

Chitosan의 화학적 Modification : 1. Chitosan-g-Poly(4-vinylpyridine) 그라프트 공중합체의 합성 및 특성

김 공 수 · 임 정 규 · 조 석 형* · 김 수 종*

충북대학교 공업화학과, *충북대학교 화학공학과

(1993년 2월 11일 접수)

Chemical Modification of Chitosan : 1. Synthesis and Characterization of Chitosan-g-Poly(4-vinyl-pyridine) Graft Copolymers

Kong-Soo Kim, Jeong-Kyu Lim, Suk-Hyeong Cho*, Soo-Jong Kim*

Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

(Received February 11, 1993)

요 약 : Chitosan에 4-vinylpyridine의 그라프트 공중합은 수용액중에서 개시제로 ceric ammonium nitrate(CAN)를 사용하여 행하였으며 모노머의 농도가 0.2 mol/l 일 때 그라프트 공중합의 최적조건은 반응시간 : 2시간, 반응온도 : 30°C, 개시제농도 : 3.5×10^{-3} mol/l이었다. Glutaraldehyde로 가교시킨 공중합체의 팽윤도는 pH에 매우 의존적이며 특히 pH 4~pH 6에서 급격히 변화하였다. 또한, 인장강도와 신장율은 그라프트율이 증가할 수록 증가하였으나 그라프트율이 매우 높은 경우는 신장율이 다소 감소하였다.

Abstract : Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto chitosan was investigated in an aqueous medium by using ceric ammonium nitrate(CAN) as initiator. The optimum conditions for the graft copolymerization were reaction time : 2 hrs., reaction temperature : 30°C, initiator concentration : 3.5×10^{-3} mol/l, when the monomer concentration was 0.2 mol/l. The aqueous equilibrium swelling properties of a series of crosslinked copolymers using glutaraldehyde as crosslinker were measured as a function of pH at 25°C. The degree of swelling is highly pH dependent, and, especially, the variation of water content was very abrupt between pH 4.6 and pH 6.0. Tensile strength and elongation of crosslinked copolymer membranes increased with increasing grafting percentage but elongation value of higher grafted copolymer decreased.

서 론

Chitosan은 chitin을 탈아세틸화하여 얻은 물질로서 묽은 산용액에 비교적 잘 용해하며 분자구조에

반응성이 좋은 일차 아미노기를 가지고 있는 고분자 전해질로서 중금속이온에 대해 우수한 흡착특성^{1,2}을 나타내는 등 그 산업적 응용성이 기대되고 있으며 현재 수처리용 응집제로 많이 사용되고 있고 섬

유,^{3,4} 고분자전해질 복합체,⁵ 식품첨가물,⁶ 분리막 및 지력증강제 등으로서도 이용되고 있다. 특히 체내에서 독성이 적고 생분해성이 있어서 최근에는 의료용 재료로서 많은 관심의 대상이 되고 있어 인공신장용 막재료,^{7,8} 인공피부, 봉합사, 상처치료 촉진제, 항혈전제,⁹ 약물전달시스템(DDS)^{10,11} 등에 대한 연구 및 효소고정화용 담체¹²로서 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편, 고분자 물질에 어떤 모노머를 그라프트시키는 방법은 고분자의 물리, 화학적 특성을 변화시키기 위해 중요한 기술로서 그라프트화의 특별한 잇점은 섬유나 필름과 같이 이미 원하는 형태로 있는 고분자를 개질할 수 있다는 것이다.

Shigeno 등¹³은 chitin과 chitosan에 γ -선을 이용해 스티렌을 공중합 시켰으며, chitin에 메틸메타크릴레이트의 그라프트 반응,¹⁴ ceric염을 이용한 셀룰로오스의 그라프트공중합 반응¹⁵ 등에 대하여 연구를 행하였다. 또한, Kim 등¹⁶⁻¹⁹은 chitosan에 아크릴계 모노머를 그라프트 공중합시켜 그의 응용성에 대하여 보고한 바 있다.

본 실험에서는 상온에서 높은 개시효능을 보이는 ceric ammonium nitrate을 개시제로 사용하여 3급 아민기를 갖은 4-vinylpyridine을 chitosan에 그라프트 공중합 시킴으로써 pH 응답성이 우수한 기능성 고분자를 합성하고 합성시 반응조건을 규명하였으며, 얻어진 공중합체의 표면구조를 전자현미경으로 확인하고 공중합체의 pH변화에 따른 흡수율 및 기계적 성질을 시험하였다.

실 험

시약 및 시료. Chitosan은 일본 Tokyo Kasei Co. 제품을 사용하였으며, 적정방법으로 측정할 amine 함량은 84.5 mol%였다. 4-vinylpyridine(4-VP)모노머는 Fluka 일급시약을 감압증류하여 사용하였다. 수용성 개시제인 ceric ammonium nitrate(CAN)는 일본 Junsei Chemical Co. 특급시약을 1N-HNO₃ 수용액 50 ml에 0.1 mol/l로 녹여 사용하였으며, 가

교제인 glutaraldehyde는 일본 Waco Pure Chemical Ind., Ltd, 25% 용액을 사용하였다. 기타 다른 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다.

그라프트 공중합. 교반기, 냉각기 및 질소유입관이 장치된 250 ml 3구 플라스크를 항온수조 내에 장치하고, 질소를 유입시켜 주면서 30°C에서 chitosan 1 g을 150 ml의 5 wt. % -아세트산용액중에서 1시간 교반시켜 충분히 팽윤시킨 후, 모노머와 개시제를 일정량씩 취하고 3시간 동안 중합반응 시켰다.

얻어진 생성물을 약 1,000 ml의 아세톤에 침전시켜 하룻밤 방치한 다음, 침전물을 여과하고 아세톤으로 여러 차례 씻어 준 후, 약 50°C에서 일정 무게가 될 때 까지 진공건조하였다. 건조된 생성물 중에 포함된 4-VP의 호모폴리머를 제거하기 위해 메탄올을 용매로 24시간 추출한 후, 일정 무게가 될 때 까지 진공건조하여 무게를 측정하여 그라프트율을 계산하였다.

얻어진 공중합체의 그라프트율(grafting percent), 그라프트효율(grafting efficiency), 전환율(total conversion)은 아래식으로 구하였다.

Grafting(%) =

$$\frac{\text{weight of grafted poly-(4-VP)}}{\text{weight of chitosan}} \times 100$$

Total conversion(%) =

$$\frac{\text{total weight of polymerized 4-VP}}{\text{initial weight of 4-VP}} \times 100$$

Grafting efficiency(%) =

$$\frac{\text{weight of grafted poly-(4-VP)}}{\text{total weight of polymerized 4-VP}} \times 100$$

표면구조 관찰. Chitosan 및 공중합체의 표면구조는 시료의 표면을 금으로 진공증착한 후 scanning electron microscope (SEM, Hitachi S570)을 사용하여 관찰하였다.

흡수율 측정. 실험에서 합성한 공중합체를 glutaraldehyde를 가교제로 사용하여 가교시켜 제조한 공

중합체의 흡수특성을 시험하기 위하여 pH변화에 따른 함수율을 측정하였다.

공중합체의 각 pH에서의 함수율은 아래식으로 구하였다.

$$\text{Water content}(\%) = \frac{\text{wt. of swollen disc} - \text{wt. of dry disc}}{\text{wt. of dry disc}} \times 100$$

기계적 특성시험. 가교된 chitosan 및 공중합체막의 인장강도 및 신장율을 universal testing machine(Zwick Model 1445)을 사용하여 각시료에 대하여 5회씩 측정하였다.

결과 및 고찰

분자량 및 탈아세틸화도 측정. Chitosan은 아미노당으로 구성된 다당류의 일종으로 분자량, 탈아세틸화도등이 chitosan의 용해도,²⁰ 금속이온과 착물형성력²¹ 등의 성질에 영향을 주기 때문에 합성하기 전에 이러한 값들의 측정이 필요하게 된다.

먼저 분자량은 0.2 mol/l-초산, 0.1 mol/l-염화나트륨, 4-mol/l-요소를 같은 부피로 혼합하여 혼합용액 100 ml에 chitosan 0.5 g을 완전히 용해시킨 후, 농도를 불허가며 25°C에서 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 고유점도, $[\eta]$ 을 구한 후 아래식²²을 이용하여 점성도 평균분자량, \bar{M}_v 을 구한 결과 약 85만 정도이었다.

$$[\eta] = 8.93 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.71} \text{ (dl/g, } 25 \pm 0.1^\circ\text{C)}$$

또한, 탈아세틸화도를 측정하기 위해서 chitosan 0.1 g을 0.05 N-HCl용액 200 ml 에 완전히 녹인 후, 0.05 N-NaOH 표준용액으로 적정하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

NaOH용액이 가해지면서 적정곡선은 pH 5.4와 pH 7.5 부근에서 변곡점이 나타났다. 두 변곡점 사이에 소모된 NaOH용액의 양이 chitosan의 아미노기의 양과 같으므로 이로 부터 계산한 chitosan의 amine 함량은 84.5 mol%이었다.

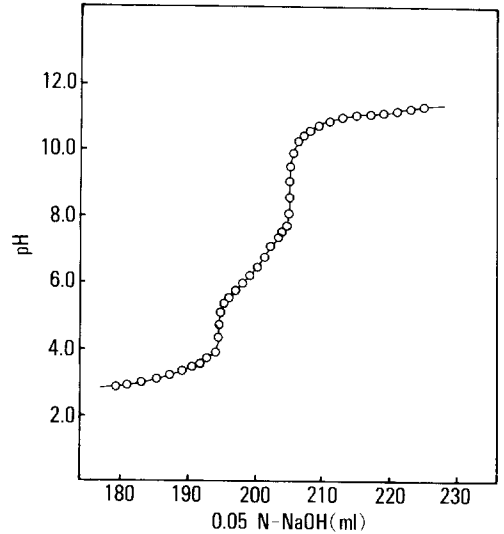


Fig. 1. Titration curve of chitosan.

그래프트 공중합반응.

반응온도의 영향 : chitosan 1 g을 150 ml의 5 wt. %-아세트산 용액에서 질소를 유입시켜 주면서 1시간 교반시켜 팽윤시킨 후 4-VP모노머를 0.2 mol/l, 개시제인 CAN을 3.0×10^{-3} mol/l씩 각각 취하고 3시간 동안 반응온도를 20°C에서 40°C까지 변화시켜 가면서 그래프트 공중합반응 시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

온도에 따른 그래프트율의 변화는 사용된 개시제의 형태 및 개시제농도 그리고 모노머의 형태에 의존한다. 온도변화에 따른 본 실험의 결과는 CAN을 개시제로 사용한 경우 나타나는 일반적인 곡선형태²³를 따르고 있다.

일반적으로 높은 온도에서 그래프트율이 감소하는 것은 고온에서 나타나는, 특히 CAN의 경우에 심한 개시제의 불안정성,²³ 정지반응속도의 증가²⁴ 등에 기인한다고 고려된다. 본 실험에서 행한 그래프트 공중합 반응의 경우 주어진 반응조건에서 30°C에서 그래프트율이 약 40%로서 가장 높았는 데 고온에서 그래프트율이 감소하고 있으나 그래프트효율은 오히려 높은 것을 알 수 있다. 이것은 고온에서 4-VP의 호모폴리머의 형성이 적다는 것을 말해 주며 전환율

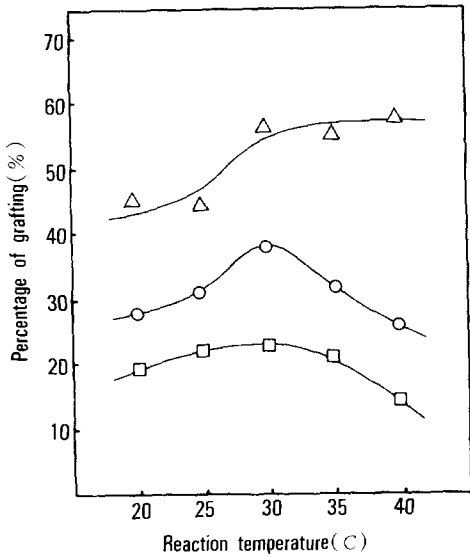


Fig. 2. Grafting(%) at various reaction temperatures : (○) % Grafting, (□) % Total conversion, (△) % Grafting efficiency. [4-VP], 0.2 mol/l; [CAN], 3.0×10^{-3} mol/l; reaction time, 3 hrs.

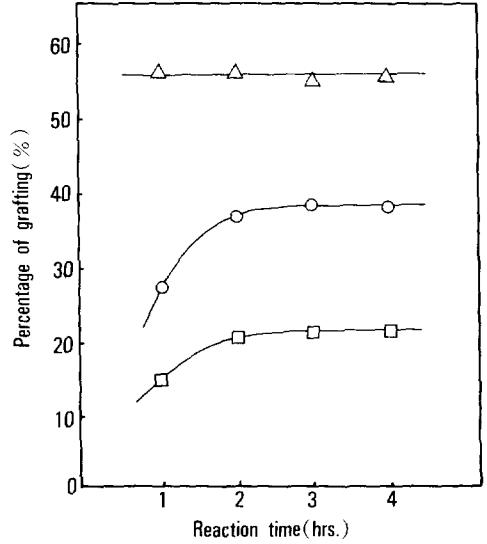


Fig. 3. Grafting(%) at various reaction times : (●) % Grafting, (□) % Total conversion, (△) % Grafting efficiency. [4-VP], 0.2 mol/l; [CAN], 3.0×10^{-3} mol/l; temp., 30°C.

의 감소현상으로 볼 때 정지반응 속도도 온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 것으로 해석된다.

중합시간의 영향 : 같은 반응조건에서 중합반응시간을 변화시켜가며 그래프트율을 구한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응시간 2시간에 공중합반응이 거의 완결되고 있으며 따라서 반응초기에 사슬의 성장반응이 우세하게 일어남을 알 수 있다. 그래프트효율은 반응시간에 관계없이 거의 일정하였다.

개시제농도의 영향 : Fig. 4에서 보는 바와 같이, 반응온도 30°C, 모노머농도를 0.2 mol/l로 일정하게 하고 개시제의 농도를 변화시켜 가면서 중합시킨 결과, 3.5×10^{-3} mol/l까지 그래프트율이 증가하지만 그 이후 감소하는 일반적인 곡선형태²²를 보여주고 있으며, 이러한 경향은 많은 기질, 모노머, 반응조건에 변화에 대해 나타나는 아주 전형적인 경향이다. 특히, CAN이나 ceric ammonium sulfate(CAS)의 경우 거의 이 경향을 따르고 있다. Ogiwara 등²⁶에 의해 제시된 바와 같이 개시제농도의 증가에 따른

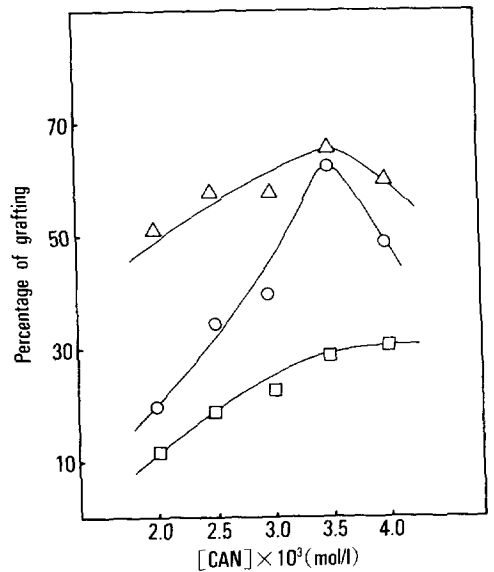


Fig. 4. Grafting(%) with increase in [CAN] : (○) % Grafting, (□) % Total conversion, (△) % Grafting efficiency. [4-VP], 0.2 mol/l; reaction time, 3 hrs.; temp., 30°C.

그라프트올의 초기증가는 상대적으로 낮은 개시제농도에서 그라프트 공중합반응속도가 증가에 기인하며 높은 개시제농도에서 중합속도가 감소하기 때문에 그라프트올이 감소하는 것으로 생각할 수 있고, 또한 높은 ceric 이온 농도하에서는 ceric이온이 개시보다는 정지반응에 더 많이 참여하기 때문이라고 예상할 수 있다.²⁷ 또한, 그라프트올이 감소하는 또다른 하나의 원인은 호모폴리머 생성의 증가에 기인하는 것으로 생각될 수도 있다.

실험에서 얻어진 결과, 개시제의 농도 3.5×10^{-3} mol/l에서 가장 높은 그라프트올을 보이고 있으며, 3.5×10^{-3} mol/l이상의 개시제농도에서 그라프트올이 감소하는 전형적인 곡선을 보이고 있지만 그라프트올의 감소곡선 기울기가 그라프트 효율의 기울기 보다 좀 더 급격한 것을 볼 때는 ceric개시제에 의한 정지반응이 다소 일어난다고도 볼 수 있지만, 그 보다는 호모폴리머의 생성으로 인하여 그라프트올이 감소하였음을 알 수 있다.

모노머 및 수소이온 농도의 영향: 일정한 개시제농도(3.0×10^{-3} mol/l)에서 모노머의 농도를 증가시켰을 때의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 많은 모노머와 기질에 대해 CAN이나 CAS를 개시제로 중합시킨 대부분의 경우에 모노머농도의 증가는 그라프트올의 증가를 가져온다. 그러나 4-VP를 모노머로 사용하였을 경우 모노머의 양이 증가함에 따라 오히려 그라프트올이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

이것은 4-VP가 염기성이기 때문에 모노머의 농도가 증가할 수록 반응액의 pH가 높아져서 ceric이온이 complex를 형성하지 못하기 때문에 개시제의 개시능이 떨어져서 그라프트올이 오히려 감소하는 것으로 생각된다.

따라서 모노머와 개시제의 농도를 일정하게 하고, 수소이온의 농도를 변화시켜 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 $[HNO_3]$ 가 증가함에 따라 그라프트올이 가장 높은 150% ($[HNO_3]=0.12$ mol/l)까지 증가되었으며 그 이상의 농도에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이것은 어떤 수소가

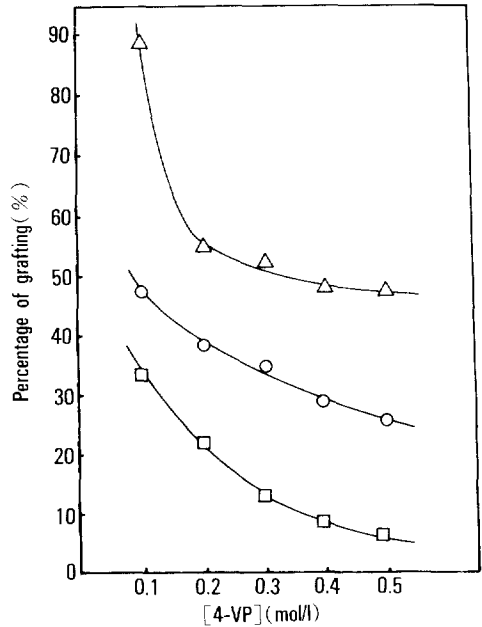


Fig. 5. Grafting(%) with increase in [4-VP] : (○) % Grafting, (□) % Total conversion, (△) % Grafting efficiency. [CAN], 3.0×10^{-3} mol/l; reaction time, 3 hrs.; temp., 30°C.

온농도까지는 ceric-chitosan complex형성이 잘 일어나서 그라프트올이 증가하지만 높은 수소이온농도에서는 그라프트올이 감소하며 이것은 정지반응속도의 증가 뿐만 아니라 ceric-chitosan complex형성의 환원에 기인한다²⁸고 생각되며 또한, free radical terminator로 작용하는 수소 양성자의 양이 많아지기 때문이라고도 생각된다. 이 실험결과를 검토해 볼 때 산화환원개시제를 사용하는 반응에서는 pH의 조절이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

전자현미경 관찰: 순수한 chitosan과 그라프트 공중합체의 표면구조를 관찰한 전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 여기에서 chitosan(A)는 깨끗한 섬유상 구조를 하고 있는 것을 알 수 있고 공중합체(B, C)의 경우 chitosan과는 다른 섬유상위에 granule상태의 poly(4-VP)가 덮여있는 것을 알 수 있으며 그라프트올이 높은 (C)의 경우에는 그 정도가 더 심하게 보이고 있는 것을 확인할 수 있다.

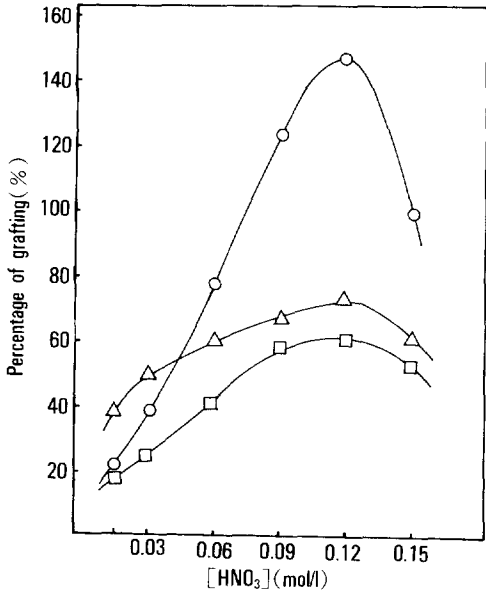


Fig. 6. Grafting(%) with increase in [HNO₃] : (○) % Grafting, (□) % Total conversion, (△) % Grafting efficiency. [4-VP], 0.2 mol/l; [CAN], 3.0×10⁻³ mol/l; reaction time, 3 hrs.; temp., 30°C.

그라프트 공중합체의 특성.

흡수성 : 합성한 공중합체의 흡수율을 측정하기 위하여 각 그라프트율에 따른 공중합체 0.1g씩을 취

하여 일정한 형태의 disc를 만들어 증류수에 3일 이상 담가두어 충분히 팽윤시킨 후, chitosan의 glucose 단위에 대해 5~15 mol%의 glutaraldehyde 용액으로 가교시켜 가교된 공중합체 disc를 만들고 시간 및 pH의 변화에 따른 함수율을 측정하였다.

10 mol% glutaraldehyde용액으로 처리한 disc형태의 가교된 공중합체를 pH 7.0 완충용액에서 용액의 온도를 25°C로 조절하고 시간에 따른 함수율 변화를 조사하여 Fig. 8에 나타내었다.

완충용액에 침적후 약 4시간에 모든 시료는 평형 팽윤상태에 도달하였으며 그라프트율이 높을수록 함수율이 더 높았다. 이는 그라프트율이 증가함에 따라 3급 아민이 많아지고 이 아민기에의 protonation이 증가되어 함수율이 높아졌다고 생각된다. 그리고, 그라프트율이 높을 수록 다소 빨리 평형상태에 도달하였는데 이는 4-VP가 그라프트됨으로 인하여 사슬간의 거리가 넓어져서 상대적으로 물의 침투가 용이하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 9는 각 pH에서 그라프트율에 따른 함수율을 측정한 것으로 낮은 pH영역에서 높은 함수율을 보여주고 있다. pH 4.6과 pH 6.0사이에서 심한 함수율 변화가 일어났으며 그라프트율에 따라 변화 폭이 심하게 나타났다. 또한, pH 4.0정도에서 가교공중

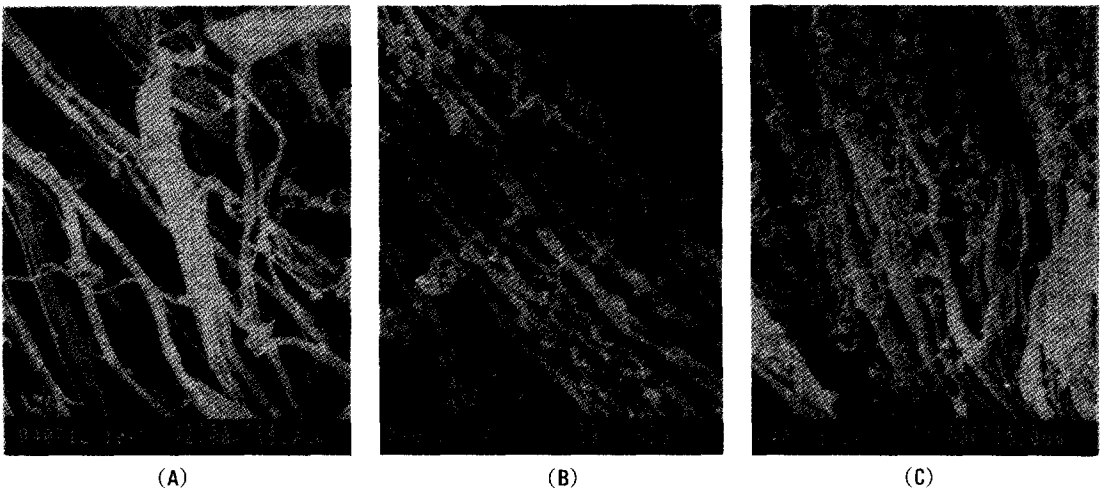


Fig. 7. Scanning electron micrographs of chitosan and chitosan-g-poly(4-VP) : (A) chitosan; (B) graft copolymer(60% grafting) ; (C) graft copolymer(200% grafting).

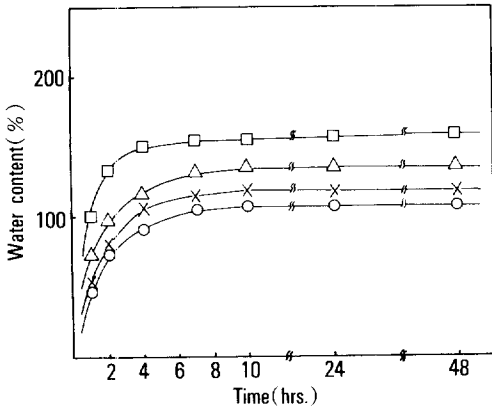


Fig. 8. Water content(%) of chitosan-g-poly(4-VP) with increase in time at pH 7.0 : (○) 10% grafting ; (×) 15% grafting ; (△) 35% grafting ; (□) 78% grafting.

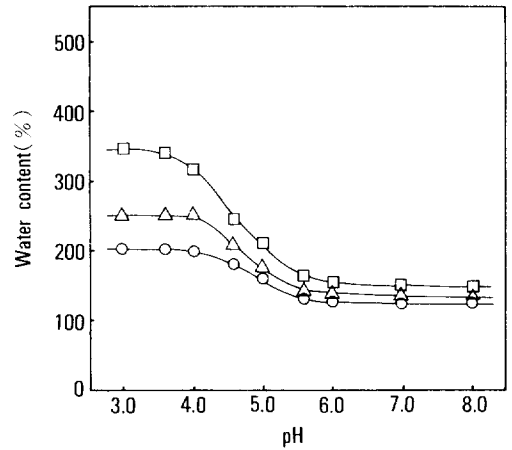


Fig. 10. pH dependence of water content(%) of chitosan-g-poly(4-VP) : (□) 5% glutaraldehyde ; (△) 10% glutaraldehyde ; (○) 15% glutaraldehyde.

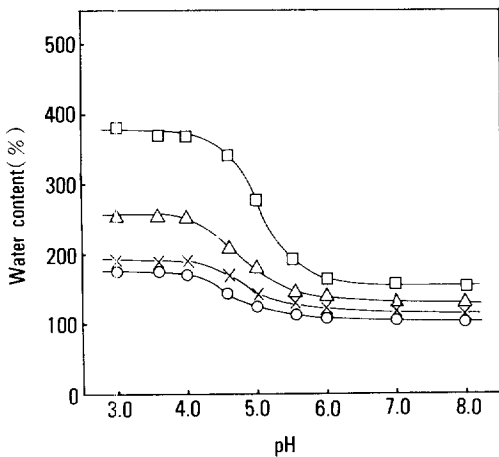


Fig. 9. pH dependence of water content(%) of chitosan-g-poly(4-VP) : (○) 10% grafting ; (×) 15% grafting ; (△) 35% grafting ; (□) 78% grafting.

합체는 최대 팽윤상태가 된 것으로 보이며 pH 6.0 이상의 높은 pH영역에서는 함수율이 그라프트율에 상관없이 거의 비슷하였다. 이렇게 낮은 pH영역에서 팽윤도가 증가하는 것은 아민기에 수소가 protonation되기 때문이라고 생각된다.

그라프트율이 35%인 공중합체를 각각 5 mol%, 10 mol%, 15 mol%의 glutaraldehyde용액으로 가교시킨 후, pH변화에 따른 함수율 특성을 조사한 결

과를 Fig. 10에 나타내었다.

가교제가 많이 들어갈 수록 공중합체의 가교도가 증가되기 때문에 팽윤도가 상대적으로 떨어지게 됨으로써 함수율이 가교도가 증가할 수록 낮게 나타났으며 pH에 따른 경향은 Fig. 9와 비슷하게 나타났나.

기계적 성질 : Chitosan 및 그라프트율이 10%, 15%, 35%, 78%인 공중합체를 2.5 wt. %-아세트산용액에 용해시킨 후 petri dish에 시료용액을 부은 후 glutaraldehyde를 가교제로 10 mol%되게 떨어뜨린 후 50°C로 조절된 진공오븐에서 4일 건조하여 막을 제조하였다.

건조된 막을 증류수에 담갔다 다시 건조시켜 폭 10 mm, 길이 40 mm로 절단하고 cross-head speed 200 mm/min, head간 거리 10 mm의 조건에서 기계적 물성을 측정하였다. 막의 두께는 75~105 μm이었으며 제조한 막의 인장시험 값을 Table 1에 나타내었다.

공중합체막의 인장강도가 chitosan막 보다 더 큰 값을 나타내었으며 그라프트율이 증가할 수록 인장강도가 높았다. 또한, 그라프트율에 따라서 신장율은 증가하다가 그라프트율이 78%인 막의 경우 신장율은 감소하였다. 이는 poly(4-VP)의 함량이 증가

Table 1. Mechanical Properties of Crosslinked Chitosan-g-poly(4-VP) Membranes

Samples	Tensile Strength (Kg/mm ²)	Elongation (%)
Chitosan	0.95	5.07
G-10	0.95	5.68
G-15	0.96	7.75
G-35	1.16	13.23
G-78	2.37	9.03

됨에 따라 공중합체도 점점 딱딱해 지기 때문에 인장강도가 증가하게 되며, 신장율은 감소할 것으로 예상된다.

그런데도 낮은 그래프트율의 증가에 있어서는 신장율의 증가를 보이는 것은 분자간 수소결합력에 의해 결정구조를 이루고 있던 chitosan에 4-VP모노머가 그래프트되면서 분자간 공간을 확대시켜 주기 때문에 신장율이 증가하는 것으로 해석되며 그래프트율이 상당히 높아졌을 때는 그래프트된 poly(4-VP)의 brittle한 특성으로 인하여 오히려 신장율이 감소하였다고 생각된다.

이상에서와 같이 공중합체의 함수율과 기계적 성질을 검토한 결과 함수율이 pH에 따라 변화하는 것을 볼 수 있었으며 어떤 일정한 pH범위에서 팽윤도의 전이가 일어나는 것으로부터 기능성재료로서의 응용성이 기대된다.

결 론

개시제로 CAN을 사용하여 chitosan에 4-VP를 그래프트 공중합반응 시키고, 공중합체의 pH변화에 따른 함수율 특성 및 가교된 막의 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모노머농도가 0.2 mol/l, 개시제가 3.0×10^{-3} mol/l일 때, 반응온도 : 30°C, 반응시간 : 2시간에서 질산의 농도가 0.12 mol/l일 때 가장 높은 그래프트율을 나타냈다.

2. CAN개시제와 같은 산화환원 개시제를 사용하여 4-VP와 같은 염기성 모노머를 그래프트 공중합시

키는 반응에서는 수소이온 농도에 의해서 개시제의 착물형성 능력이 민감하게 영향을 받으므로 수소이온 농도가 중합반응에 매우 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다.

3. 공중합체의 그래프트율이 증가할 수록, 그리고 완충용액의 pH가 낮을 수록 함수율이 높았으며, pH 4.6과 pH 6.0 사이에서 급격한 함수율 변화를 보였으며 pH 4.0 이하와 pH 6.0 이상의 두 영역에서는 함수율의 변화가 없었다.

4. 가교된 공중합체막의 인장강도와 신장율은 그래프트율이 높을 수록 증가하였으며, 그래프트율이 78%인 공중합체의 경우에는 인장강도는 크게 증대되었으나 오히려 신장율이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. C. A. Eiden, C. J. Jewell and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1587 (1980).
2. R. Maruca, B. J. Suder and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4827 (1982).
3. F. Pittalis, F. Bartoli and G. giovanuoni, *Eur. Pat. Appl.*, **77**, 98 (1981).
4. T. Uragami, F. Yoshida and M. Sugihara, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 99 (1983).
5. Y. Kikuchi, T. Takebayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2307 (1982).
6. W. A. Bough, *Food Product Development*, **11**, 90 (1977).
7. S. Kataoka, *Kobunshi Ronbunshu.*, **39**, 759 (1982).
8. S. Hattori, J. D. Andrade, J. B. Hibbs, Jr., *D. E. Gregonis and R. N. King. J. Colloid and Interface Sci.*, **104**, 72 (1985).
9. K. Kaifu and T. Komai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 757 (1982).
10. W. M. Hos, S. Miyazari and M. Takeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3986 (1985).
11. Y. Sawayanagi, N. Nambu and T. Nagai, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2507 (1983).
12. W. L. Stanley, G. C. Watters, B. Chan and J. M. Mercer, *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 315 (1975).
13. Y. Shigeno, K. Kondo, and K. Takemoto, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A17**, 571 (1982).
14. K. Kojima, M. Yoshikuni, and T. Suzuki, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **24**, 1587 (1979).
15. T. Graczyk and V. Hornof, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **26**, 2019 (1988).
 16. Y. B. Kim, B. O. Jung, K. S. Kim, Y. S. Kang and K. H. Kim, *Polymer (KOREA)*, **12**, 678 (1988).
 17. Y. B. Kim, B. O. Jung, K. S. Kim, Y. S. Kang, J. I. Kim and K. H. Kim, *Polymer (KOREA)*, **13**, 126 (1989).
 18. S. H. Cho, K. S. Kim, K. H. Kim and J. S. Shin, *Polymer (KOREA)*, **14**, 9 (1990).
 19. K. S. Kim, S. H. Cho, Y. C. Chun, K. H. Kim, J. S. Shin and J. S. Lim, *Polymer (KOREA)*, **14**, 385 (1990).
 20. T. Sannan, K. Kurita, and Y. Iwakura, *Macromol. Chem.*, **177**, 3589 (1976).
 21. K. Kurita, T. Sannan, and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511 (1979).
 22. Lee V.F. P., *Thesis Univ. Michigan Xerox Univ. Microfilms Ann. Arbor* (1974).
 23. D. J. McDowall, B. S. Gupta and V. T. Stannett, *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 1 (1984).
 24. E. Schwab, V. Stannett, D. H. Rakowitz and J. K. Magrane, *Tappi*, **45**, 390 (1962).
 25. A. Hebeish and P. G. Mehta, *J. appl. Polym. Sci.*, **12**, 1625 (1968).
 26. Yo. Ogiwara, Yu. Ogiwara and H. Kubota, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2791 (1967).
 27. K. Suzuki, I. Kido, H. Takeuchi, S. Nakazawa, T. Yoshida and S. Hata, *Sen-i Gakkaishi*, **20**, 311 (1964).
 28. S. R. Rao and S. L. Kapur, *J. appl. Polym. Sci.*, **13**, 2649 (1969).