

## Gelatin에 Butyl Methacrylate 그라프트 공중합체의 합성과 생체適合性

김상기 · 김공수 · 김영준\* · 고창웅\*\* · 김영식\*\* · 김경호\*\*\*

### Synthesis and Biocompatibility of Graft Copolymer of Butyl Methacrylate onto Gelatin

Sang-Ky Kim, Kong-Soo Kim, Young-Jun Kim\*, Chang-Woong Ko\*\*,  
Young-Sik Kim\*\*, and Kyoung-Ho Kim\*\*\*

- Abstract -

The grafting of butyl methacrylate onto gelatin was investigated by potassium persulfate(KPS) redox system in aqueous solution.

The optimum conditions of grafting were observed, and the physical property and the biocompatibility of graft copolymer membrane were examined. The gas permeability and the biodegradation by bacteria were decreased with the grafting percentage increased, and tensile strength increased with the grafting percentage increased.

## 1. 서 론

Gelatin은 동물의 결합조직인 뼈, 가죽, 힘줄등의 1차단백질 성분인 collagen의 물리적·화학적 변형에 의해 유도된 polypeptide이다.<sup>1, 2)</sup>

공업적으로 gelatin은 식료품이나 의약품 그리고 감광성필름등에 이용되고 있는데 특히, 식품산업에 가장 많이 이용되며 의약품 공업에서는 gelatin capsules이나 crosslinking agents로써 약물의 방출을 지연시키는 controlled release drug delivery system에 이용되고 있다.

최근에는 gelatin에 여러 모노머를 그라프트 공중합시켜 gelatin 성질의 개선 또는 응용하기 위한 목적으로 연구되고 있다.

Collagen<sup>3~5)</sup>, rubber<sup>6)</sup>, starch<sup>7~9)</sup>, cellulose

<접수 : 1990년 4월 11일>

충북대학교 공과대학 공업화학과

\*혜전전문대학 식품영양과

\*\*삼척공업전문대학 화학공학과

\*\*\*삼영전자(주)삼송연구소

Dept. of Industrial and Engineering Chemistry,  
Chung Buk National University

\*Dept. of Food Nutrition, Hye Jeon Junior College

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Samchuk Industrial Junior College

\*\*\*Mat. Res. Lab., Sam Song Research Institute, Samyoung Electronics Co.

<sup>10-12)</sup> 및 wool<sup>13-15)</sup> 등의 천연고분자물에 비닐계 모노머를 그래프트 공중합하여 산업적으로 응용하기 위한 연구가 이루어지고 있으며, 특히, gelatin은 새로운 biomaterial의 개발에 응용될 수 있으며, 최근에는 gelatin을 matrix로 한 의료용고분자 재료의 합성 및 응용에 관하여 많은 관심이 집중되고 있다.

Controlled release drug formulations, pesticide carriers, nontoxic surgical sutures와 implant materials 같은 전문화된 분야에 응용하기 위하여 생분해성이 있는 기능성고분자 재료를 개발하기 위한 연구의 일환으로 Kumar등은 gelatin에 ethyl acrylate<sup>16, 17)</sup>와 methyl acrylate 및 acrylonitrile<sup>18, 19)</sup>를 각각 그래프트 공중합시켜 그 공중합체의 생분해성에 대하여 연구한 바 있으며, gelatin에 2-hydroxyethyl methacrylate<sup>20)</sup>와 methyl methacrylate<sup>21)</sup>를 그래프트 공중합시켜 그 공중합체 막의 특성을 조사한 후 인공피부로서의 이용 가능성을 검토한 바 있다.

본 연구에서는 collagen을 가수분해하여 얻어지는 수용성 단백질인 gelatin을 불용화하기 위하여 butyl methacrylate(BMA)를 여러 조건하에서 각각 그래프트 공중합시켰으며, 그 공중합체를 막으로 제조하여 그의 생체 적합성에 관한 실험을 통하여 인공피부로서의 이용 가능성에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

Gelatin(경기 젤라틴 Co.)과 KPS(Shinyo, Japan)는 1급품을 그대로 사용하였으며 BMA(화성공업 Co. Japan)는 5%-NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 2회 세척하고, anhydrous magnesium sulfate로 건조한 후 질소기류하에서 감압증류하여 사용하였다.

Ethylene chlorohydrin(Kanto chemical Co. Japan)은 그대로 사용하였고, 메탄올과 아세톤 및 그 밖의 유기용매는 시약용을 증류정제하여 사용하였다.

### 2.2 실험 기기

Gelatin에 비닐계 모노머들이 그래프트 되었는지

를 확인하기 위하여 IR spectrophotometer(Perkin Elmer, 782)를 사용하였으며 그래프트 공중합체의 표면구조 형태를 Scanning Electron Microscope(Hitachi, S570)로 관찰하였다.

수증기와 산소투과 장치는 제작하여 사용하였으며 막의 기계적인 특성은 Instron(UTM-4-100)을 사용하여 시험하였다.

### 2.3 그래프트 공중합

냉각기와 건조관을 장치한 100ml의 삼구플라스크에 gelatin 1.25g을 증류수 50ml에 녹이고 교반하면서 30분동안 질소가스를 주입하여 산소를 완전히 제거시킨 다음, 단량체농도( $9.82 \times 10^{-2} \sim 4.64 \times 10^{-1}$  mol/l), 개시제농도( $1.94 \times 10^{-3} \sim 1.15 \times 10^{-2}$  mol/l), 반응온도( $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ), 반응시간( $20 \sim 180$ min.)을 각각 변화시켜가며 질소기류 하에서 그래프트 공중합시켰다.

반응 후 중합반응 생성물은 과량의 메탄올에 넣어 침전시킨 후 침전물을 여과 건조하여 그림 1과 같은 용매추출 방법을 이용하여 gelatin 그래프트 공중합체를 정제하였다.

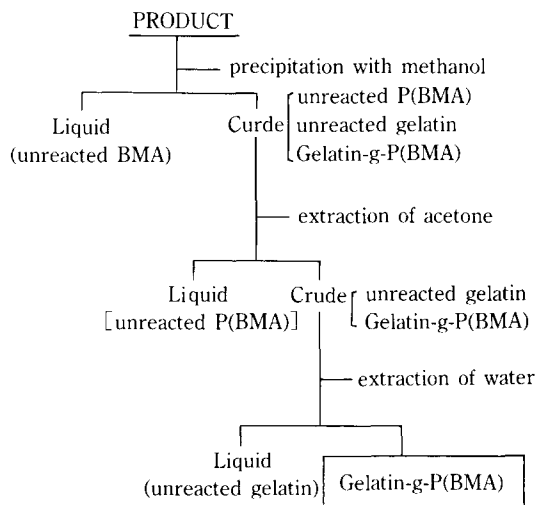


그림 1 교호 용매 추출방법에 의한 그래프트 공중합체의 정제 흐름도.

Fig. 1 Flow diagram of purification of graft copolymers by alternate solvent extraction method.

이 때 homopolymer를 제거하기 위하여 아세톤을 용매로 한 soxhlet 추출장치로 48시간 동안 추출한 후 여과건조 하였으며, 미반응 gelatin은 40℃에서 증류수로 24시간 동안 추출하였다.

## 2.4 그래프트올의 측정

그래프트올은 Kumaraswamy<sup>22)</sup> 등이 제안한 아래의 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{Grafting percentage(\%)} = \frac{\text{graft copolymer} - \text{grafted gelatin}}{\text{grafted gelatin}} \times 100$$

$$\text{Grafting efficiency(\%)} = \frac{\text{grafted P(BMA)}}{\text{grafted P(BMA)} + \text{homopolymer}} \times 100$$

$$\text{Total conversion(\%)} = \frac{\text{grafted P(BMA)} + \text{homopolymer}}{\text{added monomer}} \times 100$$

한편, 인공피부로서의 이용가능성을 보기 위해 사용한 공중합체의 조성은 표 1에 나타내었다.

표 1 그래프트 공중합체의 조성.

Table 1 Composition of Graft Copolymers.

Membranes	Grafting Percentage(%)
GPB-1	98.3
GPB-2	154.1
GPB-3	220.8

GPB : Gelatin-g-P(butyl methacrylate)

## 2.5 막의 제조

합성한 공중합체를 ethylene chlorohydrin에 30wt.%로 녹여 유리판 위에 제막한 후 40℃에서 감압건조하였다. 용매증발이 끝난 유리판을 차가운 에탄올에 침적시켜 막을 분리하고 24시간 동안 건조한 후 사용하였다.

팽윤도 및 기계적 특성실험에 사용한 막의 두께는 100~110μm이었고, 20~30μm인 시편을 만들어 투

과실험을 하였다.

## 2.6 공중합체의 확인

제조한 그래프트 공중합체막을 IR 스펙트럼으로 조사하여 gelatin에 BMA가 그래프트 되었음을 확인하였고, 전자현미경에 의해 그래프트 공중합체막의 표면구조 형태를 관찰하였다.

## 2.7 막의 특성시험

### (1) 팽윤도 측정

건조된 막의 무게를 정확히 측정한 후 증류수를 채운 시험관에 넣고 36℃ 항온조에서 일정하게 온도를 유지하면서 시간에 따라 측정하였다. 팽윤된 막의 무게는 표면의 수분을 여과지로 완전히 제거한 후 아래식을 이용하여 측정하였으며, 무게가 더 이상 증가하지 않을 때 까지 반복하였다.

$$Qw(\%) = (X_2 - X_1) / X_1 \times 100$$

Qw : 막의 팽윤도

X<sub>1</sub> : 건조된 막의 무게

X<sub>2</sub> : 팽윤된 막의 무게

### (2) 기계적인 특성

건조상태의 막과 더 이상의 무게변화를 일어나지 않을 때 까지 충분히 팽윤된 상태의 막을 20℃에서 제특성을 측정하였다. 이 때 사용한 막의 두께는 100~110μm이고 크기는 9×30mm로 제조하였으며, crosshead speed는 100mm/min., chart speed는 200 mm/min., 그리고 head의 간격은 10mm로 고정하였다.

### (3) 기체투과성

그림 2와 같은 수증기투과 장치<sup>23)</sup>를 이용하여 36℃ 항온하에서 시간에 따른 중량을 측정하여 투과계수(g·cm·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)를 계산하였다.

산소투과 실험은 batch식<sup>24)</sup> 투과장치를 사용하였으며 막을 투과한 산소는 soap film flow meter로 단위부피당 투과시간을 측정하여 투과계수 [cm<sup>3</sup>·(STP)·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg]를 산출하였다.

### (4) 생분해성

박테리아에 의한 생분해능을 검토하기 위하여 1l의 증류수에 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.7g, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.7g, MgSO<sub>4</sub>·

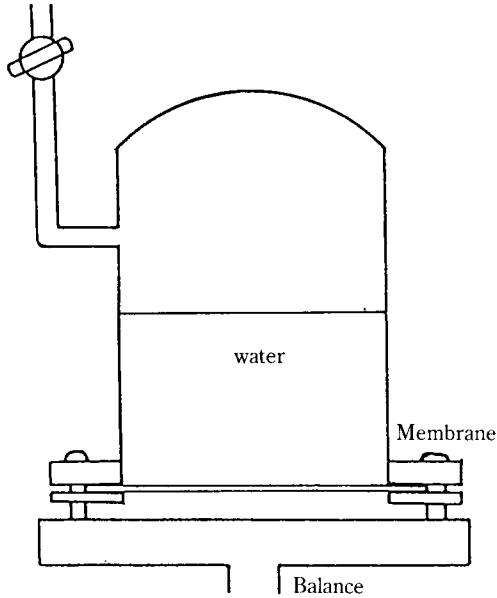


그림 2 수증기 투과 실험 장치.  
**Fig. 2** Apparatus for water vapor permeability measurement.

7H<sub>2</sub>O 0.7g, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1.0g, NaCl 0.005g, FeSO<sub>4</sub> 0.002g, ZnSO<sub>4</sub> 0.002g 및 MnSO<sub>4</sub> 0.001g을 넣어 pH가 6.4인 배양액을 조제하여 사용하였다.

시험관에 일정량의 공중합체와 배양액을 넣고 120℃에서 20분간 멸균시킨 후 단백질분해능이 우수한 *Bacillus subtilis*와 *Serratia marcescens*를 각각 0.1 ml씩 접종시키고 30℃의 교반기가 부착된 배양기에서 생물분해 실험을 하였다.

일정주기로 시험관을 꺼내어 박테리아의 활동을 중지시키기 위하여 0.1% HgCl<sub>2</sub> 용액에 약 10분간 침적시켰으며, 증류수로 세척하여 24시간동안 감압 건조한 다음 건조된 시료의 무게를 측정하여 무게 감소율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 그라프트 공중합

Gelatin에 P(BMA)가 그라프트 되었는지를 확인

하기 위하여 그 공중합체막의 IR 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 보는 바와같이 gelatin 단독에서는 1640cm<sup>-1</sup>에서의 amide I band와 1550cm<sup>-1</sup>의 amide II band가 나타나고, P(BMA)에서는 methacrylate계 단량체가 갖고 있는 ester의 C=O결합에 의한 흡수대가 1730cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있으며 gelatin-g-P(BMA)는 amide band와 carbonyl결합이 같이 나타나는 것으로보아 gelatin에 P(BMA)가 그라프트 공중합된 것을 확인하였다.

한편, 공중합체막의 표면구조 형태를 관찰한 전자현미경 사진을 그림 4에 나타내었는데, gelatin은 매우 균일하고 평평한 표면을 갖고 있는 반면 gelatin-g-P(BMA)의 막은 다공질의 불규칙한 형태를 보여 줌으로써 gelatin 막과는 매우 상이한 morphology를

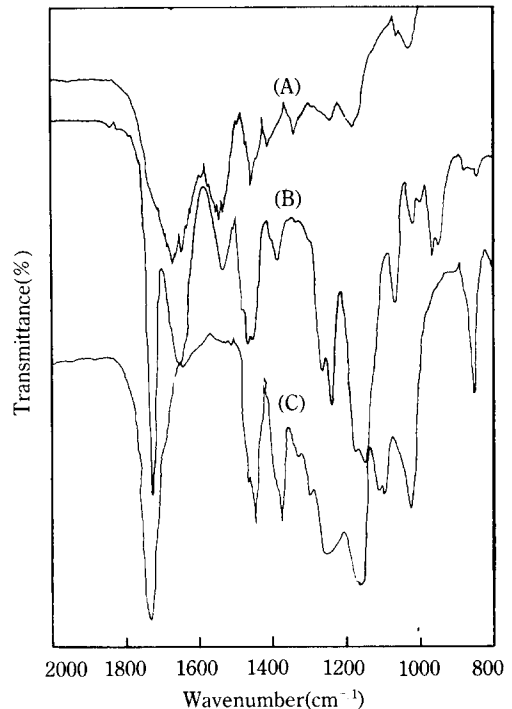


그림 3 Gelatin (A)와 Gelatin-g-P(BMA) (B) 그리고 P(BMA) (C)의 IR 스펙트라.

**Fig. 3** Infrared spectra of Gelatin (A), Gelatin-g-P(BMA) (B), and P(BMA) (C).

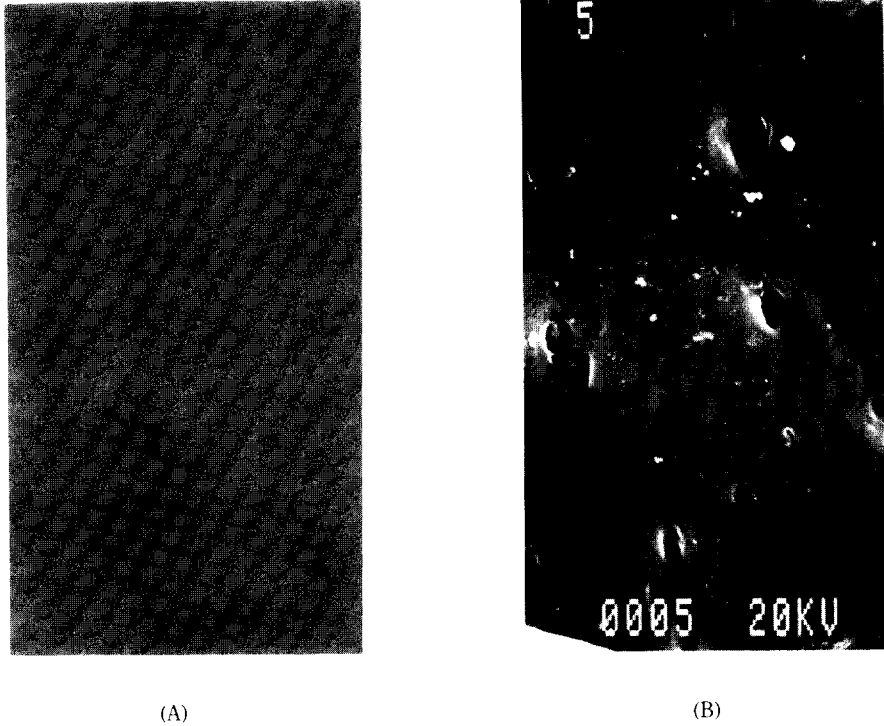


그림 4. Gelatin (A)와 Gelatin-g-P(BMA) (B)막의 전자현미경사진.

Fig. 4 The scanning electron micrographs of Gelatin (A) and Gelatin-g-P(BMA) (B) membranes.

보여주고 있다.

(1) 단량체농도 및 개시제농도의 영향

그라프트 공중합반응에서 gelatin 1.25g, 개시제농도  $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , 그리고 반응온도  $70^\circ\text{C}$ 에서 120분동안 반응시켰을때 BMA의 농도변화에 따른 그라프트율을 그림 5에 나타내었다.

단량체농도가 증가할 수록 grafting percentage는 거의 직선적으로 급격하게 증가하였고 total conversion은 초기농도에서는 급격히 증가하다가 단량체농도가  $2.86 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$  부근에서 약 90% 정도에 달하면서 분화되었다. 또한, grafting efficiency는 단량체농도의 증가에 따라 약 10% 감소율을 나타내었는데 이는 단량체농도가 증가할 수록 gelatin 그라프트 공중합체보다 homopolymer의 생성이 점차 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

또한 KPS의 농도를  $1.94 \sim 11.52 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 범위

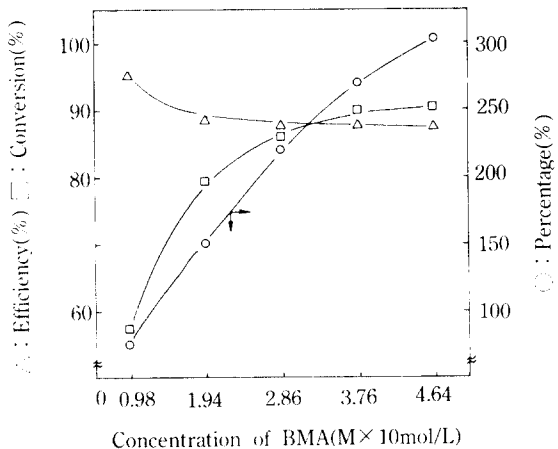


그림 5 중합에 대한 BMA농도의 영향.

Fig. 5 Effect of BMA concentration on grafting.

[Gelatin : 1.25g, Initiator :  $7.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
Reaction temp. :  $70^\circ\text{C}$ , Reaction time : 2hrs.]

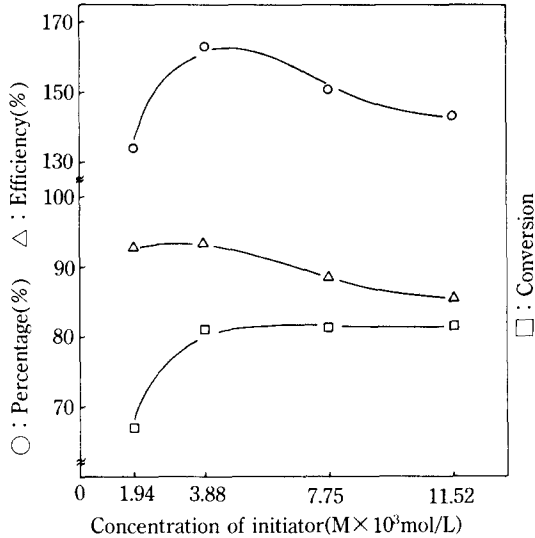


그림 6 Gelatin에 P(BMA)의 중합에 대한 개시제 농도의 영향.

Fig. 6 Effect of initiator concentration on grafting of P(BMA) onto gelatin.

[Gelatin : 1.25g, BMA :  $1.94 \times 10^{-3}$  mol/l Reaction temp. : 70°C, Reaction time : 2hrs.]

로 변화시켰을 때 BMA의 그래프트율을 그림 6에 나타내었다. 개시제의 농도가  $3.88 \times 10^{-3}$  mol/l까지는 증가하다가 그 이상의 개시제농도에서는 grafting percentage와 efficiency는 감소하였고 conversion은 81%로 거의 평형상태에 달하였다. 이러한 경향은 초기  $3.88 \times 10^{-3}$  mol/l까지의 개시제농도는 gelatin에 활성 site를 형성시키는데 작용하지만 더 이상의 개시제농도는 gelatin에 redox system을 형성하여 성장사슬에 정지를 일으키기 때문으로 생각된다.

이와 유사한 결과가 gelatin에 ethyl acrylate<sup>25)</sup>와 butyl acrylate<sup>12)</sup>의 그래프트 공중합에서도 나타나고 있다.

#### (2) 반응온도 및 반응시간의 영향

반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 그림 7에 나타내었는데 70°C 부근에서 grafting percentage는 가장 높았고, total conversion은 온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 보였으며 efficiency는 현저히 감소하였다.

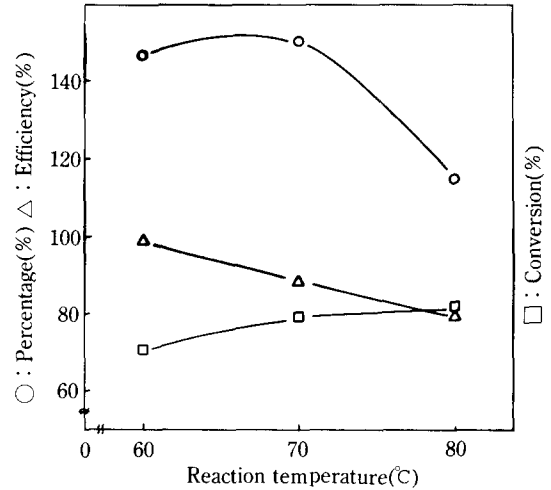


그림 7 Gelatin에 P(BMA)의 중합에 대한 반응온도의 영향.

Fig. 7 Effect of reaction temperature on grafting of P(BMA) onto gelatin.

[Gelatin : 1.25g, BMA :  $1.94 \times 10^{-3}$  mol/l Initiator :  $7.75 \times 10^{-3}$  mol/l, Reaction time : 2hrs.]

이와같이 높은 온도에서 grafting percentage가 감소하고 conversion이 증가하는 것으로 보아 고온일수록 homopolymer의 생성이 gelatin에 그래프트되는 것보다 높아지는 것을 알 수 있다.

반응시간과 그래프트율과의 관계를 그림 8에 나타내었다.

그림 8에서 보는 바와같이, grafting percentage와 conversion은 약 80 min.까지 증가하다가 그 이상의 반응시간에서는 더 이상의 증가가 일어나지 않았으며 grafting efficiency는 큰 변화가 없었다.

이와같이 반응초기에 grafting percentage와 efficiency가 증가하는 현상은 중합초기에 생성된 라디칼이 gelatin의 활성 site수를 증가시키는데 작용하고 그 이상에서는 더 이상의 활성 site가 gelatin에 형성되지 않기 때문이라고 해석할 수 있다.

### 3.2 막의 특성

36°C 증류수에서 그래프트 공중합체 막의 시간에 따른 흡수율을 그림 9에 나타내었다. GPB에 graf-

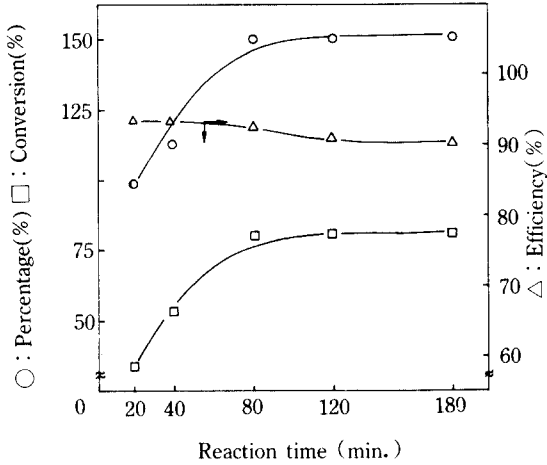


그림 8 Gelatin에 P(BMA)의 중합에 대한 반응시간의 영향.

Fig. 8 Effect of reaction time on grafting of P(BMA) onto gelatin.

[Gelatin : 1.25g, BMA :  $1.94 \times 10^{-1}$  mol/l Initiator :  $7.75 \times 10^{-3}$  mol/l, Reaction time : 2hrs.]

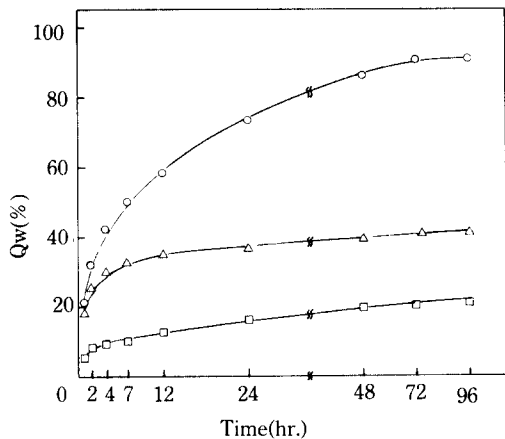


그림 9 36°C 증류수에서 막의 시간에 따른 팽윤도.

Fig. 9 Degree of swelling vs. time of membranes in water at 36°C.

○ : GPB-1 △ : GPB-2 □ : GPB-3

ting percentage가 증가 할 수록 팽윤도는 감소하였고, 48시간까지 완만한 증가를 보였으며 그 이상에

서는 평형상태에 도달하였다.

20°C에서 측정된 막의 기계적성질은 표 2에 나타내었는데 grafting percentage가 증가 할 수록 건조와 습윤상태에서의 tensile strength는 증가하였으며 건조상태가 습윤상태 보다 더 큰 강도를 나타내었고, elongation은 GPB-1과 GPB-3보다 GPB-2가 두배 이상 좋은 elongation을 갖고 있었다.

표 3은 GPB의 수증기와 산소 투과계수를 나타낸 것으로 수증기 투과성은 grafting percentage가 증가 할 수록  $8.20 \times 10^{-9} \sim 3.71 \times 10^{-9}$ 으로 다소 떨어지는

표 2 20°C에서 건조된 막과 습윤된 막의 인장강도와 신장율.

Table 2 Tensile Strength and Elongation of Dry and Wet Membranes at 20°C.

Membranes <sup>a)</sup>	Tensile Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		Elongation(% <sup>b)</sup> )	
	Dry	Wet	Dry	Wet
GPB-1	76.79	53.76	120.0	199.0
GPB-2	92.39	59.80	403.0	425.0
GPB-3	115.03	77.19	198.5	182.5

<sup>a)</sup> Thickness of membranes : 100~110μm

Size of membranes : 9×30mm

<sup>b)</sup> Elongation(%) =  $\frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100$

L<sub>1</sub> : Length of initial membrane

L<sub>2</sub> : Length of elongated membrane

표 3 36°C에서 수증기와 산소의 투과계수.

Table 3 Permeability Coefficients of Water Vapor and Oxygen at 36°C.

Membranes	$\bar{P}_{H_2O} \times 10^9$	$\bar{P}_{O_2} \times 10^9$
GPB-1	8.22	8.65
GPB-2	4.73	6.30
GPB-3	3.71	5.57

Thickness of membranes : 20~30μm

Unit :  $\bar{P}_{H_2O}$  : [g · cm/cm<sup>2</sup> · sec]

$\bar{P}_{O_2}$  : [cm<sup>3</sup> · (STP) · cm/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg]

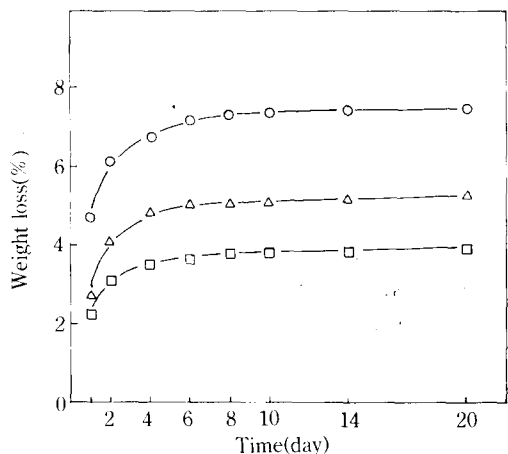


그림 10 30℃에서 bacillus subtilis와 serratia marcescens가 배양된 그라프트 공중합체의 시간에 따른 질량감소.

Fig. 10 Weight loss vs. time curves of graft copolymers incubated with bacillus subtilis and serratia marcescens in 30℃.

○ : GPB-1 △ : GPB-2 □ : GPB-3

경향을 나타냈으며, 산소 투과성 또한 유사한 투과계수를 갖고 있었다.

이것은 정상피부의 수증기 투과계수인  $3.47 \times 10^{-7} \sim 5.78 \times 10^{-7}$ 과 실리콘막의 산소 투과계수인  $6.0 \times 10^{-8}$ 보다 다소 떨어지는 투과계수를 갖고 있었다.

또한, 박테리아에 의한 생분해율은 그림 10에 나타내었다.

그림에서와 같이 처음 4일까지는 급격한 무게감소를 보였으나 그 이후에는 완만한 감소를 나타내었고, 약 14일이 경과하면서 부터는 더 이상의 무게감소가 일어나지 않음을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

Gelatin에 BMA을 그라프트 공중합하여 gelatin-g-P(BMA)를 합성한 다음 막을 제조하여 생체적합성 실험을 한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 최적중합조건은 단량체농도  $2.86 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ , 개시제농도  $3.88 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  이었고, 반응온도는

60℃ 그리고 반응시간 80 min.에서 가장 좋은 그라프트율을 나타내었다.

2. 흡수율은 그라프트율이 증가할 수록 감소하였으며, 약 48시간이 지난 후에야 거의 평형상태에 도달하였다.

3. 기체투과성은  $10^{-9}$ 으로써 정상피부( $10^{-7} \sim 10^{-8}$ )보다 다소 낮은 투과성을 나타내었으며, 박테리아에 의한 생분해율은 약 14일이면 더 이상의 분해가 일어나지 않았다.

이상의 결론으로 부터 기체투과성만 다소 향상시킨다면 인공피부로서의 이용가능성이 있을 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) G. N. Ramachandran, ed., Treatise on Collagen, Academic Press, Inc., New York, 1967.
- 2) P. P. Fietzek and K. Kuhn, *Int. Rev. Connect. Tissue Res.* Vol. 7, p. 1, 1976.
- 3) G. S. Kumar, V. Kalpagam, and U. S. Nandi, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, p. 3075, 1984.
- 4) G. M. Brauer and D. J. Termini, *ibid.*, Vol. 17, p. 2557, 1973.
- 5) T. Nagabhushanam, K. T. Joseph, and M. Santappa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Vol. 12, p. 2953, 1974.
- 6) K. F. Gazeley, *NR Technol.* Vol. 9(2), p. 32, 1978.
- 7) R. Mehrotra, B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 22, p. 3003, 1978.
- 8) B. N. Misra, R. Dogra, and I. K. Metha, *Indian J. Chem.*, Vol. 17A, p. 390, 1979.
- 9) B. N. Misra, R. Dogra, I. Kaur, and D. Sood, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 18, p. 341, 1980.
- 10) N. Nishioka, Y. Matsumoto, T. Yumen, K. Moinmae, and K. Kosai, *Polym. J.*, Vol. 18(4), p. 323, 1986.
- 11) A. K. Pradhan, N. C. Pati, and P. L. Nayak, *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol. A17(8), p. 1225, 19



- 82.
- 12) B. N. Misra, J. K. Jassal, and C. S. Pande, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, Vol. 11, p. 2369, 1973.
  - 13) B. N. misra, I. Kaur, and R. Dogra, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 24, p. 1595, 1979.
  - 14) B. N. Misra, I. K. Mehta, and R. Dogra, *ibid.*, Vol. 25, p. 235, 1980.
  - 15) B. N. Misra, A. S. Singha, and R. K. Saharma, *ibid.*, Vol. 27, p. 1321, 1982.
  - 16) G. S. Kumar, V. Kalpagam, and U. S. Nandi, *ibid.*, Vol. 26, p. 3633, 1981.
  - 17) *ibid.*, Vol. 29, p. 3075, 1984.
  - 18) *ibid.*, Vol. 30, p. 609, 1985.
  - 19) *ibid.*, Vol. 30, p. 915, 1985.
  - 20) 조동수, 김범철, 강성우, 성용길, *Polymer(Korea)*, Vol. 11(5), p. 417, 1987.
  - 21) 민동선, 이규현, 김계용, *Polymer(Korea)*, Vol. 8(3), p. 185, 1984.
  - 22) M. D. K. Kumaraswamy, K. P. Rao, and K. T. Joseph, *Eur. Polym. J.*, Vol. 16, p. 353, 1980.
  - 23) 相羽誠一, 箕浦憲彦, 富士原行彦, 高分子, Vol. 39(4), p. 299, 1982.
  - 24) K. Y. Kim and K. H. Toh, *Polymer(Korea)*, Vol. 5, p. 34, 1981.
  - 25) A. George, G. Radhakrishnam, and K. T. Joseph, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, p. 703, 1984.