

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 동족체와의 결합에 대한 온도의존성(4). 가교제의 영향

김 우 식 · 여 환 각 · 이 석 기

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1989년 7월 24일 접수)

Temperature Dependence on the Binding of the Homologs of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines) (4). Effect of Crosslinking Agent

Woo Sik Kim, Hwan Kak Yeo, and Suck Kee Lee

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea.

(Received July 24, 1989)

요 약 : 4-비닐피리딘과 디비닐벤젠을 라디칼 공중합시켜 제조한 가교도가 다른 몇 가지 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 및 프로필오렌지와의 결합실험을 여러가지 온도에서 pH 7의 완충용액중에서 행하였다. 측정된 평형결합량으로부터 일차결합상수를 구하였다. 결합온도에 대한 일차결합상수의 도시는 bell모양의 곡선을 나타내었다. 이 결과는 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화와 결합에 미치는 소수성상호작용의 기여로 설명하였다. 본 결합계의 일차결합상수는 전보의 결합계 즉 4-비닐피리딘-N,N'-메틸렌비스아크릴아미드공중합체와 메틸오렌지동족체와의 일차결합상수보다는 작았다. 뿐만 아니라 본 연구의 결합계가 최대결합량을 나타내는 온도는 전보의 결합계보다 낮았다. 이들 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교제의 한 부분인 벤젠환의 소수성과 rigidity의 영향으로 설명하였다.

Abstract : Various crosslinked poly(4-vinylpyridines) having different degrees of crosslinking were prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with divinylbenzene as a crosslinker. The abilities of these crosslinked polymers to bind ethyl orange and propyl orange were investigated at various temperatures in a buffer solution of pH 7. From the equilibrium binding amounts, the first binding constants against the temperatures showed bell-shaped curves. This result was attributed to both the suitable crosslinked hole sizes of the polymers and the hydrophobicity of the binding systems. The first binding constants and the temperatures of maximum binding of these binding systems were observed to be lower than those of previous binding systems, 4-vinylpyridine-N,N'-methylenabisacrylamide copolymers-the homologs of methyl orange. These results were discussed in terms of hydrophobicity and rigidity of benzene ring which was used as the crosslinker in the crosslinked poly(4-vinylpyridines).

서 론

일반적으로 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합은 발열과정을 나타내지만 드물게는 낮은 온도에서 흡열과정을 나타내다가 어떤 온도이상에서는 발열과정(bell-shaped 현상)을 나타내는 계도 보고 되어 있다. 지금까지 보고된 bell shaped 현상을 나타내는 결합계로는 bovin serum albumin-부틸오렌지,¹ hydroxyethylmethacrylate-N-vinylpyrrolidone 공중합체-부틸오렌지,² 가교폴리(비닐피롤리돈)-펜틸오렌지,³ 나이론 6·12-프로필오렌지⁴ 및 폴리(디메틸아미노에틸메타크릴레이트)-부틸오렌지⁵ 등이 있다. 이들 보고에서는 흡열과정을 나타내는 것을 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 소수성상호작용의 기여로 설명하였다.¹⁻⁵

한편 본 저자들은 4-비닐피리딘과 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼공중합하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서도 bell shaped 현상을 나타내는 결과를 얻고 이 결과를 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명하였다.⁶

온도에 대한 결합량의 bell shaped 현상을 소수성상호작용으로 설명한 것은 메틸오렌지나 에틸오렌지와 결합계에서는 이 현상이 나타나지 않았고 소수성이 큰 프로필오렌지, 부틸오렌지 또는 펜틸오렌지와 결합계에서 이 현상이 나타났기 때문이라 생각된다. 즉 저분자인 염료의 소수성이 커질때 이 현상이 나타났었다. 그러나 아직까지 가교고분자의 가교부분의 소수성과 bell shaped 현상과의 관계에 대해서는 전혀 검토되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 나타나는 bell shaped 현상이 가교제의 소수성과 rigidity와 어떤 관련성을 가지는가를 검토하는 첫 단계로서 전보에서 사용한 가교제 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드보다 소수성이 큰 가교제인 디비닐벤젠을 사

용하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험을 행하고 일차결합상수(k_1)와 열역학파라메타를 구하여 이 결과를 가교 hole 크기, 소수성 및 rigidity 등의 영향으로 토의하였다.

실 험

시 약

4-비닐피리딘은 일급시약을 증류하여 사용하였고, 디비닐벤젠은 10%수산화나트륨수용액으로 세척하고 염화칼슘으로 탈수한 후 증류하여 사용하였다.^{7, 8} 메틸알코올도 일급시약을 증류하여 중합용매로 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을 메틸알코올로 2회 재결정하여 사용하였다. 에틸오렌지(EO)는 일급시약을 체적비 1:1의 물-메틸알코올의 혼합용매로 재결정하여 사용하였고 프로필오렌지(PO)는 Hickinbottom 의 방법⁹으로 합성하여 사용하였다. 완충용액을 제조하는데 사용된 중탄산나트륨과 인산이수소칼륨은 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

가교폴리(4-비닐피리딘)의 제조

가교폴리(4-비닐피리딘)은 다음과 같이 제조하였다. 4-비닐피리딘 8×10^{-2} 몰, 디비닐벤젠은 Table 1에 나타난 바와 같이 각각에 해당하는 몰 퍼센트의 양, 개시제 AIBN은 두 단량체의 합친 몰에 대해 1/100몰 및 용매로는 메틸알코올 15ml를 중합관에 넣고 질소로 공기를 30분간 치환한 후 중합관을 봉하고 70°C에서 12시간 동안 가열하였다. 생성된 중합체는 겔화됨이 없이 메틸알코올에 침전되었으므로 침전물을 용이하게 분리하여 메틸알코올로 수회 세척한 후 감압건조하였다. 얻어진 가교도가 서로 다른 네종류의 공중합체의 수율은 80~90%였다. 건조한 시료를 원소분석하여 측정된 탄소함량과 질소함량과의 비로 부터 공중합체의 디비닐벤젠의 함량 즉 가교도(α)를 구하였고 이 가교도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Extent of Crosslinkage in 4-Vinylpyridine-Divinylbenzene Copolymer Prepared by Radical Polymerization

Crosslinked Poly(4-vinyl- pyridine)	α^a	
	Before Crosslinking ^b	After Crosslinking ^c
P-I	2.4	4.3
P-II	4.8	8.1
P-III	9.5	13.0
P-IV	13.6	17.5

^a $\alpha = [\text{divinylbenzene}] / [4\text{-vinylpyridine}] \times 100$.^b Ratio of feed composition; the concentration of 4-vinylpyridine was kept constant at $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.^c Ratio of composition of the separated copolymer product.

결합실험

건조한 공중합체를 분쇄하여 100mesh보다 작은 분말로 결합실험에 사용하였다. 메틸오렌지동족체의 용액은 결합과정에 나타나는 정전기적인력을 최소화 하고 염료의 몰흡광계수의 값을 일정하게 하기 위해서 0.1M의 $\text{NaHCO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4$ 로 만든 pH 7의 완충용액으로 제조하였다. 메틸오렌지동족체용액 10ml와 제조한 공중합체 분말 0.01 g을 시험관에 넣고 Cap으로 밀봉한 뒤 10, 15, 20, 25, 30, 35 및 40°C의 항온조에서 각각 160, 150, 120, 100, 96, 84 및 76시간 shaking하면서 평형결합실험

을 행하였다. 평형결합량은 Varian Carry 219 Spectrophotometer를 사용하여 측정 한 초기염료 용액의 농도와 평형결합 후의 농도 차이로 부터 구하였다.

결과 및 고찰

가교도가 다른 4종류의 가교폴리(4-비닐피리딘) P-I, P-II, P-III 및 P-IV 각각에 대한 에틸오렌지 및 프로필오렌지의 평형결합량을 구하기 위해 평형결합상태에서 결합되지 않은 염료의 몰농도(C)에 대해 고분자 10^5 g 에 대한 평형결합된 염료의 몰수(r)를 Klotz 플롯트¹⁰한 것이 Fig.1~8이다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 $1/c$ 과 $1/r$ 의 관계는 좋은 직선을 나타내므로 직선의 기울기의 역수에 해당하는 일차결합상수를 구하였다. 일차결합상수는 평형결합량을 의미한다. 구한 일차결합상수를 Table 2에 나타내었다.

일차결합상수의 온도의 영향을 토의하고 결합의 엔탈피변화를 구하기 위해 일차결합상수의 상용대수의 값을 절대온도의 역수로 도식한 것이 Fig. 9 및 Fig. 10이다. Fig. 9 및 Fig. 10에서 보는 바와 같이 이 두그림에서 나타난 특징은 다섯가지로 요약할 수 있다. 첫째는 Fig. 10의 프로필오렌지 경우의 일차결합상수는 Fig. 9의 에틸오렌지 경우의 일차결합상수보다 4종류의 가교고분자 모두에 대

Table 2. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of the Homologs of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)

Dye	Polymer	$K_1 \times 10^{-5}$ ^{a, b}							ΔG (cal / mol) ^c	ΔH (cal / mol) ^c	ΔS (eu) ^c
		10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃			
EO	P- I	9.1	8.5	6.7	5.8	6.1	4.4	3.8	-7830	-2900	16.5
	P- II	9.8	10.0	11.5	9.3	7.1	5.8	5.0	-8090	-2640	18.3
	P- III	3.9	4.0	5.4	5.1	4.8	4.3	3.6	-7760	-1580	20.7
	P- IV	1.6	2.5	5.0	4.7	4.5	3.4	3.1	-7690	-1320	21.4
PO	P- I	12.0	11.0	10.0	8.9	7.9	7.5	7.3	-8070	-1980	20.4
	P- II	11.1	13.0	19.0	15.2	13.0	9.5	9.3	-8390	-1580	22.9
	P- III	3.1	4.3	7.1	7.8	7.5	6.6	6.0	-7980	160	27.3
	P- IV	1.4	2.5	6.7	6.6	7.3	6.0	5.6	-7900	1320	30.9

^a Calculated from r values computed for 10^5 g of polymer.^b Measurements in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution of pH 7.0.^c Calculated at 25°C.

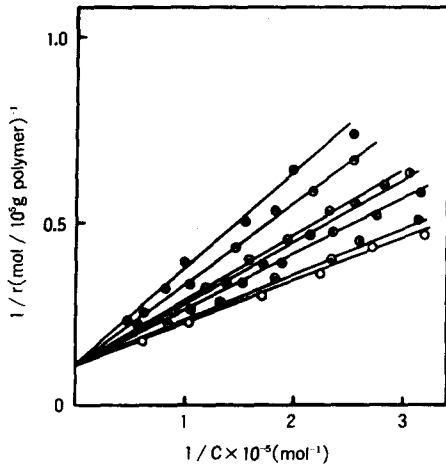


Fig. 1. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of ethyl orange by P-I in 0.1M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7: (○) 10°C: (⊙) 15°C: (●) 20°C: (⊖) 25°C: (⊕) 30°C: (⊗) 35°C: (⊘) 40°C.

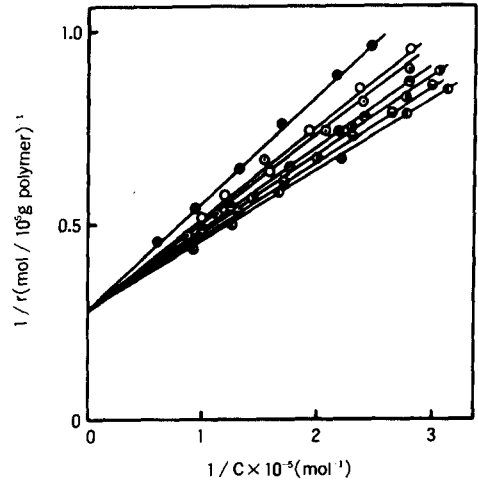


Fig. 3. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of ethyl orange by P-III in 0.1M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7: (○) 10°C: (⊙) 15°C: (●) 20°C: (⊖) 25°C: (⊕) 30°C: (⊗) 35°C: (⊘) 40°C.

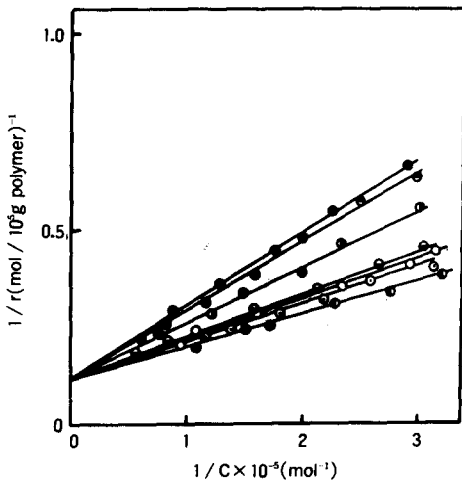


Fig. 2. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of ethyl orange by P-II in 0.1M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7: (○) 10°C: (⊙) 15°C: (●) 20°C: (⊖) 25°C: (⊕) 30°C: (⊗) 35°C: (⊘) 40°C.

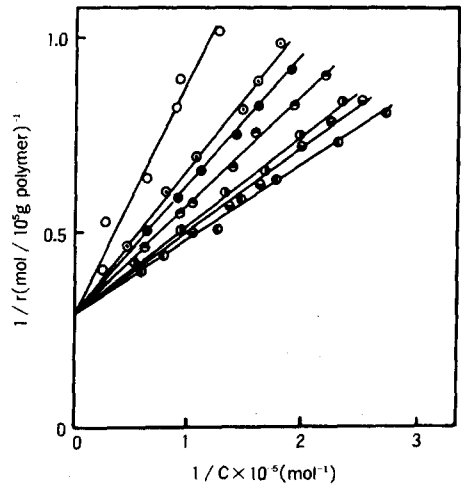


Fig. 4. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of ethyl orange by P-IV in 0.1M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7: (○) 10°C: (⊙) 15°C: (●) 20°C: (⊖) 25°C: (⊕) 30°C: (⊗) 35°C: (⊘) 40°C.

해 컸다. 둘째는 가교도가 다른 가교고분자($\alpha=4.3, 8.1, 13.0$ 및 17.5%)에 따라 결합량이 다를뿐만 아니라 가교도 8.1%의 가교고분자의 경우에 결합량이 가장 컸다. 셋째는 가교도가 다른 가교폴리

(4-비닐피리딘)에 따라 낮은 온도영역에서는 결합량의 차이가 컸으나 높은 온도영역으로 갈수록 그 차이가 작아졌다. 넷째는 P-II, P-III 및 P-IV의 경우에는 온도에 대한 결합량이 bell모양의 곡

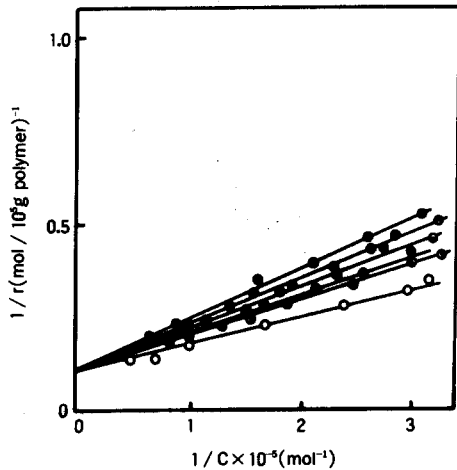


Fig. 5. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of propyl orange by P-I in $0.1M NaHCO_3-KH_2PO_4$ at pH 7: (○) $10^\circ C$: (⊙) $15^\circ C$: (●) $20^\circ C$: (⊖) $25^\circ C$: (⊕) $30^\circ C$: (⊗) $35^\circ C$: (⊘) $40^\circ C$.

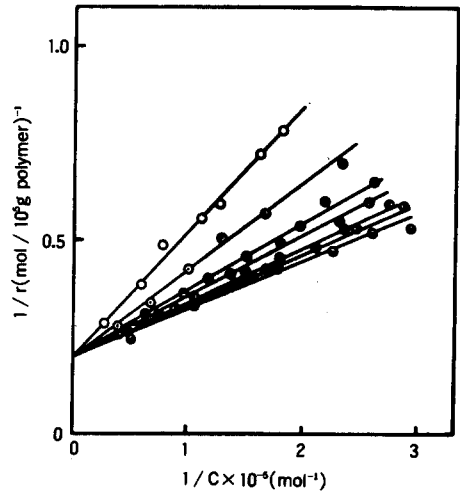


Fig. 7. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of propyl orange by P-III in $0.1M NaHCO_3-KH_2PO_4$ at pH 7: (○) $10^\circ C$: (⊙) $15^\circ C$: (●) $20^\circ C$: (⊖) $25^\circ C$: (⊕) $30^\circ C$: (⊗) $35^\circ C$: (⊘) $40^\circ C$.

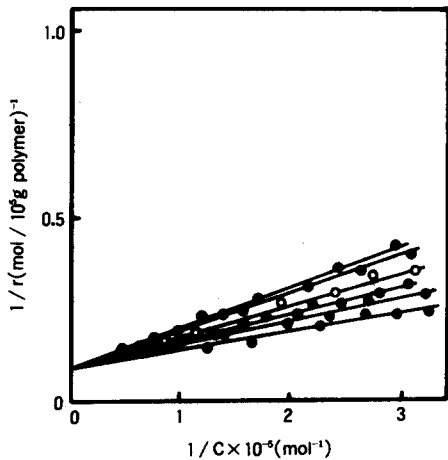


Fig. 6. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of propyl orange by P-II in $0.1M NaHCO_3-KH_2PO_4$ at pH 7: (○) $10^\circ C$: (⊙) $15^\circ C$: (●) $20^\circ C$: (⊖) $25^\circ C$: (⊕) $30^\circ C$: (⊗) $35^\circ C$: (⊘) $40^\circ C$.

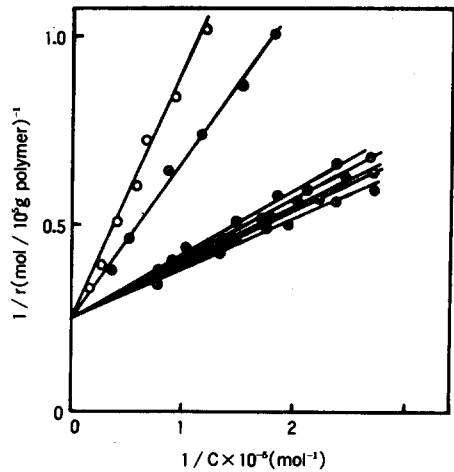


Fig. 8. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of propyl orange by P-IV in $0.1M NaHCO_3-KH_2PO_4$ at pH 7: (○) $10^\circ C$: (⊙) $15^\circ C$: (●) $20^\circ C$: (⊖) $25^\circ C$: (⊕) $30^\circ C$: (⊗) $35^\circ C$: (⊘) $40^\circ C$.

선을 나타내었다. 다섯째로 Fig. 9의 에틸오렌지 경우는 4종류의 가교고분자 모두에 대해 최대결합량을 나타내는 온도가 $20^\circ C$ 였고, Fig. 10의 프로필오렌지의 경우에는 P-II에 대해서는 그 온도가 $20^\circ C$ 였고 P-III와 P-IV에 대해서는 $25^\circ C$ 였다. 첫

번째 결과는 소수성상호작용의 기여로 설명된다. 프로필오렌지가 에틸오렌지보다 소수성이 크기때문이다. 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에서 메틸오렌지에서 프로필오렌지로 갈수록 결합량이 커지는 것은 이미 보고되어¹¹⁻¹⁴

있다. 두번째 결과는 가교도 8.1%를 가지는 가교폴리(4-비닐피리딘)는 다른 가교도를 가지는 가교폴리(4-비닐피리딘)에 비교하여 에틸오렌지 및 프로필오렌지가 결합할 수 있는 자리가 많다는 것으로 설명될 수 있다. 또 가교도에 따라 결합량이 달라지는 것은 가교도에 따라서 가교폴리(4-비닐피리딘)에는 메틸오렌지동족체가 결합하기 적절한 자리수가 달라진다는 것으로 설명될 수 있다. 메틸오렌지동족체가 결합할 수 있는 자리라는 것은 결국 이 염료들이 결합하기에 적절한 크기의 가교 hole을 의미한다. 세번째의 특징으로서 가교고분자에 따라 낮은 온도영역에서 결합량의 차이가 큰것은 가교고분자에 따라 염료가 결합할 수 있는 자리수가 크게 다르다는 것으로 설명될 수 있고 높은 온도영역으로 갈수록 그 차이가 작아지는 것은 가교도가 작은 P-I 과 P-II 는 온도의 상승에 따라 가교 hole이 커져서 결합할 수 있는 자리가 적어지는데 반해 가교도가 큰 P-III와 P-IV 는 10℃보다 20~25℃에서는 가교hole이 커져서 결합할 수 있는 자리가 많아지는 것으로 설명될 수 있다. 네번째의 결과는 가교 hole크기의 변화에

따른 결합할 수 있는 자리수로 설명할 수 있다. 즉 낮은 온도영역에서는 온도상승에 따라 가교 hole 크기가 커져서 염료가 결합하기 적절한 자리수가 많아지고 따라서 온도 상승에 따라 결합량이 증가하나 어느 온도이상에서는 온도상승에 따라 가교 hole 크기가 더욱 커져서 결국 염료가 결합하기 적절한 자리수가 적어지기 때문일 것이다.⁶ 한편 이 결과는 결합에 미치는 소수성상호작용의 기여와 정전기적기여로도 설명할 수 있다. 즉 낮은 온도영역에서는 결합에 미치는 흡열과정의 소수성의 기여가 발열과정의 정전기적 기여보다 크게 작용하고 어떤 온도이상에서는 결합에 미치는 흡열과정의 소수성의 기여가 발열과정의 정전기적인 기여보다 작기 때문일 것이다.^{4,5} 다섯번째 결과는 온도에 따른 가교 hole 크기로 설명할 수 있다. 즉 에틸오렌지분자보다 프로필오렌지분자가 크기 때문에 20℃에서 보다 가교 hole 크기가 커지는 25℃에서 프로필오렌지는 최대결합량을 나타내는 것으로 생각된다. 한편 이 결과는 결합에 미치는 소수성의 기여로도 설명할 수 있다. 즉 프로필오렌지는 에틸오렌지보다 소수성이 크기 때문에 프로

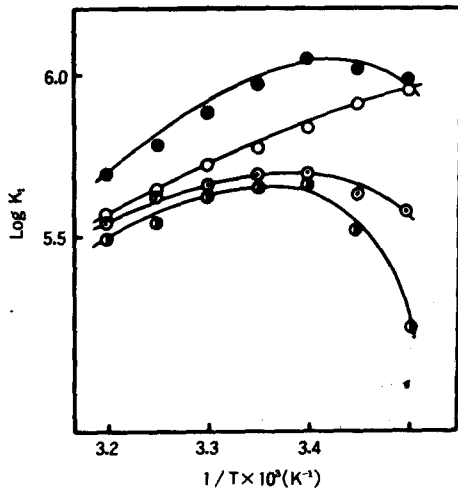


Fig. 9. Relationship between $\log K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of ethyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine): (○) P-I : (●) P-II : (◐) P-III : (◑) P-IV.

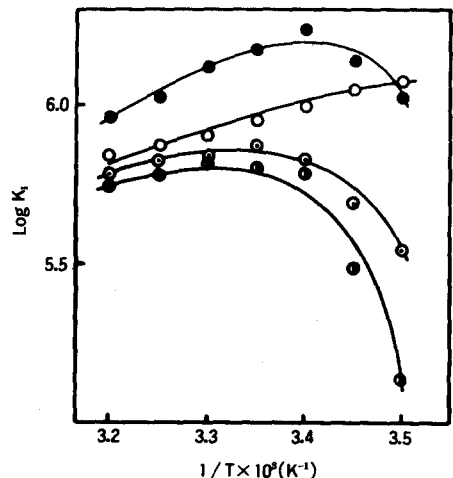


Fig. 10. Relationship between $\log K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of propyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine): (○) P-I : (●) P-II : (◐) P-III : (◑) P-IV.

필오렌지는 에틸오렌지가 최대결합량을 나타내는 20℃보다 높은 25℃에서 최대결합량을 나타낼 것이다.

Fig. 9와 Fig. 10의 25℃에서의 일차결합상수의 접선의 기울기로 부터 엔탈피변화(ΔH)를 구하였고, 일차결합상수로 부터 자유에너지변화(ΔG)를 구하였으며 엔탈피변화와 자유에너지변화로 부터 엔트로피변화(ΔS)를 구하였다. 이들 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알수있는 바와 같이 에틸오렌지 또는 프로필오렌지의 결합에 대한 ΔS 는 가교도의 증가에 따라 증가하였다. 이것은 결국 가교도의 증가에 따라 가교고분자는 소수성이 증가하는것을 의미한다.¹⁰ 그러나 고분자의 가교도 증가에 따라 일차결합상수는 증가하지 않았으므로 이 결과는 고분자의 소수성작용으로는 설명되지 않는다. 이것은 저분자인 메틸오렌지 동족체의 소수성이 클수록 일차결합상수가 커지는 것과는 다르다는 것을 뜻할 것이다.

Table 2에서 보는 바와같이 10~40℃에서의 일차결합상수는 $1.4 \times 10^6 \sim 1.9 \times 10^6$ 였다. 가교제 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드로 제조한 전보^{6, 13}의 가교폴리(4-비닐피리딘)($\alpha=5.8, 9.8, 14.6$ 및 17.8%)과 에틸오렌지 및 프로필오렌지 각각과의 결합에 대한 일차결합상수는 $1.24 \times 10^6 \sim 2.72 \times 10^7$ 였다. 본 연구에서 사용한 가교제 디비닐벤젠은 전보에서 사용한 가교제 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드보다 소수성이고 rigid한 벤젠환을 가지므로 본 연구의 가교폴리(4-비닐피리딘)은 전보의 가교폴리(4-비닐피리딘)보다 물에 팽윤되기 어렵게 되고 따라서 전보의 가교고분자와 비교할때 본 연구의 가교고분자는 입자표면에 있는 hole내지 입자표면에서 염료와 결합하여 일차결합상수가 작게 되는 것으로 생각할 수 있다. 또 Table 2에서 보는 바와 같이 본 연구에서의 bell 모양 곡선의 최대결합량을 나타내는 온도가 20~25℃였지만 전 연구의 bell모양 곡선의 최대결합량을 나타내는 온도는 40~50℃였다.⁶ 본 연구의 가교고분자의 가교제 디비닐벤젠은 전 연구의 가교고분

자의 가교제인 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드보다 소수성이 큼에도 불구하고 최대결합량을 나타내는 온도가 낮아진 것은 저분자의 소수성작용과는 달리 고분자의 소수성작용으로는 설명할 수 없다. 그러나 디비닐벤젠의 rigid한 벤젠환으로 인해 가교고분자가 수축하기 어렵게 되어 그 온도가 낮게 되는 것으로 생각할 수 있다.

결 론

4-비닐피리딘과 디비닐벤젠을 라디칼공중합시켜 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘) P-II, P-III 및 P-IV는 pH7의 완충용액중에서 에틸오렌지 및 프로필오렌지와 결합할때 온도에 대한 결합량은 bell-shaped현상을 나타내었다. 이 결과는 온도에 따른 가교 hole크기의 변화와 결합에 미치는 소수성상호작용의 기여로 설명하였다. 본 결합계의 일차결합상수와 최대결합량을 나타내는 온도는 전보의 결합계 즉 4-비닐피리딘-N, N'-메틸렌비스아크릴아미드공중합체-메틸오렌지동족체의 일차결합상수와 최대결합량을 나타내는 온도보다 낮았다. 이들 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교제의 한 부분인 벤젠환의 소수성과 rigidity로 설명하였다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919(1974).
2. K. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 1243(1985).
3. T. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 221(1982).
4. T. Takagishi, M. Shibano, and Y. J. Lim, *ibid.*, **25**, 2585(1987).
5. H. Kozuka, T. Hosokawa, and T. Takagishi, *ibid.*, **27**, 555(1989).
6. W. S. Kim, K.H. Seo, Y. Y. Hwang, and J. K. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**,

- 347 (1988).
7. K. E. Coulter and H. Kehde, in N. M. Bikales, Ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 13, Interscience Publishers, 1972, p.148.
8. 日本高分子學會編, 高分子科學實驗法, 東京化學同人 1983, p 17.
9. W. J. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383(1939).
10. I. M. Klotz, F. Walter, and R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).
11. W. S. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **9**, 531(1985).
12. W. S. Kim and K. H. Seo, *ibid.*, **10**, 613(1986).
13. W. S. Kim, Y. Y. Hwang, and D. H. Oh, *ibid.*, **12**, 134 (1988).
14. W. S. Kim, K. H. Seo, and Y. J. Lim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 389(1989).