

가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물에 의한 Ascorbic Acid의 산화반응

김우식[†] · 이석기 · 남기영* · 구광모** · 이길준*** · 박병각***

경북대학교 고분자공학과, *LG 화학, **경일대학교 공업화학과, ***영남대학교 화학과

(1998년 7월 20일 접수)

Oxidation of Ascorbic Acid by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)-Cu(II) Complexes

Woo-Sik Kim[†], Suk-Kee Lee, Ki-Young Nam*, Kwang-Mo Koo**,
Gil-Jun Lee***, and Byung-Kak Park***

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

*LG Chemical, Taejeon 305-600, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Kyungil Univ., Kyungsan 712-701, Korea

***Department of Chemistry, Yeungnam Univ., Kyungsan 712-749, Korea

[†]e-mail: wskim@bh.kyungpook.ac.kr

(Received July 20, 1998)

요약: 4-비닐피리딘과 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼 공중합하여 여러 가지 가교도를 가지는 가교 폴리(4-비닐피리딘) (CP4VP)을 제조하였고, 이들 가교 고분자와 구리(II)와의 착물의 안정화상수를 평형흡착법으로 측정하였다. 또 이 착물들을 ascorbic acid (AA) 산화반응에 사용하여 촉매활성을 조사하였다. CP4VP-Cu(II) 착물의 안정화상수는 가교도가 증가할수록 감소하였다. CP4VP-Cu(II) 착물은 CP4VP의 가교도가 증가할수록 산화반응의 촉매활성이 증가하였다. 이들 결과는 CP4VP의 가교도가 AA 산화반응의 촉매활성에 중요한 요인이 된다는 것을 의미한다. 그리고 CP4VP-Cu(II) 착물에 의한 AA 산화반응은 Michaelis-Menten형 속도론적 거동을 나타내었다.

ABSTRACT: The crosslinked poly(4-vinylpyridines) (CP4VP) having different degrees of crosslinking were prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with *N,N'*-methylenebisacrylamide. The stability constants of CP4VP-Copper (II) complexes were measured by the method of adsorption equilibrium, and the catalytic activities of the complexes for the oxidation of ascorbic acid (AA) were also measured. The stability constants of CP4VP-Cu (II) complexes were decreased with the increase of the degree of crosslinking. The catalytic activities of CP4VP-Cu(II) complexes were increased with the increase of the degree of crosslinking of CP4VP. These results indicate that the degree of crosslinking is an important factor in the catalytic activity of the oxidation of AA. In addition, the oxidation of AA by these complexes showed the kinetic behavior of the Michaelis-Menten type.

Keywords: crosslinked poly(4-vinylpyridine), complex stability constant, degree of crosslinking, ascorbic acid, catalytic activity.

서 론

고분자-금속 착물은 촉매로서 저분자-금속 착물보다 생체로부터 분리가 용이하고, 회수하여 재사용할 수 있는 장점을 가지고 있으므로 유기반응의 촉매,^{1,2} 중합반응의 개시제³ 및 metalloenzyme의 모델연구^{4,5} 등에 많이 이용되어 왔다.

고분자-금속 착물에 의한 촉매반응은 고분자 배위자의 성질, 용매, pH, 반응기질의 전자적 구조 및 입체적 구조의 차이, 중심금속의 종류 등에 따라 영향을 받는다. 특히 고분자 배위자의 성질은 소수성 상호작용, 정전기적 인력 및 협동효과 등으로 인해 촉매활성에 중요한 요소로 작용한다고 알려져 있다.^{6,7} 그 예로서 Pecht 등은⁸ poly-L-histidine-Cu(II) 착물을 ascorbic acid (AA), 히드로퀴논, homogentic acid 등의 산화반응 촉매로 사용하였을 때 저분자 착물보다 촉매활성이 클 뿐만 아니라 그 반응기구가 효소반응에 따른다고 보고하였다. 또한 Yamashita 등은^{9,10} 히드로퀴논의 산화반응에 poly(4-vinylpyridine-co-N-vinylpyrrolidone)-Cu(II) 착물을 촉매로 사용하였을 때 공중합체 내의 N-vinylpyrrolidone의 함량이 증가함에 따라 촉매활성이 증가하여 공중합체의 조성 및 조성분포가 산화반응의 촉매활성에 영향을 미친다고 보고하였다. 한편, Egawa 등은¹¹ 스티렌 유도체와 메틸메타크릴레이트 유도체를 각각 디비닐벤젠으로 공중합하여 제조한 가교 고분자와 Cu(II), Au(II), Fe(II), Ni(II) 등의 금속이온과 착물을 2,6-dihydroxyphenylacetic acid 및 히드로퀴논의 산화반응 촉매로 사용한 결과 가교 고분자-Cu(II) 착물이 가장 높은 촉매활성을 나타내었고, 재사용 후에도 촉매활성이 저하되지 않는다고 보고하였다. 그러나 가교 고분자-금속 착물의 촉매활성이 왜 높게 나타나는지 그 원인은 아직까지 구체적으로 밝혀져 있지 않을 뿐만 아니라 그 착물의 촉매활성과 가교 고분자의 가교도와와의 관계도 검토되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 저분자 기질의 모델로서 AA를 사용하여 이 기질의 산화반응에 대한 가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물의 촉매활성과 가교도와와의 관계를 검토하기 위해 가교도를 달리하는 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 구리(II)와의 착물을

각각 제조하고, 이 착물의 안정화상수와 촉매활성을 조사하여 이들 결과를 토의하였다.

실 험

시약 및 기기. 4-비닐피리딘 (Aldrich제)은 감압 증류하여 사용하였고, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 (Tokyo Kasei제)와 개시제로서 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메틸알코올로 2회 재결정한 후 사용하였다. 착물합성 및 산화반응에 사용한 염화구리 (Janssen제), 초산, 초산나트륨, AA (Shinyo제)는 특급시약 및 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 가교 고분자의 적외선 흡수스펙트럼은 FT-IR spectrometer (Midac)를 사용하여 측정하였고, 가교도는 Hawelett Packard 185 C, H, N elemental analyzer를 사용하여 원소분석으로 결정하였다. 완충용액의 pH 측정은 DMS digital pH/ion meter로 하였고, AA의 산화속도는 Shimazu UV-2100 spectrophotometer로 측정하였다.

폴리(4-비닐피리딘) 및 가교 폴리(4-비닐피리딘)의 합성. 폴리(4-비닐피리딘) (HP4VP)은 이전 연구와¹² 같이 4-비닐피리딘을 라디칼 중합하여 제조하였고, 점도법으로 측정된 분자량은 28000이었다. 가교 폴리(4-비닐피리딘) (CP4VP)은 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘을 개시제로 AIBN, 용매로 메틸알코올을 사용하여 중합관에 넣고 질소로 치환 후 중합관을 봉한 다음 70 °C에서 72 시간 라디칼 공중합하여 제조하였다. 제조된 중합체를 메틸알코올로 여러번 세척하여 미반응물을 제거하고 감압건조한 후 100 mesh보다 작은 입자(입경 < 0.149 mm)로 만들어 구리(II) 착물제조실험에 사용하였다. 제조된 CP4VP의 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다. 가교도는 원소분석하여 측정된 탄소와 질소의 함량비로부터 구하여 Table 1에 나타내었고, 계산식은 결과 및 고찰에 명시하였다.

IR (KBr, cm⁻¹) : 3300 (N-H), 3050 (aromatic C-H), 2920 (aliphatic C-H), 1660 (C=O), 1600, 1415, 800 (pyridine).

가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물의 안정화상수 측정 및 제조. 0.1 M의 CH₃COOH-CH₃-COONa로 만든 pH 5.9 완충 용액을 사용하여 여러

가지 농도의 구리(II) 용액을 제조하고, 이 구리(II) 용액과 일정량의 CP4VP 또는 HP4VP를 cap tube에 넣고 20 °C의 순환항온조에서 2시간동안 흔들면서 구리(II) 이온을 CP4VP 및 HP4VP에 포화흡착시켰다. 흡착 후 원심분리에 의해 분리한 여액 중의 구리(II) 농도는 UV-VIS spectrophotometer로 측정하였으며 흡착된 구리(II) 이온의 포화흡착량은 흡착되고 남은 구리(II) 농도와 초기상태의 구리(II) 농도의 차이로부터 구하였다. 여기서 구리(II) 이온과 배위할 수 있는 고분자 배위자인 피리딘의 농도([N])는 0.01 M로 일정하게 하였다. 제조한 착물의 안정화상수는 Langmuir식¹³ 구하였다.

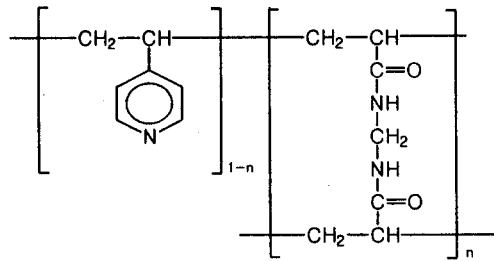
또한 AA의 산화반응에 사용한 촉매는 분말상의 고분자 3 g과 1.0×10^{-2} M 구리(II) 용액 500 mL를 상온에서 2시간동안 교반하면서 제조하였다. 착물 형성 후 PH 5.9의 완충용액으로 여러번 세척하여 착물 표면에 묻어 있는 구리(II)를 완전히 제거하고 여액의 구리(II) 농도를 UV-VIS spectrophotometer로 측정하여 고분자에 흡착된 구리(II)의 양을 결정하였다.

Ascorbic Acid 산화반응의 촉매활성 측정. AA 산화반응의 촉매로 사용한 착물의 양은 고분자에 흡착된 구리(II) 농도를 기준으로 하여 5×10^{-4} M로 일정하게 하였다. pH 5.9의 완충용액으로 만든 여러 가지 농도의 AA 용액 3.5 mL와 제조한 착물을 UV cell에 넣고 20 °C에서 시간에 따른 AA의 농도변화를 최대흡수파장인 264 nm에서 측정하였다. AA의 산화반응속도는 산화시간(3, 4, 5, 6, 7분)에 따른 AA 흡광도 감소를 도시하였을 때 직선의 기울기로부터 구하였다.

결과 및 고찰

가교 폴리(4-비닐피리딘)의 가교도 결정. 합성한 가교 폴리(4-비닐피리딘)의 구조를 Scheme 1에 간단히 나타내었다.

위의 가교 폴리(4-비닐피리딘)을 원소분석하여 측정된 탄소(C)와 질소(N)의 무게 %를 이용하여 (1)식과 (2)식으로부터 가교도(α)를 구하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. (1)식과 (2)식의 n 은 Scheme 1에 나타나 있는 가교제의 물분율에 해당한다.



Scheme 1

Table 1. Crosslinking Degree of Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)

polymer code	α^a		elemental analysis		yield (%)
	before crosslinking ^b	after crosslinking ^c	C (%)	N (%)	
HP4VP	0	0	-	-	97
CP4VP-I	3.0	2.0	75.92	12.86	92
CP4VP-II	10.0	13.6	70.65	13.15	98
CP4VP-III	25.0	22.0	68.53	13.45	98

^a $\alpha = [N,N'$ -methylenebisacrylamide]/[4-vinylpyridine] $\times 100$.

^b Ratio of the feed composition.

^c Determined from the C/N ratio of copolymers.

$$[12 \times 7n + 12 \times 7(1-n)] / [14 \times 2n + 14 \times (1-n)] = C/N \quad (1)$$

$$\alpha = n / (1 - n) \times 100 \quad (2)$$

가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물형성. Fig. 1은 구리(II) 농도 변화에 따른 등온흡착곡선을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 본 흡착계의 흡착량은 구리(II) 농도가 증가할수록 증가하다가 어느 농도이상에서는 일정해지는 포화흡착이 일어났으므로 이 흡착은 Langmuir 흡착형에 해당하였다. 따라서 본 흡착계는 다음의 Langmuir식¹³ (3)에 적용할 수 있다.

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K A_s} + \frac{1}{A_s} C \quad (3)$$

여기서 K 는 고분자-구리(II) 착물의 안정화상수이고, A_s 는 고분자에 흡착된 구리(II)의 포화흡착량이다. 또한 C 는 구리(II)의 초기농도 (mol/L)이며, a 는 고분자 배위자에 흡착된 구리(II)의 양 (mol)이다. 이 식의 C/a 와 C 를 도시하여 기울기에

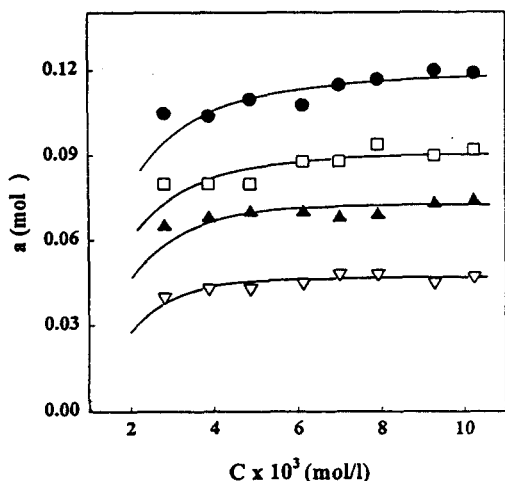


Figure 1. Adsorption of Cu(II) on the polymers for 2 hr at 20 °C in pH 5.9 buffer. [N]=0.01 M. (●): HP4VP, (□): CP4VP-I, (▲): CP4VP-II, and (▽): CP4VP-III.

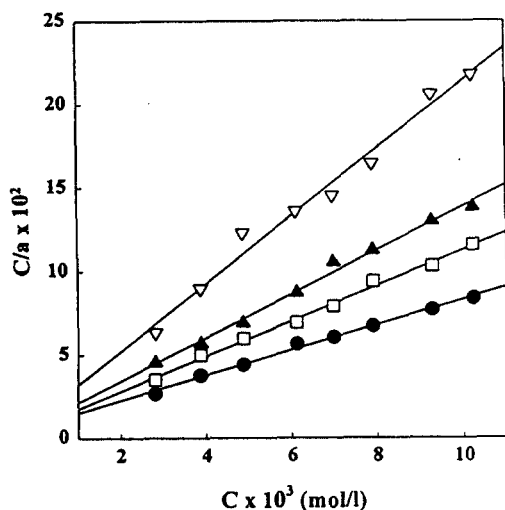


Figure 2. Langmuir plots of adsorption behavior at 20 °C in pH 5.9 buffer. [N]=0.01 M. (●): HP4VP, (□): CP4VP-I, (▲): CP4VP-II, and (▽): CP4VP-III.

서 A_s , 절편에서 K 를 각각 구할 수 있다.

Fig. 1의 등온흡착곡선을 Langmuir식에 따라 도시한 것이 Fig. 2이다. 이 그림에서 보는 것처럼 모든 고분자-구리(II) 착물의 흡착등온선은 직선관계를 나타내었고, 이 직선들의 기울기가 작을수록 포화

Table 2. Stability Constants (K) and Saturation Adsorption Amounts (A_s) for the Formation of Polymer-Cu(II) Complexes^a at 20 °C

complex	K (l/mol)	A_s (mol/unit mol) ^b
HP4VP-Cu(II)	870	0.13
CP4VP-I-Cu(II)	1776	0.09
CP4VP-II-Cu(II)	1586	0.07
CP4VP-III-Cu(II)	1560	0.05
Pyridine-Cu(II) ^c	3.2	

^a Concentration of pyridine [N]=0.01 M. Complex formation in pH 5.9 buffer solution.

^b Mole ratio of Cu(II) to monomeric unit of the ligand.

^c Taken from reference 2. Measurements at 25 °C.

흡착량 A_s 가 큰 것을 의미한다. Fig. 2로부터 구한 본 흡착계의 K 및 A_s 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와같이 HP4VP-Cu(II) 착물의 안정화상수 K 는 저분자인 피리딘-구리(II) 착물의² 안정화상수 값보다 훨씬 컸다. 이 결과는 구리(II) 이온 흡착 시 저분자 배위자보다 고분자 배위자가 더욱 안정한 착물을 생성한다는 것을 의미한다. 또한 Table 2에서 HP4VP와 CP4VP간의 안정화상수를 비교해보면 모든 CP4VP는 HP4VP보다 높은 값을 나타내었으며, 이 결과는 고분자가 가교로 인하여 사슬간의 mobility가 감소하여 피리딘 배위자가 사슬 내에 고정되어 구리(II) 이온과 배위 시 HP4VP보다 안정한 결합을 이루기 때문일 것이다.¹⁴ 반면에 가교도를 달리하는 CP4VP는 가교도가 증가할수록 K 값이 감소하였다. 이 현상은 고분자 주쇄와 가교쇄사이의 입체장애에 기인한 것이라 생각된다. 즉 가교 고분자의 가교도가 증가할수록 가교제에 의한 입체장애로 인하여 착물의 구조가 안정한 square planar 구조에서 불안정한 distorted tetrahedral 구조로 변형되기 때문일 것이다.¹⁵ 한편 Table 2에서 보는 바와같이 구리(II)에 대한 포화흡착량 A_s 는 HP4VP가 CP4VP보다 큰 값을 나타내었고 CP4VP의 가교도가 증가할수록 감소하였다. 이것은 CP4VP의 가교도가 증가할수록 입체장애효과가 증대하여 피리딘 배위자에 구리(II) 이온의 접근을 방해하기 때문으로 생각된다.

Ascorbic Acid의 산화반응. 본 연구에서는 구리(II) 이온과의 흡착에서 우수한 안정화상수를 나타

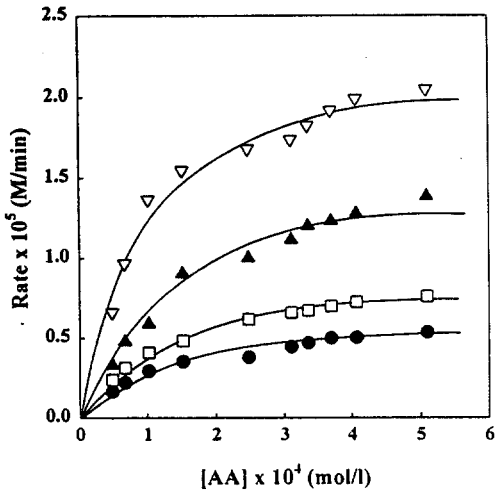


Figure 3. Rate of oxidation reaction as a function of AA concentration at 20 °C. [Cu]=5×10⁻⁴. (●): HP4VP-Cu(II), (□): CP4VP-I-Cu(II), and (▲): CP4VP-II-Cu(II), (▽): CP4VP-III-Cu(II).

낸 HP4VP-Cu(II) 및 CP4VP-Cu(II) 착물들을 이용하여 AA 산화반응의 촉매로 사용하여 그 촉매 활성을 동력학적으로 검토하기 위해 20 °C에서의 AA 산화반응에서 HP4VP-Cu(II) 및 CP4VP-Cu(II) 착물을 촉매로 사용했을 때의 AA의 농도 변화에 따른 산화속도를 도사한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 보는 것처럼 AA의 농도에 대한 반응속도가 AA의 농도가 낮을 때는 1차 반응의 형태를 보이고 일정농도 이상이 되면 반응속도가 증가하지 않는 0차 반응의 형태를 나타내었다. 그러므로 본 연구에 사용된 착물계에 의한 AA 산화반응은 전형적인 Michaelis-Menten형 속도론을 따랐다.

고분자-금속 착물의 촉매반응이 Michaelis-Menten형에 해당되는 경우, 일정한 촉매농도에서 반응기질의 초기농도 [S]를 여러 가지로 변화시키면서 초기속도 v 를 측정하여 Lineweaver-Burk 식¹⁶ (4)에서 $1/v$ 과 $1/S$ 를 도사하여 기울기와 절편으로부터 Michaelis 정수 K_m 및 최대속도 V_{max} 를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \times \frac{1}{[S]} \quad (4)$$

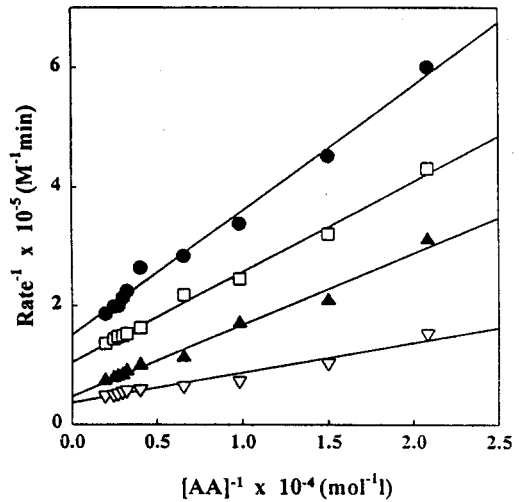


Figure 4. Lineweaver-Burk plots of the oxidation reaction of AA at 20 °C. [Cu]=5×10⁻⁴. (●): HP4VP-Cu(II), (□): CP4VP-I-Cu(II), (▲): CP4VP-II-Cu(II), and (▽): CP4VP-III-Cu(II).

그리고 기질의 반응속도상수 k_{cat} 는 V_{max} 를 구한 후 초기의 촉매농도 [catalyst]₀을 대입하여 $V_{max}=k_{cat}$ [catalyst]₀로부터 산출할 수 있다.

Fig. 4는 20 °C에서 HP4VP-Cu(II) 및 CP4VP-Cu(II)를 촉매로 사용했을 때 반응속도의 역수와 기질농도 ([AA])의 역수를 도사한 Lineweaver-Burk plot를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 직선관계를 잘 나타내었으므로 AA 산화반응의 K_m , V_{max} 및 k_{cat} 값을 구하고 이들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와같이 본 연구의 고분자촉매에 의한 AA의 산화반응에서 CP4VP-Cu(II) 촉매는 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 최대속도 V_{max} 및 반응속도상수 k_{cat} 가 더 큰 값을 나타내었다. 이 결과는 CP4VP-Cu(II) 촉매의 촉매활성이 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 더 우수하다는 것을 의미한다. 그리고 Michaelis 정수 K_m 은 촉매-기질 복합체의 소멸속도에 대한 생성속도의 비로 표현되며, 그 값이 작을수록 촉매와 기질사이의 친화력이 큰 것을 의미하나 본 연구의 촉매계에서는 다른 촉매계와^{10,11} 마찬가지로 규칙적인 결과를 얻을 수 없었다.

일반적으로 착물을 촉매반응에 적용하였을 때 착물의 안정화상수 K 가 낮을수록 높은 촉매활성을 나타

Table 3. Kinetic Parameters for Oxidation of Ascorbic Acid Catalyzed by Polymer-Cu(II) Complexes^a at 20 °C

complex	$V_{max} \times 10^5$ (mol/L min)	$K_m \times 10^4$ (mol/L)	$k_{cat} \times 10^2$ (min ⁻¹)
HP4VP-Cu(II)	0.66	1.87	1.33
CP4VP-I-Cu(II)	0.96	1.43	1.92
CP4VP-II-Cu(II)	2.07	2.43	4.14
CP4VP-III-Cu(II)	2.70	1.33	5.39

^a Concentration of Cu(II) in complex [Cu(II)]= 5×10^{-4} M. Measurements in pH 5.9 buffer solution.

낸다고 알려져 있으나^{14,15} Table 3에서 보는 것처럼 본 연구에 사용한 CP4VP-Cu(II) 촉매는 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 안정화상수가 큼에도 불구하고 높은 촉매활성을 나타내었다. 이 현상은 CP4VP-Cu(II) 촉매는 고분자 배위자가 가교 고분자이기 때문에 반응기질 AA가 촉매와 결합할 수 있는 결합자리 수가 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 많아서 촉매활성이 높게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 왜냐하면 가교 폴리(4-비닐피리딘)은 가교되지 않은 폴리(4-비닐피리딘)보다 저분자를 많이 결합하기 때문이다.^{17,18} 그러나 실험적으로 이를 뒷받침하기 위해서는 앞으로 이에 대한 연구가 있어야 할 것이다. 반면에 CP4VP-Cu(II) 촉매의 경우 배위자의 가교도가 증가할수록 k_{cat} 값이 커져 산화반응에 대한 촉매활성은 증가하였다. 이 결과는 Table 2에서 보는 것처럼 CP4VP-I에서 CP4VP-III로 가교도가 증가할수록 CP4VP-Cu(II) 착물의 안정화상수 K 는 감소하여 즉 착물의 구조 불안정에 기인하는 것으로 생각된다.^{14,15} 따라서 이 사실은 CP4VP의 가교도가 AA의 산화반응에 대한 착물의 촉매활성에 영향을 미치는 중요한 요인이 된다는 것을 의미한다.

결 론

폴리(4-비닐피리딘) (HP4VP)과 가교제로서 N, N' -methylenebisacrylamide가 포함된 3종의 가교 폴리(4-비닐피리딘) (CP4VP)을 이용하여 구리(II) 이온과 흡착실험을 행하여 형성된 착물의 안정화상수 및 포화흡착량을 구하였다. 또한 이들 착물을 ascorbic acid (AA) 산화반응의 촉매로 적용하여 다

음과 같은 결과를 얻었다.

HP4VP-Cu(II) 및 CP4VP-Cu(II) 착물은 AA 산화반응에서 전형적인 Michaelis-Menten의 동력학적 거동을 나타내었다. CP4VP-Cu(II) 착물은 HP4VP-Cu(II) 착물보다 AA 산화반응에 대해 촉매활성이 높게 나타났다. CP4VP-Cu(II) 착물은 가교도가 증가할수록 촉매활성이 증가한 반면에 착물의 안정화상수는 감소하였다. 따라서 이 결과로부터 CP4VP-Cu(II) 착물의 가교도 증가에 따른 촉매활성의 증가는 착물구조의 불안정에 기인하는 것으로 해석될 수 있고, 또한 이 결과는 가교도가 착물의 촉매활성에 중요한 인자가 된다는 것을 의미한다.

감사의 글: 이 논문은 1993년도 한국과학재단 특정연구(과제번호 93-0300-03-01-3) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Yu. I. Skurlatov, V. Ya. Kovner, S. O. Travin, Yu. E. Kirsh, A. P. Purmal, and V. A. Kabanov, *Eur. Polym. J.*, **15**, 811 (1979).
2. E. Tsuchida, H. Niside, and T. Nishiyama, *J. Polym. Sci., Part C*, **47**, 35 (1974).
3. E. Tsuchida, M. Kaneko, and H. Niside, *Macromol. Chem.*, **174**, 203 (1973).
4. R. Breslow, D. E. McCure, R. S. Brown, and J. Eisenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 194 (1975).
5. C. G. Gebelein and C. E. Charrar, Jr., "Bioactive Polymeric Systems", Plenum Press, New York, 1985.
6. T. Saegusa, H. Hirai, and E. Tsuchida, "Polymer-Metal Complexes", Kagaku Do-jin, Kyoto, 1978.
7. K. Takemoto, Y. Inaki, and R. M. Ottenbrite, "Functional Monomers and Polymers", Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
8. I. Pecht, A. Levitzki, and M. Anbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1587 (1967).
9. K. Yamashita, I. Okada, Y. Suzuki, and K. Tsuda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 705 (1988).
10. K. Yamashita, T. Kanamori, M. Nagano, and K. Tsuda, *Polymer*, **34**, 2638 (1993).
11. H. Egawa, T. Nonaka, and N. Kozakura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **55**, 3536 (1982).

12. S. K. Lee, N. K. Park, and W. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 182 (1990).
13. H. Niside and E. Tsuchida, *Makromol. Chem.*, **177**, 2295 (1976).
14. H. Niside J. Deguchi, and E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **49**, 3498 (1976).
15. N. H. Agnew, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2819 (1976).
16. H. Lineweaver and D. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 658 (1934).
17. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Polymer*, **34**, 2392 (1993).
18. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 449 (1994).