

## 가소제 및 가교제에 의해 개질된 대두단백질의 특성

최한나 · 이태상 · 양지우 · 이승구<sup>†</sup>

충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과

(2011년 6월 15일 접수, 2011년 6월 22일 수정, 2011년 6월 22일 채택)

## Characteristics of Soybean Protein Resin Modified by Plasticizers and Cross-Linking Agents

Han Na Choi, Tae Sang Lee, Ji Woo Yang, and Seung Goo Lee<sup>†</sup>

FTIT, Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 15, 2011; Revised June 22, 2011; Accepted June 22, 2011)

**요약:** 식물성 고분자인 대두단백질을 기반으로 하는 환경친화성 고분자 신소재에 관한 연구를 위해 가소제(1,3-propandiol, glycerol) 및 가교제(glutaraldehyde, epichlorohydrin, glyoxal, urea)에 의한 대두단백질 수지의 열적 특성을 TGA를 이용하여 분석하였고, 기계적 특성 분석과 SEM을 통하여 파단면을 관찰하였다. 그 결과, 가소제인 1,3-propandiol과 glycerol을 SPI (대두단백질)에 첨가함으로써 수지의 유연성이 증가하였고, 1,3-propandiol에 비하여 glycerol의 가소화 효과가 상대적으로 크게 나타났으며, 가교제인 glycerol, epichlorohydrin, glyoxal의 적용으로 첨가량이 증가할수록 대두단백질 수지의 강도와 열안정성이 증가하는 반면, urea의 경우, 대두단백과 가교가 용이하지 않아 열안정성이 오히려 낮아지고, 강도가 감소함을 알 수 있었다.

**Abstract:** In order to develop the environmental-friendly new materials based on soybean protein which is plantable macromolecule, thermal characteristics of the soybean protein resin (SPI) modified by plasticizers (1,3-propandiol, glycerol) and cross linking agents (glutaraldehyde, epichlorohydrin, glyoxal, urea) were analyzed by TGA. Mechanical properties of modified SPI were investigated and fracture was observed by SEM. As the result, flexibility of SPI film was increased by adding plasticizers; 1,3-propandiol and glycerol. Plasticization effect of glycerol was relatively greater than that of 1,3-propandiol. With the application of crosslinking agents (glycerol, epichlorohydrin and glyoxal), strength and thermal stability of SPI increased with their content. On the other hand, in case of addition of urea, thermal stability of SPI decreased and its strength was reduced because cross linking between urea and SPI was somewhat difficult. Fracture surfaces and domain interfaces of the modified SPI resins were observed with SEM.

**Keywords:** soy protein, thermal property, plasticizer, cross linking agent, biocomposite, biopolymers

### 1. 서 론

자연계에서 얻어지는 원료 중 하나인 Soybean 또는 Soya bean이라 불리는 대두(콩, *Glycine max* (학명))는 장미목 콩과의 한해살이풀로서 식용작물로 널리 재배되고 있다. 현재 대두의 생산량은 매년 증가하고 있으며, 식용으로뿐만 아니라 화장품 등 산업용 원료로 사

용되는 풍부한 천연자원 중 하나라고 말할 수 있다[1].

대두의 주성분은 단백질(40~50%)과 오일(20~30%), 탄수화물 등으로 구성되어 있다. 대두단백의 산업용 소재로의 응용은 1923년에 대두를 이용한 접착제가 처음 개발되었으며, 카제인, 전분, 아교, 젤라틴 등과 함께 목재나 종이의 접착제로 사용되었다. 그러나 대두단백을 이용한 접착제가 합성 접착제의 접착력보다 우수하지 못하여 밀려났다가 최근 포름알데히드 등 환경물질 규제 로 천연원료를 이용한 산업용 소재의 필요성이 부각

<sup>†</sup>Corresponding author: Seung Goo Lee (lsgoo@cnu.ac.kr)

되면서 주목 받기 시작하였다. 대두단백은 물에 대한 저항성이 낮아 습도에 민감하고 강도가 급격히 떨어지는 문제가 있어 이를 해결하기 위한 연구도 진행되고 있다[2].

대두단백은 대두오일을 추출한 후 남는 부산물을 분쇄시킨 분말로 시판되고 있으며, 정제의 정도에 따라 탈지 대두분(defatted soy flour, SF), 농축 대두단백(soy protein concentrate, SPC), 분리 대두단백(soy protein isolate, SPI) 제품으로 분류되고 있다. 이들 제품은 수용성 및 비수용성 탄수화물과 같은 비단백질 성분을 제거하는 정도에 따라 구분되며, SF는 단백질 함량이 약 50%로 껍질과 오일을 제거한 나머지 고형분들을 의미하고, SPC는 단백질 함량이 약 70%로 SF에서 수용성 탄수화물을 제거한 것이다. SPI는 SPC에서 불용성 탄수화물을 제거하여 단백질만 남긴 제품으로 단백질 함량은 약 90% 이상이며 제품에 따라서는 95% 이상의 등급도 있다.

대두단백을 복합재료용 수지 및 필름, 멤브레인 등 바이오수지로의 응용성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. Netravali[3] 등은 대두단백의 취성을 개선하기 위한 가소제로서 glycerol을 첨가한 연구를 일부 수행하여 과탄신장률이 증가하는 결과를 얻었다. Chen[4] 등은 대두단백에 10~50 wt%의 glycerol을 혼합하여 전단응력의 차이를 두는 방법으로 블랜드를 제조하여 필름으로 성형하였다. 도메인을 관찰한 결과, glycerol의 함량에 따라 protein-rich domain의 크기가 증가하는 것으로 나타났고, glycerol의 함량이 증가할수록 protein-rich domain의 크기가 변화하는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 여러 가지 가소제(1,3-propanediol, glycerol) 및 가교제(glutaraldehyde, epichlorohydrin, glyoxal, urea)를 통해 대두단백질 수지를 개질하고, 가소제 및 가교제 첨가에 따른 열적 특성과 기계적 특성을 분석하고 과단면의 구조 변화를 분석하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

대두단백은 Solae Co. (USA)의 SPI 제품을 이용하였다. 가소제는 glycerol (> 99.5%)과 1,3-propanediol (> 99%)을 이용하였다. 가교제는 glutaraldehyde (grade II, 25% aqueous solution)와 epichlorohydrin (99%), glyoxal (40% aqueous solution), urea를 이용하였으며, 이들 모두 Sigma-Aldrich사의 시약급을 사용하였다.

### 2.2. 열적 특성

TGA (TA Instruments)를 이용하여 가소제 및 가교제를 첨가한 SPI 수지의 열안정성의 변화를 비교하였다.

각각의 조성으로 제조된 수지 시편에서 약 10 mg을 취하여 상온에서 650°C까지 10 °C/min의 승온속도로 측정하였으며 질소분위기 하에서 진행하였다.

### 2.3. 수분흡수율 측정

대두단백은 분자구조상 수분에 민감하기 때문에 수분흡수율은 수지의 응용 과정에서 가장 중요한 특성 중 하나이며 수분에 노출된 대두단백 수지는 노출시간이나 조건에 따라 물성이 급격히 낮아질 수 있다. 각각의 가교제가 첨가된 대두단백 수지 시편의 초기무게( $W_{dry}$ )를 측정하였다. 이후 이들 시편을 10 L의 수조에 상온에서 12 h 동안 담가둔 뒤 꺼내어 표면에 묻어 있는 수분을 제거한 뒤 젖은 상태의 무게( $W_{wet}$ )를 측정하였다. 측정 결과로 식 (1)을 이용하여 수분흡수율을 계산하였다.

$$\text{Water absorption (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

### 2.4. 인장강도 측정

기계적 물성 시험은 만능시험기(Instron 4467)를 사용하였으며, 수지 시편은 길이 125 mm, 너비 12.5 mm의 크기로 가공하여 cross-head speed를 5 mm/min의 조건으로 인장시험을 진행하였다.

### 2.5. 표면 미세구조 측정

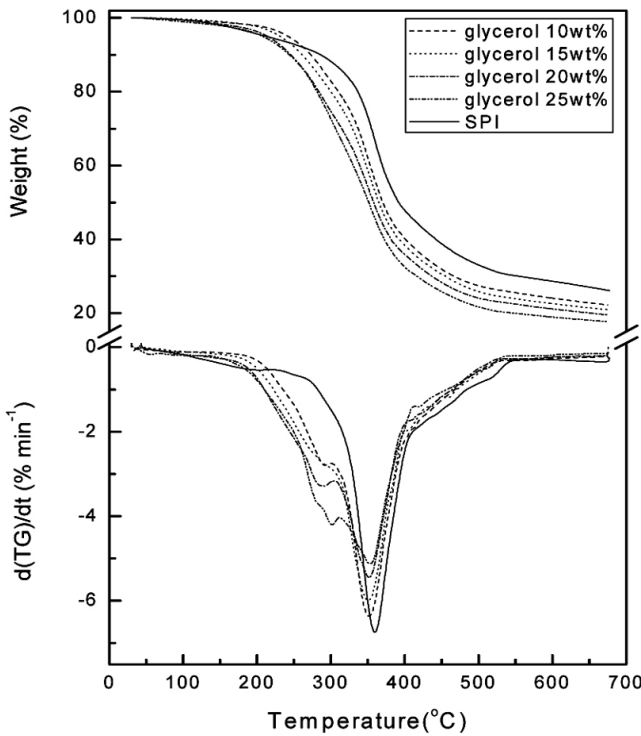
주사전자현미경(SEM)은 HITACHI사의 S4700을 사용하였으며, 표면을 백금으로 코팅한 후, 10,000배의 배율로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

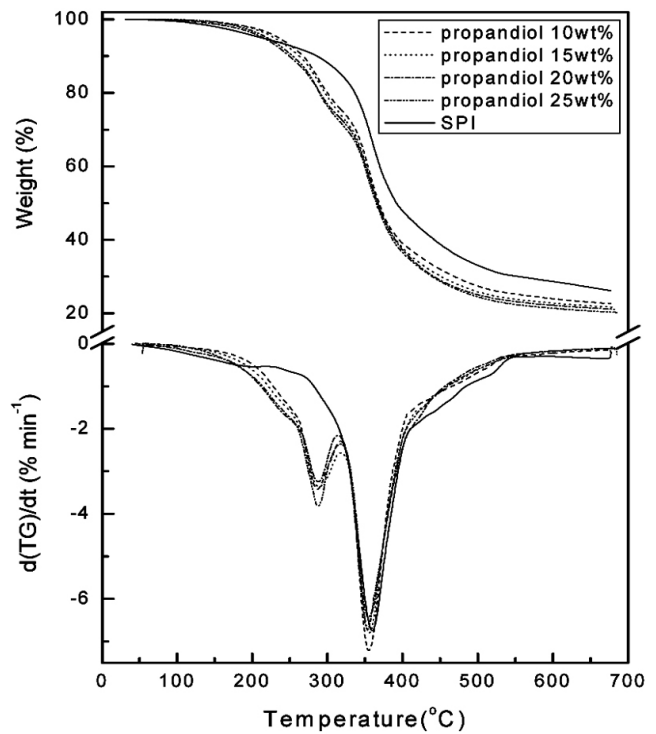
### 3.1. 가소제 첨가에 따른 특성

#### 3.1.1. 열적 특성

가소제는 고분자와 혼합되어 용융온도를 저하시켜 성형가공이 용이하게 하는 동시에 고분자에 유연성을 부여하거나 탄성을 부여하는 역할을 한다. 고분자 사이에 가소제가 분포되어 분자 사이에 작용하고 있는 강한 결합이 가소제 분자와 결합되어 마치 윤활유와 같은 기능을 하게 된다. SPI 용액에 가소제를 첨가함으로써 대두단백 분자 사이에 이들 가소제의 침투로 대두단백이 갖고 있는 강한 수소결합에 영향을 미치게 된다. SPI에 가소제를 첨가하여 수지를 제조하게 되면 protein rich domain과 plasticizer rich domain이 나타나게 되고, 가소제의 효율성은 protein rich domain에 얼마나 많은 양의 가소제가 침투하느냐에 따라 차이가 있다. 이러한 차이는 가소제에 의한 SPI 수지의 열분해 특성



**Figure 1.** TGA curves of the SPI resin without glycerol and SPI/glycerol and SPI/glycerol blend resin with various glycerol content.



**Figure 2.** TGA curves of the SPI resin without 1,3-propandiol and SPI/1,3-propandiol blend resin with various 1,3-propandiol content.

의 변화로 나타날 수 있다.

가소제인 glycerol과 1,3-propandiol을 10, 15, 20, 25 wt%로 첨가시킨 SPI 수지의 열분해 특성을 TGA를 이용하여 측정하였으며, 가소제를 첨가하지 않은 SPI 수지와 비교하였다. Figure 1은 glycerol의 첨가량에 따른 SPI 수지의 열분해를 나타내는 그래프이며, Figure 2는 1,3-propandiol의 첨가량에 따른 SPI 수지의 열분해 거동을 나타내고 있다. Glycerol의 경우 210~290°C에서 휘발에 의한 중량 감소가 일어난다. 이때 대두단백의 최대 열분해점이 360°C에서 약 350°C로 낮아지며, 300~350°C에서 열분해가 가속된다.

반면에 1,3-propandiol의 경우 마찬가지로 210~290°C에서 휘발에 의한 중량감소가 나타나지만, 대두단백의 최대 열분해점은 큰 변화가 없다. 또한 300~350°C에서 열분해의 가속이 잘 나타나지 않는다. 따라서 SPI 수지의 열분해 특성에 미치는 영향은 glycerol이 더 크게 나타난다는 것을 알 수 있다. 이는 glycerol이 SPI 수지의 domain에 상대적으로 잘 침투하여 존재하기 때문이라고 생각되며 glycerol의 함량이 증가할수록 protein-rich domain의 크기가 변화한다는 Chen 등의 연구와 일치하는 것으로 생각된다[4].

### 3.1.2. 인장 특성

가소제의 첨가는 수지에 유연성을 부여하여 신장률을 증가시킨다. 대두단백은 기본적으로 매우 깨지기 쉬운 특성을 갖고 있기 때문에, 수지 자체로서 뿐만 아니라 복합재료용 수지로 사용하기 위해서는 가소제의 첨가가 필수적이다.

Figure 3은 glycerol의 함량을 15, 20, 25 wt% 첨가한 SPI 수지의 인장 특성을 나타내는 그래프이다. 10 wt%의 glycerol 첨가 시 여전히 깨어지기 쉬운 특성을 갖고 있었으나, 15 wt% 이상 첨가 시 SPI의 유연성이 향상되었다. 20 wt% 이상 첨가하였을 경우 신장률이 크게 증가하는 것으로 보아 가소제 첨가로 SPI의 신도가 크게 향상되는 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 1,3-propandiol의 함량을 10, 15, 20, 25 wt%로 하였을 때의 SPI 수지의 인장 특성이다. 1,3-propandiol의 첨가량이 증가함에 따라 유연성이 증가하고 glycerol에 비하여 인장강도의 감소가 적지만 상대적으로 신장률의 증가 효과는 적게 나타났다. 그러므로 1,3-propandiol의 SPI 수지 domain에 대한 침투성이 glycerol보다 떨어지는 것을 알 수 있었고, 가소제 첨가에 따른 효과도 상대적으로 glycerol보다 적은 것을 확인할 수 있었다.

가소제 첨가량이 25 wt% 이상일 경우 수지의 표면

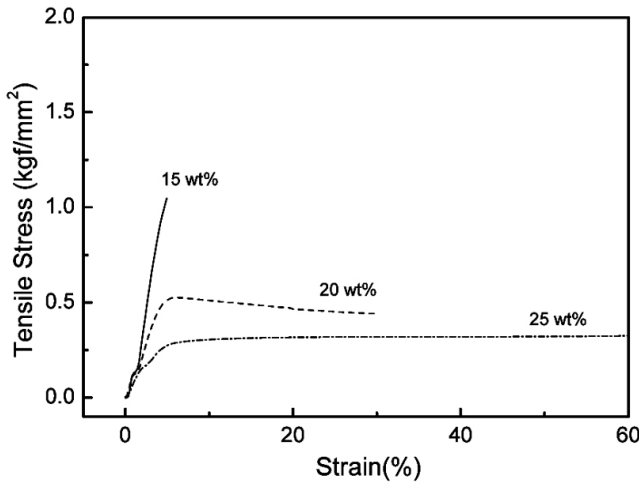


Figure 3. Tensile properties of plasticized SPI resin with glycerol.

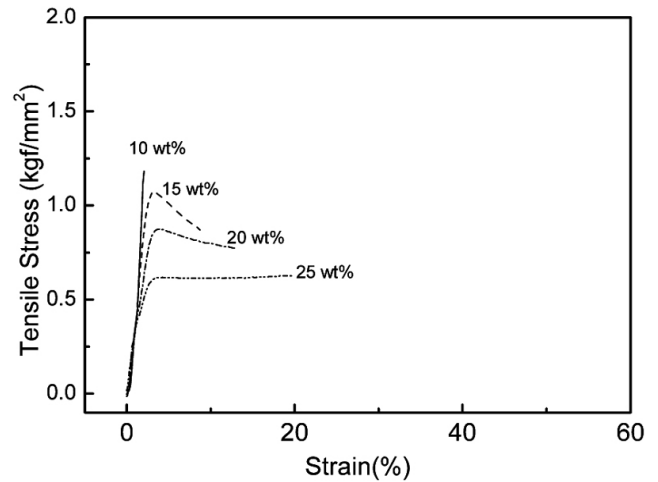


Figure 4. Tensile properties of plasticized SPI resin with 1,3-propandiol.

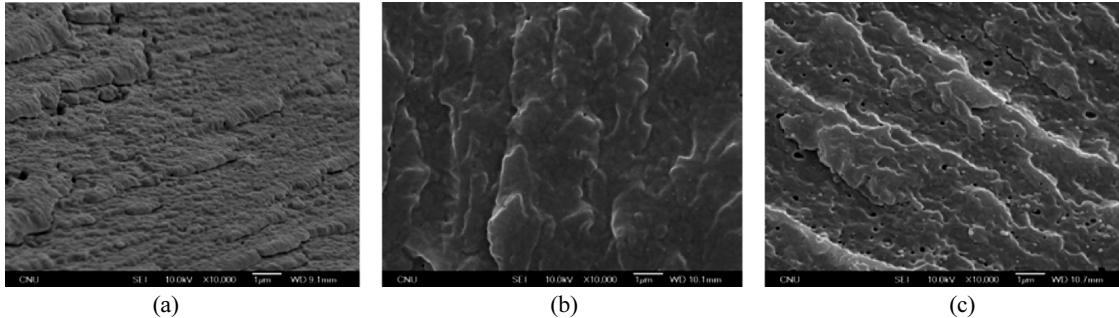


Figure 5. SEM images of tensile fracture surface of (a) neat SPI resin, (b) plasticized SPI film with glycerol (20 wt%), and (c) plasticized SPI resin with 1,3-propandiol (20 wt%).

으로 가소제가 나오기 때문에 그 이하의 첨가량에서의 조건만을 고려하였으며, 추후 가소제의 적용으로 신장률이 다시 감소하는 것을 예상하여 가소제의 첨가 조건은 약 30%의 신장률을 나타낸 glycerol 20 wt%를 본 연구에서의 최적 조건으로 선정하였다.

### 3.1.3. 파단면

Figure 5는 인장시험 후의 파단면을 비교한 SEM 사진이다. 가소제가 첨가되지 않은 SPI 수지는 크랙(crack)의 확장에 의한 층형 전단면을 갖는 전형적인 취성파괴(brittle fracture)를 보이며, glycerol과 1,3-propandiol의 첨가에 의해 가소화된 SPI 수지는 연성파괴(ductile fracture) 거동을 보이고 있다. 1,3-propandiol의 경우 glycerol이 첨가된 SPI 수지 보다 많은 양의 미세 공극이 관찰되고 있다. 이는 1,3-propandiol가 protein-rich 도메인에 충분히 침투되지 못하여 혼합이 완전하지 않음에 따라 상분리에 의한 공극이 형성되는 것으로 판단된다.

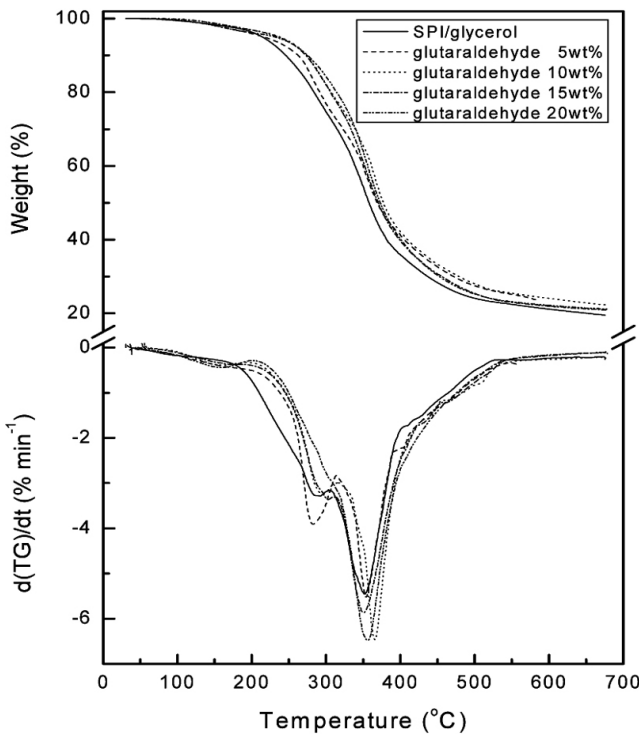
## 3.2. 가교제 첨가에 따른 특성

### 3.2.1. 열적 특성

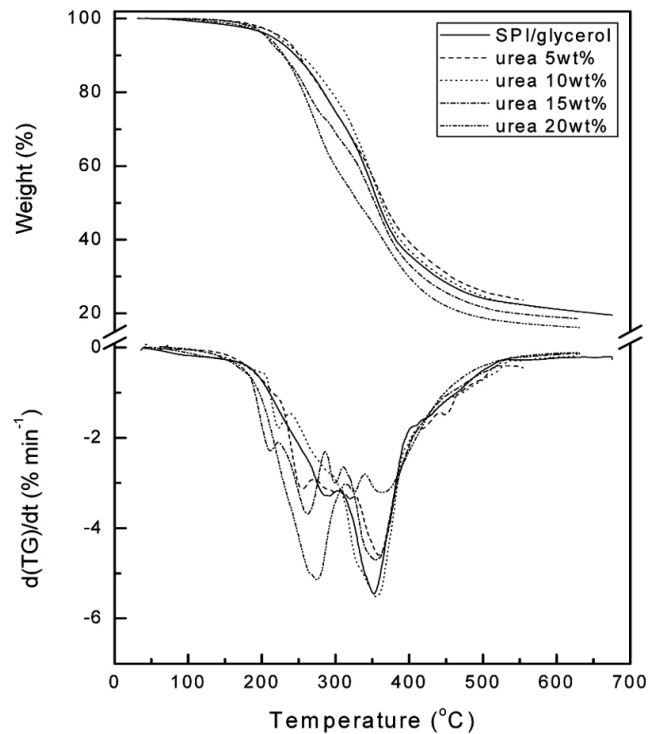
Figure 6은 가소제인 glycerol을 20 wt%를 기준으로 하여 가교제인 glutaraldehyde를 각각 5, 10, 15, 20 wt% 첨가하여 가교시킨 SPI 필름의 열분해온도를 측정된 결과이다. Glutaraldehyde의 첨가량이 증가에 따라 열안정성이 증가하는 것으로 나타났다. 210~290°C에서의 가소제의 휘발이 감소하고 300°C 이상에서의 열분해속도가 증가하는 것으로 보아 가교가 주로 glycerol-rich 도메인에서 이루어지는 것으로 판단되며, 355°C 부근에서 최대 열분해속도를 나타내고 있다.

Figure 7은 urea를 가교제로 하여 첨가량에 대한 SPI 수지의 열안정성을 나타내고 있다. Urea의 경우 대두단백과의 가교가 용이하지 않아 열안정성이 오히려 낮아지는 결과를 나타내었다. 이는 SPI 용액의 pH에 의해 urea의 NH<sub>2</sub> group이 가교를 이루지 못하고 오히려 더 안정화하는 경향에서 비롯되는 것으로 판단된다.

Figure 8은 epichlorohydrin의 가교에 따른 SPI 수지의



**Figure 6.** TGA curves of the SPI/glycerol (20 wt%) resin without glutaraldehyde and SPI/glycerol/glutaraldehyde resin with various glutaraldehyde content.



**Figure 7.** TGA curves of the SPI/glycerol (20 wt%) resin without urea and SPI/glycerol/urea film with various urea content.

열안정성을 나타내고 있다. Epichlorohydrin의 첨가량이 증가함에 따라 210~290°C에서 발생하는 glycerol의 휘발속도가 감소하고 최대 열분해속도 구간이 370°C까지 증가하는 것으로 나타나 가교를 이루어 내열성이 향상되는 것으로 판단된다. Epichlorohydrin은 NaOH 촉매에서 bisphenol A와 반응하여 에폭시기를 도입하여 가교를 이루는 강력한 전구체 중 하나이다. 여기서는 대두단백과 glycerol에 존재하는 OH와 반응하여 가교를 이루게 된다.

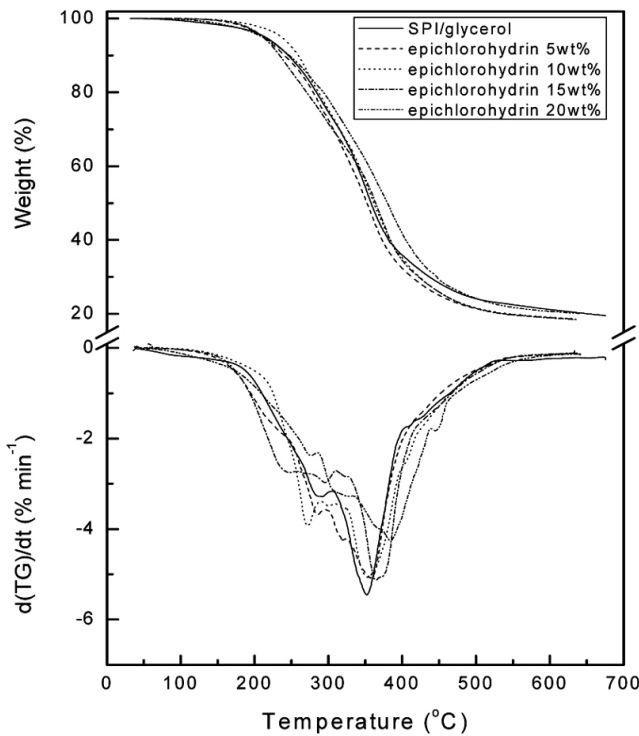
Figure 9는 glyoxal의 가교에 따른 SPI 수지의 열안정성을 나타내는 TGA 분석 결과이다. glyoxal의 첨가량 증가에 따라 내열성이 향상되며, glycerol의 휘발 속도가 크게 감소하고 최대 열분해속도구간이 305°C로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 가교가 주로 glycerol과 대두단백 사이에서 이루어지는 것에서 기인한다고 판단된다.

### 3.2.2. 수분흡수율

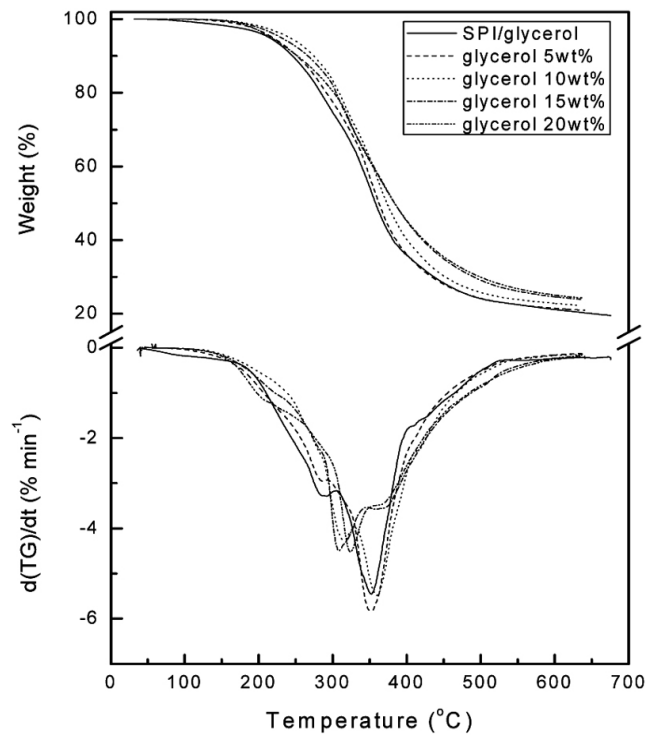
대두단백을 원료로 한 수지의 약점 중 하나가 수분에 대한 취약성이다. 이는 가교제의 도입이 필요한 이유 중 하나이다. 가소제인 glycerol만 첨가한 SPI 수지는 12 h 동안 물에 담가 놓으면 용해되어 중량의 감소가 일어난다. 가교제를 5 wt% 정도만 첨가하였을 경우에

도 중량의 감소가 나타났으며, 10 wt% 이상 첨가 시 중량의 감소는 없었다. Figure 10은 각각의 가교제에 의해 가교된 SPI 수지를 25°C의 수조에 12 h 동안 침지시킨 후 수분흡수율을 측정된 결과이다. 열분석 결과에 의해 가교의 효율이 낮을 것이라 예상했던 urea의 경우에도 첨가량이 증가함에 따라 수분의 흡수량이 대체로 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 urea가 대두단백의 분자 사이에 침투하여 aggregation을 이루면서 소수성을 나타내기 때문으로 사료되며, Burley 등[5]의 계란 단백질의 urea 용액에서 소수성을 나타낸다는 연구결과에서도 알 수 있다.

Glutaraldehyde는 첨가량이 5, 10, 15 wt%로 증가함에 따라 수분흡수율이 25.1, 19.2, 16.8%로 감소하였으나 20 wt%에서는 17.1%로 약간 증가하였다. Epichlorohydrin도 첨가량이 증가함에 따라 17.7%까지 감소하다가 20 wt%에서는 18.4%로 증가하는 경향을 나타냈으며, glyoxal도 14.0%까지 감소하다가 20 wt%에서 16.0%로 증가하였다. 이는 과도한 가교의 첨가에 의해 고밀도의 수지가 형성되는 과정에서 불균일화가 유발되며, 반응에 참여하지 못한 가교제의 탈락에 의한 미세공극이 형성되기 때문으로 판단된다.



**Figure 8.** TGA curves of the SPI/glycerol (20 wt%) resin without epichlorohydrin and SPI/glycerol/epichlorohydrin resin with various epichlorohydrin content.

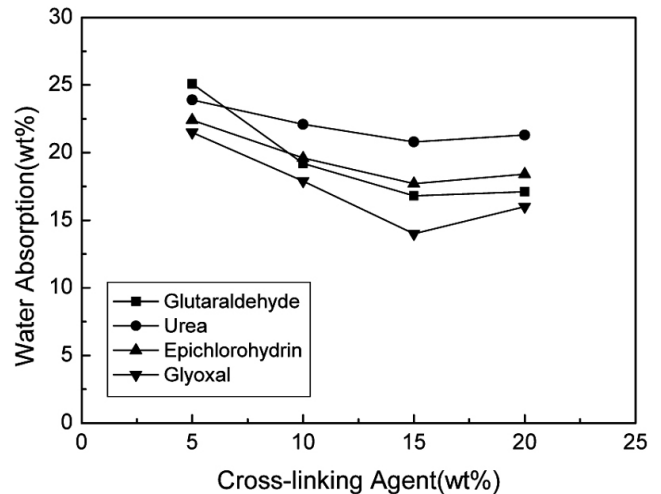


**Figure 9.** TGA curves of the SPI/glycerol (20 wt%) resin without glyoxal and SPI/glyoxal resin with various glyoxal content.

### 3.2.3. 인장 특성

Figure 11은 각각의 가교제의 첨가량에 따른 인장강도의 변화를 나타내고 있으며, Figure 12는 인장에 의한 절단 시의 신장률을 나타내고 있다. Urea의 경우 5 wt% 첨가 시 약 20% 정도 강도의 향상이 있었으나 10 wt% 이상 첨가 시 오히려 강도가 감소함을 알 수 있었으며, 이러한 결과로 보아 urea가 가교효과가 미비하다고 판단되었다. Glutaraldehyde는 10 wt% 첨가 시 인장강도가 11.9 MPa로 약 240% 정도 증가하였으며, glyoxal도 동일한 첨가량에서 15.3 MPa로 약 300%의 인장강도의 증가를 나타냈다. 그러나 이들의 절단신장률에서는 큰 차이를 보이고 있다.

가교제를 첨가하지 않은 SPI/glycerol 수지의 절단신장률이 약 30%이었고, 가교제인 glutaraldehyde를 5 wt%의 첨가 시 신장률이 약 43%로 증가하였으며, 10 wt% 이상 첨가 시는 첨가량이 증가함에 따라 신장률이 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 인장강도의 증가가 큰 epichlorohydrin과 glyoxal의 첨가 시 신장률은 급격히 감소하였다. 이는 epichlorohydrin과 glyoxal을 가교제로 사용할 경우 유연성이 줄어 가공성이 나빠지는 것을 의미하며, 특히 복합재료 성형 시 압력에 의해 경화된 수지가 깨지는 현상이 발생시킬 수도 있다.



**Figure 10.** Water absorption of cross-linked SPI resin in water bath (12 h, 25°C).

### 3.2.4. 파단면

가교제를 첨가하여 강도를 향상시킨 SPI 수지의 인장시험 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Figure 13에 나타냈다. 다양한 가교제의 첨가로 SPI 수지의 강도가 증가되지만, urea의 경우 그 효과가 미미하였다. 이러한 특성은 인장시험편의 파단면에서 그 차이점을

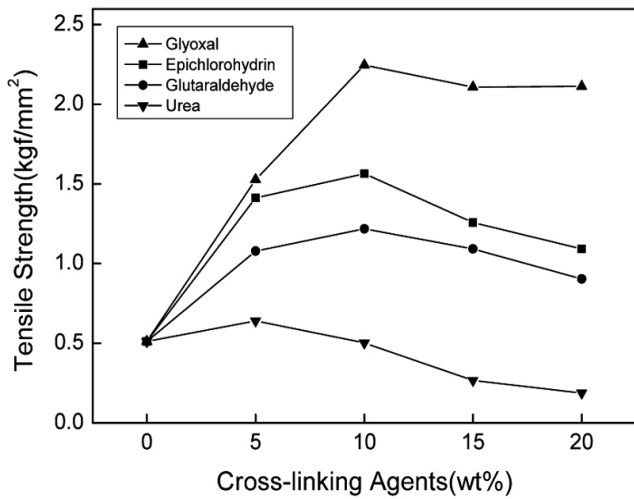


Figure 11. Tensile strength of cross-linked SPI resin with various content of glutaraldehyde, urea, epichlorohydrin and glyoxal.

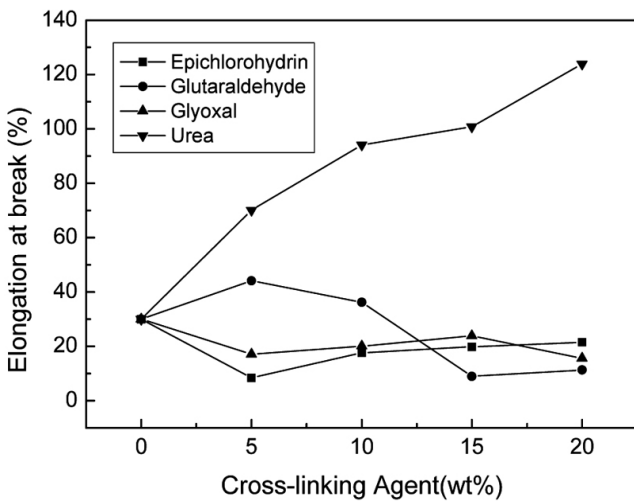


Figure 12. Tensile elongation at break of cross-linked SPI resin with various content of glutaraldehyde, urea, epichlorohydrin and glyoxal.

관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 식물성 고분자인 대두단백질을 기반으로 하는 환경친화성 신소재의 개발을 목적으로 가소제 및 가교제를 이용한 SPI 수지의 개질에 대한 연구를 수행하였다. 또한 이들에 대한 열적 특성, 기계적 특성을 측정하고 파단면을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Glycerol과 1,3-propanediol을 첨가함으로써 SPI 수

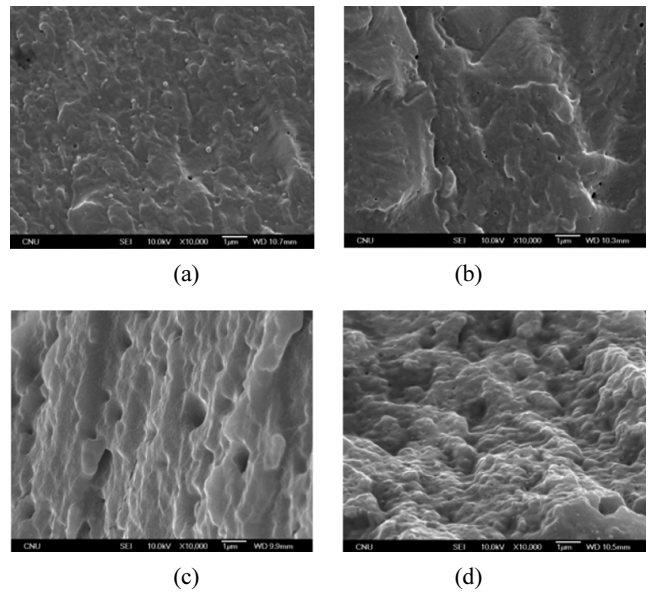


Figure 13. Tensile fracture surfaces of cross-linked SPI resin with 10 wt% of (a) glutaraldehyde, (b) urea, (c) epichlorohydrin, and (d) glyoxal.

지의 유연성이 증가하였으며, glycerol을 20 wt% 첨가함에 따라 SPI 수지의 신장률이 20% 이상으로 나타났다. -OH기가 2개인 1,3-propanediol에 비하여 3개인 glycerol의 가소화 효과가 상대적으로 크게 나타났다.

2) 다양한 가교제의 적용으로 SPI 수지의 강도를 증가시킬 수 있었으나, urea의 경우 오히려 강도가 감소하였다. Epichlorohydrin과 glyoxal을 10 wt% 첨가함에 따라 SPI 수지의 강도가 각각 380, 440% 증가하였으나 신장률이 감소하여 SPI 수지가 다시 brittle한 특성을 나타냈다. Glutaraldehyde를 10 wt% 첨가함으로써 SPI 수지의 강도는 240% 증가하였지만 신장률은 감소하지 않았다.

3) 가소제인 Glycerol과 1,3-propanediol의 첨가에 따른 SPI 수지의 열분해거동 결과, 210~290°C에서 휘발에 의한 중량감소가 일어났고, glycerol은 최대 열분해점이 360°C에서 350°C로 낮아졌다. 가교제인 glycerol, epichlorohydrin, glyoxal의 첨가량이 증가할수록 SPI 수지의 열 안정성은 증가하였지만 urea는 대두단백과의 가교가 용이하지 않아 열 안정성이 낮아짐을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2008년도 충남대학교 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Soybean>
2. B. Cuq, N. Gontard, and S. Guilbert, *American Association of Cereal Chemists*, **75**, 1 (1998).
3. P. Lodha and A. N. Netravali, *Journal of Polymers and the Environment*, **21**, 49 (2005).
4. P. Chen and L. Zhang, *Macromolecular Bioscience*, **5**, 237 (2005).
5. R. W. Burley and R. W. Sleight, *Biochemical Journal - Molecular Aspects*, **209**, 143 (1983).
6. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Composite Interfaces*, **8**, 313 (2001).
7. D. H. Cho, *Polymer Science and Technology*, **13**, 81 (2002).
8. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromolecular Materials and Engineering*, **276**, 1 (2000).
9. P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, *Composites Science and Technology*, **63**, 1259 (2003).
10. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Progress in Polymer Science*, **24**, 221 (1999).
11. S. Matsuda, H. Iwata, N. Se, and Y. Ikada, *Journal of Biomedical Materials Research*, **45**, 20 (1999).
12. C. M. Vaz, M. Fossen, R. F. van Tuil, L. A. de Graaf, R. L. Reis, and A. M. Cunha, *Journal of Biomedical Materials Research*, **65A**, 60 (2003).