

항균제로서 *m*-크레졸의 Moiety를 가지는 고분자의 합성과 특성

김우석[†] · 현석희 · 이동호 · 민경은 · 박이순 · 서관호 · 강인규

경북대학교 고분자공학과

(2002년 2월 25일 접수, 2002년 3월 29일 채택)

Synthesis and Characterization of Polymers with the Moiety of *m*-Cresol as a Microbicide

W. S. Kim[†], S. H. Hyun, D. H. Lee, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, and I. K. Kang

Department of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

[†]e-mail : wskim@bh.knu.ac.kr

(Received February 25, 2002; accepted March 29, 2002)

요약 : 항균제인 *m*-크레졸을 아크릴로일클로라이드와 반응시켜 *m*-크레실아크릴레이트를 합성하고 이를 메틸메타크릴레이트와 아크릴산과 3성분 라디칼 공중합시켜 *m*-크레졸 moiety를 가지는 고분자를 합성하였다. 이들 고분자중의 *m*-크레실아크릴레이트단위는 핵자기공명스펙트럼으로부터 각각 4.7 mol%와 10.1 mol%로서 측정되었다. 이들 고분자의 수평균분자량은 12000~15000이었다. 이들 고분자는 가수분해를 통해 *m*-크레졸을 방출하였고 방출되는 그 양은 pH증가에 따라 증가하였다. 이것은 고분자중의 아크릴산 단위의 카르복실기의 수소가 pH증가에 따라 해리하기 용이하기 때문인 것으로 설명된다. 아울러 이들 고분자는 양성균 *S. aureus*와 음성균 *E. coli*에 대해서 항균성을 나타내었다.

ABSTRACT : By the reaction of *m*-cresol as a microbicide with acryloyl chloride *m*-cresyl acrylate (CA) was synthesized, and polymers with the moiety of *m*-cresol were prepared by the radical terpolymerization of CA-methylmethacrylate-acrylic acid. The contents of CA unit in the polymers were found to be 4.7 mol% and 10.1 mol% from their nuclear magnetic resonance spectra. The number-average molecular weights of the polymers were in the range of 12000 to 15000. Through the hydrolysis of the polymers *m*-cresol was released. The release rate of the microbicide increased with increasing pH of the release medium. This result can be attributed to enhanced proton dissociation of carboxyl group of the acrylic acid unit in the polymers. These polymers showed microbicidal activities for *S. aureus* as a positive microbe and *E. coli* as a negative microbe.

Keywords : microbicide, *m*-cresyl acrylate, terpolymerization, release.

서 론

항균제를 고분자에 혼합하여 사용하면 항균제가 고분자로부터 쉽게 빠져 나와 그 지속성이 문제가 되어 오늘날 항균제를 고분자에 결합시킨 고분자항균제가 요구되고 있다.^{1,2} 이런 고분자항균제는 몇 가지가 보

고되어 있다. 그 예로서 주석을 결합시킨 아크릴고분자와³⁻⁸ 8-히드록시퀴놀린의 moiety를 결합시킨 아크릴고분자가^{1,9,10} 있다. 전자는 antifouling 선박용페인트로 사용되고 있으나^{6,7} 주석의 강한 독성 때문에 심각한 규제를 받고 있다.¹¹⁻¹³ 후자의 고분자는 항균성의 효능이 불충분한 것으로 보고되고 있다.²

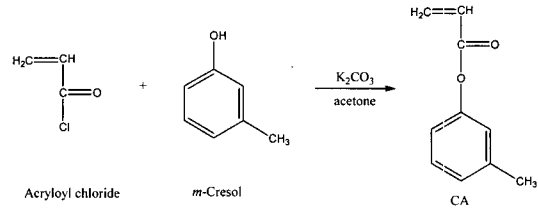
m-크레졸은 방부제 또는 anti-itching용의 향균제로^{14,15} 이용되고 있으나 아직까지 *m*-크레졸의 moiety를 결합시킨 고분자는 검토되어 있지 않다. 더욱이 *m*-크레졸은 히드록시기를 가지고 있어서 이 화합물의 moiety를 가지는 아크릴단량체를 쉽게 합성할 수 있고 이 단량체를 고분자화하면 에스테르결합의 가수분해를 통해 *m*-크레졸을 방출하는 고분자가 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 *m*-크레졸 moiety를 가지는 아크릴단량체를 합성하고 이 단량체를 메틸메타크릴레이트와 아크릴산과 삼성분 라디칼공중합하여 향균제 moiety를 함유하는 아크릴고분자를 합성하였고 아울러 이 고분자의 *m*-크레졸 방출특성, 향균성 등을 조사하였다.

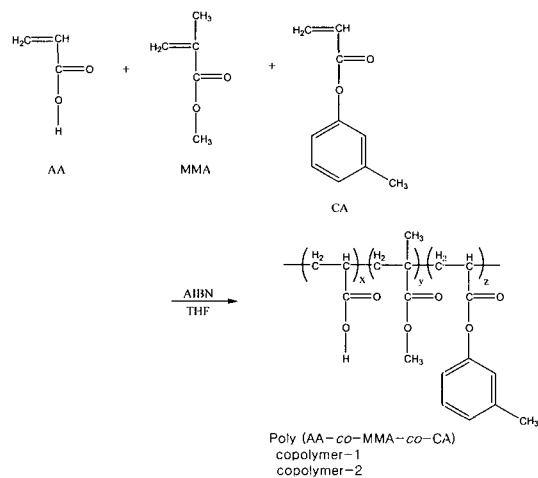
실 험

시 약. 아크릴로일클로라이드 (Aldrich)와 트리에틸아민 (TEA, Aldrich)은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. *m*-크레졸 (Aldrich)은 시약급을 감압증류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 시약급을 메탄올로 재결정하였고, 테트라히드로퓨란 (THF)은 시약급을 나트륨 존재 하에 환류한 후 증류하였으며, 아세톤은 황산마크네시움 존재 하에 환류한 후 증류하였다. 아크릴산 (AA)은 시약급을 copper stearate 존재 하에 감압증류하여 사용하였고 메틸메타크릴레이트 (MMA)는 시약급을 5%수산화나트륨수용액으로 세척하고 염화칼슘으로 물을 제거한 후 히드록시기의 존재 하에 감압증류하여 사용하였다. 방출실험에 사용한 반투막은 분자량이 1000 이하의 물질을 통과시킬 수 있는 Spectrum Medical사의 제품이었다. 그 외 화합물은 시약급을 그대로 사용하였다.

단량체의 합성. *m*-크레졸 moiety를 가지는 cresyl acrylate (CA)는 Scheme 1의 반응식에 나타낸 것처럼 *m*-크레졸과 아크릴로일클로라이드를 다음과 같이 반응시켜 합성하였다. *m*-크레졸 10.5 mL (0.1 몰)과 K₂CO₃ 13.8 g (0.1 몰)를 아세톤 100 mL에 녹이고 여기에 아크릴로일클로라이드 8.8 mL (0.12 몰)을 0 °C에서 교반하면서 서서히 떨어뜨렸다. 이 혼합물을 교반하면서 5 °C에서 5시간 반응시켰다. 용



Scheme 1. Synthesis of CA.



Scheme 2. Terpolymerization of AA-MMA-CA.

매를 제거한 액체생성물을 물로 세척하였다. 세척한 액체를 1.4 mmHg에서 감압증류하여 54~56 °C (분현¹⁶ : 70.5 °C/1.5 mmHg)의 생성물 12.9 g (수율 80%)을 얻었다.

공중합체의 제조. 삼원공중합체 poly(AA-co-MMA-co-CA)는 Scheme 2의 반응식에 따라 다음과 같이 합성하였다. 공중합체-1에 대해서 AA, MMA 및 CA 3가지 단량체를 0.41 g (10 mol%) : 5.41 g (85 mol%) : 0.49 g (5 mol%)비율하고 공중합체-2에 대해서 그 3종류의 단량체를 0.41 g (10 mol%) : 5.09 g (80 mol%) : 0.97 g (10 mol%)비율하여 THF 20 mL에 녹이고 여기에 3가지 단량체의 합친 몰에 대해 1×10^{-2} 몰 비의 AIBN을 첨가하였다. 이 용액을 50 mL의 앰플에 넣고 탈기하였다. 이 중합관을 65 °C의 항온조에서 48시간 가열하였다. 생성된 중합체는 다량의 *n*-헥산에 침전시켜 분리하고 감압

건조하였다.

측 정. 단량체와 공중합체의 수소핵자기공명 (NMR) 스펙트럼은 Bruker사의 Avance Digital 400 NMR 분광계로 측정하였다. 단량체의 질량스펙트럼은 Hewlett Packard 5908 질량분석계로 측정하였다. 공중합체의 열분해온도는 Dupont 2100 열중량분석기 (TGA)로 질소기류하에서 30 °C/min의 속도로 측정하였고 유리전이온도 (T_g)는 Dupont 2000 시차열분석기 (DSC)를 사용하여 질소기류하에서 20 °C/min 속도로 측정하였다. 공중합체로부터 가수분해되어 방출되는 항균제 *m*-크레졸의 농도를 측정하는데 이용하기 위해 인산수소나트륨과 인산이수소칼륨을 사용하여 제조한 pH 5, 7 및 9의 완충용액에서 *m*-크레졸의 흡광계수를 Shimadzu UV-2100분광광도계로 측정하였다. 공중합체의 분자량은 용매로 THF를 사용하여 Waters사 Alliance 2000 겔투과 크로마토그래프 (GPC)로 측정하였다.

방출실험.^{10,17} 두 종류의 공중합체시료를 100 mesh보다 작은 분말로 분쇄하였다. 각각의 시료 20 mg을 셀룰로오스 반투막에 넣고 이 반투막의 양쪽 끝을 고무줄로 묶었다. 이 반투막을 완충용액 20 mL가 채워져 있는 시험관에 넣고 시험관을 캡으로 밀폐하였다. 이들 시험관을 30 °C의 항온조에 넣고 교반하면서 일정시간마다 3 mL를 취하여 공중합체로부터 방출된 항균제의 농도를 UV분광광도계로 측정하였다. 측정할 때에 사용한 3 mL 용액은 반투막 안에 되돌려 넣었다.

항균시험. 합성한 두 종류 중합체의 항균성을 시험하기 위해 균주로 양성균 *S. aureus*와 음성균 *E. coli*를 선택하였다. 지름 12 mm의 원형 시료 0.2 g을 pH 7의 인산완충용액 10 mL에 넣고 이 용액에 10⁴배 희석한 균주용액 100 μ L를 첨가한 뒤 진탕법에¹⁸ 따라 6시간 진탕하였다. 이 용액 100 μ L를 평판배지에 접종하여 37 °C에서 24시간 배양한 후 생육한 colony수를 측정하고 희석배율을 곱하여 생균수를 산출하여 감균율을 계산하였다.

결과 및 고찰

단량체의 확인. 단량체 CA의 NMR스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 이 스펙트럼은 피이크면적과

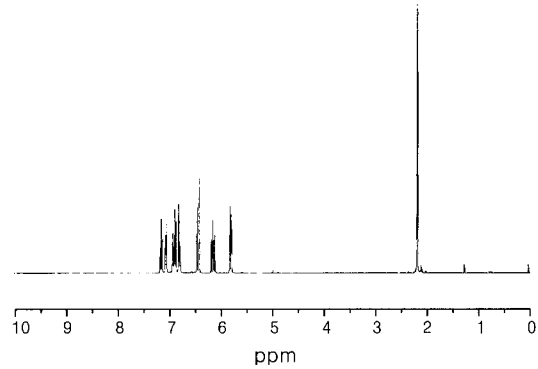


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of CA in CDCl₃.

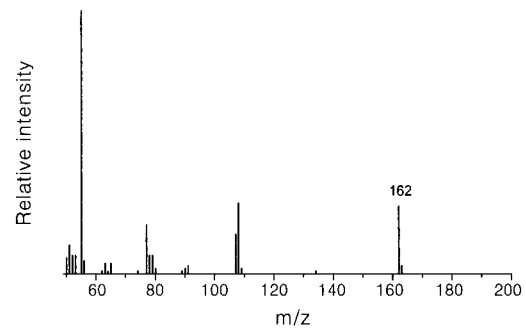


Figure 2. Mass spectrum of CA.

화학적 이동에 의하면 2.2 ppm 부근에서 벤젠환에 결합되어 있는 메틸기의 수소피이크를 나타내었고 6.0 ppm과 6.6 ppm 부근에서 비닐기의 메틸렌 수소 피이크를 나타내었다. 또한 6.3 ppm 근처에서 비닐기의 메틴의 수소피이크를 나타내었고 6.9~7.3 ppm에서 벤젠환의 수소피이크를 나타내었다. Figure 2는 CA의 질량스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼은 질량수 162에서 피이크를 나타내었고 이 값은 CA의 분자량에 해당한다. 따라서 이들 결과는 CA가 합성되었음을 뜻한다.

공중합체의 확인. CA를 10 mol%로 하여 제조한 공중합체-2의 NMR스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 폴리메틸메타크릴레이트의 NMR스펙트럼에 의하면 이 공중합체의 0.8~1.1 ppm 부근에서의 두 개의 피이크는 MMA 단위의 메틸기의 수소에 기인하는 것이다. 2.4 ppm에서의 피이크는 CA단위의 벤젠환에 결합되어 있는 메틸기의 수소에 기인하는 것이고 3.7

ppm에서의 피이크는 MMA단위의 메톡시기의 메틸기의 수소에 해당하는 것이며, 7.2 ppm 부근의 피이크는 CA단위의 벤젠환의 수소에 해당하는 것이다. 1.3~2.0 ppm의 피이크들은 AA단위, CA단위, 및 MMA단위의 메틸렌기의 수소와 AA단위 및 CA단위의 메틴기의 수소에 기인하는 것으로 추측된다. 그리고 엑스표시된 피이크는 NMR용매 아세톤의 수소에 해당한다.

공중합체중의 CA단위의 벤젠환의 6.9~7.3 ppm 부근의 수소피이크, MMA단위의 메톡시의 3.7 ppm 부근의 수소피이크 및 3성분단위의 0.8~2.4 ppm 수소피이크 각각의 면적을 이용하여 두 종류의 공중합체의 AA, MMA 및 CA단위의 각각의 함량을 계산하였다. 이 계산을 할 때 아세톤용매의 피이크면적을 제외하였다. 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 두 종류의 공중합체의 중합수율도 Table 1에 나타내었고 이들 공중합체의 수평균분자량 (M_n), 중량평균분자량 (M_w) 및 그 비도 Table 1에 나타내었다.

물 비를 달리한 두 종류의 AA-MMA-CA계를

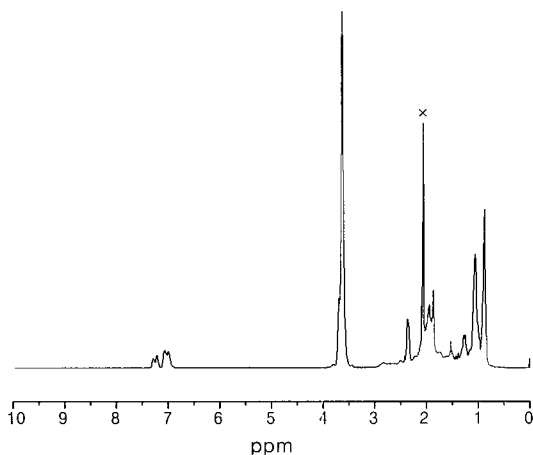


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of the copolymer-2.

48시간 중합시켰을 때 그 수율은 Table 1에서 보는 것처럼 90%이상으로 대단히 높았다. 그리고 공중합체의 조성은 대체로 공급조성과 유사하였다. 이것은 공중합체의 수율이 3종류 단량체의 대부분이 공중합에 참여하였기 때문일 것이다. 두 종류의 공중합체의 수평균분자량과 중량평균분자량은 CA공급조성 10 mol%의 경우가 5 mol%의 경우보다 낮았다. 이 결과로 미루어 CA단량체가 MMA와 AA보다 사슬이동반응이 쉽게 일어나는 것으로 추측된다. 이들 공중합체는 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 벤젠, 아세톤, THF, 디메틸포름아미드 등에 녹았으나 메탄올, 에탄올, *n*-헥산, 에틸에테르 등에는 녹지 않았다.

중합체의 열적 성질. 공중합체의 TGA thermogram을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 것처럼 이들 두종류의 공중합체의 열분해 특성은 거의 비슷하였고 초기열분해온도는 대략 290 °C였다. 공중합체의 DSC thermogram을 Figure 5에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 공중합체-1의 유리전이온도는 106.5 °C였고 공중합체-2의 유리전이온도는 99.8 °C였다. 이 차이는 크지는 않지만 두 종류의 공중합체중의 MMA단위와 CA단위의 조성의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

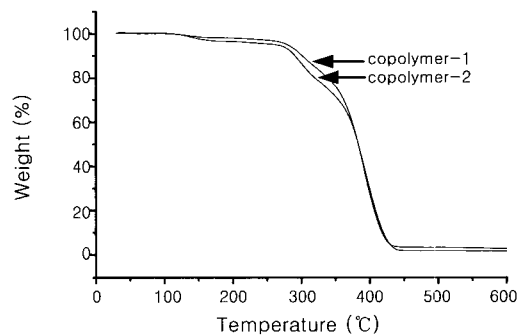


Figure 4. TGA thermograms of the copolymers.

Table 1. Characterization of the Copolymers

copolymer	feed composition		copolymer composition ^a	M_n^b	M_w^b	M_w/M_n
	[AA]:[MMA]:[CA]	yield(%)				
	(mol %)		(mol %)			
copolymer-1	10 : 85 : 5	95	8.7 : 86.6 : 4.7	14,800	38,900	2.6
copolymer-2	10 : 80 : 10	93	8.8 : 81.1 : 10.1	12,300	36,300	3.0

^a Determined by NMR spectroscopy. ^b Measured in THF with GPC.

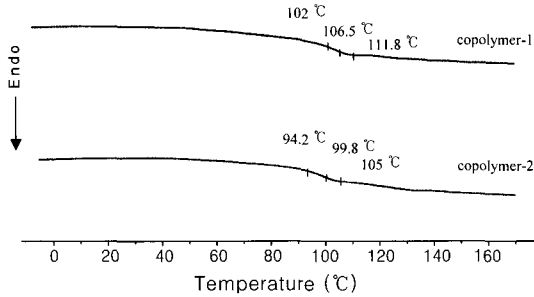


Figure 5. DSC thermograms of the copolymers.

공중합체의 *m*-크레졸 방출. 제조한 공중합체-1과 공중합체-2를 pH 5, 7 및 9의 완충용액에 담구어 두었을 때 이들 용액은 276 nm에서 *m*-크레졸의 자외선 흡수 띠가 나타나고 시간이 지나면서 점점 흡수 띠의 강도가 증가하는 것을 관측하였다. 이것은 이들 완충용액에서 *m*-크레졸이 방출되는 것을 의미한다.

공중합체로부터 가수분해되어 방출되는 *m*-크레졸의 양을 측정하는데 필요한 *m*-크레졸의 몰흡광계수는 흡수파장 276 nm와 완충용액 pH 5, 7 및 9에서 각각 1304, 1404 및 1394였다.

m-크레졸의 방출량이 pH에 미치는 영향을 살펴 보기 위해 CA공급조성을 5 mol%로 제조한 공중합체-1의 *m*-크레졸 방출량을 방출시간에 따라 플로트한 것을 Figure 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 방출시간 3일까지는 pH가 다른 세가지 완충용액에서 *m*-크레졸이 16~20% 방출되었으나 pH의 영향은 작은 것으로 나타났다. 이것은 방출초기에는 공중합체의 입자표면에 결합된 *m*-크레졸 moiety가 먼저 가수분해되기 때문인 것으로 추측된다. 방출시간이 20일까지 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 21%, 23%, 47%였다. 방출량은 pH증가에 따라 증가하였다. pH 9에서는 pH 5와 7보다 방출량이 훨씬 증가하였는데 알칼리성에서의 방출량이 산성이나 중성에서보다 훨씬 큰 것은 에스테르기의 가수분해가 산성이나 중성에서보다 알칼리성에서 가수분해가 잘 일어나는 것이 하나의 원인일 수 있고 다른 하나는 공중합체중의 아크릴산단위의 칼복실기의 수소가 산성이나 중성에서보다 알칼리성에서 해리되기 쉽고 수소이온이 많이 해리되면 공중합체가 보다 친수성이되어 공중합체입자의 내부까지 물이 침투되어 입자내부의 에

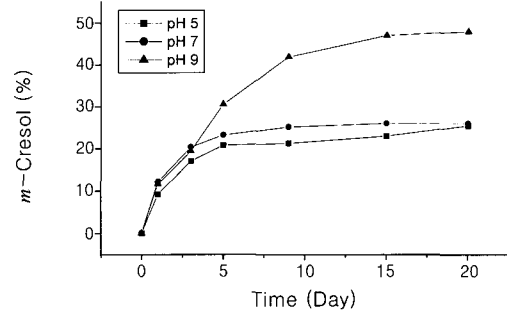


Figure 6. Release of *m*-cresol from the copolymer-1 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

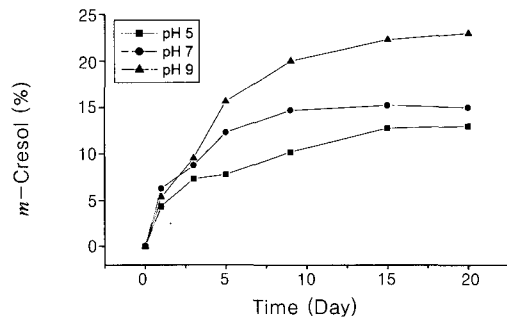


Figure 7. Release of *m*-cresol from the copolymer-2 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

스테르기가 가수분해되기 쉽기 때문일 것이다. 방출 시간 15일까지는 큰 차이는 아니지만 산성에서보다 중성에서 방출량이 많았다. 이것은 흥미로운 결과이다. 일반적으로 에스테르기의 가수분해는 중성보다 알칼리성이나 산성에서 잘 일어나는 것으로 알려져 있기 때문이다. 이 흥미로운 결과는 위에서 설명한 것처럼 이 공중합체가 아크릴산 단위를 포함하므로 산성용액에서는 중성용액에서 보다 아크릴산의 카르복실기의 수소가 해리하기 어려워서 공중합체가 중성용액보다 산성용액에서 물과 접촉하기 어렵게 되기 때문일 것이다.

역시 pH에 따른 *m*-크레졸의 방출량을 조사하기 위해 CA공급조성 10 mol%로 하여 제조한 공중합체-2의 *m*-크레졸의 방출량을 시간에 따라 플로트한 것이 Figure 7이다. 이 그림에서 방출시간이 20일

지나더라도 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 대략 13%, 15%, 및 23%였다. pH증가에 따라 방출되는 *m*-크레졸의 방출량의 경향은 공중합체-1의 방출량의 경향과 동일하였다. 다만 *m*-크레졸 moiety를 많이 함유하는 공중합체-2가 그 moiety를 적게 함유하는 공중합체-1보다 *m*-크레졸의 방출량이 훨씬 적었다. 이것은 *m*-크레졸 moiety가 소수성으로 작용하여 공중합체-2가 공중합체-1보다 물과 접촉하기 어렵기 때문이라 할 수 있다.^{10,17} 따라서 *m*-크레졸의 방출량을 조절하기 위해서는 pH는 물론 공중합체중의 *m*-크레졸의 함량이 중요한 요인이 되는 것으로 판단된다. 그리고 pH와 CA 함량에 따른 공중합체-1과 공중합체-2의 방출량을 고려하면 CA, AA 및 MMA로 구성되는 공중합체는 CA를 장시간 조절방출하는 고분자가 될 수 있다는 것을 알 수 있다.

공중합체의 항균성. 두 종류 공중합체의 음성균 *E. coli*와 양성균 *S. aureus*에 대한 항균성을 나타낸 것이 Figure 8이다. 이 그림에서 보는 것처럼 CA를 4.7 mol% 함유한 공중합체-1의 항균성은 음성균에 대해서 대략 31%였고 양성균에 대해서는 63% 정도였으며 CA를 10.1 mol% 함유한 공중합체-2의 항균성은 음성균에 대해서 대략 18%였고 양성균에 대해서는 51% 정도였다. 이 결과로 보아서 두 공중합체 공히 음성균에 대해서 약한 항균성을 나타내었지만 양성균에 대해서는 상당히 우수한 항균성을 나타내었다. 특히 항균제 moiety를 많이 함유한 공중합체-2보다 그 moiety를 적게 함유한 공중합체-1의 항균성이 높은 것은 흥미롭다. 이 결과는 공중합체의 *m*-크레졸의 방출량에 관계된다는 것을 뜻한다. 왜냐하

면 방출의 실험결과에서 공중합체-1이 공중합체-2보다 *m*-크레졸의 방출량이 많았기 때문이다.

결론

항균제인 *m*-크레졸을 아크로일클로라이드와 반응시켜 CA를 높은 수율로 합성하였고 이 단량체를 메틸메타크릴레이트와 아크릴산과 3성분 라디칼 공중합시켜 *m*-크레졸 moiety의 함량을 달리하는 두 종류의 아크릴고분자를 합성하였다. 핵자기공명스펙트럼으로 분석한 이들 고분자의 CA함량은 4.7 mol%와 10.1 mol%였다. 이들 고분자의 초기열분해온도는 290 °C정도였고 유리전이온도는 100~106 °C였다. 이들 고분자의 수평균분자량은 12000~15000의 범위에 있었다. CA를 적게 함유하는 고분자가 CA를 많이 포함하는 고분자보다 가수분해를 통해 방출되는 *m*-크레졸이 양이 많았다. 이것은 공중합체-1이 공중합체-2보다 소수성이 작아서 물과 친화력이 큰 것으로 해석될 수 있다. 이들 공중합체로부터 방출되는 *m*-크레졸의 양은 pH증가에 따라 증가하였다. 이것은 공중합체중의 아크릴산 단위의 칼본산의 수소가 pH증가에 따라 해리하기 쉽기 때문이다. 이들 공중합체는 양성균 *S. aureus*에 대해서는 51% 또는 63%의 항균성을 나타내었고 음성균 *E. coli*에 대해서는 18% 또는 31% 항균성을 나타내었다.

참고 문헌

1. C. U. Pittman, Jr., G. A. Stahl, and H. Winters, *J. Coat Technol.*, **50**, 49 (1978).
2. I. Mitamura and Y. Arimatsu, U. S. Patent 5,583,230 (1996).
3. N. A. Ghanem, N. N. Messiha, N. E. Ikladious, and A. F. Shaaban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 97 (1981).
4. N. A. Ghanem, N. N. Messiha, M. M. Abad El Malek, N. E. Ikladious, and A. F. Shaaban, *J. Coat. Technol.*, **53**, 57 (1981).
5. A. F. Shaaban and A. A. Mahmoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1191 (1988).
6. A. A. Mahmoud, A. F. Shaaban, M. M. Azab, and N. N. Messiha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1861 (1992).
7. S. H. El-Hamouly, N. N. Messiha, and K. N. Abd El Nour, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2784 (1994).

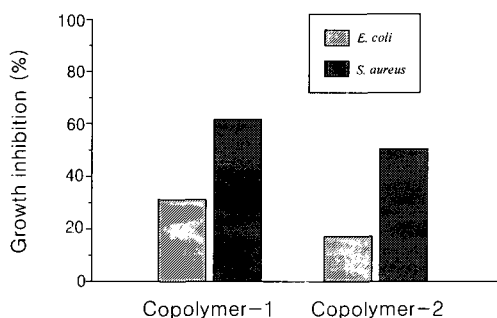


Figure 8. Microbe growth inhibition by the copolymers after 6 hr of shaking.

8. T. Iida, T. Sekiya, T. Kagyama, T. Sugizeki, and Moriya, *Chem. Letters*, 1047 (1996).
9. C. M. Sghibartz, Eur. Pat. Appl. 0,069,559 (1983).
10. W. S. Kim, S. H. Lee, I. K. Kang, and N. K. Park, *J. Controlled Releases*, **9**, 281 (1989).
11. A. A. Arrags, N. Vasishtha, D. Sundberg, G. Bausch, H. L. Vincent, and D. C. White, *J. Ind. Micro.*, **15**, 277 (1995).
12. N. Voulvoulis, M. D. Scrimshaw, and J. N. Lester, *Appl. Organometal Chem.*, **13**, 135 (1999).
13. I. Talosa, L. Merlin, N. De Bertrand, I. M. Bayona, and J. Albaigest, *Environ. Toxicol Chem.*, **11**, 145 (1992).
14. T. Mirza and H. S. I. Tan, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **17**, 1427 (1998).
15. F. Hamaguch and T. Tsutsui, *Japanese J. of Pharmacology*, **83**, 273 (2000).
16. E. M. Filachione, J. H. Lengel, and William P. Ratchford, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 839 (1950).
17. W. S. Kim, S. W. Jung, J. K. Jang, G. H. Kim, and J. K. Lee, *Korea Polym. J.*, **6**, 414 (1998).
18. M. W. Huh, I. K. Kang, D. H. Lee, W. S. Kim, D. H. Lee, L. S. Park, K. E. Min, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2769 (2001).