

항균제로서 2-페닐페놀의 Moiety를 가지는 고분자의 합성과 특성

현석희 · 김민우 · 전일련* · 김우식†

경북대학교 고분자공학과, *경일대학교 공업화학과
(2003년 7월 21일 접수, 2003년 9월 2일 채택)

Synthesis and Characterization of Polymers with the Moiety of 2-Phenylphenol as a Microbicide

Seok-Hee Hyun, Min-Woo Kim, Il-Ryun Jeon*, and Woo-Sik Kim†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, 33 Buho-ri, Hayang-up, Gyeongsan-si, Hayang 712-701, Korea

†e-mail : wskim@bh.knu.ac.kr

(Received July 21, 2003; accepted September 2, 2003)

초록 : 항균제인 2-페닐페놀을 아크릴로일 클로라이드와 반응시켜 2-비페닐릴 아크릴레이트를 합성하고 이를 호제성분의 주요단량체인 메틸 메타아크릴레이트와 아크릴산과 3성분 라디칼 공중합시켜 2-페닐페놀 moiety를 가지는 공중합체를 합성하였다. 이들 고분자중의 2-비페닐릴 아크릴레이트 단위는 핵자기공명스펙트라로부터 각각 4.2 몰%와 9.1 몰%로서 측정되었다. 이들 고분자의 수평균 분자량은 15000~16000이었다. 이들 고분자는 가수분해를 통해 2-페닐페놀을 방출하였고 방출되는 양은 pH 증가에 따라 증가하였다. 방출된 용액은 양성균 *S. aureus* 보다 음성균 *E. coli*에 대해 보다 높은 항균성을 나타내었다.

ABSTRACT : 2-Biphenyl acrylate (BPA) was synthesized by the reaction of 2-phenylphenol as a microbicide with acryloyl chloride, and copolymers with the moiety of 2-phenylphenol were prepared by the radical terpolymerization of BPA-methylmethacrylate-acrylic acid. The contents of BPA unit in the polymers were found to be 4.2 mol% and 9.1 mol% from their nuclear magnetic resonance spectra. The number-average molecular weights of the polymers were in the range of 15000 to 16000. 2-Phenylphenol was released through the hydrolysis of the polymers. The release rate of the microbicide increased with increasing pH of the release medium. The released solution showed higher microbicidal activity for *E. coli* as a negative microbe than *S. aureus* as a positive microbe.

Keywords : 2-phenylphenol, microbicide, 2-biphenyl acrylate, terpolymerization, release.

1. 서론

항균제를 고분자에 결합시켜 고분자로부터 서서히 항균제를 방출하는 서방형 고분자 항균제가 오늘날 요구되고 있다.^{1,2} 이러한 고분자 항균제는 몇 가지가 보고되어 있다. 그 예로서 주석을 에스테르기에 결합시킨 아크릴 고분자와³⁻⁸ 8-히드록시퀴놀린의 moiety를 역시 에스테르기에 결합시킨 아크릴 고분자가^{9,10} 있다. 전자의 고분자는 오염방지 선박용 페인트로 사용되고 있으나 주석의 강한 독성이 문제가 되고 있다.¹¹⁻¹³ 후자의 고분자는 항균성의 효능이 불충분한 것으로 보고되고 있다.² 본 연구자들은 방부제 또는 오염방지 항균제로 이용되고

있는 *m*-크레졸을 함유하는 아크릴 고분자를 합성하고 이 고분자는 음성균보다 양성균에 보다 높은 항균성을 나타낸다는 것을 보고한 바 있다.¹⁴

2-페닐페놀 (2PP)는 감귤류의 항균제로서 그리고 산업제품의 보존제로서 뿐만 아니라 살균제, 소독제 등으로 널리 이용되고 있다.^{15,16} 아울러 2PP가 에스테르기를 통해 결합된 아크릴레이트 즉, 2-비페닐릴 아크릴레이트 (BPA)를 비닐 아세테이트, *N*-비닐 피롤리돈 및 스티렌 각각과 공중합하여 만든 공중합체는 메탄올-완충용액 중에서 2PP가 서서히 방출된다는 것이 보고되어 있다.¹⁷ 그러나 BPA를 함유하는 고분자가 합성되어 있다고 할 지라도 물 중에서 2PP를 방출하는 고분자의 특성은 이

용면에서 실제로 중요한데도 불구하고 이에 대한 검토가 되어 있지 않을뿐더러 방출되는 2PP의 특정군에 대한 항균성도 기초자료로 중요하지만 이것 또한 검토되어 있지 않다.

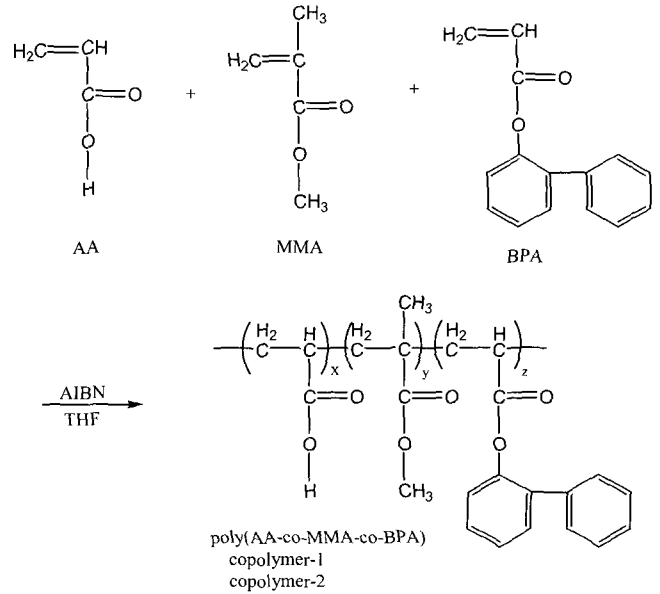
따라서 본 연구에서는 BPA와 호제성분의 단량체인 메틸 메타아크릴레이트 및 아크릴산을 3성분 라디칼 공중합하여 항균제 2PP moiety를 함유하는 친수성 아크릴 고분자를 합성하였고 이 고분자의 2PP 방출특성 및 항균성을 조사하였다.

2. 실험

시약. 아크릴로일 클로라이드 (Aldrich), 트리에틸아민 (TEA, Aldrich), 2PP (Aldrich)은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 시약급을 메탄올로 재결정하였고, 테트라히드로퓨란 (THF)은 시약급을 나트륨 존재 하에 환류한 후 증류하였으며, 아크릴산 (AA)은 시약급을 copper stearate 존재 하에 감압 증류하여 사용하였고, 메틸 메타아크릴레이트 (MMA)는 시약급을 5% 수산화나트륨 수용액으로 세척하고 염화칼슘으로 물을 제거한 후 히드록퀴논의 존재 하에 감압증류하여 사용하였다. 2PP 방출실험에 사용한 반투막은 분자량이 1000이하의 물질을 통과시킬 수 있는 Spectrum Medical사의 제품이었다. 그 외 화합물은 시약급을 그대로 사용하였다.

단량체의 합성. 2PP moiety를 가지는 BPA는 2PP와 아크릴로일 클로라이드를 다음과 같이 반응시켜 합성하였다. 2PP 10.0 g (0.06 mol)과 TEA 9.8 mL (0.07 mol)를 THF 100 mL에 녹이고 여기에 아크릴로일 클로라이드 4.8 mL (0.06 mol)을 THF 8 mL에 녹인 용액을 0 °C에서 교반하면서 서서히 떨어뜨렸다. 이 혼합물을 교반하면서 20 °C에서 24시간 반응시켰다. 용매를 제거한 액체생성물을 5% NaHCO₃ 수용액으로 세척한 후 다시 물로 세척하였다. 세척한 액체를 1.5 mmHg에서 감압증류하여 121~123 °C (문헌¹⁷: 120~122 °C/1.5 mmHg)의 생성물 9.5 g (수율 71.5%)을 얻었다.

공중합체의 제조. 삼원공중합체 poly(AA-co-MMA-co-BPA)는 Scheme 1의 반응식에 따라 다음과 같이 합성하였다. 공중합체-1에 대해서 AA, MMA 및 BPA 3가지 단량체를 0.41 g (10 mol%): 5.41 g (85 mol%): 0.67 g (5 mol%) 비율로 하고, 공중합체-2에 대해서는 그 3종류의 단량체를 0.41 g (10 mol%): 5.09 g (80 mol%): 1.35 g (10 mol%) 비율로 하여 THF 20 mL에 녹이고 여기에 3가지 단량체의 합친 물에 대해 1×10⁻² 몰 비의 AIBN을 첨가하였다. 이 용액을 50 mL의 앰플에 넣고 탈기하였



Scheme 1. Terpolymerization of AA-MMA-BPA.

다. 이 중합관을 65 °C의 항온조에서 48시간 동안 반응하였다. 생성된 중합체는 다량의 n-헥산에 침전시켜 분리하고 감압 건조하였다

측정. 단량체와 공중합체의 양성자 핵자기 공명 (NMR) 스펙트럼은 Bruker사의 Avance Digital 400 NMR 분광계로 측정하였다. 단량체의 질량스펙트럼은 Hewlett Packard 5985A 질량 분석계로 측정하였다. 공중합체의 열분해온도는 Seiko TG/DTA 320A 열 중량 분석기 (TGA)로 질소기류 하에서 30 °C/min의 속도로 측정하였고, 유리전이 온도 (T_g)는 TA Instrument DSC 2910 시차 주사 열량 분석기 (DSC)를 사용하여 질소기류 하에서 10 °C/min 속도로 측정하였다. 공중합체로부터 가수분해되어 방출되는 항균제 2PP의 농도를 측정하는데 이용하기 위해 인산수소나트륨과 인산이수소칼륨을 사용하여 제조한 pH 5, 7 및 9의 완충용액에서 2PP의 몰 흡광계수를 Shimadzu UV-2100 분광광도계로 측정하였다. 공중합체의 분자량은 용매로 THF를 사용하여 Waters사 Alliance 2000 젤투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정하였다.

방출실험.^{10,18} 두 종류의 공중합체 시료를 100 mesh 보다 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 일정시간마다 3 mL를 취하여 공중합체로부터 방출된 항균제의 농도를 UV분광 광도계로 측정하였다. 측정할 때에 사용

한 3 mL 용액은 반투막 안에 되돌려 넣었다.

항균 시험. 합성한 공중합체-1의 항균성 시험은 균주 로 양성균 *S. aureus*와 음성균 *E. coli*를 선택하여 pH 7 조건에서 8일 방출한 액에 10⁴ 배 희석한 균주용액 100 μL를 첨가한 뒤 진탕법¹⁹ 따라 하였다. 비교시험을 하기 공중합체-1 50 mg 중에 있는 2PP 양의 50%에 해당하는 2 × 10⁻³ mol/L 용액의 항균시험도 하였다.

3. 결과 및 토론

공중합체의 확인. 단량체 BPA의 NMR스펙트럼은 피이크면적과 화학적 이동에 의하면 5.8 ppm과 6.4 ppm 부근에서 비닐기의 메틸렌 수소피이크를 나타내었고 6.1 ppm 근처에서 비닐기의 메틴의 수소피이크를 나타내었다. 또한 7.2~7.4 ppm에서 벤젠환의 수소피이크를 나타내었다. BPA의 질량스펙트럼은 질량수 224에서 피이크를 나타내었고 이 값은 BPA의 분자량에 해당한다.

BPA를 10 몰%로 하여 제조한 공중합체-2의 NMR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 폴리(메틸 메타아크릴레이트)의 NMR스펙트럼에 의하면 이 공중합체의 0.8~1.1 ppm 부근에서의 두 개의 피이크는 MMA 단위의

α-메틸기의 수소에 기인하는 것이다. 1.1~1.4 ppm 부근에서 폭넓은 shoulder는 AA와 BPA의 메틸렌기의 수소에 기인한다. 1.6 ppm 부근의 작은 피이크와 2.5 ppm 부근의 약한 shoulder는 MMA 단위의 메틸렌기의 isotactic dyad의 수소로 추측된다. 2.0 ppm 부근의 피이크는 AA와 BPA의 메틸기의 수소에 기인하지만 이 피이크에는 MMA의 메틸렌기 syndiotactic dyad의 수소도 포함되었을 것으로 추측된다. 3.7 ppm 부근의 예리한 피이크는 MMA의 메톡시기의 수소에 기인한다. 7.4 ppm 부근의 피이크는 BPA 단위의 비페닐기의 수소에 해당하는 것이다. 7.1 ppm 부근의 작은 피이크는 산소가 결합된 비페닐기의 탄소의 바로 좌측탄소의 수소로 판단된다.

Figure 1의 7.1 ppm 부근과 7.4 ppm 부근의 BPA 단위의 비페닐기의 수소피이크의 면적, 3.7 ppm 부근의 MMA 단위의 메톡시기의 수소피이크의 면적, 그리고 0.6~2.7 ppm의 피이크 면적을 이용하여 아래의 3개의 식에 의해 공중합체의 조성 즉 MMA 단위, AA 단위 및 BPA 단위를 계산하였다. 이 경우 0.6~2.6 ppm의 피이크면적은 공중합체의 NMR 수소피이크에서 설명한 것처럼 BPA 단위의 비페닐기의 수소와 MMA 단위의 메톡시기의 수소를 제외한 모든 수소에 기인하는 것으로 간주하였다.

$$z = 1 - x - y \tag{1}$$

$$\frac{3y}{9z} = \frac{3.7 \text{ ppm의 피이크 면적}}{7.1 \text{ ppm과 } 7.4 \text{ ppm의 피이크 면적}} \tag{2}$$

$$\frac{3x + 5y + 3z}{3z} = \frac{0.6 \sim 2.7 \text{ ppm의 피이크 면적}}{3.7 \text{ ppm의 피이크 면적}} \tag{3}$$

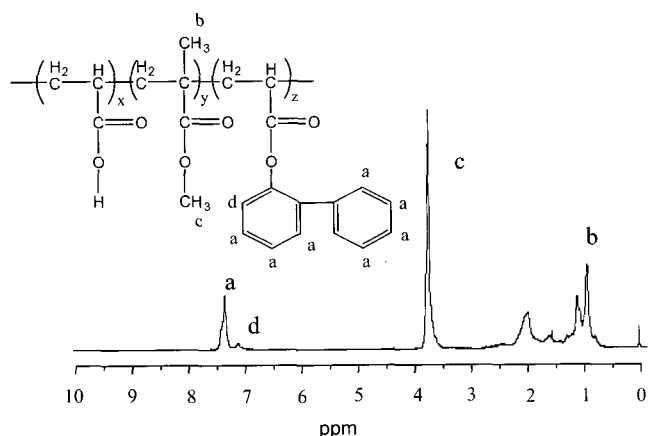


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of the copolymer-2 in trifluoroacetic acid-d₁.

계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 두 종류의 공중합체의 중합수율도 Table 1에 나타내었고 이들 공중합체의 수평균 분자량 (M_n), 중량평균 분자량 (M_w) 및 그 비도 Table 1에 나타내었다.

몰 비를 달리한 두 종류의 AA-MMA-BPA계를 48시간

Table 1. Characterization of the Copolymers

copolymer	feed composition		yield (%)	copolymer composition ^a			
	[AA] : [MMA] : [BPA]	(mol%)		[AA] : [MMA] : [BPA]	M _n ^b	M _w ^b	M _w /M _n
copolymer-1	10 : 85 : 5		94	13.8 : 82.0 : 4.2	15300	38900	2.5
copolymer-2	10 : 80 : 10		88	18.8 : 72.1 : 9.1	16200	50300	3.1

^aDetermined by NMR spectroscopy.

^bMeasured in THF with GPC.

중합시켰을 때 그 수율은 Table 1에서 보는 것처럼 88~94%로 높았다. 그리고 공중합체의 조성은 대체로 공급 조성과 유사하였다. 후자의 결과는 3가지 단량체의 반응성이 비슷할 뿐만 아니라 공중합체의 수율이 높아서 3종류 단량체의 대부분이 공중합에 참여하였기 때문 일 것이다.

공중합체의 열적성질. 공중합체의 TGA thermogram을 Figure 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 이들 두 종류의 공중합체의 열분해 특성은 거의 비슷하였고 초기열분해온도는 대략 250 °C였다.

공중합체의 DSC thermogram을 Figure 3에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 공중합체-1의 T_g 는 106.0 °C였고 공중합체-2의 T_g 는 105.4 °C였다. 이 두 고분자가 비슷한 열적성질을 나타내는 것은 조성만 약간 차이가 나는 동일한 단량체로 구성된 공중합체일 뿐만 아니라 분자량도 큰 차이가 없기 때문일 것으로 생각된다.

공중합체의 2PP 방출. 제조한 공중합체-1과 공중합체-2를 pH 5, 7 및 9의 완충용액에 담구어 두었을 때 이들 용액은 253 nm에서 2PP의 자외선 흡수 띠가 나타나고 시간이 지나면서 점점 흡수 띠의 강도가 증가하

는 것을 관측하였다. 이것은 이들 완충용액에서 2PP가 방출되는 것을 의미한다.

공중합체로부터 가수분해되어 방출되는 2PP의 양을 측정하는데 필요한 2PP의 몰 흡광계수는 흡수파장 253 nm와 완충용액 pH 5, 7 및 9에서 각각 3.090, 3.280 및 2.510였다. pH에 따른 253 nm에서 2PP의 몰 흡광계수의 차이는 pH 증가에 따라 2PP의 히드록시기의 해리에 기인하는 것으로 생각된다.

2PP의 방출량이 pH에 미치는 영향을 살펴보기 위해 BPA 공급조성을 5 몰%로 제조한 공중합체-1의 2PP의 방출량을 방출시간에 따라 플로트한 것을 Figure 4에 나타내었다.

이 그림에서 보는 것처럼 방출시간 3일까지는 pH가 다른 세가지 완충용액에서 2PP가 10~15% 방출되었으나 pH의 영향은 작은 것으로 나타났다. 이것은 방출초기에는 공중합체의 입자표면에 결합된 2PP moiety가 먼저 가수분해되기 때문인 것으로 추측된다. 방출시간이 20일까지 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 11%, 12%, 35%였다. 방출량은 pH증가에 따라 증가하였다. pH 9에서는 pH 5와 7보다 방출량이 훨씬 증가하였는데 알칼리성에서의 방출량이 산성이나 중성에서 보다 훨씬 큰 것은 에스테르기의 가수분해가 산성이나 중성에서보다 알칼리성에서 가수분해가 잘 일어나는 것이 하나의 원인일 수 있고 다른 하나는 공중합체중의 아크릴산단위의 카르복실기의 수소가 산성이나 중성에서보다 알칼리성에서 해리되기 쉽고 수소이온이 많이 해리되면 공중합체가 보다 친수성이 되어 공중합체 입자의 내부까지 물이 침투되어 입자내부의 에스테르기가 가수분해되기 쉽기 때문일 것으로 생각된다.^{10,14,18}

역시 pH에 따른 2PP의 방출량을 조사하기 위해 BPA 공급 조성 10 몰%로 하여 제조한 공중합체-2의 2PP의

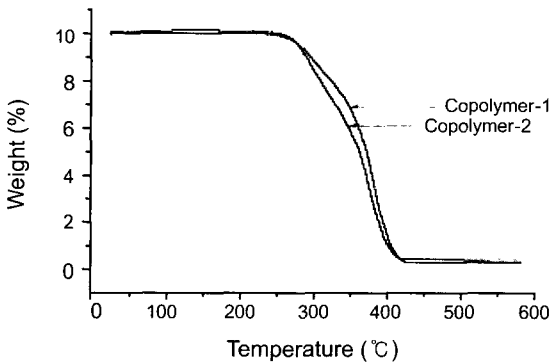


Figure 2. TGA thermograms of the copolymers.

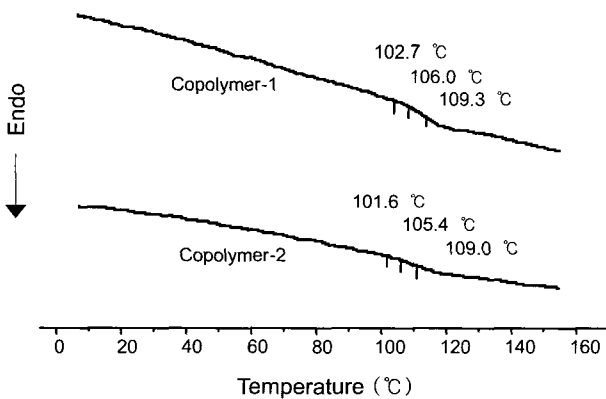


Figure 3. DSC thermograms of the copolymers.

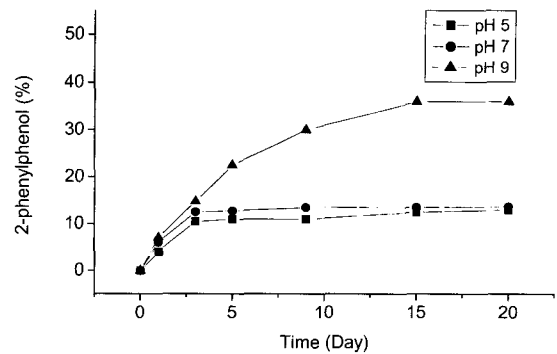


Figure 4. Release of 2-phenylphenol from the copolymer-1 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

방출량을 시간에 따라 플롯한 것이 Figure 5이다.

이 그림에서 방출시간이 20일 지나더라도 pH 5, 7, 및 9에서의 방출량은 대략 7%, 6%, 및 15%였다. PH 증가에 따라 방출되는 2PP의 방출량의 경향은 15일까지는 공중합체-1의 방출량의 경향과 동일하였다. 다만 2PP moiety를 많이 함유하는 공중합체-2가 그 moiety를 적게 함유하는 공중합체-1보다 2PP의 방출량이 훨씬 적었다. 구체적으로 살펴보면 방출시간을 5일을 기준으로 하였을 때 공중합체-1은 2PP 방출량이 pH 5와 7의 경우 12%와 13%, pH 9의 경우 24%정도인데 반해 2PP moiety를 많이 함유하는 공중합체-2는 2PP 방출량이 pH 5와 7의 경우 5% 정도이고 pH 9의 경우 12%정도로 적어졌다. 이것은 2PP moiety가 소수성으로 작용하여 공중합체-2가 공중합체-1 보다 물과 접촉하기 어렵기 때문이다.^{10,14,18}

따라서 2PP의 방출량을 조절하기 위해서는 pH는 물론 공중합체중의 BPA의 함량이 중요한 요인이 되는 것으로 판단된다. 그리고 pH와 BPA 함량에 따른 공중합체-1과 공중합체-2의 방출량을 고려하면 BPA, AA 및 MMA로 구성되는 공중합체는 BPA를 장시간 조절 방출하는 고분자가 될 수 있다는 것을 알 수 있다.

공중합체의 항균성. 두 종류 공중합체의 음성균 *E. coli*와 양성균 *S. aureus*에 대한 항균성을 나타낸 것이 Figure 6이다.

이 그림에서 보는 것처럼 pH 7에서 BPA를 4.2 몰% 함유한 공중합체-1의 8일 방출된 용액의 항균성은 음성균에 대해서 38% 였고, 양성균에 대해서는 8% 정도로 음성균이 양성균보다 항균성이 높았다. 그리고 비교 시험으로 공중합체-1의 전체 2PP 양의 약 50%에 해당하는 0.002 mol/L 2PP의 항균성은 음성균과 양성균에 대해 각각 99%와 19% 였다. 공중합체-1의 8일 방출된 용액의 항균성이 비교시험보다 낮게 나타난 이유는 방

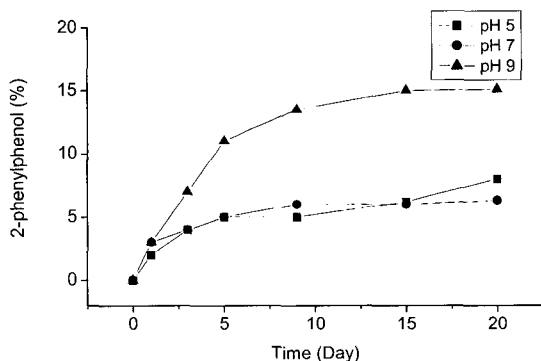


Figure 5. Release of 2-phenylphenol from the copolymer-2 in the buffer solutions of pH 5 (■), pH 7 (●), and pH 9 (▲) at 30 °C.

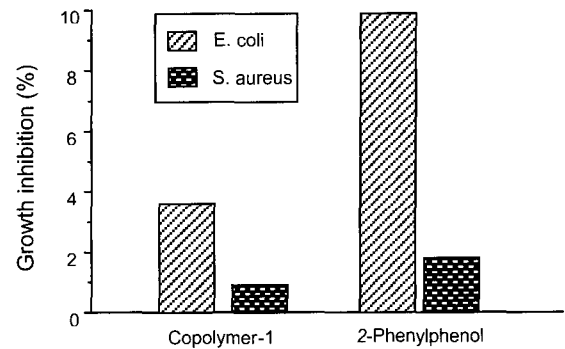


Figure 6. Microbe growth inhibition by the released 2-phenylphenol.

출된 2PP의 농도가 낮은 것에 기인한다. 전보에서¹⁴ 보고한 바와 같이 *m*-크레졸을 함유한 고분자는 양성균이 음성균보다 항균성이 높은 것으로 나타났다. 따라서 *m*-크레졸과 2PP를 함께 가지는 고분자를 합성하면 양성균, 음성균 모두에 효과적인 고분자 항균제가 될 것으로 생각된다.

4. 결론

항균제인 2PP를 아크릴로일 클로라이드와 반응시켜 BPA를 합성하였고, 이 단량체를 호제의 주요성분인 메틸 메타아크릴레이트와 아크릴산과 3성분 라디칼 공중합시켜 2PP moiety의 함량을 달리하는 두 종류의 아크릴 고분자를 합성하였다. 핵자기공명 스펙트럼으로 분석한 이들 고분자의 BPA함량은 4.2 몰%와 9.1 몰%였다. 이들 고분자의 초기열분해온도는 250 °C 정도였고 T_g 는 105~106 °C였다. 이들 고분자의 수평균 분자량은 15000~16000의 범위에 있었다. BPA를 적게 함유하는 고분자가 BPA를 많이 포함하는 고분자보다 가수분해를 통해 방출되는 2PP의 양이 많았다. 이것은 공중합체-1이 공중합체-2보다 소수성이 작아서 물과 친화력이 큰 것으로 해석 될 수 있다. 이들 공중합체로부터 방출되는 2PP의 양은 pH증가에 따라 증가하였다. 이들 공중합체에서 방출된 2PP는 양성균 *S. aureus*보다 음성균 *E. coli*에 대해서 높은 항균성을 나타내었다.

References

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. N. A. Ghanem, N. N. Messiha, N. E. Ikladios, and A. F.

- Shaaban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 97 (1981).
4. N. A. Ghanem, N. N. Messiha, M. M. A. El Malek, N. E. Ikladious, and A. F. Shaaban, *J. Coat. Technol.*, **53**, 57 (1981).
 5. A. F. Shaaban and A. A. Mahmoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1191 (1988).
 6. A. A. Mahmoud, A. F. Shaaban, M. M. Azab, and N. N. Messiha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1861 (1992).
 7. S. H. El-Hamouly, N. N. Messiha, and K. N. Abd El Nour, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2784 (1994).
 8. T. Iida, T. Sekiya, T. Kagyama, T. Sugizeki, and Moriya, *Chem. Lett.*, 1047 (1996).
 9. C. M. Sghibartz, Eur. Pat. Appl., 0,069,559 (1983).
 10. W. S. Kim, S. H. Lee, I. K. Kang, and N. K. Park, *J. Control. Releases*, **9**, 281 (1989).
 11. A. A. Arrags, N. Vasishtha, D. Sundberg, G. Bausch, H. L. Vincent, and D. C. White, *J. Ind. Micro.*, **15**, 277 (1995).
 12. N. Voulvoulis, M. D. Scrimshaw, and J. N. Lester, *Appl. Organometal Chem.*, **13**, 135 (1999).
 13. I. Talosa, L. Merlin, N. De Bertrand, I. M. Bayona, and J. Albaigest, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 145 (1992).
 14. W. S. Kim, S. H. Hyun, D. H. Lee, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, and I. K. Kang, *Polymer(Korea)* **26**, 293 (2002).
 15. W. B. Deichman and M. L. Keplinger, in *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 3rd ed., Wiley, New York, Vol. 2A, Ch. 36, p 2616 (1981).
 16. Y. F. Sasaki, S. Kawaguchi, A. Kamaya, M. Ohshita, K. Kabasawa, K. Iwama, K. Taniguchi, and S. Tsuda, *Mutation Research*, **519**, 103 (2002).
 17. T. Ishikawa and S. Asai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2177 (1983).
 18. W. S. Kim, S. W. Jung, J. K. Jang, G. H. Kim, and J. K. Lee, *Korea Polym. J.*, **6**, 414 (1998).
 19. M. W. Huh, I. K. Kang, D. H. Lee, W. S. Kim, D. H. Lee, L. S. Park, K. E. Min, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2769 (2001).