

2-비페닐릴아크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체 제조와 2-페닐페놀의 방출

현석희 · 김민우* · 전일련** · 손석호*** · 백창훈**** · 김우식*†

경북대학교 공동실험실습관, *경북대학교 고분자공학과,

경일대학교 제약공학부, *니카코리아(주) 연구소, ****한국염색기술연구소

(2005년 12월 15일 접수, 2006년 1월 20일 채택)

Preparation of Poly(2-biphenyl acrylate-co-methacrylic acid) and Release of 2-Phenylphenol

Seok-Hee Hyun, Min-Woo Kim*, Il-Ryon Jeon**,

Seog-Ho Son***, Chang-Hoon Baik****, and Woo-Sik Kim*†

Center for Scientific Instruments, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**School of Pharmaceutical Engineering, Kyungil University, Gyeongsang buk-do 712-701, Korea

***Research & Development Dept., Nicca Korea Co. Ltd, Daegu 702-815, Korea

****Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-834, Korea

(Received December 15, 2005; accepted January 20, 2006)

초록 : 항균제인 2-페닐페놀을 아크릴로일클로라이드와 반응시켜 2-비페닐릴아크릴레이트(BPA)를 합성하고 이를 메타크릴산(MA)과 라디칼 공중합시켜 2-페닐페놀 moiety를 가지는 친수성 고분자를 합성하였다. 핵자기공명 스펙트라로부터 구한 이들 고분자중의 BPA와 MA 단량체의 조성을 사용하여 Kelen-Tüdös 플롯으로 결정한 단량체 반응성 비는 0.86과 1.21이었다. 이 결과는 제조된 poly(BPA-co-MA)가 이상적인 랜덤 공중합체라는 것을 뜻한다. 자외선 분광 광도계를 이용하여 이들 공중합체의 가수분해로 방출된 2-페닐페놀의 양을 측정하였다. 그 결과 pH가 증가함에 따라 그리고 공중합체중의 친수성의 MA의 양이 증가함에 따라 방출된 2-페닐페놀의 양이 증가하였다. 이들 결과는 제조한 고분자는 2-페닐페놀을 조절방출하는 고분자 항균제라는 것을 의미한다.

Abstract : 2-Biphenyl acrylate (BPA) was synthesized by the reaction of acryloyl chloride with 2-phenylphenol (2PP). Hydrophilic copolymers with the moiety of the microbicide, 2PP, were prepared by the radical copolymerization of BPA and methacrylic acid (MA). From the compositions of the BPA unit and the MA unit in the copolymers, the monomer reactivity ratios were determined to be 0.86 for BPA and 1.21 for MA by means of Kelen-Tüdös plot. This result indicates that the copolymers have a random structure. The amount of 2PP released through the hydrolysis of the copolymers was examined by UV spectrometry. The result showed that the release of 2PP increased with an increase in the hydrophilic MA content in the copolymers and with an increase in the pH of the release medium. Therefore, these results indicate that the hydrophilic polymers bearing 2-phenylphenol moiety can be controlled release microbicides.

Keywords : 2-phenylphenol, microbicide, hydrophilic copolymer, reactivity ratio, release.

서 론

항균제를 고분자에 결합시켜 고분자로부터 항균제를 서서히 방출하는 서방형 고분자가 오늘날 요구되고 있다.^{1,2} 이것은 항균제의 독성을 줄이고 장시간 사용할 수 있는 이점 때문이다.

2-페닐페놀(2PP)은 감귤류의 항균제로서 그리고 산업제품의 보존제로서 뿐만 아니라 살균제, 소독제 등으로 널리 이용되고 있다.^{3,4} 따라서 서방형 고분자를 제조하기 위해, 2-페닐페놀이 에스테르기를 통해 결합된 아크릴레이트 즉, 비페닐릴아크릴레이트(BPA)를 비닐아세테이트, N-비닐피롤리돈 및 스티렌 각각과 공중합하여 공중합체를 제

조하고 이들 공중합체로부터 메탄올-원충용액 중에서 2PP가 서서히 방출된다고 결과가 보고되었다.⁵

항균제를 메탄올보다 물중에서 방출하는 친수성 고분자가 응용 상 더 중요할것으로 판단하여 저자들은 BPA와 호제성분의 단량체인 메틸메타크릴레이트 및 아크릴산을 3성분 라디칼 공중합하여 항균제 2PP moiety를 함유하는 친수성 아크릴 고분자를 합성하고 이 고분자의 2PP 방출특성 및 항균성을 조사하여 그 결과를 보고한 바 있다.⁶ 또한 BPA와 친수성 단량체인 아크릴산을 라디칼 공중합하여 두 단량체의 반응성 비와 방출특성을 조사하였다. 이 경우 이 고분자는 친수성이 커서 중성과 알칼리성에서는 2PP를 방출하는 속도가 상당히 빨랐다.⁷ 메타크릴산 고분자는 α-메틸기 때문에 아크릴산 고분자보다 소수성이 크므로 2PP moiety를 함유하는 메타크릴산 고분자는 2PP moiety를 함유하는 아

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: wskim@knu.ac.kr

크릴산 고분자보다 2PP를 방출하는 속도가 느릴 것으로 판단된다. 아울러 메타크릴산은 아크릴산보다는 α-메틸기로 인해 공명에너지가 크므로 아크릴산과는 공중합성이 크게 다를 것으로 예상된다.

본 연구에서는 BPA와 메타크릴산(MA)을 라디칼 공중합하여 2PP의 moiety를 함유하는 친수성 고분자가 되는 BPA-MA 공중합체를 제조하고 공중합 거동, 공중합체의 2PP 방출특성 등을 조사하였다.

실 험

시약. 아크릴로일클로라이드(Aldrich), 트리에틸아민(TEA, Aldrich) 및 2-페닐페놀(2PP, Aldrich)은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 시약급을 메탄올로 재결정하였고, 테트라히드로퓨란(THF)은 시약급을 나트륨 존재 하에 환류한 후 증류하였으며, 에틸알코올은 시약급을 단순증류하여 사용하였고 단량체 MA는 시약급을 히드로퀴논의 존재 하에 감압증류하여 사용하였다. 방출실험에 사용한 반투막은 분자량이 1000 이하의 물질을 통과시킬 수 있는 Spectrum Medical사의 제품이었다. 그 외 화합물은 시약급을 그대로 사용하였다.

단량체의 합성. 2PP moiety를 가지는 BPA는⁵ 2PP와 아크릴로일클로라이드를 다음과 같이 반응시켜 합성하였다. 2PP 10.0 g(0.06 몰)과 TEA 9.8 mL(0.07 몰)를 THF 100 mL에 녹이고 여기에 아크릴로일클로라이드 4.8 mL(0.06 몰)을 THF 8 mL에 녹인 용액을 0 °C에서 교반하면서 서서히 떨어뜨렸다. 이 혼합물을 교반하면서 20 °C에서 24 시간 반응시켰다. 용매를 제거한 액체생성물을 5% NaHCO₃ 수용액으로 세척한 후 다시 물로 여러 번 세척하였다. 세척한 액체를 1.5 mmHg에서 감압증류하여 121~123 °C(문헌⁵: 120~122 °C/1.5 mmHg)의 생성물 9.5 g(수율 71.5%)을 얻었다.

공중합체의 제조. 공중합체 poly(BPA-co-MA)는 Scheme 1의 반응식에 따라 다음과 같이 합성하였다. Poly(BPA-co-MA)-1은 BPA 및 MA 단량체를 0.67 g(5 몰%): 4.91 g(95 몰%) 공급비율로 하고, poly(BPA-co-MA)-2는 BPA 및 MA 단량체를 1.34 g(10 몰%): 4.65 g(90 몰%) 공급비율로 한 것을 각각에 에탄올 20 mL를 넣었다. 2가지 단량체의 합친 몰에 대해 1 몰%에 해당하는 AIBN을 2종류의 혼합물에 각각 첨가하였다. 이들 용액을 50 mL의 앰플에 넣고 탈기하였다. 이들 중합관을 65 °C의 항온조에서 48시간 동안 두었다. 생성된 중합체는 다량의 에틸에테르에 침전시켜 분리하고 감압 건조하였다. 두 단량체의 반응성비를 구하기 위한 공중합에서는 몰비를 달리하면서 BPA-MA계에 대해 두 단량체를 합친 0.5 g을 에탄올 1 mL에 각각 녹여서 이들 용액

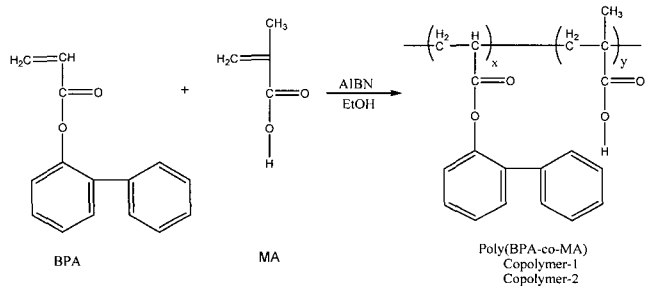
을 앰플에 넣고 여기에 다시 AIBN 5 mg(1%)를 넣은 다음 탈기한 후 이들 중합관을 65 °C에서 가열하면서 중합하였다. 중합시간은 중합수율이 10% 내외가 되도록 조절하였다. 중합시킨 혼합물을 50 mL의 에틸에테르에 침전시켜 분리하고 건조하였다.

측정. 공중합체의 수소핵자기공명(NMR)스펙트럼은 Bruker사의 Avance Digital 400 NMR 분광계로 측정하였다. 공중합체의 열분해 온도는 Dupont 2100 열중량분석기(TGA)로 질소기류하에서 20 °C/min의 속도로 측정하였고 유리 전이 온도는 Dupont 2000 시차열분석기(DSC)를 사용하여 질소기류하에서 10 °C/min 속도로 측정하였다. 고유점도(η)는 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하여 25 °C에서 Ubbelohde점도계로 측정하였다. 공중합체로부터 가수분해되어 방출되는 항균제 2PP의 농도를 측정하는데 이용하기 위해 인산수소나트륨과 인산이수소칼륨을 사용하여 제조한 pH 5, 7 및 9의 완충용액에서 2PP의 물 흡광계수를 Shimadzu UV-2100 분광광도계로 측정하였다. 2PP의 물 흡광계수는 흡수파장 281 nm와 완충용액 pH 5, 7 및 9에서 각각 3740, 4110 및 3610였다. 공중합체의 분자량은 용매로 THF를 사용하여 Waters사 Alliance 2000 젤투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 이때 표준고분자로서는 단분산성 폴리스티렌을 사용하였다.

방출 실험.^{8,9} 두 종류의 공중합체 시료를 100 mesh보다 작은 분말로 분쇄하였다. 각각의 시료 50 mg을 셀룰로오스 반투막에 넣고 이 반투막의 양쪽 끝을 고무줄로 묶었다. 이 반투막을 완충용액 20 mL가 채워져 있는 시험관에 넣고 시험관을 캡으로 밀폐하였다. 이들 시험관을 30 °C의 항온조에 넣고 교반하면서 일정 시간마다 3 mL를 취하여 공중합체로부터 방출된 항균제 2PP의 양을 2PP의 물 흡광계수를 사용하여 UV 분광 광도계로 측정하였다. 측정할 때에 사용한 3 mL 용액은 반투막 안에 되돌려 넣었다.

결과 및 토론

공중합체의 확인. MA를 95 몰%로 하여 제조한 poly(BPA-co-MA)-1의 NMR스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 0.9 ppm 부근의 피크는 MA와 BPA의 메틸렌기의 수소에 기인한다. 1.8 ppm 부근의 피크는 MA의 메틸기의 수소와 BPA의 메틸기의 수소에 기인한다. 7.1 ppm 부근의 피크는 BPA 단위의 비페닐기의 4번의 8개의 수소에 해당하



Scheme 1. Copolymerizations of BPA-MA.

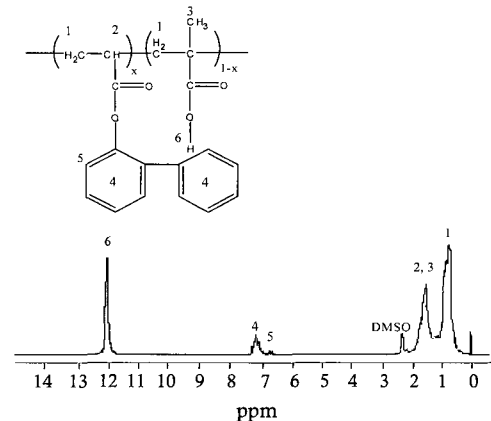


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of the copolymer BPA-MA in DMSO-d₆.

고 6.8 ppm의 피크는 비페닐기의 5번의 수소에 해당한다. 12 ppm 부근의 피크는 MA의 카복시기의 수소에 해당하는 것이다. Figure 1의 7.1과 6.8 ppm의 BPA 단위의 비페닐기의 수소 피크의 면적과 12 ppm 부근의 MA 단위의 카복시기의 수소 피크 면적을 이용하여 아래의 식에 의해 공중합체의 조성 즉 BAA 단위 및 MA 단위를 계산하였다.

$$\frac{1-x}{9x} = \frac{12 \text{ ppm의 피크 면적}}{6.8 \text{ 및 } 7.1 \text{ ppm의 피크의 면적}} \quad (1)$$

계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 두 종류의 공중합체의 중합수율도 Table 1에 나타내었고 이들 공중합체의 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w) 및 그 비도 Table 1에 나타내었다. Poly(BPA-co-MA)-1 및 poly(BPA-co-MA)-2의 고유점도값은 0.34와 0.38 dL/g이었다. 이 결과는 BPA의 다른 공중합체인 BPA-비닐아세테이트계에서 공중합체의 고유점도 0.35 dL/g와 비슷하였다.⁵

BPA-MA를 65 °C, 48시간 라디칼 공중합하여 2종류의 공중합체를 제조하였을 때의 수율은 Table 1에서 보는 것처럼 86~98%로 상당히 높았다. 그리고 공중합체의 조성은 대체로 공급조성과 유사하였다. 후자의 결과는 두 가지 단량체의 반응성이 비슷할 뿐만 아니라 공중합체의 수율이 높아서 두 종류 단량체의 대부분이 공중합에 참여하였기 때문일 것이다.

단량체 반응성 비. BPA-MA계의 단량체 반응성 비를 구하기 위해 5 종류의 공급조성 물비에서 낮은 중합률로 공중합하여 각각의 공중합체중의 BPA 단위의 함량을 NMR 스펙트럼으로 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 공급조성의 BPA 몰분율과 공중합체 조성의 BPA 몰분율을 플로트한 공중합체 조성곡선을 Figure 2에

Table 1. Characterization of the Copolymers

copolymer	Feed composition [BPA]:[MA] (mol %)	Yield (%)	Copolymer composition ^b [BPA]:[MA] (mol %)	η^c (dL/g)	M_n^d	$\frac{M_w}{M_n}^d$
Poly (BPA-co-MA)-1 ^a	5:95	86	3.8:96.2	0.34	15500	1.6
Poly (BPA-co-MA)-2 ^a	10:90	89	7.2:92.8	0.38	22400	1.3

^aPolymerized radically in EtOH at 65 °C for 48 h. ^bDetermined by NMR spectroscopy. ^cIntrinsic viscosity was measured in DMF at 25 °C with Ubbelohde viscometer. ^dMeasured in THF with GPC.

Table 2. Results of Low Conversion Copolymerization of BPA-MA^a

Run no.	Feed composition (mole fraction)		Polymerization time (min)	Yield (%)	Copolymer composition ^b (mole fraction)	
	[BPA]	[MA]			[BPA]	[MA]
1	0.20	0.80	25	5.5	0.19	0.81
2	0.30	0.70	30	9.5	0.27	0.73
3	0.50	0.50	25	12.3	0.46	0.54
4	0.70	0.30	20	11.2	0.66	0.34
5	0.80	0.20	20	8.7	0.79	0.21

^aPolymerized radically in ethyl alcohol at 65 °C. ^bMeasured by ¹H-NMR.

나타내었다. Figure 2에서 보는 것처럼 공중합체중의 BPA의 공급조성이 0.7까지는 대각선보다 약간 아래쪽에, BPA의 공급조성이 그 이상에서는 대각선보다 약간 위쪽에 나타나 있다. 따라서 두 단량체의 반응성은 비슷할 것으로 예측된다. 단량체 반응성비를 구하기 위해 Kelen-Tüdös 식 (2)를 아래에 나타내었다.^{10,11}

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (2)$$

$$\eta = G/(\alpha + F), \xi = F/(\alpha + F), F = X^2/Y, G = X(Y-1)/Y, \alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$$

$$X = [M_1]/[M_2], Y = [m_1]/[m_2]$$

이 식에서는 r_1 은 BPA (1)의 단량체 반응성 비이고 r_2 는 MA (2)의 단량체 반응성 비이다. 또 이 식에서 $[M_1]$ 과 $[M_2]$ 는 공중합 공급조성의 BPA와 MA의 각각의 몰분율이고 $[m_1]$ 과 $[m_2]$ 는 공중합체중의 BPA와 MA의 각각의 몰분율이다. 다른 기호는 이들에 관계하는 파

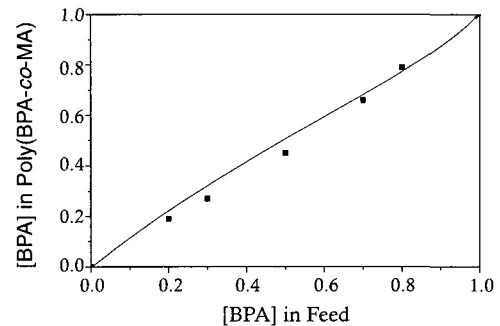


Figure 2. Copolymer composition curve in the copolymerization of BPA(1) with MA(2) at 65 °C.

Table 3. Parameters for Determination of Monomer Reactivity Ratios of BPA(1)-MA(2) System

Run no.	X^a	Y^b	F^c	G^d	α^e	$\xi = F/(\alpha + F)$	$\eta = G/(\alpha + F)$
1	0.25	0.24	0.26	-0.78	1.05	0.19	-0.60
2	0.43	0.37	0.50	-0.73	1.05	0.32	-0.47
3	1.00	0.82	1.22	-0.22	1.05	0.54	-0.10
4	2.33	1.94	2.80	1.13	1.05	0.73	0.29
5	4.00	3.76	4.25	2.94	1.05	0.80	0.55

^a $X = M_1/M_2$, ^b $Y = m_1/m_2$, ^c $F = X^2/Y$, ^d $G = X(Y-1)/Y$, ^e $\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$. M_1 and M_2 : Mole fraction of monomers 1 and 2 in feed. m_1 and m_2 : Mole fraction of monomers 1 and 2 in copolymer.

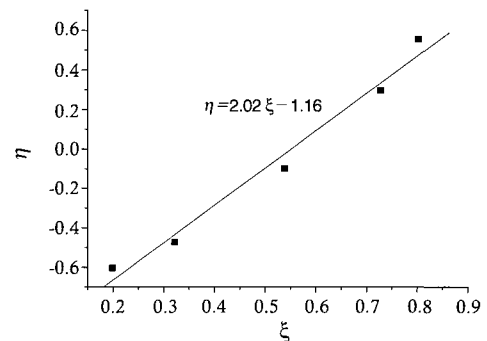


Figure 3. Kelen-Tüdös plot of BPA-MA system.

라미터들이다.

Table 2의 공급조성과 공중합체 조성을 사용하여 η 와 ξ 를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 η 를 ξ 에 대해 플로트한 것을 Figure 3에 나타내었는데 이 그림의 직선에서 기울기(2.02)와 절편(-1.16)을 구하여 식에 대입하여 단량체 반응성비 r_1 (BPA)과 r_2 (MA)를 구하였다. 그 결과, r_1 은 0.86이고 r_2 는 1.21였다. $r_1 \times r_2$ 는 1.04이고 이것은 이 공중합체가 상당히 이상적인 랜덤 공중합체의 구조를 가지는 것을 뜻한다. 이러한 랜덤 공중합체는 드문데로서 참고자료가 될 수 있다. BPA-아크릴산계는 BPA-MA계와는 달리 교호성의 경향을 나타내는 공중합체였다.⁷

중합체의 열적성질. BPA-MA 공중합체의 TGA thermogram을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 것처럼 이들 두 종류의 공중합체의 열분해 특성은 대략 230~300 °C, 400~500 °C에서 큰 분해가 일어났다. 이것은 230~300 °C의 분해는 물이 제거되면서 anhydride가 생성되는 것과¹² 아울러 에스테르기와 칼복실기가 이산화탄소 형태로 분해되는 것으로 추정된다. 400~500 °C의 분해는 공중합체 backbone의 분해를 나타내고 있다. BPA-MA 공중합체의 DSC thermogram을 Figure 5에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 poly(BPA-co-MA)-1의 유리 전이 온도는 168.9 °C였고 poly(BPA-co-MA)-2의 유리 전이 온도는 189.4 °C였다. 이것은 문헌에¹² 메타크릴산 단일중합체의 유리 전이 온도가 185 °C에 나타난 것과 거의 비슷한 결과를 보여 주고 있다.

공중합체의 2PP 방출. BPA-MA계에서 2PP의 방출량이 pH에 미치는 영향을 살펴보기 위해 BPA 공급조성을 5 몰%로 제조한 poly(BPA-co-MA)-1의 2PP의 방출량을 방출시간에 따라 플로트한 것을 Figure 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 방출시간 72시간까지 pH가 다른 세가지 완충용액에서 2PP가 pH 5를 제외하고 75% 이상 방출되었다. 방출시간이 72시간까지 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 24,

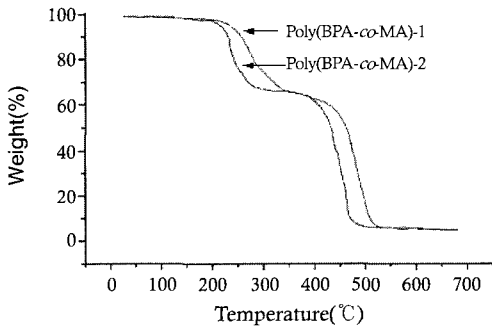


Figure 4. TGA thermograms of the copolymers.

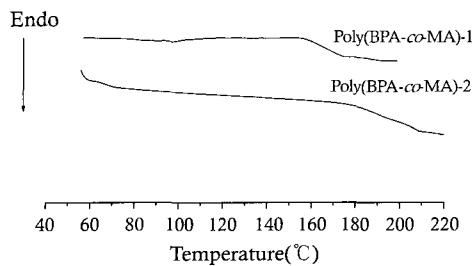


Figure 5. DSC thermograms of the copolymers.

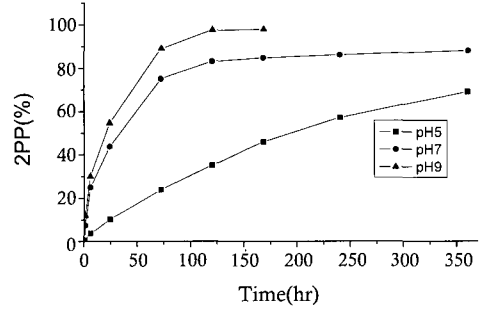


Figure 6. Release of 2PP from copolymer BPA-MA-1 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

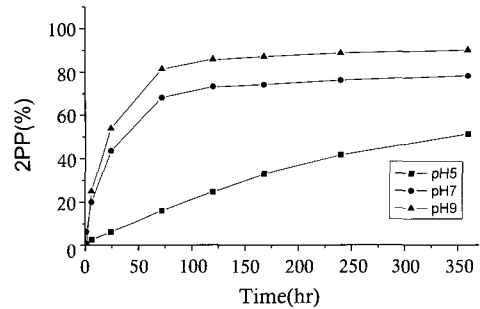


Figure 7. Release of 2PP from copolymer BPA-MA-2 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

75, 89%였다. BPA공급조성 10 몰%로 하여 제조한 poly(BPA-co-MA)-2의 2PP의 방출량을 시간에 따라 플로트한 것이 Figure 7이다. 그림에서 방출시간이 72시간까지 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 대략 16, 73, 및 86%였다. 2PP moiety를 많이 함유하는 poly(BPA-co-MA)-2가 그 moiety를 적게 함유하는 poly(BPA-co-MA)-1 보다 PP의 방출량이 적었다. 이것은 2PP moiety가 소수성으로 작용하여 poly(BPA-co-MA)-2가 poly(BPA-co-MA)-1보다 물과 접촉하기 어렵기 때문이라 할 수 있다.⁸⁹ 아울러 이들 공중합체보다 친수성인 BPA-아크릴산 공중합체의 경우 BPA 조성 7.7 몰%에서 72시간까지 pH 5, 7, 및 9에서 방출된 2PP의 양은 대략 38, 85, 및 95%이었으므로 poly(BPA-co-MA)는 BPA-아크릴산 공중합체보다 장시간 2PP를 방출하는 서방형 고분자이다.

결론

항균제로 이용되고 있는 2-페닐페놀을 염화아크릴로일과 반응시켜 합성한 BPA를 MA와 라디칼 공중합하여 친수성 고분자를 만들었다. BPA-MA 공중합체를 핵자기공명 스펙트럼으로 분석한 이들 공중합체중의 두 단량체의 조성을 사용하여 Kelen-Tüdös 방법으로 BPA(1)와 MA(2)의 단량체 반응성 비를 구하였다. 그 결과 r_1 은 0.86이고 r_2 는 1.21였다. $r_1 \times r_2$ 는 1.04이고 이것은 이 공중합체가 이상적인 랜덤 공중합체이라는 것을 의미한다. Poly(BPA-co-MA)-1과 poly(BPA-co-MA)-2의 수평균분자량은 각각 15500과 22400이었고, polydispersity는 1.6과 1.5였다. 그리고 이들 공중합체들의 열분해 온도는 230~300 °C와 400~500 °C였고, 유리 전이 온도는 169 °C와 189 °C였다. 이들 고분자로부터 가수분해를 통해 방출되는 2PP의 양은 pH가 증가할수

록 BPA를 적게 함유할수록 많았다. 이것은 pH 증가에 따라 카르본산기가 이온화되어서 친수성이 증가하기 때문이고 아울러 poly(BPA-*co*-MA)-1이 poly(BPA-*co*-MA)-2보다 소수성이 작고 물과 친화력이 크기 때문이다. 아울러 이 공중합체는 보다 친수성인 BPA-아크릴산 공중합체보다 2PP 방출속도도 느렸다. 따라서 poly(BPA-*co*-MA)는 2PP를 너무 빨리 방출하는 후자의 고분자보다 좋은 서방형 고분자가 된다.

참 고 문 헌

1. C. U. Pittman, Jr., G. A. Stahl, and H. Winters, *J. Coat Technol.*, **50**, 49 (1978).
2. I. Mitamura and Y. Arimatsu, U. S. Patent, 5,583,230 (1996).
3. W. B. Deichman and M. L. Keplinger, "Industrial Toxicology, Phenols and Phenolic Compounds", in *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, G. D. Clayton and F. E. Clayton, Editors, 3rd edn., Wiley, New York, Vol **2A**, p. 2616 (1981).
4. Y. F. Sasaki, S. Kawaguchi, A. Kamaya, M. Ohshita, K. Kabasawa, K. Iwama, K. Taniguchi, and S. Tsuda, *Mutation Research*, **519**, 103 (2002).
5. T. Ishikawa and S. Asai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2177 (1983).
6. S. H. Hyun, M. W. Kim, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **27**, 443 (2003).
7. S. H. Hyun, M. W. Kim, K. H. Hong, K. E. Min, and W. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, accepted.
8. W. S. Kim, S. H. Lee, I. K. Kang, and N. K. Park, *J. Controlled Releases*, **9**, 281 (1989).
9. W. S. Kim, S. W. Jung, J. K. Jang, G. H. Kim, and J. K. Lee, *Korea Polym. J.*, **6**, 414 (1998).
10. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9** (1), 1 (1975).
11. S. S. Kim, S. W. Lee, J. L. Haw, and W. S. Huh, *Polymer(Korea)*, **26**, 9 (2002).
12. J. W. Nemeč and W. Bauer, Jr., "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, 2nd edn., John Wiley and Sons, New York, Vol **1**, p 221 (1985).