

Amidoxime기가 도입된 Microporous Chitosan Bead의 합성과 그 특성

박 회 주 · 강 두 환[†] · 엄 규 설
단국대학교 공과대학 고분자공학과
(1994년 10월 20일 접수)

Synthesis and Characterization of Amidoximated Microporous Chitosan Bead

Hee Joo Park, Doo Whan Kang[†], and Ku Sul Yeom

Dept. of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Dankook University
(Received October 20, 1994)

요 약 : 천연 고분자인 chitosan을 다공성을 갖는 bead로 제조하고, 개시제인 ceric ammonium nitrate (CAN)를 사용하여 polyacrylonitrile (PAN)을 그래프트 시킨 다음 도입된 시안기를 히드록시아민으로 반응시켜 amidoxime화 시켜 중금속 이온이나 우라늄에 대한 흡착능이 우수한 amidoxime화 chitosan bead를 제조하였다. Amidoxime기를 도입시키는 중간체인 chitosan bead-g-PAN은 chitosan의 가교도가 낮을수록, 단량체 AN의 농도가 높을수록, 개시제 CAN의 농도가 높을수록 그래프트율이 증가하며 다공성 bead형은 비다공성 분말형 보다 약간 낮은 그래프트율을 보였다. 제조된 amidoxime형 chitosan bead는 250°C의 열분해 온도를 나타내었다. Microporous chitosan bead의 표면은 1~5 μ m의 직경을 갖는 미세한 pore와 주름을 갖는 모양으로 관측되었으며 surfactant의 양과 교반속도에 따라 bead의 크기를 조절할 수 있었고, 다공성 bead형은 비다공성 분말형에 비하여 swollen ratio가 크고, 또한 금속 흡착능도 뛰어난 것을 알 수 있었다.

Abstract : Microporous bead type chitosan was prepared by the crosslinking of chitosan with glutaraldehyde, and grafted polyacrylonitrile by the initiation of redox type initiator, ceric ammonium nitrate (CAN). Cyano group of chitosan bead-g-PAN was amidoximated by the reaction with hydroxylamine, which has an excellent adsorption capacity of heavy metal and UO₂ ion. Chitosan bead-g-PAN which is an intermediate of amidoximated chitosan, had higher grafting percentage according to the lower degree of crosslinking of chitosan, higher monomer and initiator, CAN concentration. But the lower grafting percentage showed comparing the microporous bead type chitosan with the non-porous powder type chitosan. Amidoximated chitosan degraded at 250°C, which is sufficient temperature for using the chelate resin. The surface of the microporous chitosan bead had the pore with 1~5 μ m diameter, and the bead size could be controlled by the amount of surfactant and agitation speed. Microporous bead type chitosan showed superior adsorption capacity of metal ion and swollen ratio to non-porous powder type chitosan.

Keywords : chitosan bead, amidoximated chitosan, microporous chitosan bead, chelate resin.

서 론

산업폐수의 중금속 이온이나 해수에서 우라늄을 회수할 수 있는 유기계킬레이트수지는 polystyrene (PS)계¹와 polyacrylonitrile(PAN)계²amidoxime형 킬레이트 수지의 두 종류가 많이 알려져 있다. 이들중 특히 많이 이용되고 있는 것은 PAN계 amidoxime형으로 이는 아크릴로나이트릴을 디비닐벤젠으로 부분 가교시킨 다음 니트릴기를 amidoxime형으로 변환시켜주는 방법인데 가교정도에 따라 중금속 흡착정도가 결정되며 가교제로 사용하는 디비닐벤젠중의 45% 정도가 에틸스티렌으로 존재하여, 공중합체 내에 에틸스티렌이 다량 함유되므로 amidoxime group이 감소되어 흡착 효과가 떨어진다는 것이 보고된 바 있다.³ 이 밖에도 디비닐벤젠을 사용하는 경우 물에 대한 친화성이 감소되기 때문에 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부탄디올디메틸아크릴레이트 등이 가교제로 사용되고 있으나 가교효과가 불량하여 물리적으로 안정한 구조를 갖는 matrix수지를 얻기가 어렵다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 Lee,⁴ Ega-wa,⁵ Tabushi,⁶ Kim⁷ 등은 디비닐벤젠-아크릴로나이트릴 공중합체와 히드록실아민과의 반응조건 및 사용되는 가교제의 종류와 사용량 등에 대하여 연구하여 중금속 이온이나 우라늄 이온에 대한 흡착효과를 발표한 바 있다.

최근에는 천연 킬레이트 고분자의 일종인 chitin, 즉 poly(N-acetyl-D-glucosamine)이나 이것의 탈아세틸화 유도체인 chitosan유도체가 폐수의 응집제로 많이 이용되고 있다. 특히 chitin의 탈아세틸화 유도체인 chitosan은 유리 히드록시기 및 일차 아미노기때문에 금속이온에 대해 더욱 우수한 흡착특성을 나타내는데 Kurada 등⁸은 chitosan의 탈아세틸화도에 따른 Hg^{2+} 및 Cu^{2+} 의 흡착특성에 대하여 발표하였으며 Maruca 등⁹은 Cr^{2+} 의 흡착에 미치는 용액의 농도와 pH, 교반의 영향 등에 대한 연구결과를 Hirona 등¹⁰은 UO_2 이온의 흡착특성을 발표한 바 있다. 이 밖에도 chitosan의 C-

6위치의 OH기 대신에 SH배위기 및 thiosemicarbazide 배위기를 갖는 유도체를 합성하고 1차 아미노기에 thioamide기를 도입하여 얻은 킬레이트 수지를 이용하여 중금속 이온들에 대한 흡착특성을 밝혀 보고 되기도 하였다.¹¹

따라서 본 연구에서는 천연 고분자물인 chitosan을 다공성 bead 형태로 제조하므로서 표면적을 극대화 시키고 여기에 중금속 이온이나 우라늄 이온에 대해 그 흡착능이 뛰어난 amidoxime기를 도입하여 amidoxime화 microporous chitosan bead를 제조하는데 있어서의 반응조건과 amidoxime화 chitosan bead에 대한 중금속 이온의 흡착능에 대하여 고찰하였다.

실 험

시약. Chitosan은 東京化成사제를 사용하였고 탈아세틸화도는 pH적정법¹²으로 측정하여 94%임을 확인하였다. Acrylonitrile은 5% NaOH 수용액, 5% Na_2CO_3 수용액, 증류수 순으로 세척하고 감압증류하여 사용하였다. 개시제 ceric ammonium nitrate (CAN)와 thioacetamide, ferric ammonium sulfate, $KMnO_4$, glutaraldehyde는 純正사제 시약특급을, 그 밖의 시약은 시약1급을, 용매는 증류하여 사용하였다.

Microporous Chitosan Bead의 제조. Microporous chitosan bead는 Koshugi의 방법¹³을 참조하여 제조하였다. 이를테면, 교반기, 환류냉각기, 온도계가 장착된 300mL 4구 플라스크에 chitosan 4g을 2wt% acetic acid 200mL에 녹인 용액과 에탄올 80g, 톨루엔 16g, sorbital monooleate 1.6g 및 glutaraldehyde를 일정량 취한 다음 35℃에서 5분 간 교반하여 균일한 chitosan 에멀전을 제조하였다. 한편 3L 플라스크에 톨루엔 2.4L와 sorbital monooleate 일정량을 취한 다음 여기에 chitosan에멀전을 적가하였다. 이 용액을 2500rpm으로 3시간 교반시킨 다음 과량의 메탄올/암모니아수(70/30vol%) 용액을 가

하여 반응을 완결시켰다. 얻어진 bead를 증류수로 세척하고 잔여 유기물을 메탄올, 에테르로 세척한 다음 실온에서 48시간, 50℃에서 고진공으로 24시간 건조하였다.

Swollen Ratio 측정. 가교화된 chitosan은 swollen ratio를 측정하여 가교도를 비교하였다. 가교제양이 각각 10, 20, 30mol%로 가교화된 chitosan bead 0.5g을 5wt% acetic acid 50mL에 넣고 25℃에서 24시간 둔 후 무게 증가를 측정하고 다음식으로 swollen ratio를 구하였다.

$$\text{Swollen Ratio} = \frac{\text{Weight of Swollen Resin} - \text{Weight of Resin}}{\text{Weight of Resin}}$$

Chitosan Bead-g-Polyacrylonitrile 공중합체의 합성. 환류냉각기, 온도계, 질소 유입구가 장착된 500mL 3구 플라스크에 chitosan bead 1g과 0.5wt% acetic acid 250mL을 가하고 40℃, 질소 기류하에서 충분히 팽윤 시킨 후 1N nitric acid 9mL에 개시제인 ceric ammonium nitrate 혹은 Fenton's reagent 또는 KMnO_4 -thioacetamide를 일정량 녹인 용액과 정제된 acrylonitrile 일정량을 넣고 40℃에서 2시간 교반반응시켰다. 반응완료후 과량의 acetone/water (70/30vol%) 용액에 반응물을 적가하여 상분리 시키고 NaOH 수용액으로 중화시켜 생성된 침전물을 여과하였다. 반응 생성물을 DMF에 충분히 녹여 PAN 단독 중합체를 제거한 후 아세톤, 증류수로 수회 세척하고 60℃, 진공하에서 48시간 건조하여 chitosan bead-g-polyacrylonitrile을 얻었다. 그래프트율은 다음식으로 구하였다.

$$\text{Graft \%} = \frac{\text{Weight of Graft Copolymer} - \text{Weight of Chitosan}}{\text{Weight of Chitosan}} \times 100$$

Chitosan-g-PAN의 Amidoxime화 반응. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 3.128g을 메탄올 50mL에 용해한

용액과 3.6% NaOH수용액 50mL를 혼합하여 5% hydroxylamine 용액을 제조하고 이 용액에 앞에서 제조한 chitosan bead-g-polyacrylonitrile 1g을 넣고 질소 기류하 75℃에서 3시간 동안 교반 반응시켰다. 반응 종료후 아세톤, 증류수로 수회 세척하고 고진공하, 60℃에서 48시간 건조하여 amidoxime화 chitosan bead를 제조하였다.

기기분석.

적외선 분광 분석 : FTIR은 Shimadzu사제 DR-8011을 사용하여 측정하였으며, 각 시료를 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하여 측정하였다.

핵자기공명 : NMR은 solid state CP/MAS ^{13}C -NMR로 Bruker사제 ARX-300을 사용하여 측정하였다.

시차 주사 열량분석기 : 시차 주사 열량분석은 Mettler사제 DSC 30을 사용하였다. 시료 6~8mg을 알루미늄 pan에 넣고 질소기류하에서 30~400℃ 범위에서 10℃/min의 승온속도로 측정하였으며, 참조셀로는 빈 알루미늄 pan을 사용하였다.

전자 주사 현미경 : 시료의 구조를 알아보기 위하여 Akashi사제 Scanning Electron Microscope Model DS-130과 Hitachi사제 S-510을 사용하여 관측하였다.

원자 흡광 분석 : Amidoxime화 chitosan 0.1g을 100ppm 금속 표준용액 (pH 4) 40mL에 가하여 24시간 진탕 시킨 다음 여과하고 여액의 금속농도를 원자 흡광 분석기로 측정하였다. 원자 흡광 분석기는 Instrument Laboratory사제 AA/AE Spectrometer 551을 사용하여 아세틸렌과 공기 기류하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Amidoxime화 Microporous Chitosan Bead의 제조. Microporous chitosan bead는 chitosan을 아세트산에 용해시킨 다음 다공성 조절제, 희석제, 계면활성제들을 가하고, 수용성 가교제로 glu-

Table 1. Swollen Ratio of the Kinds and Amount of Crosslinking Agent

[Corsslinking Agent]/ [Chitosan] (mol %)	Swollen Ratio	
	Crosslinked Chitosan Power	Crosslinked Chitosan Bead
10	6.902	20.886
20	4.054	20.704
30	2.694	11.600

taraldehyde소정량을 취하여 35℃에서 1500rpm으로 5분간 교반하여 1차 에멀전을 얻고 이를 계면활성제를 용해시킨 과량의 툴루엔에 적가하여 2500rpm으로 3시간 동안 교반해주어 2차 에멀전을 얻었다. 여기서 얻은 bead를 증류수, 메탄올, 에테르 순으로 세척하여 잔류 유기물을 없애고 상온 상압하에서 48시간, 진공하 50℃에서 24시간 건조하여 다공성 가교 chitosan bead를 제조하였으며 가교제의 종류와 사용량에 따른 팽윤비를 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 비다공성의 분말형은 epichlorohydrin으로, bead형은 glutaraldehyde로 가교시켰으며 가교제의 양이 증가하여 가교도가 커질수록 분말형과 다공성 bead 모두 팽윤비가 작아지는데 10%가교제를 첨가하는 경우 이 다공성 bead가 비다공성 분말형의 약 3배, 20%의 경우 약 5배, 30% 경우 약 4.3배로 다공성 bead가 월등히 우수한 팽윤비를 나타내었다. 이는 bead의 구조가 표면적이 넓은 microporous type이기 때문에 다공성이 free volume을 높여 주기 때문인 것으로 사료된다.

Chitosan bead에 acrylonitrile을 그래프트시키고 또한 이를 amidoxime화시켜 얻은 amidoxime화 chitosan bead에 대한 FTIR의 측정결과를 Fig. 1에, 그리고 solid state ¹³C-NMR 측정결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. Fig. 1의 (B)에서 보면 그래프트 반응 시킨 후 시안기의 특성 흡수 피크가 2200cm⁻¹와 그래프트된 에틸렌 측쇄의 위치 탄소의 특성 흡수 피크가 1450cm⁻¹에서 나타나 있고, (C)에서 보면 amidoxime도입 후 시

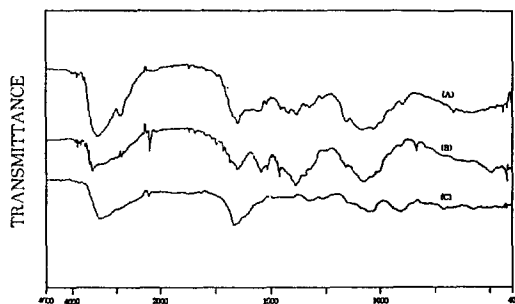


Fig. 1. spectra of microporous chitosan bead crosslinked with glutaraldehyde(A), chitosan bead-g-PAN(B), and amidoximated chitosan bead(C).

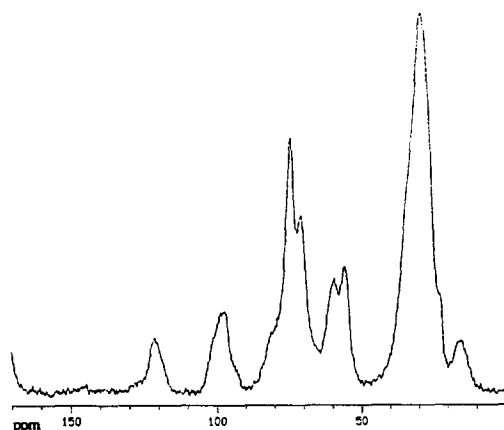


Fig. 2. ¹³C NMR spectrum of chitosan bead-g-PAN.

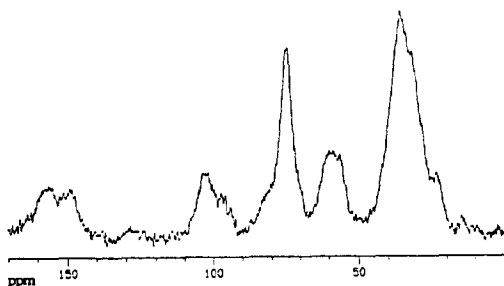


Fig. 3. ¹³C NMR spectrum of amidoximated chitosan bead.

안기의 특성피크가 완전히 없어지고 amidoxime기의 탄소 질소 이중결합 특성 피크가 1680, 880cm⁻¹에 나타나 있는 것으로 보아 chitosan bead에

Table 2. Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Chitosan Bead with Various Initiator

Initiator	Graft%(max)
Ceric ammonium	740
Ferric ammonium sulfate	269
Potassium permanganate-Thioacetamide	84

Table 3. Metal Adsorption Percentage of Amidoximated Chitosan

Metal Ion	Ag ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺
Bead Type	99.95	99.81	99.11	74.23	30.79	6.33
Powder Type	99.74	80.54	90.08	73.07	29.98	13.44

amidoxime기가 도입된것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2의 PAN이 그래프트된 chitosan bead의 특성피크를 보면 도입된 시안기의 탄소가 121.8ppm에서 나타났는데, 이는 PAN 단독중합체보다 4ppm정도 높게 shift된 것이다. 또한 시안기의 위치의 탄소특성이 29.4ppm에서 강하게, 그리고 α-위치의 탄소가 25ppm에서 약하게 나타나 있으며, Fig. 3의 amidoxime화 반응 후의 결과를 보면 amidoxime기의 탄소특성이 158ppm에서 나타나 있고 위치 탄소가 35.7ppm으로 shift되어 나타나 있는 것으로 보아 amidoxime화가 잘 이루어진 것으로 사료된다.

그래프트율. Redox계 개시제인 CAN, Fenton's reagent, KMnO₄를 선정하여 동일한 개시제, 단량체 농도하에서 그래프트 반응시켜 얻은 그래프트율에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 그래프트율은 CAN, Fenton's reagent, KMnO₄ 순으로 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 Fanta 등¹⁴이 starch에 AN을 그래프트 시키는데 있어서 ceric 이온이 ferric이온보다 우수하다는 보고와 유사했다. 여기서 가장 우수한 CAN을 이용하여 그래프트 반응시키고 반응조건을 알아보았다.

Chitosan bead의 단량체의 농도변화에 따른 그래프트율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 단량체의 농도가 증가함에 따라 그래프트율이

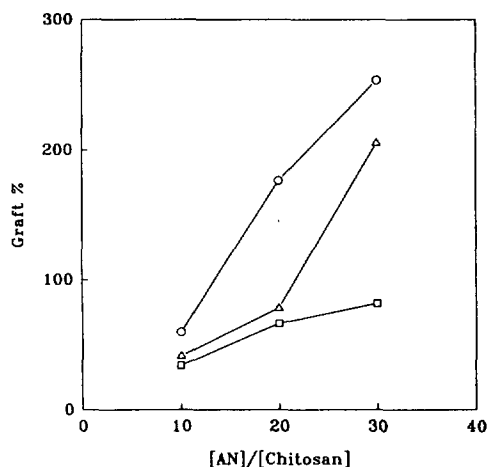


Fig. 4. Grafting percentage according to the molar ratio of acrylonitrile to chitosan, [AN]/[Chitosan]. Chitosan bead 1g, CAN=1.24mmol. (○) : 10% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde, (△) : 20% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde, (□) : 30% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde.

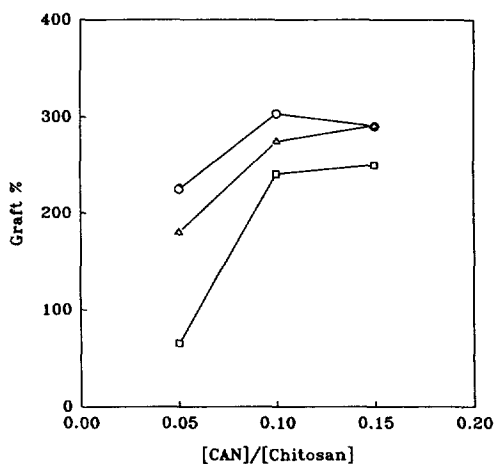


Fig. 5. Grafting percentage according to the molar ratio of ceric ammonium nitrate to chitosan, [CAN]/[Chitosan]. Chitosan bead 1g, AN=0.124mol. (○) : 10% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde, (△) : 20% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde, (□) : 30% Crosslinked chitosan with glutaraldehyde.

증가하나 그 그래프트율이 100~200%내외로 비

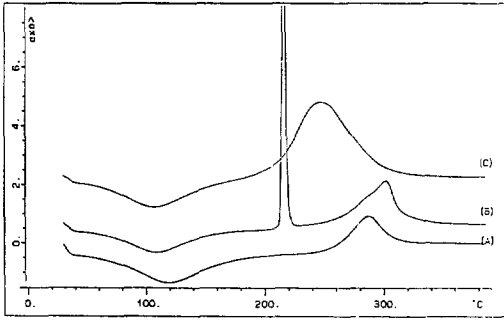
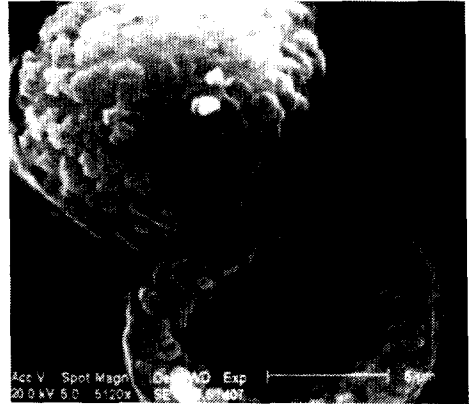


Fig. 6. DSC thermographs of microporous chitosan bead crosslinked with glutaraldehyde(A), chitosan bead-g-PAN(B), and amidoximated chitosan bead (C).

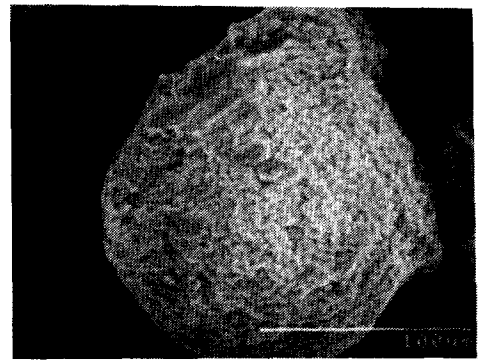
다공성 powder의 200~800%¹⁵에 비해 낮게 나타났다. 이는 bead의 그래프트 반응이 bead의 표면에서 일어나는 제한을 갖기 때문으로 사료된다. 일정한 단량체농도에서 개시제 농도를 변화시키면서 그래프트율의 변화를 살펴본 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 가교도가 증가됨에 따라 그래프트율이 저하되는 경향을 보이고 개시제 농도 증가와 함께 그래프트율이 증가되는 경향을 나타내었다.

Chitosan Bead의 열적특성. Chitosan bead와 PAN이 그래프트된 chitosan bead-g-PAN 및 amidoxime화 chitosan에 대한 열분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보면 (A)의 chitosan bead는 117°C부근에서 용융을 보이고 287°C에서 분해로 인한 발열피크가 나타났다. (B)의 chitosan bead-g-PAN의 경우는 chitosan의 117.4°C보다 약간 낮은 107.2°C의 용융온도와 반응전보다 높은 303.6°C의 분해온도를 갖고 224.8°C에서 시안기의 분해가 일어났다. (C)의 amidoxime형 중합체는 반응전보다 약 10°C정도 낮은 용융온도를 나타냈고, 248.9°C에서 분해되었다. 열에 의한 킬레이트 수지의 재생은 100°C이하에서 이루어지는 것¹⁶이 일반적이므로 분해온도가 200°C이상으로 나타나고 있어 충분한 열안정성을 가지고 있는 것으로 사료된다.

Microporous Chitosan Bead의 형태. 제조



(A)



(B)

Fig. 7. Scanning electron micrograph of microporous chitosan bead; (A) Surfactant/Toluene 60/2400 and (B) Surfactant/Toluene 24/2400.

된 bead의 표면구조를 전자현미경으로 관찰하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 (A)는 2차 에멀전 제조시 톨루엔 2400part에 surfactant 60part를 사용하여 제조한 bead의 모양과 입자의 크기를 알아보기 위해 5120배 확대한 사진이고, (B)는 surfactant 24part를 사용한 경우로 500배 확대한 사진이다. (A)의 경우 bead의 직경은 10 μm로 매우 작고 내부에 하나의 pore가 형성되었고, (B)의 경우 120 μm의 직경에 표면은 잔주름과 1~10 μm의 pore가 퍼져있는 형태를 관찰할 수 있다. Bead의 크기는 surfactant의 양이 적을 수록 또한 교반속도가 낮을 수록 커짐을 알

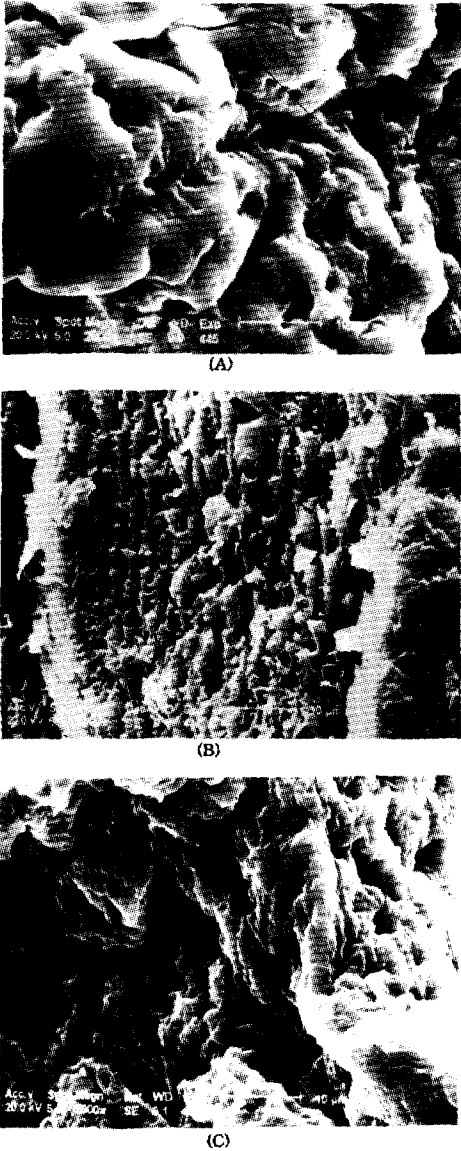


Fig. 8. Scanning electron micrograph of microporous chitosan bead crosslinked with glutaraldehyde (A), chitosan bead-g-PAN(B), and amidoximated chitosan bead(C).

수 있다. 또한 Fig. 8은 그래프트 공중합체와 amidoxime화 chitosan의 표면을 2000배 확대하여 관찰한 것으로 (A)는 10%가교 chitosan이고, (B)는 그래프트 공중합체로 반응전 주름진 표면이 파도 줄무늬로 형태구조가 변했고, (C)의 amido-

xime화 된 후에는 반응전의 chitosan처럼 잔주름과 pore size가 1~5 μ m인 pore를 다시 보이고 있다. 이러한 표면구조 변화로 중합을 확인 할 수 있었고, 최종적인 amidoxime화 chitosan bead에도 다공성 구조를 갖음을 확인할 수 있었다.

킬레이트 수지의 금속흡착 특성. Amidoxime기가 도입된 chitosan bead의 금속 흡착특성을 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었다. 다공성을 갖는 bead형과 비다공성의 분말형의 amidoxime화 chitosan은 Ag, Cu, Fe이온들에 우수한 흡착능을 보였고, Mg, Ca, Cd이온에는 약간 그 흡착능이 떨어졌다. Bead형은 분말형보다 좋은 흡착율을 나타내었으며 특히 Cu 이온은 약 20%, Fe 이온은 약 10%가 더 많이 흡착되었다. 이는 microporous bead의 구조가 표면적을 넓히는 효과를 가져왔기 때문으로 판단된다.

결 론

Chitosan을 다공성을 갖는 bead로 제조한 후 ceric ammonium nitrate를 촉매로 하여 acrylonitrile을 그래프트 시키고 여기에 hydroxylamine을 반응시켜 amidoxime기 치환 chitosan을 제조 하는데 있어서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 다공성을 갖는 가교 chitosan bead의 표면에는 1~10 μ m의 pore가 고르게 생겼고 가교도가 높아질 수록 bead의 표면에 많은 주름이 생겼으며, 팽윤비가 비다공성보다 3~5배로 증가되었다.

2. Chitosan에 polyacrylonitrile을 그래프트 시키는데 있어서 redox계 개시제인 CAN, Fenton's reagent, KMnO₄중 CAN을 사용한 경우 그래프트율이 가장 높았다.

3. Chitosan에 AN을 그래프트 시킬때 chitosan의 가교도가 낮을수록 단량체 AN의 농도가 증가할수록, 개시제 CAN의 농도가 증가할수록 그래프트율이 증가하였다.

4. Amidoxime도입 후 분해온도는 chitosan보다 약 40 $^{\circ}$ C 정도 낮아진 250 $^{\circ}$ C를 나타냈는데, 이

는 킬레이트 수지로서 충분한 열안정성을 나타내었다.

5. Amidoxime chitosan은 Ag, Cu, Fe이온 등의 금속 흡착능이 매우 뛰어난데 다공성 수지가 비다공성에 비해 더욱 우수한 흡착능을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 연구비지원 (과제번호 93-03-00-03)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Kise and H. Sato, *Makromol. Chem.*, **186**, 2449 (1985).
2. N. Kabay and H. Egawa, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **51**, 381(1994).
3. D. W. Jeon and S. I. Hong, *Polymer(Korea)*, **10**, 672(1986).
4. T. S. Lee, D. W. Jeon, and S. I. Hong, *Proceeding of the 2nd Asian Textile Conference*, **1**, 90 (1993).
5. H. Egawa, H. Maeda, and T. Nanaka, *J. Jap. Chem.*, **11**, 1769(1980).
6. I. Tabushi, Y. Kobuke, N. Takao, and T. Aoki, *Ind. End. Chem. Proed. Res. Div.*, **23**, 445 (1984).
7. W. Y. Kim, Y. S. Kim, G. Y. Yug, and D. Y. Shin, *Polymer(Korea)*, **16**(3), 277(1992).
8. K. Kurada, T. Sannan, and T. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511(1979).
9. B. Maraku, B. J. Suder, and J. P. Wightnan, *ibid.*, **27**, 4827(1982).
10. S. Hirona, Y. Kondo, and Y. Nokazawa, *Carbohydrate Research*, **100**, 431(1982).
11. K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **10**(5), 440(1986).
12. T. Sannan, K. Kurita, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **177**, 3589(1976).
13. J. Koshugi, U. S. Patent 4,336,070(1982).
14. G. F. Fanta, R. G. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2651(1971).
15. H. J. Park, K. S. Yeom, and D. W. Kang, *Annual Spring Meeting of Poly. Soc. of Korea*, 1994.
16. T. Hsu and R. L. Pigford, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1345(1989).