

광그래프팅에 의한 폴리프로필렌 부직포의 복합기능화 가공 (II) — 스티렌의 그래프트 반응 및 암모니아 흡착거동 —

김상률[†] · 최창남^{*}

목포대학교 의류학과, *전남대학교 응용화학부

(2001년 6월 30일 접수)

Multi-functional Finish of Polypropylene Nonwoven by Photo-induced Graft Polymerization (II) — Grafting of Styrene and Its Ammonia Adsorption Behavior —

Sang Yool Kim[†] and Chang Nam Choi^{*}

Department of Clothing and Textiles, Mokpo National Univ., Chonnam 534-729, Korea

^{*}Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : sykim@chungkye.mokpo.ac.kr

(Received June 30, 2001)

요약: 암모니아 흡착제를 제조하기 위하여 먼저 광 (자외선) 조사법으로 스티렌을 폴리프로필렌 부직포에 그래프트 중합시키고, 이를 술폰화한 다음에 금속이온과 반응시켜 금속 착체를 제조하였다. 스티렌 농도가 증가할수록 그래프트율은 증가하였으며, 반응시간이 길어질수록 그래프트율은 증가하였다. 한편 제조된 각종 시료의 암모니아 흡착 능력은 치환된 술폰산기의 함량, 흡착시간 및 암모니아 기체 압력이 증가할수록 증가하였으며, 술폰산기의 함량이 4.25 mmol H⁺/g인 시료의 경우에 6.51 mmol/g의 흡착량을 나타내었다. 금속이온을 착물로 한 시료는 착물화 전의 시료에 비해 흡착능이 우수하였으며, Co⁺²를 착물로 한 경우에 9.90 mmol/g의 암모니아 흡착능을 나타내어, 기존의 활성탄이나 실리카겔보다 효과가 우수하였다.

ABSTRACT: An attempt was made to synthesize an ammonia adsorbent by the photo-induced grafting of styrene (St) onto polypropylene (PP) nonwoven using benzoin ethyl ether (BEE) as a photosensitizer with urea and trimethylol propane triacrylate in methanol medium. As styrene concentration was increased, the graft yield was increased. It was also found that the graft yield increased with reaction time. The polypropylene grafted with styrene (PP-g-St) was sulfonated by chlorosulfonic acid in dichloroethane and complexed with several metal ion, such as Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺². The amount of ammonia gas adsorbed by these sample was dependent on the degree of sulfonation, adsorption time, and ammonia gas pressure. The adsorption capacity of ammonia gas by the sulfonated PP-g-St (SPP-g-St) nonwoven with 4.25 mmol H⁺/g was 6.51 mmol/g. Metal ion complexed SPP-g-St nonwovens had higher adsorption capacity than SPP-g-St nonwoven and the Co⁺² complexed SPP-g-St showed 9.90 mmol NH₃/g, which was much higher than that of active carbon or silica gel.

Keywords: photo (ultraviolet) irradiation grafting, polypropylene, ammonia adsorption, sulfonation, metal-ion complexation.

서 론

쾌적한 생활환경을 조성하기 위해서는 사람의 모든 감각기관들이 쾌적함을 느낄 수 있어야 한다. 이에 대해 촉각, 시각 및 청각의 개념은 중요시되어 왔으나 상대적으로 후각은 소홀히 다루어져 왔다. 그러나 산업이 고도화되어감에 따라 산업공해형 악취가 대량으로 배출되고, 생활악취의 종류 및 양도 많아지면서 후각에 대한 중요성이 인식되고 있으며 일부 국가에서는 악취방지법이 시행될 정도로 관심이 높아지고 있다.¹ 일반적인 탈취재료는 활성탄, 제오라이트 등의 무기물이 오래전부터 사용되고 있다. 그러나 이들은 대표적인 악취물질인 암모니아 가스, 황화수소, 질소산화물 등 유해가스에 대한 흡착능력이 매우 낮은 뿐만 아니라 이들 흡착제는 입상이기 때문에 성형가공면에서 한계가 있다. 그러나 직포·부직포, 합성지 등 기존 섬유 및 고분자 재료에 그래프트 중합법을 이용하여 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하면 기존 소재의 특성에 영향을 미치지 않으면서 고효율의 탈취 성능을 지닌 탈취 재료를 제조할 수 있다.

그래프트 중합법은 섬유 및 고분자 기질에 다양한 기능을 가진 작용기를 부여할 수 있는 탁월한 방법으로 인식되어 섬유 및 범용성 고분자의 개질 및 특성 부여의 한 방법으로 오래 전부터 적용되어 왔다.² 이 같은 그래프트 중합법에 의한 개질 및 특성부여는 주로 화학적 방법, 고에너지 방사선 방법, 플라즈마 방법 등으로 주로 행하여져 왔다.³⁻⁵ 자외선을 조사하는 방법 (이하 광조사법이라 함)은 그다지 관심의 대상이 되어오지 못하였으나, 광증감제를 첨가한 계에서 그래프트 중합시킨 Oster 등의 연구를 시작으로 여러 연구자들에 의해서 다양한 방법으로 계속 연구되고 있다. 광조사법이 방사선 조사 방법 등 기타 방법에 비해 빛의 침투가 약하고 활성점이 균일하게 형성되지 않은 결점이 있지만⁶ 광조사법은 인체에 해가 적으며 설비비가 저렴하다는 경제성, 실용성 등에 장점이 있으며, 또한 다양한 작용기들을 기질에 도입할 수 있다는 유용한 방법으로 인식되어 섬유 및 고분자의 표면개질,^{7,8} 효소의 immobilization,⁹ humidity sensor용 고분자 합성,¹⁰ 중금속이온 흡착을 위한 고분자 개질^{11,12} 등 다양한 분야에서 적용되고 있다.

섬유 및 고분자에 기능성을 부여하거나 개질시키는

연구는 국내에서도 최근 활발한 연구가 진행되고 있지만 광조사법에 의한 범용성 고분자 및 섬유의 기능화를 위한 연구는 국외에서와는 달리 국내에서는 아주 미흡한 실정이다. 특히 악취성분인 암모니아 흡착을 위한 양이온 교환성 흡착제의 개발에 이를 적용하려는 연구는 국외 및 국내를 비롯하여 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 일상생활에 있어 악취성분의 대표적 기체인 암모니아를 흡착할 수 있는 양이온성 교환성 흡착제 필터를 개발하고자 하였다. 이를 위하여 자외선 광원을 사용한 광조사법으로 광증감제와 함께 스티렌을 PP부직포에 그래프트 중합시키고 이를 술폰화하여 양이온 교환성 흡착제를 제조하고 Co^{+} , Ni^{+2} , Cu^{+2} 및 Zn^{+2} 금속이온을 결합시켜 각각의 물질에 대하여 암모니아 흡착능력을 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 180 g/m², 12데니어의 폴리프로필렌 부직포를 1×10 cm 크기로 절단하여 세제 수용액으로 60℃에서 세척하고 증류수로 수회 세척하여 진공건조한 다음 그래프트 중합용 시료로 사용하였다. 또한 스티렌은 특급시약을 증류하여 사용하였으며, 벤조인 에틸 에테르 (benzoin ethyl ether : BEE), 벤젠은 특급시약을, 메탄올, trimethylol propane triacrylate (TMPTA), 요소, 염화술포산 (chlorosulfonic acid) 및 기타 시약은 1급시약을 사용하였다.

그래프트 중합. 그래프트 중합은 Figure 1과 같은 반응장치를 사용하여 행하였다. 소정농도의 스티렌, 광증감제인 BEE, 첨가제인 요소 및 TMPTA를 함유한 메탄올 용액에 시료를 침지한 후에, 파이렉스 튜브 반응용기의 내부를 질소가스로 치환시키고 반응용기를 공전 및 자전시켜 반응계에 자외선이 균일하게 조사되도록 하면서 그래프트 중합을 실시하였다. 시료와 광원과의 거리는 10 cm로 하였으며, 광원은 450 W medium pressure mercury-vapor lamp를 사용하였다.

그래프트 중합후에 단일중합체 및 미반응 단량체의 제거를 위하여 스티렌이 그래프트된 폴리프로필렌 (PP-g-St) 부직포를 증류수로 수차례 반복 세척한

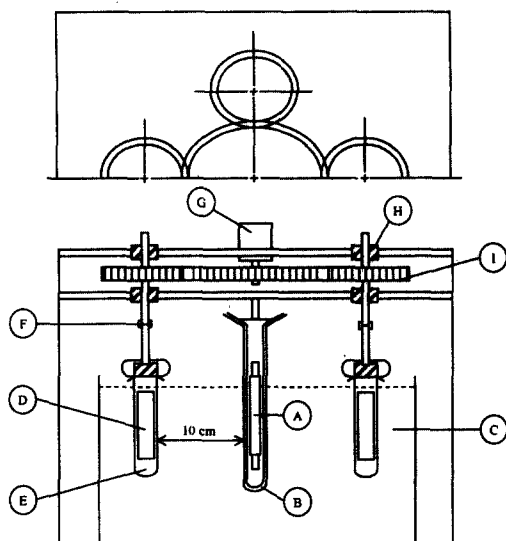


Figure 1. Schematic diagram of photoinduced graft polymerization apparatus. (A) UV lamp, (B) quartz immersion well, (C) water bath, (D) PP nonwoven, (E) pyrex tube containing the reaction mixture, (F) connecting device, (G) motor, (H) bearing house, and (I) conveyer belt.

후 벤젠으로 72시간 속시렛 추출하였다. 그라프트율은 후처리한 PP-*g*-St 부직포를 60 °C에서 48시간 동안 진공건조한 후 중량의 측정하여 다음 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_0 : 그라프트 전 PP의 건조중량

W_g : 그라프트 중합된 PP의 건조중량

술폰화 반응. 스티렌이 그라프트된 폴리프로필렌 부직포를 상온에서 5/95 vol% $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 혼합 용액에 침지하여 일정시간 동안 반응시켜 술폰화 PP-*g*-St(SPP-*g*-St)를 제조하였다. 반응이 끝난 후 부직포의 손상을 최소화하기 위하여 황산, 50% 황산용액 그리고 20% 황산용액 등으로 단계적으로 세척한 후에 순수한 물로 중성이 될 때까지 세척하고 60 °C 이하의 진공상태에서 건조하였다.

금속착물의 형성. 스티렌이 그라프트된 폴리프로필렌 부직포를 술폰화시키고, 이를 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

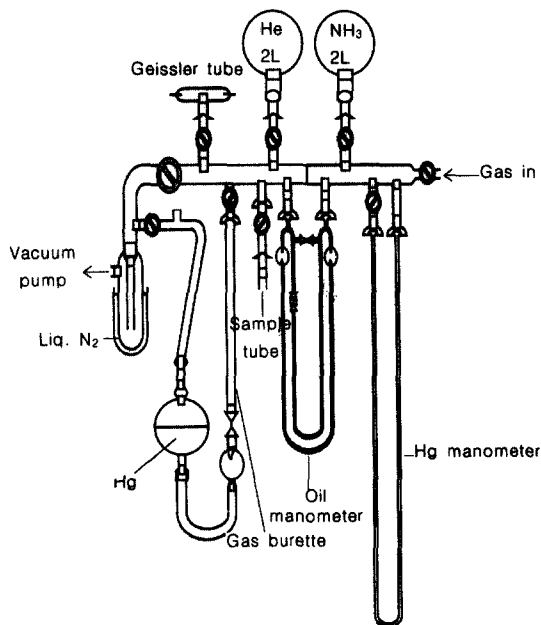


Figure 2. Apparatus for gas adsorption.

등의 금속염 포화수용액에 3시간 동안 침지시켜 착물을 형성시킨 후, 증류수로 세척하고 60 °C 이하의 진공상태에서 건조하여 금속착물 시료를 제조하였다.

적외선 분광분석. 시료와 KBr 분말을 혼합하여 원판상으로 제조한 후에, Magna IR Spectrometer 550을 사용하여 분석하였다.

원소분석. Fisons Instruments사의 모델 EA1108 원소분석기(이탈리아)를 이용한 황분석법으로 측정하였다.

금속이온 측정. JOBIN-YVON사의 모델 JY50P ICP(프랑스)를 사용하여 측정하였다.

암모니아 흡착량 측정. 제조된 각종의 탈취 PP 부직포 시료에 대한 암모니아의 정적 흡착실험은 Figure 2와 같은 BET표면적 측정장치를 사용하였다. 측정온도는 절대온도 293 K에서 측정하였으며, 흡착량에 미치는 암모니아 가스 농도 효과를 알아보기 위하여 50, 100, 150, 2000 mmHg 등의 각각 다른 압력에서 측정하였다. 암모니아는 고순도 가스를 사용하였으며 건조한 흡착용 시료의 무게를 측정한 후 시간에 따른 흡착량을 측정하였다. 또한 흡착시간이 1시

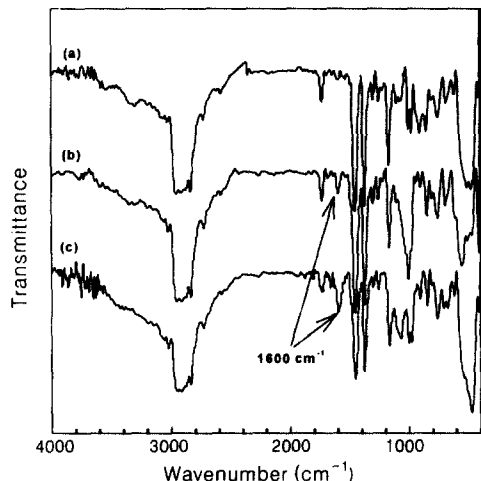


Figure 3. FT-IR spectra of original PP nonwoven (a) and PP-*g*-St nonwovens [graft yield (%): (b) 30.5%, (c) 66.1%].

간 이상 경과한 이후에 진공배기, 흡착의 조작을 반복하여 진공배기한 후에 재흡착된 암모니아 가스량을 물리흡착으로, 그리고 전체흡착량과 물리흡착량과의 차이를 화학흡착량으로 계산하였다.

결과 및 고찰

광그래프트 중합. 폴리프로필렌 부직포에 스티렌이 그래프트 중합이 되었는지 확인해 보기 위하여 적외선 분광분석을 하였다. Figure 3은 미처리 폴리프로필렌 부직포와 그래프트율이 30.5%, 66.1%인 PP-*g*-St 부직포의 FT-IR 스펙트럼이다. 미처리 시료의 경우에는 2930과 2850 cm^{-1} 부근에서 CH_2 와 CH_3 의 stretching에 기인한 흡수대, 1470과 1460 cm^{-1} 부근에서는 CH_2 와 CH_3 의 deformation에 기인한 흡수대, 730과 720 cm^{-1} 에서는 CH_2 와 CH_3 의 rocking motion에 의한 흡수대가 보이고 있다. 한편 PP-*g*-St 부직포의 경우에는 이와같은 PP 부직포의 특성 흡수대 뿐만 아니라 1600 cm^{-1} 부근에서 스티렌의 방향족 C=C 이중결합의 stretching에 기인하는 흡수대가 새로이 나타나고 있으며 그래프트율이 증가함에 따라 이 흡수대의 강도가 증가하는 것으로부터 올바르게 그래프트 중합이 된 것을 확인할 수 있었다.

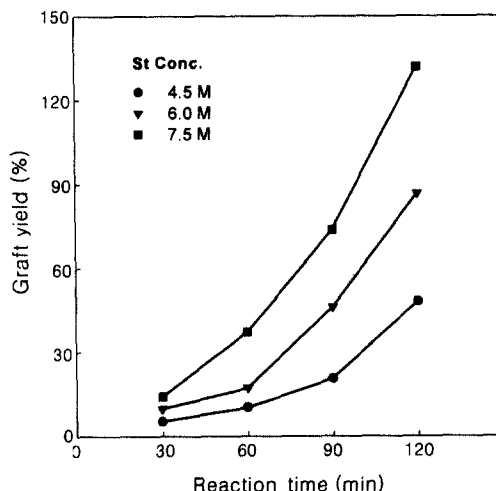


Figure 4. Effect of reaction time on the graft yield. Reaction temperature: 30 $^{\circ}\text{C}$.

한편, 스티렌 농도 4.5, 6.0, 및 7.5 M, 광증감제인 BEE 농도 0.04 M, 첨가제인 요소 및 TMPTA 농도를 각각 0.6 및 0.03 M의 조건으로 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 그래프팅시켰을 때 반응시간에 따른 그래프트율의 변화를 Figure 4에 나타냈다. 반응시간에 따른 그래프트율은 스티렌 농도 7.5 M에서 그래프트하였을 때 반응시간 60분에서 37.2%, 120분에서 131.8%로 반응시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 반응시간이 증가할수록 더욱 많은 라디칼들이 PP 표면에 생성되고 반면에 그래프트된 분자쇄들의 유동성은 낮기 때문에 분자쇄 말단 라디칼들이 효과적인 정지 반응을 일으킬 수 있는 위치에 있을 확률은 낮다. 따라서 이와 같은 경향은 표면에서의 반응 좌석의 수는 반응시간이 증가할수록 증가하고 단량체들은 계속 활성화된 분자쇄 말단들에 확산하여 그래프팅을 일으키기 때문이라고 생각된다.

암모니아 흡착. 폴리프로필렌에 대한 팽윤 효과가 우수한 이염화에탄올 용매로 사용하여 5/95 vol% 농도로 $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 용액을 제조한 다음, 여기에 그래프트율이 각각 66.1, 99.5, 137.9%인 PP-*g*-St 부직포를 침지하여 상온에서 30분 동안 반응시켜 SPP-*g*-St를 합성하였으며, 원소분석기로 분석한 술폰산기 함량은 각각 3.07, 3.72, 4.25 mmole/g 이었다.

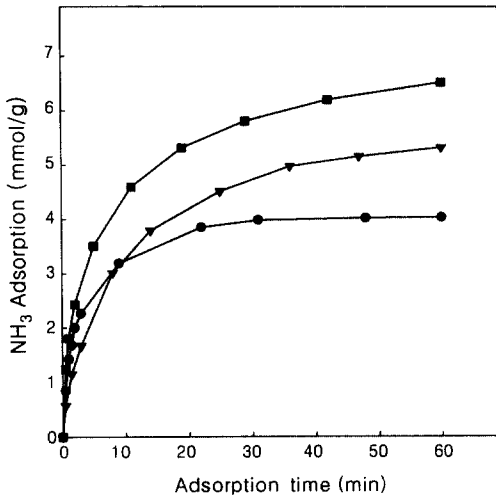


Figure 5. Comparison of the ammonia adsorption capacity of various sulfonated PP-*g*-St at 200 mmHg. Amount of sulfonate group [(●) 3.07 mmole/g, (▼) 3.72 mmole/g, (■) 4.25 mmole/g].

이들 SPP-*g*-St 부직포를 사용하여, 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 측정한 흡착시간에 따른 암모니아 가스 흡착량을 Figure 5에 나타내었다. 시료 내에 술폰산기 함량이 증가할수록 흡착량이 증가하고 있는 것을 알 수 있으며, 흡착 반응 초기 약 10분까지의 흡착속도는 매우 빨랐으나 그 이후에서는 흡착속도가 점점 느려졌다. 또한 술폰산기 당량이 비교적 작은 3.07 mmole/g인 시료는 20분 이후의 흡착량이 거의 증가하지 않고 평형을 유지하고 있으나 술폰산기 당량이 3.72 및 4.25 mmole/g인 시료는 20분 이후에도 흡착량이 서서히 증가하였으며, 4.25 mmole/g인 시료의 경우 1시간까지의 흡착량이 6.51 mmole NH₃/g으로서 매우 높은 암모니아 흡착능을 보여주었다.

Figure 6은 술폰산기 함량이 4.25 mmole/g인 시료의 경우에 200 mmHg의 암모니아 가스 압력에서 흡착량 중 물리 흡착량과 화학 흡착량을 흡착 시간에 따라 비교한 그림이다. 흡착 초기에는 물리 흡착량과 화학 흡착량이 거의 비슷한 속도로 증가하고 있으나, 물리 흡착량은 20분 정도에서 2.51 mmole/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후 평형에 도달하였다. 이와 같은 점으로 보아 물리 흡착은 초기에 빠른 속도로 진행되어 일찍 종결되는 것을 알 수 있었다. 한편 화

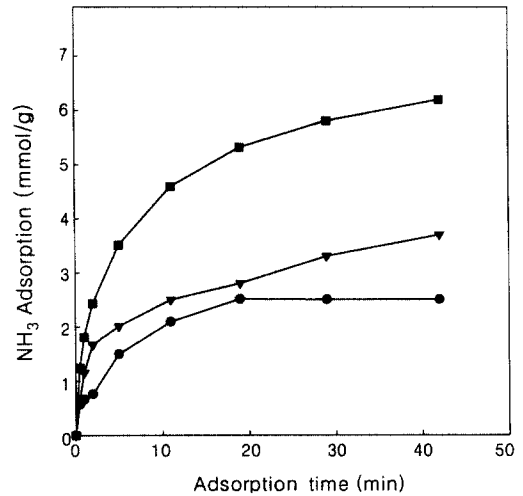


Figure 6. Comparison of the ammonia adsorption capacity of sulfonated PP-*g*-St nonwoven between chemical and physical adsorption at 200 mmHg. Amount of sulfonate group: 4.25 mmole/g. (▼) chemical, (●) physical, (■) total adsorption.

학 흡착량은 흡착 초기에 흡착속도가 빠르게 진행되어 초기 10분 사이에 2.50 mmole/g 정도의 암모니아 가스를 흡착하였으며, 그 후 서서히 흡착 반응이 진행되어 60분 정도에서는 4.00 mmole/g의 암모니아 가스를 흡착하였다.

Figure 7은 술폰산기 함량이 4.25 mmole/g인 시료의 암모니아 가스 압력에 따른 흡착량에 나타낸 그림이다. 흡착량은 측정시의 암모니아 가스 압력에 크게 의존하였는데 가스 압력이 증가할수록 단위 시간당 흡착량은 높게 나타났으며 가스 압력이 낮을수록 일찍 포화 흡착량에 도달하는 경향을 보였다. 이는 암모니아 가스 압력이 낮을수록 흡착속도는 느리지만 흡착이 더 오래동안 지속된다는 것을 의미한다.

Figure 8은 술폰산기 함량이 4.25 mmole/g인 시료에 대한 암모니아 가스의 압력 변화에 따른 1시간 동안의 흡착량 중에서 물리 흡착량과 화학 흡착량을 비교한 그림이다. 물리 흡착량은 압력이 증가할수록 화학 흡착량에 비하여 현저하게 증가하고 있는데, 이 결과로부터 암모니아 가스의 압력 변화에 따른 흡착량의 차이는 대부분 물리 흡착량으로부터 결정된다는 것을 알 수 있었다.

SPP-*g*-St는 Mn, Co, Ni, Cu, Zn 등과 같은 2가

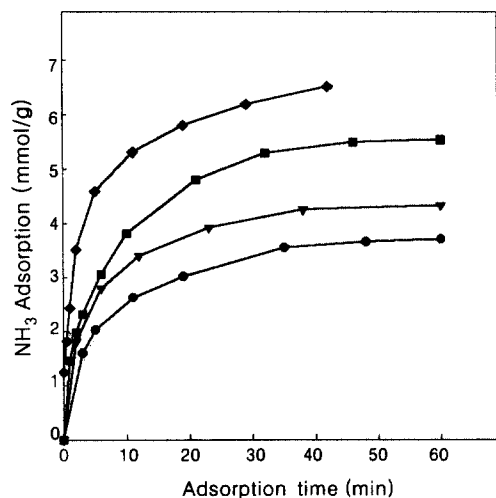


Figure 7. Ammonia adsorption capacity of sulfonated PP-*g*-St. Amount of sulfonate group: 4.25 mmol/g. Gas pressure [(●) 50 mmHg, (▼) 100 mmHg, (■) 150 mmHg, (◆) 200 mmHg].

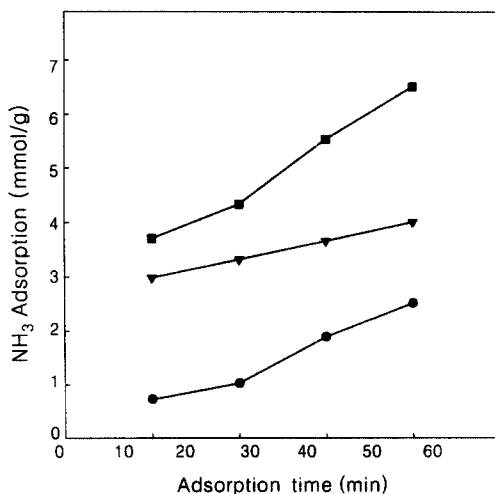
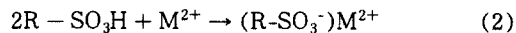


Figure 8. Ammonia adsorption capacity of sulfonated PP-*g*-St nonwoven vs. the NH₃ pressure for 1 h. Amount of sulfonate group: 4.25 mmol/g. (▼) chemical, (●) physical, (■) total adsorption.

양이온의 전이금속들과 반응하면 다음 식(2)와 같이 착물을 형성할 수 있다. 술폰산 당량이 4.25 mmole H⁺/g인 SPP-*g*-St 시료를 CoCl₂·6H₂O, (CH₃COO)₂Ni·4H₂O, CuSO₄·5H₂O, (CH₃COO)₂Zn·2H₂O

Table 1. Amount of Metal in the Complex of Sulfonated PP-*g*-St

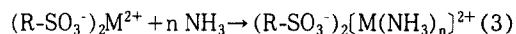
M ²⁺	CO ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
amount of metal (mmol M ²⁺ /g)	1.15	1.31	1.01	1.5



등 금속염의 포화 수용액에 3시간 동안 침지시켜 착물을 형성시킨 다음 증류수로 세척하고 60 °C 이하의 진공 상태에서 건조하여 금속 착물을 얻었다. 착체로 결합된 금속이온의 양은 ICP를 사용하여 정량하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 착물 형성 후 건조시킨 시료는 각각 금속 고유의 색상을 나타내었고, 부직포 원래의 특성이 변하여 다소 딱딱해지는 경향을 나타내었다.

Co, Ni, Cu, Zn 등의 금속을 SPP-*g*-St에 착물화시킨 시료에 대하여 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 시간에 따른 흡착량을 Figure 9에 나타냈다. 모든 금속 착물의 경우 암모니아 가스 흡착량은 착물 전의 순수한 SPP-*g*-St보다 훨씬 많아졌으며 단위 무게당 착물된 금속의 당량과는 관계없이 Co>Ni>Cu>Zn의 순서로 높은 흡착량을 나타냈다. Zn, Cu, Ni착물의 경우 흡착 초기부터 급격한 흡착율의 증가를 보이다가 40분 정도에서 흡착량이 증가하지 않고 평형에 도달하는 경향을 나타냈으나 Co 착물의 경우에는 흡착 시간에 따라 계속 흡착량이 증가하여 1시간 후에는 9.90 mole/g 정도의 높은 암모니아 흡착량을 나타내어 기존의 흡착제인 활성탄의 흡착량인 3.50 mmole/g, 실리카겔의 흡착량인 2.75 mmole/g과 비교하여¹³ 더 큰 흡착능을 나타내었다.

금속 착물은 다음 식 (3)에서와 같이 암모니아 가스와 배위화합물을 형성할 수 있다.



단, M은 2가 금속이온, n은 금속의 배위수, R은 소재인 PP-*g*-St를 나타낸다. 따라서 본 연구에서 제조한 흡착제의 금속 착물은 각 금속의 배위수에 해당하는 단량체의 암모니아 가스를 흡착할 수 있기 때문에 훨씬 많은 흡착능을 나타낸 것으로 보인다. 한편

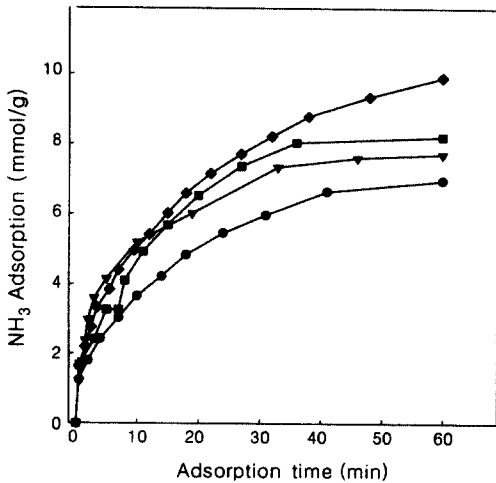
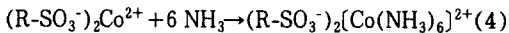


Figure 9. Comparison of the ammonia adsorption capacity of metal complexes of sulfonated PP-*g*-St (4.25 mmol H⁺/g) at 200 mmHg. Metal complex: (◆) Co²⁺, (■) Ni²⁺, (▼) Cu²⁺, (●) Zn²⁺.

Co 착물의 경우에 흡착능이 가장 우수하였는데, 이는 Co 착물의 구조는 8면체 구조를 지닌 d²sp³ 혼성 궤도를 가지므로 다음 식 (4)와 같이 착물을 형성하고 있는 Co 금속이 6개의 암모니아 분자와 배위결합이 가능하기 때문으로 생각되었다.



결 론

폴리프로필렌에 스티렌을 단량체로, BEE를 광증 감제로 사용하여 광조사법으로 그래프팅하여 술폰화하고 이를 금속이온과 착물화시킨 물질에 대한 암모니아 흡착능을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광조사법으로 스티렌이 폴리프로필렌에 잘 그래프팅되었으며, 스티렌 농도가 증가할수록, 반응시간

이 길어질수록 그래프팅율은 증가하였다.

2. 암모니아 가스 흡착량은 그래프팅율 또는 술폰산기의 함량이 증가할수록 증가하였으며, 암모니아 가스 압력이 증가할수록 증가하였다.

3. 금속이온을 착물화시키면 암모니아 탈취 효과가 증가하며, 코발트 착물의 경우에 가장 우수하였다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 한국과학재단 핵심전문연구비 (과제번호 981-1107-033-2)에 의하여 수행되었으며 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. N. Choi and S. H. Hong, *J. Korean. Fiber. Soc.*, **33**, 1164 (1996).
2. Z. P. Yao and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1459 (1990).
3. C. J. Jahagirdar and S. Venkatakrishnan, *ibid.*, **41**, 117 (1990).
4. K. J. Kim, *ibid.*, **32**, 6017 (1986).
5. K. Koo and T. Wakida, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 57 (1992).
6. J. L. Garnett, S. V. Jankiewicz, and M. A. Long, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **24**, 125 (1986).
7. Y. Uyama and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1087 (1988).
8. P. Y. Zhang and B. Randy, *ibid.*, **43**, 621 (1991).
9. J. L. Garnett, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 79 (1979).
10. Y. Sakai, V. L. Rao, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Polym. Bull.*, **18**, 501 (1987).
11. H. Kubota and S. Ujita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 25 (1995).
12. H. Kubota and Y. Shigehisa, *ibid.*, **56**, 147 (1995).
13. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 325 (1997).