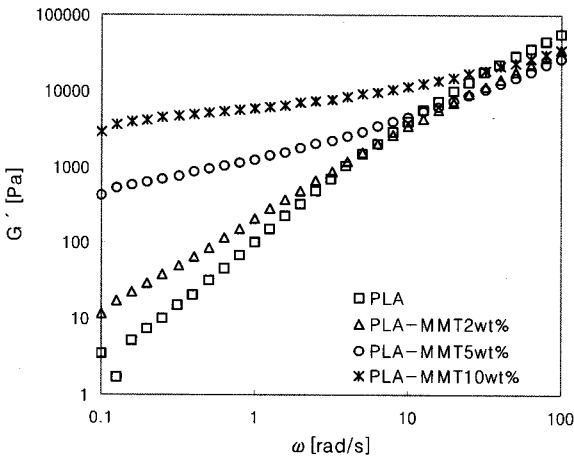


Figure 7. Storage modulus curves of the PLA composites containing various MMT contents without GMA.

가 주파수 10 rad/s 부근에서 전단속도 의존성을 보이기 시작한다. 이는 전형적인 선형고분자의 흐름특성으로 이전 연구에서도 확인된 바 있다[7,8,18]. 이에 비해 MMT 첨가 PLA는 MMT 첨가에 따라 나온 주파수 영역에서도 전단속도 의존성을 보이며 이 의존성은 MMT 함량이 증가할수록 커졌다. 이러한 낮은 주파수 영역에서 전단희석(shear thinning) 현상이 일어나는 것은 충전 삽입된 나노복합체에서는 충전 삽입된 고분자와 실리케이트 층들이 서로 인접하면서 고분자사슬의 완화 거동에 영향을 끼침으로써, 낮은 영역에서 비뉴턴 거동을 보인다[6].

Figure 7은 저장탄성률을 나타내었다. 저장탄성률은 MMT의 양이 증가함에 따라 커진다는 것을 알 수 있다. 그리고 저장탄성률의 주파수 의존성은 MMT의 함량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보였으며, 높은 주파수에서는 MMT의 함량에 관계없이 저장탄성률의 곡선이 비슷한 값을 가진다. 그리고 MMT의 함량이 증가함에 따라 낮은 주파수 영역에서 저장탄성률의 크기가 커진다는 것을 알 수 있다. 이러한 곡선은 등방성 충전제와 같은 연결된 구조에서 볼 수 있다[6, 8, 17].

Lim[19]등은 고분자 용융물은 저주파수 영역에서 액체성향(liquidlike; $G' < G''$)을 보이다가 고주파수 영역에서는 고체성향(solidlike; $G' > G''$)을 보이는데 반하여, 나노복합체의 경우에는 주파수에 관계없이 MMT의 함량 증가에 따라 고체성향이 더욱 뚜렷해지는 것으로 보고하였다. 본 연구의 결과도 MMT의 함량이 증가할수록 고체성향이 뚜렷한 나노복합체의 현상을 보였다.

Figure 8은 Han and Kim[20]등이 제안한 log G' vs. log G'' 곡선(수정 Cole-Cole 곡선이라고도 불림)을 보여준다. 수정 Cole-Cole 곡선은 단일성분 고분자에서는 분자량 및 측정온도에 상관없이 같은 선상에 있게 되지만, 분자량분포, 분자의 가지화 및 가교화 등의 고분자 구조가 변하면 같은 고분자라도 다른 곡선상에 놓이게 된다[11,20-22]. 또한 MMT의 함량이 증가함에 따라 기울기 값이 감소하며, G'의 값이 G''보다 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명한 용융물의 고체성향의 증가 때문으로 판단된다.

Figure 9는 순수 PLA와 반응개시제를 이용한 전형적인 반

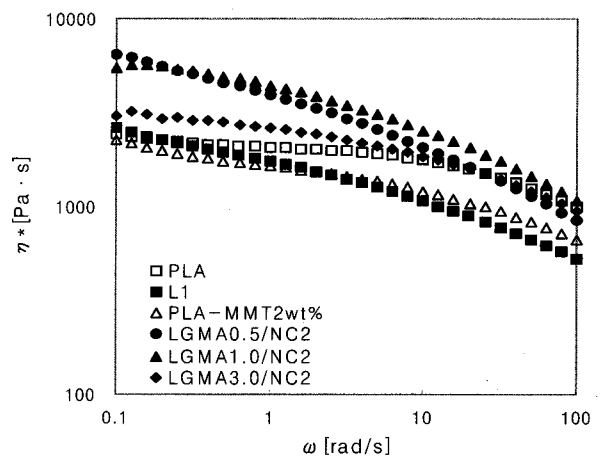


Figure 9. Complex viscosity curves of the modified PLA composites containing MMT 2% with various GMA contents.

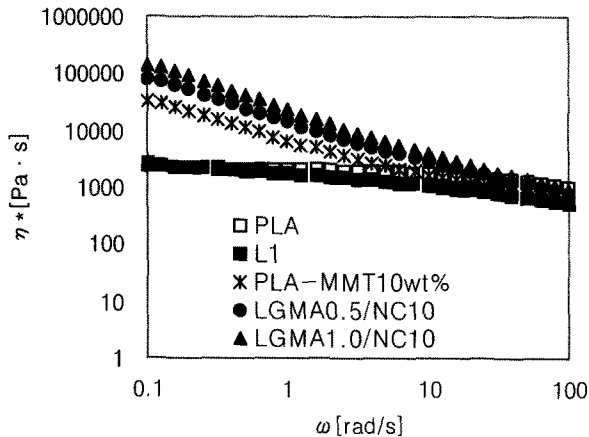


Figure 10. Complex viscosity curves of the modified PLA composites containing MMT 10% with various GMA contents.

응압출 개질 PLA에 대하여 반응개시제 0.2 phr, MMT 2%로 고정한 후, GMA 함량에 따른 복합점도 변화를 나타낸 것이다. 우선 개시제로만 개질한 PLA의 복합점도를 보면 주파수 0.1 rad/s 순수 PLA의 약 1.1배 정도의 높은 값을 보이고 있으며, 흐름곡선은 낮은 주파수에서부터 전단속도 의존성을 보여 주는 것으로 보아 반응에 의해 PLA의 사슬구조가 변했음을 알 수 있다[18]. GMA가 첨가되면 GMA 없이 MMT만 첨가된 복합체보다 복합점도가 높았으며, GMA함량이 낮을 때 더 좋은 효과를 보였다. 즉, GMA 0.5 phr 첨가시 주파수 0.1 rad/s에서 순수 PLA의 약 2.8배 증가된 값을 보이고, GMA 1 phr 첨가시 2.4배, 3 phr일 경우는 1.4배 정도의 향상된 값을 보였다. 이러한 현상은 이전[18] 연구에서 보았듯이 개시제의 양과 GMA양의 상관관계 때문으로 판단된다. Figure 10은 MMT 10%를 첨가했을 때의 결과로 MMT 2% 첨가시와 같은 경향을 보이나, 가장 큰 효과를 보이는 GMA함량은 GMA 1 phr로서 MMT 단독 첨가 개질 PLA의 복합점도보다 2배, 개시제 단독 개질 PLA보다 44배 정도 향상된 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 반응압출법과 나노복합체 제조법을 동시에 사용하는 것이 PLA의 복합점도 및 저장탄성율을 향상에 더 좋은 것으로 판단된다. 그러나 이 두 방법을 모두 사용한 경우에는 큰 상승효과를 보이지 않았다. 이는 나노복합체가 라디칼 반응을 방해하기 때문의 생각되어지나, 이에 대한 정확한 원인에 관해서는 향후 좀 더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

PLA의 유연학적 특성을 향상시키기 위하여 기능성 단량체를 포함하는 반응압출법과 나노복합체 제조법을 동시에 적용하여 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다. PLA는 전형적인 무정형의 XRD 패턴을 보이나, MMT는 $2\theta = 4.8^\circ$ 에서 특성피크를 보여주고, MMT의 함량이 일정한 경우 GMA의 양이 증가함에 따라 MMT의 특성 피크가 사라지는 현상을 보여주었다. TEM

실험 결과에서는 박리형과 삽입형 형상 둘 다 보여주고 있었으며, 2% MMT의 경우 MMT가 PLA 매트릭스에 가장 많이 박리되어 있다는 것을 알 수 있었다. 순수 PLA에 비해 개질된 모든 PLA 나노복합체의 T_g 는 $3\sim 8^\circ\text{C}$ 정도 감소하였으나, T_m 은 $1\sim 4^\circ\text{C}$ 정도 감소하여 T_g 보다 감소폭이 작았다. MMT 함량을 고정하고 GMA의 함량에 따른 T_g 의 영향을 보면, MMT의 함량이 많을수록 GMA의 영향이 커짐을 알 수 있었다. 반응압출법과 나노복합체 MMT로 동시에 개질된 PLA는 각각 단독으로 개질된 PLA보다 큰 복합점도와 저장탄성율의 증가를 보였다. 가장 큰 변화를 보인 복합체의 결과를 보면 MMT 단독 첨가 개질 PLA의 복합점도보다 2배, 개시제 단독 개질 PLA보다 44배 정도 향상된 값을 보였으나, 실험 초기에 기대했던 이 두 방법의 특별한 상승효과를 보이지는 않는 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 2008학년도 영남대학교 학술연구 조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Narayan, R., "Biobased & Biodegradable Polymer Materials: Rationale, Drivers, and Technology Examples," in *Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice*, ACS Symposium Series 939, American Chemical Society, Washington, DC, Chapter 5 (2006).
- Auras, R., Harte, B., and Selke, S., "An Overview of Poly(lactides) as Packaging Materials," *Macromol. Biosci.*, **4**(9), 835-864 (2004).
- Lee, J. R., Chun, S. W., and Kang, H. J., "Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends," *Polymer(Korea)*, **27**(4), 285-292 (2003).
- Carlson, D., Dubois, P., and Narayan, R., "Free radical branching of poly(lactide) by reactive extrusion," *Polym. Eng. Sci.*, **38**(2), 311-321 (1998).
- Ray, S. S., and Okamoto, M., "Biodegradable Poly(lactide) and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastic and Composites," *Macromol. Rapid Commun.*, **24**(14), 815-840 (2003).
- Di, Y., Iannace, S., Maio, E. D., and Nicolais, L., "Poly(lactide acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing," *J. Polym. Sci., Part B*, **43**(6), 689-698 (2005).
- Di, Y., Iannace, S., Maio, E. D., and Nicolais, L., "Reactively Modified Poly(lactide acid): Properties and Foam Processing," *Macromol. Mater. Eng.*, **290**(11), 1083-1090 (2005).

8. Kim, E. S., Kim, B. C., and Kim, S. H., "Structural Effect of Linear and Star-shaped Poly(L-lactic acid) on Physical Properties" *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **42**(6), 939-946 (2004).
9. Gupta, M. C. and Deshmukh, V. G., "Radiation effects on Poly(lactic acid)," *Polymer*, **24**(7), 827-830 (1983).
10. Di, Y., Iannace, S., Maio, E. D., and Nicolaice, L., "Al(OH)₃- and AlO(OH)-based Cocatalysts for Metallocene Complexes in Alkene Polymerization Reactions," *J. Polymer Sci.*, **43**(6), 689-698 (2005).
11. Chae, H. G., Kim, B. C., Im, S. S., and Han, Y. K., "Effect of Molecular Weight and Branch Structure on the Crystallization and Rheological Properties of Poly(butylene adipate)," *Polym. Eng. Sci.*, **41**(7), 1133-1139 (2001).
12. Park, J. W., and Im, S. S., "A Study of the Effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/nylon 6 Blends," *Polym. Eng. Sci.*, **40**(12), 2539-2550 (2000).
13. Zilg, C., Mulhaupt, R., and Finter, J., "Morphology and Toughness/stiffness Balance of Nanocomposites based upon Anhydride-cured Epoxy Resins and Layered Silicates," *Macromolecular Chem. & Phys.*, **200**(3), 661-670 (1999).
14. Messersmith, P. H., and Giannelis, E. P., "Synthesis and Barrier Properties of Poly(ϵ -caprolactone)-layered Silicate Nanocomposites," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**(7), 1047-1057 (1995).
15. Lyu, S. G., Park, D.Y., Bae, K. S., and Sur, G. S., "Preparation of Exfoliated PCL/Clay Nanocomposite and Its Characterization," *Polymer(Korea)*, **25**(3), 421-426 (2001).
16. Meister, J. J., "Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications," Marcell Dekker, Inc., New York, 2000.
17. Zhang, G; Yan, D. "Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Nylon 10,10 in Nylon 10,10-montmorillonite Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**(9), 2181-2188 (2003).
18. Jang, W. Y., Hong, K. H., Cho, B. H., Jang, S. H., Lee, S. I., Kim, B. S., and Shin, B. Y., "Thermal and Rheological Properties, and Biodegradability of Chemically Modified PLA by Reactive Extrusion," *Polymer(Korea)* **32**(2), 116-124 (2008).
19. Lim, S. T., Lee, C. H., Choi, H. J., and Jhon, M. S, "Solidlike Transition of Melt-intercalated Biodegradable Polymer/clay Nanocomposites," *J. Polym. Sci., B:* **41**(17), 2052-2061 (2003).
20. Yang, H. H., Han, C. D., and Kim, J. K, "Rheology of Miscible Blends of Poly(methyl methacrylate) with Poly(styrene-co-acrylonitrile) and with Poly(vinylidene fluoride)," *Polymer.*, **35**(7), 1503-1511 (1994).
21. Han, C. D., and Jhon, M. S., "Correlations of the First Normal Stress Difference with Shear Stress and of the Storage Modulus with Loss Modulus for Homopolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**(3), 3809-3840 (1986).
22. Södergård, A., Niemi, M., Selin, J. F., and Näsman, H., "Changes in Peroxide Melt-Modified Poly(L-lactide)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(4), 1203-1207 (1995).