

생분해성을 가지는 고분자합금의 제조 : 1

지 일 훈 · 최 용 석 · 이 석 기 · 민 경 은 · 김 우 식

경북대학교 고분자공학과

(1992년 1월 17일 접수)

Preparation of Biodegradable Polymer Alloys : 1

Il-Hoon Ji, Yeong-Suk Choi, Suk-Kee Lee, Kyung-Eun Min, and Woo-Sik Kim

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

(Received January 17, 1992)

요 약 : 초산비닐(VA)-비닐피롤리돈(VP) 공중합체(PVAVP)와 아세틸화전분(SA)을 합성하고 이들의 블렌드의 상용성과 분해성을 조사하였다. 아세틸화전분의 아세틸화도 및 고유점도는 각각 2.96과 0.95로 측정되었고, 공중합체의 경우 고유점도는 0.11-0.72, 유리전이온도(Tg)는 77.7-123.9°C의 범위였으며 VA의 함량이 증가할수록 고유점도와 Tg가 감소하였다. 클로로포름용액으로 casting한 PVAVP-II/SA (20/80 wt%) 블렌드 및 PVAVP-IV/SA(30/70 wt%) 블렌드는 두개의 Tg를 나타내었고 그 차이는 그 두가지 단독중합체의 Tg의 차이 보다 훨씬 작았다. 이 결과는 이 조성에서의 그 블렌드는 부분적인 상용성을 나타낸다는 것을 의미한다. 이 사실과 블렌드의 분해성이 전자현미경에 의해서 확인되었다.

Abstract : Miscibility of a biodegradable polymer blend was reported in this work. Blends were prepared from vinylacetate(VA)-vinylpyrrolidone(VP) copolymers(PVAVP) and starch acetate(SA). The degree of acetylation and the intrinsic viscosity of starch acetate were observed to be 2.96 and 0.95, respectively. The intrinsic viscosities and glass transition temperatures (Tg) of the copolymers ranged 0.11-0.72 and 77.7-123.9°C, respectively, and decreased with increasing VA contents. PVAVP-II/SA (20/80 wt%) blend and PVAVP-IV/SA (30/70 wt%) blend prepared by casting from chloroform solution showed two Tg's and the difference between the two Tg's of the blends was much lower than those of the two homopolymers. This result indicates that the blends with these compositions have partial miscibility. This fact was also supported by scanning electron micrographs.

서 론

최근 플라스틱공해를 해결하기 위한 대책의 하나로 선진국에서는 생분해성을 가지는 고분자필름을 제조하여, 이 필름을 식료품 sack, 쓰레기 bag, 포

장용품, 농업용필름등으로 이용하기에 이르렀다. 미국에서는 폴리에틸렌과 전분의 혼합물로 부터 제조한 생분해성필름을 이용하고 있고, 캐나다에서는 설탕트로렌스 스타치사가 미생물과 광에 의해 분해되는 고분자를 만들고 있다.¹ 서독의 바텔연구소에서는

전분에 첨가제를 사용하여 생분해성고분자를 생산할 예정이라 한다.² 또 일본 공업기술원은 폴리카프로락톤에 전분을 혼합하여 흡속의 미생물에 의해 완전히 분해하는 새로운 플라스틱을 개발하였다고 한다.²

위에서 소개한 바와 같이 생분해성고분자필름을 제조하는데 전분을 많이 사용하는 것은 전분이 천연적으로 대량생산되고 값도 싸고 쉽게 생분해되기 때문일 것이다. 또 다른 고분자와 blend하는 것은 전분만으로는 flexible한 필름을 만들 수 없기 때문이다. 그러나 전분은 히드록시기에 의한 분자내 수소결합을 하고 있기 때문에 다른 고분자와 거의 섞이지 않는 것으로 생각된다. 따라서 전분과 다른 고분자를 블렌드하는데 상용화제를 사용하는 등 고분자 상호간에 잘 섞이도록 하는데 노력을 집중하고 있다.^{3~10} 이러한 연구는 주로 특허에 소개되어 있으나 그 내용이 단편적이다.

전분에 첨가제를 가하여 다른 고분자와 blend하는 대신에 전분을 다른 화합물과 반응시켜 전분유도체를 만들고 이 유도체와 다른 고분자와 상용성을 검토한다면 학문적 입장에서 뿐만 아니라 생분해성고분자를 용이하게 개발하는데도 기여하리라 생각된다.

전분과 셀룰로오스는 backbone의 에테르결합구조의 차이로 인해 전분은 나선구조를 하고 있고 셀룰로오스는 섬유구조를 하고 있다. 그러나 조성이 동일하고, 1,4-에테르결합의 구조를 제외한 D-glucose 단위가 동일하다. 아세틸화 셀룰로오스는 초산비닐-비닐피로리돈공중합체와 상용성이 있을 것이라는 제안이 있다.¹¹

본 연구실에서는 전분의 상용성을 증가시키기 위해 몇가지 전분 유도체를 만들고 있고 이번 보고에서는 우선 아세틸화 전분과 초산비닐-비닐피로리돈공중합체와의 블렌드의 열적 성질과 morphology를 조사하여 이 블렌드의 상용성을 토의하였다.

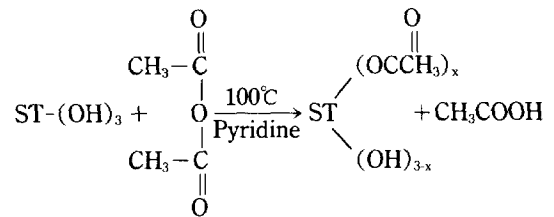
실 험

시 약

전분은 옥수수전분(Junsei Chem. Co., 화학용)을 사용하였고 아세트산무수물은 소량의 퀴놀린을 넣고 진공증류(69°C/30 mmHg)하여 사용하였다. 피리딘은 나트륨wire를 넣고 환류시켜 수분을 제거한 후 단순증류하여 사용하였다. 초산비닐(VA)은 염화칼슘으로 건조하여 진공증류(37°C/175 mmHg)하였고 비닐피로리돈(VP)은 중합금지제인 히드로퀴논을 소량 넣은 뒤 진공증류(65°C/1 mmHg)하였다. 개시제인 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 벤젠과 이소프로필알코올은 칼슘수산화물(CaH₂)을 넣고 환류시킨 후 단순증류하여 사용하였고 그밖에 모든 시약은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

Starch Acetate의 합성과 아세틸화도 측정

Starch acetate(SA)는 다음과 같이 합성하였다.¹²



ST-(OH)₃ : Starch, X : Degree of Acetylation

옥수수전분 15g(0.093몰: 반복단위)을 피리딘 150ml와 함께 교반기와 냉각기가 장치된 500 ml의 3구 플라스크에 넣고 115°C에서 1시간동안 교반시키면서 전분을 전처리한 다음 100°C에서 아세트산무수물 47g(0.46몰)을 적하깔대기를 통하여 30분간 떨어뜨렸다. 떨어뜨린 후 100°C에서 3시간동안 교반시켰다. 반응시킨 혼합물을 냉각한 후 메탄올에 침전시키고 침전물을 여과하여 메탄올로 세척하였다. 이 침전물을 60°C에서 24시간동안 감압건조하여 분말상태로 만들고 80°C에서 다시 감압건조 하였다.

SA의 아세틸화도는 알카리가수분해방법으로 다음

과 같이 측정하였다.^{13,14} SA 0.5g을 3g의 피리딘을 함유하는 KOH수용액($f=1.1348$) 20 ml에 넣고 실온에서 7시간동안 에스테르기를 가수분해하였다. 가수분해시킨 용액에 지시약으로 페놀프탈렌을 사용하여 과량의 KOH를 N/10 HCl용액($f=1.0063$)으로 적정하였다. 소비된 HCl몰수로 부터 치환된 아세틸기의 몰수를 구하였고 이 몰수로 부터 다음식에 의해 α -D-glucose단위에 치환된 아세틸기의 수(X) 즉 아세틸화도를 구하였다.

$$\text{치환된 아세틸기의 몰수} = \frac{0.5X}{162-X-43X}$$

여기서 162는 치환되지 않은 α -D-glucose 단위의 몰무게이고 43은 아세틸기의 몰무게이다.

VA-VP공중합체(PVAVP)의 제조

VA와 VP의 몰비를 3가지(VA/VP : 0.4/0.6 ; 0.6/0.4 ; 0.8/0.2)로 달리하여 두 단량체의 혼합물 10 g, 벤젠 20 ml 및 두 단량체 혼합물의 몰에 대해 0.2 몰%의 AIBN의 양을 100 ml의 ampoule에 넣고 이 ampoule에 질소를 30분간 기류시킨뒤 ampoule을 봉하고 65°C에서 48시간 동안 공중합시켰다. 중합된 혼합물을 분리하여 예비건조한 후 벤젠을 용매로 사용하여 동결건조하였다. 또 VA와 VP의 몰비를 0.7/0.3으로 하고 두 단량체 혼합물의 무게를 10 g, 이 소프로필알코올 50 ml 및 두 단량체 혼합물의 몰에 대해 0.2몰%의 AIBN의 양을 ampoule에 넣고 질소를 30분간 기류시킨뒤 이 ampoule을 봉하고 70°C에서 24시간 공중합시켰다. 중합된 생성물로부터 공중합체의 분리 및 건조는 위에서 벤젠을 용매로 사용하여 공중합한 경우와 동일하게 하였다. 공중합체의 수율은 두 단량체의 무게합계에 대한 건조해서 얻은 공중합체의 무게비로 구하였다.

SA 및 PVAVP의 분석

SA의 IR스펙트럼은 Bio-Rad Digilab Division FTS 20/80 spectrophotometer로 측정하였다. 또 SA의 NMR스펙트럼은 Varian EM 360 Model spectrometer로 측정하였다. PVAVP의 원소분석은 Perkin Elmer Model 240 원소분석기로 측정하였다.

PVAVP의 유리전이온도(Tg)는 Du Pont Thermal Analyst 2000의 열분석기로 측정하였다. SA의 고유점도($[\eta]$)는 용매로 테트라클로로에탄올 사용하여 30°C에서, PVAVP의 고유점도는 용매로 클로로포름을 사용하여 30°C에서 Ubbelohde점도계로 각각 측정하였다.

SA와 PVAVP의 블렌드 제조

무게비를 달리한 SA와 PVAVP혼합물 1g을 클로로포름 20 ml에 녹여 48시간 동안 교반하였다. 무게비는 PVAVP-I(VA/VP : 32.9/67.1)/SA계, PVAVP-II(VA/VP : 54.1/45.9)/SA 및 PVAVP-III(VA/VP : 75.8/24.2)/SA계의 경우는 20/80, 40/60, 60/40, 80/20로 하였고 PVAVP-IV(VA/VP : 58.0/42.0)/SA계의 경우는 30/70, 50/50, 70/30로 하였다. 녹힌 각각의 용액을 알루미늄접시에 casting하여 24시간 동안 실온에서 통풍시킨 후 70°C에서 일주일간 감압 건조하였다.

블렌드의 유리전이온도 및 전자현미경사진 측정

블렌드의 상용성을 조사하기 위해 위에서 만든 블렌드의 Tg를 Du Pont Thermal Analyst 2000로 다음과 같이 측정하였다. 시료의 열이력을 일정하게 하기 위하여 실온에서 200°C까지 승온속도 20°C/min으로 first scanning한뒤 0°C까지 급냉하고 다시 승온속도 20°C/min으로 200°C까지 second scanning하여 half height 방법으로 측정하였다. 또 블렌드의 상용성을 알아보기 위해 PVAVP-II/SA(20/80 wt%) (A), PVAVP-II/SA(80/20 wt%) (B) 및 PVAVP-III/SA(80/20 wt%) (C)의 블렌드 필름 단면의 전자현미경 사진을 JEOL사 JSMT-330A의 SEM으로 찍었다.

블렌드의 분해성 실험

블렌드의 분해성을 알아 보기 위해 PVAVP-II/SA(20/80 wt%)의 블렌드 필름을 pH 6의 완충용액에 20일간 실온에 담구어 둔 뒤 이 필름을 건조하여 이 필름의 표면을 위의 전자현미경으로 사진을 찍었다. 완충용액에 담구지 않았던 동일한 블렌드 필름도 마찬가지로 방법으로 전자현미경 사진을 찍었다.

결과 및 고찰

SA 및 PVAVP의 Characterization

전분과 아세트산 무수물을 반응시켜 제조한 SA의 아세틸화도를 알칼리 가수분해법^{13,14}으로 측정된 결과 그 값은 2.96이었다. 테트라클로로에탄을 용매로 사용하여 30°C에서 측정된 SA의 고유점도는 0.95였다.

SA의 IR 스펙트럼(A)과 전분의 IR스펙트럼(B)을 Fig. 1에 나타내었다. 전분은 스펙트럼(B)에서 전분을 구성하는 α-D-glucose 단위의 수산기에 기인하는 3400 cm⁻¹ 부근에 폭넓은 흡수 피이크를 나타내었다. SA는 스펙트럼(A)에서 전분의 수산기에 기인하는 3400 cm⁻¹의 흡수 피이크는 거의 나타내지 않고 아세테이트의 카보닐기에 기인하는 것으로 생각되는 1750 cm⁻¹ 부근에 흡수 피이크를 나타내었다.

SA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 적분비와 화학적 이동에 의하면 3.5-6 ppm 부근의 broad한 피이크는 α-D-glucose 단위의 탄소에 결합된 수소에 해당하고 2 ppm 부근의 피이크는 아세테이트의 메틸기의 수소에 해당한다. 3.5-6 ppm 피이크의 면적과 2 ppm 부근의 피이크의 면적으로 다음 식에 의해 아세틸화도를 구하여 보았다.

$$X = \frac{\text{아세테이트 그룹의 메틸기 수소에 기인한 피이크 면적} \times 7}{\alpha\text{-D-glucose 단위의 수소에 기인한 피이크의 면적} \times 3}$$

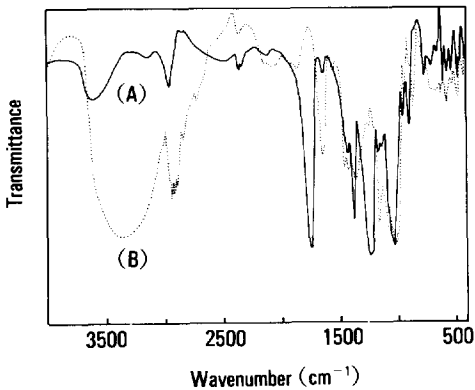


Fig. 1. IR Spectra of starch acetate(A) and corn starch(B).

그 결과, 위의 식에 의해 NMR 스펙트럼으로 구한 SA의 아세틸화도는 2.94였다. 이 값은 알칼리 가수분해법으로 구한 아세틸화도(2.96)와 거의 일치하였다.

VA와 VP를 공중합 시킬때의 단량체의 조성, 공중합 수율, 공중합체의 탄소와 질소 무게%, 탄소와 질소의 무게%의 비로부터 구한 공중합체중의 단량체 단위의 조성, 공중합체의 고유점도 및 유리전이온도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 공중합체중에 VA의 함량이 증가할수록 고유점도가 감소하였다. 이 점도의 감소는 VA의 연쇄이동에 기인될 것으로 생각한다. VA는 단량체의 연쇄이동과 고분자 연쇄이동이 큰 것으로 알려져 있다.¹⁵ 또 벤젠을 용매로 사용하여 제조한 PVAVP-I, II 및 III의 고유점도(0.59)와는 달리 이소프로필알코올을 용매로 사용하여 제조한 PVAVP-IV의 고유점도(0.11)가 작은 것은 이소프로필알코올의 연쇄이동에 기인된 것이다. 이소프로필알코올은 수소가 떨어져 나가면 삼차탄소가 될 수 있는 메틸기를 가지기 때문이다. 이들 공중합체의 Tg는 공중합체중에 VA단위의 함량이 증가할수록 감소하였다. 이 결과는 공중합체중의 VA단위가 VP단위보다 상대적으로 flexible하다는 것을 의미한다.

SA와 PVAVP의 상용성

고분자-고분자 블렌드의 상용성을 조사하는 방법

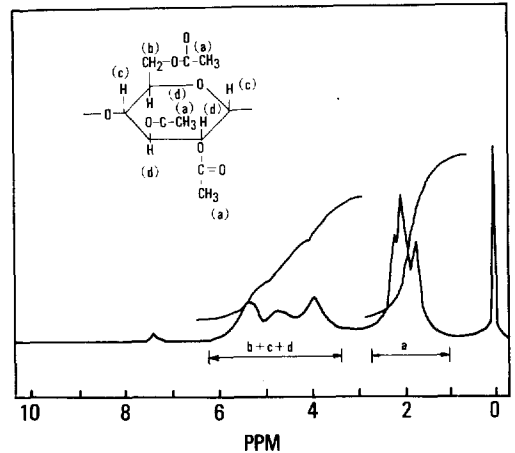


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of starch acetate in CDCl₃.

Table 1. Characterization of Copolymers Prepared from VA(M_1) and VP(M_2)

Copolymer	Monomer Feed		Conversion wt %	Copolymer					
	[M_1]	[M_2]		Carbon wt %	Nitrogen wt %	[M_1] ^c mol %	[M_2] ^c mol %	[η] ^d dl/g	T_g °C
	mol %	mol %							
PVAVP-I ^a	40	60	70	65.7	9.6	32.9	67.1	0.72	123.9
PVAVP-II ^a	60	40	81	60.2	6.6	54.1	45.9	0.64	95.8
PVAVP-III ^c	80	20	77	59.0	3.7	75.8	24.2	0.59	70.2
PVAVP-IV ^b	70	30	37	56.8	5.8	58.0	42.0	0.11	77.7

^a Copolymerized in benzene at 65°C for 48 hr.

^b Copolymerized in isopropyl alcohol at 70°C for 24 hr.

^c Determined by elemental analysis.

^d Measured in chloroform at 30°C.

중의 하나는 그 블렌드의 T_g 를 관찰하는 방법이다.¹⁶ 일반적으로 상용성이 좋은 고분자블렌드는 한개의 예리한 T_g 를 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 고분자블렌드는 상대편 T_g 쪽으로 이동된 두개의 T_g 를 나타내며, 상용성이 없는 고분자블렌드는 T_g 의 이동이 없이 독립된 두개의 T_g 를 나타낸다.

PVAVP-I/SA블렌드, PVAVP-II/SA블렌드 및 PVAVP-III/SA블렌드의 DSC thermogram을 각각 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것처럼 PVAVP-I/SA블렌드는 PVAVP-I의 T_g 는 거의 이동하지 않는 반면에 SA의 T_g 는 PVAVP-I의 T_g 쪽으로 6°C정도 이동하였다. 이 결과는 아마도 PVAVP-I의 입자가 SA상 속으로 스며들었기 때문일 것이다. 용매로 클로로포름을 사용하여 casting한 이 블렌드의 필름은 미세한 입자가 고르게 분산되어 있었다.

PVAVP-II/SA블렌드는 Fig. 4에서 보는 것처럼 80 : 20의 무계비에서는 T_g 를 99.4°C와 158.4°C에, 60 : 40의 무계비에서는 T_g 를 96.3°C와 153.1°C에, 40 : 60의 무계비에서는 T_g 를 106.9°C와 159.7°C에, 20 : 80의 무계비에서는 T_g 를 111.4°C와 150.5°C에 각각 나타내었다. 이처럼 40 : 60의 블렌드를 제외하면 PVAVP-II의 무계비가 감소할 수록 T_g 가 SA의 T_g 쪽으로 이동하였고 SA의 T_g 도 PVAVP-II의 T_g 쪽으로 이동하였다. 4가지 무계비중에서 20 : 80일때가 T_g 의 차이가 가장 작았다. 클로로포름을 용매로 사

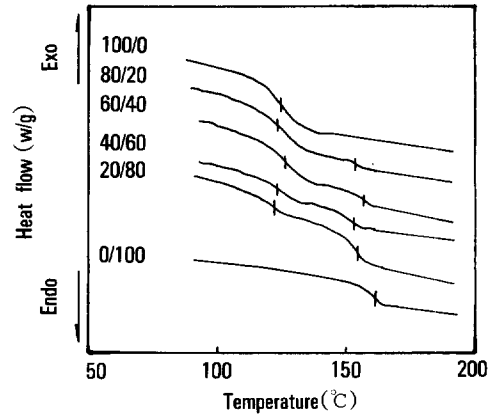


Fig. 3. DSC thermograms of PVAVP-I/SA blends prepared by casting from chloroform solutions.

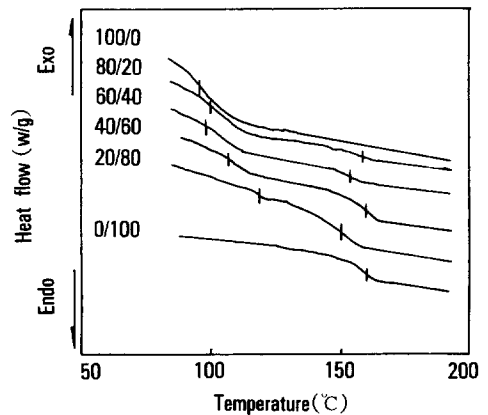


Fig. 4. DSC thermograms of PVAVP-II/SA blends prepared by casting from chloroform solutions.

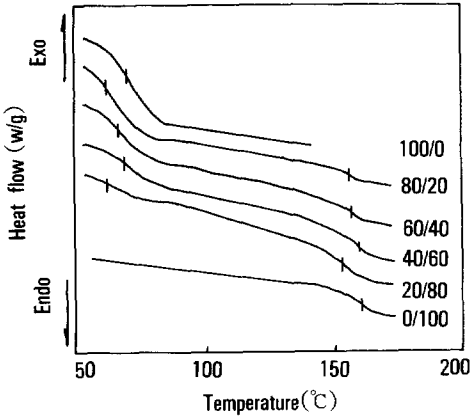


Fig. 5. DSC thermograms of PVAVP-III/SA blends prepared by casting from chloroform solutions.

용하여 casting하여 만든 이 무게비의 필름은 상태가 균일하였다. 이들 결과는 이 무게비의 PVAVP-II블렌드는 부분적인 상용성이 있다는 것을 의미한다.

PVAVP-III/SA블렌드는 Fig. 5에서 보여주는 것처럼 PVAVP-III과 SA의 무게비가 변하더라도 PVAVP-III의 Tg와 SA의 Tg는 거의 이동하지 않았다. 이 결과는 이 블렌드는 상용성을 나타내지 않는다는 것을 뜻한다.

PVAVP-IV(VA/VP : 58.0/42.0)의 조성은 PVAVP-II(VA/VP : 54.1/45.9)의 조성과 큰 차이가 없으나 PVAVP-IV의 고유점도는 Table 1에서 보는 바와 같이 PVAVP-II의 고유점도보다 훨씬 작았다. 이들 각각과 SA와의 상용성을 비교해 보기 위해서 Fig. 6에 PVAVP-IV/SA블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 것처럼 PVAVP-IV/SA블렌드는 70 : 30의 무게비에서는 Tg를 79.1°C와 144.4°C에, 50 : 50의 무게비에서는 Tg를 79.3°C와 144.4°C에, 30 : 70의 무게비에서는 Tg를 114.2°C와 147.9°C에 각각 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 섞지 않았을 때의 PVAVP-IV의 Tg와 SA의 Tg와의 차이보다 섞었을 때의 두성분의 Tg의 차이가 작았으며, 특히 PVAVP-IV/SA블렌드의 무게비가 30 : 70일때 그 차이가 가장 작았다. 또 클로로포름을 용매로 사용하여 casting하여 만든 이 무게비의 필름은 약간 흐리기는 하였으나 그 상태가 균일하였다.

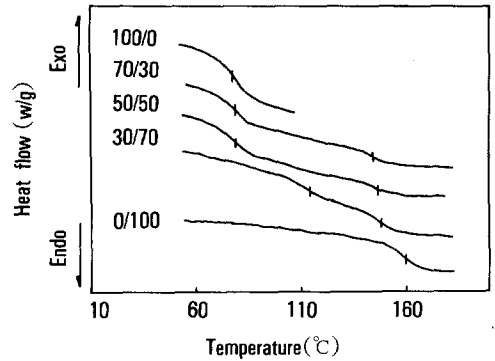


Fig. 6. DSC thermograms of PVAVP-IV/SA blends prepared by casting from chloroform solutions.

이들 결과로 부터 이 무게비의 PVAVP-IV/SA블렌드의 상용성은 무게비 20 : 80의 PVAVP-II/SA블렌드의 상용성과 거의 유사한 것을 알았다. 따라서 PVAVP-IV/SA블렌드의 상용성은 점도보다는 PVAVP의 단량체단위의 조성이 더 중요하다고 할 수 있다.

클로로포름용액을 casting하여 만든 PVAVP-II/SA (20/80wt%)블렌드(A), PVAVP-II/SA(80/20wt%)블렌드(B) 및 PVAVP-III/SA(80/20wt%)블렌드(C)의 필름단면의 전자현미경사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 사진(B)와 사진(C)에서는 완전히 상분리된 원모양의 SA가 보이나 사진(A)에서는 상분리된 모양과 크기가 불규칙하기 때문에 어느정도 상용성이 있는 것으로 볼 수 있다. 이 생각은 블렌드(B)와 (C)와는 달리 Fig. 4에서의 이블렌드(A)의 두성분의 Tg이동에 의해서도 뒷받침되고 있다.

PVAVP/SA블렌드의 물 중에서의 분해성

PVAVP/SA블렌드의 물 속에서의 분해성을 살펴보기 위해 pH 6의 완충용액에 20일간 담구어 두었던 PVAVP-II/SA(20/80wt%)필름의 전자현미경사진(B)과 완충용액에 담구어 두지않았던 동일한 필름의 전자현미경사진(A)를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 사진(A)와 사진(B)는 큰 차이가 있다. 즉 사진(A)와는 달리 사진(B)에서는 고분자가 분해되어 빠져나간 구멍이 많이 있음을 볼 수

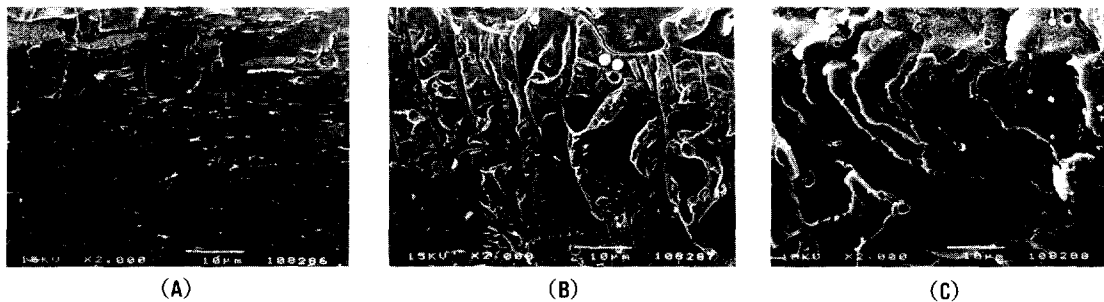


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PVAVP-II/SA(20/80wt%)(A), PVAVP-II/SA(80/20wt%)(B), and PVAVP-III/SA(80/20wt%)(C).

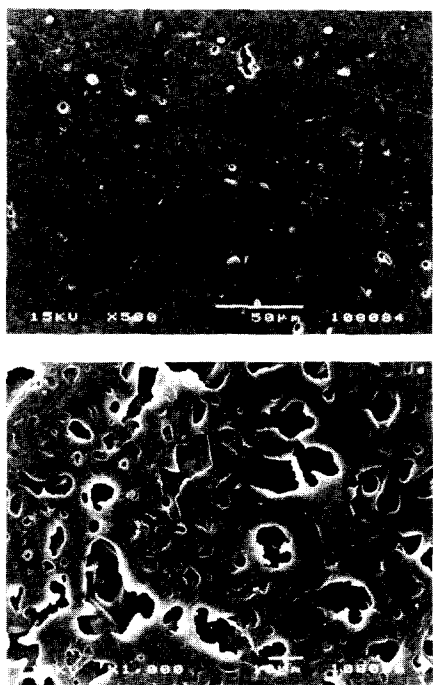


Fig. 8. Scanning electron micrographs of PVAVP-II/SA(20/80wt%) blend(before(A) and after(B) soak in a buffer solution of pH 6 for 20 days).

있다. 이 결과는 이 블렌드가 물 속에서 분해성이 있다는 것을 뜻한다. 그러나 이 블렌드 필름은 강도가 없기 때문에 분해성필름으로서의 이용될 수 없다. 그렇지만 전분유도체가 서방형 방출 농약으로 검토되고 있고^{17~20} 이 블렌드도 분해가 되기 때문에 이 블렌드는 서방형 방출농약등의 matrix로 이용될 수

있을 것이다.

결 론

아세틸화전분의 아세틸화도 및 고유점도는 각각 2.96과 0.95로 측정되었고, 초산비닐-비닐피로리돈 공중합체의 경우 고유점도는 0.11-0.72, Tg는 77.7-123.9℃의 범위였으며, VA의 함량이 증가할수록 고유점도와 Tg가 감소하였다. 클로로포름용액으로부터 casting하여 제조한 PVAVP(VA/VP : 54.1/45.9)/SA(20/80wt%)블렌드와 PVAVP(VA/VP : 58.0/42.0)/SA(30/70wt%)블렌드의 Tg를 DSC로 측정한 결과, 블렌드의 두개의 Tg값의 차이는 블렌드 하지 않은 두 구성물질의 Tg값의 차이보다 작았다. 이 결과는 PVAVP와 SA는 부분적인 상용성을 가진다는 것을 의미한다. 이것은 이들 블렌드의 전자현미경사진에 의해서도 확인되었다. 또 이들 블렌드가 pH 6의 완충용액에서 분해한다는 것이 전자현미경사진에 의해서 확인되었다.

이 연구는 1990년도 교육부 학술진흥재단 신소재 분야 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 화학과 공업의 진보, 30, 179 (1990).
2. 화학과 공업의 진보, 30, 398 (1990).

3. F. H. Otey, A. M. Mark, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, 90 (1974).
4. R. P. Westhoff, F. H. Otey, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, 123 (1974).
5. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 139 (1976).
6. U. S. patent 4,016,117 (1976).
7. U. S. patent 4,021,388 (1977).
8. U. S. patent 4,133,784 (1979).
9. U. S. patent 4,337,181 (1982).
10. U. S. patent 4,519,161 (1985).
11. K. Kosai and T. Higashino, *Nippon Setchaku Kyokai Shi*, **11**, 2 (1975).
12. R. Lohmar and C. E. Rist, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4298 (1950).
13. I. A. Wolff, D. W. Olds, and G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 346 (1951).
14. J. W. Muller and E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1209 (1942).
15. Y. Morishima, W. S. Kim, and S. Nozakura, *Polymer J.*, **8**, 196 (1976).
16. O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p 120, Academic Press, New York, 1979.
17. B. S. Shasha, D. Trimnel, and F. H. Otey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1891 (1981).
18. D. Trimnel, B. S. Shasha, and W. M. Doane, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 145 (1981).
19. B. S. Shasha, D. Trimnel, and F. H. Otey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 67 (1984).
20. B. S. Shasha, D. Trimnel, and F. H. Otey, *J. Controlled Release*, **1**, 183 (1985).