

열응답성 Poly(*N*-isopropylacrylamide)/Clay 나노복합재료의 합성

김정필 · 유성구 · 배광수* · 서길수†

영남대학교 응용화학공학부, *안동정보대학 환경공학과

(2000년 10월 14일 접수)

Synthesis of Thermoresponsive Poly(*N*-isopropylacrylamide)/ Clay Nanocomposites

J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae*, and G. S. Sur†

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

*Department of Environment Engineering, Andong Institute of Information and Technology,

Andong 760-830, Korea

†e-mail : gssur@yuucc.yeungnam.ac.kr

(Received October 14, 2000)

요약: 나트륨 몬모릴로나이트(Na^+ -MMT)의 양이온을 3-(methacryloyl amino) propyl trimethyl ammonium chloride (MAPTAC)와 교환반응시켜 몬모릴로나이트의 표면을 친유성으로 개질시키는 동시에, 단량체와 공중합을 할 수 있는 이중결합이 부착된 MAPTAC-MMT를 제조하였다. 상온에서 MAPTAC-MMT가 분산된 수용액에서 *N*-isopropyl acryl amide (NIPAM)를 중합하여 열응답성 나노복합재료 (PNIPAM-MMT)를 제조하였다. MAPTAC-MMT으로부터 제조된 열응답성 나노복합재료는 열응답성 고분자인 poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM)와 마찬가지로 하한임계용액온도 (LCST)를 나타내었으며, MAPTAC-MMT의 양이 증가함에 따라 PNIPAM-MMT의 LCST는 감소하였다. 또한 TGA 실험 결과에서 열응답성 나노복합재료의 열안정성이 열응답성 고분자에 비하여 우수하였음을 보였다.

ABSTRACT: MAPTAC-MMT was prepared by exchanging the mineral cation (sodium montmorillonite) with 3-(methacryloyl amino) propyltrimethyl ammonium chloride, thus rendering the mineral organophilic and forming polymerizable moieties directly bonded to the surface of montmorillonite (MMT). Thermoresponsive nanocomposites (PNIPAM-MMT) were synthesized by polymerization of *N*-isopropyl acrylamide in an aqueous suspension of MAPTAC-MMT at room temperature. Thermoresponsive nanocomposites exhibited a low critical solution temperature (LCST) similar to unmodified poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM). The LCST of thermoresponsive nanocomposites decreased in proportion to the amount of MAPTAC-MMT. TGA results showed that the thermal stability of thermoresponsive nanocomposites was improved compared to PNIPAM itself the thermoresponsive polymer.

Keywords: montmorillonite, thermoresponsive nanocomposite, low critical solution temperature.

서 론

열적 성질 또는 기계적 강도 및 충격 강도를 향상시키기 위하여 각종 합성 내지 천연 무기 물질을 고분자재료와 혼합한다. 이러한 복합재료 중 고분자 매

트릭스 내에 mica타입 실리케이트층이 단일층으로 잘 분산되어있는 나노복합재료에 대하여 최근 많은 연구가 되어지고 있다.¹⁻⁹ 즉, Toyota 연구진들은 약 5 wt% 몬모릴로나이트 점토를 nylon-6에 가해 합성한 나노복합재료와 nylon-6을 비교한 결과, 인장강

도는 68.6 MPa에서 97.2 MPa로, modulus는 1.11 GPa에서 1.87 GPa로, 열변형 온도는 65 °C에서 152 °C로 현저히 향상된다는 사실 등을 보고하고 있다.^{10,11}

이와 같이 나노복합재료가 학문적으로나 실용적으로 많은 주목을 받고 있는 것은 일반적인 마이크로 복합재료와 비교해 볼 때 기계적 특성, barrier 특성, 고온 특성 등의 물성 면에서 현저하게 향상되기 때문이다. 이들 나노복합재료를 제조하기 위해서는 Na^+ -montmorillonite (Na^+ -MMT)의 내부를 친유성으로 개질한 후, 단량체나 고분자를 삽입하여 제조한다. 이러한 나노복합재료에 관한 연구로서 열경화성 수지인 에폭시 수지를 매트릭스로 하여 고분자 나노복합재료 제조방법과 물성,^{12,13} 고분자 전해질에 응용하기 위하여 polyethylene oxide의 나노복합재료 제조,¹⁴ 그리고 생분해성 나노복합재료를 제조하기 위하여 poly(ϵ -caprolactone) 나노복합재료 등이 있다.¹⁵⁻¹⁷ 또한 범용고분자인 polypropylene을 이용한 고분자 나노복합재료를 제조하여 그 결과 등에 관하여 많이 보고하였다.¹⁸

수화겔은 고분자가 3차원 망상구조를 하고 있어서 물을 흡수는 하지만 물에 녹지 않는 특성을 갖고 있다. 이러한 3차원 망상구조를 갖는 수화겔 중에는 외부의 자극 즉, 온도, pH, 용매, 전기장 등의 변화에 따라 반응을 나타내는 자극특성을 갖는 몇 가지 재료에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 수화겔의 외부 자극에 대한 반응은 아주 적은 온도의 범위 내에서 일어나는 민감성을 갖고 있다. 하한임계용액온도 (low critical solution temperature, LCST)를¹⁹ 기준으로 하여, LCST 이하의 온도에서는 수화겔이 팽윤 상태로 존재하여 부드럽고 투명한 특성을 나타내지만 LCST 이상의 온도에서는 급격하게 수축을 하여 팽윤 상태의 수화겔보다 딱딱하고 불투명한 상태의 수화겔이 된다. 이러한 현상을 나타내는 고분자 수화겔은 약의 방출조절,²⁰ 용질의 분리목적,²¹ 효소나²² 미생물의²³ 고정화 등에 응용되고 있지만, 열적 성질 및 기계적 성질이 약한 약점을 지니고 있다. 따라서 기존의 열용담성 고분자보다 열적 성질이 우수한 열용담성 나노복합재료를 제조해 액체 또는 기체 크로마토그래프에 충전재로 사용한다면 다양한 온도 범위에서 이동 상의 온도 변화에 따라 고정 상의 표면용

친유성과 친수성의 특성으로 바꿀 수 있어 많은 응용이 기대되기 때문에, 본 연구에서는 기존의 열용담성 고분자보다 열적 성질이 우수한 열용담성 나노복합재료를 합성하고 얻어진 열용담성 나노복합재료의 LCST 현상을 DSC 및 UV스펙트럼을 통하여 관찰하였으며, 합성된 나노복합재료의 열적 성질을 조사하였다. 우선 친수성인 Na^+ -MMT를 3-(methacryloyl amino) propyltrimethylammonium chloride (MAPTAC)와 반응시켜 MMT의 gallery 내에 비닐기를 도입하였다. 여기에 *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) 수용액을 가한 후 중합시켜 고분자의 매트릭스에 실리케이트 층이 균일하게 분산된 열용담성 나노복합재료를 제조하였다. Solid state ¹³C NMR과 FT-IR를 통하여 중합을 확인하였으며, 합성된 복합재료 내에 실리케이트 층이 어떻게 분산되어 있는지를 XRD와 TEM를 통하여 관찰하였다. 그리고 DSC와 UV 스펙트럼을 통해 열용담성 나노복합재료의 LCST 거동을 확인하였다. 또한, TGA를 통해 열용담성 나노복합재료의 열적 특성을 관찰하였다.

실험

재료. Na^+ -MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사 제품)를 정제하여 사용하였다. 이것의 양이온교환능 (cationic exchange capacity; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g 이었다. *N*-Isopropylacrylamide (NIPAM), methylene bis-acrylamide (MBA), ammonium persulfate (APS), tetramethyl ethylene diamine (TEMED), [3-(methacryloyl amino) propyl trimethyl ammonium chloride (MAPTAC)를 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 사용하였다.

MAPTAC-MMT합성. 1 L 증류수에 Na^+ -MMT 10.0 g을 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리 하였다. 분리액에 0.1 N AgNO_3 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도: 10000 rpm)를 반복하였으며, 얻은 Na^+ -MMT를 동결건조하여 다음 실험에 사용하였다. 정제된 Na^+ -MMT 3 g을 증류수 100 mL에 분산시킨 후 MAPTAC 1.59 g을 첨가하고, 상온에서 24시간 동

안 반응시킨 후 원심분리하여 MAPTAC가 삽입된 MMT를 얻었다. 증류수로 미반응물을 세척하여, 원심분리한 후 동결 건조하였다. 이를 다시 상온에서 24시간 동안 건조하여 정제된 MAPTAC-MMT를 얻고 이를 분급하여 53 μm 이하 부분만 다음 반응에 사용하였다.

열응답성 나노복합재료의 합성. PNIPAM은 증류수 10 g에 NIPAM 1.57 g, MBA 0.026 g, APS 0.08 g을 넣어 중합하여 얻었다. 그리고 증류수 10 g에 NIPAM 1.57 g, MBA 0 혹은 0.026 g, APS 0.08 g을 용해한 후 10 g의 증류수 속에 분산시킨 MAPTAC-MMT (1, 2, 5 wt%)를 첨가한 후 질소기류 하에서 반응촉진제인 TEMED 48 μL 를 첨가하여 용액을 균일하게 분산시킨 뒤 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 반응하여 열응답성 나노복합재료인 PNIPAM-MMT를 제조하였다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기(X-ray diffraction)를 이용하여 얻었으며 투과전자현미경(transmission electron micrograph, TEM) 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 공중합체를 확인하기 위해 FT-IR과 solid state ^{13}C NMR(Varian Unity Inova 300WB)를 사용하였다. 열응답성 나노복합재료의 LCST 거동을 DSC(differential scanning calorimetry, DSC700)와 UV-VIS-NIR spectrophotometer(GARY5G)를 사용하여 측정하였다. 열안정성은 TGA(thermogravimetric analysis, TGA1500)로 측정하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 나노복합재료는 Na $^{+}$ -MMT를 알킬암모늄 염을 사용하여 친유성으로 개질한 후 단량체나 고분자를 삽입하여 제조한다. 이렇게 Na $^{+}$ -MMT에 알킬암모늄 염을 치환시키는 이유는 Na $^{+}$ -MMT의 내부를 친유성으로 개질할 뿐만 아니라 실리케이트의 층간거리가 증가되어 단량체나 고분자의 삽입이 용이하게 되기 때문이다. 그러나 일반적인 알킬암모늄 염은 특이한 작용기가 없기 때문에 NIPAM을 실리케이트층 사이로 직접 도입시킬 수 없다. 이에 따라 본

연구에서는 비닐그룹을 갖고 있는 MAPTAC를 실리케이트 층간에 먼저 도입하여 MAPTAC-MMT를 제조하였다. 그리고 MAPTAC-MMT에 NIPAM과 APS를 가한 후 NIPAM이 중합되어 MMT에 삽입된 PNIPAM-MMT를 제조하여 그 결과를 XRD로 분석하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)는 Na $^{+}$ -MMT의 경우로서 실리케이트의 층간 거리가 12.2 Å임을 알 수 있으며, (b)는 MAPTAC-MMT의 경우로서 실리케이트 층간 거리는 14.9 Å으로서 Na $^{+}$ -MMT의 층간 거리 12.2 Å보다 약 2.7 Å이 증가하였음을 알 수 있으며, 이것은 MAPTAC의 삽입으로 인하여 실리케이트의 층간 간격이 늘어났음을 보여주는 것이다. 그리고 (c)는 PNIPAM-MMT의 나노복합재료로 실리케이트의 특성피크를 관찰할 수 없었다. 이것은 NIPAM의 중합으로 인하여 실리케이트의 층간 거리가 100 Å 이상으로 박리되었기 때문에 실리케이트의 특성피크가 나타나지 않기 때문이다. 즉, PNIPAM 매트릭스에 실리케이트 층이 단일 층으로 잘 분산되어 있는 나노복합재료가 제조되었음을 보여주고 있다.

Figure 2(c)는 Na $^{+}$ -MMT, (b)는 MAPTAC-MMT, 그리고 (a)는 PNIPAM-MMT의 FT-IR 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 MAPTAC-MMT의 결과에서 Na $^{+}$ -MMT에서 관찰되지 않던 1660과 1620 cm^{-1} 에서 특성밴드가 관찰되었는데, 이것은 각각 MAPTAC-MMT에 있는 아마이드와 이중결합의 특성밴드이다. 그러나 이것으로부터 PNIPAM-

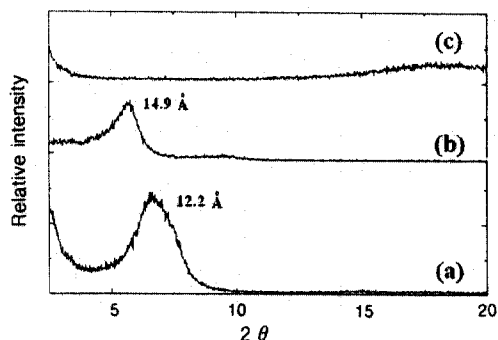


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) Na $^{+}$ -MMT, (b) MAPTAC-MMT, and (c) PNIPAM-MMT containing 5 wt% clay.

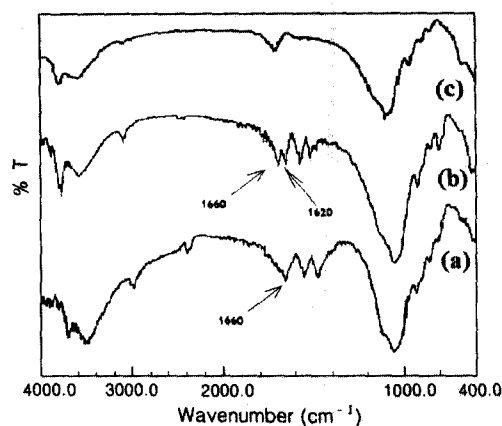


Figure 2. FT-IR spectra of (a) PNIPAM-MMT containing 5 wt% clay, (b) MAPTAC-MMT, and (c) Na⁺-MMT

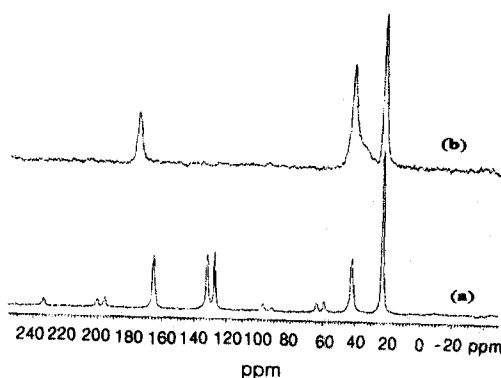


Figure 3. ^{13}C NMR spectra of (a) n-isopropylacrylamide and (b) PNIPAM-MMT containing 5 wt% clay.

MMT 복합재료를 합성한 결과 이중결합의 특성 밴드인 1620 cm^{-1} 에서의 밴드가 사라져 중합이 이루어졌음을 알 수 있었다. 그리고 Figure 3은 ^{13}C NMR의 결과를 도시한 것이다. NIPAM의 methyl carbon의 특성피크가 20 ppm 근방에서 나타나며, methyl carbon과 carboxyl carbon의 특성 피크가 각각 40과 165 ppm 근방에서 나타남을 알 수 있었다. 그러나 NIPAM의 경우 중합 전에는 131.7과 127.1 ppm에서 이중결합의 특성 피크가 나타나고 있으나 중합 후에는 이중 결합의 특성 피크는 사라짐을 알 수 있었고, 이를 통해 MAPTAC-MMT와

NIPAM이 공중합되었음을 알 수 있었다.²⁴ 이상과 같은 결과로부터 열응답성 나노복합재료 제조를 확인할 수 있으며, 이들 반응 scheme을 아래에 나타내었다.

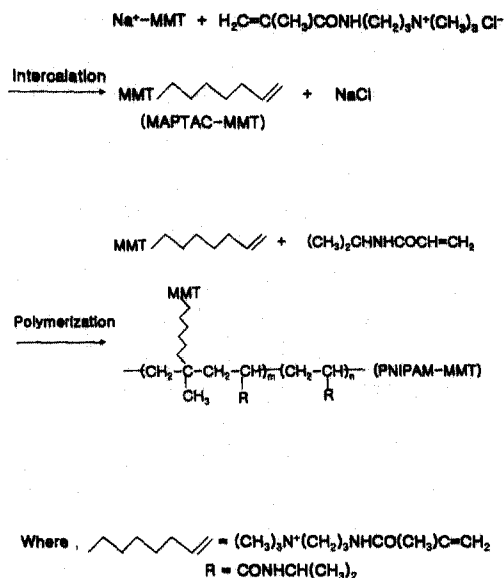


Figure 4는 열응답성 나노복합재료를 제조하는데 있어서 MAPTAC-MMT의 양에 의한 영향을 살펴 보기 위하여 MAPTAC-MMT 1, 2 그리고 5 wt% 존재 하에서 NIPAM을 중합하여 XRD로 관찰한 결과이다. Figure 4에서 보는 것과 같이 MAPTAC-MMT의 양에 상관없이 MMT의 특징피크가 나타나지 않았고 이를 통해 박리형 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있었다. 그리고 고분자 매트릭스 내에 실리케이트 층이 분산된 상태를 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 PNIPAM-MMT을 관찰한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 실리케이트 층들이 PNIPAM의 매트릭스에 분산되어 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 다성분 혼합계에서는 온도가 증가함에 따라 혼합물의 섞임성 (miscibility)이 증가한다. 그러나 어떤 혼합계에서는 LCST가 관찰되는데, 이 온도 이하에서는 혼합물이 단일상으로 나타나지만 LCST 이상에서는 상이 분리된다. 이러한 LCST를 나타내는 대표적인 것이 PNIPAM/물 계이며, LCST 이상의 온도에서는 고분자가 수축하여 상이

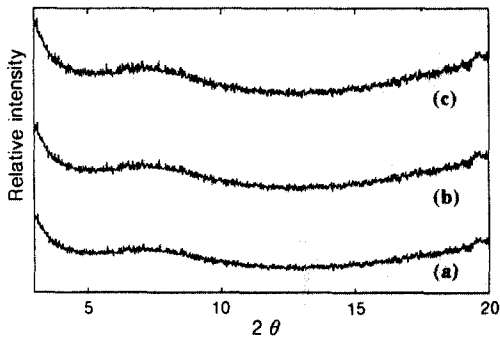


Figure 4. X-ray diffraction patterns of PNIPAM-MMT containing (a) 1 wt%, (b) 2 wt%, and (c) 5 wt% MAPTAC-MMT.

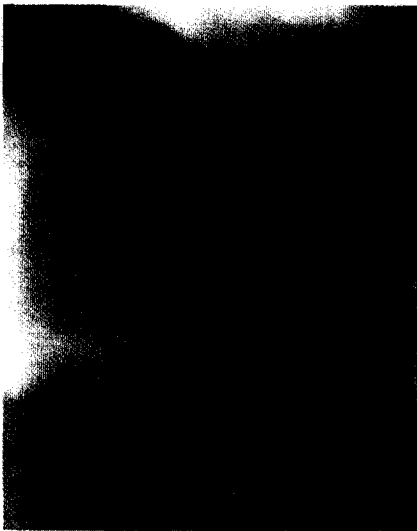


Figure 5. Transmission electron micrograph of PNIPAM-MMT containing 2 wt% MAPTAC-MMT.

분리되며 이때 고분자와 물과의 상호작용력을 깨기 위한 에너지가 필요하다. 따라서 DSC로 LCST를 많이 관찰하는데 LCST에서 흡열피크가 나타난다. 이에 PNIPAM-MMT의 LCST 거동을 DSC로 관찰하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림 (a)는 가교제로서 MAPTC-MMT 대신에 MBA를 사용하여 제조한 PNIPAM인데 약 33.7 °C에서 LCST를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 MBA 대신 가교제로서 MAPTAC-MMT를 사용하여 제조한 PNIPAM-MMT의 경우 MAPTAC-MMT의 양이

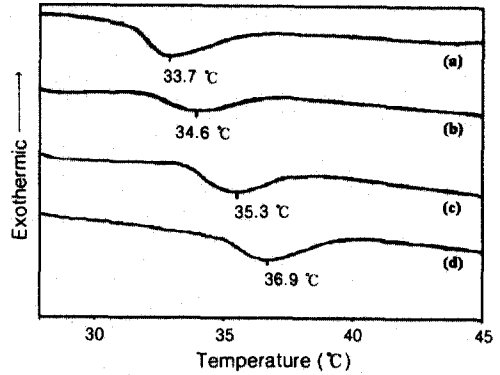


Figure 6. DSC thermograms of PNIPAM-MMT containing (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 2 wt%, and (d) 1 wt% MAPTAC-MMT.

증가함에 따라 LCST가 낮아짐을 볼 수 있다. 일반적으로 가교제가 증가함에 따라 가교밀도가 조밀해지고 자유부피가 감소되어 가교된 열응답성 고분자의 팽윤속도가 낮아지며, 또한 고분자의 급격한 수축을 일으키는 LCST가 낮은 온도로 이동한다고 보고되고 있다.²⁵ 이것은 본 실험의 결과와 일치하고 있으며, MAPTAC-MMT에 의한 LCST에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 가교제로서 일정한 양의 MBA를 첨가하여 합성된 PNIPAM-MMT의 DSC 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 일정한 양의 MBA를 첨가하였을 경우 MAPTAC-MMT의 양에 관계없이 열응답성 나노복합재료의 LCST는 순수한 PNIPAM의 LCST인 약 33.7 °C의 근방에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 열응답성 나노복합재료의 LCST는 가교제의 양에 따라 달라짐을 알 수 있으며 MAPTAC-MMT도 가교제 역할을 하고 있음을 보여주고 있으나, 가교제로서 일정한 양의 MBA를 동시에 사용할 경우 MAPTAC-MMT에 양에는 아무런 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 열응답성 고분자는 LCST이상에서 투명한 상태의 친수성에서 친유성으로 바뀌면서 불투명해지며 상분리가 일어난다. 따라서 열응답성 나노복합재료의 온도에 따른 고분자의 투과도를 UV로 관찰하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 약 32.5 °C 이상에서 투과도가 급격히 떨어짐을 볼 수 있는데, 이는 고분자의 특성이 친수성에서 친유성으로 바뀌기 때문이다. 그리고 DSC에서 LCST

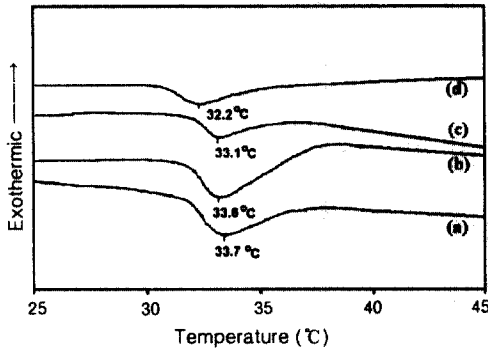


Figure 7. DSC thermograms of PNIPAM-MMT containing (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 2 wt%, and (d) 1 wt% MAPTAC-MMT with MBA as a crosslinking agent.

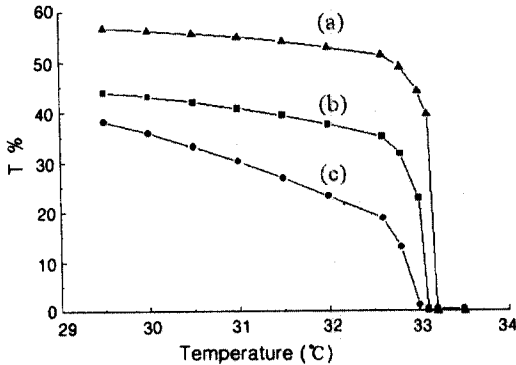


Figure 8. UV-VIS-NIR spectrophotometer of PNIPAM-MMT containing (a) 1 wt%, (b) 2 wt%, and (c) 5 wt% MAPTAC-MMT.

의 결과와 비슷하게 MAPTAC-MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 투과도가 급격히 떨어지는 온도가 낮아짐을 알 수 있었다.

열응답성 나노복합재료의 열안정성을 관찰하기 위하여 열응답성 고분자와 MMT의 함량에 따라 제조된 열응답성 나노복합재료의 열분해 특성을 TGA로 관찰하여 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 열응답성 나노복합재료가 열응답성 고분자보다 열안정성이 우수하며, MAPTAC-MMT의 양이 증가함에 따라 열안정성이 증대됨을 알 수 있었다. 이것은 MAPTAC-MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 가교밀도가 높아지고, 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 층이 단일

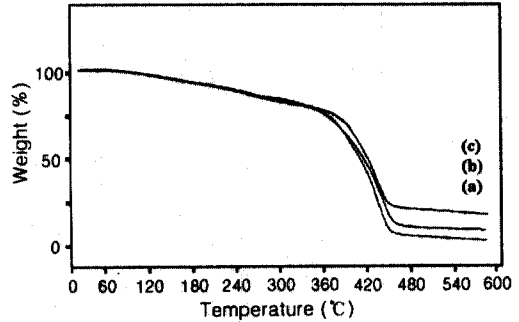


Figure 9. Thermogravimetric analysis curve of PNIPAM-MMT containing (a) 0 wt%, (b) 2 wt%, and (c) 5 wt% MAPTAC-MMT.

할을 하기 때문에 사료되며, 현재 이를 액체 크로마토그래피의 충전재로 사용하는 연구가 진행중이다.

결론

MMT에 비닐그룹을 도입한 후 NIPAM를 중합함으로써 열응답성 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있는 열적 성질이 우수한 열응답성 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 열응답성 나노복합재료를 DSC로 관찰한 결과 LCST를 관찰할 수 있었다. 그리고 열응답성 나노복합재료 제조에서 가교제로서 사용한 MAPTAC-MMT의 양이 증가함에 따라 LCST가 낮은 온도에서 관찰되었는데, 이것은 가교제의 양이 증가함에 따라 가교밀도가 조밀해지고 자유부피가 감소되어 가교된 열응답성 고분자의 팽윤속도가 낮아지기 때문이다. 또한 열응답성 나노복합재료는 고분자 매트릭스에 실리케이트의 층이 단일층으로 분산되어 있어 단일 효과로 인하여 PNIPAM 보다 열안정성이 우수함을 보였다.

참고문헌

1. Y. Kojima, A. Usuki, Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 983 (1993).
2. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
3. J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **5**, 835 (1993).
4. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.*,

- Part A*, **33**, 1047 (1995).
5. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
6. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
7. A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2653 (1965).
8. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, New York, 1979.
9. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
10. A. Okada, A. M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *Polym. Prepr.*, **28**, 447 (1987).
11. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
12. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
13. J. G. Ryu, S. G. Lyu, H. K. Choi, B. S. Kim, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 960 (1999).
14. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
15. H. K. Choi, J. G. Ryu, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 960 (1999).
16. G. R. Park, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 884 (1999).
17. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
18. S. G. Lyu, Y. H. Park, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **26**, 139 (1998).
19. Y. H. Bae, T. Okano, R. Hsu, and S. W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 481 (1987).
20. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feij, and S. W. Kim, *J. Membr. Sci.*, **64**, 283 (1991).
21. M. Fujimura, T. Mori, and T. Tosa, *Biotechnology and Bioengineering*, **29**, 747 (1987).
22. M. Carenza, M. Yoshida, M. Kumakura, and T. Fujimura, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1013 (1993).
23. M. Shinbayama, Y. Suetoh, and S. Nomura, *Macromolecules*, **29**, 6966 (1996).
24. F. Zeng, Z. Tong, and H. Feng, *Polymer*, **38**, 5539 (1997).
25. K. H. Kim and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **18**, 860 (1994).