

Ethylene Glycol, 1,4-Cyclohexane Dimethanol, Isosorbide와 Terephthalic Acid로 제조되는 바이오기반 삼원공중합체의 미세구조 및 열적 특성

이상목 · 김성기* · 홍인권†

단국대학교 화학공학과, *SK케미칼 화학연구소

(2014년 7월 9일 접수, 2014년 8월 26일 수정, 2014년 9월 14일 채택)

Microstructure and Thermal Characteristics of Bio-based Terpolymer Made from Terephthalic Acid with Ethylene Glycol, 1,4-Cyclohexane Dimethanol, and Isosorbide

Sangmook Lee, Sungki Kim*, and In-Kwon Hong†

Division of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-Ro, Suji-gu, Yongin, Gyeonggi-do 448-701, Korea

*SK Chemicals R&D Center, 310 Pangyo-Ro, Bundang-gu, Songnam-si, Gyeonggi-do 463-400, Korea

(Received July 9, 2014; Revised August 26, 2014; Accepted September 14, 2014)

초록: 다양한 함량의 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 이소소바이드로 구성된 일련의 바이오기반 삼원 공중합체들의 특성을 ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 이용하여 연구하였다. NMR 분석 결과 모두 랜덤한 미세구조를 가졌고 시퀀스 분포는 이소소바이드의 함량에 따라 영향을 받았다. 시차주사열량계(DSC) 데이터로부터 유리전이온도는 주로 이소소바이드 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 확장된 Fox 식을 이용하여 각 성분의 함량에 따른 삼원공중합체의 유리전이 온도를 예측하고자 하였다.

Abstract: Characterization of a series of bio-based terpolymers containing various amounts of ethylene glycol, 1,4-cyclohexylene dimethanol, and isosorbide units were studied by ^1H NMR and ^{13}C NMR. The NMR results revealed that they had all random microstructures and that their sequence distribution was affected by the content of isosorbide. From DSC data for the terpolymer series investigated, it was observed that the glass transition temperature increased mainly as the content of isosorbide increased. The glass transition temperatures of terpolymers were estimated from the composition by extended Fox equation.

Keywords: NMR, terpolymer, isosorbide, sequence, randomness.

서 론

최근 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 물성향상을 위하여 공중합을 이용한 개질 연구가 많이 시도되고 있다.^{1,2} 특히 플라스틱 병을 제조함에 있어서 결정화도를 낮추어 가공을 용이하게 하기 위하여 약간의 이소프탈산(isophthalic acid)을 첨가하여 공중합하곤 한다.³⁻⁵ 그러나 이 경우 유리전이온도가 감소하여 고온 충전과 같이 열안정성이 요구되는 용도에 대해서는 사용에 한계를 갖는다. 또한 질감성, 내열성, 투명성 등을 개선하기 위하여 PET 제조 시 사용되는 디올(diol)인 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)의 일부를 1,4-사이클로헥산 디메탄올(CHDM)로 대체하여 공중합시킨 PETG(polyethylene terephthalate glycol modified)라

불리는 무정형 폴리에스터가 상업화되었다.^{5,6} 최근에 이소소바이드(isosorbide, ISB)와 같이 견고한 환형 단량체를 사용할 경우 이러한 용도에 적합한 높은 유리전이온도를 갖는 공중합 폴리에스터를 얻을 수 있다는 것이 보고되었다.^{7,8} 이에 PET의 공중합에 있어서 CHDM과 ISB를 동시에 사용하여 삼원공중합체를 제조할 경우 단량체의 조성에 따라 질감성과 높은 유리전이온도를 동시에 갖는 재료를 얻을 수 있다.⁹ 본 연구에서는 다양한 함량의 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 이소소바이드로 구성된 일련의 바이오기반 삼원 공중합체들의 분광학적 특성과 열적 특성을 조사하였다.

실 험

재료. 다양한 함량의 테레프탈산(terephthalic acid, TPA), 이소소바이드(isosorbide, ISB), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol,

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khong@dankook.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

EG), 1,4-사이클로헥산 디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol, CHDM)로 구성된 바이오 기반 삼원 공중합체(대략 M_n 18000, M_w 46000 부근)는 (주)SK케미칼에서 제공한 것을 사용하였다.

특성분석. ^1H NMR 스펙트럼과 ^{13}C NMR 스펙트럼은 JEOL Oxford 600을 사용하여 각각 600과 150 MHz로 운전하여 기록하였다. ^1H NMR에 대해서는 1회 주사 시 16 K 데이터 포인트를 갖게 하여 16회 주사하였고 ^{13}C NMR에 대해서는 1회 주사 시 64 K 데이터 포인트를 갖게 하여 8192회 주사한 후 각각을 평균하여 그 값을 취했다. 이완지연시간 (relaxation delay)은 각각 5초와 2초였다. 둘 다 중수소로 치환된 클로로포름을 용매로, 사메틸실란(tetramethylsilane, TMS)을 화학적 이동의 내부기준으로 각각 사용하였다.

열적 특성은 Perkin Elmer DSC 7을 이용하여 수행되었다. 유리전이온도를 측정하기 위해 건조된 시료를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 300°C 까지 승온한 후 액체질소를 이용하여 급랭한 후 다시 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 300°C 까지 승온하였다.

결과 및 토론

조성분석. 본 연구에서 사용한 polyethylene terephthalate (PET) terpolymer는 한 종류의 산(terephthalic acid, TPA)과 세 종류의 알코올(ethylene glycol, EG; 1,4-cyclohexane dimethanol, CHDM; isosorbide, ISB)을 반응시켜 제조한 Figure 1과 같이 EG-TPA, CHDM-TPA, ISB-TPA의 세 가지 반복단위를 갖는 삼원 공중합체(PECIT)이다.

먼저 Figure 2와 같이 ^1H NMR을 이용하여 PECIT의 피크를 배정하였다. 삼원 공중합체의 조성을 계산하기 위하여 EG 단위의 oxy-methylene(a_E), CHDM 단위의 CH_2 (f_C), 그리고 ISB 단위의 CH_2 (e_i, h_i)를 사용하였다. 여기에서 PECT는 ISB 없이 EG와 CHDM으로 구성된 공중합체를 의미하는데 CHDM 단위는 *cis*와 *trans*의 두 가지 피크로 나뉘어서 나타났고 Figure 2에 각 피크들을 배정하였다.^{10,11} PECIT 및 ISB의 NMR 분석 문헌들을^{9,10,12-15} 참고로 하여 PECIT의 피크를 배정하였으며 그 중 Quintana 등과^{9,16} Yoon 등을^{12,13} 주로 참조하였다. CHDM의 *cis*와 *trans*의 상대적인 비율은 PECIT 모든 grade에서 거의 동일하였다. 3.9, 4.0과 4.5 ppm에서 작은 피크가 관찰되었는데 이는 Quintana 등이¹⁶ 발표한 논문의 3.9와 4.5 ppm과 같이 EG 두 단위간 etherification 부반응에 의해 생성된 oxydiethylene 단위의 methylene과 EG-CHDM에 의한 부반응의 영향인 것으로 사료된다. 또한 EG 단위의 oxy-methylene을 계산할 때 적분값이 ISB의 f_{exo} 를 포함하므로 이를 보정하여 계산하였다.

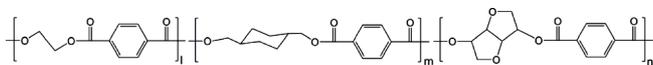


Figure 1. Structure of PECIT.

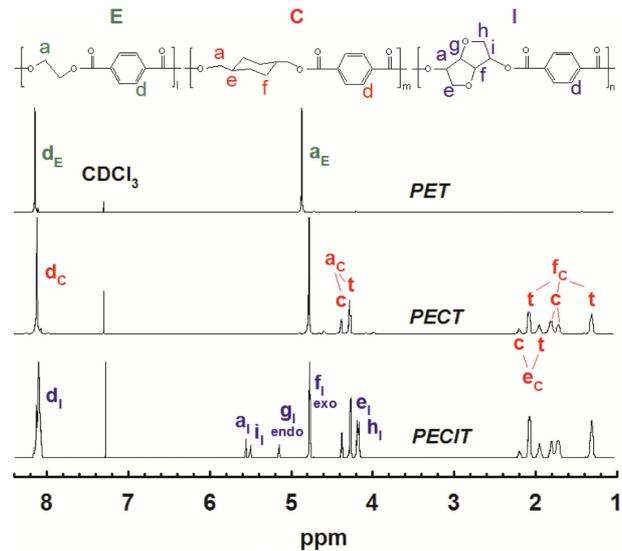


Figure 2. ^1H NMR spectra of PECIT terpolymers with peak assignments.

Table 1. Compositions and T_g of Copolymers

Material	Sample code	Copolymer	
		composition ^a (E/C/I)	T_g ($^\circ\text{C}$)
Copolymers	E70C30I0	70/30/0	81.0
	E70C0I30	75/0/25	105.4
Terpolymers	E70C25I5	72/24/4	84.3
	E70C20I10	73/19/8	88.4
	E70C15I15	74/14/12	91.4
	E70C10I20	74/9/17	95.2
	E70C5I25	75/4/21	100.1

^aComposition determined by ^1H NMR.

PECIT의 보다 자세한 조성분석 결과를 PET, PCT, PETG, PCTG와 함께 Table 1에 수록하였다. 조성분석을 할 때 base line, NMR 피크의 적분의 정확도 및 다른 피크와의 중첩 정도, 그리고 어떤 피크를 기준으로 하는가에 따라서 그 결과가 다소 차이가 날 수 있다. ^1H NMR을 이용한 조성분석 결과를 유리전이온도에 따라 Figure 3에 도시하였는데 PECIT의 EG 함량이 유리전이온도의 증가에 따라 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 ISB의 낮은 반응속도로 인한 손실 때문에 상대적으로 EG 함량이 증가한 것으로 사료된다.

구조분석. 구조분석을 위해 ^{13}C NMR 스펙트럼의 133~135 ppm 부분을 확대하여 Figure 4에 도시하였다. 수소가 붙어 있지 않은 방향족 탄소에 해당하는 피크는 삼원 공중합체 조성에 따라 여러 개의 피크로 분리되었다. 이러한 분리는 dyad의 형성과 이의 시퀀스 분포에 기인한다. 각각의 dyad에 해당하는 피크들을 배정하기 위해 호모폴리머, 공중합체, 삼

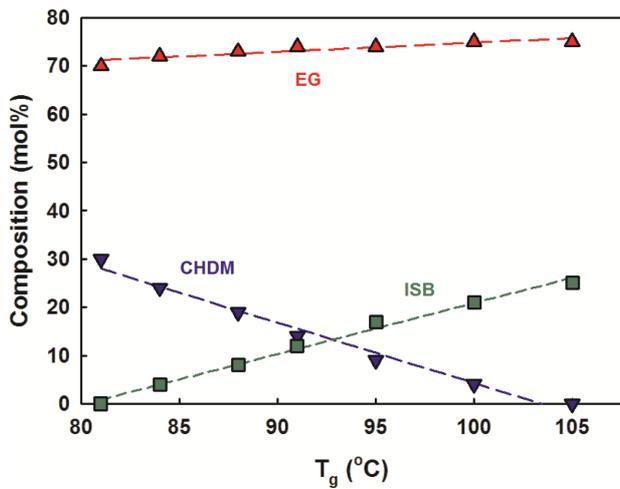


Figure 3. Composition analysis of PECIT terpolymers as a function of glass transition temperatures.

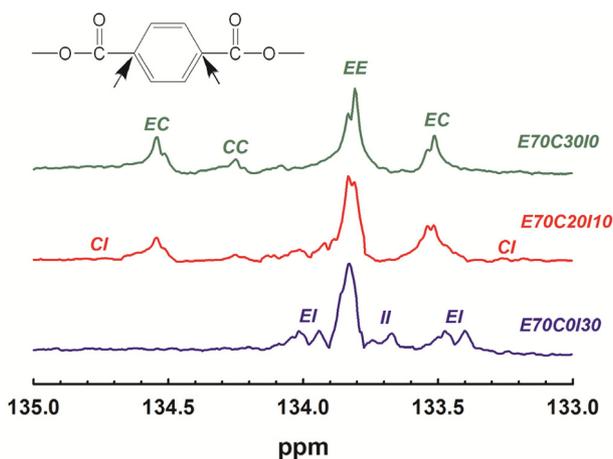


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of PECIT terpolymers corresponding to the nonprotonated aromatic carbons.

원 공중합체를 함께 도시하였다. TPA의 수소가 없는 탄소에 관련된 dyad는 6 종류가 있는데 본 연구에서 사용한 약어를 Table 2에 정리하였다. Dyad의 피크를 배정하는데 있어서 ^1H NMR의 경우와 마찬가지로 Quintana 등과¹⁶ Yoon 등의¹² 문헌을 주로 참고하였다. 스펙트럼을 적분하여 정량화하는데 있어서 피크의 중첩과 노이즈로 인해 어려움이 많았다. 오차를 최소화하기 위해 EC, CI, IE 등의 dyad가 뚜렷한 경우에는 각 두 개의 dyad 예를 들면 EC와 CE의 합을 사용하였으며 둘 중 하나의 적분이 매우 어려울 경우에는 EC와 CE이 나타날 확률이 동일하므로 뚜렷한 dyad의 값으로 대체하여 사용하였다. 특히 ISB에 관련된 dyad는 낮은 ISB 함량에서 적분 값이 작아 다른 dyad의 적분에 비해 비교적 오차가 클 것으로 사료되나 전체적인 경향을 예측하는데 있어서는 크게 문제가 없을 것으로 판단되어 같은 방법으로 적분하였다. 평

Table 2. Dyads of PECIT Terpolymers

Dyad code	Structure of dyads	Dyad fraction ^a
EE	EG-TPA-EG	f_{EE}
CC	CHDM-TPA-CHDM	f_{CC}
II	ISB-TPA-ISB	f_{II}
EC	EG-TPA-CHDM	f_{EC}
CI	CHDM-TPA-ISB	f_{CI}
IE	ISB-TPA-EG	f_{IE}

^a f_{EC} , f_{CI} and f_{IE} stand for the fractions of EC+CE, CI+IC and IE+EI, respectively.

균 시퀀스 분포, dyad 분율, 무질서도(randomness) 그리고 조성 등은 dyad의 피크 면적을 모두 더해서 1(또는 100)이 되는 비율을 사용하여 계산할 수 있었다.

Shirali 등의¹⁰ 방법을 확장하여 본 연구에 적용하였다. EG-TPA 단위의 몰 분율(f_{ET}), CHDM-TPA 단위의 몰 분율(f_{CT}), ISB-TPA 단위의 몰 분율(f_{IT})는 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} f_{ET} &= f_{EE} + (f_{EC} + f_{IE})/2 \\ f_{CT} &= f_{CC} + (f_{CI} + f_{EC})/2 \\ f_{IT} &= f_{II} + (f_{IE} + f_{CI})/2 \end{aligned} \quad (1)$$

CHDM-TPA 단위나 ISB-TPA 단위 다음에 EG가 발견될 확률(P_{ET}), ISB-TPA 단위나 EG-TPA 단위 다음에 CHDM가 발견될 확률(P_{CT}), EG-TPA 단위나 CHDM-TPA 단위 다음에 ISB가 발견될 확률(P_{IT})은 식 (2)를 이용하여 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} P_{ET} &= (f_{EC} + f_{IE})/2f_{ET} \\ P_{CT} &= (f_{CI} + f_{EC})/2f_{CT} \\ P_{IT} &= (f_{IE} + f_{CI})/2f_{IT} \end{aligned} \quad (2)$$

따라서 EG-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이(n_{ET}), CHDM-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이(n_{CT}), ISB-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이(n_{IT})는 식 (3)을 이용하여 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} n_{ET} &= 1/P_{ET} = 2f_{ET}/(f_{EC} + f_{IE}) \\ n_{CT} &= 1/P_{CT} = 2f_{CT}/(f_{CI} + f_{EC}) \\ n_{IT} &= 1/P_{IT} = 2f_{IT}/(f_{IE} + f_{CI}) \end{aligned} \quad (3)$$

또한 무질서도(R)는 (2)의 확률을 모두 더하여 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$R = P_{ET} + P_{CT} + P_{IT} = 1/n_{ET} + 1/n_{CT} + 1/n_{IT} \quad (4)$$

이 삼원 공중합체는 $R=0$ (즉, 각각의 확률이 0)이면 triblock

Table 3. Dyad mol% of PECIT Terpolymers

Sample code	Dyads(mol%)					
	f_{EE}	f_{CC}	f_{II}	f_{EC}	f_{CI}	f_{IE}
E70C25I5	52	6	0.2	35	2	6
E70C20I10	53	4	0.6	28	3	12
E70C15I15	55	2	1	21	3	18
E70C10I20	55	0.8	3	13	3	25
E70C5I25	56	0.2	4	6	2	32

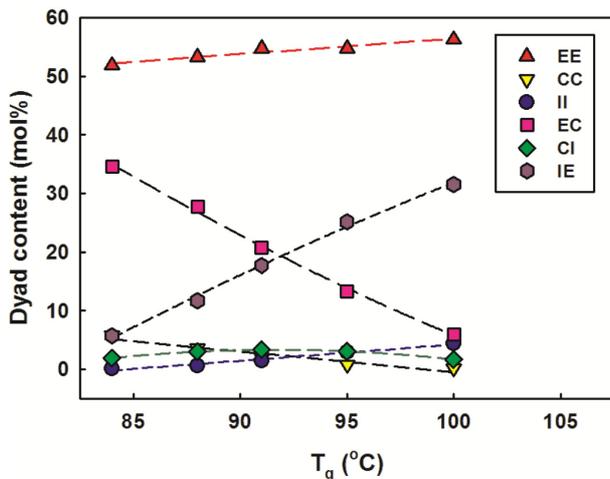


Figure 5. Dyad contents of PECIT terpolymers as a function of glass transition temperature.

copolymer가 되며, $R=3$ (즉, 각각의 확률이 1)이면 alternating copolymer가 되고, $R=2$ (즉, 각각의 확률이 2/3)이면 random copolymer가 된다. Figure 4와 같이 ^{13}C NMR 스펙트럼의 133~135 ppm 부분을 확대하여 구한 각각의 dyad의 분율을 Table 3에 정리하였다.

Figure 5는 ^{13}C NMR로 분석한 dyad의 mol%를 유리전이 온도에 대해 도시하였다. 유리전이온도가 높아질수록 ISB를 포함하는 dyad의 농도가 증가하는 것을 볼 수 있었는데 그 중 IE dyad 즉 ISB-TPA-EG dyad의 증가가 확인하였다. CI dyad는 약간 증가하다가 감소하였다. 반면에, EC와 CC는 감소하였는데 EC dyad의 감소가 두드러졌다. EE dyad는 완만한 증가를 보였다. 이 결과만으로 볼 때 작은 양의 ISB 첨가에도 유리전이온도가 현저히 증가하는 것을 알 수 있었다. 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 구한 EG-TPA 단위, CHDM-TPA 단위, ISB-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이와 무질서도를 Table 4에 수록하였다.

Figure 6에 ISB 함량에 따른 EG-TPA 단위, CHDM-TPA 단위, ISB-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이의 변화를 유리전이온도와 함께 도시하였다. ISB 함량이 증가함에 따라 EG-TPA 단위와 ISB-TPA 단위의 시퀀스 길이가 비슷한 기울기

Table 4. Sequence Length and Randomness of PECIT Terpolymers

Sample code	Average sequence lengths			Degree of randomness
	n_{ET}	n_{CT}	n_{IT}	R
E70C25I5	3.6	1.3	1.0	2.05
E70C20I10	3.7	1.2	1.1	2.01
E70C15I15	3.8	1.2	1.1	2.01
E70C10I20	3.8	1.1	1.2	2.01
E70C5I25	4.0	1.0	1.3	2.02

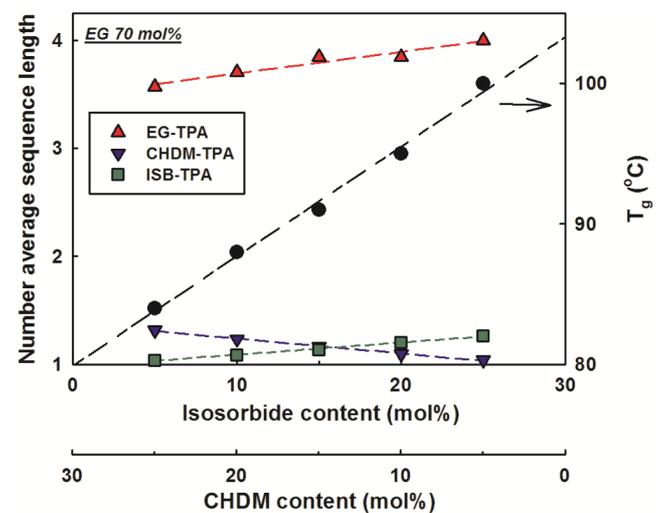


Figure 6. Number average sequence lengths and glass transition temperatures of PECIT terpolymers as a function of monomer content.

를 가지며 증가한 반면 CHDM-TPA 단위의 시퀀스 길이는 짧아지는 것을 볼 수 있었다. 유리전이온도의 거동에 대해서는 뒤에 더 자세히 논의하겠지만 여기에서는 EG 함량이 70 mol%로 일정할 때 ISB 함량 증가에 따라 선형으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. ISB 함량이 25 mol%일 때 EG-TPA 단위의 수평균 시퀀스 길이가 가장 긴 4.0을 나타냈는데 이는 분자사슬 내에서 평균적으로 네 단위씩 구성하고 있는 것을 의미하며 이 때의 유리전이온도는 100 °C로 가장 높았다. Aerdts 등은¹⁷ 무질서도가 증가함에 따라 수평균 시퀀스 길이가 짧아진다고 하였으나 본 실험에서는 모든 무질서도가 2로 계산되어 랜덤 공중합체로 보여진다. 공중합체가 높은 유리전이온도를 갖게 하기 위해서는 더 긴 ISB-TPA 시퀀스 길이가 필요하며 이를 위해서는 낮은 무질서도가 요구된다고 사료된다.

유리전이온도. 일반적으로 완전히 서로 혼합되는 두 고분자 물질의 혼합물의 유리전이온도는 Fox 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

본 연구에서는 한 가지 산과 세 가지 알코올을 이용하여 세 종류의 반복단위를 형성하므로 삼원 공중합체의 유리전이 온도는 완전히 혼합되는 고분자 블렌드와 유사한 거동을 보일 것으로 사료된다. 이에 Fox 식을 삼원 고분자 블렌드에 대해 확장하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PET}}{T_{gPET}} + \frac{w_{PCT}}{T_{gPCT}} + \frac{w_{PIT}}{T_{gPIT}} \quad (6)$$

이를 일정 EG 함량에 대해 다시 정리하면 아래와 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_g} &= \frac{(1-w_{PET})-w_{PIT}}{T_{gPCT}} + \frac{w_{PCT}}{T_{gPCT}} + \frac{w_{PIT}}{T_{gPIT}} \\ &= \left(\frac{1}{T_{gPIT}} - \frac{1}{T_{gPCT}} \right) w_{PIT} + \left(\frac{w_{PET}}{T_{gPET}} + \frac{1-w_{PET}}{T_{gPCT}} \right) \text{ at constant EG} \end{aligned} \quad (7)$$

따라서 PIT 함량(여기서는 ISB 함량) 증가에 따라 $1/T_g$ 를 플롯하면 그 기울기로부터 식 (8)을 이용하여 T_{gPIT} 를 구할 수 있다.

$$Slope = \frac{1}{T_{gPIT}} - \frac{1}{T_{gPCT}} \text{ or } T_{gPIT} = \left(\frac{1}{T_{gPCT}} + slope \right)^{-1} \text{ at constant EG} \quad (8)$$

Figure 7에 ISB 함량에 따른 삼원 공중합체의 유리전이온도의 역수를 도시하였는 바 직선 형태를 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 EG를 70 mol%로 고정했을 때 구한 기울기 -7.0334×10^{-4} 과 식 (4)를 이용하여 PIT의 T_g 값을 계산한 결과 약 209 °C로 T_{gPIT} 값이 예측되었는데 이는 다른 연구자

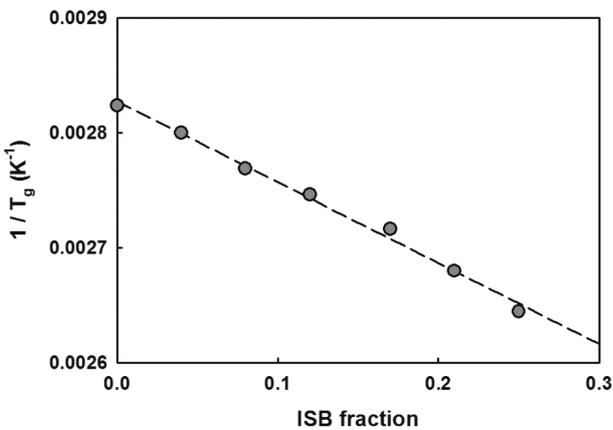


Figure 7. $1/T_g$ vs. ISB fraction for PECIT terpolymers at constant EG content (70 mol%).

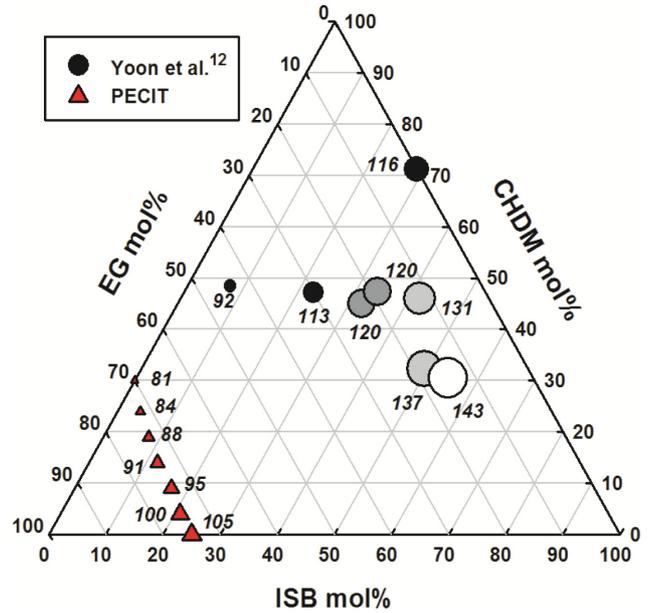


Figure 8. Glass transition temperatures of PECIT terpolymers with the compositions.

들이 PIT를 합성하여 측정된 값인 147~205 °C와¹⁸⁻²² 비교적 잘 일치하였는 바 단량체 함량에 따른 유리전이온도의 예측에 활용도가 높으리라 사료된다.

세 가지 알코올 함량에 따른 유리전이온도를 Figure 8에 Yoon 등의¹² data와 함께 비교 도시하였다. 원의 지름이 클수록 더 높은 온도를 나타내는데 확연하게 ISB의 영향이 가장 큰 것을 볼 수 있으며 ISB 함량의 증가에 따라 유리전이온도가 가장 많이 증가하는 것을 알 수 있었다.

결론

다양한 함량의 TPA, EG, CHDM, ISB로 구성된 일련의 바이오 기반 삼원 공중합체들의 특성을 조사하였다. ¹H NMR을 이용하여 조성을 분석하였고 구조분석 결과 PECIT은 모두 랜덤 미세구조를 가진 것으로 판단되었다. DSC를 이용하여 열적 특성을 알아본 결과 유리전이온도는 ISB 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 확장된 Fox 식을 이용하여 EG, CHDM, ISB 함량에 따른 유리전이온도를 예측할 수 있었다. PECIT 삼원 공중합체가 더 높은 유리전이온도를 갖게 하기 위해서는 더 긴 ISB-TPA 단위의 시퀀스 길이가 필요하며 이를 위해서는 낮은 무질서도를 유지하도록 조절해야 한다고 생각된다. 또한 일정한 ISB 함량에 대해서 더 낮은 무질서도를 위해서는 오히려 낮은 반응성 및 짧은 반응 시간이 요구된다고 판단된다. 높은 반응성과 긴 반응시간은 에스터 교환 반응을 활발하게 하여 높은 무질서도 및 짧은 시퀀스 길이 그리고 EG 말단을 가져오게 될 것으로 사료된다.

감사의 글: 이 연구는 2014년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음(과제번호123313).

참 고 문 헌

1. C. Japu, A. M. de Ilarduya, A. Alla, and S. Munoz-Guerra, *Polymer*, **55**, 2294 (2014).
2. N. Guo, D. Hu, H. Wang, R. Wang, and Y. Xiong, *Polym. Bull.*, **70**, 3031 (2013).
3. G. Moad, A. Groth, M. S. O'Shea, J. Rosalie, R. D. Trozer, and G. Peeters, *Macromol. Symp.*, **202**, 37 (2003).
4. T.-M. Wu, C.-C. Chang, and T. L. Yu, *Polym. Phys.*, **19**, 2515 (2000).
5. R. T. Neill and D. S. McWilliams, U.S. Patent 20140010982 A1 (2004).
6. S. R. Turner, R. W. Seymour, and J. R. Dombroski, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyester*, J. Scheirs and T. E. Long, Editors, John Wiley & Sons, Ltd., Chapter 7 (2003).
7. D. R. Kelsey, B. M. Scardino, J. S. Grebowicz, and H. H. Chuah, *Macromolecules*, **33**, 5810 (2000).
8. C. J. Brandenburg and R. A. Hayes, U.S. Patent 2003020429 (2003).
9. R. Quintana, A. M. de Ilarduya, A. Alla, and S. Munoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **49**, 2252 (2011).
10. H. Shirali, M. Rafizadeh, and F. A. Taromi, *J. Compos. Mater.*, **48**, 301 (2014).
11. N. Gonzalez-Vidal, A. M. de Ilarduya, and S. Munoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5954 (2009).
12. W. J. Yoon, S. Y. Hwang, J. M. Koo, Y. J. Lee, S. U. Lee, and S. S. Im, *Macromolecules*, **46**, 7219 (2013).
13. W. J. Yoon, K. S. Oh, J. M. Koo, J. R. Kim, K. J. Lee, S. U. Lee, and S. S. Im, *Macromolecules*, **46**, 2930 (2013).
14. W. S. Trahanovsky and Y. Wang, *Fuel. Chem. Div. Prep.*, **47**, 368 (2002).
15. Y. Zhu, M. Durand, V. Molinier, and J.-M. Aubry, *Green Chem.*, **10**, 532 (2008).
16. R. Quintana, A. M. de Ilarduya, A. Alla, and S. M. Guerra, *High Perform. Polym.*, **24**, 24 (2012).
17. A. M. Aerdt, K. L. L. Ersels, and G. Groeninckx, *Macromolecules*, **29**, 1041 (1996).
18. J. Thiem and H. Lueders, *Starch/Staerke*, **36**, 170 (1984).
19. J. Thiem and H. Lueders, *Polym. Bull.*, **11**, 365 (1984).
20. D. Braun and M. Bergmann, *J. Fur Praktische Chemie-chemikerzeitung*, **334**, 298 (1992).
21. R. Storbeck, M. Rehahn, and M. Ballauff, *Makromol. Chem.*, **194**, 53 (1993).
22. H. R. Kricheldorf, G. Behnken, and M. Sell, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 679 (2007).