

## 그래프트형 실록산 폴리올을 이용한 유-무기 하이브리드 수분산 폴리우레탄의 합성에 관한 연구

임재우 · 임진형<sup>†</sup>

공주대학교 신소재공학부

(2009년 6월 22일 접수, 2009년 7월 21일 수정, 2009년 7월 24일 채택)

### A Study on the Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Waterborne Polyurethane by Using Graft Type Siloxane Polyol

Jae-Woo Lim and Jin-Heong Yim<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering,

Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

(Received June 22, 2009; Revised July 21, 2009; Accepted July 24, 2009)

**초록:** 수분산 PUD 필름의 내스크래치 특성을 개선하기 위해서 카보네이트(PCD), 에스터(PCL), 실록산(PDSBP) 형의 폴리올을 혼성하여 유-무기 하이브리드 수분산 폴리우레탄(PUD)을 합성하였다. 선형구조(Linear type)의 PUD보다 그래프트형(graft type)의 PUD가 유화입경이 커지는 경향이며, 이는 소수성의 실록산 그래프트 구조에 기인된다고 생각된다. 합성 PUD의 열적성질은 linear type의 PUD는 PCD의 함량이 증가할수록 유리전이온도( $T_g$ )는 증가하였으며, 열분해온도는 감소하였다. 반면에, graft type PUD는 PDSBP의 양이 증가할수록  $T_g$ 는 감소하였고, 열분해온도는 거의 유사하였다. Graft type PUD는 PDSBP의 함량이 증가할수록 내스크래치 특성 및 hardness는 향상되는 경향을 보였다. 9 wt%의 PDSBP 폴리올이 혼성된 경우, 3.3 N의 내스크래치 특성과 9 H 이상의 연필경도를 가지는 우수한 PUD 필름을 얻을 수 있었다.

**Abstract:** Organic-inorganic hybrid waterborne polyurethane (PUD) is synthesized by using hybrid polyol consist of carbonate (PCD), ester (PCL), and siloxane (PDSBP) in order to enhance anti-scratch property of PUD film. The diameter of graft type PUD emulsion is bigger than that of linear type PUD due to the graft structure of hydrophobic siloxane chain. The glass transition temperature of linear type PUD increase and the decomposition temperature of linear type PUD decrease with the content of PCD polyol. While, the decomposition temperature of graft type PUD almost same with increasing PDSBP content. The anti-scratch property and pencil hardness of graft type PUD improves as adding PDSBP polyol in the hybrid polyol system. When 9 wt% of PDSBP polyol is mixed, PUD films shows excellent anti-scratch property ( $\sim 3.3$  N), and pencil hardness ( $> 9$  H).

**Keywords:** polyurethan, poly(hexamethylene carbonate) glycol, poly(carprolactone) glycol, siloxane.

## 서 론

폴리우레탄(PU)의 합성은 디이소시아네이트와 폴리올 그리고 사슬연장제의 반응으로 이루어지며 사용되는 원료에 따라서 우수한 기계적 및 물리적 성질, 내화학성, 생체 적합성 등의 매우 넓은 범위의 특성을 발현할 수 있다. 그 용도 또한 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 금속 재료의 코팅제나 도료, 접착제, 방수제 등의 많은 영역에 폭넓게 사용되고 있다.

과거에는 물성 개선을 위한 개발이 우선시 되었지만, 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용에 규제를 받기 시작했다. 이에 대한 방안으

로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 환경 친화적인 수성 PU 수지에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3</sup> 그러나, 현재까지 유성폴리우레탄이 갖는 여러 기계적 물성에 미치지 못하거나 일반적인 물성을 수성화한 정도에 불과하다.

PU는 soft segment(SS)와 hard segment(HS)로 이루어진 segmented block copolymer라고도 불리며, soft-hard segment를 구성하는 단량체의 종류 및 비율을 조절하여 매우 다양한 구조와 특성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. HS는 저분자량의 디올과 사슬연장제가 디이소시아네이트와의 반응으로 생성되어 PU의 기계적 특성을 발현한다. SS는 1000~3000 가량의 분자량을 갖는 폴리에스터 디올 또는 폴리에테르 디올로부터 구성되며, PU의 저온특성과 유리전이온도( $T_g$ )에 많은 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.<sup>4-7</sup> PU제조에 있어

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

서 SS의 물성 조절을 위하여 단독 폴리올을 사용하기보다는 주성분인 폴리올의 취약점을 보완하기 위하여 구조가 서로 다른 폴리올을 함께 사용하거나 또는 유-무기 하이브리드를 이용하여 열적특성 또는 기계적 성질을 향상시키기 위한 연구가 꾸준히 보고되고 있다.<sup>8,9</sup>

PU 제조 시 SS로 작용하는 폴리올 중 카보네이트형 폴리올인 poly (hexamethylene carbonate) glycol(PCD)은 내약품성, 내수성, 내열성 및 강도 측면에서 우수한 물성을 발현하나, 가격이 고가라는 점과 결정성이 높아서 연질감을 부여하는 데는 한계가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 반면, 에스터형인 poly (carprolactone) glycol (PCL)은 생체적합성, 내열성, 연질성, 내기수분해성이 우수한 소수성 폴리올로 보고되고 있다.<sup>11-13</sup> 한편, 유-무기 하이브리드 폴리우레탄을 제조하기 위해서 선형 실옥산인 polydimethylsiloxane (PDMS)와 poly (ethylene glycol) (PEG)의 혼합효과에 연구결과에 따르면, PDMS의 함량이 증가함에 따라 열적 특성과 신율은 증가하지만 인장강도는 감소되는 연구결과가 보고된 바 있다.<sup>14</sup>

본 연구에서는 PCD와 PCL을 사용하여 수성 폴리우레탄(PUD)을 합성하였으며, 카보네이트형 폴리올과 에스터형 폴리올의 혼합 효과를 조사하였다. 또한, 코팅 박막의 내스크래치성을 증대시키기 위하여 실 옥산 올리고머인 polydimethylsiloxane- $\alpha$ -butyl- $\omega$ -(3-(2,2-dihydroxyethylbutoxy)propyl) (PDSBP)를 사용하여 PU 주사슬 외부에 주로 실옥산 가지가 형성된 그래프트 구조의 PU를 디자인하였다. 상기 혼합 폴리올을 사용한 수분산 유-무기 하이브리드 PUD를 합성하여 열적 성질, 기계적 성질, 필름의 내스크래치 및 경도 특성을 고찰하여 보았다.

## 실 험

**시약.** PUD 제조시 사용된 폴리올로는 Daicel Chemical Industries사의 poly (carprolactone) glycol (PCL,  $M_w=2000$ ), Asahi Kasei Corporation사의 poly (hexamethylene carbonate) glycol (PCD,  $M_w=2000$ ), Chisso Corporation사의 polydimethylsiloxane- $\alpha$ -butyl- $\omega$ -(3-(2,2-dihydroxyethylbutoxy)propyl) (PDSBP,  $M_w=5000$ )을 정제 없이 사용하였다. 디이소시아네이트로 BASF사의 4,4-dicyclohexyl methan diisocyanate ( $H_{12}$ MDI)를, 이온기 도입을 위해 Pestorp사의 dimethylol propionic acid (DMPA)를, DMPA를 녹이기 위한 용제로 Samchun Pure Chemical사의 *n*-methylpyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 중화제와 사슬연장제로 각각 Junsei Chemical사의 triethyl amine (TEA), ethylene diamine (EDA)를 사용하였다. 사용된 주요시약의 화학 구조를 Table 1에 표시하였다.

**PUD의 제조.** 칭량된 폴리올, 음이온 관능기, 디이소시아네이트를 반응시키고 중화 후 NCO말단의 프리 폴리머를 제조하였다. 탈이온수 (DIW)에 분산시켜 사슬연장시키는 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다.<sup>15</sup>

교반기, 온도센서, 가열시스템을 장치한 1000 mL 4구 플라스크에 폴리올(PCD, PCL, PDSBP), DMPA, NMP를 칭량하여 반응기에 투입한 후 90 °C까지 승온시켜 1시간 동안 용융 혼합한다. 70 °C까지 냉각시킨 후  $H_{12}$ MDI를 투입한 후 1시간 동안 교반시키고, 85 °C로 승온시켜 3.5시간 동안 반응을 진행시킨다. 55 °C로 냉각시켜 계산된 양의 TEA를 투입하고 0.5시간 동안 중화반응을 진행하여 폴리우레탄

**Table 1. Chemical Structure of Materials**

Material	Structure
$H_{12}$ MDI	
PCD	
PCL	
PDSBP	

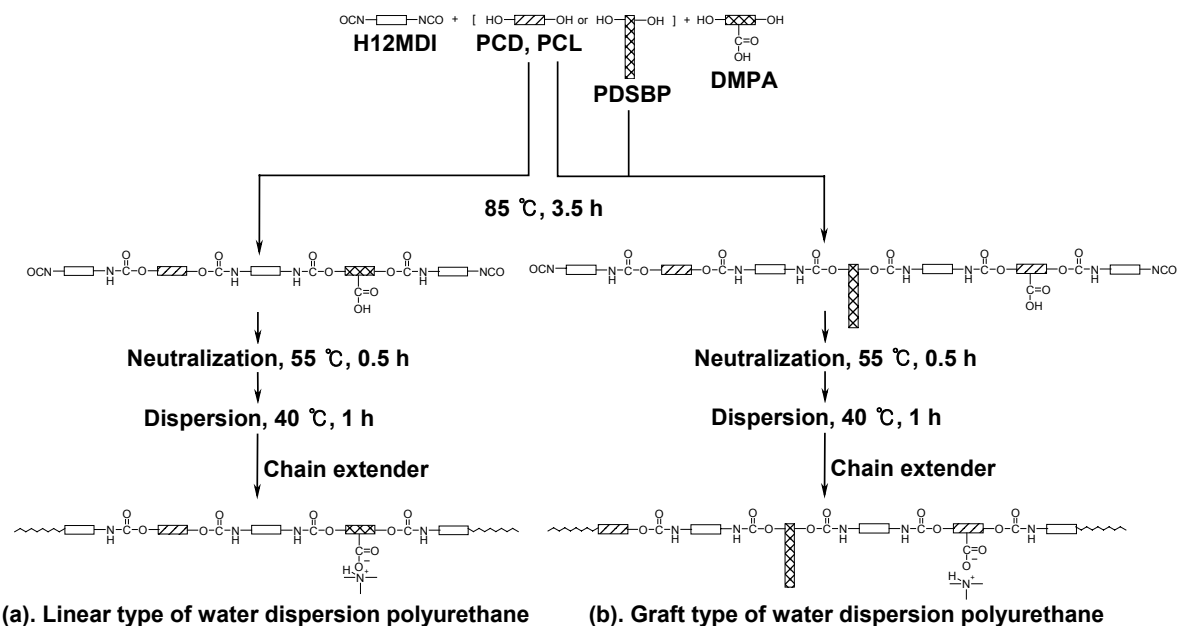
**Table 2. Composition for Waterborne Polyurethane**

	Sample No.	Content (mol%)						
		PCL	PCD	PDSBP	$H_{12}$ MDI	DMPA	TEA	EDA
Linear type	PUD-1	8.77	-	-	36.85	17.57	26.33	10.48
	PUD-2	6.58	2.19	-	36.85	17.57	26.33	10.48
	PUD-3	4.38	4.38	-	36.85	17.57	26.33	10.48
	PUD-4	2.19	6.58	-	36.85	17.57	26.33	10.48
	PUD-5	-	8.77	-	36.85	17.57	26.33	10.48
Graft type	PUD-6	6.42	2.13	0.10	36.79	17.62	26.42	10.51
	PUD-7	6.25	2.08	0.22	36.72	17.68	26.51	10.55
	PUD-8	6.09	2.03	0.32	36.64	17.74	26.60	10.58

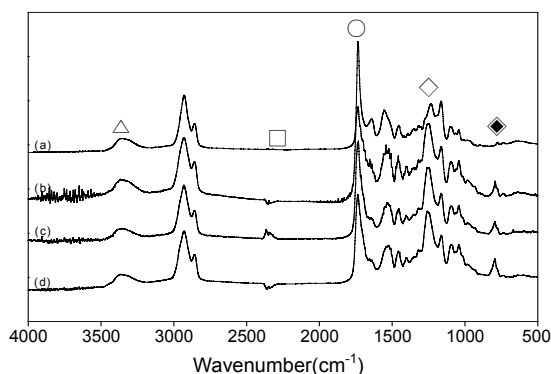
프리 폴리머를 제조한다. 40 °C로 냉각시킨 후 DIW를 칭량하여 반응기에 투입하면서 500 rpm의 속도로 1시간 동안 강하게 분산시킨다. 계산된 양의 EDA를 DIW에 희석시켜 반응기에 투입하여 반응을 진행한 후 최종 사슬연장된 PUD를 합성하였다. 고행분 함량은 30 wt%로 하였다.

본 연구에서 합성된 모든 PUD의 조성비는 Table 2에 나타내었으며, Table 2의 linear type (Scheme 1 (a))은 PCD와 PCL의 함량을 변화시켜서 합성할 때의 조성비를 나타내었고, graft type (Scheme 1 (b))은 PCD와 PCL의 조성비를 0.25:0.75 (중량비)로 고정시키고 PDSBP의 함량을 폴리올 대비 3, 6, 9 wt%로 변화시켜 합성한 PUD의 조성비를 나타낸 것이다.

**측정 및 분석.** 본 연구에서 합성된 PUD의 구조 분석은 FT-IR spectrometer (PERKIN ELMER, SPECTRUM 1000)를 이용하였고, 입도분석은 laser particle analyzer (Photal, PAR-III)를 사용하였다. 시차주사열량계 (DSC, TA instrument, Q20)를 사용하여 -90 °C까지 급랭시킨 후 -90 °C에서 100 °C까지 10 °C/min으로 질소 분위기 하에서  $T_g$ 를 측정하였으며, TGA (TA instrument, SDTQ600)를 이용하여 질소분위기 하에 상온에서 600 °C까지 10 °C/min으로 열분해온도를 측정하였다. 도막의 성질을 측정하기 위하여 PUD를 인조가죽에 바(bar) 코팅하여 drying oven을 사용하여 100 °C에 약 5분 건조 후 내스크래치성 (elcometer, 3092 sclerometer hardness tester)과 연필경도 (ASTM D3363)를 측정하였다. 합성 PUD의 인장강도와 신율 특성을 알아보기 위하여  $W_0=25$  mm,  $W=\pm 5$  mm,  $L_0=\pm 100$  mm,  $G=\pm 28$  mm,  $T=0.45\sim 0.60$  mm



**Scheme 1.** Synthetic procedures and structures of linear and graft type waterborne polyurethane.

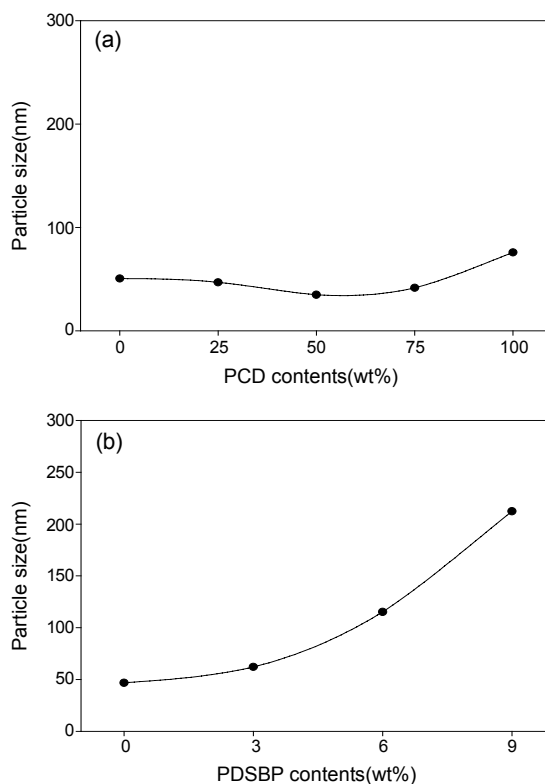


**Figure 1.** FT-IR spectra of waterborne polyurethane: (a) PUD-1; (b) PUD-6; (c) PUD-7; (d) PUD-8.

의 시편을 제작하여 인장속도 50 mm/min으로 하여 만능시험기 (UTM, Hounsfield, H25KS)를 사용하여 측정하였다.

### 결과 및 토론

**구조 분석.** 합성된 PUD의 구조를 FT-IR을 사용하여 정성 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. PUD-1은 3340  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 NH( $\Delta$ ) 피크와 1740  $\text{cm}^{-1}$  부근의 C=O( $\circ$ ) 피크 및 1260  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-O( $\diamond$ ) 피크를 확인함으로써 우레탄기가 형성됨을 알 수 있었으며, 2265  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 NCO( $\square$ )기의 소멸을 확인함으로써 반응의 종결을 확인하였다. PUD-6, 7, 8의 경우 1196  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Si-O-Si 피크를 확인하였고, 800  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Si-CH<sub>3</sub>( $\blacklozenge$ ) 피크를 확인하여 PUD에 화학적으로 실록산기가 결합되었음을 확인하였으며, 3340  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 NH 피크와 1735  $\text{cm}^{-1}$  부근의 C=O 피크 및 1260  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-O 피크를 확인함으로써 우레탄기가 형성됨을 알 수 있었다.

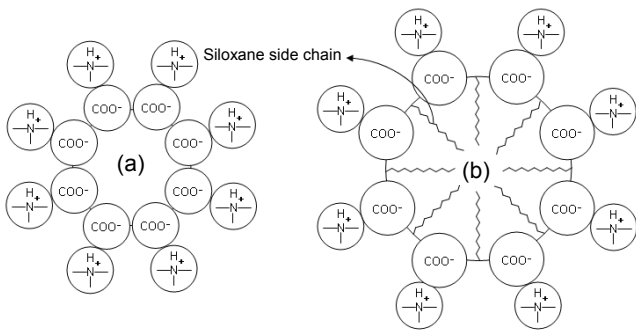


**Figure 2.** Comparison of PUD particle size as a function of (a) PCD; (b) PDSBP contents.

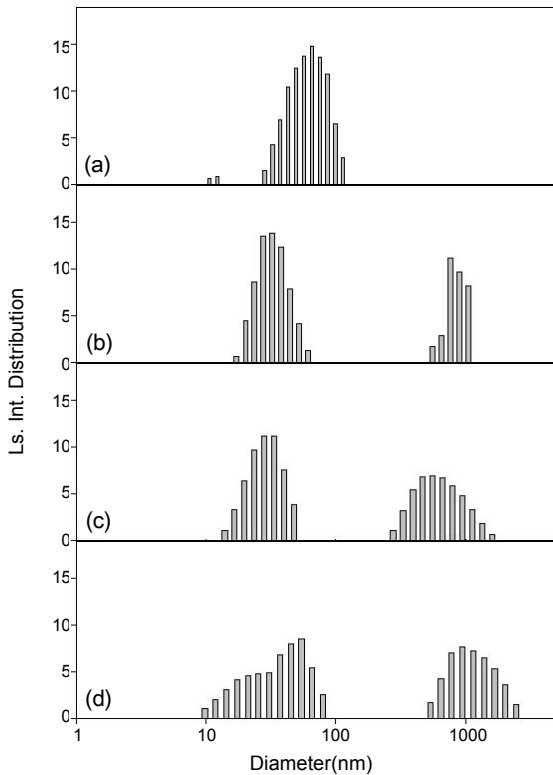
**유화 입경.** Figure 2는 NCO/OH의 몰 비를 1.4, DMPA를 8 wt%로 고정하고, Figure 2의 (a)는 PCD와 PCL의 조성비를 0, 25, 50, 75, 100 wt%로 변화시켰을 때 유화입경의 변화를 나타내었으며, (b)는 PCD와 PCL의 조성비를 25:75로 고정을 한 후 PDSBP의 함량을 0, 3, 6,

9 wt%로 변화시킨 유화 입경을 나타내었다. Figure 2의 (a)에서 알 수 있듯이 PCD의 함량에 따른 PUD 유화입경의 변화는 크지 않음을 볼 수 있다. 하지만, 실옥산 그래프트형 폴리올인 PDSBP의 함량이 증가할수록 유화입경이 급격하게 커지는 경향이 나타난다(Figure 2(b)). PDSBP의 함량 변화에 따라 유화입경이 커지는 경향은 Scheme 1의 (b)에 나타난 graft 구조에 기인한다고 사료된다. Figure 3에 나타난 것과 같이 PDSBP가 첨가됨에 따라 소수성의 실옥산 가지가 많이 형성되어 유화된 상태의 PUD 입자를 형성할 때 입경이 커진다고 생각된다.

Figure 4는 PCD와 PCL의 조성비를 25:75로 고정을 한 후 PDSBP의 함량을 0, 3, 6, 9 wt%로 변화시킨 후 PUD의 입도분포를 나타내었다. PUD-2의 경우 단분산 형태의 입도분포를 보이지만,



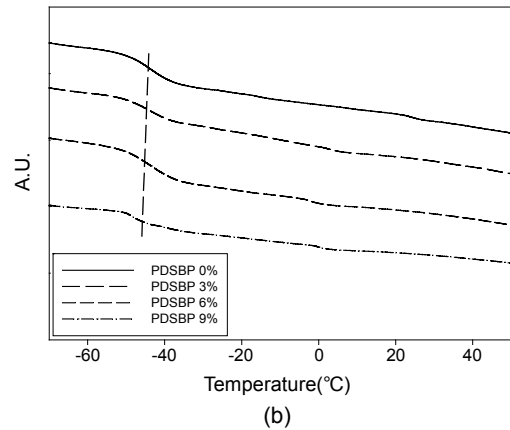
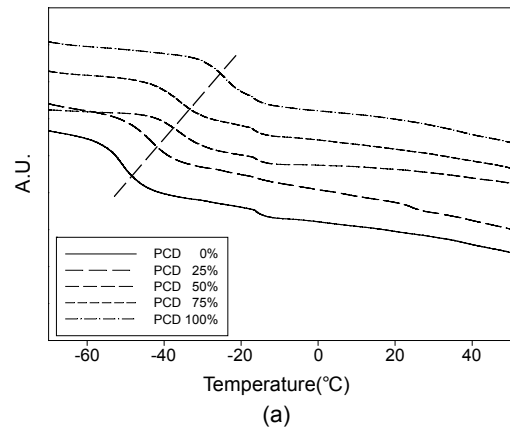
**Figure 3.** Plausible model of PUD emulsion of (a) linear and (b) graft waterborne polyurethane.



**Figure 4.** Particle size distribution of prepared various PUD, (a) PUD-2; (b) PUD-6; (c) PUD-7; (d) PUD-8.

PDSBP가 첨가된 PUD-6, 7, 8은 두 가지의 형태의 입도분포를 보여 주고 있다. 이는 Scheme 1의 (a)와 (b)에 나타난 두 구조의 PU가 공존하기 때문인 것으로 생각된다. 전체 폴리올 대비 PDSBP의 양이 10 wt% 미만으로 첨가되기 때문에 반응이 전체적으로 균일하게 이루어지지 않았고 따라서 graft type과 linear type이 공존하게 되어 두 가지 형태의 입도분포를 나타내는 것으로 판단된다.

**열적 성질.** Figure 5는 합성된 PUD의 시차주사열량계 그래프를 나타내었으며, 얻어진 각 PUD의  $T_g$ 를 Table 3에 정량화하여 정리하였다. Figure 5의 (a)에서 보는 바와 같이 PCD의 양이 증가할수록  $T_g$ 가 증가하는 경향이 보이는데 이것은 PCD의 양이 상대적으로 증가함



**Figure 5.** DSC curves of waterborne polyurethane with different (a) PCD; (b) PDSBP contents.

**Table 3. Thermo Properties of Various Waterborne Polyurethane**

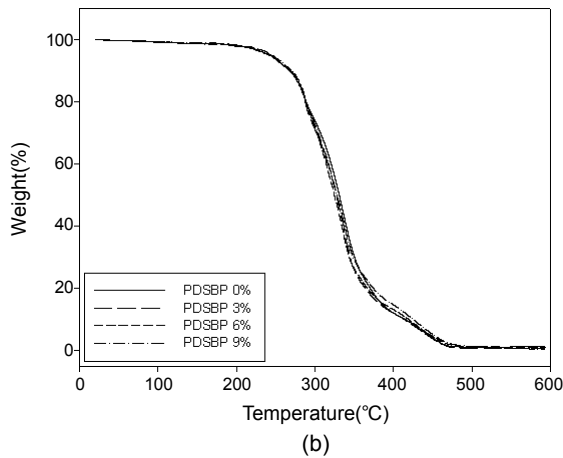
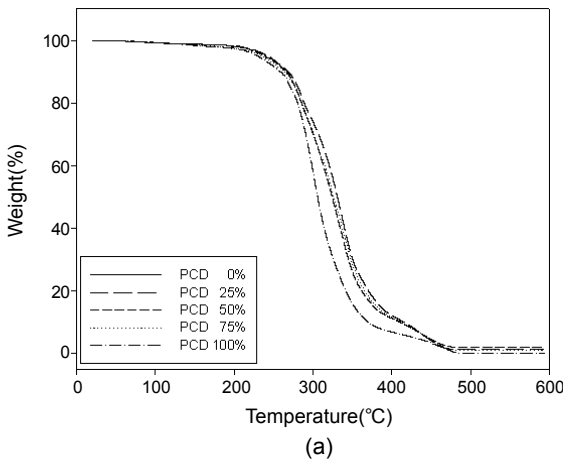
	Sample No.	$T_g$ (°C)	Temperature at 10% weight loss (°C)
Linear type	PUD-1	-51.43	278.6
	PUD-2	-43.42	268.1
	PUD-3	-35.89	266.2
	PUD-4	-35.90	263.0
	PUD-5	-25.12	258.2
Graft type	PUD-6	-43.97	269.1
	PUD-7	-42.73	268.4
	PUD-8	-47.66	270.6

에 따라 stiff한 PCD의 결정성 영역이 늘어나  $T_g$ 가 증가하는 것으로 사료된다. (b)에서는 PDSBP로 인해 그래프트화가 증가할수록  $T_g$ 는 감소하는 경향이 나타난다. 가교형이 아닌 선형 폴리우레탄은 일반적으로 SS로 작용하는 폴리올 내에 HS가 용해되어 있는 형태의 모폴로지를 나타내는 것으로 알려져 있으며, HS는 짧은 연쇄의 디올과 이소시아네이트의 반응으로 얻어지는 우레탄 결합간의 수소결합들이 밀집되어 있는 형태로 되어 있는데, 그래프트형의 경우, 소수성의 실록산 가지가 우레탄 주사슬 사이에 존재하게 되어, 우레탄 주사슬끼리의 수소결합을 할 수 있는 확률을 감소시켜  $T_g$ 의 감소를 가져온 것이라 사료된다.

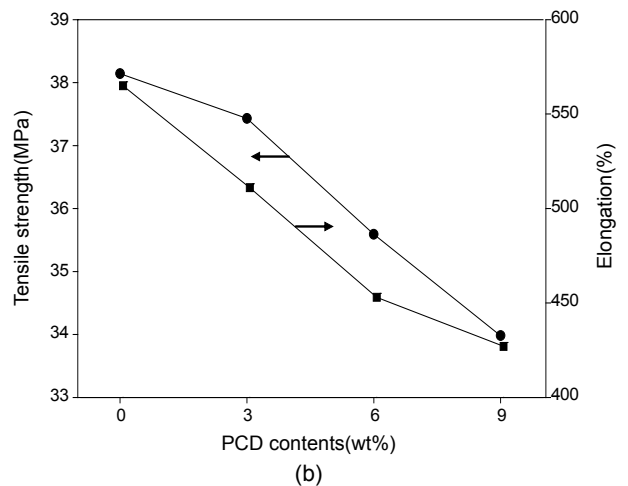
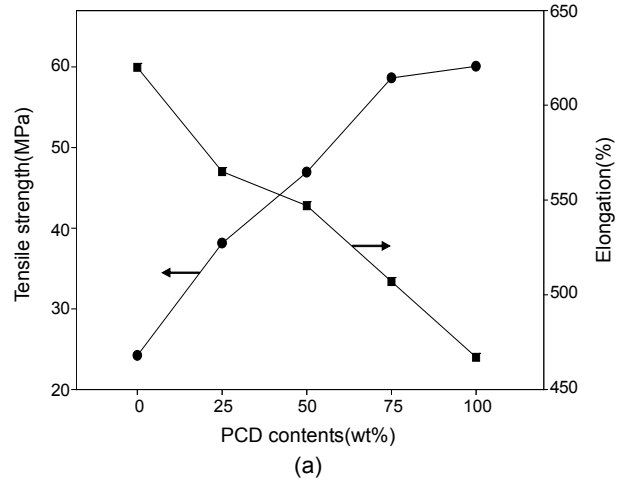
Figure 6은 합성된 PUD의 열분해 그래프를 나타내었다. PCD의 함량이 증가할수록 열분해온도가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 PCD의 높은 결정성으로 인하여  $T_g$ 는 증가하는 경향을 나타내었지만 PCD의 카보네이트 결합은 PCL의 에스터 결합보다 결합에너지가 낮아 열분해온도는 반대로 감소하는 경향을 보이는 것으로 생각된다(Figure 6(a)). Figure 6(b)에서 보듯이 PDSBP의 함량의 증가에 따라 합성 PUD의 열분해온도는 거의 유사하였다.

**기계적 성질.** Figure 7은 PCD 함량변화와 PDSBP의 함량변화에 대한 인장강도와 신율 변화를 나타낸 것이다. PCD의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, 신율은 감소하였다. 이는 강도는 우수하지만 연질감을 부여하는데 한계가 있는 카보네이트형 폴리올인

PCD와 연질감 특성이 우수한 에스터형 폴리올인 PCL의 경향이 예상대로 나타났다. 한편, Figure 7(b)에서는 PDSBP의 함량이 증가할수록 인장강도 및 신율이 감소하는 결과를 얻었다. 이는 그래프트형 실록산 폴리올인 PDSBP로 인한 가지가 주사슬내에 있는 HS의 2차 결합



**Figure 6.** TGA curves of the waterborne polyurethane as a function of (a) PCD; (b) PDSBP contents.



**Figure 7.** Effect of (a) PCD; (b) PDSBP contents on the mechanical properties of the waterborne polyurethane film.

**Table 4. Summary of Mechanical Properties of Prepared Various PUD and Properties of PUD Thin Film on the Synthetic Leather Substrate**

	Sample No.	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Scratch resistance (N)	Pencil hardness (H)
Linear type	PUD-1	24.21	620	2.2	9
	PUD-2	30.02	594	2.2	9
	PUD-3	46.95	547	2.1	7
	PUD-4	58.64	507	2.0	6
	PUD-5	60.08	467	1.6	4
Graft type	PUD-6	38.90	511	2.4	9
	PUD-7	35.59	453	2.8	9
	PUD-8	33.53	402	3.3	9

을 방해하기 때문에 인장강도와 신율의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

Table 4는 합성된 PUD의 인장강도 및 신율을 정리하여 나타내었으며, PUD 필름의 내스크래치 특성과 연필경도 변화 경향을 나타내었다. Liner type PUD는 PCD의 함량이 증가할수록 내스크래치 특성과 연필경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 내스크래치 특성은 필름의 기계적 강도뿐만 아니라 연성에서 기인하는 복원력도 중요한 인자이다. 카보네이트형 폴리올은 이러한 복원력에 기인하는 연질성과 접착특성이 나쁘기 때문이라고 생각된다.

이미 전술한 바와 같이 graft type의 PUD는 실옥산 가지가 있는 PUD와 선형형태의 PUD의 물리적 블렌드 물로 추정된다. PDSBP의 함량이 증가할수록 내스크래치 특성이 증가하는 경향을 보이는데 이는 반복단위에 실옥산 결합을 갖는 PDSBP의 함량이 증가할수록 상대적으로 밀도가 낮은 graft type PUD가 필름 표면에 위치하게 되고 linear type PUD는 상대적으로 필름내부에 존재할 것이라고 생각된다. 결과적으로 실옥산계 폴리올이 갖는 우수한 접착특성, 신장률 및 내마찰성으로 인하여 linear type PUD층을 보호하며, 더불어 내스크래치성의 증가를 가져온 것으로 보여진다.

## 결 론

PCL와 PCD로 구성된 혼성 폴리올을 사용하여 linear type의 PUD를 합성하였고, 내스크래치 특성의 향상을 위해 PCL와 PCD 혼성 폴리올에 siloxane계 유도체인 PDSBP 폴리올을 추가하여 graft type의 유-무기 하이브리드 PUD를 합성하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Linear type의 PUD보다 graft type의 PUD가 유화입경의 크기가 증가하였고, 이는 소수성의 실옥산 graft 구조에 기인된다. 또한, graft type의 PUD는 이중분산 형태의 입도분포를 보아 두 가지 구조를 가지는 PUD의 물리적인 브랜딩을 이루고 있을 것으로 짐작된다. 합성 PUD의 열적 성질은 linear type의 PUD는 PCD의 함량이 증가할수록  $T_g$ 는 증가하였으며, 열분해온도는 감소하였다. Graft type PUD는 PDSBP의 양이 증가할수록  $T_g$ 는 감소하였고, 열분해온도는 거의 일정하였다. 이는 그래프트 구조가 우레탄의 수소결합을 방해하여  $T_g$ 는 감소를 가져온 것으로 판단된다. Linear type PUD에서 PCD의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, 신율과 hardness는 감소하였다. Graft type PUD는 PDSBP의 함량이 증가할수록 인장강도와 신율은 감소하였으며, hardness는 증가하는 경향을 보이는데, 이는 graft type PUD와 linear type PUD가 층을 이루어 linear type PUD층을 보호하기 때문인 것으로 사료된다. 9 wt%의 PDSBP를 혼성 폴리올에 첨가하였을 때, 우수한 내스크래치성(~3.3N)과 연필경도(>9H)를 가지는 PUD 필름을 얻을 수 있었다.

**감사의 글:** 본 논문은 2007년 중기청 기술혁신 개발과제 사업으로 지원되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. K.-L. Noble, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131 (1997).
2. D. E. Fiori, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 65 (1997).
3. Z. W. Wicks, Jr., Douglas A. Wicks, and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002).
4. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
5. G. Jimenez, S. Asai, A. Shishido, and M. Sumita, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2039 (2000).
6. L.-H. Bao, Y.-J. Lan, and S.-F. Zhang, *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
7. M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jurgens, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
8. C. Zhang, X. Zhang, J. Dai, and C. Bai, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 238 (2008).
9. F. S. Chuang, H. Y. Tsi, J. D. Chow, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and S. C. Jang, *Polym. Derad. Stabil.*, **93**, 1753 (2008).
10. C. H. Cho, H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi, Y. H. Cho, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825 (2002).
11. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 81 (2005).
12. Ralf G. J. C. Heijkants, Ralph V. van Calck, Tony G. van Tienen, Jacqueline H. de Groot, Pieter Buma, Albert J. Pennings, Reen P. H. Veth, and Arend Jan Schouten, *Biomaterials*, **26**, 4219 (2005).
13. X. Cao, P. R. Chang, and M. A. Huneault, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 119 (2008).
14. S. Y. Yoo, J. D. Kim, S. K. Kam, M. J. Moon, and M. G. Lee, *J. Environ. Sci.*, **16**, 891 (2007).
15. D. Dieterich, W. Keberle, and H. Witt, *Angew. Chem.*, **82**, 53 (1970).