

폴리프로필렌/전분/실리케이트 복합체의 실리케이트 분산 및 유변학적특성에 미치는 전분 함량의 영향

김연철[†] · 이창용^{*}

공주대학교 고분자공학전공

*공주대학교 환경공학과

330-717 충남 천안시 부대동 272

(2007년 9월 27일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

Effect of the Starch Content on the Silicate Dispersion and Rheological Properties of Polypropylene/Starch/Silicate Composites

Youn Cheol Kim[†] and Chang-Young Lee^{*}

Major in Polymer Engineering,

*Department of Environmental Engineering, Kongju National University,

275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received 27 September 2007; accepted 18 October 2007)

요 약

폴리프로필렌(polypropylene, PP)/옥수수전분(corn starch) 마스터배치(MB)/실리케이트 복합체를 전분 함량을 10, 20, 30, 40, 50으로 변화시키면서 실험실 규모의 brabender mixer를 이용하여 200 °C에서 제조하였다. 실리케이트의 함량은 5 wt%로 고정하였다. 복합체에서 전분 MB 함량 변화는 적외선분광기(FT-IR)를 이용하여 수산기의 존재여부 와 피크 강도 변화로 확인하였다. PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 열적특성을 시차주사열용량분석기(DSC) 그리고 열중량분석기(TGA)를 이용하여 관찰하였다. PP/전분 MB/실리케이트의 용융온도에는 큰 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었고, 분해온도는 전분 MB 함량에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 복합체의 실리케이트 분산정도는 X-선 회절(XRD)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하였다. 복합체의 실리케이트 분산은 전분 MB의 함량에 의존하였고, 전분 MB가 20 wt% 이상 첨가되었을 때 *d*-spacing과 피크 강도에 큰 변화를 보였다. 복합체의 유변학적 특성은 전분 MB의 함량에 따라 shear thinning effect와 탄성특성에 있어 증가를 나타내었다. 또한 전분 함량이 20 wt% 이상 첨가되었을 때 이들 유변학적 특성에 있어서 큰 변화를 나타내었다. 이는 200 °C에서 동적유변학측정기를 이용하여 확인하였다.

Abstract – Polypropylene (PP)/corn starch master batch (starch-MB)/silicate composites with different corn starch compositions of 10, 20, 30, 40 and 50 were prepared by melt compounding at 200 °C, using lab scale Brabender mixer. The content of silicate was fixed at 5 wt%. The composition of starch-MB in composites was confirmed by the existence of hydroxy group and peak intensity in fourier-transform-infrared (FT-IR) spectrum. The thermal properties of the PP/starch-MB/silicate composites were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analyzer (TGA). There was no district change in melting temperature, and TGA curve indicates a decrease in degradation temperature with the increase of starch-MB content. The silicate dispersion of the composites was measured by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The degree of silicate dispersion in PP/starch-MB/silicate composites depended on the content of starch-MB. There was detectable change in *d*-spacing and peak intensity of the composite when the content of starch-MB was higher than 20 wt%. The rheological behavior of the composites was explained by both shear thinning effect and elastic property with the starch-MB amount. These effects were remarkable when the content of starch-MB was higher than 20 wt%. These were confirmed by an oscillatory viscometer at 200 °C.

Keywords: PP/Starch/Silicate Composite, Starch Addition, Silicate Dispersion, Rheological Property

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younkim@kongju.ac.kr

‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

2. 실 험

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. 폴리프로필렌(PP)은 다양한 분야에 널리 이용되고 있는 대표적인 범용수지로서 경제성과 우수한 물성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있으며, 실리케이트와의 나노복합체에 대한 연구가 일본의 도요타 등을 중심으로 활발히 진행되어 왔다[1-5]. 하지만 PP는 비극성을 띄기 때문에 유기 암모늄 이온으로 치환된 실리케이트를 사용하여도 층간 삽입이 쉽게 일어나지 않아 나노 복합체를 제조하는 데 어려움이 있다. 이를 극복하기 위해 올리고머를 첨가하거나, 또는 무수말레인(maleic anhydride, MA)을 그래프트 반응시킨 폴리프로필렌(MA-g-PP)을 도입하여 해결하려는 연구가 진행되었다[6, 7]. 하지만 이들 공정은 PP에 MA 그래프트 반응 등에 의해 후처리 장치들이 요구되어 추가적인 비용이 발생하게 된다.

풍부한 천연 자원 중 하나인 옥수수전분(corn starch)의 경우 분해성 재료로 알려져 있어 친환경 소재로 그 이용이 증가추세에 있다. 또한 극성기를 가지고 있어서 실리케이트와 같은 무기물의 혼입이 상대적으로 용이하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 폴리올레핀과 옥수수전분의 장단점을 서로 보강하기 위한 블렌드 제조에 대한 연구가 진행되었고[10-12], PP와 옥수수전분을 섞은 마스터배치(master batch, MB)는 PP와의 혼화성이 우수하여 PP/실리케이트 복합체에서 실리케이트의 분산을 향상시킬 수 있는 새로운 대안 중 하나로 생각할 수 있다.

폴리올레핀 및 폴리올레핀/실리케이트 복합체의 유변학적 특성은 고분자 재료의 성형가공시 중요한 변수 중 하나이기 때문에 많은 연구들이 진행되어 왔으나[13-17], PP/옥수수전분/실리케이트 복합체의 유변학적 특성에 대한 연구개발은 미흡한 실정으로, 조성에 따른 유변학적 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 Brabender 혼합기를 이용하여 옥수수전분의 함량에 따른 PP/전분 MB/실리케이트 복합체를 제조하여 기초특성을 평가하고, 전분함량에 따른 실리케이트의 분산정도를 X-선 회절분석기와 투과전자현미경을 이용하여 고찰하고자 한다. 또한 PP/전분 MB/실리케이트 복합체에서 실리케이트의 분산과 유변학적 특성과의 상관관계를 고찰하고자 한다.

2-1. 실험재료

실험에 사용된 폴리프로필렌(PP)은 230 °C, 2.16 kg 조건에서 용융지수가 3.2 g/10min 밀도가 0.9 g/cm³인 (주)대한유화의 제품을 사용하였으며, 옥수수전분수지는 용융지수가 3.5 g/10 min 밀도가 1.1 g/cm³인 복합분해제 마스터배치(matster batch, 전분 MB)를 사용하였다. 또한 층상 실리케이트는 미국 Southern clay사의 20A 제품을 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 제조

실리케이트 양을 5 wt%로 고정 후 펠렛 상태의 PP에 전분 MB의 함량을 Table 1의 조성으로 혼합하고, 200 °C의 Brabender mixer에서 50 rpm의 스크류 속도로 5분 동안 혼련하여 PP/전분 MB/실리케이트 복합체를 제조하였다.

2-2-2. 측정

화학구조 분석을 위한 적외선분광기(FT-IR)는 Bomem-MB-100을 이용하여 400~4,000 cm⁻¹ 파수 범위에서 스캔 수를 16으로 고정하고 실험을 수행하였다. 시차주사열용량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)의 측정은 TA Instruments DSC 10을 이용하였으며, 승온 속도는 20 °C/min로 고정하였다. 모든 열분석은 질소분위기하에서 수행하였다. 복합체의 실리케이트 분산정도 변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD)와 투과전자현미경(TEM)을 이용하였다. XRD는 Rigaku사의 X-ray Diffractometer(Cu K α radiation with $\lambda=0.15406$ nm)를 이용하였다. 승강속도는 5°/min으로 고정하였다. 상온, 40 kV, 40 mA의 조건을 이용하였다. TEM은 Phillips CM20을 이용하여 120 kV 가속전압에서 측정하였다. 70 nm 두께의 시편은 ultra-microtome(Leica EM FCS)을 이용하여 제조하였다. 유변학적 특성 변화를 관찰하기 위해 cone and plate형의 동적유변학측정기(Physica, Rheo-Lab MC 120)를 이용하여 disk 직경 25 mm, gap size 1.0 mm로 하여 200 °C에서 실험하였다. 선형특성이 유지되는 부분에서 실험을 수행하기 위해 변형(strain)은 0.05로 고정시켜 수행하였다. 유변학측정 시편은 200 °C 가열프레스에서 두께가 1.5 mm, 직경이 25 mm로 하여 제작하였다.

Table 1. The compositions and thermal properties of the PP/MB/silicate composites

Sample	PP(wt%)	MB(wt%)	Silicate(wt%)	T _m (°C)/ΔH(J/g)	T _m (°C)/ΔH(J/g)	T _{d5} (°C)
PP	100	0	0	-	165/51.3	-
PP-5	95	0	5	-	166/50.7	-
PP90	90	10	0	106/1.0	164/48.5	268
PP90-5	85.5	9.5	5	107/1.3	166/49.0	293
PP80-5	76	19	5	107/1.4	167/47.3	274
PP70	70	30	0	107/1.6	164/42.1	223
PP70-5	66.5	28.5	5	107/2.4	167/45.7	251
PP60-5	57	38	5	107/3.1	166/43.6	237
PP50	50	50	0	107/3.0	165/33.0	185
PP50-5	47.5	47.5	5	108/4.1	167/41.5	219
MB	0	100	0	109/14.0	-	-

*The temperature at 3 wt% weight loss

3. 결과 및 고찰

실리케이트의 함량을 5 wt%로 고정하고 전분 MB의 함량을 변화시키며 제조한 복합체에 전분 MB의 도입여부를 확인하기 위해 전분 MB에서 보여주는 특성 피크인 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 근처의 수산기(-OH)의 변화를 고찰하였다. Fig. 1은 PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는 것이다. 전분 MB의 양이 증가함에 따라서 수산기의 피크의 크기가 점차 증가하는 것을 보여주고 있고, 이는 PP/전분 MB/실리케이트 복합체내에 전분 MB가 투입한 함량으로 혼합되어 있는 것을 나타내는 결과로 해석할 수 있다.

Table 1에 PP/전분MB/실리케이트 복합체의 용융온도와 3 wt%의 중량 감소가 일어날 때의 온도(분해온도)를 정리하였다. 전분 MB의 함량 증가 및 실리케이트 첨가여부에 상관없이 용융온도에 있어서는 큰 차이를 나타내지 않았으며(약 2°C 이내), 107°C 근처에서의 용융엔탈피에 있어서는 전분 MB의 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보여주었다. TGA에 의한 3 wt% 중량감소가 일어나는 온도는 전분 MB의 함량이 10에서 50 wt%로 증가 할 때 268°C 에서 185°C 까지 큰 폭으로 감소하였고, 이는 열적특성이 열세한 전분 MB의 함량 증가에 기인한 것으로 설명될 수 있다. 또한 실리케이트를 첨가하지 않은 PP90, PP70, PP50 시료와 비교하였을 때 실리케이트가 첨가된 시료인 PP90-5, PP70-5, PP50-5의 분해온도가 각각 25, 28, 34°C 증가하였다.

고분자/실리케이트 복합체에서 실리케이트의 분산 정도를 평가하기 위해 XRD 결과에서 실리케이트의 d_{001} -spacing으로 알려져 있는 2.29 nm의 피크 위치나 강도를 주로 활용한다. d_{001} -spacing(이하 d -spacing으로 표시)은 001 plane 격자간격을 나타내는 것으로 $2d_{001}\sin\theta=\lambda$ 의 Bragg 법칙을 이용하여 계산한 값이다. Fig. 2는 PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 XRD 결과를 전분 MB의 함량에 따라 나타낸 것이다. 2.29 nm와 비교하였을 때 PP-5 시료의 경우 d -spacing이 3.37 nm까지 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 PP가 실리케이트의 층간으로 침투되어 삽입형 구조의 나노복합체를 형성하고 있는 것으로 해석할 수 있다. PP/실리케이트에 전분 MB가 첨가됨에 따라 d -spacing의 추가적인 증가와 함께 피크 강도가 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있었고, 이는 전분 MB의 극성으로 인해 실리케이트분산이 좋아졌음을 나타내는 결과로 해석할 수 있다. 이와 같

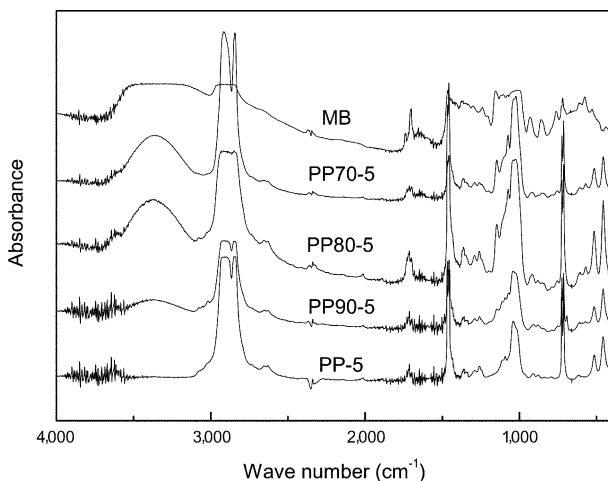


Fig. 1. FT-IR spectra of the PP/MB/silicate composites.

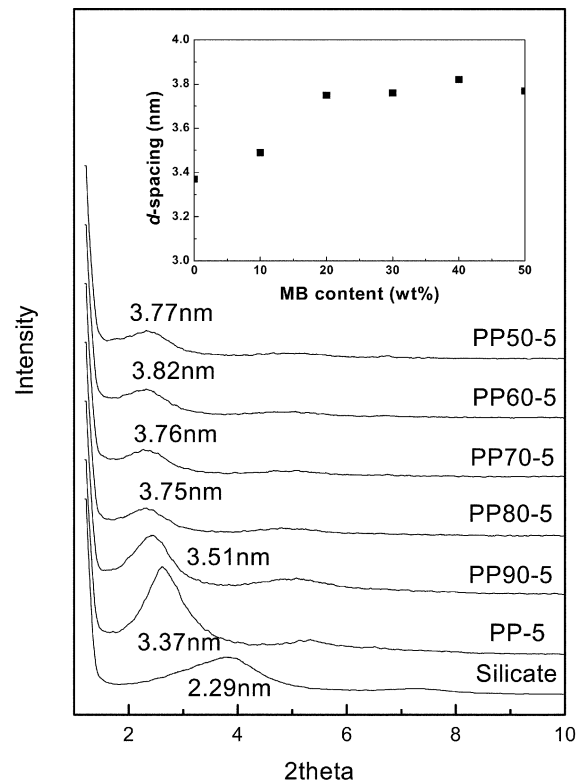


Fig. 2. XRD patterns for the PP/MB/silicate composites.

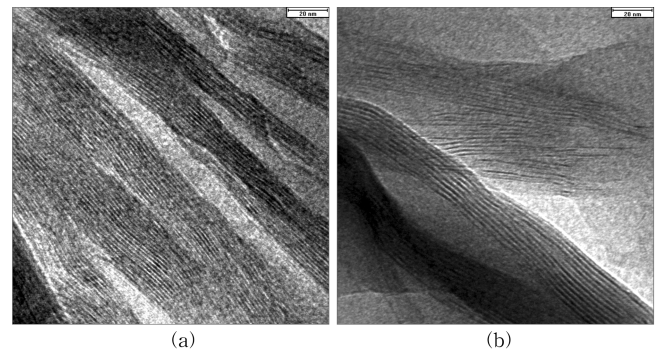


Fig. 3. TEM image for the PP/MB/silicate composites; (a) PP90-5 and (b) PP70-5.

은 실리케이트 분산 효과는 전분 MB 함량이 20 wt% 일때 거의 최대 효과를 보이는 것으로 Fig. 2의 d -spacing 변화 곡선에서 관찰되었다. 이 결과로부터 분산에 영향을 미치는 유효 전분 MB의 함량은 20 wt%로 결론지을 수 있었다. 실리케이트의 나노스케일 분산 정도를 확인하기 위해 TEM을 이용하여 형태를 관찰하였다. Fig. 3은 PP90-5와 PP70-5 시료의 TEM 사진을 보여주는 것이다. PP90-5와 비교했을 때 PP70-5의 경우 층상간의 간격이 증가하고 있음을 볼 수 있고 이는 XRD 자료와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

열가소성 고분자의 가공시 용융점도에 대한 거동 및 점탄성 특성은 중요한 변수로 고려되고 있다. PP/전분MB/실리케이트 복합체의 유변학적 특성을 고찰하기 위해 200°C 에서 cone and plate형의 동적유변학 실험을 수행하였다. Fig. 4는 전분 MB의 함량변화에 따른 PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 용융점도, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')을 보여주는 것이다. Fig. 4(a)에서 보여주듯이, 전분

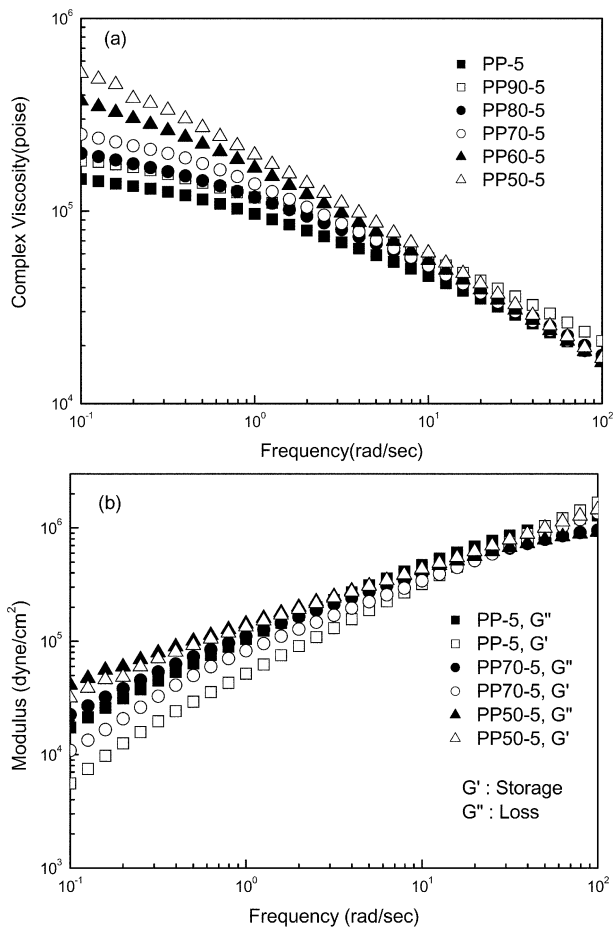


Fig. 4. Complex viscosity(a) and dynamic modulus(b) of the PP/MB/silicate composites at 200 °C.

MB의 함량이 증가할수록 복합체의 용융점도는 낮은 주파수 영역에서 증가하여, shear thinning effect가 증가하는 것을 보여주고 있다. Shear thinning effect를 수치적으로 나타내기 위해 용융점도가 전단 속도의 지수법칙을 따른다고 가정하고 power index(n)를 구하여 Table 2에 정리하였다. PP-5의 n값이 0.616인데 반하여 전분 MB가 50 wt% 첨가된 PP50-5의 경우 n값이 0.457로 shear thinning effect가 크게 증가함을 볼 수 있었다. 다음으로 이들 복합체의 탄성과 점성특성에 대한 전분 MB 함량에 따른 변화를 고찰하기 위해 탄성을 나타내는 저장탄성률(G')과 점성을 나타내는 손실탄성률(G'')을 주파수에 따라 Fig. 4(b)에 도시하였다. 전분 MB의 함량이 증가함에 따라 손실탄성률 증가폭 대비 저장탄성률이 큰 폭으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 고분자의 성형가공시 점탄성특성의 불균형으로 인해 용융파단(melt fracture)과 같은 성형 불량이나 나타날 수 있어 이들 특성에 고찰 또한 매우 중요하다 할 수 있다. 점탄성특성을 보다 확실히 고찰하기 위해, 폴리올레핀 용융체에서 탄성특성 변화에 이용되고 있는 ER 값을 도입하였다[17]. ER 값은 분자량 영향을 배제한 탄성지수로 이해되고 있고, 폴리올레핀 용융체에서는 G'' 이 5,000일 때의 G' 값을 구해서 $ER=0.001781 \cdot G'$ 으로 계산할 수 있다. ER 분석을 위해 Fig. 5에 저장탄성률을 손실탄성률에 대하여 도식화 하여 회귀분석을 실시하였다. 기울기와 G'' 이 5,000 일때로 외삽하여 구한 G' 그리고 ER 값을 Table 2에 정리하였다. PP와 비교할 때 전분 MB의 함량 증가와 함께 탄성특성이 증가하여 기울기가

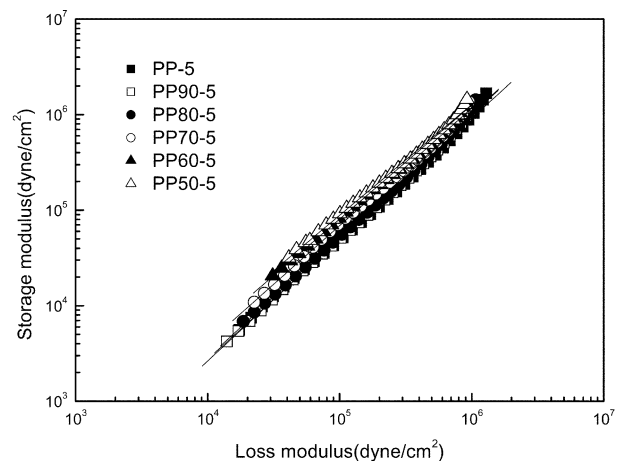


Fig. 5. Storage (G') modulus of the PP/MB/silicate composites at 200 °C.

Table 2. The summary for rheological properties of the PP/MB/silicate composites

Sample	^a Power law index(n)	^b Slopes	G' at $G''=5000$	^c ER
PP	0.633	1.508	601	1.07
PP-5	0.616	1.297	1143	2.04
PP90	0.624	1.318	931	1.66
PP90-5	0.622	1.287	1117	1.99
PP80-5	0.585	1.276	1175	2.09
PP70	0.581	1.253	1396	2.49
PP70-5	0.532	1.196	2328	4.15
PP60-5	0.493	1.181	2396	4.27
PP50	0.514	1.165	2558	4.56
PP50-5	0.457	1.140	3177	5.66
MB	0.366	1.009	6839	12.18

^a $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$.

^bSlopes calculated by linear regression of plot $\log G'$ against $\log G''$.

^cER calculated by $ER=0.001781 \cdot G'$ at $G''=5,000$.

1에 가까워짐을 보여주고 있으며, 용융체의 탄성을 나타내는 ER 값도 PP 대비 전분 MB 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 보여주고 있다. PP에 전분 MB의 도입은 탄성의 증가로 점탄성특성의 균형을 나타내 성형가공시 용융파단에 긍정적 효과로 작용할 것으로 예측된다.

PP/전분 MB/실리카이트 복합체에서 전분 MB 함량에 따른 실리카이트의 분산이 유변학적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 전분 MB의 함량이 10, 30, 50 wt% 시료에 실리카이트를 첨가하지 않은 경우(PP90, PP70, PP50)와 첨가한 경우(PP90-5, PP70-5, PP50-5)에 대하여 동적유변학실험을 수행하였다. Fig. 6은 이들 PP/전분 MB/실리카이트 복합체의 용융점도, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')을 보여주는 것이다. 용융점도의 경우 PP90의 경우 실리카이트의 첨가가 shear thinning effect에 미치는 효과가 미미한 반면 PP70과 PP50의 경우 실리카이트가 첨가되면 shear thinning effect가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 Table 2의 power index 값으로도 확인되었다. 이와 같은 shear thinning effect는 전분 MB의 함량이 증가할수록 실리카이트의 분산 및 계면접착력이 좋아져 용융상태에서 실리카이트에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 주어 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 이들 복합체의 탄성과 점성특성에 대

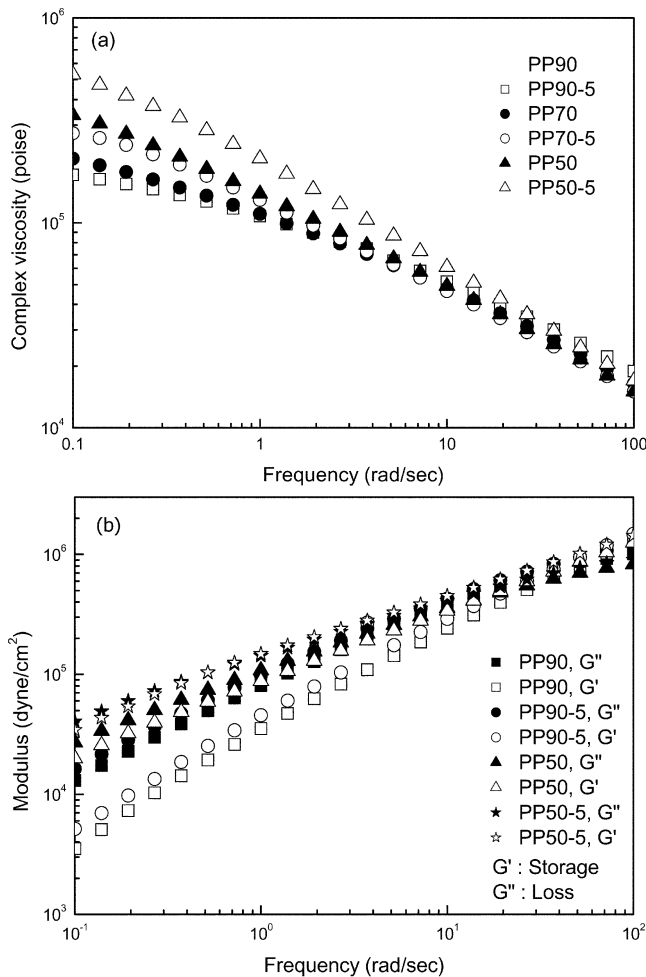


Fig. 6. Complex viscosity(a) and dynamic modulus(b) of the PP/MB composites with or without silicate at 200 °C.

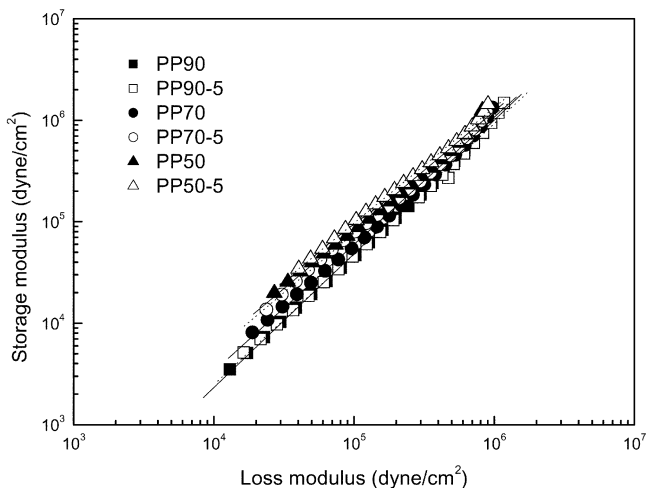


Fig. 7. Storage (G') modulus of the PP/MB composites with or without silicate at 200 °C.

한 실리케이트 첨가 및 전분 MB 함량에 대한 변화를 고찰하기 위해 탄성을 나타내는 저장탄성률(G')과 점성을 나타내는 손실탄성률(G'')을 주파수에 따라 Fig. 6(b)에 도식하였다. PP90과 PP90-5의 경우 저장탄성률의 변화가 크지 않은 반면 PP50과 PP50-5를 비교한

경우에는 저장탄성률이 상대적으로 큰 폭으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 앞서서와 마찬가지로 이들 복합체에 대해서 ER 값을 분석하기 위해 동일한 방법을 취하였다. ER 분석을 위해 Fig. 7에 저장탄성률을 손실탄성률에 대하여 도식화 하여 회귀분석을 실시하였다. PP10과 비교할 때 PP70과 PP50의 경우에 실리케이트 첨가 전후 시료에 대한 기울기 및 ER 값에 변화가 크게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 실리케이트 분산정도는 전분 MB 함량이 20 wt% 까지 증가하였고 20 wt% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 복합체의 용융온도는 전분 MB 함량에 따라 큰 변화를 보이지 않았고, 3 wt% 중량감소가 나타나는 분해온도는 전분 MB의 함량이 증가할수록 감소하였고 실리케이트가 처방된 시료의 경우 25~34 °C 정도의 증가를 보여주었다. PP/전분 MB/실리케이트 복합체의 유변학적 특성은 전분 MB 함량이 증가함에 따라 shear thinning effect와 탄성특성에 있어서의 증가로 요약할 수 있었다. PP90과 PP70 시료에서 실리케이트의 처방 전후의 유변학적 특성변화에 큰 차이를 보여주었다. PP70에 대한 실리케이트 처방 전후 시료의 shear thinning과 탄성특성의 변화가 크게 나타났고, 이는 전분 MB의 함량이 증가할수록 실리케이트의 분산 및 계면접착력이 좋아져 용융상태에서 실리케이트에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 주어 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

참고문헌

1. Heinemann, J., Reichert, P., Thomann, R. and Mulhaupt, R., "Polyolefin Nanocomposites Formed by Melt Compounding and Transition Metal Catalyzed Ethene Homo- and Copolymerization in the Presence of Layered Silicates," *Macro. Rapid Commun.*, **20**(8), 423-430(1999).
2. Zheng, L., Farris, R. J. and Coughlin, E. B., "Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocene-catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers," *Macromolecules*, **34**(23), 8034-8039(2001).
3. Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Usuki, A., "A Hierarchical Structure and Properties of Intercalated Polypropylene/clay Nanocomposites," *Polymer*, **42**, 9633-9640(2001).
4. Liu, X. and Wu, Q., "PP/clay Nanocomposites Prepared By Grafting-melt Intercalation," *Polymer*, **42**, 10013-10019(2001).
5. Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S. and Chung, I. J., "Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/clay Nanocomposites," *Polymer*, **42**, 9819-9826(2001).
6. Li, J., Zhou, C. and Gang, W., "Study on Nonisothermal Crystallization of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene/montmorillonite Nanocomposite," *Polym. Test.*, **22**, 217-223(2003).
7. Kim, Y. C., "Effect of Maleated Polyethylene on the Crystallization Behavior of LLDPE/clay Nanocomposites," *Polym. J.*, **38**(3), 250-257(2006).
8. Chung, M. S., Lee, W. H., You, Y. S., Kim, H. Y., Park, K. M. and Lee, S. Y., "Assessment and Applications of Multi-degradable Polyethylene Films as Packaging Materials," *Food Sci. Biotech.*, **15**(1), 5-12(2006).

9. Barikani, M. and Mohammadi, M., "Synthesis and Characterization of Starch-modified Polyurethane," *Carbohydrate Polymers*, **68**, 773-780(2007).
10. Lim, D. L. and Im, S. S., "Biodegradable Polyolefin Composites Containing Starches," *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**(3), 361-370 (1992).
11. Lee, S. H., Kim, D. J., Kim, J. H., Lee, D. H., Sim, S. J., Nam, J. D., Kye, H. S. and Lee, Y. K., "Compatibilization and Properties of Modified Starch-Poly(lactic acid) Blend," *Polymer(Korea)*, **28**(6), 519-523(2004).
12. Jang, W. Y., Shin, B. Y., Lee, T. J. and Narayan, R., "Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(3), 457-464(2007).
13. Baker, W. E., Rudin, A., Schreiber, H. P. and El-Kindi, M., "The Effect of Processing on Rheological and Molecular Characteristics of a Low Density Polyethylene," *Polym. Eng. Sci.*, **33**(7), 377-382(1993).
14. Molenaar, J. and Koopmans, R. J., "Modeling Polymer Melt-flow Instabilities," *J. Rheol.*, **38**(1), 99-109(1994).
15. Wange, S. Q. and Drda, P. A., "Superfluid-Like Stick-Slip Transition in Capillary Flow of Linear Polyethylene Melts," *Macromolecules*, **29**(7), 2627-2632(1996).
16. Lele, A., Mackley, M. and Galgali, G. and Ramesh, C., "In Situ Rheo-x-ray Investigation of Flow-induced Orientation in Layered Silicate-syndiotactic Polypropylene Nanocomposite Melt," *J. Rheol.*, **46**(5), 1091-1110(2002).
17. Kim, Y. C., Lee, S. J., Kim, J. C. and Cho, H., "Effects of Maleated Polyethylene on the Rheological Properties of LLDPE/Clay Nanocomposites," *Polym. J.*, **37**(3), 206-211(2005).