

FTIR을 이용한 폴리(카프로락톤 다이올)과 지방족 이소시아네이트의 반응속도 연구

강석환 · 양윤규 · 곽노석 · 강윤욱* · 황택성†
충남대학교 화학공학과, *(주)애경산업 중앙연구소
(2004년 9월 24일 접수, 2004년 11월 30일 채택)

Kinetics on the Synthesis of Poly(caprolactone diol) and Aliphatic Isocyanate by FTIR Spectroscopy

Suk-Hwan Kang, Yun-Kyu Yang, Noh-Seok Kwak,
Yun-Uk Kang*, and Taek-Sung Hwang†
School of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Central Research Lab., Aekyung Industrial Co.,
217-2 Sinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea
(Received September 24, 2004; accepted November 30, 2004)

초록 : FTIR을 이용하여 폴리(카프로락톤 다이올)과 지방족 이소시아네이트간의 반응속도에 관한 연구를 수행하였다. NCO 피크(2265 cm⁻¹)의 흡광도 변화를 통하여 반응속도를 해석하였다. 그 결과, 폴리(카프로락톤 다이올)과 이소시아네이트간의 반응은 전체적으로 단순 2차 반응속도법과 일치함이 확인되었고, 반응온도의 증가에 따라 속도 상수는 증가하였다. 반응속도 상수로부터 구한 활성화에너지는 hexamethylene diisocyanate의 경우 25.4~30.9 kJ/mol, cyclohexylmethane diisocyanate의 경우 16.8~22.1 kJ/mol로 각각 나타났다.

Abstract: Kinetic study of a reaction between poly(caprolactone diol) and aliphatic isocyanate was investigated by FTIR spectroscopy. The reaction rate was obtained from analyzing the absorbance change of NCO peak (2265 cm⁻¹) in series IR spectra. In the results, the overall reaction between PCL and isocyanate conformed to the simple second-order law, and the rate constant increases with increasing reaction temperature. The activation energies obtained from the evaluation of kinetic data were 25.4~30.9 kJ/mol for hexamethylene diisocyanate and 16.8~22.1 kJ/mol for cyclohexylmethane diisocyanate, respectively.

Keywords: poly(caprolactone diol), aliphatic isocyanate, rate constant, activation energy.

1. 서론

폴리우레탄(polyurethane)은 화학적으로 우레탄결합(-NHCOO-)을 일정량 포함한 고분자화합물의 총칭이다. 원료인 이소시아네이트(isocyanate)와 폴리올(polyol)의 종류에 따라 다양한 용도의 제품을 생산할 수 있으며, 뛰어난 기계적·물리적 특성(내구성, 우수한 전단강도, 높은 강인성 및 가공성 등)으로 인해 건축용 재료, 연질 및 경질의 폼(foam)과 탄성체(elastomer), 표면 피복제, 인조피혁용 재료, 자동차 내장재 그리고 의료용 재료 등과 같이 광범위한 분야에 다양하게 사용되고 있다.^{1,3}

최근에, 폴리우레탄 산업의 가장 각광받고 있는 분야는 건축과 자동차 산업을 들 수 있으며, 특히 고기능성 폴리우레탄, 즉 우주개발기구나 의료용 재료뿐만 아니라 섬유용 형태안정성 개선을 위한 고분자 첨가제로도 사용되고 있다.^{4,5} 또한, 가교 폴리우레탄으로 섬유를 처리하면 매우 유연한 촉감 및 반발탄성을 부여하고, 기계적 저항성을 증가시켜 주므로, 방추 혹은 방축가공제로 사용되고

있다.⁶

상업적인 용도로 제조된 초기의 폴리우레탄은 폴리에스테르계 폴리올이 사용되어 섬유, 도료, 발포제용의 분야에 이용되었으며, 폴리에스테르계 폴리올을 사용할 경우 가수분해에 대한 저항성이 떨어지지만, 기계적·열적 특성, 내구성, 내약품성 등이 우수하다는 장점이 있다. 최근에는 석유화학공업의 발달로 인해 isopropylene oxide(PO)와 ethylene oxide(EO)가 대량생산, 공급되면서 대부분의 공정에서 폴리에스테르계 폴리올을 사용하고 있다.^{7,8}

반면에, 이소시아네이트는 황변이 없는 지방족 hexamethylene diisocyanate(HDI), cyclohexylmethane diisocyanate(H₁₂MDI), isoporon diisocyanate(IPDI) 등이 있으며, 방향족인 toluene diisocyanate(TDI), methylene diisocyanate(MDI) 등이 사용되고 있다. TDI는 연질우레탄 폼으로 쿠션재료, MDI는 경질우레탄 폼으로 단열재료, IPDI는 우레탄 결합의 블록(block)을 설계하는데 주로 사용되고 있다. 때문에, 폴리우레탄의 반응속도에 관한 연구는 Table 1에서 볼 수 있듯이 방향족의 이소시아네이트를 사용한 경우가 대부분이며 일부 IPDI를 이용한 경우를 볼 수 있다.⁹⁻¹³

따라서, 본 연구에서는 방추 및 방축가공제로 사용하기 위한 폴

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

Table 1. Summary of Previous Study on the Reaction Kinetics during Urethane and Polyurethane Foam Formation

Investigators	Polyol	Isocyanate	Analyzer	Catalyst	Solvent	Reaction temp. (°C)	Kinetics		Comments							
							Rate constant $\times 10^4$ (L/mol · s)	Activation energy (kJ/mol)								
Elwell et al. [9]	Polyether-polyol Polyether-monomol	MDI	FT-IR	DABCO	water deuterium oxide water deuterium oxide	75~150	-	-	0.051 0.038 0.047 0.035							
							; reaction rate (1/s)									
							Cordeiro et al. [10]	Hydroxy group (suberin)	Phenyl MDI <i>n</i> -butyl HMDI 2,4 TDI 2,6 TDI	FT-IR	DBTDL	THF	23, 35, 45	16.3, 22.8, 27.5	18.7	
													23	16.1	-	
23	5.75	-														
23, 35, 45	5.2, 6.6, 12.6	30.6														
Ajithkumar et al. [11]	Hydroxy group (castor oil)	TDI	Titration method	DBTDL	toluene	30	4.02	30.1	change of catalyst con. determine the entropy of activation							
						40	5.87									
						50	8.76									
Tassel et al. [12]	Hydroxyethyl methacrylate Hexanediol Polyether	MDI IPDI	FT-IR	-	-	80	-	-	evaluate the kinetics of unblocking reaction							
Pavier & Gandini [13]	Hydroxy group(OSBP) & PPO diol	phenyl isocyanate	FT-IR	-	Pyridine Tetrachloroethane Dioxane	-	60	-								
							3.3									
							5									
Kim et al. [14]	PTMG	IPDI	FT-IR	-	-	60	47.5	61.07	$P=1$ mmHg $\Delta H=58.18$ J/mol · K $\Delta S=-95.98$ J/mol · K							
						70	110.2									
						80	168.0									
						90	311.2									
Parnell et al. [15]	PBA	MDI (extender;BDO)	Raman	-	-	100	-	38.7	evaluate the frequency factor (602 mol NCO ^{0.7} /kg son. ^{-0.7} s) $n=1.7$							
						120										
						140										
						160										

THF; Tetrahydrofuran. TDI; Toluene diisocyanate. OSBP; Oxypropylated sugar beet pulp. DBTD; Dibutyltin dilaurate. IPDI; Isophorone diisocyanate. PPO; Propylene oxide. MDI; Diphenylmethane diisocyanate. PBA; Polybutylene adipate. PTMG; Poly(oxytetramethylene) glycol. HMDI; Hexamethylene diisocyanate. BDO; Butanediol.

리우레탄 합성의 일환으로 폴리(카프로락톤 다이올)과 지방족 이소시아네이트를 이용하여 우레탄 결합의 생성을 FTIR 분석방법에 의해 속도상수와 활성화에너지를 구하고, 온도가 반응에 미치는 영향을 검토하여 반응속도와 메카니즘의 변동을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 우레탄의 합성

본 연구에 사용한 합성반응 장치를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 항온조에 의해 이중 반응기의 온도를 조절하였으며, 질소 분위기 하에서 교반 실험하였다. 합성을 위한 시약으로 분자량이 각각 1250, 2000인 폴리(카프로락톤 다이올)과 HDI는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. H₁₂MDI는 Bayer사의 제품을 사용하였다. 촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 Aldrich사의 표준시약을 사용하였으며, dimethyl sulfoxide(DMSO)와 메탄올은 (주)티산화학의 순도 95% 이상의 시약급을 사용하였다.

지방족 이소시아네이트인 HDI, H₁₂MDI와 폴리에스테르계 폴리

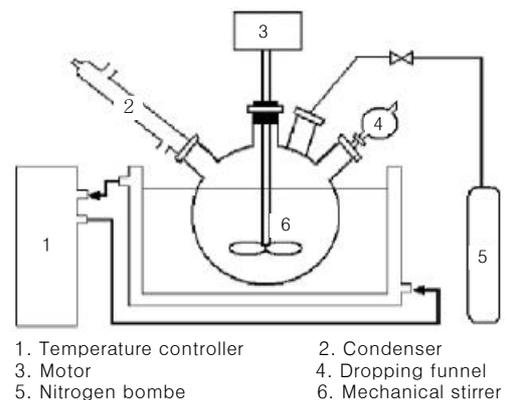


Figure 1. Apparatus for the synthesis of waterborne polyurethane.

올인 PCL과의 반응으로 폴리우레탄을 합성하기 위하여 Table 2와 같은 합성조건 하에서 반응을 수행하였다. 우선 PCL을 110 °C 진

Table 2. Measurement Conditions of Hard Segment for Urethane by FTIR Spectra

Sample	Mole ratio PCL/HDI, H ₁₂ MDI	Hard segment (wt%)
PCL(1250) / HDI	1/2	21.2
PCL(1250) / HDI	1/3	28.8
PCL(2000) / HDI	1/2	14.4
PCL(2000) / HDI	1/3	20.1
PCL(1250) / H ₁₂ MDI	1/2	29.5
PCL(1250) / H ₁₂ MDI	1/3	38.6
PCL(2000) / H ₁₂ MDI	1/2	20.8
PCL(2000) / H ₁₂ MDI	1/3	28.2

공오븐에 1시간 동안 수분 제거를 한 후 질소 충전된 500 mL dual 4구 플라스크에 일정 조성비의 PCL을 DMSO에 녹인다. 전체 반응액에 대하여 0.5 wt%의 DBTDL을 가하여 각각의 반응온도(65, 75, 85 °C)에 따라 교반하다가 HDI, H₁₂MDI 각각을 천천히 적가하면서 교반, 혼합하여 예비 중합반응을 수행하였다. 이때 반응의 종말점을 확인하기 위하여 DBA 역적정법을 사용하였으며,¹ 반응 도중 일정시간 간격으로 반응물 시료를 FTIR로 분석하여 반응 정도를 확인하였다.

2.2 우레탄 생성의 반응속도

대부분의 연구자들은 모노- 또는 디-이소시아네이트와 폴리올의 반응을 통상적으로 2차 반응으로 해석하였으며, 이소시아네이트의 종류가 방향족의 비대칭 구조인 경우 이소시아네이트의 결합 위치에 따라 두 가지의 반응이 동시에 일어나게 된다. 지방족 이소시아네이트를 사용할 경우, 촉매 존재 하의 균일계에서 시간의 변화에 따른 이소시아네이트의 반응속도식을 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k_1[NCO][OH] + k_2[NCO][OH][C_{cat}] \quad (1)$$

여기서, [C_{cat}]는 촉매의 농도이다. 식 (1)에서 촉매의 농도가 변하지 않고 반응물들의 초기농도가 [NCO]₀ = [OH]₀ 와 같다면 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO]^2, \quad k = k_1 + k_2[C_{cat}] \quad (2)$$

촉매의 농도를 변화시켜 k 와 plot하면, 절편인 k_1 와 기울기인 k_2 를 구할 수 있다. 식 (2)를 적분법에 의해 적분하면 식 (3)으로 표현되며,

$$\frac{1}{[NCO]} - \frac{1}{[NCO]_0} = kt \quad (3)$$

반응이 진행됨에 따라 반응시간의 함수인 NCO 피크의 강도가 2260 cm⁻¹ 근처에서 변하는데, “흡수율은 시료의 농도에 비례한다”고 하는 Lambert-Beer 법에 적용하면 다음과 같다.

$$-\frac{(A_0 - A_t)}{A_t} = k[NCO]_0 t \quad (4)$$

여기서, A 는 광학 밀도(optical density)인 흡광도이다.

3. 결과 및 토론

3.1 우레탄의 합성

폴리(카프로락톤 다이올)과 이소시아네이트의 합성반응이 진행되는 동안 우레탄 결합(-NHCOO-)이 생성되며, 반면에 NCO의 농도는 감소하게 된다. 앞에서 언급하였듯이 흡광도는 생성 또는 소멸되는 물질의 농도와 비례하므로, 흡광도의 강도 변화에 의해 반응의 진행을 확인할 수 있다. 그러므로 합성반응의 경과시간에 따른 NCO 피크(2265 cm⁻¹)의 흡광도 변화량을 Figure 2와 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 분자량이 1250인 폴리(카프로락톤 다이올)의 몰비(HDI/폴리(카프로락톤 다이올))가 2이고, 반응온도가 65 °C인 조건에서 반응시간이 경과함에 따라 NCO 피크의 크기는 서서히 감소하였으며, 이는 합성반응이 진행되고 있음을 의미한다.

Figure 2는 KBr pellet법으로 전환율을 구하기 위하여 스펙트럼 분석한 것으로 모든 시료의 농도를 일정하게 하여 pellet을 제조한 후 scan수 2 cm⁻¹로 하여 4000~400 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다. 또한, NCO 피크 흡광도의 변화를 FTIR spectrometer의 data module 값으로부터 NCO 농도의 감소에 대한 전환율을 구하였으며, 반응시간의 경과에 따른 NCO의 전환율을 각각의 반응온도 조건에 대하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 반응시간이 150분이 경과하면 전환율은 0.8 이상까지 진행되었으며, 65와 75 °C보다는 85 °C의 반응온도에서 높은 전환율을 얻었다. 즉, 높은 온도에서 합성반응이 빠르게 일어나고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 결과로부터, 식 (4)를 이용하여 Figure 4에서 볼 수 있듯이 반응속도 상수인 k 를 구할 수 있다. Figure 4에서는 반응을 단순 2차 반응으로 가정하여 plot 하였는데, 85 °C 반응온도의 경우 반응시간이 150분이 경과하면서 직선의 기울기에서 벗어났다. 그러나 낮은 온도인 65 °C에서는 시간이 경과하여도 직선의 기울기에 크게 벗어나지 않았다. 이는 65~85 °C의 온도범위에서 반응온도가 증가하면 반응차수는 단순 2차 반응에서 서서히 벗어나고 있음을 의미하는데, 반응온도에서 중합반응의 전환율이 높게 되면 반응은 젤효과(gel effect)가 발생하여 부반응들이 생기기 때문이다. 또한 이소시아네이트와 폴리올과의 반응에서 단순 2차 반응으로부터 위로 편향됨은 주반응 이외에 이소시아네이트기와 우레탄기가

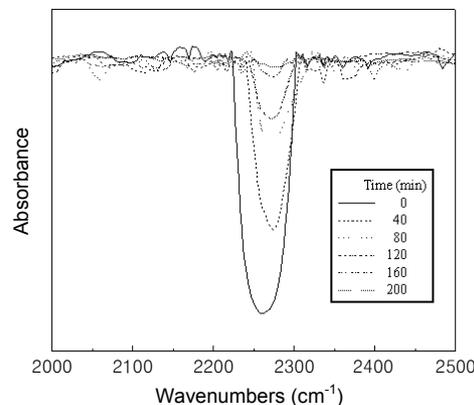


Figure 2. Typical evolution of NCO band with reaction time for an experimental involving PCL ($M_w=1250$) and HDI (mol ratio : HDI/PCL = 2).

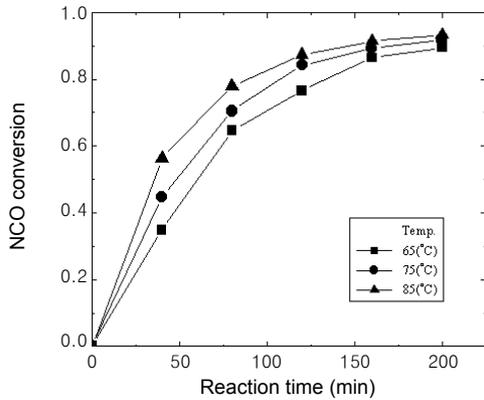


Figure 3. Time-conversion for a typical reaction of PCL ($M_w = 1250$) with HDI in DMSO solution at different temperature (mol ratio : HDI/PCL = 2).

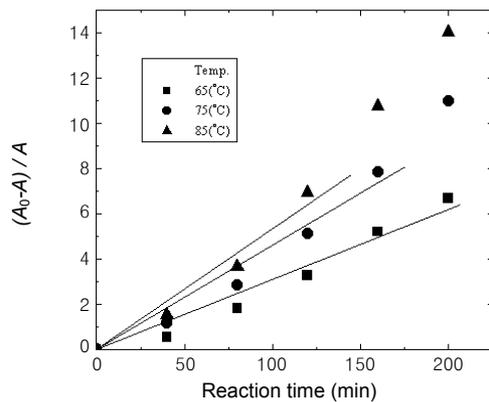


Figure 4. Second-order plots for the reaction of PCL ($M_w = 1250$) with HDI in DMSO solution at different temperature (mol ratio : HDI/PCL = 2).

반응하여 알로파네이트기(allophanate)를 생성하는 부반응 때문이라고 보고되었다. 즉, 고온에서 우레탄 생성반응이 빠르게 진행되므로 우레탄 결합의 농도가 증가함으로써 알로파네이트 반응이 가속화된다고 할 수 있다.¹⁴

두 개의 NCO 결합을 함유하고 있는 디이소시아네이트 중, 방향족(MDI, TDI)과 환형 구조인 지방족 이소시아네이트(IPDI) 등을 이용한 우레탄 결합의 합성에서 반응차수는 단순 2차 반응이 아닌 NCO 결합의 위치에 따라 경쟁적인(competitive) 2차 반응으로 진행되어 일반적으로 두 개의 기울기를 얻을 수 있다.¹⁰ 이러한 합성반응에서 DBTDL와 같은 촉매를 소량 첨가하여 단순 2차 반응이 진행되도록 유도하는 경우도 있다.¹¹ 그러나 본 연구에서 사용한 이소시아네이트인 HDI와 H₁₂MDI는 NCO 결합이 지방족의 선형 및 대칭형 구조로 되어 있기 때문에 Figure 4의 결과와 같이 단순 2차 반응에 가깝다고 볼 수 있다.

3.2 우레탄 생성의 반응속도

우레탄 결합에 필요한 최소한의 활성화에너지(E)는 Figure 4의 기울기에서 얻은 반응속도 상수와 온도의 변화를 plot하여 구할 수 있다. Figure 5에는 분자량이 1250인 폴리(카프로락톤 다이올)을 HDI와 1:2의 몰비로 합성할 결과를 $\ln k$ 와 $1/T$ 에 대하여 나타낸 것이

며, 이때 활성화에너지는 27.5 kJ/mol이었다. 그림에서 볼 수 있듯이 기울기는 $-E/R$ 이며, 각 조건의 경우에 대하여 활성화에너지를 쉽게 구할 수 있다.

반응속도 상수와 활성화에너지의 결과를 정리하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 HDI를 사용하였을 경우 활성화에너지는 25.4~30.9 kJ/mol의 범위였으며, H₁₂MDI를 사용하였을 경우에는 16.8~22.1 kJ/mol으로 나타났다. 또한, 반응속도 상수의 값도 H₁₂MDI가 HDI보다 높은 것으로 나타났다. 이러한 kinetic 데이터로부터 H₁₂MDI가 HDI보다 더 빠르게 합성반응이 진행된다고 판단되어진다. 이는 반응이 진행되면서 딱딱한 결정구조를 형성하는 선형구조의 HDI보다 육각 고리구조의 H₁₂MDI가 강직성이 떨어지는 특징을 가지고 있으며, 또한 H₁₂MDI는 의자형과 보트형의

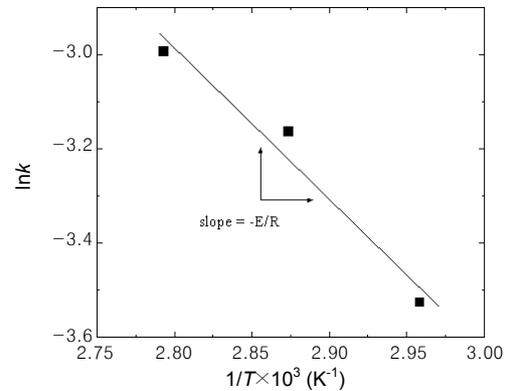


Figure 5. Kinetic analysis of urethane synthesis by using Arrhenius plot with PCL (mol ratio : HDI/PCL = 2).

Table 3. Rate Constants and Activation Parameters for DBTDL Catalyzed Reaction of HDI and H₁₂MDI with PCL

Polyol	Isocyanate	Ratio of mole	Temp. (°C)	k (L · mol/s)	E (kJ/mol)
PCL ($M_w = 1250$)	HDI	HDI/PCL = 2	65	0.029	27.5
			75	0.042	
			85	0.050	
PCL ($M_w = 1250$)	HDI	HDI/PCL = 3	65	0.026	30.9
			75	0.040	
			85	0.048	
PCL ($M_w = 2000$)	HDI	HDI/PCL = 2	65	0.032	25.4
			75	0.045	
			85	0.052	
PCL ($M_w = 2000$)	HDI	HDI/PCL = 3	65	0.029	26.5
			75	0.041	
			85	0.049	
PCL ($M_w = 1250$)	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI/PCL = 2	65	0.045	18.5
			75	0.056	
			85	0.065	
PCL ($M_w = 1250$)	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI/PCL = 3	65	0.038	22.1
			75	0.049	
			85	0.059	
PCL ($M_w = 2000$)	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI/PCL = 2	65	0.048	16.8
			75	0.059	
			85	0.067	
PCL (MW = 2000)	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI/PCL = 3	65	0.044	18.9
			75	0.055	
			85	0.064	

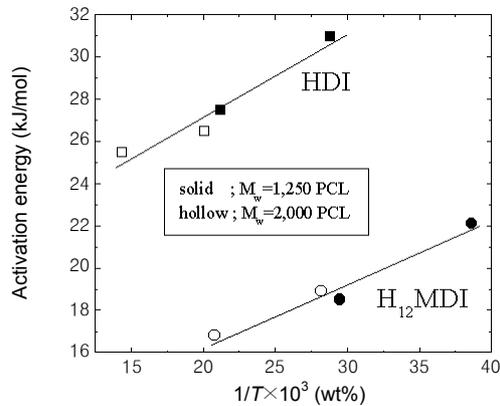


Figure 6. Effects of hard segment contents on the activation energy.

원자배열(configuration)을 이루고 있어 cis-trans, trans-trans, cis-cis의 이성질체의 혼합물로 구성될 수 있으므로 H₁₂MDI와 폴리(카프로락톤 다이올)과의 우레탄 결합 반응은 HDI에 비해 뛰어나다고 판단되어진다.¹⁷

Hard segment의 함량이 활성화에너지에 미치는 영향을 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 hard segment의 함량이 증가함에 따라 활성화에너지는 선형적으로 증가하지만, 폴리(카프로락톤 다이올) 분자량의 변화에 따라서는 크게 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 총 반응물 중 이소시아네이트의 무게 분율인 hard segment의 함량이 증가하면 상대적으로 soft segment의 길이가 작아지며 soft segment의 도메인이 크게 발달하지 못한 상태에서 상 혼합이 이루어져 soft segment의 주위에 결합되어 있는 hard segment에 크게 영향을 받게 된다. 이와 같이 soft segment의 양 말단이 단단한 hard segment와 결합되므로 soft segment의 길이가 작을수록 soft segment의 운동이 제약되어 활성화에너지는 증가한다고 사료되었다.¹⁶

또한, hard segment의 함량이 증가함에 따라 폴리(카프로락톤 다이올)과 반응하는 이소시아네이트 중 HDI가 H₁₂MDI와 반응하여 생성된 우레탄의 활성화에너지보다 크게 나타나는 것은 HDI의 구조와 반응 특성상 위에서 설명한 바와 같이 우레탄내에 hard segment의 함량이 증가하여 분자의 거동이 활발하지 못하기 때문으로 판단되었다.

4. 결론

FTIR을 이용한 폴리(카프로락톤 다이올)과 지방족 이소시아네이트의 우레탄 결합에 대한 반응속도 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폴리올인 폴리(카프로락톤 다이올)과 지방족 이소시아네이트의 합성반응에서 우레탄 결합의 생성속도는 IR 스펙트럼의 NCO 피크 (2265 cm⁻¹)인 흡광도를 관찰함으로써 합성반응의 진행여부를 확인할 수 있었다.

2) 반응온도의 증가에 따라 반응속도 상수가 증가하여 우레탄 결합의 생성은 빠르게 진행되었으며, Arrhenius plot에 의해 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 이때 활성화에너지는 HDI와 H₁₂MDI에 대하여 각각 25.4~30.9, 16.8~22.1 kJ/mol로 나타났다.

3) 우레탄 결합이 생성될 때의 반응차수는 단순 2차 반응으로 볼 수 있었으며, 높은 반응온도에서는 부반응물인 알로파네이트기에 의해 전환율이 90% 가까이 진행되면서 단순 2차 반응으로부터 위로 편향되었다.

4) 활성화에너지는 hard segment 함량에 따라 증가하였는데, hard segment 함량이 증가하면 상대적으로 soft segment의 길이가 작아지므로 soft segment의 운동이 제약되어 활성화에너지는 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년 한국산업기술재단 “지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업”의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, Vol 1, p 85 (1969).
- S. H. Choi, *Polymer Science and Technology*, **10**, 621 (1999).
- T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. S. Won, *Polymer Science and Technology*, **10**, 597 (1999).
- D. S. Kim, *Journal of the Korean Fiber Society*, **25**, 56 (1988).
- H. M. Jeong, B. K. Kim, and Y. J. Choi, *Polymer*, **41**, 1849 (2000).
- T. Takahashi, N. Hayashi, and S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1061 (1996).
- H. C. Jung, S. J. Kang, W. N. Kim, S. B. Kim, Y. B. Lee, and S. H. Hong, *Journal of the Korean Institute of Gas*, **2**, 29 (1998).
- S. M. Kim and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, in press (2004).
- M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grunbauer, and H. C. Van Lieshout, *Polymer*, **37**, 1353 (1996).
- N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. Gandini, and C. P. Neto, *Ind. Crop. Prod.*, **6**, 163 (1997).
- S. Ajithkumar, S. S. Kansara, and N. K. Patel, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1273-1276 (1998).
- X. Tassel, D. Barbryb, and L. Tighzerta, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1745 (2000).
- C. Pavier and A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1653 (2000).
- J. K. Kim, H. K. Cho, S. T. Noh, and S. C. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 815 (2002).
- S. Parnell, K. Min, and M. Cakmak, *Polymer*, **44**, 5137 (2003).
- P. N. Lan, S. Comeillie, E. Schacht, M. Davies, and A. Shard, *Biomaterials*, **17**, 2273 (1996).