

산촉매에 의한 Poly(vinyl acetate) 가수분해 반응에서의 용매효과

박상수[†] · 허수진 · 윤희숙* · 우규환*

울산대학교 의과대학 의공학과, *서울대학교 화학교육과
(1997년 4월 8일 접수)

Solvent Effect on the Acid-catalyzed Hydrolysis Reaction of Poly(vinyl acetate)

Sangsoo Park[†], Soo-Jin Huh, Hisook Yoon*, and Kyu Whan Woo*

Department of Biomed. Eng., University of Ulsan College of Medicine

388-1 Poongnap Dong, Songpa-Ku, Seoul 138-763, Korea

*Department of Chemical Education, Seoul Nat'l University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail : spark@www.amc.seoul.kr

(Received April 8, 1997)

요약: Poly(vinyl acetate)를 물과 초산용액에서 염산촉매 하에 가수분해 시켜 random poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)를 합성하였다. 물과 초산의 비율에 따른 vinyl acetate (VAc)와 vinyl alcohol (VA)의 몰분율을 적정법과 NMR에 의해서 결정하고 25 °C에서의 반응평형상수 K_{eq} 를 결정하였다. 결정된 반응평형상수 K_{eq} 는 용매중의 물의 비율이 낮을 때는 일정한 값 (0.75 ± 0.06)을 가졌으나, 용매중의 물의 몰분율이 높을 때는 증가하였다. 반응용매에서 차지하는 물의 몰분율이 클 때 hydrophobic interaction에 의하여 반응평형상수가 변화하였다고 사료된다.

ABSTRACT: Poly(vinyl acetate) was hydrolyzed in acetic acid/water medium with hydrochloric acid as the catalyst to produce random poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) copolymers. Mole fractions of vinyl alcohol (VA) and vinyl acetate (VAc) at various water/(acetic acid) ratio were determined via titration and NMR, and the equilibrium constant K_{eq} of the reaction was studied. K_{eq} was constant, $0.75 (\pm 0.06)$, when the reaction solvent was dominated by acetic acid, but it showed a deviation when the water mole fraction in the reaction medium was larger than 0.70. We attribute the deviation to the hydrophobic interaction.

Keywords: poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol), hydrolysis of poly(vinyl acetate), equilibrium constant, hydrophobic interaction.

서론

Poly(vinyl alcohol) (PVA)은 단량체인 vinyl alcohol이 불안정하기 때문에 vinyl alcohol의 중합에 의해서 직접 얻을 수 없고, 안정한 단량체인 vinyl acetate를 중합하여 만든 poly(vinyl acetate) (PVAc)를 가수분해시켜 얻는다. 이 때 반응에 이용되는 촉매에 따라서, alkaline hydrolysis, aminolysis, acidolysis 등으로 분류할 수 있으며, 이중 염기촉매에 의한 반응은 속도가 너무 커서 빠른

시간 내에 거의 모든 VAc가 VA로 치환되므로 PVA를 만드는 데는 경제적으로 유리하지만 원하는 몰분율의 공중합체를 얻기에는 적당하지 않다.¹ 또한 염기촉매 하에서 일부의 단량체만을 가수분해시켜 공중합체를 만들 경우 남은 VAc가 blocky한 분포를 보인다. 산을 촉매로 하는 경우 반응속도는 훨씬 느리고 반응속도를 조절하기 쉬우며 특히 초산과 물의 혼합용액에서 가수분해가 일어나는 경우에는 화학평형이 존재하므로 equilibrium hydrolysis라 칭한다. 이 방법에 의해 가수분해 반응이 일어날 때는 VAc와

VA의 물분율을 조절하기 쉽고 완전히 random한 sequence distribution을 가진 공중합체를 얻을 수 있다.^{2,3}

Equilibrium hydrolysis에 의하여 만들어진 poly (VAc-co-VA)는 alkaline hydrolysis나 direct saponification에 의하여 만들어진 폴리머들과 비교하여 같은 VAc 물분율에서도 녹는점, 물에서의 용해도, 비중, melting point, IR spectrum 등의 물리적인 성질이 크게 다르다는 것은 잘 알려져 있으며 이 차이는 sequence distribution의 차이 때문으로 이해되고 있다.⁴⁻⁶ 그러나 아직까지 VAc 물분율 0-100%의 전 영역에서 random copolymer를 만들어 물리적 성질을 비교한 연구는 없다. 또한 equilibrium hydrolysis 반응 자체에 대하여도 40 °C에서 평형상수의 값이 약 1이라는 보고가 있으나 그 정확한 값은 아직 알려지지 않았다.¹⁻³ 본 연구에서는 염산촉매 하에서 equilibrium hydrolysis 방법으로 VA가 0-100%에 걸친 다양한 비율의 공중합체를 제조하고, NMR과 적정법을 이용하여 VA의 물분율을 결정하여, 25 °C에서 반응평형상수를 구하였다.

실 험

시약 및 기구. 실험에 사용한 PVAc와 PVA는 미국 Polysciences, Inc.에서 구입하였으며 평균분자량은 각각 90000, 25000이었다. PVA는 적정결과 12 mol% VAc를 포함하는 것으로 확인되었으며 물에 녹여 동결건조하여 정제하였다. PVAc는 벤젠에 녹여 동결건조시켜 정제하였으며, 순수 PVA를 얻기 위하여 PVAc를 물대 아세톤 1 : 3 용액에서 direct hydrolysis 방법으로 완전히 가수분해하였다. 초산과 염산, 아세톤, 에탄올, 수산화나트륨, 무수 과염소산 나트륨은 모두 reagent grade로 구입상태대로 사용하였으며, NMR sample 제조에 이용한 DMSO-d₆는 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 reagent grade를 그대로 사용하였다. 물은 Barnstead회사의 Ultrapure Water System을 이용한 3차 증류수를 사용하였으며 VAc의 물분율이 낮은 고분자의 정제시에 이용되는 투석막은 Spectra/Por® Membrane사의 직경 4-mm cellulose acetate membrane을 사용하였다. pH meter는 Orion사의 Model 420A

Table 1. Reaction Medium for Preparation of Random Poly(VAc-co-VA)

sample	CH ₃ COOH	H ₂ O ^a	HCl	purification
PVAc86	172	13.4	5 ^b	precpt. in water
PVAc83	172	15.3	5 ^b	"
PVAc78	172	21.1	10	"
PVAc73	172	27.9	10	"
PVAc68	172	34.6	10	"
PVAc45	172	114.6	10	" (32 °C)
PVAc27 ^c	172	130.0	10	dialyzed
PVAc21 ^c	172	170.0	10	"
PVAc12 ^c	172	200.0	10	"

^a Including the water in HCl (3.82 mL for 10 mL HCl), ^b NaClO₄ 1 g was added, ^c PVA was used.

이였으며 고분자의 건조를 위해서 Labconco (U.S.A.) 회사의 동결 건조기를 사용하였다. NMR spectrum은 Bruker (Germany) 회사의 AMX-500을 이용하여 얻었다.

Poly(VAc-co-VA) 공중합체의 합성. 초산 172 mL (3몰)과 미리 결정된 양의 물을 250 mL 삼각 플라스크에 넣은 다음, PVAc를 넣고 hot plate 위에서 40 °C로 가열하여 교반하면서 녹였다. PVAc가 완전히 녹은 후 실온까지 식혀주고, HCl을 촉매로 넣은 뒤 25 °C 항온조에서 평형에 이를 때까지 반응시켰다. 공중합체를 만들기 위하여 섞어준 물과 초산의 양은 Table 1에 정리되어 있다. VAc의 물분율이 낮은 공중합체 (PVAc27, PVAc21, PVAc12)를 제조할 때는 반응용액에서 물의 비율이 높으므로 PVAc가 녹지 않아 PVA를 대신 녹여서 반응시켰다.

화학 평형의 확인. PVAc는 가수분해 반응이 전혀 일어나지 않았을 때 56% (v/v)의 에탄올 용액에서 용해가 되고 그 이하의 에탄올 농도에서는 녹지 않는다.⁷ 그러나, 가수분해 반응이 진행되어 측쇄에 친수성인 하이드록시기가 도입되면서 더 낮은 농도의 에탄올 용액에서도 녹게 된다. 그러므로 가수분해 반응 중인 용액을 다양한 농도의 에탄올 수용액에 첨가하면서 침전이 형성되기 시작하는 에탄올 농도를 찾아낼 수 있었으며 이 농도가 더 이상 변화하지 않을 때 화학평형에 도달하였다고 판단하였다. 먼저 25, 30, 35, 40, 45% (v/v)의 에탄올 수용액을 만들고 필요에 따라 각각을 섞어서 중간 농도의 용액을 만들었다. 각각의 용액 2 mL에 반응 용액 0.2 mL를 넣어

서 침전의 형성 여부를 관찰하였다. 침전이 형성되지 않는 가장 낮은 에탄올 수용액의 농도를 결정하고, 이 농도가 시간에 따라 변화가 없으면 화학 평형에 도달한 것으로 간주하였다. VAc의 물분율이 낮은 공중합체의 경우 물에서도 용해되기 때문에 에탄올 수용액에서의 침전을 이용하여 화학 평형에 도달하였는지의 여부를 알기 어려웠으며 이 경우 poly(VAc-co-VA)-요오드 complex의 UV/visible 스펙트럼을 이용하여 평형에 도달하였는지를 판단하였다. 즉 poly(VAc-co-VA)-요오드 complex의 UV/visible 스펙트럼의 최대 흡수파장이 VA의 물분율이 증가할수록 커지므로 complex의 최대 흡수파장이 더 이상 증가하지 않는 경우 평형에 이른 것으로 간주하였다.⁸

공중합체의 정제와 건조. PVAc를 반응시킨 용액이 화학 평형에 도달한 뒤 2 L 비이커의 증류수에 250 mL addition funnel을 이용하여 침전시켰다. 침전된 고분자는 물로 씻어주고 동결건조기에서 이틀간 건조시켰다. PVA로부터 합성한 공중합체들은 투석막에 넣어 2 L 비이커의 증류수에서 용액의 pH가 중성이 될 때까지 투석하였다. 투석이 완료된 용액을 동결 건조기에서 이틀간 건조시켰다.

VA/VAc 물분율 결정. VA의 물분율은 적정법과 ¹H NMR spectrum을 이용하여 결정하였다. 적정법으로 VA 물분율을 구하는 방법은 Japan Industrial Standard K 6726-1695를 참고하였다.¹ 약 4 g의 시료를 물과 아세트산 1:3 혼합용액 혹은 물에 넣고 가열하여 녹인 다음, 실온까지 식히고 과량의 NaOH를 넣어 VAc 단량체를 모두 가수분해시켰다. 반응에 사용되지 않고 남은 NaOH의 양을 HCl로 적정하여 VAc 단량체를 가수분해시키는데 이용된 NaOH의 물수를 결정하였으며 이것이 곧 VAc의 물수가 된다. 원래의 시료의 질량을 a 라 하면 공중합체에서 VA의 물수는

$$n(\text{VA}) = \frac{a - n(\text{VAc}) \times 86.09}{44.05} \quad (1)$$

이 된다. 이 때, $n(\text{VA})$, $n(\text{VAc})$ 는 VA와 VAc의 물수, 86.09는 VAc의 분자량, 44.05는 VA의 분자량이다.

¹H NMR spectrum으로 수화도를 결정한 방법은

다음과 같다. 합성된 고분자는 DMSO- d_6 용매에서 모두 녹일 수 있었다. 약 3 wt.%의 농도로 녹인 다음 500 MHz ¹H NMR spectrum을 찍고 chemical shift 1.7-1.8의 methylene proton과 1.9부근의 methyl proton의 integration 비율을 이용하여 VA의 물분율을 결정하였다. 순수한 PVAc의 경우 methyl과 methylene proton의 integration 비율은 2:3이므로 공중합체에서 VAc의 물분율 $x(\text{VAc})$ 는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$x(\text{VAc}) = \frac{2 I_{\text{CH}_3}}{3 I_{\text{CH}_2}} \quad (2)$$

위의 식에서 I_{CH_3} , I_{CH_2} 은 각각 methyl과 methylene 피크의 integration 값을 의미한다.

화학평형상수의 계산. VAc가 산촉매 하에서 VA로 변하는 반응의 반응평형상수 K_{eq} 은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_{\text{eq}} = [\text{VA}][\text{HOAc}]/[\text{VAc}][\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

여기서 [VA], [HOAc], [VAc], [H₂O]는 평형에 도달한 VA, 초산, VAc, 물의 몰농도이다. 위의 식에서 [VA]/[VAc]는 적정법과 NMR에 의해서 얻은 VA와 VAc의 물분율의 비율로 대치할 수 있으며, [HOAc]/[H₂O]는 초기에 넣어준 초산과 물의 몰수에서 반응으로 생성된 물의 몰수를 빼고 더해 준 값들로부터 계산할 수 있다. 즉 PVAc로 반응시킨 경우 초산이 생성되고 물은 줄어들게 되며 이 때 줄어든고 늘어나는 양은 새로 생성된 VAc의 몰수와 같다.

결 과

Figs. 1~3에 PVAc, PVAc45, PVA의 NMR spectrum을 비교하였다. PVAc의 경우 모든 단량체가 methyl기를 가지므로 methylene (1.7-1.8 ppm)과 methyl (1.9-2.0), 그리고 methyn (4.8 ppm) 피크들의 적분값은 2:3:1의 비율을 보인다. 그러나 가수분해 반응이 일어나 VA의 비율이 높아질수록 methyl proton의 intensity가 감소하며 대신 3.4-3.9

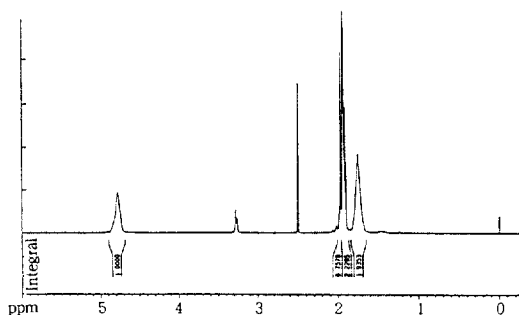


Figure 1. NMR spectrum of pure PVAc.

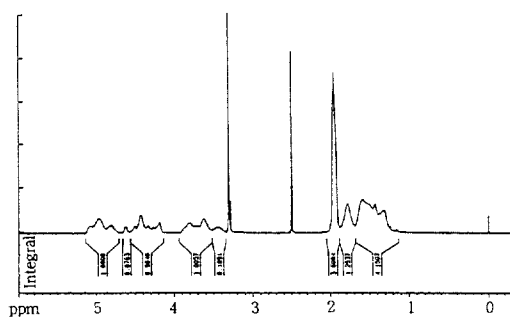


Figure 2. NMR spectrum of PVAc45.

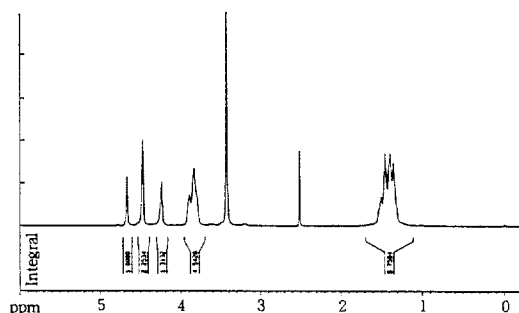


Figure 3. NMR spectrum of pure PVA.

ppm 근처에서 OH 피크가 나타난다. 동시에 methylene과 methyn proton 피크가 splitting으로 인해 복잡한 형태를 가지게 된다. VAc가 완전히 VA로 치환되면 methyl 피크는 완전히 사라지며 methyn과 OH 피크의 적분값이 1 : 1의 비율이 된다.

Table 2에 가수분해 반응으로 생성된 공중합체들의 적분법과 NMR에 의해 결정된 VA의 물분율을 정리하였으며, 계산된 화학평형상수 K_{eq} 를 Table 3에 정리하고 Fig. 4에 표시하였다. 그림에서 보듯이

Table 2. VA Mole Fractions of Poly[VAc-co-VA] Copolymers Determined via Titration and NMR

sample	titration	NMR	avg.
PVAc86	0.140	0.143	0.1415
PVAc83	0.172	0.162	0.167
PVAc78	0.225	0.219	0.222
PVAc73	0.280	0.267	0.274
PVAc45	0.55	0.556	0.553
PVAc68	0.315	0.321	0.318
PVAc27	0.728	0.732	0.730
PVAc21	0.802	0.787	0.795
PVAc12	0.888	0.873	0.881

Table 3. Equilibrium Constant K_{eq} of Acid-catalyzed Hydrolysis Reaction of PVAc

sample	X_{water}^a	K_{eq}
PVAc86	0.20	0.692
PVAc83	0.22	0.778
PVAc78	0.28	0.792
PVAc73	0.34	0.802
PVAc68	0.39	0.765
PVAc45	0.68	0.660
PVAc27	0.71	1.02
PVAc21	0.76	1.18
PVAc12	0.79	1.32

^a Mole fraction of water in the reaction solvent.

평형상수는 VA의 몰퍼센트 0-55%까지 거의 일정한 값을 가지나 그 이상에서는 VA의 물분율이 커질수록 증가한다. 0-55%까지의 값들을 평균하면 $0.75 (\pm 0.06)$ 이다.

고 찰

수용성 고분자의 경우 용액상에서 특이한 물리적 행동을 많이 보여주는데 poly(VAc-co-VA) 공중합체의 경우에도 VAc의 물분율이 높거나 아주 낮은 경우에는 물에 녹지 않으며 상온에서 녹더라도 온도를 더 올리면 녹지 않는 LCST (lower critical solution temperature) 현상을 보여준다.^{10,11} 완전히 가수분해된 PVA의 경우 수용액상에서 결정을 형성하므로 80 °C 이상의 고온에서만 녹일 수 있으나 상온에서 방치하면 점도가 증가하면서 겔이 되기도 한다. 공중합체의 VAc 물분율이 증가하면서 상온에서도 녹기 시작하는 데 Saito 등은 VA의 mol%가 13,

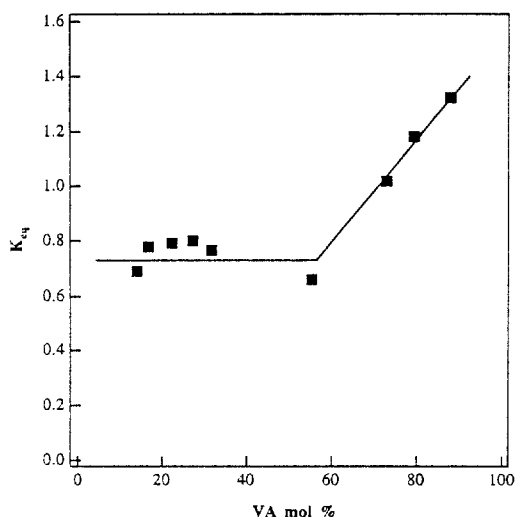


Figure 4. Equilibrium constant K_{eq} of random poly(VAc-co-VA) copolymers produced via equilibrium hydrolysis in acetic acid/water at 25 °C.

20%인 공중합체들은 상온에서 녹지만, 30 mol%의 공중합체는 15 °C에서 녹고 25 °C에서는 불용성이었다고 보고하고 있다.¹² 이들이 사용한 고분자는 blocky한 공중합체인데 비하여 본 연구에서 합성한 공중합체는 random copolymer이므로 이들의 결과와는 다른 용해도를 보였다. 즉 본 연구에서 합성한 공중합체의 경우 VAc가 55.3 mol%인 PVAc45의 경우에도 상온의 물에 용해되었으며 30 °C 이상의 온도에서만 침전되었다. 이러한 결과로부터 우리는 VAc가 random하게 분포하는 경우가 blocky하게 분포하는 경우에 비하여 소수성 segment간의 aggregate formation을 효과적으로 방해할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다. VAc의 물분율이 아주 낮은 공중합체들의 경우 PVA 사슬간의 결정형성으로 인해 물에 녹지 않는데 이 경우에도 VAc가 random하게 분포하는 경우가 더 잘 용해된다는 것은 이미 알려진 사실이다.¹⁰

가수분해의 평형상수 K_{eq} 가 VA의 물분율이 높을 때 증가하는 현상도 수용성 고분자 용액의 특성으로 이해할 수 있다. 본 연구에서 반응평형상수가 증가하는 경우는 반응용매 중의 물의 물비율이 0.70 이상에서 관찰되었다. 이러한 조건에서는 고분자 수용액의 특징인 hydrophobic interaction이 작용하리라고 예

상되며 이 경우 물분자들은 소수성인 VAc주위에 cluster를 형성할 것이고 이로 인해 물분자들의 엔트로피가 감소할 것이다.¹³ 그러나 VAc가 VA로 치환되면 VA는 친수성이므로 물분자들이 자유로이 움직일 수 있어서 엔트로피의 증가가 예상된다. 따라서 VA의 물분율이 높은 공중합체에서 반응평형상수가 커지는 것은 반응용매에서 물의 비중이 커지고 거기에 따라서 hydrophobic interaction의 영향이 커지기 때문이라고 생각된다. 문헌상에 나타난 실험의 결과도 우리의 이러한 가정을 뒷받침하여 준다. 즉 Akopyan과 Bostandzhyan은 90 °C의 물/초산용액에서 화학평형에 도달한 poly(VAc-co-VA)의 단량체 물분율을 조사하였는데 물의 비율이 60, 70, 80, 90%일 때 VA의 몰퍼센트는 15.3, 11, 5.1, 4.8%이었다 이 값들을 이용하여 평형상수 K_{eq} 을 계산하면 각각 8.3, 12.4, 20.15, 45.2이고 VA의 물분율이 커질수록 평형상수도 증가한다는 본 연구의 결과와 일치하는 경향을 보인다.³

Table 1에서 보듯이 PVAc 86, 83에는 진한 염산을 5 mL만 넣었고 대신 NaClO₄를 1 g씩 넣어주었다. NaClO₄는 산촉매 하의 가수분해 반응에서 반응속도를 증가시키므로 산의 농도가 높을 때 일어나는 dehydration-oxidation반응으로 인해 생성된 고분자가 노란색을 띠게 되는 것을 방지하기 위함이었다.^{3,9} VAc의 물분율이 높은 공중합체를 제조할 때 높은 농도의 초산을 사용하므로 부반응으로 인해 생성된 고분자는 노란색을 띠었으나 염산의 농도를 낮춰주고 대신 NaClO₄를 넣어 줌으로써 노란색으로 변하는 것을 막아 줄 수 있었다. 노란색으로 변하는 부반응은 반응 온도가 높을 때도 관찰되었으며 이러한 이유로 가수분해 반응을 실온에서 진행시켰다. NaClO₄를 첨가했을 때 화학 평형에 도달하는 시간은 10 mL 염산을 이용할 때와 거의 같았다.

적정법으로 이용한 Japan Industrial Standard K 6726-1695는 몇 가지의 수정을 필요로 하였다. 우선 이 방법은 공업적으로 생산되는 PVA에서 남아 있는 VAc의 물분율을 계산하기 위한 것이므로 우리가 합성한 시료 중 VAc가 30%이하인 것은 위의 방법으로 수화도를 결정할 수 있었으나 VAc의 물분율이 30%이상인 시료의 경우는 물에 녹지 않으므로 위의 방법을 변형하여 아세톤과 물이 3 : 1의 비율인

혼합용액에 녹여 반응시킴으로써 수화도를 결정하였다. 위의 변형된 방법으로 VAc의 물분율이 30% 이상인 시료를 아세트산과 물이 3:1의 용액에 녹여 가수분해 반응을 시킬 때 반응이 진행됨에 따라 VA의 비율이 증가하여 고분자가 겔의 상태로 변하는 것이 관찰되었으며 반응이 진행됨에 따라 조금씩 물을 첨가하여 겔이 형성되는 것을 막아주었다. PVAc의 염기에 의한 가수분해 반응은 autocatalytic effect가 있으므로 처음에는 적은 양의 물을 첨가해야 하고, 반응이 진행되어 갈수록 많은 양의 물을 첨가해 주어야 했다.¹ 반응이 계속 진행되는 동안에는 물을 첨가한 후에도 약간씩 반응용액이 뿌옇게 되는 것을 볼 수 있었지만, 반응이 끝나고 적당량의 물이 첨가되면 더 이상 용액이 흐려지지 않고 맑은 상태를 유지하였다. 아세트산이 존재하는 경우에는 산과 염기가 pH 7에서 1:1로 적정되지 않으므로 VAc를 완전히 VA로 치환시킨 다음 남아 있는 아세트산을 완전히 증발시킨 다음 적정을 하였다. pH meter를 이용한 적정 중에 pH가 7부근이 되면 적정에 시간이 많이 걸렸으며 pH가 7이하로 떨어진 후에도 오랜 시간 방치하면 다시 7이상으로 상승되는 것이 관찰되었다. 이것은 H⁺ 이온들이 chain 내부에 있는 OH⁻와 반응하는 데 시간이 많이 걸리기 때문이라고 생각되며, pH의 상승이 일어나지 않을 때까지 적정을 하는 데는 약 5시간 정도가 소요되었다.

결 론

PVAc를 산촉매하에서 물과 초산의 물비율을 달리 하면서 가수분해하여 poly(VAc-co-VA) 공중합체를 얻었다. 적정법과 NMR을 이용하여 단량체인 VA와 VAc의 물비율을 계산하고 반응평형상수 K_{eq} 를 얻을 수 있었다. 반응평형상수 K_{eq} 는 반응용매 중의 물의 물비율이 0.70이하에서는 일정한 값 (0.79 ± 0.06)을 가졌으나 물의 물비율이 0.70이상에서는 물의 물비율이 커질수록 증가하였다. 이것은 반응용매

중의 물의 물분율이 높을 때 hydrophobic interaction에 의해서 친수성인 VA가 소수성인 VAc에 비하여 안정하기 때문이라고 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 아산생명과학연구소 (96-101)와 Target Therapeutics, Inc. (U. S. A.)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Noro, "Polyvinyl Alcohol", ed. by, C. A. Finch, chap. 4, Wiley, New York, N. Y., 1973.
2. K. Kuroyanaki and I. Sakurada, *Kobunshi Kagaku*, **6**, 419 (1949).
3. A. E. Akopyan and R. Kh. Bostandzhyan, *Zhur. Priklad. Khim.*, **36**(5), 1085 (1963).
4. E. Nagai and N. Sagane, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 195 (1955).
5. H. Matsuda, S. Isgiguru, K. Naraoka, and A. Kotera, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 10 (1955).
6. R. K. Tubbs, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 623 (1966).
7. T. Sugawara, A. Takahashi, C-C. Su, T. Suga, and T. Yoshimoto, *Neuro Med Chir (Tokyo)*, **33**, 71 (1993).
8. S. Park, S. J. Huh, H. Yoon, and K. W. Woo, to be submitted to *Macromolecules*, 1998.
9. C. W. Bunn, *Nature (London)*, **161**, 929 (1948).
10. P. Molyneux, "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior", vol. 1, chap. 4, CRC Press, Inc., Boca Rayton, FL, 1982.
11. J. G. Pritchard, "Polyvinyl Alcohol: Basic Properties and Uses (Polymer Monographs vol. 4)", chap. 4, Gordon & Breach, New York, 1970.
12. S. Saito, *Kolloid-Z. Z. Polymer.*, **226**, 10 (1968).
13. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and Biological membranes", John Wiley & Sons, New York, NY, 1973.