

변성 전분-폴리락트산 블렌드의 상용성 및 물성

이상환 · 김덕준 · 김지흥 · 이동현 · 심상준 · 남재도 · 계형산* · 이영관†

성균관대학교 응용화학부, *목원대학교 응용화학공학과
(2004년 7월 19일 접수, 2004년 11월 6일 채택)

Compatibilization and Properties of Modified Starch-Poly(lactic acid) Blend

Sang Hwan Lee, Dukjoon Kim, Ji-Heung Kim, Dong Hyun Lee,
Sang Jun Sim, Jae Do Nam, Hyoungsan Kye*, and Youngkwan Lee †
School of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Sung Kyun Kwan University,

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering Mokwon University,
800 Doan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea

†e-mail : yklee@skku.edu

(Received July 19, 2004; accepted November 6, 2004)

초록 : 폴리락트산과 상용성을 높이기 위해 전분에 무수 말레산을 그래프팅한 변성 전분을 제조하여 폴리락트산과 혼합하였다. DSC와 TGA 열적거동에서 폴리락트산/변성 전분 혼합체는 폴리락트산에서 관찰되는 172 °C에서의 용융 피크 외에 165 °C에서 새로운 용융 피크가 관찰되었으며, 열분해 곡선에서는 폴리락트산/변성 전분 혼합체의 분해 온도가 보다 완만하게 감소되는 것으로 나타났다. 또한 기계적 강도의 측정에서는 폴리락트산/변성 전분이 폴리락트산/전분 혼합체와 비교하여 탄성률이 약 12% 증가하였으며, 이는 SEM 이미지에서 나타난 바와 같이 폴리락트산과 변성 전분의 계면 접착력이 향상되었기 때문으로 사료된다.

ABSTRACT : Starch was grafted with maleic anhydride by melt process and then the grafted starch was blended with poly(lactic acid). The thermal properties of the poly(lactic acid), poly(lactic acid)/starch, and poly(lactic acid)/ modified starch were observed by DSC and TGA analysis. In the case of poly(lactic acid)/modified starch, an additional melting peak at 165 °C accompanying with 172 °C assigned to pure poly(lactic acid) melting transition was clearly displayed in DSC analysis. Also, smooth decomposition pattern between starch and poly(lactic acid) was also monitored in poly(lactic acid)/modified starch blend by TGA analysis. The modulus of poly(lactic acid)/modified starch was 12% higher than that of poly(lactic acid)/starch. The thermal and mechanical characteristics of poly(lactic acid)/modified starch might be due to the enhanced compatibilization between each components, which was also observed in SEM analysis.

Keywords : biodegradable polymer, maleic anhydride, modified starch, poly(lactic acid).

1. 서론

생분해성 고분자는 최근 산업사회에서 대두되고 있는 환경문제와 더불어 잠재적인 응용성으로 인하여 많은 관심을 보이고 있다.¹ 생분해성을 갖는 고분자 재료의 연구는 천연 및 합성 고분자를 도입한 복합재료,^{2,5} 천연 고분자의 물리 또는 화학적 개질, 미생물을 이용한 생분해성을 갖는 고분자의 합성으로^{6,11} 크게 세 가지 방향으로 진행되고 있다. 이 가운데에 가장 각광받고 있는 지방족 폴리에스테르로는 폴리락트산 (poly(lactic acid), PLA), 폴리

카프로락톤 (poly(ϵ -caprolactone), PCL), 폴리(부틸렌 섉시네이트) (poly(butylene succinate), PBS), 폴리(하이드록시 부틸레이트) (poly(hydroxy butylate), PHB) 등이 보고되고 있다.¹² PLA는 고강도, 고탄성률, 생체 적합성 등의 특성 및 분해능이 높아 여러 분야에 이용되고 있다. 그러나 PLA는 가공이 어렵고, 가공시 잘 부서지며 올레핀계 범용 수지에 비해 가격이 높은 단점이 있다. 따라서 이와 같은 단점들을 보완하기 위해 전분, 셀룰로오스, 키틴 등과 같은 생분해성 천연 고분자와 복합 혼합으로 물성을 향상시키고 가격을 낮추는 PLA 복합재료 연구가 끊임없이 진행되고

있다.^{13,14} 충전제로서 널리 이용되는 전분을 첨가한 기존의 연구를 살펴보면 전분은 친수성이 강하기 때문에 소수성 합성수지와 의 계면 접착성과 상용성이 낮아 이러한 복합 혼합체는 기계적 물성이 저하된다.⁶ 이를 극복하기 위한 방법으로 전분에 단량체를 그래프팅하여 전분의 입자 표면을 소수성으로 개질된 전분을 제조하는 것과¹⁵⁻¹⁷ 고분자를 개질하여⁶ 전분과 그래프팅하는 방법 등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 PLA/전분 혼합체의 상용성을 높이기 위한 방법으로 전분에 무수 말레산 (maleic anhydride, MA)을 반응시켜 변성 전분 (modified starch; m-S)을 제조 후 PLA와 용융 혼합하여 그 상용성과 기계적 특성을 조사하고자 하였으며 다양한 조성비의 PLA/변성 전분 (PLA/m-S)과 단순 전분 (PLA/S)과의 혼합체의 물성을 비교하였다.

2. 실험

시약. 전분은 Daesang Chemical사의 옥수수 전분으로 평균 입경 15 μm , 아밀로즈 25%와 아밀로펙틴 75% 함유하고 있는 전분을 사용하였다. MA는 Shinyo Chemicals사의 제품을 사용하였고 PLA는 Cargill-Dow사의 제품으로 GPC로 측정된 결과 수평균 분자량 (폴리스티렌 표준)은 83000 g/mol이고 중량평균 분자량은 153000 g/mol의 펠렛 형태를 사용하였다.

변성 전분 제조. 변성 전분은 Haake사의 밀폐식 혼합기 (Rheomix 600P)를 이용하여 전분과 MA를 혼합하여 제조하였다. MA의 함량은 전분 대비 5~50 wt%로 투입하였고 배럴 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 스크류 속도 60 rpm이고 체류 시간 10분으로 적용하였다. MA 함량의 비가 10 wt% 이상의 함량에서는 혼합물이 탄화되는 현상이 관찰되어 MA의 함량을 10 wt%로 고정하여 변성 전분을 제조하였고 그 구조를 확인하기 위해 미반응 MA를 증류수로 여러 번 세척, 여과, 건조를 반복 후 65 $^{\circ}\text{C}$, 48시간 동안 Soxhlet 장치를 이용해 아세톤 하에서 환류시킨 다음 건조하여 FT-IR로 확인하였다.

혼합체 제조. PLA와 전분의 혼합체는 동일사의 밀폐식 혼합기를 이용하여 PLA와 전분 (PLA/S)의 질량비를 95:5, 70:30, 50:50 wt%로 하여 PLA/S-5, PLA/S-30, PLA/S-50을 혼합하였고 PLA와 변성 전분 (PLA/m-S) 역시 동일 질량비로 혼합하여 PLA/m-S-5, PLA/m-S-30, PLA/m-S-50을 제조하였다. 이때의 조건은 온도 200 $^{\circ}\text{C}$, 스크류 속도 60 rpm, 체류시간 10분으로 고정하여 혼합하였다. 혼합된 재료는 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 건조 후 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 가공 온도 200 $^{\circ}\text{C}$, 압력 800 psi, 순환 가공시간 5분으로 하여 조성별로 인장 시편 (10 \times 40 \times 0.15 mm)을 제작하였다.

물성 분석. 혼합을 통해 제조된 변성 전분의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 FT-IR spectrometer (Model spectrum 2000)를 이용하여 4000~400 cm^{-1} 의 파장 범위에서 측정하였다.

열적 특성 분석으로 Perkin-Elmer사의 DSC7을 이용해 25~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 조건 하에서 승온한 후 액체 질소에 급랭하는 과정을 두 번 반복한 시료를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 분석하였고, 열적 안정성을 비교 분석하기 위하여 Perkin-Elmer사의 TGA7을 이용해 25~800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 하에 열분해 온도를 측정하였다.

인장 시험은 Instron사의 UTM 5565를 이용하여 하중 5 KN과 cross-head speed를 2 mm/min의 속도로 측정하여 기계적 특성을 확인하였다.

또한 표면의 형상학적 변화를 보기 위해 유압식 프레스에서 제조된 필름을 액체 질소에 동결시킨 후 파단면을 JEOL사의 전계방사 주사 현미경 (Model JSM 6700F)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

변성 전분 구조 분석. Figure 1에서 보듯이 MA의 경우에는 카보닐기가 1735 cm^{-1} 과 1701 cm^{-1} 에서 나타나고, 변성 전분은 1705 cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었다. 이 피크는 순수한 전분에는 존재하지 않는 것으로 MA의 말레산에 속하는 C=O기로 이것으로 미루어 보아 MA가 전분에 그래프팅된 것으로 유추할 수 있다. Li의 연구에서도 본 연구와 유사한 결과를 보였는데 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)

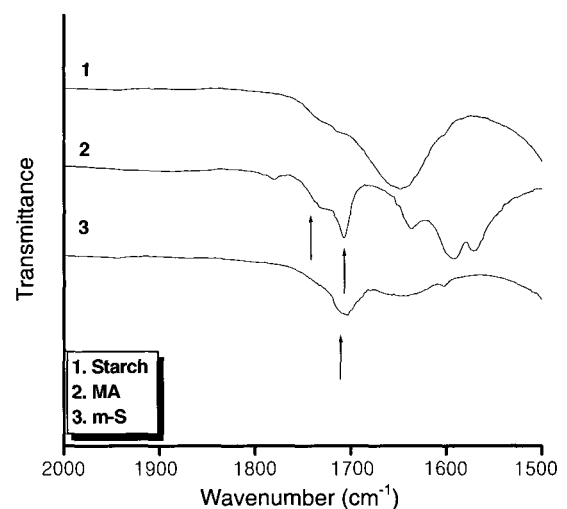


Figure 1. IR spectra of (1) starch, (2) maleic anhydride (MA), and (3) modified starch (m-S, MA content: 10 wt%).

과 폴리프로필렌 (PP)의 혼합체의 상용성을 증가시키기 위하여 MA를 도입시킨 혼합체는 순수 LDPE와 PP에 나타나지 않았던 1710 cm⁻¹의 말레산에 속하는 피크로부터 그래프팅된 MA를 확인하였고,¹⁸ Aimin과 Chao는 스티렌-부타디엔-스티렌 그래프팅 공중합체에 MA가 그래프팅된 것을 혼합체의 1737 cm⁻¹과 1712 cm⁻¹의 카복실기로 가수분해된 MA로부터 그래프팅을 입증하였다.¹⁹ 또한 Guilherme는 EPDM 엘라스토머와 MA를 용액법으로 제조한 EPSOM 그래프팅 MA는 1707 cm⁻¹의 가수분해된 MA의 C=O기를 통해 그래프팅된 것을 확인하였다.²⁰

MA가 전분에 그래프팅된 함량은 아세톤을 이용한 용매추출법을 이용하여 미반응 MA의 제거 후 투입량의 약 60%의 중량이 전분에 부착된 것으로 확인되었다.

열적 특성 분석. DSC로 열적 특성을 관찰한 결과, 동일한 비율의 PLA/S와 PLA/m-S 혼합체에서 순수한 PLA와 비교하여 유리 전이 온도는 크게 차이가 나타나지 않았지만 뚜렷한 결정화 피크 (115~120 °C)가 나타났으며 (Figure 2, Table 1), 이는 Zhang의 연구에서와 마찬가지로 전분의 첨가가 결정의 생성 (recrystallization-induced crystallinity)을 유발하는 것을 알 수 있다. 또한 독특한 두 개의 용융 피크가 관찰되었다. PLA 고유의 용융 피크는 170 °C

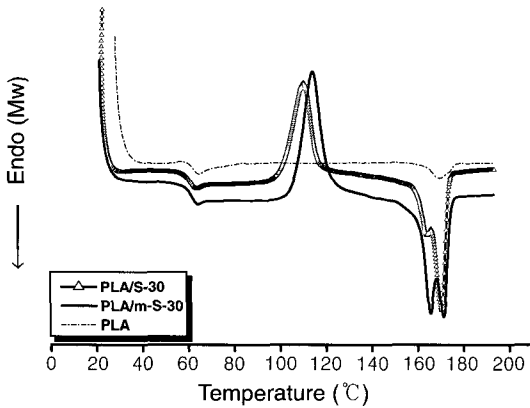


Figure 2. DSC second heating thermograms of poly(lactic acid) (PLA), poly(lactic acid)/starch (70:30, PLA/S-30) and poly(lactic acid)/modified starch (70:30, PLA/m-S-30).

Table 1. Comparisons of Thermal Properties of Poly(lactic acid) (PLA), Poly(lactic acid)/Starch (70 : 30, PLA/S-30), and Poly(lactic acid)/Modified Starch (70 : 30, PLA/m-S)

Sample	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	H _f (mJ/mg)
PLA	61.7	-	-	170.0	4.42
PLA/S	60.0	109.9	164.1	170.5	23.82
PLA/m-S	60.6	113.7	165.4	171.2	26.67

부근에서 관찰되지만, 전분을 첨가하게 되면 그에 따른 새로운 형태의 결정성 영역이 보다 낮은 온도에서 관찰되었다. 이들 두개의 용융 피크로부터 PLA/m-S는 PLA/S 혼합체보다 높은 ΔH_f 값으로 결정성이 높아진 것을 볼 수 있다. PLA-PPG 공중합체의 경우에도 PPG의 함량이 증가함에 따라 새로운 용융 피크가 보다 낮은 온도에서 관찰된 바 있다.²¹

따라서 낮은 온도에서 관찰되는 용융 피크는 전분 도입에 따른 새로운 형태의 결정성 영역의 형성에 따른 것으로 유추할 수 있다. PLA에 전분이 30 wt%로 혼합되었을 때는 낮은 온도에서의 용융 피크가 현저히 감소되었으며 동일 함량의 변성 전분을 첨가한 PLA/m-S 혼합체에서는 PLA의 용융 피크에 비교하여 비슷한 크기의 용융 피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 PLA 자체만의 결정성 영역은 두 가지 시편에 동시에 존재하지만, 전분을 개질하지 않은 혼합체의 경우에는 전분의 첨가로 형성된 새로운 결정성 영역의 부분이 감소한 것으로 보여진다. 이는 친수성을 갖는 전분과 소수성을 띠는 PLA간의 상분리 현상으로 인하여 고분자 분질의 움직임이 제한되기 때문에 고분자 사슬의 재배열이 어려워지고 이로 인해 결정성이 낮아지는 것으로 사료된다.⁶ Zhang의 연구에서는 PLA에 낮은 함량의 (2~10 wt%) 전분을 혼합한 경우에는 낮은 온도에서의 용융 피크가 뚜렷하게 관찰되었지만, 과량 (45 wt%)의 전분을 첨가할 경우는 낮은 온도에서의 용융 피크가 현저히 감소됨을 보고한 바 있다.²² 따라서 과량의 전분이 PLA의 결정형성을 방해하는 것으로 유추할 수 있다.

Figure 3은 TGA 분석 결과로 전분은 약 320 °C부터 분해가 일어남을 볼 수 있다. 300 °C 이하에서 무게 감소는 전분이 포함하는 수분 또는 히드록시기간의 탈수 반응의

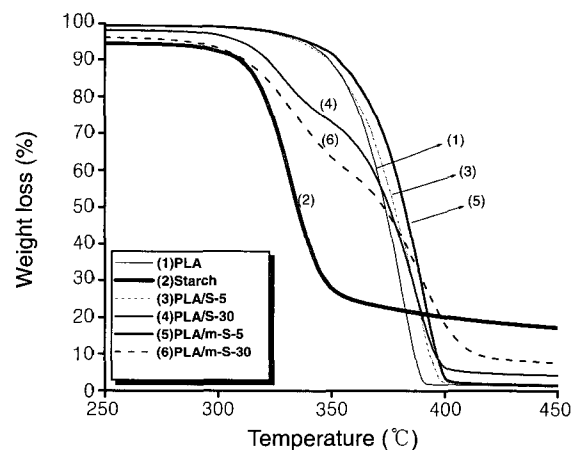


Figure 3. TGA thermograms of poly(lactic acid)/starch (PLA/S) and poly(lactic acid)/modified starch (PLA/m-S) blends.

영향으로 보인다.²³ 순수한 PLA는 355 °C에서 분해가 시작되어 390 °C에 이르면 완전 분해가 이루어진다. PLA/m-S-5와 PLA/S-5 혼합체의 1차 분해 온도는 각각 367와 359 °C로 PLA와 유사한 열적 안정성을 갖는다. 낮은 함량의 전분을 함유한 혼합체에서는 전분의 분해 개시 온도인 320 °C 부근에서는 분해되는 피크가 전혀 관찰되지 않았다. PLA/S-30과 PLA/m-S-30 혼합체의 분해 거동을 자세히 살펴보면, 전자는 전분과 PLA의 분해 온도에서 보다 급격한 무게 감소의 변화를 관찰할 수 있지만, 후자의 경우에는 무게 감소가 두 성분의 분해 온도에 걸쳐 보다 완만하게 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 MA의 첨가로 각 성분간의 화학적인 결합이 형성된 것을 간접적으로 알 수 있다. 두 성분의 화학 결합은 아마도 전분에 그래프트되어 있는 말레산과 PLA의 히드록시기 사이의 에스테르화 반응 또는 말레산에 존재하는 비닐기를 통한 그래프팅 반응이 가능한 것으로 사료된다.

기계적 강도 측정. Figure 4는 PLA/S와 PLA/m-S 혼합체에서 전분 또는 변성 전분의 함량 증가에 따른 필름의 인장 강도와 탄성률을 비교한 그림이다. 순수한 PLA는 54 MPa의 인장 강도와 1050 MPa 탄성률을 갖는다. PLA에 전분 또는 변성 전분이 첨가됨에 따라 인장 강도는 PLA/S 필름과 비교하여 2~5% 정도의 감소율을 나타내지만 탄성률은 순수 PLA에 비하여 PLA/S가 전분이 함유됨에 따라 현저하게 증가하게 되는데, 이는 전분이 강화 입자로 작용하는 것으로 생각할 수 있다. 이는 순수한 전분의 결정 영역에서는 사슬들이 이중 나선 구조로 배열되어 자체의 강한 수소 결합이 가능하기 때문에 수소 결합을 갖지 않는 PLA와의 혼합체 형성에서 전분 함량의 증가에 따라 탄성률이 증가하는 것으로 보인다. 또한 MA가 도입된 혼합체의 탄성률이 더욱 큰 것은 앞서 언급한 것과 같

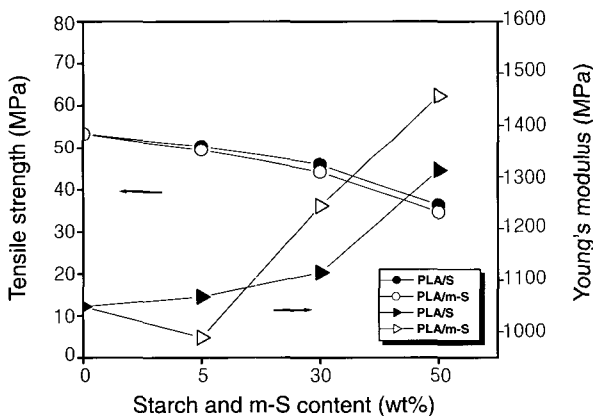
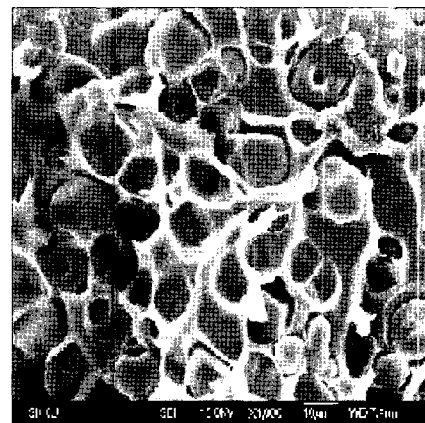


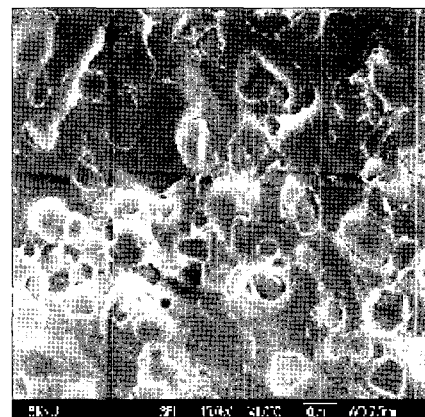
Figure 4. Comparisons of mechanical strength of poly(lactic acid)/starch (PLA/S) and poly(lactic acid)/modified starch (PLA/m-S) blends.

이 변성 전분의 도입으로 인하여 각 성분간의 상용성이 좋아지며 또한 결정화도의 증가와 함께 강성도의 증가를 나타내고 있음을 알 수 있다. 소량 (5 wt%)의 전분이 함유된 경우에는 앞서와 마찬가지로 MA의 도입이 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 변성 전분 투입량을 증가시킨 PLA/m-S (50:50 wt%)의 경우에는 동일 함량의 PLA/S 필름에 비해 144 MPa로 12% 정도 더욱 증가된 탄성률이 관찰된다. 전분의 도입으로 인한 이와 같은 강화 효과는 MA로 개질한 LLDPE와 전분 혼합체에서도 보고된 바 있는데, Chandra는 MA로 개질시킨 선형 저밀도 폴리에틸렌 (m-LLDPE)에 전분을 혼합하여 탄성률을 측정할 결과 전분의 함량을 증가시킴에 따라 순수한 LLDPE/전분의 혼합체보다 탄성률이 급격하게 증가되었고 SEM 이미지에 전분 도메인이 머물러 있는 것으로 보아 두 상의 상용성이 MA의 효과로 기인됨을 보였다.²⁴

Figure 5는 PLA/S와 PLA/m-S (70:30)의 혼합체의 SEM



(a) PLA/S (70 : 30)



(b) PLA/m-S (70 : 30)

Figure 5. SEM micrographs of poly(lactic acid)/starch (PLA/S) and poly(lactic acid)/modified starch (PLA/m-S) blends.

이미지로 순수한 전분의 혼합체와 MA로 그래프팅된 전분 혼합체의 파단면의 이미지를 나타내었다. (a)는 전분의 낮은 접착성으로 인하여 파단 후 PLA와의 계면을 형성 하였던 부분이 명확하게 관찰된다. (b)에서는 PLA와 매트릭스에 둘러싸여 있었던 변성 전분의 영역이 두 상의 높은 계면 접착성과 분산성으로 인해 파단 후에도 두 상간의 손상 없이 고르게 분포되어 있다. 이와 유사하게 또한 Kim은 폴리카프로락톤과 전분과의 혼합에서 전분에 메틸 메타크릴레이트를 그래프팅시켜 PCL과 혼합하여 전분의 친수성을 소수성으로 개질하였고 이렇게 소수성으로 개질된 전분은 PCL과 혼합에서 우수한 계면 접착성을 SEM 이미지로 입증하였다.²⁵ 이들의 연구에서 두 상의 계면 접착성의 향상은 본 연구의 SEM 이미지와 흡사하며, 상용화제인 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI)를 이용하여 PLA/전분/MDI의 혼합체 또한 (b)와 유사한 SEM 이미지를 볼 수 있었다.²⁶

4. 결론

전분에 MA를 그래프팅시켜 PLA와의 상용성을 향상시키기 위해 밀폐식 혼합기를 사용한 용융법으로 변성 전분을 제조하였고 이를 다시 PLA와 혼합하여 PLA/m-S의 혼합체를 얻었다. 전분에 그래프팅된 MA함량은 미반응 MA의 무게 감소율 변화를 측정하여 투입량의 약 60%의 무게가 전분에 부착된 것을 알았다. 또한 FT-IR 스펙트럼을 통해 1705 cm⁻¹의 말레산에 속하는 C=O 피크로부터 전분에 MA가 그래프팅된 것이 확인되었다. PLA와 전분과의 상용성을 향상시키기 위해 도입된 MA의 효과는, DSC의 분석으로 PLA/m-S (70:30 wt%)는 보다 낮은 온도에서 새로운 용융 피크가 관찰되었으며, TGA의 열분해 온도 곡선에서 PLA/m-S (70:30 wt%)의 무게 감소는 두 상분의 분해 온도에 걸쳐 보다 완만하게 감소되는 것을 알 수 있다. 기계적 강도 측정에서 인장 강도는 MA의 도입으로 인한 효과적인 증가를 나타내진 못했지만 탄성률은 PLA/m-S가 PLA/S 필름보다 약 12% 정도 높은 탄성률을 나타내었다. 이 높은 탄성률은 SEM 이미지를 통해 PLA/m-S (70:30 wt%)의 혼합체가 동일 혼합비의 PLA/S에 비해 계면 접착성이 향상된데 기인된 결과로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구 (과제번호 : R01-2002-000-00595-0) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

1. W. K. Lee, G. H. Ryou, and C. S. Ha, *Polym. Sci. Tech., (Korea)* **13**(1), 65 (2002).
2. S. H. Park, Y. B. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**(4), 477 (2000).
3. C. L. Jun, *J. Polym. Environ.*, **8**(1), 33 (2000).
4. R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, and Y. Couturier *J. Polym. Environ.*, **9**(1), 11 (2002).
5. T. Kasuga, H. Maeda, K. Kato, M. Nogami, K. Hata, and M. Ueda, *Biomaterials*, **24**, 3247 (2003).
6. C. S. Wu, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 127 (2003).
7. U. R. Vaidya, M. Bhattacharya, and D. Zhang, *Polymer*, **36**(6), 1179 (1995).
8. S. H. Lee and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 243 (2000).
9. G. G. Bumbu, C. Vasile, G. C. Chitanu, and A. Carpov, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 99 (2001).
10. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**(2), 63 (2002).
11. H. R. Kricheldorf, *Chemosphere*, **43**, 49 (2001).
12. H. Roeper and H. Koch, *Starch/Staerke*, **42**(4), 123 (1990).
13. F. D. Innocenti, M. Tosin, and C. Bastioli, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6**, 197 (1998).
14. A. I. Suvorova, I. S. Tjukova, and E. I. Trufanova, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7**, 35 (1999).
15. O. B. Wurzburg (Ed), *Modified Starches; Properties and Uses*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
16. J. Aburto, S. Thiebaut, I. Alric, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinos, and C. Panayiotou, *Carbohydrate Polymer*, **34**, 101 (1997).
17. C. G. Cho, K. H. Lee, S. W. Woo, J. B. Choi, and S. S. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(5), 866 (1997).
18. C. Li, Y. Zhang, and Y. Zhang, *Polymer Testing*, **22**, 191 (2003).
19. Z. Aimin and L. Chao, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1291 (2003).
20. G. M. O. Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertoline, V. Soldi, and A. T. N. Pires, *J. Brazilian Chem. Soc.*, **10**(1), 31 (1999).
21. J. C. Salamone (Ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, Vol 1554, 1996.
22. J. F. Zhang and X. Sun, *Polym. Int.*, **53**(6), 716 (2004).
23. H. Morita, *Anal. Chem.*, **28**(1), 64. (1956).
24. R. Chandra and R. Rustgi, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 185 (1997).
25. S. H. Kim, I. J. Chin, J. S. Yoon, K. H. Lee, M. N. Kim, and J. S. Jung, *Polymer(Korea)* **22**(2), 335 (1998).
26. H. Wang, X. Sun, and P. Seib, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1761 (2001).