

분지형 폴리프로필렌/실리케이트 복합체의 유변학적 특성 연구

프러산터 · 윤경화 · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학 전공
(2011년 9월 2일 접수, 2011년 9월 22일 심사, 2011년 10월 12일 채택)

A Study on the Rheological Properties of Branched Polypropylene/silicate Composites

Prashanta Dahal, Kyung Hwa Yoon, and Youn Cheol Kim[†]

Department of Environment Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea
(Received September 2, 2011; Revised September 22, 2011; Accepted October 12, 2011)

고상(solid state) 반응과 용융(melt state) 반응을 이용하여 장쇄분지(long chain branch, LCB)를 가지는 분지화된 폴리프로필렌(branched polypropylene, LCB-PP)을 제조하였다. 분지제(branching agent)로는 divinylbenzene (DVB), 1,4-benzenediol (RES), furfuryl sulphide (FS)가, LCB-PP/실리케이트 복합체를 제조하기 위해서는 층상 실리케이트가 사용되었다. LCB-PP의 화학구조, 열적특성, 유변학적 특성을 적외선 분광기(FT-IR), 시차주사열용량분석기(DSC, TGA), 그리고 동적유변측정기(ARES)를 이용하여 분석하였다. LCB-PP의 화학구조는 3100 cm⁻¹에서 나타나는 분지제의 =C-H 신축진동을 이용하여 확인하였다. DSC와 TGA의 결과로부터 고상반응보다 용융반응이 LCB-PP 제조에 보다 효과적이었고, 유변학적 특성을 통하여 추가 확인되었다. 분지제 중에서는 FS가 가장 효과적이었다. LCB-PP의 경우 낮은 전단속도 영역에서 점도와 shear thinning tendency가 증가하였고, G'-G'' plot으로부터 탄성특성의 증가와 LCB의 도입에 의한 용융상태의 불균일성(heterogeneousness)을 확인할 수 있었다. LCB-PP/실리케이트 복합체의 실리케이트 함량에 따른 유변학적 특성을 관찰하였다. 실리케이트의 함량이 5 wt%인 경우 면찰 담화(shear thinning)와 G'-G'' plot에서의 기울기 변화가 가장 크게 나타났다.

Branched polypropylenes (LCB-PP) with a long chain branch were prepared by the solid-state and melt-state reaction. Divinylbenzene (DVB), 1,4-benzenediol (RES), and furfuryl sulphide (FS) were used as branching agents of fabricate LCB-PP/silicate composites. Chemical structures, thermal properties, and rheological properties of the LCB-PP were determined by FT-IR, DSC, TGA, and dynamic rheometer (ARES). The chemical structure of the LCB-PP was confirmed by the existence of =C-H stretching peak of the branching agent at 3100 cm⁻¹. From DSC and TGA results, the melting reaction was more effective than the solid state reaction in the manufacture of LCB-PP, which was additionally certified by rheological properties. Based on rheological properties, FS was the best for branching efficiency of PP. Compared to PP, LCB-PPs indicated an increase of complex viscosity in the low frequency and shear thinning tendency, and G'-G'' plot represented an increase in elasticity and the heterogeneousness in a melt state. Rheological properties of LCB-PP/silicate composites were observed with the silicate content. When 5 wt% silicate was added in LCB-PP, distinct changes in the shear thinning and the slope of G'-G'' plots were observed.

Keywords: polypropylene, long chain branch, silicate, rheological property

1. 서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 분자구조가 탄소와 수소만으로 이루어져 있기 때문에 리사이클링시 폴리머의 성능 저하가 없다는 점, 소각시에도 유해 독성 가스를 발생시키지 않는다는 점, 그리고 고분자 소재 가운데 가장 가볍기 때문에 경량 소재로 주목을 받고 있어 범용 및 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있고, 상대적으로 고 기술화 산업인 자동차 및 전자 산업으로의 확대가 요구되고 있다. 이들 산업으로의 적용을 위해서는 PP 발포에 대한 기술이 요구

되는데, 일반적으로 PP는 선형 가지 구조와 좁은 분자량분포도로 인하여 용융장력(melt strength)과 strain hardening 특성이 불량하여 블로우 공정이나 발포 공정 등에 적용하기가 어렵다.

이러한 용융 특성을 개선하기 위한 방법으로 분자량 또는 분자량 분포도를 변경하거나[1,2], 실리케이트 또는 탄소나노튜브 등과의 나노 복합체를 형성하거나[3-8], 장쇄분지(long chain branch, LCB)를 도입하기 위해 블렌드, 고상반응, 반응(용융) 압출, 그리고 전자빔 조사 등의 방법들이[9-16] 연구되어 왔다. Bimodal의 분자량 분포도를 가지게 되면 고분자량 부분은 용융장력을 증가시켜주고 저분자량 부분이 가공성을 향상시켜 주는 역할을 하게 되고, 장쇄분지가 도입되게 되면 용융상태에서 사슬간의 엉킴 현상이 일어나게 되고 유변학적으로 탄

[†] 교신저자(e-mail: younkim@kongju.ac.kr)

성이 증가하게 되어 용융장력을 증가시키게 효과를 주는 것으로 설명하고 있다[17].

전자빔(electron beam) 조사를 통해 제조한 LCB-PP는 이미 상용화되어 있지만 전자빔은 PP 사슬의 분해와 가교(crosslinking) 등을 유발시키고[18], 상대적으로 고비용의 후처리 공정으로 경제적인 측면에서 효율적이지 못하다[2]. 또한 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)과 같이 LCB를 가진 다른 종류의 고분자를 블렌드 하거나 용융지수가 매우 낮은 PP를 사용하기도 하는데 전자는 PP 고유의 물성을 저하시키며, 후자는 물성은 향상되나 가공성이 떨어진다는 단점이 있다[19]. Borsig 등은 개시제와 분지제로 *tert-butylperbenzoate* (TBPB)와 *furfuryl sulfide* (FS)를 이용하여 고상에서 LCB-PP를 얻을 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 고상반응은 용매를 사용하기 때문에 실제 상업 현장에서 적용하기가 어려울 것으로 판단된다.

PP의 용융장력을 증가시키는 또 다른 방법으로 PP/무기 나노복합체를 제조하는 것이다. 나노복합체는 한 구성 성분이 나노 크기로 분산된 물질을 말하는데, 이러한 분산특성으로 인해 기존의 마이크로 단위의 분산상을 가진 복합체와 매우 다른 독특한 물성을 보이고 있으며, 주로 유기/무기 혼성복합체에 대한 연구가 그 주류를 이루고 있다. PP에 무기 입자인 탄소나노튜브, 실리케이트 등을 용융 삽입시킨 복합체의 경우 가공성 및 용융장력 등에 향상을 보인다는 연구결과들이 발표되었다[3-10].

PP의 유연학적 특성은 PP의 분자구조 및 용융장력 예측에 매우 중요하기 때문에 많은 연구들이 진행되어 왔다[20-24]. 이들 연구 결과를 요약해 보면, LCB를 포함하는 PP의 경우 사슬의 얽힘 등에 의해서 낮은 전단속도 영역에서 용융점도가 큰 폭으로 증가하고, 용융 상태에서의 탄성특성 또한 크게 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이들 유연학적 특성의 변화로부터 용융장력을 예측할 수 있는 것으로 설명하고 있다.

FS 계열의 분지제에 대한 용융혼합에 의한 LCB-PP의 제조에 대한 연구와 LCB-PP/실리케이트 복합체에 대한 분자구조 및 유연학적 특성과의 상관관계에 대한 연구개발이 매우 미흡한 실정으로, 이들에 대한 LCB 등의 분자구조와 유연학적 특성에 대한 체계적인 연구가 필요하다 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고상반응과 용융반응을 이용하여 분지제(Branching agent)의 종류와 함량을 변화시켜 여러 종류의 LCB-PP와 층상 실리케이트를 첨가하여 LCB-PP/실리케이트 복합체를 제조하고, 유연학적 특성을 평가하여 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 분지형 PP 제조

개시제로서는 *tert-butyl perbenzoate* (TBPB, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, 분지제로서는 *divinylbenzene* (DVB, 80%, Aldrich), *1,4-benzenediol* (RES, 99%, Aldrich), *furfuryl sulphide* (FS, 98%, Aldrich)를 사용하였다. PP는 국내의 산화방지제 미첨가 BB110 (MI 0.5 g/10 min)를 사용하였다. 층상 실리케이트는 미국 Southern clay사의 *Dimethyl dehydrogenated ammonium montmorillonite* (Closite 20A)를 사용하였다. 분지형 PP를 제조하기 위해 고상(solid)과 용융(melt) 반응으로 각각 진행하였고, 고상반응은 TBPB (0.0034 g)와 분지제를 아세톤에 용해시킨 후, 5 g의 PP에 넣어 24 h 동안 교반시킨 후, 아세톤을 제거한다. 아세톤이 완전히 제거되면, 3구 플라스크에 PP를 넣은 후 온도를 130 °C로 설정하고 질소 분위기 하에서 3 h 30 min 동안 반응시켜 분지형

Table 1 Compositions for a Sample Preparation

Sample	Branch agent		Closite 20A (%)
	Type	Content (%)	
PP	-	-	-
PP-T*	-	-	-
PP-D-0-3-S**	DVB	-	-
PP-R-0-3-S	RES	0.3	-
PP-F-0-3-S	-	-	-
PP-F-0-1-M***	-	0.1	-
PP-F-0-3-M	-	0.3	-
PP-F-0-5-M	-	0.5	-
PP-F-0-7-M	-	0.7	-
PP-F-1-0-M	FS	1.0	-
PP-F-1-5-M	-	1.5	-
PP-F-20A-1-M	-	-	1
PP-F-20A-3-M	-	-	3
PP-F-20A-5-M	-	-	5
PP-F-20A-7-M	-	-	7

T* : PP thermally treated at 200 °C

S** : S means solid reaction, M*** : M means melt reaction

PP를 얻었다. 용융반응은 TBPB (0.0068 g), 분지제와 PP (10 g)을 혼합하여 실험실에서 제작한 모세관형 mini compounder를 이용하여 190 °C에서 50 cycle로 설정하여 10 min동안 처리하였다. Table 1에 분지제 그리고 각각의 반응에 대한 시료를 구분하여 표시하였다.

2.2. 측정

LCB-PP의 화학구조는 FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 1000)을 이용하여 측정하였으며, 열적특성은 DSC (TA instrument DSC Q20)와 TGA (TA instrument TGA Q50)를 이용하여 승온 속도 20 °C/min으로 N₂ 분위기하에서 측정하였다. 동적유변학적 특성 측정은 Anton Parr사의 ARES (Anton Parr MCR 301)를 이용하여 분석하였다. 시편은 190 °C 가열프레스를 이용하여 제작하였으며, 측정은 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 strain 20%, 주파수 0.01~100 Hz, gap size 1 mm의 조건으로 200 °C에서 수행하였다. 유연학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 동적유변학적 특성 측정 실험은 각 시료당 두 번씩 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LCB-PP의 화학구조 및 기초특성 분석

분지형 PP의 제조에는 DVB, RES, FS 등 3종류의 분지제가 사용되었다. 세 종류의 분지제 중 최적의 분지제를 선정하기 위하여 제조 변수로 고상반응과 용융반응으로 분지제의 함량을 0.3 wt%로 고정하여 실험을 진행하였다. Figure 1에 분자구조를 확인을 위해 고상과 용융반응으로 제조한 LCB-PP의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 분지화에 참여하지 않은 분지제를 제거하기 위하여 180 °C에서 PP (2 g)을 Xylene 200 mL에 1 h 정도 녹이고, PP가 Xylene에 완전히 녹으면 용액을 90 °C까지 온도를 낮춘 다음, chloroform 200 mL를 넣고 1 h 정도 교반시켰다. 1 h 후에 상분리가 일어나게 되면 여과한 후, PP를 원통형 여과지에 넣고 Soxhlet 추출기를 이용하여 둥근 플라스크에 chloro-

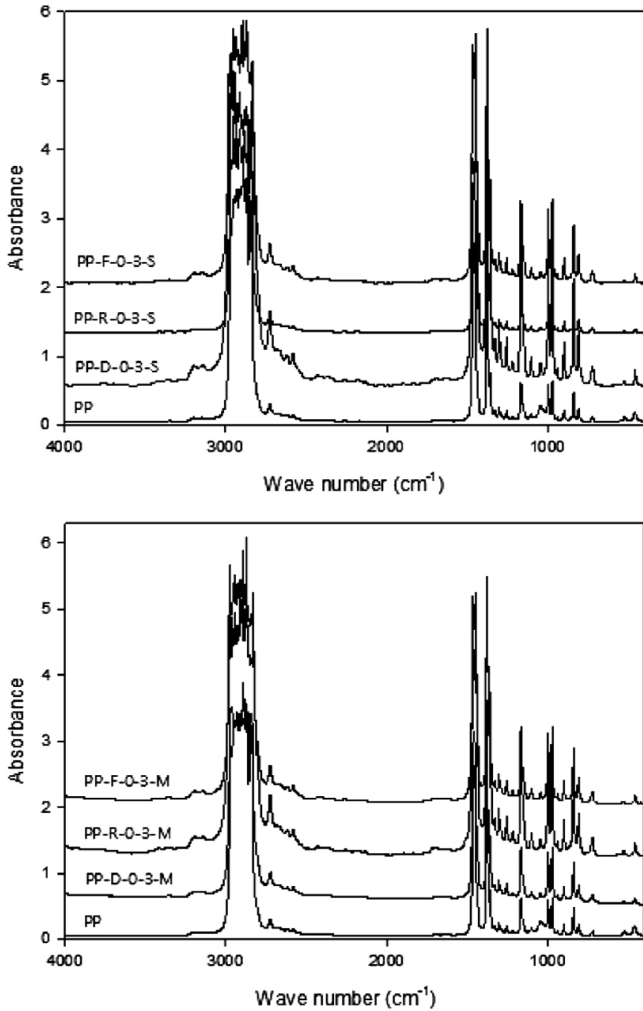


Figure 1. FT-IR spectra of the branched PPs.

form 200 mL를 넣고 상부에 추출관과 환류냉각기를 설치한 뒤 6 h 동안 처리하여 얻은 분지형 PP로 FT-IR을 측정하였다. PP와 LCB-PP의 FT-IR 스펙트럼에서 큰 차이를 나타내지 않지만, PP와 비교할 때 분지제로 DVB와 FS를 사용한 LCB-PP의 경우 3100 cm⁻¹ 근처에서 피크를 나타내고 있는데, 이는 분지제의 벤젠고리 등의 이중결합의 C-H 신축진동에 의한 것으로 해석할 수 있다. 반면에 RES를 분지제로 사용한 경우는 3100 cm⁻¹ 근처에서의 피크 강도가 낮게 나타나고 있는데 이는 PP 사슬 내의 분지화 반응이 적게 일어났기 때문으로 판단된다.

Figure 2에는 LCB-PP의 용융특성을 살펴보기 위하여 DSC thermogram을 나타내었다. 분지제로 DVB와 FS를 사용한 LCB-PP의 용융온도는 고상과 용융반응 모두에서 선형 PP와 큰 차이를 보이지 않지만, 분지제로 RES를 사용한 LCB-PP의 용융온도는 고상반응에서 7 °C 정도 낮은 값을 나타내었다. 이는 분지제로 RES를 사용한 경우에는 분지화 반응보다 개시제에 의한 PP 사슬의 분해반응이 우세하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. PP의 경우는 TBPB 등에 의해 분해반응이 일어나는 것으로 알려져 있고, 실제 산업 현장에서는 이를 이용한 PP의 분자량을 조절(controlled rheology)하는 데 이용하기도 한다.

Figure 3에는 TGA 실험결과를 나타내었다. 위쪽 그림인 고상반응인 경우 0.3 wt% 분지제 함량에서 분지제가 첨가하면 열안정성이 증

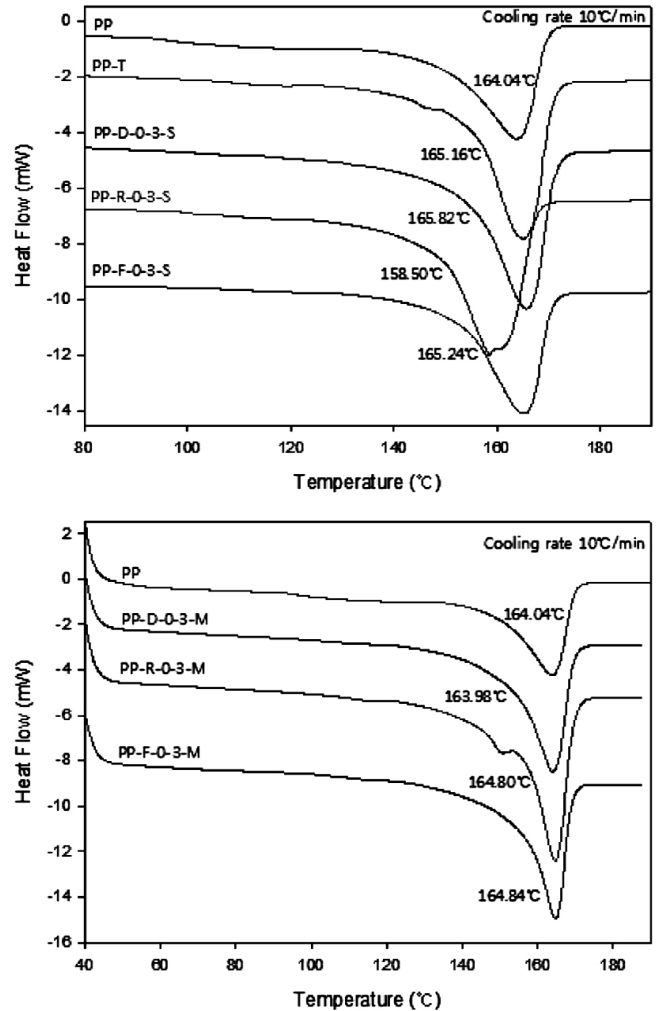


Figure 2. DSC thermograms of the branched PPs.

가하는 것을 볼 수 있고, 이는 분지화에 따른 분자량 증가에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 분지제로 DVB를 사용한 경우보다 FS를 사용한 경우 열안정성이 더욱 우수함을 알 수 있다. 아래쪽 그림인 용융반응의 경우에도 고상반응과 마찬가지로 열안정성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 고상반응에 비해 용융반응에 의한 열안정성 증가가 상대적으로 크게 나타나고, 고상과 용융모두에서 FS에 의한 증가효과가 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 이들 열적특성으로부터 LCB-PP 제조시 고상반응보다 용융반응이 더 효과적이고, 분지제로는 FS가 가장 효율적임을 알 수 있었다.

3.2. LCB-PP 및 LCB-PP/실리케이트 복합체의 유변학적 특성 분석

일반적으로 선형고분자 용융체의 점도거동은 전단속도(shear rate)가 낮은 영역과 중간영역 그리고 전단속도가 매우 큰 영역 등으로 나누어진다. 이중 전단속도가 낮은 영역의 경우는 낮은 뉴턴 영역(lower Newtonian region)이라 하며 분자량과 분자구조에 크게 의존하는 영역이다. 분자구조가 선형에서 분지형 구조로 바뀌게 되면 낮은 뉴턴 영역에서의 점도거동이 뉴턴(Newtonian)에서 비뉴턴 현상(Non-Newtonian pattern)으로 변화되는데, 이는 LCB가 낮은 영역에서 전단장의 영향을 받아 흐름 방향으로 정렬하면서 면찰 담화 현상을 보이기 때문이다 [17]. 전단속도가 낮아질수록 고분자 용융체의 점도는 높아지게 되고

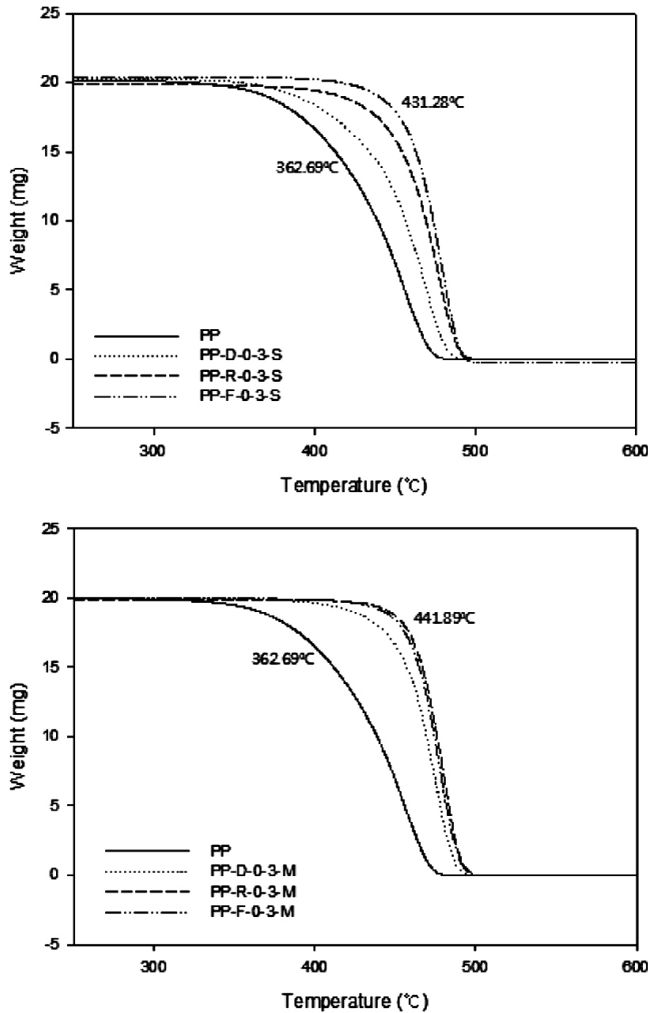


Figure 3. TGA thermograms of the branched PPs.

이는 고분자의 기계적 물성이나 용융장력 등에 영향을 주게 되고, 용융장력의 측정이 쉽지 않아 많은 연구자들이 낮은 전단속도 영역에서의 점도거동을 이용하여 상대적으로 용융장력을 예측하고 있다. 면찰담화 효과는 멱수 법칙 인덱스(power law index (n))를 통하여 수치적으로 예측할 수 있고, 아래의 수식으로 계산할 수 있다.

$$\tau = K(-\dot{\gamma})^n, \tau: \text{shear stress}, \dot{\gamma}: \text{shear rate}$$

많은 연구자들이 고분자의 미세구조 변화에 G'-G'' 곡선을 이용하고 있다. 일반적으로 균질 등방성(isotropic homogeneous) 고분자 용융체에서 말단 영역(terminal zone) 기울기가 2를 나타내는 반면, 메조상(mesophase)과 블록공중합체 같은 불균질(heterogeneous) 고분자 용융체의 경우 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 설명하고 있으며, Yamaguchi[12] 등에 의한 분지화된 폴리프로필렌에서 기울기의 감소를 확인하였고, 이를 완화거동의 변화로 설명하고 있다. 따라서 제조된 LCB-PP의 복합점도 거동과 G'-G'' plot의 기울기로부터 용융장력 개선과 분지화 정도를 확인하고자 하였다.

Figure 4에 고상반응으로 제조한 분지형 PP의 복합점도(complex viscosity)와 G'-G'' plot을 나타내었다. 분지제로 RES를 사용한 경우 다른 LCB-PP와 비교할 때 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도가 상

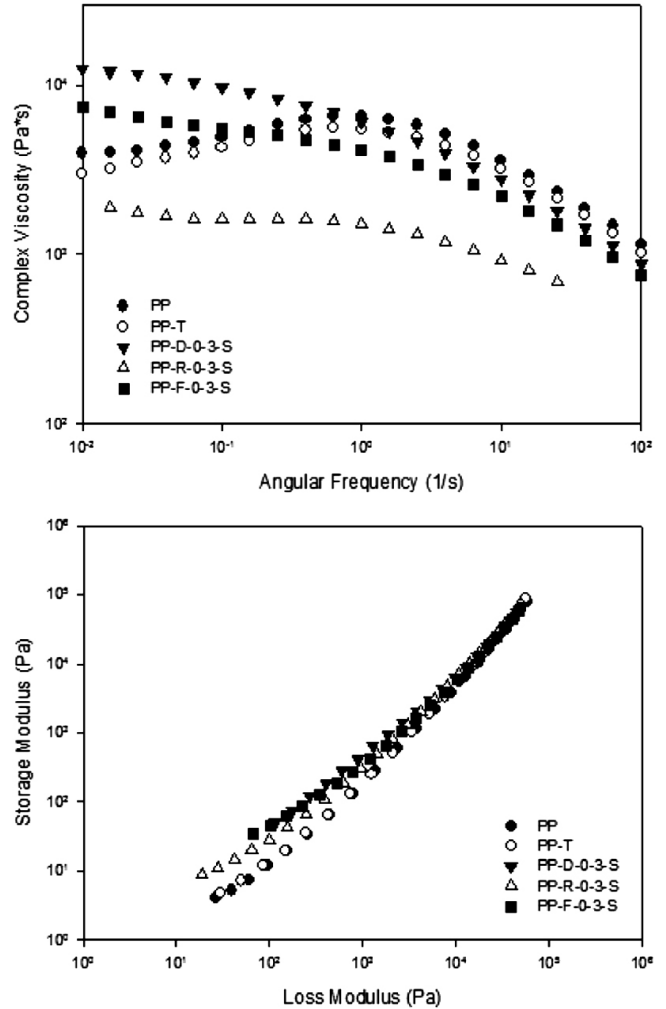


Figure 4. Complex viscosity and G'-G'' plot of branched PPs.

대적으로 낮은 값을 나타내는데 이는 앞에서 설명한 바와 마찬가지로 PP 사슬의 분해반응이 분지화 반응보다 우세하기 때문으로 해석할 수 있다. DVB와 FS를 분지제로 사용한 LCB-PP의 경우 선형 PP보다 낮은 전단속도 영역에서 높은 복합점도를 보이는데 이로부터 용융장력의 증가를 예측할 수 있고, G'-G'' plot의 기울기가 낮은 값을 나타내는데 이는 LCB의 도입으로 인한 용융상태에서의 불균일성에 의한 것으로 해석할 수 있다. 고상반응과 용융반응에서의 정도 차이를 확인하기 위해 분지제로 FS를 0.3 wt% 사용하여 시료를 각각 제조하여 유변학적 특성을 분석하여 Figure 5에 나타내었다. 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도와 G'-G'' plot의 기울기 변화 모두 고상반응보다는 용융반응이 효율적임을 보여주고 있다.

FS를 분지제로 사용한 LCB-PP의 유변학적 특성 개선효과가 우수하여 FS에 대한 함량변화 실험을 실시하였다. 분지제 FS의 함량 변화에 따른 유변학적 특성을 Figure 6에 나타내었다. 분지제의 함량이 증가할수록 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도가 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 분지제의 함량에 따라 분지화도가 증가하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있고, 이는 G'-G'' plot의 기울기 변화로부터도 확인할 수 있다. FS의 함량이 0.7 wt%인 경우 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도와 G'-G'' plot의 기울기 변화가 가장 크게 나타났다.

다음은 추가적인 용융장력 특성 개선을 위해 LCB-PP에 실리케이

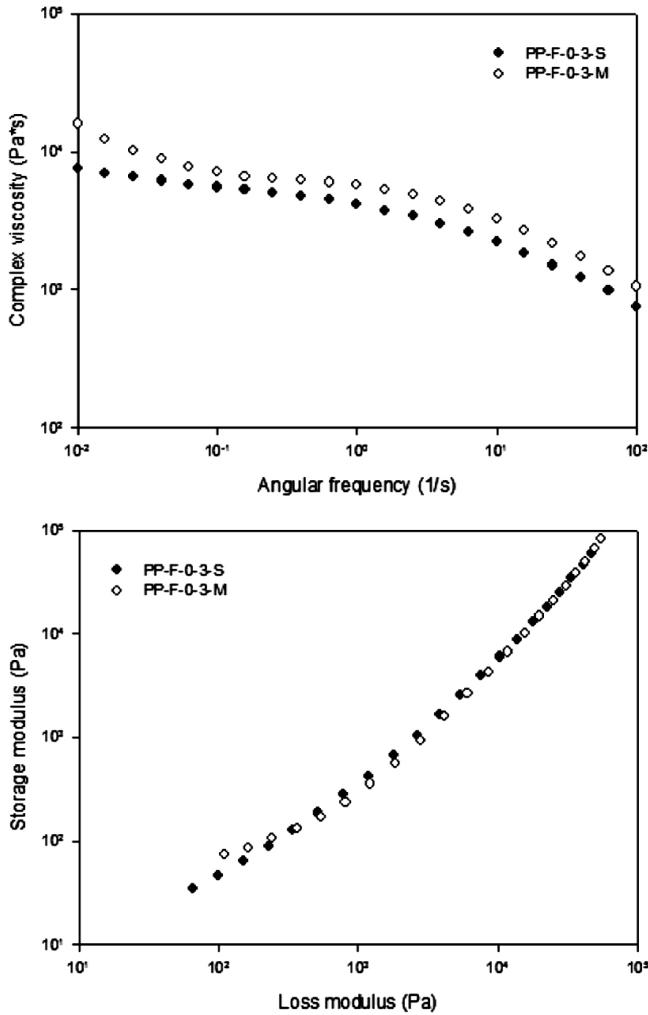


Figure 5. Complex viscosity and $G'-G''$ plot of solid and melt reaction-prepared PP.

트를 혼합한 복합체의 유변학적 특성을 나타낸 것이다. LCB-PP에 실리케이트 첨가 효과를 살펴보기 위해 선형 PP, 분지제 FS 0.7 wt%의 formulation에 실리케이트의 함량을 1, 3, 5, 7 wt%로 변화하면서 mini compounder를 이용하여 복합체를 제조하였다. 제조한 LCB-PP/실리케이트 복합체의 유변학적 특성을 Figure 7에 나타내었다. 실리케이트 함량이 1 wt%인 LCB-PP/실리케이트 복합체의 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도는 LCB-PP보다 오히려 낮은 값을 나타내고, 3과 7 wt% 첨가된 LCB-PP/실리케이트 복합체의 경우는 LCB-PP와 유사한 값을 나타낸 반면 실리케이트가 5 wt% 첨가된 LCB-PP/실리케이트 복합체의 경우는 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도가 매우 크게 나타나고 있다. 이는 실리케이트가 1, 3 wt% 첨가된 경우는 실리케이트에 의한 개선효과가 미미하고, 실리케이트가 7 wt%가 첨가된 복합체의 경우는 실리케이트의 분산성이 완전하지 않아 PP 수지 내에서 충전효과를 충분히 나타내지 못하기 때문으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

고상반응과 용융반응에 의하여 분지형 PP를 제조하였으며, 고분자/실리케이트 복합체를 제조하여 유변학적 특성에 대하여 연구하였다.

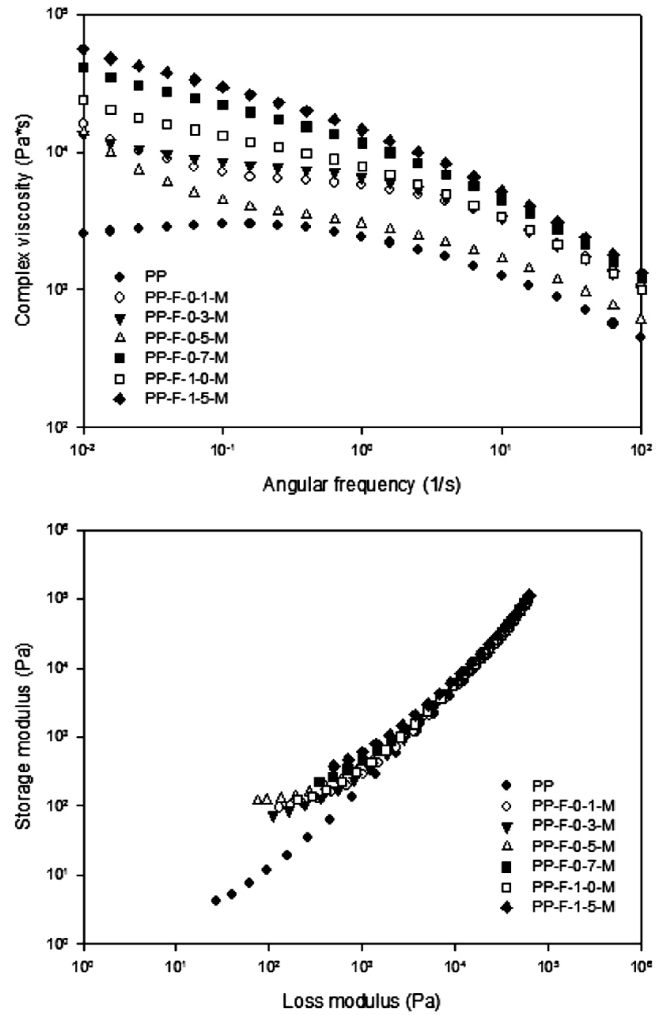


Figure 6. Complex viscosity and $G'-G''$ plot of melt reaction PP with FS.

LCB-PP의 화학구조와 열적특성을 FT-IR, NMR, DSC와 TGA를 통하여 분석해 본 결과 고상반응보다 용융반응이 LCB-PP를 제조하는데 있어서 더 효과적이며, 분지제 FS를 사용한 경우 열안정성이 우수하게 나타나는 것을 확인하였다. 마찬가지로 유변학적 측정 결과에서도 용융반응이 효과적이며, 분지제 FS를 사용한 경우 낮은 주파수 영역에서 점도가 증가함을 보이며 분지제 FS 함량이 0.7 wt%인 경우 낮은 전단속도 영역에서의 복합점도와 기울기도 크게 증가한다. LCB-PP/실리케이트 복합체의 유변학적 특성은 실리케이트 함량이 5 wt%일 경우 낮은 전단속도 영역에서 점도가 크게 향상되며, 기울기가 가장 많이 벗어나며 탄성특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0022015).

참 고 문 헌

1. H. O. Chung, J. S. Lee, O. N. Kim, and J. C. Hyun, *The Korean*

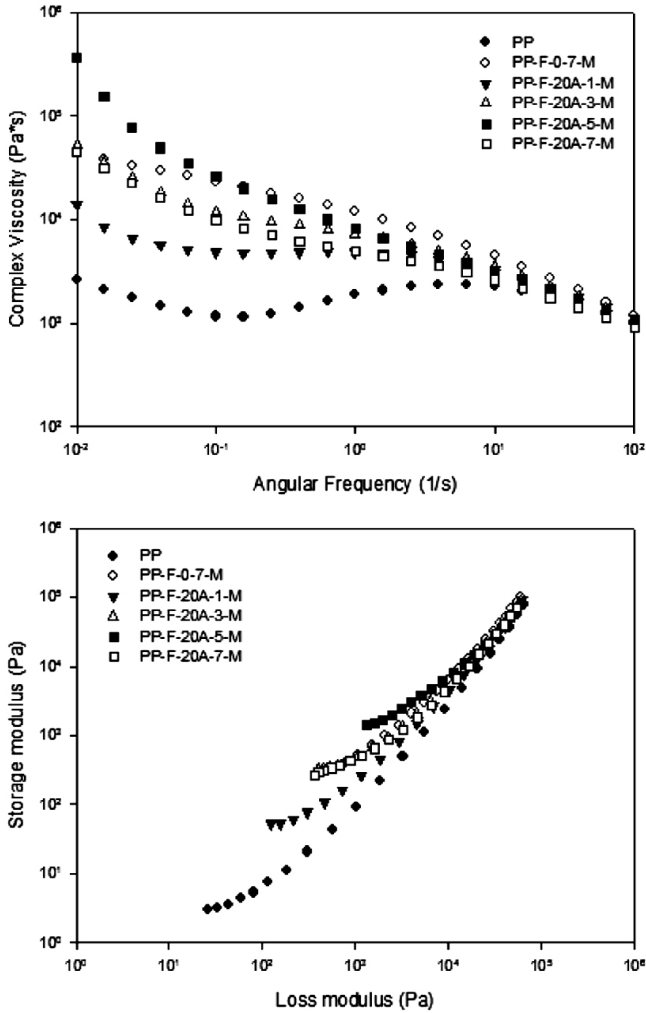


Figure 7. Complex viscosity and G'-G'' plot of PP-FS/silicate composites.

Journal of Rheology, **8**, 119 (1996).

2. S. Li, M. Xiao, D. Wei, H. Xiao, F. Hu, and A. Zheng, *Polymer*, **50**, 6121 (2009).
3. J. Li, C. Zhou, and W. Gang, *Polymer Testing*, **22**, 217 (2003).

4. C. K. Hong, M. J. Kim, S. H. Oh, Y. S. Lee, and C. Nah, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 236 (2008).
5. C. H. Hong, Y. B. Lee, J. W. Bae, J. Y. Jho, B. U. Nam, and T. W. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 76 (2005).
6. Y. C. Kim and C. Y. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **46**, 106 (2008).
7. O. M. Istrate and B. Chen, *Soft Matter*, **7**, 1840 (2011).
8. W. Zhai, C. B. Park, and M. Kontopoulou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 7282 (2011).
9. E. Borsig, M. van Duin, A. D. Gotsis, and F. Picchioni, *Euro. Polym. J.*, **44**, 200 (2008).
10. C. J. Tsenoglou and A. D. Gotsis, *Macromolecules*, **34**, 4685 (2001).
11. J. H. Tian, W. Yu, and C. X. Zhou, *Polymer*, **47**, 7962 (2006).
12. M. Yamaguchi and M. H. Wagner, *Polymer*, **47**, 3629 (2006).
13. S. A. Mousavi, S. Dadbin, M. Frounchi, D. C. Venerus, and T. G. Medina, *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 1088 (2010).
14. Kolodka, E. Wang, W.-J. Zhu, and S. Hamielec, *A. Macromolecules*, **35**, 10062 (2002).
15. R. P. Lagendijk, A. H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A. D. Gotsis, *Polymer*, **42**, 10035 (2001).
16. C. He, S. Costeux, P. Wood-Adams, and J. M. Dealy, *Polymer*, **44**, 7181 (2003).
17. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **35**, 1 (2011).
18. H. Y. Kim, J. H. Jang, B. N. Kim, J. H. Lee, and D. H. Han, *Applied Chemistry*, **8**, 378 (2004).
19. S. H. Tabataba, P. J. Carreau, and A. Ajji, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4719 (2009).
20. K. Hyun, K. H. Ahn, S. J. Lee, M. Sugimoto, and K. Koyama, *Rheol. Acta*, **46**, 123 (2006).
21. F. Yu, H. Zhang, R. Liao, H. Zheng, W. Yu, and C. Zhou, *Euro. Polym. J.*, **45**, 2110 (2009).
22. M. A. Lopez Manchado, J. Biagiotti, L. Torre, and J. M. Kenny, *J. Therm. Anal. Cal.*, **61**, 437 (2000).
23. Z. J. Zhang, H. P. Xing, J. Qiu, Z. W. Jiang, H. O. Yu, X. H. Du, Y. H. Wang, L. Ma, and T. Tang, *Polymer*, **51**, 1593 (2010).
24. J. Qian, H. Zhamg, G. Cheng, Z. Huang, S. Dang, and Y. Xu, *Sol-Gel Technol.*, **56**, 300 (2010).