

Gelatin-g-Poly(ethyl methacrylate)공중합체의 합성과 그의 생체적합성

김 상 기 · 김 공 수* · 전 용 철 · 문 용 운 · 김 영 준** · 심 상 무***

충북대학교 공과대학 화학공학과 · *충북대학교 공과대학 공업화학과 ·

해전전문대학 식품영양과 · *삼영전자(주) 삼성연구소

(1990년 4월 10일 접수)

Synthesis and Biocompatibility of Gelatin-g-Poly(ethyl methacrylate) Copolymer

Sang-Ky Kim, Kong-Soo Kim,* Yong-Cheol Cheon, Yong-Un Moon,
Young-Jun Kim,** and Sang-Moo Sim***

Dept. of Chemical Engineering, Chung Buk National University Cheong Ju 360-763, Korea.

**Dept. of Industrial and Engineering Chemistry, Chung Buk National University Cheong Ju 360-763, Korea.*

***Dept. of Food Nutrition, Hye Jeon Junior College Hong Sung 350-800, Korea.*

****Mat. Res. Lab., Sam Song Research Institute, Samyoung Electronics Co. Seongnam Kyonggi, 461-162, Korea.*

(Received April 10, 1990)

요 약 : Gelatin에 potassium persulfate(KPS)를 개시제로 사용하여 수용액중에서 ethyl methacrylate를 그라프트 공중합시키 그의 최적 중합조건을 찾아냈으며, 인공피부로서의 이용가능성을 검토하기 위해 그라프트 공중합체 막의 물성과 생체적합성을 실험하였다. 그라프트공중합 반응에 있어서 60°C에서 80분동안 반응시켰을 때 최대 그라프트율을 나타내었다. 그라프트율이 증가할 수록 막의 팽윤도는 감소하였고, 인장강도는 증가하였다. 수증기 및 산소 투과성은 10^{-9} 범위의 값을 나타내었고 박테리아에 의한 생분해율은 그라프트율이 증가할 수록 감소하였으며 약 14일이 지나면 더 이상의 분해가 일어나지 않았다.

Abstract : The grafting of ethyl methacrylate onto gelatin initiated by potassium persulfate(KPS) redox system was investigated in aqueous solution. The optimum conditions of grafting were observed, and the physical properties and biocompatibility of graft copolymer membrane were examined. The maximum grafting percentage was shown in the reaction condition of 80 min. at 60°C. The swelling degree of membrane was decreased, while the tensile strength increased with increase of the grafting percentage. The permeabilities of water vapor and oxygen were determined in the order of 10^{-9} . The biodegradation by bacteria was decreased with increase of the grafting percentage and stopped after 14 days.

서 론

Gelatin은 식품이나 의약품 그리고 감광성 필름 등에 이용되고 있는데 그 중에서 식품산업에 가장 많이 이용되며, 특히 chicken rolls, canned ham, luncheon meats 같은 식품에 이용되고 있다.

의약품 공업에서는 의약의 캡슐 또는 가교체로서 약물의 방출을 지연시키는 약물 전달체로 이용되고 있으며 필름이나 종이 및 유리위에 감광성 액면을 코팅하기 위한 vehicle 로서도 사용되고 있다.

최근엔 gelatin에 각종 모노머를 그라프트 공중합시켜 gelatin 성질을 개선하고, 이를 응용하기 위한 목적과 천연고분자와 합성고분자의 성질을 접목시켜 새로운 물질을 만들 목적으로 연구되고 있다.

생분해성이 있는 기능성고분자 재료를 개발하기 위한 연구의 일환으로 Kumar 등은 gelatin에 ethyl acrylate^{1,2}와 methyl acrylate 및 acrylonitrile^{3,4}을 각각 그라프트 공중합시켜 그 공중합체의 생분해성에 대하여 연구한 바 있으며 gelatin에 2-hydroxyethyl methacrylate⁵와 methyl methacrylate⁶를 그라프트 공중합시켜 그 공중합체 막의 특성을 조사한 후 인공피부로서의 이용 가능성을 검토한 바도 있다.

화상이나 부상에 의해 피부가 손상을 입었을 때 그 환부에서 과량의 수증기증발에 의한 탈수현상 및 세균에 의한 감염등으로 인해 상처치료를 저해하고 완치 후에도 상처의 흔적이 남게된다. 이러한 점들을 개선할 방법으로는 피부이식등이 있는데 자신의 피부를 이식하는 자가이식 autograft이 가장 이상적이지만, 채취하는 부위와 양에 제한이 있고 채취부위가 또 다른 결손부위로 남게되므로 인공피부의 이용가치가 있게 된다.^{7,8}

따라서 이상적인 인공피부는 상처부위와 접촉이 잘 되도록 유연성을 가져야 하며 세균에 의한 감염을 최소화 하거나 방지하고 환부의 분비물을 잘 흡수하면서 정상피부에 가까운 수분투과성을 가지고 있어야 한다.

본 연구에서는 수용성 단백질인 gelatin을 불용화하기 위하여 ethyl methacrylate(EMA)를 여러 조건

하에서 그라프트 공중합시켰으며, 그 공중합체를 막으로 제조하여 막의 생체적합성에 관한 실험을 통해 인공피부로서의 이용 가능성에 대하여 검토하였다.

실 험

시료 및 시약

Gelatin(경기 젤라틴 Co.)과 KPS(Shinyo, Japan)는 일급시약을 그대로 사용하였으며, EMA(화성공업 Co. Japan)는 5%-NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 2회 세척하고 anhydrous magnesium sulfate로 건조한 후 질소기류 하에서 감압증류하여 사용하였다. Ethylene chlorohydrin(Kanto chemical Co., Japan)은 일급시약을 그대로 사용하였고, 메탄올과 아세톤 및 그밖의 유기용매는 시약용을 증류 정제하여 사용하였다.

실험 기기

Gelatin에 비닐계 모노머들이 그라프트 되었는지를 확인하기 위하여 IR spectrophotometer(Perkin Elmer, 782)를 사용하였으며 그라프트 공중합체의 표면구조 형태를 Scanning Electron Microscope(Hitachi, S 570)으로 관찰하였다.

수증기와 산소투과 장치는 제작하여 사용하였으며 막의 기계적인 특성은 Tension (UTM-4-100)을 사용하여 시험하였다.

그라프트 공중합

냉각기와 건조관을 장치한 100 ml의 삼구플라스크에 gelatin 1.25 g을 증류수 50 ml에 완전히 녹이고 교반하면서 30분 동안 질소가스를 주입하여 산소를 완전히 제거시킨 후, 모노머농도 ($9.82 \times 10^{-2} \sim 4.64 \times 10^{-1}$ mol/l), 개시제농도 ($1.94 \times 10^{-3} \sim 1.15 \times 10^{-2}$ mol/l), 반응온도 ($60 \sim 80^\circ\text{C}$), 반응시간 (20~180 min.)을 각각 변화시켜 가며 질소기류 하에서 그라프트 공중합시켰다.

반응 후 중합반응 생성물을 과량의 메탄올에 넣어 침전시키고 침전물을 여과건조 하였으며 Fig. 1에서와 같은 용매추출방법을 이용하여 그라프트 공중합체를 정제하였다.

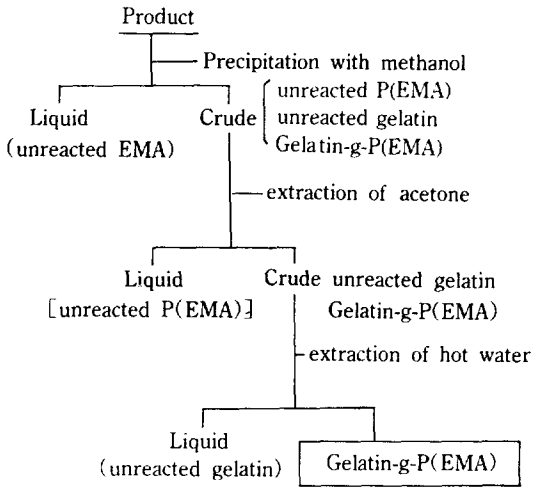


Fig. 1. Flow diagram of purification of graft copolymers by alternate solvent extraction method.

이 때 homopolymer를 제거하기 위하여 아세톤을 용매로 한 soxhlet 추출장치로 48시간 동안 추출한 후 여과 건조하였으며, 미반응 gelatin을 40°C 증류수로 24시간 동안 추출하였다.

공중합체의 확인

제조한 그라프트 공중합체막을 IR 스펙트럼으로 조사하여 gelatin에 EMA가 그라프트 되었음을 확인하였고, 급으로 진공중착한 후 전자현미경으로 그라프트 공중합체막의 표면구조형태를 관찰하였다.

그라프트율의 측정

그라프트율은 Kumaraswamy⁹ 등이 제안한 아래의 식을 이용하여 산출하였다.

Grafting percentage (%) =

$$\frac{\text{graft copolymer-grafted gelatin}}{\text{grafted gelatin}} \times 100$$

Grafting efficiency (%) =

$$\frac{\text{grafted P(EMA)}}{\text{grafted P(EMA) + homopolymer}} \times 100$$

Total conversion (%) =

$$\frac{\text{grafted P(EMA) + homopolymer}}{\text{added monomer}} \times 100$$

Table 1. Composition of Graft Copolymers
Reaction Temp.: 70°C, Reaction time : 2 hrs

Membrane	Monomer (M×10 mol/l)	Gelatin (g)	Initiator (M×10 ³ mol/l)	G.P. (%)
GPE-1	53.6	1.25	7.75	38.5
GPE-2	91.8	1.25	7.75	103.0
GPE-3	147.7	1.25	7.75	155.7

GPE : Gelatin-g-P(EMA), G.P. : Grafting Percentage

여기에서,

grafted gelatin =

added gelatin- unreacted gelatin

grafted P(EMA) =

graft copolymer- grafted gelatin

한편, 인공피부로서의 이용가능성을 실험한 공중합체의 조성은 Table 1에 나타내었다.

막의 제조

합성한 공중합체는 ethylene chlorohydrin에 30 wt.%로 녹이고 유리판 위에 도포한 후, 40°C에서 감압건조하여 용매를 증발시켰다. 용매증발이 끝난 유리판을 에탄올:물(8:2)에 침적시켜 시료를 분리하고 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. 막의 두께가 100~110 μm인 시편을 만들어 팽윤도 및 기계적 특성 실험을 하였고, 막의 두께가 20~30 μm인 시편을 만들어 투과실험을 하였다.

막의 특성시험

팽윤도 측정: 건조된 막의 무게를 정확히 측정한 후 증류수를 채운 시험관에 넣고 36°C 항온조에서 일정하게 온도를 유지하면서 시간에 따라 측정하였다. 팽윤된 막의 무게는 표면의 수분을 여과지로 완전히 제거한 후 아래의 식을 이용하여 측정하였으며, 무게가 더 이상 증가하지 않을 때 까지 반복하였다.

$$Q_w (\%) = \frac{X_2 - X_1}{X_1} \times 100$$

Q_w 는 막의 팽윤도, X_1 는 건조된 막의 무게, X_2 는 팽윤된 막의 무게이다.

기계적인 특성 : 건조상태의 막과 더이상의 무게변화가 일어나지 않을 때 까지 충분히 팽윤된 상태의 막을 20°C에서 측정하였다.

이 때 사용한 막의 두께는 100~110 μm 이고 9×30 mm 크기로 제조하였으며, cross head speed는 10 mm/min., chart speed는 200 mm/min. 그리고 head의 간격은 10 mm로 고정하였다.

기체투과성 : Fig. 2에서와 같은 수증기투과 장치를 이용하여 36°C 항온에서 시간에 따른 중량을 측정하여 투과계수 [$\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]를 계산하였다.

산소투과 실험은 batch 식¹⁰ 투과장치를 사용하였으며 막을 투과한 산소는 soap film flow meter로 단위부피당 투과시간을 측정하여 투과계수 [$\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$]를 산출하였다.

생분해성 : 박테리아에 의한 생분해능을 검토하기 위하여 배양액의 조성은 l/의 증류수에 0.7 g KH_2PO_4 , 0.7 g K_2HPO_4 , 0.7 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.0 g NH_4NO_3 , 0.005 g NaCl, 0.002 g FeSO_4 , 0.002 g ZnSO_4 , 0.001 g MnSO_4 을 넣어 조제하였으며, 이 때 pH는 6.4이었다. 시험관에 일정량의 공중합체와 배양액을 넣고 120°C에서 20분간 멸균시킨 후 단백

질분해능이 우수한 *Bacillus subtilis*와 *Serratia marcescens*를 각각 0.1 ml씩 접종시키고 30°C의 교반기가 부착된 배양기에서 생분해실험을 하였다.

일정 주기로 시험관을 꺼내어 박테리아의 활동을 중지시키기 위하여 0.1% HgCl_2 용액에 약 10분간 침적시켰으며, 증류수로 세척하여 24시간 동안 감압 건조한 다음, 건조된 시료의 무게를 측정하여 무게 감소율을 검토하였다.

결과 및 고찰

그라프트 공중합

Gelatin에 P(EMA)를 그라프트 공중합시켜 얻어진 생성물이 그라프트 되었는지를 확인하기 위하여 조사한 IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보는 바와같이, gelatin에서는 1640 cm^{-1} 에서의 amide I band와 1550 cm^{-1} 의 amide II band가

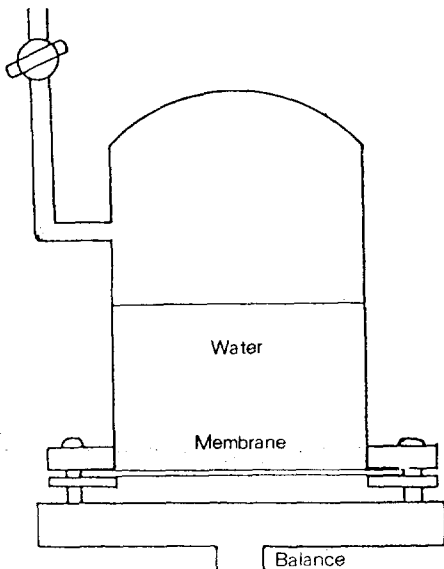


Fig. 2. Apparatus for water vapor permeability measurement.

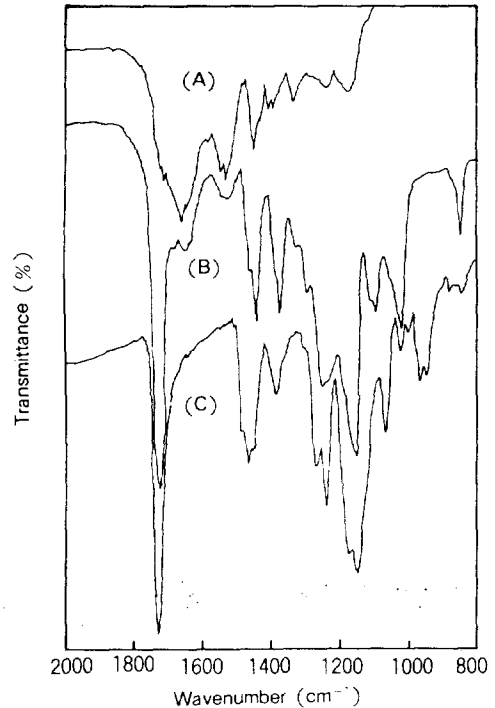
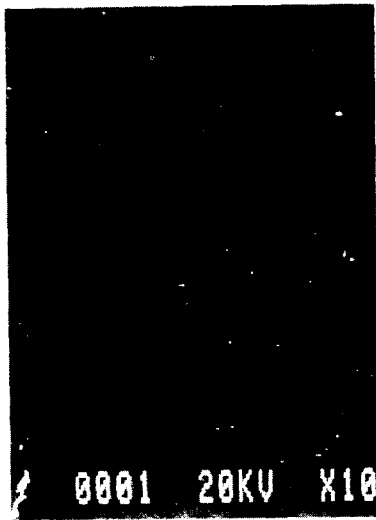


Fig. 3. Infrared spectra of gelatin (A), gelatin-g-P(EMA) (B), and P(EMA) (C).



(A)



(B)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of gelatin (A) and gelatin-g-P(EMA) (B) membrane.

나타났고, gelatin-g-P(EMA)는 methacrylate계 모노머가 갖고 있는 ester의 C=O 결합에 의한 흡수대가 1730cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나고 gelatin의 amide I 및 amide II band가 같이 나타나는 것으로 보아 gelatin에 P(EMA)가 그래프트 공중합된 것을 알 수 있다.

한편, 공중합체막의 표면구조형태를 관찰한 전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었는데, gelatin은 매우 균일하고 평평한 표면을 갖고있는 반면 그래프트 공중합체의 막은 다공질의 불규칙한 형태를 보여줌으로써 gelatin막과는 매우 상이한 morphology를 보여주고 있다.

단량체 및 개시제농도의 영향 : 그래프트 공중합반응에서 gelatin 1.25g, 개시제농도 $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 그리고 반응온도 70°C 에서 120분 동안 반응시켰을 때 EMA의 농도변화에 따른 그래프트율을 Fig. 5에 나타내었다.

모노머농도가 증가할 수록 grafting percentage는 거의 직선적으로 급격하게 증가하였고, total conversion은 초기농도에서는 급격히 증가하다가 모노머 농도가 $2.86 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 부근에서 약 82% 정도에 달

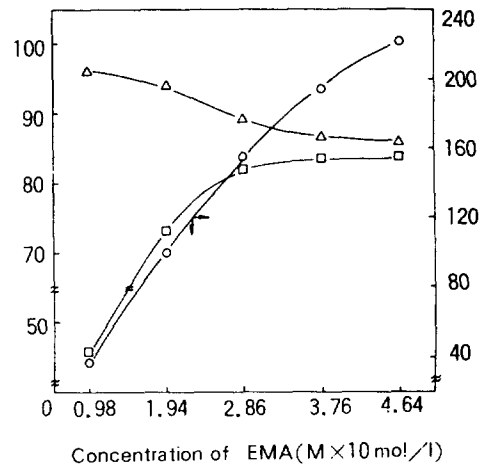


Fig. 5. Effect of EMA concentration on grafting : [gelatin : 1.25g, initiator : $7.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, reaction temp. : 70°C , reaction time : 2 hrs.] ; (Δ) efficiency (%), ($\square$) conversion (%), ($\circ$) percentage (%).

하면서 분해되었다.

한편, grafting efficiency는 모노머농도의 증가에 따라 약 10%의 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 모노머농도가 증가할 수록 gelatin에 grafting이 일어

나는 양 보다 homopolymer의 생성이 점차 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

KPS는 gelatin에 비닐게모노머의 그래프트 공중합에서 매우 효과적인 개시제¹¹로 알려져 있다. KPS의 농도를 $1.94 \sim 11.52 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 까지 변화시켰을 때 그래프트율을 Fig. 6에 나타내었다.

개시제농도가 $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 까지는 증가하다가 더 이상의 농도에서는 percentage와 efficiency가 감소하였고, conversion은 75%로 거의 평형상태에 달하였다. 이러한 경향은 초기 $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 까지의 개시제농도는 gelatin의 활성 site를 형성시키는데 작용하지만 더 이상의 개시제농도는 gelatin에 redox system을 형성하여 생장사슬에 정지를 일으키기 때문으로 생각된다.

이와 유사한 결과가 gelatin에 ethyl acrylate¹²와 butyl acrylate¹³의 그래프트 공중합에서도 나타나고 있다.

반응온도 및 반응시간의 영향: 반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었는데 60°C 부근에서 가장 높은 grafting percentage를 보였으

며, total conversion은 온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 보였으나, efficiency는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

이와같이 높은 온도에서 grafting percentage가 감소하고 conversion이 증가하는 것으로 보아 고온일수록 homopolymer의 생성이 gelatin에 그래프트되는 양 보다 높아지는 것을 알 수 있다.

반응시간과 그래프트율과의 관계를 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보는 바와같이, grafting percentage와 conversion은 약 80 min. 까지 증가하다가 그 이상의 중합시간에서는 더 이상의 증가가 일어나지 않았으며 grafting efficiency는 큰 변화가 없었다.

이와같이 반응초기에 grafting percentage와 conversion이 증가하는 현상은 중합초기에 생성된 P(EMA)가 gelatin의 활성 site에 그래프트 되는데 작용하고 그 이상에서는 더 이상의 활성 site가 gelatin에 형성되지 않기 때문이라고 해석할 수 있다.

막의 특성

36°C 중류수에서 gelatin-g-P(EMA)의 시간에 따른 흡수율을 Fig. 9에 나타내었다.

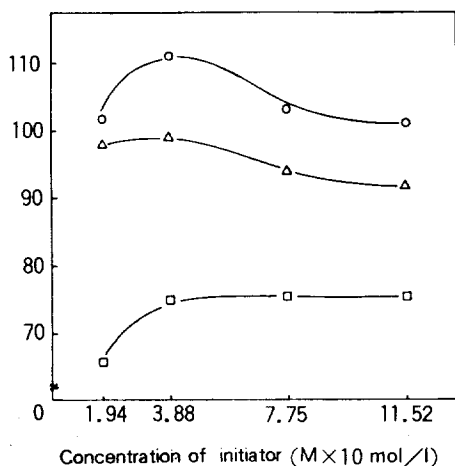


Fig. 6. Effect of initiator concentration on grafting of P(EMA) onto gelatin: [gelatin: 1.25g, EMA: $1.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, reaction temp.: 70°C, reaction time: 2 hrs.]; (○) percentage (%), (△) efficiency (%), (□) conversion (%).

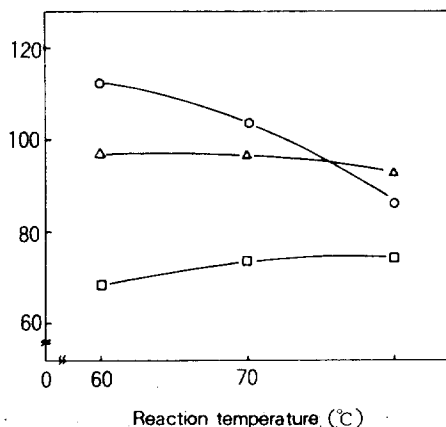


Fig. 7. Effect of reaction temperature on grafting of P(EMA) onto gelatin: [gelatin: 1.25g, EMA: $1.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, initiator: $7.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, reaction time: 2 hrs.]; (○) percentage (%), (△) efficiency (%), (□) conversion (%).

GPE의 grafting percentage가 증가할 수록 팽윤도는 감소하였으며 초기 6시간 까지 급격히 증가하였고 그 이상에서는 평형상태에 도달하였다.

일반적으로 인장강도는 건조상태 보다 습윤상태에서 강도는 감소하나 elongation은 향상되는 경향을

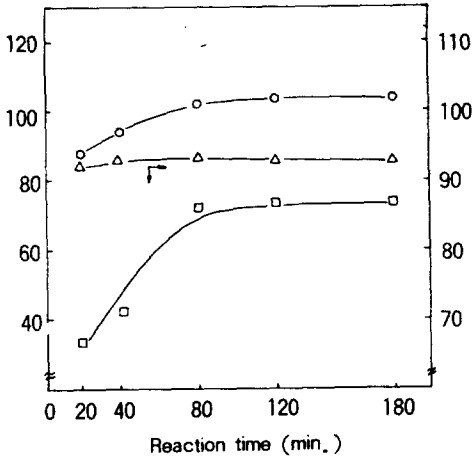


Fig. 8. Effect of reaction time on grafting of P(EMA) onto gelatin. [gelatin : 1.25g, EMA : 1.94×10^{-1} mol/l, initiator : 7.75×10^{-3} mol/l, reaction temp. : 70°C]; (○) percentage (%), (□) conversion (%), (△) efficiency (%).

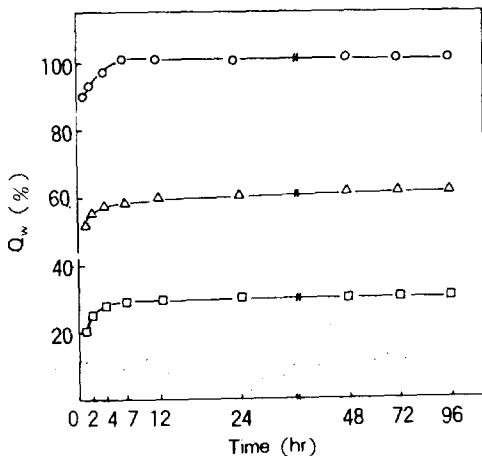


Fig. 9. Degree of swelling of membranes vs. time of membranes in water at 36°C : (○) GPE-1, (△) GPE-2, (□) GPE-3.

나타내었는데 20°C 에서 측정된 막의 기계적 성질을 Table 2에 나타내었다.

Grafting percentage가 증가할 수록 건조와 습윤 상태에서의 tensile strength는 증가하였으며 건조상태가 습윤상태 보다 더 큰 강도를 나타내었다.

또한 elongation은 팽윤도와 밀접한 관계가 있는데 건조상태 보다 습윤상태에서 더 높은 고유의 elongation을 갖고 있었다.

상처부위의 수분증발량은 정상피부의 수십배가 되므로 오래 방치하면 심한 탈수현상을 일으키게 되고, 투과성이 좋지않은 인공피부로 피복하면 분비액이 고여 상처치료를 오히려 방해하게 된다.

Table 3은 gelatin-g-P(EMA)의 수증기 투과계수와 산소 투과계수를 나타낸 것으로 수증기투과성은 grafting percentage가 증가할 수록 8.75×10^{-9} ~

Table 2. Tensile Strength and Elongation of Dry and Wet Membrane at 20°C

Membrane ^{a)}	Tensile Strength(Kg/cm ²)		Elongation(%) ^{b)}	
	Dry	Wet	Dry	Wet
GPE-1	47.78	46.67	1.5	18.0
GPE-2	69.57	62.98	2.5	28.5
GPE-3	120.84	82.22	4.0	24.6

^{a)} Thickness of membrane : $100 \sim 110 \mu\text{m}$

Size of membrane : $9 \times 30 \text{ mm}$

^{b)} Elongation (%) = $\frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100$

L_1 : Length of initial membrane

L_2 : Length of elongated membrane

Table 3. Permeability Coefficients of Water Vapor and Oxygen at 36°C

Membrane	$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^9$	$\bar{P}_{\text{O}_2} \times 10^9$
GPE-1	8.75	8.60
GPE-2	6.82	7.06
GPE-3	5.15	2.67

Thickness of membrane : $20 \sim 30 \mu\text{m}$

$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$: $[\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$

$\bar{P}_{\text{O}_2}$: $[\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

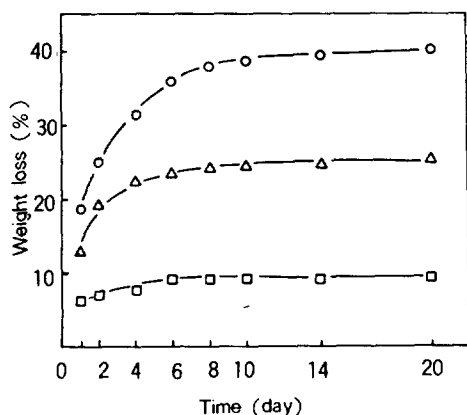


Fig. 10. Weight loss vs. time curves of graft copolymers incubated with bacillus subtilis and serratia marcescens in 30 °C : (○) GPE-1, (△) GPE-2, (□) GPE-3.

5.15×10^{-9} 로 다소 떨어지는 경향을 나타냈으며 산소투과성 또한 유사한 투과계수를 갖고 있었다. 이것은 정성피부의 수증기 투과계수인 $3.47 \times 10^{-7} \sim 5.78 \times 10^{-7}$ 과 실리콘 막의 산소 투과계수⁶ 6.0×10^{-8} 보다 다소 떨어지는 투과계수를 갖고 있었다.

박테리아에 의한 생분해율을 측정하여 생분해성을 검토한 바를 Fig. 10에 나타내었다.

그림에서와 같이 처음 4일 까지는 급격한 무게감소를 보였으나, 그 이후에는 완만한 감소를 나타내었고 약 14일이 경과하면서 부터는 더 이상의 무게감소가 일어나지 않음을 볼 수 있었다.

결 론

Gelatin에 EMA를 그래프트 공중합하여 gelatin-g-P(EMA)를 합성하고 그 공중합체의 막을 제조하여 생체적합성 실험을 한 결과, 모노머의 농도는 약 $2.86 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 부근에서 가장 좋은 전환율을 나타내었으며, $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 개시제농도에서 최적 그래프트율을 갖고 있었다.

또한, 반응온도 60°C와 반응시간 80 min. 에서 그라프트가 거의 완결되었고, 그 이상의 조건에서는 그라프트 반응에 큰 영향이 없음을 알았다.

흡수율은 그래프트율이 증가할 수록 감소하였으며, 약 7 시간이 지나면 더 이상의 팽윤이 일어나지 않았다. 그래프트율에 따라 막의 tensile strength는 증가하였으며 건조상태가 습윤상태 보다 더 큰 강도를 나타내었고, 팽윤된 막의 elongation이 건조상태의 막 보다 좋은 신장율을 갖고 있었다.

수증기 및 산소투과성은 정상피부 보다 다소 낮은 투과성을 나타내었으며, 박테리아에 의한 분해율은 그래프트율이 증가할 수록 감소하였고 약 14일이면 더 이상의 분해가 일어나지 않았다.

이상의 결론으로 부터 기체투과성만 다소 향상시킨다면 인공피부로서 이용가능성이 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. S. Kumar, V. Kalpagam, and U. S. Nandi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3633 (1981).
2. *ibid.*, **29**, 3075 (1984).
3. *ibid.*, **30**, 609 (1985).
4. *ibid.*, **30**, 915 (1985).
5. 조종수, 김범철, 강성우, 성용길, *Polymer(Korea)*, **11**, 417 (1987).
6. 민동선, 이규현, 김제용, *Polymer(Korea)*, **8**, 185 (1984).
7. A. P. Schwope, D. L. Wise, K. W. Sell, D. P. Dressler, and W. A. Skornick, *J. Biomed. Mater. Res.*, **11**, 489 (1977).
8. 樓井靖久, 高分子, **22**, 653 (1973).
9. D. M. K. Kumaraswamy, K. P. Rao, and K. T. Joseph, *Eur. Polym. J.*, **16**, 353 (1980).
10. K. Y. Kim and K. H. Toh, *Polymer(Korea)*, **5**, 34 (1981).
11. T. Kumajima, H. Yoshida, and K. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 967 (1976).
12. A. George, G. Radhakrishnam, and K. T. Joseph, *ibid.*, **29**, 703 (1984).
13. B. N. Misra, J. K. Jassal, and C. S. Pande, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **11**, 2369 (1973).