

## Cellulose Diacetate/Starch 복합체의 제조 및 물성

이상울 · 이승경 · 임환규 · 계형산\* · 이영관†

성균관대학교 응용화학부, \*목원대학교 디자인소재공학과

(2006년 8월 4일 접수, 2006년 11월 21일 채택)

### Preparation and Properties of Cellulose Diacetate/Starch Composite

Sangyool Lee, Seungkyung Lee, Hwanky Lim, Hyongsan Kye\*, and Youngkwan Lee†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea

\*Department of Design & Materials, Mokwon University,

Doan-dong 800, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea

(Received August 4, 2006; accepted November 21, 2006)

**초록 :** 최근 환경문제가 대두되면서 기존의 석유계 플라스틱을 대체할 생분해성 플라스틱에 관심이 고조되고 있다. 이에 본 실험에서는 도양에서 생분해가 가능한 셀룰로오스 디아세테이트/전분 혼합체를 제조하여 그 특성을 연구하였다. 이 혼합체에 가소제로 트리아세틴을 첨가하여 용융가공한 복합체의 물성을 조사하였다. 전분의 함량이 증가할수록 이 복합체의 가공성이 향상되며 인장강도와 탄성률은 감소하고 신율은 증가하였다. 전분의 함량이 증가하면 복합체의  $T_g$ 는 감소하였다. SEM을 이용하여 전분의 복합체내에서의 분산성을 관찰하였다.

**Abstract :** In order to successfully meet the environmental and recycling problems, natural polymer and their derivatives are recognized as a promising biodegradable material. In this study, the biodegradable composites of cellulose diacetate and starch were prepared, and their physical and thermal properties were investigated. For the melting processing, triacetine was added as a plasticizer into the composites. The processability of cellulose diacetate was further enhanced by increasing the amount of starch in the composites. The tensile stress and Young's modulus were decreased and elongation was increased with increasing the amount of starch in them. A  $T_g$  value was decreased with increasing the amount of starch in the composites. Also, the morphology of the composites were observed with the SEM.

**Keywords :** cellulose diacetate, starch, triacetine, biodegradable, bio-composites.

## 서 론

최근 산업사회에 환경문제가 크게 대두되면서, 재생 가능한 자원이나, 생분해가 가능한 자원에 많은 관심이 고조되고 있다.<sup>1-3</sup> 생분해가 가능한 천연자원 중 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 물질은 전분(starch)과 셀룰로오스(cellulose)이다.

전분은 1970년대부터 주로 올레핀계 수지의 충전제로서 사용되었고,<sup>4,5</sup> 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate)와 같은 비닐(vinyl) 단량체와 그래프팅 반응을 유도하여 변성 전분을 제조하여 사출과 압출 방법으로 가공하였다.<sup>6</sup> 전분은 자체적으로 열가소성의 성질을 가지지 못하지만 물이나 글리세린 또는 솔비톨 같은 물질을 가소제로 첨가하면, 고온(90~180 °C)에서 전단응력을 받아 쉽게 용융되어 다른 열가소성 수지와 마찬가지로 사출이나 압출 또는 블로우 몰딩이 가능하게 된다. 그러나 전분은 수분 흡수율이 높고, 기계적 성질이 약한 단점을 가지고 있다.<sup>7</sup> 이와 같은 단점을 보완하고자 전분에 Ca 또는 Zr 염을 가교제로 넣거나,<sup>8</sup> 리그닌을 첨가시켜서<sup>9</sup>

수분 흡수율을 낮추는 연구가 진행되었고, C. Bastioli에 의해 에틸렌 아크릴산 공중합체[polyethylene-polyacrylic acid copolymer (EAA)]나 에틸렌 비닐 알콜 공중합체[ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA)]를 첨가하여 기계적 물성을 높이는 연구도 진행된 바 있다.<sup>10</sup>

셀룰로오스는 지구상의 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 셀룰로오스는 탄수화물에 속하며 분자사슬 간의 수소 결합력이 커서 적절한 용매의 개발이 어려우며, 용접에 도달하기 전에 분해되기 때문에 성형이 어려운 단점이 있다.<sup>11</sup> 셀룰로오스 유도체로는 셀룰로오스 반복단위에 존재하는 -OH 그룹을 니트로화, 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하여 수소결합을 현저하게 감소시킨 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC) 등이 있다.<sup>12-15</sup> 이 가운데 가격이 저렴하고 상업적으로 매우 중요한 셀룰로오스 유도체로는 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)이며, 이는 분자 내의 수산기 2개가 아세틸기(-OC(O)CH<sub>3</sub>)로 치환된 유기 에스테르계 천연재료로서 일반적으로 아세

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: yklee@skku.edu

테이트 섬유의 원재료로 알려져 있다. 일반적으로 CDA의 성형은 아세톤 등을 용매로 하여 주로 용액가공법에 의하여 성형된다. 그러나 용액가공법을 이용하려면 용매의 재회수 등의 어려움과 추가 공정이 있기 때문에 제품의 단가가 비싸지게 된다. 만약 이를 용융가공법으로 전환하여 압출 및 사출이 가능하게 된다면, 기존의 석유계 범용 플라스틱을 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다.<sup>16</sup>

지금까지는 성형이 어려운 셀룰로오스의 특성 때문에 대부분의 셀룰로오스/전분 복합체에 대한 연구는 주로 전분 매트릭스에 셀룰로오스 섬유를 강화제로 첨가하는 방식의 실험이 진행되어 왔다.<sup>17-23</sup> 그러나 본 실험에서는 전분보다 기계적, 열적 성질이 우수한 CDA를 단순 강화제가 아닌 주매트릭스로 하여 전분과 혼합하고, 환경적 영향이 없는 글리세롤 계통의 트리아세틴을 가소제로 하여 용융가공법을 이용한 생분해성 플라스틱을 제조하였다. 또한, 더욱 원활한 성형을 위해 에폭시화된 콩기름을 소량 첨가하였다. 이렇게 제조된 다양한 조성비의 복합체들의 열적, 동력학적, 기계적 특성을 비교하였다.

## 실 험

**시약.** 셀룰로오스 디아세테이트[CDA, Mw. ca. 202,332 g · mol<sup>-1</sup>, 54.5 wt% 아세틸 함량, 치환도(degree of substitution) 1.83]는 Eastman사로부터 구입했으며, 전분은 Daesang Chemical사의 평균입경 15 μm, 아밀로즈 25%와 아밀로펙틴 75% 함유하고 있는 옥수수 전분을 사용하였다. 가소제로 사용한 트리아세틴(triacetone, TA)은 대신 합성공업사의 제품을 사용하였고, 윤활제로 쓰인 에폭시화된 콩기름(epoxidized soybean Oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입하여 사용하였다.

**CDA/Starch/TA/ESO 혼합체 제조** CDA/TA/ESO(CTE)와 CDA/starch/TA/ESO(CSTE)의 복합체를 제조하기 전에 CDA와 전분은 각각 대류식 건조기를 이용하여 70 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. CDA와 전분은 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 wt%의 비율로 혼합 후, 가소제인 TA와 윤활제인 ESO를 각각 Table 1의 비율로 첨가하였다. 시료명 뒤의 번호는 CDA와 전분의 중량비를 의미한다. 이후 combination henschel 믹서를 이용하여 850 rpm으로 2분간 고속 혼합하였다. 이들 각각의 혼합물들은 충분한 가소화와 수분흡수를 방지하기 위하여 70 °C 대류식 건조기에서 24시간 동안 재건조시킨 후 이축 압출기에 투입하였다. 실험에 사용된 이축 압출기는 BAU-TECH사의 BT-19로 스크류 직경은



Figure 1. Screw configuration used in this study.

19 mm이며  $L/D$  40의 동방향 치합형(intermeshing corotating)인 modular형 이축 압출기이다. 사용된 스크류의 조합은 Figure 1과 같다. 총 다섯 곳의 혼합 구간이 있으며, 한 곳의 역방향 스크류가 있다. 각 구간에서는 CDA와 전분이 용융되면서 혼합이 이루어진다. 본 실험에 적합한 온도 구배는 호퍼 부분에서부터 다이 부분까지 각각 130, 150, 160, 160, 160, 170, 175 °C로 유지하였으며, 스크류 속도는 150 rpm으로 일정하게 하였다. 다이를 통해 나온 압출물은 냉각 수조를 거쳐 pelletizer에서 펠렛으로 성형 한 후 80 °C 대류식 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다.

**시편의 제조.** 대류식 오븐에서 건조된 펠렛으로 기계적 물성 측정을 위해 BAU-TECH사의 미니 사출기를 이용하여 ASTM D 1708에 의거한 인장 시편을 만들었다. 시편 제작시 사출압력은 900 psi이며 실린더의 온도는 170 °C이고 순환 가공시간은 3분으로 하였다. 시편의 수는 최소 7개로 하였다.

또한 혼합물의 동력학적 특성을 확인하기 위하여 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 가공 온도는 165 °C이며 압력은 1000 psi이고 순환 가공시간 3분으로 하여 조성별로 DMA 분석 필름(0.5 × 40 × 0.3 mm)을 제작하였다.

전분의 분산성을 확인하기 위해 SEM을 사용하였는데, DMA 분석 필름과 동일 조건하에서 필름을 제작한 후 액체질소에 5초간 동결시킨 후 파단면을 관찰하였다.

**물성 분석.** 열 안정성을 비교 분석하기 위하여 TGA(thermo gravimetric analysis, Perkin-Elmer, TGA 7)를 이용하였다. 질소 분위기 하에서 25~500 °C의 온도 범위를 측정하였으며 10 °C/min의 승온 속도로 열분해 온도를 확인하였다.

혼합물의 유리전이 온도와 탄성률을 확인하기 위하여 동역학적 점탄성 특성 분석으로 DMA(dynamic mechanical analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100)를 이용하였다. 승온속도 10 °C/min으로 25~250 °C까지 수행하였으며 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 주파수 1 Hz를 사용하였다. 200 mN의 힘으로 tension/sinusoidal 모드를 사용하였다.

인장 시험을 측정하기 위해 UTM(universal test machine, LLOYD, Inc., LR 30 K)을 이용하여 하중은 1 KN이며 cross-head speed 10 mm/min의 속도로 하여 기계적 물성을 측정하였다.

또한 SEM(scanning electron microscopy, JEOL/JSM 7000 F)을 이용하여 CDA 안에서 전분의 표면 형상학적인 구조를 관찰하였다.

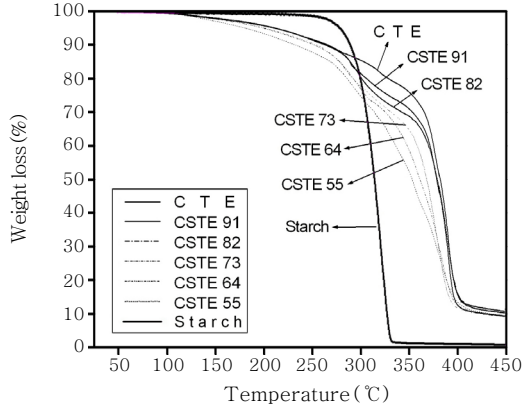
## 결과 및 토론

CDA에 전분을 일정 비율로 혼합하고 여기에 가소제 TA와 윤활제로 ESO를 첨가한 생분해성 혼합체를 성공적으로 제조하였다. 전분의 함량에 따른 이 혼합체들의 열적 그리고 기계적 특성을 비교하였다.

**열 안정성 분석.** Figure 2는 CTE와 CSTE 복합체의 열적 분석

Table 1. Summary of the Components for the Biodegradable Composites, CDA/Starch/TA/ESO

Sample	CDA	Starch	TA	ESO
	(wt%)		(phr)	
CTE	70	0	30	5
CSTE 91	63	7	30	5
CSTE 82	56	14	30	5
CSTE 73	49	21	30	5
CSTE 64	42	28	30	5
CSTE 55	35	35	30	5



**Figure 2.** TGA thermograms of the CDA composites with the different starch contents.

인 TGA 분석 결과이다. CTE와 전분이 첨가된 CSTE 복합체들의 열안정성을 비교하였다.

순수한 CDA는 350 °C 부근에서 분해온도 곡선의 기울기가 급격해진다.<sup>16</sup> 전분을 첨가하지 않은 CTE의 경우를 보면 약 110 °C 부터 350 °C 부근까지 분해온도 곡선이 서서히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 또한 350 °C 이상의 온도부터는 기울기가 급격히 떨어지는 것도 확인할 수 있었다. 이는 110~350 °C까지 CDA가 자체적으로 함유하고 있던 수분 및 초산 그리고 CTE 복합체에 있던 트리아세틴과 에폭시화된 공기층의 분해에 의한 질량 손실로 볼 수 있다. 350 °C 이상의 온도에서는 CDA가 분해되는 것을 확인할 수 있었다.<sup>24,25</sup>

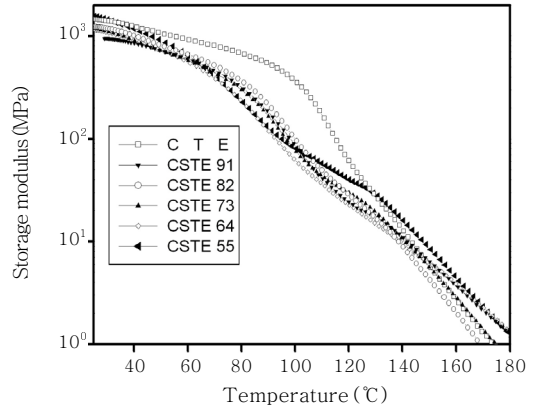
그리고 전분이 첨가된 CSTE 복합체들을 보면 열안정성이 CDA 보다 낮은 전분의 함량이 증가할수록 CSTE 복합체들의 열분해 온도가 점점 낮아지는 경향을 볼 수 있었다. Alvarez의 연구와 같이 290~320 °C 사이에서 전분의 분해 거동을 확인할 수 있었다.<sup>26</sup>

**동력학적 특성 분석.** Figure 3과 Figure 4는 각각 복합체들의 저장 탄성률( $E'$ )과  $\tan \delta$ 를 나타낸 그래프이다.

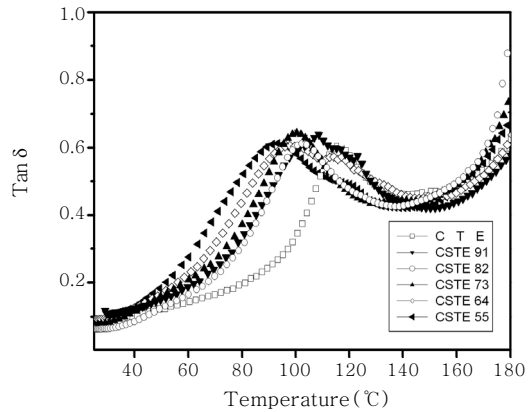
Figure 3을 보면 각각의 복합체들은 상온에서 일정한 값을 갖는 유리상 저장 탄성률을 보이지 않고 있는 것으로 보아 유리전이 과정에 있다고 판단된다. 상온에서의 저장 탄성률을 비교해보면 거의 비슷한 값들을 나타내었다. 온도변화에 따른 각 복합체들의 저장 탄성률을 비교해 보면 전분이 포함되지 않은 CTE를 제외한 나머지 복합체들의 저장 탄성률 거동이 거의 비슷하였다. 이는 CDA에 전분이 첨가되어도 저장 탄성률에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보여 진다(Table 2).

일반적으로 온도에 따른  $\tan \delta$  곡선으로부터 고분자 사슬의 작은 그룹의 움직임, 고분자 매트릭스와 다른 첨가 물질과의 계면 특성 등을 관찰할 수 있다. 순수한 CDA의 경우 약 195 °C의  $T_g$  점을 갖는데,<sup>27</sup> Figure 4에서 보듯이 CTE의 경우 114.3 °C에서  $T_g$ 가 관찰된다. 이는 가소제로 TA를 첨가함에 따라 순수한 CDA의  $T_g$  보다 80.7 °C가 더 낮아진 것인데, 이로써 TA가 CDA에 효과적인 가소제로 작용하였음을 알 수 있다.

Lee의 연구에 의하면  $\tan \delta$ 의 낮은 피크와 완만한 곡선 기울기로부터 CDA와 라미(ramie)섬유 간의 계면접착성이 향상되었



**Figure 3.** Dynamic thermo-mechanical spectroscopy : Storage modulus of the CDA composites with the different starch contents.



**Figure 4.**  $\tan \delta$  of the CDA composites with the different starch contents.

**Table 2. Storage Modulus and Modulus Ratio for the Biodegradable Composites as a Function of Starch**

Sample	Storage Modulus, $E'$ (MPa)		Modulus Ratio ( $E'_{120\text{ }^\circ\text{C}} / E'_{30\text{ }^\circ\text{C}}$ )
	30 °C	120 °C	
CTE	1400	61	0.044
CSTE 91	1440	40	0.028
CSTE 82	1180	29.2	0.025
CSTE 73	1100	29.9	0.027
CSTE 64	947	24.2	0.026
CSTE 55	1070	22.5	0.021

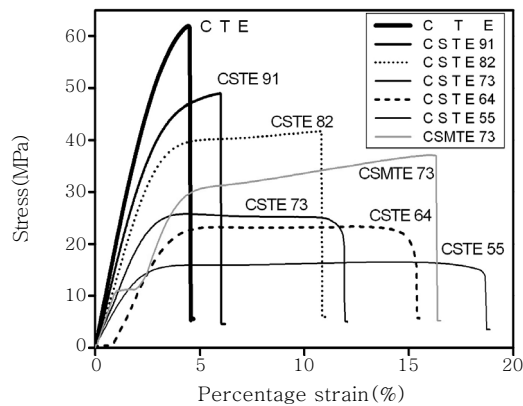
음을 보고하고 있다.<sup>16</sup> Pothan의 연구에서도 폴리에스터와 섬유 간의 계면접착성이 향상되었음을 보고하고 있는데 낮은  $\tan \delta$  값과 완만한 곡선으로 폴리에스터와 섬유의 접착성이 향상되었다고 판단하였고, 더욱이 SEM 이미지 분석에서 계면접착성이 향상되었음을 보였다. 일반적으로 두 상의 계면접착성이 낮으면  $\tan \delta$  값이 높고 곡선의 피크가 예리하게 나타난다고 보고하고 있다.<sup>28</sup>

Figure 4에서 전분의 함량이 증가할수록  $T_g$ 가 111.9~91.5 °C 까지 낮아지는 경향을 확인할 수 있었는데, CDA대비 전분 함량이

10% 첨가된 CSTE 91을 제외한 나머지 복합체들은  $\tan \delta$  피크가 완만하지 않고 예리하게 나온 것으로 보아, CDA 대비 전분이 10% 이상 첨가되면 계면접착성이 떨어지는 것으로 판단된다.

**기계적 물성 분석.** UTM을 이용하여 기계적 물성을 측정하였다. Figure 5는 CTE와 거기에 전분을 혼합한 CSTE 복합체들을 가지고 UTM을 측정하였을 때 각각 시편들의 인장강도와 신율 그리고 탄성률을 나타낸 그래프이다.

전분을 첨가하지 않은 CTE의 경우에는 62 MPa의 인장강도와 2254 MPa의 탄성률, 그리고 4%의 신율을 보였다. 반면 CDA에 전분의 함량이 증가하면서 인장강도와 탄성율은 감소하고 신율은 증



**Figure 5.** Stress-strain curves of the CDA composites with the different starch contents.

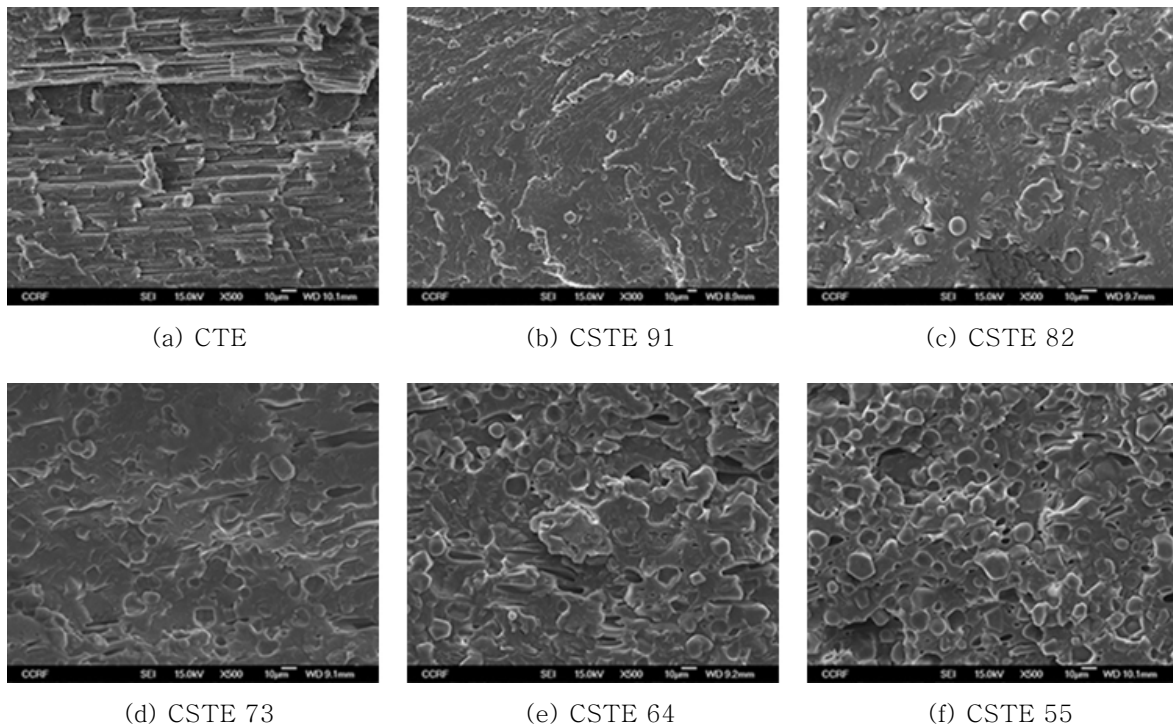
가하는 경향을 보였다. CDA에 전분이 7에서 35 wt%로 증가하면서 인장강도는 49에서 6 MPa로 67.3% 감소하였고 탄성율도 1,727에서 858 MPa로 50.3% 감소하였다. 그러나 신율은 6에서 18%로 66.6%가 증가하였다.

전분의 함량이 증가함에 따라 복합체의 기계적 물성이 낮아졌는데, 이를 보완하기 위해 CSTE 73에 무수 말레인산(maleic anhydride, MA)을 2 phr 첨가한 CSMTE 73을 동일 조건하에 제조하여, MA가 첨가되지 않은 CSTE 73과 비교해 보았다. 인장강도는 26에서 35 MPa로 34.6% 증가하였고, 탄성율도 1064에서 1354 MPa로 27.2% 증가하였다. 신율 또한 12에서 17%로 41.7% 증가하여 기계적 물성이 훨씬 좋아짐을 볼 수 있었다. 이는 MA가 CDA와 전분의 표면 사이에서 좋은 상용화제 역할을 한 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과는 SEM 분석 사진에서도 확인할 수 있다 (Figure 7).

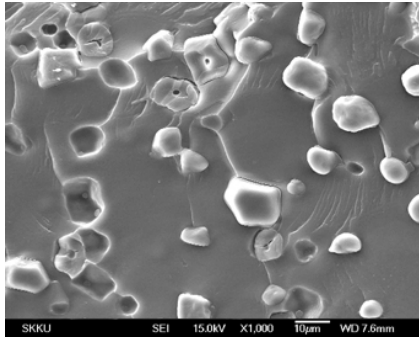
이와 같은 경향을 이용하여 실제 생분해성 제품을 생산할때, CDA를 매트릭스로 하고 값이 상대적으로 저렴한 전분을 충전제로 이용하여 기존의 석유계 플라스틱의 물성에 근접한 제품이 생산 가능함을 볼 수 있었다.

**파단면 형상학적 분석.** 일반적으로 복합체의 기계적 인장강도는 복합체 미세 구조의 형상에 영향을 받는다.<sup>29</sup> Figure 6은 CTE [Figure 6(a)]와 전분이 다양하게 함유된 CSTE [Figure 6(b)~(f)] 복합체들의 SEM 이미지이다. 각 샘플들은 hot presser를 이용하여 얇은 필름으로 제작한 다음 액체질소에 담근 후 파단하여 그 단면을 측정하였다.

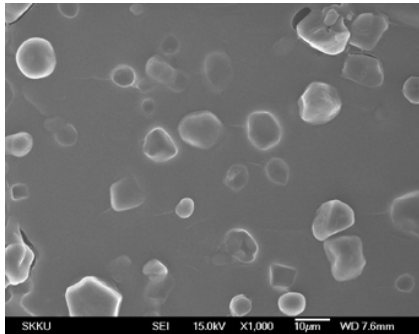
전분이 함유되지 않은 CTE를 보면 파단면이 일정한 방향으로 배



**Figure 6.** SEM photo micrographs of the fracture surface of the CDA composites with the different starch contents. (a) CSTE 73 and (b) CSMTE 73.



(a)



(b)

**Figure 7.** SEM photomicrographs of the fracture. (a) CSTE 73 and (b) CSMTE 73.

열되어 있음을 볼 수 있다[Figure 6(a)]. 이는 TA가 CDA 분자내로 효과적으로 침투하여 분자간의 인력을 감소시키고, 흐름성을 좋게 하여 필름을 만드는 과정에서 CDA 분자들이 일정한 방향으로 배열되어 나타난 현상으로 판단된다. 또한 TA가 CDA에 가소제로서 효과적임을 보여주는 것이다.<sup>16</sup> CDA와 전분이 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 wt%의 비율로 혼합된 CSTE[Figure 6(b)~(f)] 복합체들의 SEM 이미지를 보면 둥근 형상의 입자들이 관찰된다. 전분의 함량이 증가할수록 입자들이 많이 관찰되는 것으로 보아, 이 입자들은 전분인 것으로 판단되며 CDA 매트릭스 안에 전분의 분산은 잘 이루어진 것으로 보인다. 그러나 전분의 함량이 증가할수록 인장강도와 탄성률이 감소하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이는 전분이 CDA 매트릭스 안에 분산되어 계면에서의 파괴 결과로 사료된다.

Figure 7(a)는 CSTE 73의 SEM 이미지이고, Figure 7(b)는 CSTE 73에 MA를 첨가한 CSMTE 73의 이미지이다. MA가 첨가된 CSMTE 73[Figure 7(b)]의 전분입자를 보면 전분 표면의 경계가 흐려지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 전분이 CDA 매트릭스와 잘 상용되었다는 것을 보여주는 것이다. MA가 함유되지 않은 Figure 7(a)와 비교해 보면 더욱 확실히 알 수 있다. 이로써 MA가 CDA와 전분을 연결시켜주는 좋은 상용화제의 역할을 하는 것으로 판단된다.

## 결 론

셀룰로오스 디아세테이트(CDA)의 일반적인 가공법인 용액가공

을 이용하지 않고 트리아세틴과 에폭시화된 콩기름을 각각 가소제와 윤활제로 이용하여 용융가공을 통한 CDA/starch/TA/ESO 혼합체를 제조하였다. 트리아세틴과 에폭시화된 콩기름의 함량은 고정시키고 CDA와 전분의 함량비를 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 wt%의 비율로 동일한 조건에서 다양한 복합체를 제조하여 기계적, 열적 특성을 비교하였다.

CDA 매트릭스에 전분의 함량이 증가할수록 인장강도와 탄성률은 감소한 반면, 신율은 증가하는 경향을 보였고,  $T_g$  및 열적 안정성이 다소 낮아짐을 볼 수 있었다. SEM 이미지에서 보듯이, 이와 같은 현상은 전분과 CDA의 계면접착이 잘 이루어지지 않고, 전분이 CDA 매트릭스에 고루 분산되면서 CDA 분자간의 인력을 감소시켰기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 낮은 계면 접착성을 보완하기 위해 MA를 상용화제로 첨가하였을 때, CDA/전분 복합체의 기계적 물성이 향상됨을 확인할 수 있었다. SEM 이미지에서도 CDA/전분의 계면 접착성이 향상되었음을 볼 수 있었다.

이러한 경향을 이용하여 CDA를 매트릭스로 하고 값이 저렴한 전분을 충전제로 하여 원하는 물성을 보유하는 생분해성 제품을 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글 :** 본 논문은 2006년도 학술진흥재단의(과제번호 : KRF-2006-005-J04603) 지원에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

- O.B. Wurzburg, Ed., *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press, Boca Raton, Florida, p.277 (1986).
- L. Brandt, *Cellulose ethers*, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, Editors, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p.461 (1986).
- Y. E. M. van der Burgt, J. Bergsma, I. P. Bleeker, P. J. H. C. Mijland, A. Van der Kerk-van Hoof, J. P. Kamerling, and J. F. G. Vliegthart, *Starch/Stärke*, **40**, 52 (2000).
- G. J. L. Griffin, U.S. Patent 4,021,355 (1977).
- G. J. L. Griffin, U.S. Patent 4,125,495 (1977).
- J. L. Willett, B. K. Jasberg, and L. L. Swanson, *Melt rheology of thermoplastic starch, polymers from agricultural coproducts*, **575**(chap. 3), 50 (1994).
- A. A. S. Curvelo, A. J. F. de Carvalho, and J. A. M. Agnelli, *Carbohydr. Polym.*, **45** 183 (2001).
- R. L. Shogren, J. W. Lawton, K. F. Tiefenbacher, and L. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 2129 (1998).
- S. Baumberg, C. Lapierre, B. Monties, and C. Della Valle, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 273 (1998).
- C. Bastioli, "Degradable Polymers: Principles and Applications", G. Scott and D. Gilead, Editors, Chapman & Hall, London, p.112-137 (1995).
- D. I. Ryu, G. S. Yang, and J. Y. Choi, *Polym. Sci. and Tech.*, **8**, 530 (1997).
- L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
- X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, G. C. Yang, and H.

- M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, **8**, 231 (1999).
14. D. N. S. Hon and M. S. L. Josefina, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4143 (1989).
15. D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2457 (1989).
16. S. H. Lee, S. Y. Lee, J. D. Nam, and Y. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 70 (2006).
17. U. Riedel and J. Nickel, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.*, **272**, 34 (1999).
18. M. Wollerdorfer and H. Bader, *Ind. Corps. Products*, **8**, 105 (1998).
19. A. Amash and P. Zugenmaier, *Polymer*, **41**, 1589 (2000).
20. A. Dufresne and M. R. Vignon, *Macromolecules*, **31**, 2693 (1998).
21. A. Dufresne, D. Dupeyre, and M. R. Vignon, *J. Appl. Sci.*, **72**, 2080 (2000).
22. R. T. Woodhams, G. Thomas, and D. K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1166 (1984).
23. U. Funke, W. Bergthaller, and M. G. Lindhauer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 293 (1998).
24. C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, and D. Kaiser, *Polym. Degrad. Stabil.*, **66**, 179 (1999).
25. N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, and M. I. Aranguren, *Thermochimica Acta*, **372**, 45 (2001).
26. V. A. Alvarez and A. Vazquez, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 16 (2004).
27. P. W. Law, A. Longdon, and G. G. Willins, *Marcromol. Symp.*, **208**, 293 (2004).
28. L. A. Pothan, Z. Oommen, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 223 (2003).
29. H. Wang, X. Sun, and P. Seib, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1259 (2002).