

크로마토그래피용 고분자 겔의 제조 및 분리특성

김 공 수 · 강 석 호 · 박 명 환* · 이 상 호**

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)동성화학 중앙연구소, **산업기술정보원
(1994년 7월 18일 접수, 1994년 8월 22일 채택)

Preparation and Separation Properties of Polymer Gel for Chromatography

Kong-Soo Kim, Seog-Ho Kang, Myung-Hwan Park*, and Sang-Ho Lee**

Dept. of Ind. and Eng. Chemistry, Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Dongsung Co., Ltd., Central Research Institute, Yongin 449-910, Korea

**Korea Institute of Industrial and Technology Information, Seoul 130-010, Korea

(Received July 18, 1994, Accepted August 22, 1994)

요 약 : 분산중합으로 합성한 폴리스티렌 seed를 사용하여 seed 중합방법으로 단분산성인 다공성 스티렌-디비닐벤젠(St-DVB) 겔과 아크릴로니트릴-에틸렌 디메타크릴레이트(AN-EDMA) 겔을 제조하였다. 합성한 St-DVB 겔과 AN-EDMA 겔은 HPLC용 충전제로 적합한 좁은 입도분포와 다공성을 갖고 있으며, 이들 겔을 충전한 GPC 또는 HPLC용 column은 비교적 높은 효율을 나타내었다. 또한 AN-EDMA 겔을 아미드옥시화한 AAN-EDMA 겔에 대한 Cu^{2+} , Cd^{2+} 및 UO_2^{2+} 이온의 흡착특성을 시험하였다.

Abstract: Monodisperse porous poly(styrene-co-divinylbenzene)(St-DVB) gel and poly(acrylonitrile-co-ethylene dimethacrylate)(AN-EDMA) gel have been prepared by seed polymerization using polystyrene seeds, which were prepared by dispersion polymerization. The St-DVB and AN-EDMA gels had a narrow size distribution and pores suitable for packing materials of HPLC. The columns packed with these gels were proved to have high efficiency for GPC or HPLC columns. Adsorption properties of Cu^{2+} , Cd^{2+} and UO_2^{2+} ions on AAN-EDMA gel prepared from amidoximation of AN-EDMA gel were also determined.

1. 서 론

산업발전과 함께 각종 생산제품이 다양화됨에 따라 제품의 성분분석과 화합물의 분리, 정제하는데 있어서 고도의 정밀성이 요구되고 있다. 이에 따라 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 겔 침투크로마토그래피(GPC) 등의 분석방법이 널리 이용되고 있다. 이들 HPLC 및 GPC용 column 충전제로서는 다공성 고분자 겔이 유용하게 쓰이고 있다[1-4].

입자크기가 균일한 단분산성 고분자 겔은 흡착, 분

리능이 우수하기 때문에 단백질 및 효소의 흡착분리, 금속이온의 흡착분리, 촉매 및 bioreactor 등으로서 용도 개발에 대한 연구가 한창이다[5-7].

최근에 seed 중합[8-11], 분산중합[12, 13], 침전 중합[14-18] 등의 방법으로 입자 크기가 균일한 단분산성 고분자 겔을 제조하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있으며, seed 중합방법이 단분산성 고분자 입자를 제조하는데 많이 응용되고 있다. HPLC용 column 충전제로 사용되고 있는 고분자 겔로는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 등의 소수성 겔과 아크릴아미

드-메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 등과 같은 친수성 겔 등 여러 종류의 고분자겔이 상품화되었다. 국내에서는 아직까지 이들 분리용 고분자 흡착제 및 이온교환수지의 제조기술에 영향을 미치는 교반속도, 중합온도 및 안정제 등의 중합공정 기술이 제대로 확립되지 못하였기 때문에 전적으로 외국에서 수입하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 다단계 팽윤 및 중합방법으로 가교제와 용매의 특성에 따른 고분자 미립자의 다공성, 입자의 크기 등을 조절하고 다분산성 고분자 겔을 제조하여 입자크기, 다공성도 등 일반적인 물성을 실험하였으며, HPLC용 column에 충전한 후 이론단수, 배제한계 분자량 등을 측정하여 분리능을 조사하였다. 또한 제조한 고분자 겔의 특성을 조사하고 화학적 개질 방법으로 치환기를 변화시켜 중금속 및 우라늄의 흡착 분리특성을 시험하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

모노비닐 모노머인 스티렌은 Junsei제, 아크릴로니트릴은 Wako제 시약을 정제하여 사용하였으며, 디비닐 모노머인 디비닐벤젠(DVB)은 Fluka제, 에틸렌디메타크릴레이트(EDMA)는 TCI제 일급시약을 사용하였다.

중합금지제인 hydroquinone-monoethylether를 제거하기 위해 10% NaOH 수용액으로 씻고 다시 증류수로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 탈수하여 질소기류하에서 감압증류하여 사용하였다. 분산 안정제인 폴리비닐알콜(PVA Mw: 40,000)은 Aldrich제, 폴리비닐피롤리돈(PVP: K-30, K-90)은 Wako제 일급시약을 사용하였으며, 개시제는 2, 2'-azobis(2, 4-dimethylvaleronitrile)(V-65) 및 AIBN을 사용하였고 그외의 모든 유기용매는 감압증류하여 사용하였다.

아미드옥심반응에 사용한 hydroxylamine hydrochloride(HA)는 Hayashi제를 NH_4OH 로 HCl을 침전여과시켜 사용하였다.

2.2. 폴리스티렌 Seed의 제조

스티렌 27g(0.26mol), 폴리비닐피롤리돈(Mw: 40,000) 3.12g($7.8 \times 10^{-3}\text{mol}$), sodium dioctyl sulfosuccinate(SDS) 0.86g($1.9 \times 10^{-3}\text{mol}$)을 1000ml 3구

플라스크에 취하고, 메탄올-물(4:1, v/v) 혼합용매 200ml에 녹인 다음, AIBN 0.27g($1.6 \times 10^{-3}\text{mol}$)을 가하고 70°C에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응생성물을 원심분리하고 메탄올로 3차례 씻고 증류수 270ml에 1mg/ml의 농도로 분산시켰다.

2.3. 고분자 겔의 합성

2.3.1. 스티렌-디비닐벤젠(St-DVB) 겔

폴리스티렌 seed 0.3g을 0.5wt.% 폴리비닐알코올 150ml에 분산시켜 1000ml 3구 플라스크에 취하고, 스티렌 6g($5.7 \times 10^{-2}\text{mol}$), 디비닐벤젠 14g($10.8 \times 10^{-2}\text{mol}$), SDS 1.6g($3.6 \times 10^{-3}\text{mol}$), 톨루엔 37g, 이소아밀알콜 3g, 개시제(V-65) 0.4g을 증류수 450ml에 넣고 반응 혼합물을 하룻밤 동안 교반해 주면서 방치한 다음, 70°C에서 8시간 동안 중합반응시키고 중합 생성물을 더운 물, 아세톤, 테트라히드로푸란(THF)의 순서로 용매에 초음파로 분산시켜 여과하고 50°C에서 진공건조하였다.

2.3.2. 아크릴로니트릴-에틸렌디메타크릴레이트(AN-EDMA) 겔

폴리스티렌 seed 0.3g을 0.5% 폴리비닐알코올 150ml에 분산시켜 1000ml 3구 플라스크에 취하고 16wt.% NaCl 수용액 150ml를 가하고 혼합용액(수층)을 만든다. 그리고 아크릴로니트릴 5g($9.4 \times 10^{-2}\text{mol}$), 에틸렌 디메타크릴레이트 2.5g($1.3 \times 10^{-2}\text{mol}$) 및 개시제(V-65) 0.15g을 톨루엔 7.5g에 가하여 혼합용액(유층)을 만든다. 수층과 유층을 혼합하여 얼음물로 냉각한 후 20분간 초음파로 균일하게 분산시켜 용액을 현탁시켰다. 이 혼합용액을 교반하면서 반응기 내로 약 1시간 동안 서서히 가하고 반응 혼합물을 하룻밤 동안 교반해 주면서 방치한 다음, 70°C에서 1시간 반응시키고 80°C에서 7시간 동안 중합하였다. 중합 생성물을 더운 물로 5회 아세톤으로 3회, THF으로 2회 씻어주고 50°C에서 진공건조하였다.

2.4. AN-EDMA 겔의 아미드옥심화

메탄올 또는 메탄올-물(1:1, W/W) 혼합용액에 3%, 6% HA를 용해시키고 이 용액 중의 HCl을 중화하기 위하여 메탄올 또는 메탄올-물 용액에 같은 몰수의 NH_4OH 를 녹인 용액을 첨가해 pH 8로 조절하였다.

합성한 AN-EDMA 겔을 3구 플라스크에 취하고

메탄올 또는 메탄올-물 혼합용매를 3%, 6% HA로 만들어 각각 3시간 동안 65°C~75°C에서 250rpm으로 교반하면서 아미드옥심화 반응을 시켜 얻은 생성물을 더운 물로 3회, 아세톤으로 2회 씻어주고 50°C에서 진공건조하여 아미드옥심화 아크릴로니트릴-에틸렌 디메타크릴레이트(AAN-EDMA) 겔을 얻었다.

2.5. 고분자 겔의 구조 및 물성실험

합성한 St-DVB 겔과 AN-EDMA 겔을 FT-IR (JASCO-5300)로 중합체의 결합구조를 확인하였고, Scanning Electron Microscope(Hitachi S570)을 사용하여 표면형태를 관찰하였다. Mercury Porosimeter(Model Poresizer 9320)를 사용하여 porosity, pore volume, pore diameter를 측정하였고, 합성한 겔과 아미드옥심화한 겔의 C, H, N 함량은 Elemental Analyzer(Perkin-Elmer Model 240C)로 측정하였다. 아미드옥심화한 겔의 중금속 이온 및 우라늄 이온에 대한 흡착능은 Atomic Absorption Analyzer (Model Simth-Hieftje 4000, AA)와 Inductively coupled Plasma(ICP)를 사용하여 측정하였다.

2.6. 고성능 액체 크로마토그래피

HPLC용 column(4.6mm×250mm)에 St-DVB 겔을 클로로포름에 초음파로 분산시켜 slurry method로 flow pressure 54kg/cm², flow rate 20ml/min로 하여 충전하고, HPLC(Jasco 75-UV)를 사용하여 용출 부피와 배제한계 분자량을 측정하였으며 column의 이론단수로부터 분리능을 측정하였다.

2.7. 중금속 및 우라늄의 흡착실험

0.1M NaOH 100ml 용액에 AN-EDMA 겔 0.1g을 200ml 3구 플라스크에 넣고 30°C에서 150rpm으로 교반하면서 13시간 동안 알카리 처리하여 글라스필터(G-3)로 여과한 액이 중성이 될 때까지 충분히 증류수로 세척하고 실온에서 건조한 후 40°C에서 2시간 동안 진공건조하였다.

0.05M 시트르산과 0.05M 시트르산나트륨 용액을 일정량씩 혼합하여 완충용액을 만들었다. 겔내의 아미드옥심화된 기능기를 이론적으로 계산하여 겔(0.05g)과 중금속이온(Cu²⁺, Cd²⁺) 및 우라늄이온(UO₂²⁺)을 pH가 일정한 완충용액 20ml에 넣고 1시간 동안 교반한 후 마이크로 실린지로 여과한 용액 일정량을 취하여 AA와 ICP를 사용하여 흡착량을 측

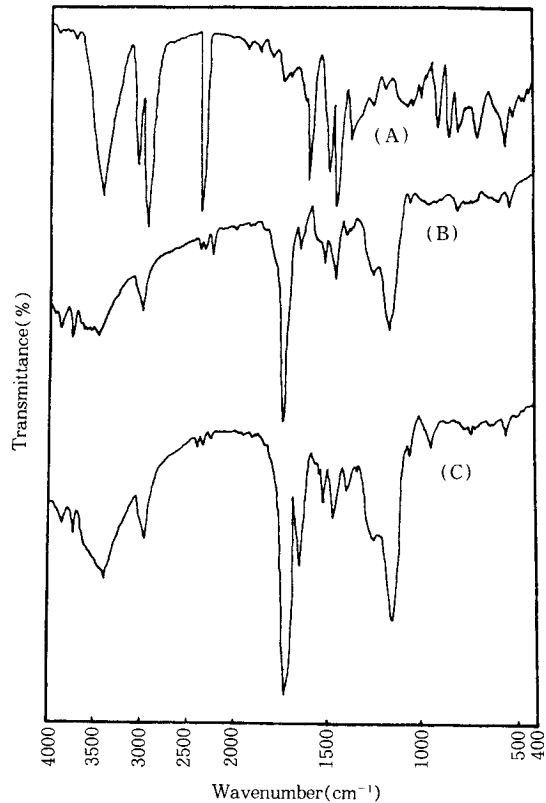
정하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리스티렌 seed를 사용하여 seed 중합방법으로 St-DVB 및 AN-EDMA 겔을 합성한 결과를 Table 1에 나타내었다.

St/DVB 및 AN/EDMA의 물비를 각각 0.54, 10.8로 하고 seed와 희석제, 모노머와 희석제의 무게비를 달리하여 seed 중합시켰을 때, 중합조건에 따라 입자 크기가 다른 단분산성 고분자 겔이 얻어졌다.

St-DVB 겔과 AN-EDMA 겔의 FT-IR 스펙트럼을 조사한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. St-DVB 겔의 경우에는 1,602.99cm⁻¹ 영역에서 방향족 특성파크가 나타났고, 1,452.55cm⁻¹ 영역에서 에틸렌 결합(-CH₂-CH₂-)의 bending에 의한 흡수가 일어났다. AN-EDMA 겔의 경우에는 2,244cm⁻¹에서 CN 결합



(A) St-DVB (B) AN-EDMA (C) AAN-EDMA

Fig. 1. FT-IR Spectra of gels.

Table 1. Preparation of St-DVB and AN-EDMA Gel by Seed Polymerization

Gels	Seed (g)	Monomer(mol ratio)		Diluent (g/ml)	S/D ^{a)} (wt.%)	M/D ^{b)} (wt.%)	Yield (%)	Particle size(μ m)
		St/DVB	AN/EDMA					
St-DVB	0.3	0.54	—	toluene+IAA/water (40/600)	5	3.0	63.5	4.3
	0.6	0.54	—	toluene+IAA/water (36/600)	10	3.5	75.0	4.5
	1.2	0.54	—	toluene+IAA/water (36/600)	20	3.5	80.2	4.5
AN-EDMA	0.3	—	10.8	toluene/water (7.5/300)	5	2.5	43.5	5.5

* Reaction condition
 Reaction temp. : 70~80°C
 Reaction time : 8~10hrs.

Initiator : 2, 2'-azobis(2, 4-dimethyl valero nitrile)(V-65)
 Emulsifier : sodium n-dodecyl sulfate
 a) Seed/Diluent b) Monomer/Diluent

Table 2. Amidoximation of AN-EDMA Gel

Gels	Conc. of HA	Solvent	Elemental analysis(%)			Elemental mol ratio			Conversion (%)
			C	H	N	C	H	N	
AN-EDMA	—	—	61.26	6.64	7.38	3.0	3.91	0.31	—
AAN-EDMA	3% HA	CH ₃ OH	52.90	6.31	7.35	3.0	4.32	0.36	15.2
AAN-EDMA	3% HA	CH ₃ OH-H ₂ O	56.79	6.65	8.76	3.0	4.22	0.40	27.7
AAN-EDMA	6% HA	CH ₃ OH-H ₂ O	51.52	6.49	8.05	3.0	4.54	0.41	30.0

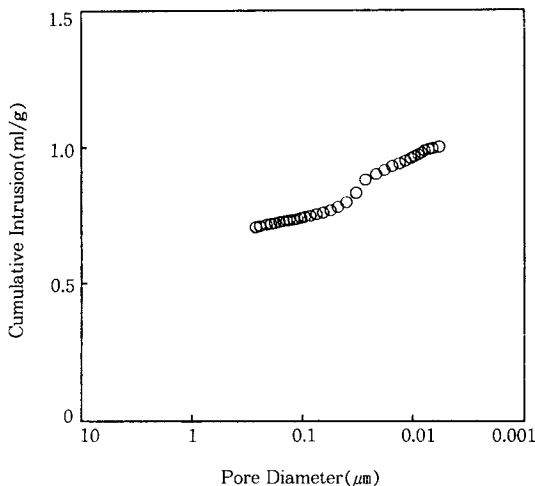


Fig. 2. Cumulative and relative pore diameter distribution St-DVB gel.

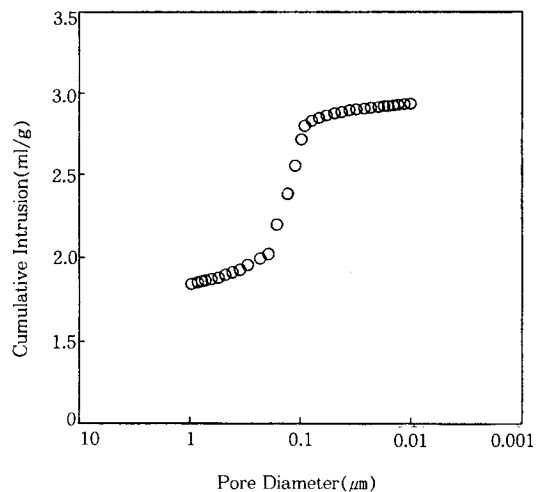


Fig. 3. Cumulative and relative pore diameter distribution AN-EDMA gel.

에 의한 흡수가 일어났고 $1,736.16\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O 결합에 의한 흡수피크가 일어났음을 볼 수 있다.

AN-EDMA 겔을 아미드옥심화 반응을 시킨 AAN-EDMA 겔의 경우에는 $2,244\text{cm}^{-1}$ 에서의 CN 결합에

Table 3. Physical Properties and Separation Efficiency of Gels

Gels	M/D ^{a)}	Particle size (μm)	Pore diameter (μm)	V_p^b (ml/g)	Porosity (%)	ρ_a^c (g/ml)	NTP ^{d)}	Exclusion limit($\times 10^3$)
St-DVB	3/7	4.5	0.03	0.82	18.7	0.9518	15,000	90
AN-EDMA	2/1	5.5	0.10	2.55	55.9	0.9823	1,800	90

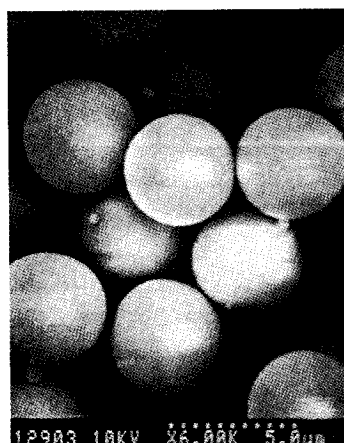
* mercury surface tension=485dyn/cm

* contact angle=130.0deg.

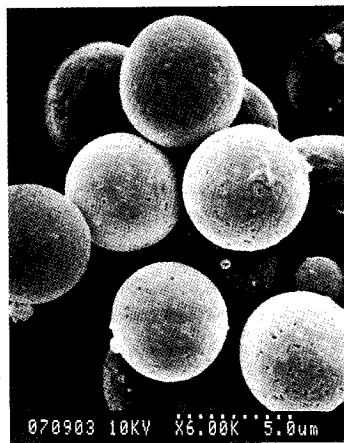
a) Monomer/divinyl monomer

b) cumulative volume

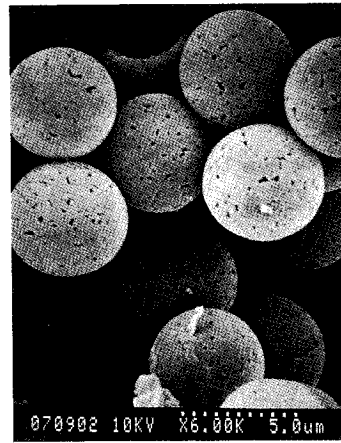
c) apparent density

d) number of theoretical plate for the column(4.6mm \times 250mm)

(A) St-DVB



(B) AN-EDMA



(C) Alkali treated AAN-EDMA

Fig. 4. Scanning electron micrographs of polymer gels.

에 의한 흡수가 일어났고, $1,736.16\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O 결합에 의한 흡수피크가 일어났음을 볼 수 있다.

AN-EDMA 겔을 3% HA 용액과 6% HA 용액을 사용하여 메탄올 또는 메탄올-물 혼합용액 중에서 각각 아미드옥심화 반응을 시켜 생성되는 아미드옥심화 겔의 원소분석치로부터 아미드옥심화 반응의 전환율을 구하여 Table 2에 나타내었다.

AN-EDMA 겔을 메탄올-물 혼합용액 중에서 아미드옥심화 반응시킨 경우가 메탄올만을 사용하였을 때보다 아미드옥심화 반응률이 증가하였고, 메탄올-물 혼합용액 중에서 3% HA, 6% HA를 사용하여 아미드옥심화 반응시켰을 경우에는 HA의 농도가 증가함에 따라 아미드옥심화 겔의 전환율이 증가하였다.

Mercury porosimeter를 이용하여 St-DVB 겔 및 AN-EDMA 겔의 porosity, pore volume 및 pore diameter의 측정 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

St-DVB 겔과 AN-EDMA 겔의 특성을 비교하면, AN-EDMA 겔의 평균 pore diameter가 1000\AA 인데

반해, St-DVB 겔의 pore diameter는 350\AA 정도로 매우 작음을 알 수 있었다. 또한 porosity와 cumulative volume(V_p)의 측정값도 AN-EDMA 겔이 St-DVB 겔보다 큰 것으로 보아 AN-EDMA 겔의 입자 표면에 pore가 매우 발달해 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 흡착에 있어서 중요한 변수로 작용하는 pore structure와 가교 정도에 따른 흡착 메카니즘을 고려해 볼 때 AN-EDMA 겔이 St-DVB 겔보다 흡착특성이 우수한 것으로 판단된다.

St-DVB 겔과 AN-EDMA 겔의 여러 가지 특성을 측정된 결과를 Table 3에 나타냈다.

St-DVB 겔 및 AN-EDMA 겔을 각각 HPLC용 column(4.6mm \times 250mm)에 충전하고 THF 또는 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexane}$ 으로 용출실험을 한 결과, column의 이론단수는 각각 15,000, 1,800이었고 배제한계 분자량은 9.0×10^4 , 5.0×10^5 이었다.

합성한 St-DVB 겔, AN-EDMA 겔 및 AN-EDMA 겔을 아미드옥심화하여 얻은 AAN-EDMA 겔의 표

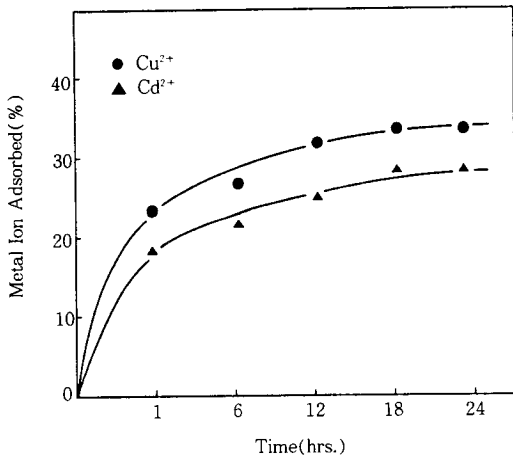


Fig. 5. Adsorption profiles of metal ions on AAN-EDMA gel.

면구조 형태를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

St-DVB 겔의 표면형태는 pore가 거의 발달하지 못했고 AN-EDMA 겔은 pore가 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 AAN-EDMA 겔은 AN-EDMA 겔보다 더 많이 발달된 pore 구조를 형성하고 있었다. 이것은 친수성이 큰 아미드옥심기의 도입에 의한 팽윤특성과 가교도에 따라 적당한 pore 구조 형태 (macropore, micropore)를 형성하고 있음을 잘 나타내 주고 있다[19-23].

AAN-EDMA 겔을 알칼리 처리한 후 친수성기인 카르복실기를 도입하여 중금속 및 우라늄에 대한 흡착특성을 실험한 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5는 알칼리 처리한 AAN-EDMA 겔의 시간 변화에 따른 Cu²⁺ 및 Cd²⁺의 흡착률 변화를 pH 5에서 측정된 결과이다. Cu²⁺ 및 Cd²⁺의 흡착률이 1시간까지는 급격히 증가를 하였으나, 그 이후에는 흡착률의 변화가 그리 크지 않았다.

Fig. 6은 알칼리 처리한 AAN-EDMA 겔의 pH 변화에 따른 Cu²⁺, Cd²⁺, UO₂²⁺ 이온들의 흡착률 변화를 측정된 결과이다. 각각의 금속이온 흡착률은 pH 3에서 pH 6으로 증가할수록 증가하는 경향을 볼 수 있었고, pH 3 및 4에서 UO₂²⁺의 흡착률은 Cu²⁺, Cd²⁺보다 우수하였다.

이와 같이 금속이온들이 pH 3 이하의 강산성에서 흡착능이 현저히 감소하는 것은 흡착보다는 용리(elu-

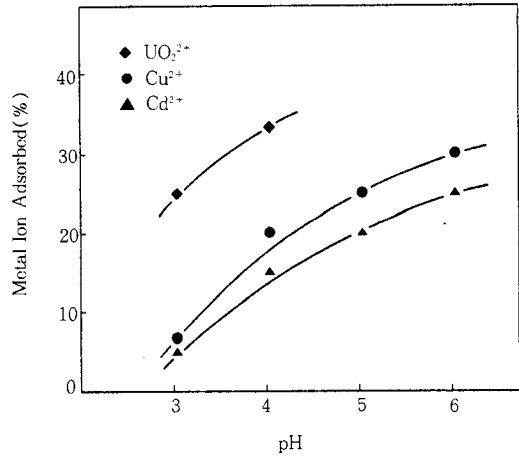


Fig. 6. Effect of pH on the adsorption of metal ions on AAN-EDMA gel.

tion) 현상이 일어나고, 흡착제 내의 기능기의 가수분해 현상에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 pH 5 이상에서는 UO₂²⁺ 이온이 대부분 침전이 일어나서 극히 소량만이 용해되기 때문에 흡착이 거의 일어나지 않았다.

4. 결 론

폴리스티렌 seed를 사용하여 seed 중합방법으로 입자크기가 균일하고 다공성인 단분산성 St-DVB 및 AN-EDMA 고분자 겔을 합성하였으며, 그의 물성실험과 중금속 및 우라늄이온의 흡착특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Seed 중합으로 seed와 희석제, 모노머와 희석제의 무게비율에 따라 고분자 겔의 입자크기, pore 직경, porosity 등의 조절이 가능하다.

2. 합성한 St-DVB 겔 및 AN-EDMA 겔을 충전한 HPLC용 column(4.6mm×250mm)의 이론 단수 및 배제한계 분자량을 측정된 결과 분리효율이 비교적 우수하였다.

3. 입자크기가 균일한 St-DVB 겔, AN-EDMA 겔 및 AAN-EDMA 겔의 표면형태를 관찰한 결과, St-DVB 겔에 비하여 AN-EDMA 겔이 pore가 발달하였고, AAN-EDMA 겔은 AN-EDMA 겔보다 더 많은 pore를 형성하고 있었다.

4. AAN-EDMA 겔의 pH 변화에 따른 중금속 및 우라늄이온의 흡착특성을 실험한 결과, pH 3~4 범

위에서 흡착특성은 UO_2^{2+} 이 Cu^{2+} , Cd^{2+} 이온보다 우수하였고, pH 3~6 범위에서 Cu^{2+} , Cd^{2+} 이온의 흡착량은 pH가 증가할수록 증가하였다.

감 사

본 연구는 1993년도 한국 산학협동재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, and W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 113(1967).
- L. I. Kutin, T. Ellingsen, and J. Ugelstad, *J. Chromatogr.*, **514**, 1(1990).
- C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.*, Part A, **30**, 245(1992).
- J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, and F. K. Berger, *Macromol. Chem.*, **180**, 737(1979).
- H. Kawaguchi, *Gendai Kagaku*, **170**, 34(1985).
- H. Kawaguchi, *Kobunshi Kakou*, **30**, 477(1984).
- C. D. Scott, *Clin. Chem.*, **14**, 521(1968).
- J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. S. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowicz, D. M. Kornfeld, and F. A. Vicente, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **5**, 231(1984).
- J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, D. M. Kornfeld, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowicz, H. R. Sheu, and D. M. Kornfeld, *Polym. Matr. Sci. Eng.*, **54**, 587(1986).
- E. B. Bradford and J. W. Vanderhoff, *J. Appl. Phys.*, **26**, 648(1955).
- J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **13**, 101(1980).
- C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103(1985).
- C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995(1986).
- K. S. Kim, Y. J. Kim, and M. H. Park, *International Polymer*, **27**, 219(1992).
- K. S. Kim, Y. J. Kim, K. M. Kim, and M. H. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 14(1994).
- H. Kawaguchi, Y. Yamada, S. Kataoka, Y. Morita, and Y. Ohtosuka, *Polymer J.*, **23**, 955(1991).
- E. F. Tai, J. A. Caskey, and B. O. Allison, *J. Polym. Sci. Ed.*, **24**, 567(1986).
- R. F. Plton and P. Chibante, *Colloids and Surface*, **20**, 247(1986).
- H. Egawa, M. Nakayama, and T. Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1993(1987).
- H. Egawa, M. Nakayama, and T. Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1617(1988).
- H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557(1987).
- H. Egawa, T. Nonaka, and K. Tsukamoto, *Polym. J.*, **22**, 120(1990).
- H. Egawa, T. Nonaka, and K. Tsukamoto, *Polym. J.*, **23**, 1037(1991).