

폴리(아크릴산 포타슘-co-아크릴아마이드) 고흡수성 입자의 제조 및 팽윤 특성

손오건 · 심상준 · 이동현 · 이영관 · 김지홍 · 김덕준[†]

성균관대학교 화학공학과, 고분자 기술연구소
(2003년 5월 2일 접수, 2003년 10월 31일 채택)

Preparation and Swelling Properties of Poly(potassium acrylate-co-acrylamide) Superabsorbent Particles

Ohgon Sohn, Sang Jun Sim, Dong Hyun Lee,
Young Kwan Lee, Ji-Heung Kim, and Dukjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

[†]e-mail : djkim@skku.ac.kr

(Received May 2, 2003; accepted October 31, 2003)

초록 : 역상 현탁중합법을 이용하여 폴리(아크릴산 포타슘-co-아크릴아마이드) 고흡수성 수지를 입자형태로 제조하였다. 제조된 고분자의 평균 입자 지름은 50~300 μm 범위 내에서 계면활성제의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 중량측정법을 이용하여 흡수 및 증발 과정에서의 동적, 평형 팽윤 특성을 살펴보았다. 수용액 내에서의 흡수에 따른 입자의 팽윤도는 가교밀도뿐만 아니라 입자의 크기, 외부수용액의 염 농도, 공중합체 조성 등에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 입자 크기, 첨가된 가교제의 농도, 그리고 외부의 이온농도가 감소함에 따라 흡수되는 물의 양이 증가하였다. 수분증발거동은 흡수거동과는 달리 입자의 크기나 공중합체의 조성, 가교제 양 등에 많은 영향을 받지 않았다.

ABSTRACT : Superabsorbent poly(potassium acrylate-co-acrylamide)s were synthesized in particle form using inverse suspension polymerization technique. Mean diameter of the prepared polymer particles decreased from 300 to 50 μm with increasing surfactant concentration. The dynamic and equilibrium swelling behaviors during water absorption and drying process were investigated by weight measurement. The swelling ratio of polymer particles in water changed according to not only polymer crosslinking density, but particle size, saline concentration of aqueous medium, and copolymer compositions. Water sorption amount was increased with decreasing particle size, crosslinking agent concentration, and ion concentration in bulk solution. Being different from the water sorption process, the drying process was not significantly affected by particle size, polymer composition, or crosslinking amount.

Keywords : superabsorbent polymers, particle, swelling, drying, crosslinking.

1. 서론

고흡수성 수지 (superabsorbent polymer)는 시편을 물에 담가두면 주위의 물을 흡수하여 일정시간이 지난 후에는 원래의 수지가 가지고 있던 부피보다 상당히 큰 (약 100배에서 1000배까지) 부피로 팽창하는 기능성 고분자를 말한다.^{1,4} 고흡수성 수지는 1956년에 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜 등을 가교시킨 고분자가 제조됨으로써 처음으로 관심을 받기 시작하였다. 초기에 만

들어진 수지는 흡수력이 자신 무게의 20~30배 정도에 지나지 않아 큰 주목을 받지는 못하였으나 1974년 미국 농무성의 북부 연구소가 1000배 정도의 흡수력을 지니는 수지를 개발함으로써 제조 및 응용에 관심이 집중되면서 새로운 변환기를 맞이하게 되었다. 이후 흡수성 수지는 과거의 재료인 펄프에 비해 상당한 흡수력, 수분 보존력, 수분 흡수시의 증점성 등의 특성을 가지므로써 펄프와 흡수지, 그리고 흡수 소재로서 위생용품 제작에 사용되었으며, 현재는 상기의 용도 이외에도 농

업, 토목, 건축, 의약 등 광범위한 분야에 응용, 개발되고 있다.⁵⁻⁷

고흡수성 수지는 그 성분에 따라 크게 전분계, 셀룰로오스계, 합성수지계로 나누어지며,⁸ 합성수지계는 다시 단량체의 종류에 따라 아크릴계, 비닐알코올계, 아크릴아미드계, 그리고 폴리에틸렌 옥사이드계 등으로 나뉘어진다. 경제성 및 물성, 반응조건 등의 우수성에 의하여 상업적 응용성이 큰 고흡수성 수지로는 흡수력 상승을 목적으로 폴리아크릴산의 수소이온기를 금속이온기로 치환한 폴리아크릴레이트류와 폴리아크릴아미드를 대표적으로 들 수 있으나 금속이온치환 아크릴레이트류의 경우 이를 토양에 적용할 경우 금속이온의 종류와 치환 양에 따라서 농작물의 성장에 저해 요인이 될 수 있는 것으로 알려져 있다.

상업적으로 사용되는 작물재배용 토양보습용 고흡수성 수지는 대부분 괴상중합 후 분쇄과정을 거쳐 제조되므로 입자의 크기가 크고 그 형태가 균일하지 않아 수분 흡수속도가 느리고 일정하지 않은 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 고흡수성 수지를 분말상으로 제조해야 할 필요가 있는데 이는 토양과의 혼합이 용이하고 물과의 접촉 표면을 늘려 고흡수성 수지의 물에 대한 흡수율과 흡수속도를 높일 수 있기 때문이다. 역상 현탁중합법은 계면활성제의 농도나 교반속도 등의 반응조건의 변화를 줌으로써 입자 크기의 조절도 가능한 장점이 있으며 또한 고분자 합성과정 중 발생하는 발열에 의한 반응을 조절하기에도 용이한 합성방법이다.

본 연구에서는 토양 보습제로서의 응용을 목적으로 시클로헥산, 톨루엔 등의 탄화수소로 이루어진 유기용매를 연속상으로 하고 물에 녹는 단량체, 개시제, 가교제를 분산상으로 하는 수중유형 (W/O) 역상 현탁중합법을 이용하여 크기분포가 균일한 입자 형태의 아크릴계 고흡수성 수지를 제조하고^{9,10} 이의 물성을 살펴보았다. 여러 금속이온 중 포타슘 이온이 작물 성장에 상대적으로 해가 적다는 점을 감안하여 포타슘아크릴레이트와 아크릴아미드를 공중합체 입자로 제조하고 중화도, 입자크기, 가교제의 양, 외부용액의 염 농도, 및 공중합체의 조성에 따른 흡수 및 증발 속도와 평형 팽윤도를 살펴보았다.

2. 실험

시약 및 재료. HLB(Hydrophilic-lipophilic balance) 값이 낮은 분산제를 사용할 때 안정한 계가 형성되고 중합과정에서 서로 엉겨붙는 현상이 방지되어 입자분포

가 균일하고 미세한 수지를 얻을 수 있다고 보고되어진 바, 본 연구에서도 계면활성제로서 HLB 값이 낮은 소비탄 모노올레이트 (Span)를 사용하였으며, 보다 높은 분산 안정성을 유지하기 위하여 두 종류 이상의 계면활성제를 혼합하여 사용하였다.¹¹ 수지의 흡수력은 첨가되는 가교제의 용해성과 양에 의해서도 영향을 받게 되는 바, 본 연구에서는 메틸렌 비스아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 등의 여러 가교제 중 물에 대한 용해도가 상대적으로 큰 메틸렌 비스아크릴아미드를 가교제로 선정하였다. 본 실험에서 고흡수성 수지를 제조하기 위해서 사용한 시약을 Table 1에 정리하였다.

고흡수성 수지의 합성. 역상 현탁중합에 의한 자유 라디칼 반응을 이용하여 고흡수성 수지입자를 제조하였다. 삼구 플라스크에 시클로헥산 220 mL를 넣고 비이온 계면활성제인 Span 60과 에틸 셀룰로오스를 혼합한 후 60 °C에서 250 rpm의 속도의 기계적인 교반하에 연속 상을 얻었다. 분산상인 아크릴산은 25.4 wt%의 KOH 수용액 1.75 mol로 중화시켜 이온기를 형성하여 주었으며 이 때 단량체의 중화정도는 약 75%, pH는 약 5.7 정도였다. Figure 1은 중화과정 중 KOH의 첨가량에 따른 pH의 변화를 나타내고 있다. 중화과정에서 많은 열이 발생하므로 충분히 식힌 후에 가교제인 메틸렌 비스아크릴아미드와 개시제인 포타슘 퍼설페이트를 첨가하고 교반하여 완전히 용해시킨 후, 분산 상을 적하 깔대기를 이용하여 일정한 속도로 연속 상에 첨가하였다. 이 때 개시제와 가교제는 반응직전에 분산상에 첨가함으로써 미리 반응이 진행되는 것을 방지하였다. 삼구 플라스크 안은 질소기류를 유지하며 2시간 동안 60 °C에서 교반을 계속하며 반응을 종결하였다. 반응이 종결된 후에는 플라스크 내에서 상 분리된 상층의 시클로헥산을 제거하고, 생성된 고흡수성 수지를 400 mL의 메탄올이 담긴 비이커에 부으면서 격렬한 교반 하에 30분간 세척

Table 1. Reagents for the Synthesis of Potassium Polyacrylate Superabsorbent Particles in This Study

	use	reagent	source	grade
dispersed phase	monomer	acrylic acid acrylamide	Daejung	99+%
	crosslinker	N,N'-methylenebis acrylamide	Acros Organics	96+%
	initiator	potassium persulfate	Duksan	1 st grade
continuous phase	solvent	H ₂ O		distilled
	surfactant	Span 60 ethyl cellulose 50	Daejung Junsei	
	organic medium	cyclohexane	Daejung	99+%

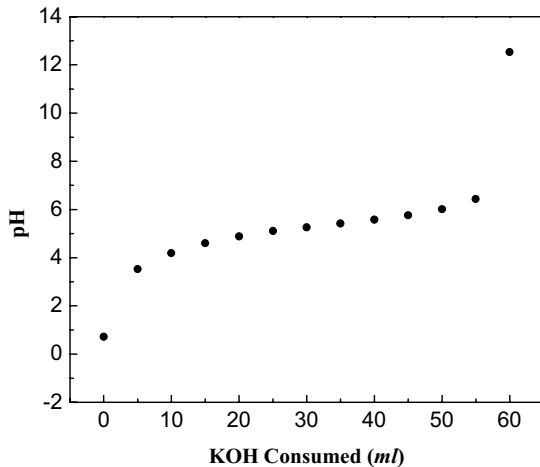


Figure 1. Neutralization of acrylic acid with 25.4 wt% KOH aqueous solution.

하여 미반응된 단량체와 계면활성제, 개시제 등을 제거하였다. 이후 유리필터를 이용하여 얻어진 수지를 메탄올로부터 분리하여 60 °C 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

폴리(아크릴산 포타슘-*co*-아크릴아마이드) 공중합체 입자를 제조하기 위해 아크릴아마이드/아크릴산 (g/g)의 양을 5/20, 10/20, 15/20, 및 20/20의 비율로 조절하였다. 이 경우 가교제의 농도를 단량체를 기준으로 0.025, 0.04, 0.06, 0.08, 및 0.10 wt% 등으로 설정하였다.

고흡수성 수지입자의 형태 및 특성분석.

고흡수성 수지의 입자 형태 및 크기 : 역상 현탁중합법에 의해 제조된 고흡수성 수지는 연속상에 들어가는 계면활성제의 양을 조절함으로써 입자의 크기나 분포를 조절할 수 있다. 합성된 수지의 입자크기와 분포를 측정하기 위해 μm 크기의 다단의 표준 시이브 (standard testing sieve, 청계상공사, 한국)를 이용하여 각각의 크기별 무게를 측정하였다.⁸ 한편 광학현미경 (CSB-HP3, 삼원과학, 한국)을 이용하여 입자의 형태를 관찰하였다.

공중합체의 조성분석 : 유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS, Agilent 7500i, Agilent, 미국)를 사용하여 합성된 공중합체 중 C와 N의 화학적 조성을 wt%로 얻었으며, 이 때 표준시료로서는 acetanilide를 사용하였다.

고흡수성 수지의 흡수율 및 증발률 : 고흡수성 수지의 흡수율은 입자의 크기, 네트워크를 구성하는 가교정도, 치환되는 염의 종류, 단량체의 종류에 따라서 각각 다른 정도를 나타낸다. 본 실험에서는 티-백 (tea bag)법을 사용하여 위의 몇 가지 요인들에 따른 흡수율의 변화를 측정하였다. 티-백에 시료를 넣고 수용액에 침적시켜 일정시간이 지난 후의 증량을 측정하였다. 또한 평형

상태에 도달한 고흡수성 수지 입자들이 대기 중에서 얼마나 빨리 증발되는지를 알아보기 위해 수지입자의 무게를 시간에 따라 측정하였다. 수분 흡수율과 증발율은 시간, t 후 흡수 또는 증발된 수분의 무게 (g)를 흡수 또는 증발실험 초기의 수지의 무게 (g)로 나눈 값의 백분율로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

고흡수성 수지입자의 크기 및 조성. 광학현미경으로 관찰한 결과 역상 현탁중합에 의해 제조된 포타슘 폴리 아크릴레이트는 둥근 입자형태를 나타냄을 알 수 있었다. Figure 2는 계면활성제 양에 따른 포타슘 폴리 아크릴레이트 수지 입자의 평균 크기변화를 나타낸 것으로서, 본 실험에서는 50~300 μm 범위 내에서 첨가되는 계면활성제 양이 증가할수록 입자의 평균 지름은 감소함을 알 수 있었다. 본 실험에 사용된 계면활성제인 Span 60과 에틸 셀룰로오스의 중량비는 1:1 이었다.

Table 2는 폴리(아크릴산 포타슘-*co*-아크릴아마이드) 공중합체의 합성시 첨가한 두 단량체의 양과 원소분석기로 분석한 공중합체의 조성 분석결과를 나타내고 있다. 중합시 아크릴아마이드 단량체의 양이 증가할수록 실제 합성된 공중합체내의 아크릴아마이드 성분의 중합도가 증가하는 것을 정량적으로 확인할 수 있었다. Table 2에

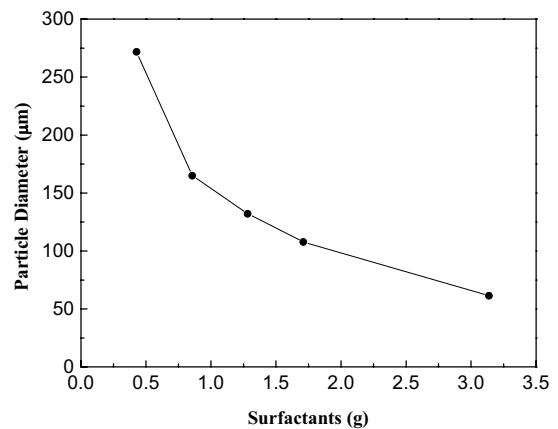


Figure 2. Mean particle diameter of potassium polyacrylate according to surfactant concentration.

Table 2. Predicted and Measured Monomer Composition of Poly(acrylate-*co*-acrylamide) Copolymer

acrylamide/acrylic acid (g/g)	5/20	10/20	15/20	20/20
C (wt%) in polymer	42.30	43.41	44.42	45.21
N (wt%) in polymer	2.54	4.58	5.67	6.95
<i>n/m</i>	4.55	2.15	1.61	1.50

서 n 과 m 은 각각 포타슘 폴리아크릴레이트와 폴리아크릴아마이드의 중합도를 나타낸다.

고흡수성 수지의 흡수특성.

입자 크기에 따른 흡수율의 변화 : Figure 3은 포타슘 폴리아크릴레이트 입자의 크기에 따른 흡수량의 변화를 나타낸 것이다. 입자의 크기가 작은 수지가 초기 흡수속도는 물론이고 평형 흡수율 또한 전반적으로 크게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 물에 분산되어 있는 고흡수성 수지 입자의 무게가 같더라도 입자의 크기가 작을수록 물과 접촉할 수 있는 표면적이 증가하여 물이 고흡수성 수지 미립구내부로 흡수되는 속도가 빨라지고 표면에 묻는 수분의 양이 증가한 데 따른 결과이다.

외부용액 이온농도 및 가교도에 따른 흡수율의 변화 :

고흡수성 수지 외부용액의 이온농도 변화에 따른 흡수능력을 알아보기 위해서 순수한 증류수와 0.09, 0.4, 0.9, 및 1.5 wt%인 NaCl 수용액에 대해서 최대 평형 흡수율을 측정하였다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 NaCl의 농도가 0에서 0.1 wt%로 약간 증가함에 따라 흡수율은 약 1/3로 급격히 감소했다. 그러나 NaCl의 농도가 0.1 wt%보다 큰 경우에는 NaCl의 농도가 흡수율에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 이온 해리도가 높은 이온을 포함한 고흡수성 수지의 경우 팽윤의 주된 구동력이 고분자 내부와 외부용액간의 이온농도 차이에 있는 바, 외부용액의 이온농도가 증가할수록 고흡수성 수지의 내부와 외부의 용액의 이온농도 차이가 적어짐으로 팽윤도는 크게 감소하는 결과를 가져왔다.

가교도에 따른 흡수율의 변화를 보기 위해 가교제의 함량을 단량체인 아크릴산에 대해 0.025, 0.04, 0.06, 0.08, 및 0.1 wt%의 비로 각각 첨가하여 최대 흡수율을 비교하였다. 가교제의 양이 증가할수록 흡수능력이 감소함

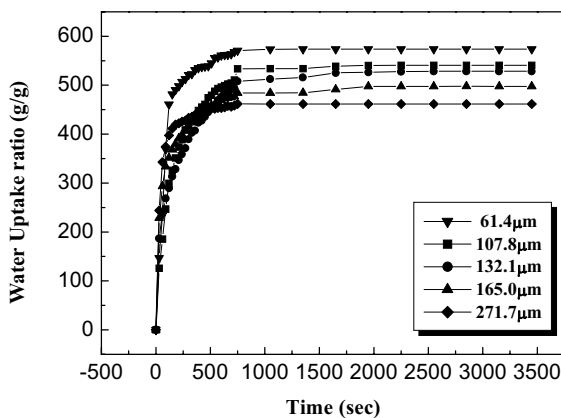


Figure 3. Particle size effect on the dynamic swelling behavior of potassium polyacrylate superabsorbent particles ($X=0.04%$) in distilled water.

을 관찰할 수 있었으며, 이는 가교제의 함량이 증가할수록 가교밀도가 높아져 네트워크의 자유부피가 감소하여 흡수를 제한하기 때문이다.¹²⁻¹⁴ 또한 외부 용액의 농도가 증가함에 따라 가교제의 양이 흡수율에 미치는 영향이 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이것은 고흡수성 수지의 내부와 외부의 이온농도 차이가 가교제의 양의 차이보다 흡수율에 보다 큰 영향을 미치기 때문이며, 외부용액의 농도가 0.1 wt%의 경우에는 가교제의 양과는 상관없이 비슷한 흡수율을 나타내었다.

공중합에 따른 흡수율의 변화 : 포타슘 아크릴레이트와는 달리 아크릴아마이드는 비이온성 물질이므로 공중합체의 경우 외부용액의 염 농도에 의한 영향이 적을 것으로 예상되었으나 실제 팽윤실험 결과 (Figure 5) 큰 차이가 없음이 관찰되었다. 이는 본 실험에 사용된 시편의 아크릴아마이드 농도에서는 아크릴레이트 성분의 외부이온 농도차이에 따른 삼투효과를 극복하

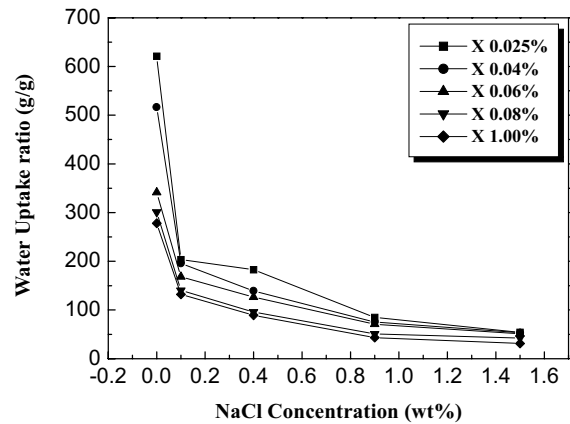


Figure 4. Effect of crosslinking agent content on the equilibrium swelling behavior of potassium polyacrylate superabsorbent particles in NaCl aqueous solution with different concentration.

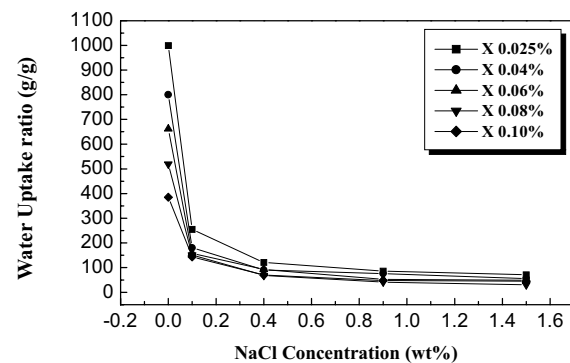


Figure 5. Effect of crosslinking agent content on the equilibrium swelling behavior of poly(potassium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent particles (20 g/10 g) in NaCl aqueous solution with different concentration.

기 어려운데 따른 결과라고 생각된다.

Figure 6은 증류수에서 공중합체의 조성에 따른 동적, 평형 팽윤 거동을 나타낸다. 전반적으로 아크릴산에 대한 아크릴아마이드의 첨가비가 증가함에 따라 평형 팽윤도가 감소하고 있으나 5:20의 경우 아크릴아마이드를 포함하지 않은 수지보다 약간 높은 팽윤도를 보이고 있다. 이것은 고흡수성 수지 입자가 수용액과 접촉하여 팽윤되기 시작하면서 입자와 입자 간에 뭉침이 형성되어 계의 점성에 변화가 생기기 때문으로 생각된다. 수용액중의 용매가 순수한 포타슘 폴리아크릴레이트는 초기에 K 이온의 대부분이 동시에 해리되어 점성이 급격히 증가하게 되며 이로 인해 용매의 확산 통로를 막아버리게 되나 아크릴아마이드가 약간 첨가된 공중합체의 경우 초기 이온 해리에 의한 점성증가를 감소시키고 용매 확산의 통로를 확보해 주어 초기의 흡수속도 및 흡수량을 증가시켜 주었다. 공중합체 내에서의 아크릴아마이드/아크릴레이트 비율이 10 g/20 g 이상이 되면 두 성분간의 팽윤도 차이에 의해 평형 흡수율이 다시 감소하였다. 가교제의 양에 따른 흡수력은 앞에서의 결과와 동일하여 가교밀도가 높아짐에 따라 흡수력이 감소됨이 관찰되었다.

고흡수성 수지의 수분증발 특성.

입자크기에 따른 증발율의 변화. 고흡수성 수지가 토양보습제로 이용되기 위해서는 흡수율도 중요하지만 흡수한 용액을 얼마나 오랫동안 보유할 수 있는지에 대한 거동도 매우 중요하다. 수분보유 거동을 살펴보기 위해 고분자 입자의 크기, 단량체의 조성, 가교제의 함량이 다른 고분자 시편을 대상으로 수분 증발실험을 시행하였다. Figure 7은 포타슘 폴리아크릴레이트의 평균 입자 크기에 따른 증발 실험의 결과를 나타낸 것으로 본 연구에서 제조된 고분자의 입자크기 범위 내에서는 입자크

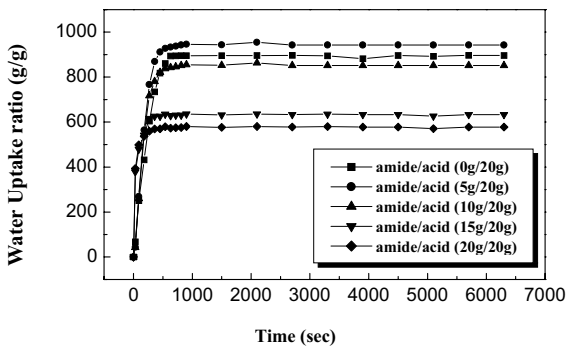


Figure 6. Effect of monomer composition on the dynamic swelling behavior of poly(potassium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent particles ($X=0.04\%$).

기가 수분증발 속도에 미치는 영향이 별로 크지 않음을 알 수 있었다. 이는 초기의 팽윤된 고분자가 입자로서보다는 상당부분 젤의 형태로 존재하여 입자 크기의 차이가 미치는 영향이 줄어들었기 때문이다. 수분을 함유한 수지의 경우 흡수한 수분의 대부분을 대기 중으로 증발하는데 13~16시간 정도 걸림을 알 수 있었다.

공중합에 따른 증발율의 변화. Figure 8은 공중합체의 조성에 따른 수분 증발 특성을 나타내고 있다. 공중합체의 조성이 바뀌어도 증발속도에는 별로 영향을 미치지 못하여 순수한 포타슘 폴리아크릴레이트와 비슷한 거동을 나타내었다. Figure 9는 가교제의 양에 따른 수분증발 특성을 나타내는 것으로 큰 영향을 미치지 못하였으나 다른 인자들보다는 상대적으로 그 영향이 큰 것으로 나타났다. 가교제의 양이 증가함에 따라 수분증발속도가 늦게 나타났으며, 이는 수분흡수 거동에서와 마찬가지로 조밀한 망상구조에 의해 증발이 원활하지 않게 되기 때문이다.

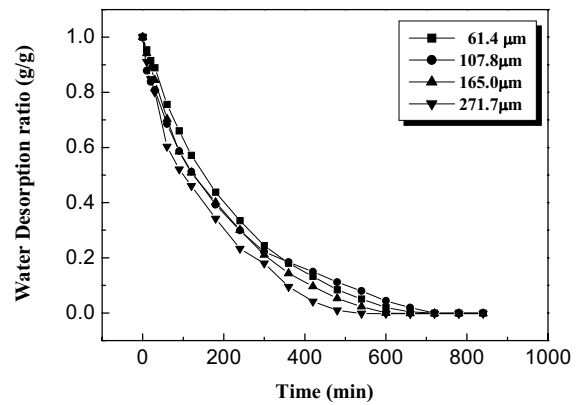


Figure 7. Effect of particle size on the deswelling behavior of potassium polyacrylate superabsorbent particle.

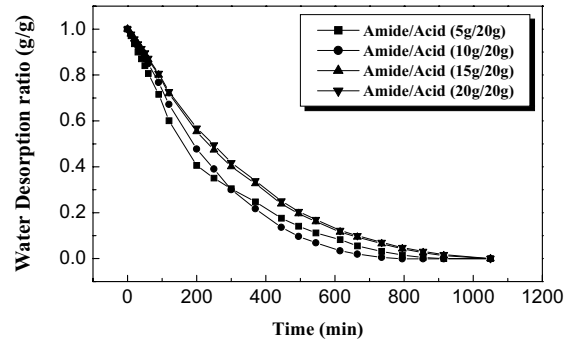


Figure 8. Effect of monomer composition on the deswelling behavior of poly(potassium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent particles ($X=0.04\%$).

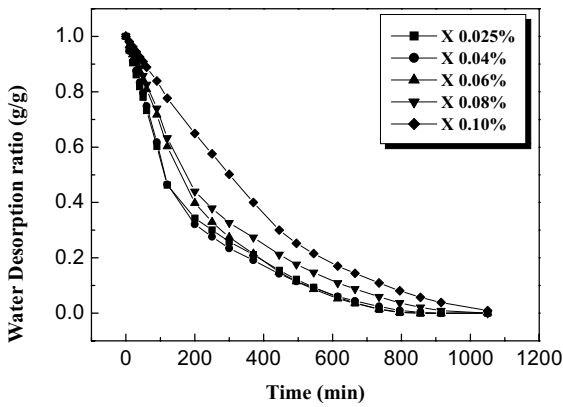


Figure 9. Effect of crosslinking agent content on the deswelling behavior of poly(potassium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent particles (20 g/10 g).

4. 결론

역상 현탁중합법을 이용하여 폴리(아크릴산 포타슘-co-아크릴아마이드) 고흡수성 수지입자를 제조하였으며, 그 제조에 있어 HLB 값이 작은 계면활성제인 Span 60 과 에틸셀룰로오스의 두 가지 계면 활성제를 혼용하였을 때 합성 중에 분산상이 안정성을 유지할 수 있었다. 계면활성제의 양이 증가할수록 입자의 크기는 감소하였으며, 흡수율에 영향을 주는 인자들로서 입자의 크기, 첨가된 가교제의 양, 외부용액의 농도 등이 있었다. 입자 크기가 작을수록, 첨가된 가교제의 양이 적을수록 많은 양의 물을 흡수함을 알 수 있었으며, 외부의 이온농도가 증가함에 따라 흡수력이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 토양 보습용 고흡수성 수지에 있어서 또 하나의 중요한 특성인 증발의 경우 입자의 크기, 공중합체 조성, 가교제 양 등과 크게 상관이 없는 것으로 나타났다. 우리나라는 때때로 가뭄에 의하여 물의 수급사정이 원활하지 못하고 물의 공급 단가 또한 올라가는 추세에 있다. 비가 적게 오는 가뭄철이나 사막과 같이 강수량이 부족한 곳에서는 물을 효율적으로 이용하기 위해 관개법이나 증발 수량의 억제 등 절수 농업이 주류를 이루고 있지만 이것은 소극적인 방법으로 관수절감에

큰 도움이 되지는 못하고 있다. 고흡수성 수지는 상당한 흡수력과 함께 흡수되어진 용액이 다소의 압력 하에서도 쉽게 빠져 나오지 않는 특성을 지니고 있으므로 이를 적절히 이용한다면 작물재배시 상당한 관수절감 효과를 기대할 수 있을 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다 (과제고유번호: 002-PJ3-PG3-31402-0008).

References

1. P. Hron, Z. Vymazalova, and P. Lopour, *Angew. Makromol. Chem.*, **245**, 203 (1997).
2. T. Shioyama, Japanese Patent 05,320426 (1993).
3. T. Kondo and Y. Watanabe, Japanese Patent 06,57,237 (1994).
4. H. Kosuge, H. Hashimoto, and A. Ezaki, Japanese Patent 07,41,606 (1995).
5. R. S. Harland and R. K. Prudhomme, *Polyelectrolyte Gels*, American Chemical society, Washington DC, 1992.
6. S. J. Park, S. H. Kim, J. R. Lee, and S. K. Hong, *Polymer (Korea)*, **26**, 326 (2002).
7. I.H. Kim, J. B. Seo, and Y.J. Kim, *Polymer(Korea)*, **26**, 400 (2002)
8. T. Shimomura, T. Namba, *Superabsorbent Polymers: Science and Technology*, ACS Symposium Series # 573, F. L. Buchholz and N. A. Peppas, Editors, The American Chemical Society, Washington DC, p. 112 (1994).
9. G. Wang, M. Li, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1219 (1998).
10. D. Benda, *J. Disper. Sci. Tech.*, **18**, 115 (1996).
11. H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, and I. Meldrum, *Polymer*, **39**, 6697 (1998).
12. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chapter XIII, Cornell University Press, London, 1971.
13. D. K. Pyun, Y. H. Lim, J. H. An, D. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 335 (1996).
14. B. S. Bae and D. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 79 (1996).