

새로운 HSMA/PVA IPN 겔의 전장 변화에 의한 팽윤-수축 거동에 관한 연구

한 양 규 · 이 상 균 · 김 영 하 · 박 오 옥*

한국과학기술연구원 고분자설계연구실, *한국과학기술원 화공과

(1993년 3월 26일 접수)

Swelling-Contraction Behavior of New HSMA/PVA IPN Gels under Electric Field

Yang-Kyoo Han, Sang Kyun Lee, Young Ha Kim, and O Ok Park*

Polymer Chemistry Lab., Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, KAIST, 373-1 Kusung-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea

(Received March 26, 1993)

요 약 : 스티렌-무수말레인산(SMA) 교대공중합체를 가수분해시켜 얻은 HSMA에 가교제인 poly(ethylene glycol 600 diglycidyl ether)와 폴리비닐알콜(PVA)을 첨가한 다음 가교시켜 상호침투하는 망상구조(IPN)를 갖는 새로운 전장응답성 HSMA/PVA IPN 겔을 제조하였다. 제조된 겔의 일반적인 팽윤 거동을 증류수, 염화나트륨 및 수산화나트륨 수용액에서 조사하였다. 전장변화에 의한 응답 거동을 조사한 결과, 전장 하에서 수축되는 기존의 고분자 겔들과는 달리 합성된 모든 겔들은 팽윤되는 새로운 현상을 발견하였다. 또한 겔에 인가된 전장의 세기 및 겔 내의 PVA 농도가 증가될수록 팽윤도가 증가됨을 확인하였다. 겔의 변형을 위한 응답시간은 가교밀도 및 전장의 세기에 의존하였으나 PVA 농도와는 무관하였다. 합성된 HSMA/PVA IPN 겔은 일정한 전장이 on-off될 때 팽윤-수축 현상이 규칙적으로 오랫동안(약 100회) 유지되는 우수한 on-off switching 기능을 보였다.

Abstract : Hydrolyzed styrene-maleic anhydride alternating copolymers(HSMA) from the hydrolysis of styrene-maleic anhydride alternating copolymer(SMA) were mixed with poly(ethylene glycol 600 diglycidyl ether) as a crosslinker and poly(vinyl alcohol)(PVA), and then crosslinked for interpenetrating polymer networks(IPN) to give new electro-responsive HSMA/PVA IPN gels. General swelling behaviors of gels were investigated in water, sodium chloride, and sodium hydroxide solutions. Electro-responsive behavior of the gel was different from the conventional gels showing a contraction phenomenon, that is, all the prepared gels were swelled in the presence of electric field. The degree of swelling of the gels was increased with increasing the concentration of PVA and the strength of electric field applied. Response time for the deformation of swelled gels was dependent on the cross-linking density and the electric field strength, and was independent of the composition of PVA. When a constant electric field is switched on and off, HSMA/PVA IPN gels showed an on-off switching function which represents a reversible change of swelling-contraction for a long time(about 100 cycles).

서 론

고분자겔은 첨단 기능성 고분자 소재의 하나로서 용도가 다양하여 여러분야에서 많은 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 소프트콘택트렌즈 또는 아기용 일회용기저귀, 여성 생리용품, 의료용 흡수 시트와 같은 의료용 분야, 농업용 토양수분보수제, 산업용 실링제 및 건축용 지수제에 이르기까지 광범위한 분야의 흡수재료로 현재 널리 이용되고 있다.^{1,2}

일반적으로 고분자겔은 친수성 이온 그룹으로 구성된 고분자 전해질이 3차원 망상구조로 이루어져 있으며, 이들은 온도, pH, 이온세기(ionic strength) 및 전장세기(electric field strength)와 같은 외부자극(external stimulus)의 변화에 의해 수축-팽윤되는 독특한 상전이 현상을 보임이 알려져왔다. 따라서 최근 이런 현상을 이용한 약물전달체(drug delivery system),^{3,4} 화합물의 선택분리막,⁵ 로봇의 금속 대체재료(손, 발),⁶ 스윗칭센서,⁷ 및 인공 근육^{8,9} 등으로의 응용연구가 상당히 활발하다. 이들 중 외부의 전장변화에 따른 전기적 자극에 의해 고분자 겔의 모양이 변형하는 전기응답성 겔(electro-responsive gel)을 이용하여 물체를 움직이는 장치 혹은 부품 즉 액츄에이터(actuator)에 대한 연구가 특히 관심을 끌고 있다.⁶

한편 고분자 전해질로 구성된 전기응답성 고분자 겔의 변형을 위한 응답시간(response time)은 외부에서 가한 전장의 세기 및 고분자 겔을 구성하고 있는 친수성기와 소수성기의 화학적구조 또는 조성비에 의존한다고 알려져 왔다. 그러나 액츄에이터로 사용하기에는 아직까지 응답시간이 느리고, 균일한 수축-팽윤의 반복성이 떨어진다. 따라서 실용화를 위해서는 이들 요구조건에 맞는 새로운 전장응답성 고분자 겔의 제조가 필요하다.

본 연구에서는 새로운 전기응답성 고분자겔로서 HSMA/PVA IPN 겔을 합성하고, 이들을 구성하는 화학적 구조와 조성에 따른 팽윤현상 및 외부의 전장변화에 따른 팽윤-수축 거동을 논하고자 한다.

실 험

시 약. 전기응답성 고분자겔을 합성하기 위한 재료로서 반응성이 우수한 분자량이 조절된 SMA 교대공중합체(분자량, 50,000)와 PVA(분자량, 9,000~10,000; 가수분해도, 80%)는 Aldrich사, 가교제인 poly(ethylene glycol 600 diglycidyl ether)는 Polyscience사로부터 각각 구입하여 사용하였으며, 전해질용액은 일반 특급시약을 증류수에 녹여 원하는 농도로 제조하여 사용하였다.

실험기기. 합성된 고분자 겔의 구조분석 및 열분석은 FT-IR(Mattson Instrument Inc.)과 DSC (DuPont Thermal Analyst 2000)를 사용하여 측정하였다. 그리고 제조된 고분자겔의 전장응답성은 특별히 제작된 전해조(Fig. 1)를 사용하여 측정하였다.

실린더형 HSMA/PVA IPN 겔의 제조. SMA(50 g)를 1M-KOH(325 cc) 용액에 넣고 2일 동안 상온에서 교반하여 가수분해한 후 과량의 isopropyl alcohol에 침전시켰다. 침전물을 여과한 다음 상온에서 2일 동안 건조시켜 흰색의 HSMA 고분자 분말을 얻었다. HSMA 일정량을 증류수(20 cc)에 넣고 교반시켜 완전히 녹였다. 이 수용액에 가교제와 PVA를 일정량 넣고 완전히 섞일 때까지 약 30분 동안 교반하였다. 혼합용액에 포함된 공기는 원심분리하여 제거하였다. 공기가 완전히 제거된 투명한 혼합용액을

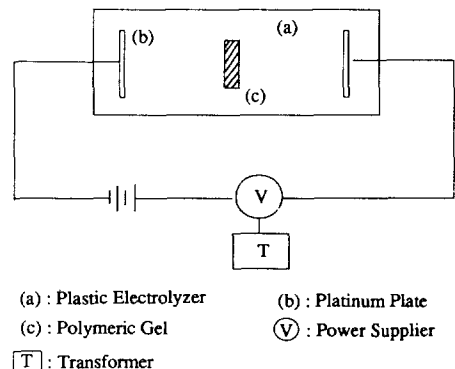


Fig. 1. Experimental apparatus for electro-responsive behavior.

유리관(내경 2 mm)에 넣은 다음 열풍오븐 속에서 80℃에서 21시간, 110℃에서 5시간 동안 가교시켰다. 가교 후 얻어진 실린더형 HSMA/PVA IPN 겔(지름 1.0~1.6 mm)을 유리관으로부터 꺼내어 일정한 길이(2.0 cm)로 잘라서 팽윤도 및 전장응답 실험에 사용하였다.

결과 및 고찰

HSMA/PVA IPN 겔의 제조 및 특성분석. 본 연구에서는 반응성이 우수한 분자량이 조절된 SMA 교대공중합체를 가수분해시켜 얻은 HSMA를 선택하여 가교제 및 PVA의 농도를 조절함으로써, 고분자 겔의 미세구조가 다른 5종류의 전기응답성 고분자 겔을 합성하였다(Table 1). 이들 중 가교제/HSMA의 몰비가 1/10인 겔을 기준시료(Sample 1)로 사용하였다. 한편 기준시료의 기계적강도(겔강도)를 향상시키기 위하여 PVA 및 가교제의 농도를 변화시켜 비교시료로 사용하여 팽윤 특성을 조사하였다. 이때 PVA의 분자량 및 가수분해도(80%)는 물에 대한 용해도가 최적인 것을 선택, 사용하였다.

제조된 고분자겔은 증류수 속에서 포화상태에 도달될 때까지 3일 동안 충분히 팽윤시켜 미반응된 가교제 및 수용성 PVA를 추출한 결과, 미반응물이 거의 추출되지 않는 것으로 보아 합성된 겔은 Scheme 1의 구조를 갖는 HSMA/PVA IPN 겔로 생각된다. 이들의 구조는 FT-IR로서 확인되었으며, DSC 열분

석에(가열속도 5℃/min) 의해 T_g 가 약 45℃이었으며, 약 150℃에서 최대 흡수피크를 보이는 상전이 온도를 보였다.

고분자겔의 팽윤원리. 고분자겔의 일반적인 팽윤 이론은 Flory-Huggins에 의해 이론이 제시되어 최근까지 고분자겔 구조의 설계 및 제조에 응용되고 있다. 팽윤원리는 고분자겔에서 전해질의 전하가 나타내는 전기적 흡입력으로 인하여 가동 양이온(mobile cation)의 농도는 겔의 외측보다도 내측에 항상 많기 때문에 침투압이 발생한다. 따라서 고분자 겔의 팽윤은 이들 침투압 및 물과 고분자 전해질 사이의 전해질 이온간의 반발력에 의한 분자팽창과 가교결합으로 인한 팽창억제의 상호작용에 의해 지배된다. Flory의 정량적 이론에 따르면 팽윤도 Q 는 아래식으로 표시된다.¹⁰

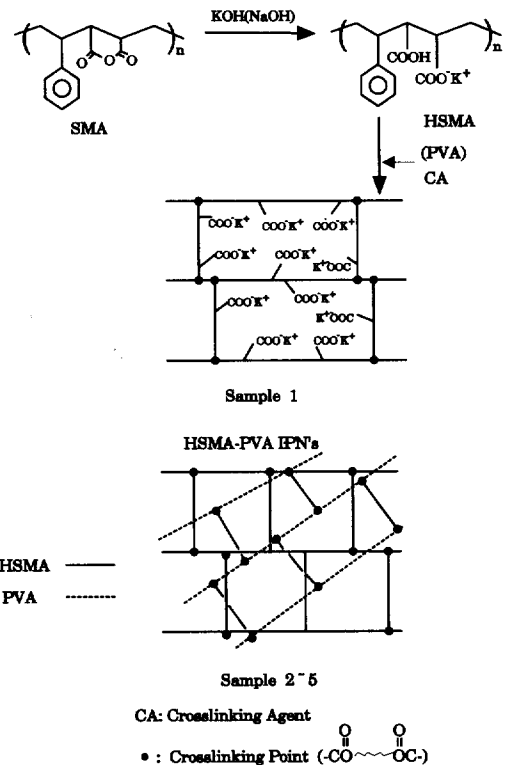


Table 1. Preparation of New Electro-Responsive Polymer Gels

Sample	HSMA ^a (g)	CA ^b (g)	PVA ^c (g)	CA/HSMA (mole ratio)	PVA/HSMA (wt.%)
1	3.2	1.07	—	1/10	0
2	3.2	1.07	0.16	1/10	5
3	3.2	1.07	0.32	1/10	10
4	3.2	1.07	0.48	1/10	15
5	3.2	2.14	0.16	2/10	5

^a Hydrolyzed styrene-maleic anhydride copolymer, MW 50,000.

^b Crosslinking agent, Poly(ethylene glycol 600 diglycidyl ether).

^c 80%-Hydrolyzed poly(vinyl alcohol), MW 9,000~10,000.

Scheme 1. Synthetic route and structure of HSMA/PVA IPN gels.

$$Q^{5/3} = \left[\left(\frac{i}{2V_u S^{*1/2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) / V_1 \right] (V_e / V_o)$$

여기서 i/V_u 는 흡수전 고분자 이온망상에 고정된 전하농도, S^* 는 외부용액의 전해질 이온강도, $(1/2 - \chi_1)/V_1$ 는 이온망상과 물과의 친화력, V_e/V_o 는 가교밀도, i 는 이온화도, V_u 는 고분자 구조의 단위 mol 용적, V_o 는 팽윤전의 체적, V_e 는 탄성 변형의 유효한 chain의 수(가교점사이 분자량 역수에 비례)이다. 윗 식으로부터 이온화도가 클수록 팽윤도 Q 는 증가하는 반면에, 가교밀도와 외부용액의 농도가 증가하면 감소함을 알 수 있다.

제조된 HSMA/PVA IPN 겔의 일반적인 팽윤현상은 증류수 및 NaCl 또는 NaOH수용액의 농도에 따른 팽윤도로부터 예측하였다. 이때 팽윤도(Q)는 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$Q = \frac{W}{W_o} = \frac{\text{팽윤후 시료의 무게}}{\text{팽윤전 건조시료의 무게}}$$

일반적인 팽윤거동. 제조된 고분자겔들의 일반적인 팽윤거동을 보기 위하여 증류수, 0.02M-NaOH 및 0.02M-NaCl 수용액에 대한 팽윤도를 측정하여 비교하였다. Fig. 2와 3으로부터 제조된 전장응답성

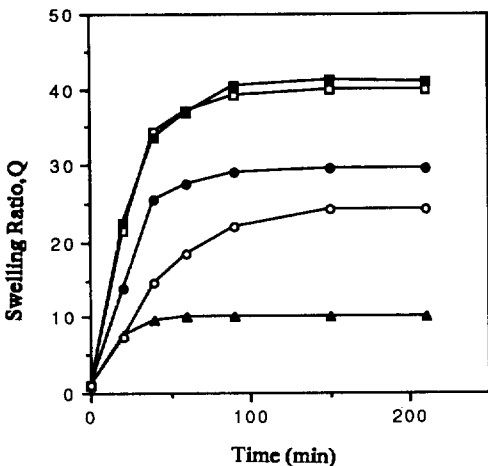


Fig. 2. Swelling behaviors of the prepared gels in distilled water : (○), Sample 1 : (●), Sample 2 : (□), Sample 3 : (■), Sample 4 : (△), Sample 5.

고분자겔 내의 PVA 농도가 증가할수록 팽윤도가 증가됨을 볼 수 있다. 또한 Sample 1과 5를 비교할 때 가교도가 증가할수록 초기 흡수(팽윤) 속도는 빠르나 팽윤도가 약 1/2로 감소함을 알 수 있다. 그리고 0.02M-NaOH 수용액에 대한 팽윤도는 증류수의 것보다 약 1/2 정도 낮았다.

또한 Fig. 4로부터 0.02M-NaCl 수용액에 대한 팽윤도는 낮은 농도임에도 불구하고 증류수 보다 약 1/2로 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이것은 앞서 Flory의 정량적인 이론식에서 언급한 바와 같이 고분자전해질 그룹과 NaCl 사이의 친화력이 낮기 때

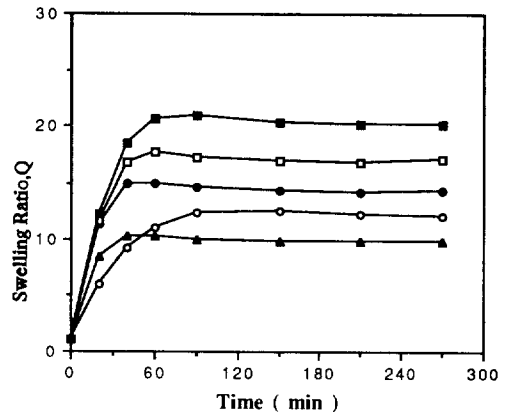


Fig. 3. Swelling behaviors of the prepared gels in 0.02 M-NaOH solution : (○), Sample 1 : (●), Sample 2 : (□), Sample 3 : (■), Sample 4 : (△), Sample 5.

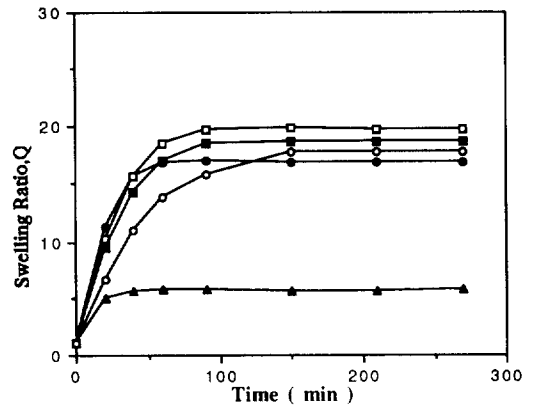


Fig. 4. Swelling behaviors of the prepared gels in 0.02 M-NaCl solution : (○), Sample 1 : (●), Sample 2 : (□), Sample 3 : (■), Sample 4 : (△), Sample 5.

문으로 생각된다. 이외에 NaCl 농도를 증가시켰을 때 각 시료에 대한 팽윤도가 약간 감소할 뿐 농도변화에 따른 큰 변화는 관찰되지 않았다(Fig. 5).

팽윤거동에 미치는 고분자겔의 분자구조 영향. 제조된 고분자겔의 분자구조의 변화에 따른 팽윤거동을 조사하기 위하여 PVA/SMA 조성에 대한 팽윤도를 측정하여 비교하였다. 이 때 팽윤도는 각 시료가 충분히 포화될 때까지 6시간 동안 팽윤시켜 측정하였다. Fig. 5로부터 증류수 및 NaCl 수용액의 농도에 관계없이 PVA농도가 10 wt. % (Sample 3)일 때 팽윤도가 최대임을 알 수 있다. 이런 현상은 HSMA 자체 만의 가교겔(Sample 1) 보다 PVA의 첨가에 의한 IPN 겔의 고분자 이온망상의 자유부피(free volume)가 크기 때문에 전해질 수용액의 침투가 용이하며, 또한 PVA 고유의 수용액에 대한 친화력이 동시에 작용하기 때문으로 생각된다. 또한 팽윤된 HSMA/PVA IPN 겔의 물성(탄성 및 강도)도 외관상 가장 우수함(외부 충격에 강함)이 관찰되었다.

HSMA/PVA IPN 겔의 전장응답성 조사. 제조한 고분자겔의 전장응답성은 Fig. 1 에 보이는 백금전극으로 제작된 전해조(6×8 cm) 속에서 전장(전압) 변화에 따른 팽윤된 고분자겔의 무게변화로 부터 응답시간과 반복성(안정성)을 조사하였다.

고분자겔의 전장의 효과에 의한 무게변화는 전해질로 사용된 0.02M-NaOH 수용액에서 6시간 동안 미리 포화상태로 팽윤시킨 고분자겔(무게, W_1)을 0.02M-NaOH 수용액이 들어 있는 전해조의 중간에 백금전극과 평행하게 놓고 일정시간 동안 전장을 가한 다음 주기적으로 꺼내어 측정한 고분자겔의 무게(W_2)에서 전장을 가하기 전의 무게(W_1)를 뺀 값으로 부터 계산하였다.

$$\text{Weight Change}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

가. 전장변화에 의한 팽윤-수축 응답성 및 반복성. 일정한 전장 존재하에서(switch-on) 5분 마다 고분자겔의 무게변화를 측정한 다음, 더 이상 무게변화가

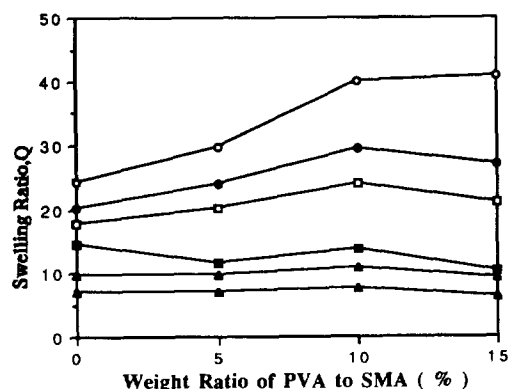


Fig. 5. Effect of concentration of PVA on degree of swelling of the prepared gels in various concentrations of NaCl solution : (○), distilled water ; (●), 0.01M ; (□), 0.02M ; (■), 0.05M ; (△), 0.2M ; (▲), 0.5M.

없을 때(포화상태에 도달) 전장의 공급을 중단하고 (switch-off) 다시 5분 마다 무게변화를 측정함으로써 고분자겔 고유의 팽윤-수축 응답성을 조사하였다. Fig. 6은 제조된 겔들 각각의 팽윤-수축 거동에 미치는 전장의 on-off 변화의 효과들을 보여준다. 즉 Fig. 6-b로부터 Sample 2의 경우, 10 volt 전장하에서 약 30분 후 무게변화가 최대값(팽윤무게의 10 % 증가)에 도달하는 팽윤 현상을 보이며, 이 후 전장을 제거하면 30분 만에 원래의 상태로 수축되는 특이한 현상을 보인다. 이런 팽윤-수축 현상을 고분자겔의 외관 모양으로 보면, 전장을 인가할 때는 고분자겔이 팽윤되어 전해조의 음극(cathode) 방향으로 휘어지며, 전장을 제거할 때는 수축되어 원래의 모양으로 돌아오는 형상기억 현상을 보인다(Fig. 7). 이 때 팽윤시 고분자겔이 음극방향으로 최대로 변형되는 시간은 무게변화가 최대값에 도달하는 시간과 일치하므로 이 시간을 응답시간으로 정의하였다. 예를들면 Sample 2의 고유한 응답시간은 30분이다.

보통 고분자전해질로 구성된 기존의 가교겔들의 경우, 전장을 받으면 고분자겔 내에 존재하는 가동 이온인 양이온(Na^+ 또는 K^+)이 음극으로 모이고 고분자전해질의 음이온($-\text{COO}^-$)은 양극으로 모여 배

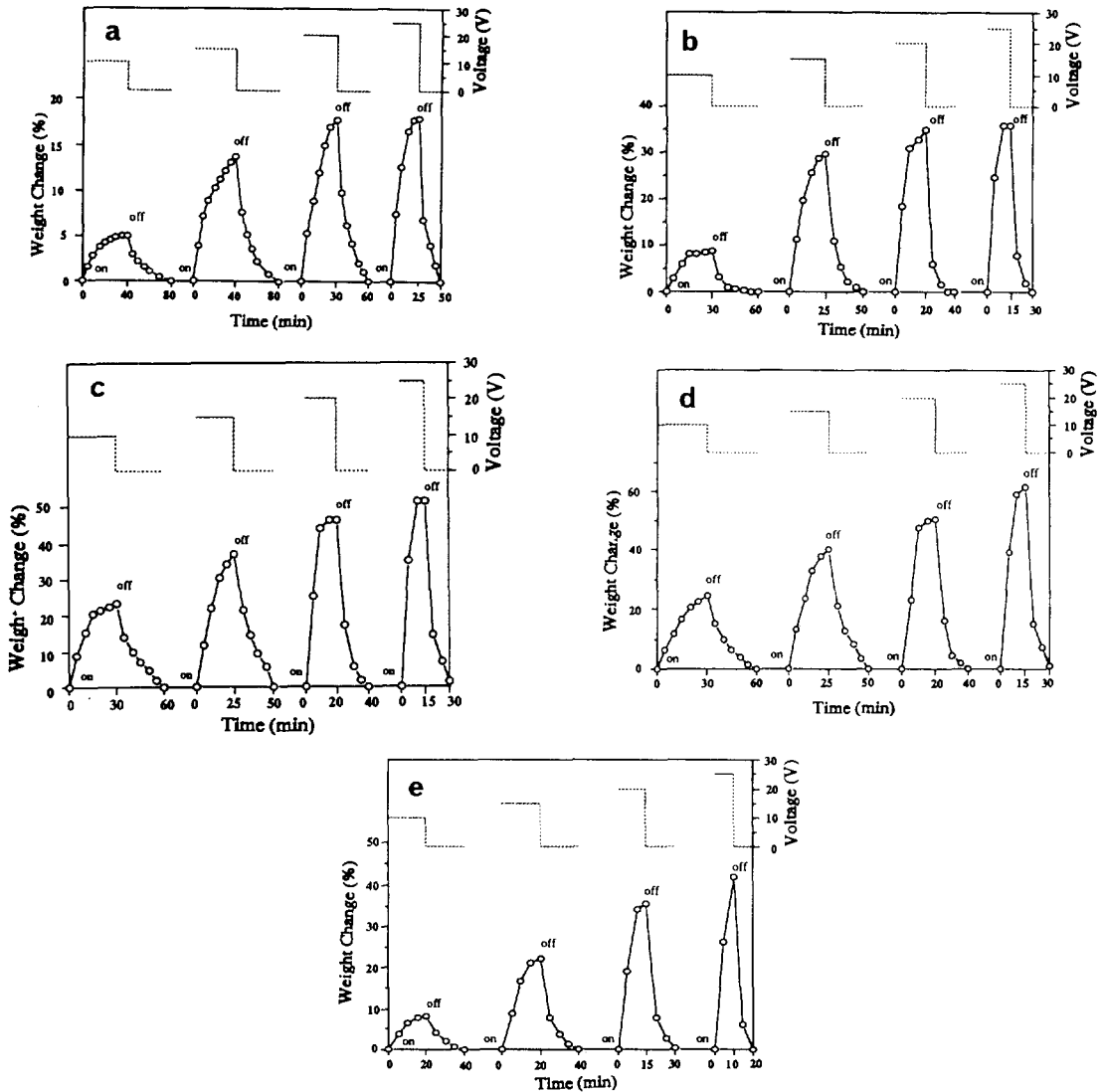


Fig. 6. Effect of change of electric field strength on swelling-contraction behavior of the prepared gels : (a), Sample 1 ; (b), Sample 2 ; (c), Sample 3 ; (d), Sample 4 ; (e), Sample 5.

열함으로써 고분자겔 내의 침투압(Na^+ 이온의 농도 차이에 따라 일어남)이 낮아짐으로 흡수된 물이 겔 밖으로 빠져 나오면서 수축된다고 알려져 있다.¹¹ 따라서 고분자겔은 음극방향으로 휘어진다.

그러나 본 연구에서 제조된 겔들의 경우는 모두 전장이 존재할 때 팽윤되는데 이런 현상은 아직 거의 보고된 바 없으며, 그 원인 또한 불투명하다. 한가지

가능한 이유로는 겔 내에 존재하는 음이온($-\text{COO}^-$)의 농도가 매우 높기 때문에, 전장 존재하에서 양극에 배열된 음이온들이 서로 상호 반발함으로써 겔 내의 공간(free volume)이 넓어지면서 물과의 친화력이 증대되어 팽윤되는 것이 양이온의 농도 차이에 의한 침투압의 감소에 따른 수축현상 보다 크기 때문인 것 같다.



Fig. 7. Appearance of HSMA/PVA IPN gels in the presence (a) and absence (b) of electric field.

Fig. 8은 Sample 2의 응답시간인 30분 동안 일정 전장(10 volt)을 on-off 시켰을 때 고분자겔의 팽윤-수축 현상이 규칙적으로 오랫동안(실제 50회 이상) 유지되는 우수한 on-off switching 기능을 보였다. 즉 외부의 전기적 자극 변화에도 오랫동안 고유의 안정성과 응답성을 나타냄을 뜻한다. 그리고 겔의 팽윤-수축 반복성이 매 1시간마다 서로 다른 메카니즘으로 반복되는 특이한 현상을 볼 수 있다. 이것은 아마도 전장 존재하에서 HSMA/PVA IPN 겔의 미세구조가 바뀔 때 metastable 한 중간상태를 통하여 진행되어 항상 hysteresis에 의한 팽윤-수축 현상이 일어나기 때문인 것 같다.

나. 팽윤-수축 응답성에 미치는 전장세기의 변화 효과. Fig. 6-b, c, d는 HSMA/PVA IPN 겔들의 팽윤-수축의 응답시간에 미치는 전장세기의 변화 효과를 보기 위하여 전장의 세기를 10, 15, 20, 25 volt로 5 volt씩 증가시켜 겔의 무게변화를 측정하였다. 그 결과 전장의 세기가 증가할수록 팽윤-수축의 응답시간이 30분에서 15분으로 빨라짐과 동시에 팽윤된 무

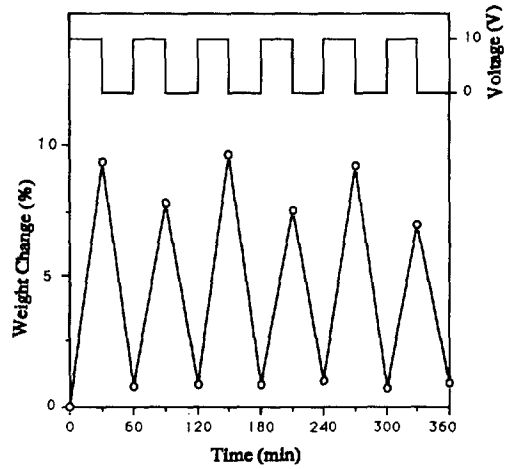


Fig. 8. Reversible change of swelling-contraction behavior of Sample 2 under a periodical electric field change.

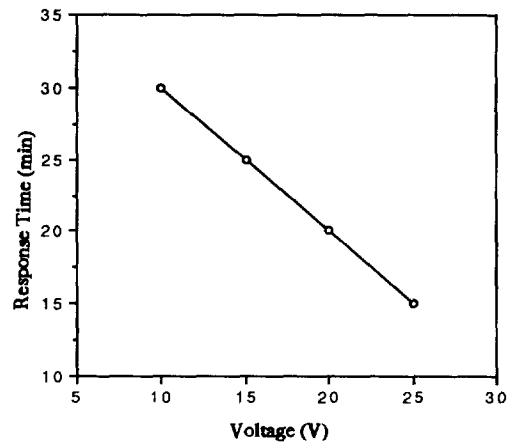


Fig. 9. Effect of change of electric field strength on response time of Sample 2, 3, 4.

게의 변화가 최저 10%에서 최대 약 60%로 급격히 증가됨을 관찰하였다. 이 때 팽윤된 무게의 변화는 겔에 따라 다르나, 합성된 겔 내의 PVA 조성의 농도가 증가할수록 팽윤이 훨씬 잘 일어남을 알 수 있다. 예를 들면 PVA 농도가 15% (Fig. 6-d)일 때 겔의 무게변화가 10 volt에서 23% 팽윤하였으나, 25 volt에서는 62%로 약 3배 증가하였다. Fig. 9는 Sample 2, 3, 4의 응답시간을 전장세기의 함수로 그린 결과로서 전장의 세기가 증가할수록 응답시간이 30

분에서 15분으로 직선적으로 빨라짐을 알 수 있다. 한편 PVA가 없는 HSMA만의 겔의 경우 전장에 의한 팽윤의 효과(6-18%)가 HSMA/PVA IPN 겔들에 비해 훨씬 적을 뿐 아니라, 전장세기의 변화에 따른 응답시간(40-25분)도 늦음을 관찰하였다(Fig. 6-a).

또한 Fig. 6-b와 6-e의 결과로부터 겔의 응답시간에 미치는 순수한 가교밀도의 효과를 조사한 결과, 겔의 구조가 동일해도 가교밀도가 높으면 동일한 전장의 세기하에서 팽윤된 무게변화는 감소하지만 응답시간은 빨라짐을 확인하였다.

결 론

새로운 전기응답성 고분자겔로서 HSMA/PVA IPN 겔을 합성하고, 이들을 구성하는 화학적 구조와 조성에 따른 팽윤거동 및 외부의 전장변화에 따른 팽윤-수축 현상에 대하여 고찰하였다.

1. 증류수 및 NaOH 수용액에 대한 일반적인 팽윤거동은 고분자겔 내의 PVA 조성이 증가할수록 팽윤비가 증가하였나, 가교도가 증가하면 초기 흡수속도는 빠른 대신 팽윤비는 낮아졌다. 반면에 NaCl 수용액의 경우 농도에 관계없이 겔 내의 PVA 조성이 10 wt. %일 때 팽윤비가 최대값을 보였다.

2. 전장 존재 하에서 보통 수축되는 기존의 고분자겔들과는 달리, HSMA/PVA IPN 겔들은 가해진 전장의 세기가 증가할수록 약 10~60% 팽윤되는 새로운 현상이 관찰되었다.

3. 팽윤-수축 응답시간은 가교밀도 및 전장의 세기가 증가할수록 빨라지며, 또한 PVA의 도입에 의해서도 응답시간이 단축되나 PVA의 농도에는 무관하였다.

4. 전장이 존재할 때는 팽윤되어 음극방향으로 변형되나 전장이 제거된 후에는 원래의 모습으로 되돌아가는 형상 기억 기능을 보였으며, 이런 팽윤-수축 응답 반복성은 규칙적으로 오랫동안 유지되었다.

5. 결론적으로 응답속도가 빠르고 안정한 전기응답성 고분자겔을 제조하기 위해서는 고분자겔의 분자구조, 가교밀도, 전장의 세기 및 재료의 기계적 물성을 우선적으로 고려하여야 한다.

본 연구는 1991년도 과학기술처 국책연구사업(Grant #N08510)의 일환으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. U. S. Pat., 4,134,863.
2. Yang-Kyoo Han, Young Ha Kim, and Kyung-Seh Min, *Polymer(Korea)*, **13**, 14 (1989).
3. I. C. Kwon, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Controlled Release*, **17**, 149 (1991).
4. A. Yamauchi, *Kobunshi(Japan)*, **35**, 1100 (1986).
5. Y. Osada, "Advanced in Polymer Science", vol. 82, p. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
6. T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, and T. Kurauchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 709 (1989).
7. Y. Osada and R. Kishi, and M. Hasebe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 481 (1987).
8. M. Suzuki, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 603 (1989).
9. N. Okui et al., "Preprints of the First International Workshop on Polymer Gels, Tsukuba, Japan", p. 9 (1989).
10. P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Chap. 13, Cornell Univ. Press, New York, 1953.
11. T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, and S. V. Nishio, *Science*, **218**, 467 (1982).