

생분해성 Polyester 계 고분자

강 혜 정

국립공업기술원 고분자화학과
(1992년 9월 2일 접수)

Biodegradable Polyesters

Hye-Jung Kang

Polymer Div., National Industrial Technology Institute
(Received September 2, 1992)

1. 서 론

고분자의 생분해성은 주쇄의 화학구조, 분자량, 결정성, 융점등 여러 가지 요인에 의해 영향을 받으므로 사용목적에 따라 필요한 물성과 분해성을 갖는 고분자재료를 설계·합성하여야 한다. 생분해성 고분자재료의 설계에 있어 가장 기본적으로 중요한 것은 monomer의 선택으로 고분자 주쇄에 지방족 ester, peptide, ether, urethane 등 가수분해가 가능한 결합을 포함할 때 그 고분자는 생분해성을 보유하게 된다.

현재까지 알려진 대표적인 생분해성 합성 고분자로는 지방족 polyester, polyvinylalcohol, polyethyleneglycol 등이 있으며 이들은 토양이나 물속에 존재하는 자연계의 미생물에 의해 분해, 자화되거나 또는 효소에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. 이 중에서도 aliphatic ester 결합을 갖는 고분자는 생분해성이 우수한 것으로 알려져 있어 범용재료 및 의료용재료로서의 응용을 목적으로 지방족 polyester 및 ester 결합을 함유하는 각종 공중합체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 생분해성 고분자의 합성에 관한 연구는 분해 mechanism의 규명, 분해성의 정확한 평가 및 안정성의 평가에 관한 연구와 함께 병행되어야 하며 그 중에서도 분해성 평가기준의 설정은 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 현재로서는 확실히 설정된 분해

성 평가방법은 없으나 일반적으로 효소에 의한 방법, 미생물에 의한 방법, 토양 매립시험, C¹⁴ 동위원소법 등이 사용되고 있으며 분해 전과 후의 고분자의 중량 변화, 기계적 성질 및 분자량의 변화, TOC(전유기탄소) 등을 측정함으로써 합성고분자의 분해성을 평가하고 있다.

본 고에서는 주쇄에 지방족 ester 결합을 갖는 생분해성 polyester 계 고분자를 중심으로 그 합성법 및 생분해성의 평가, 물리적 성질등에 관해 언급하고자 한다.

2. Polyester 의 분해성

Polyester 계 고분자 중에서도 polyethylene terephthalate, polyethylene terephthalate-isophthalate와 같은 aromatic polyester 계 고분자는 생분해되기 어려우며 이에 반해 aliphatic polyester는 생분해성이 좋은 것으로 알려져 있다[1-5].

Darby등[1]은 polyethylene adipate, polytetramethylene adipate 등의 비교적 낮은 분자량의 지방족 polyester 가 생분해성이 있음을 밝혔다.

Tokiwa등[2, 3]은 토양으로부터 분리한 penicillium sp. 14-3 및 penicillium sp. 26-1이 polyethylene adipate (PEA)를 분해함을 밝혔으며 정제한 이들 PEA 분해효소에 의해 분자량 25,000의 PCL 및

polycyclohexane dimethanoadipate도 분해되었지만 방향족 polyester는 분해되지 않음을 보고 하였다. 지방족 polyester는 fungi나 각종 lipase에 의해 분해되는데 Table 1은 여러가지 지방족 polyester에 대해 특히 *R. arrhizus*와 *R. delemar* Lipase에 의한 분해성을 TOC로 측정하여 나타낸 결과이다.

이와 같이 분해성이 좋은 것으로 알려져 있는 aliphatic ester 결합을 함유하는 polyester계 고분자의 생분해성은 또한 고분자의 micro구조, 분자량, side chain, melting point, 결정성 등에 의해 크게 영향을 받는다.

Table 1. Hydrolysis of Polyesters by *R. delemar* and *R. arrhizus* Lipases

Polyester	Mn	TOC formed by lipases (ppm)	
		<i>R. delemar</i>	<i>R. arrhizus</i>
Polyethylene adipate	2720	8360	9290
Polyethylene suberate	4050	1020	1620
Polyethylene azelate	4510	3080	3770
Polyethylene sebacate	1570	550	980
Polytetramethylene succinate	4240	150	210
Polytetramethylene adipate	1790	3360	2900
Polytetramethylene sebacate	2440	980	3300
Poly-2, 2-dimethyltrimethylene succinate	2370	240	50
Polypropiolactone	4270	2240	1600
Polycaprolactone (PCL)	6740	310	3610
Poly-cis-2-butene adipate	2700	580	550
Poly-cis-2-butene sebacate	6190	300	3430

Table 2는 몇 가지 aliphatic polyester에 대해 ASTM 방법에 의한 생분해성 측정결과를 비교하여 나타낸 것이다. Sample 1과 2는 생분해성의 side chain 의존성을 보여주는 예로서 ϵ -caprolactone의 개환중합에 의해 얻어진 분자량 40,000의 polycaprolactone (PCL)은 쉽게 분해되지만 pivalolactone의 개환중합에 의해 얻어진 side chain을 갖는 poly-pivalolactone의 경우 전혀 분해되지 않음을 알 수 있다. 또한 sample 4, 5의 polytetramethylene succinate에 대한 분해성 측정 결과로부터 생분해성은 분자량에도 의존함을 알 수 있으며 sample 6, 7, 8의 측정 결과는 불포화결합을 갖는 fumar 산을 base로 한 polyhexamethylene fumarate의 분해성 포화 dicarboxylic acid를 base로 한 polyhexamethylene succi-

nate의 분해성보다 낮음을 보여 준다. 또한 Tokiwa 등[3]은 여러가지 지방족 polyester의 melting point 변화에 따른 lipase에 의한 분해성을 조사하였는데 그 결과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 그 결과 melting point가 높아짐에 따라 생분해성이 낮아짐을 보고하였다.

Table 2. Biodegradability of Aliphatic Polyesters

Sample number	Description	Reduced viscosity	ASTM growth rating ^a
1	poly(ϵ -caprolactone)	0.7	4
2	poly-pivalolactone	0.1	0
3	poly(ethylene succinate)	0.24	4
4	poly(tetramethylene succinate)	0.59	1
5	poly(tetramethylene succinate)	0.08	4
6	poly(hexamethylene succinate)	0.91	4
7	poly(hexamethylene fumarate)	0.25	2
8	poly(hexamethylene fumarate)	0.78	2
9	poly(ethylene adipate)	0.13	4

^a Observed growth on specimens Rating
 None 0
 Trace of growth (< 10%) 1
 Light growth (10 to 30%) 2
 Medium growth (30 to 60%) 3
 Heavy growth (60% to complete coverage) 4

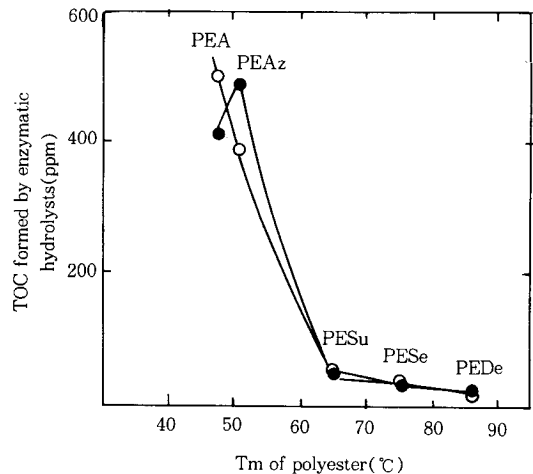
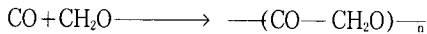


Fig. 1. Relationship between polyester Tm and the rate of hydrolysis by *R. delemar*(-O-) and hog pancreas lipases(-●-). (Mn of PEA, PESu, PEAz, PEAz, and PEDe were 2720, 4050, 4510, 1570 and 1610 respectively).

3. 생분해성 polyester 계 고분자의 합성

3. 1. Aliphatic polyester

생분해성을 갖는 대표적인 지방족 polyester로는 polylactide(PL), polyglycolide(PG) 그리고 polycaprolactone(PCL) 등이 실용화되어 주로 흡수성 봉합사 등의 의료용재료로 이용되고 있다. Fig. 2는 지방족 polyester 합성에 이용되는 cyclic ester의 종류를 나타낸 것이다. 고분자량의 PL, PG는 각각 이량화 lactone인 glycolide와 lactide를 단량체로 하여 개환중합에 의해 얻을 수 있으며[6-8], Masuda등[9]은 carbon monoxide와 formaldehyde로부터 아래와 같이 직접 합성하는 방법을 시도하였다.



높은 분해성과 결정성을 갖는 PG는 유기용매에 불용이며 또한 높은 melting point ($T_m=205^\circ\text{C}$)를 갖기 때문에 가공의 어려움이 있으며 PG보다 분해 속도가 느리고 결정성이 낮은 PL은 성형 가공하여 뼈 접합 보철재료 등으로 이용되고 있다[10, 11].

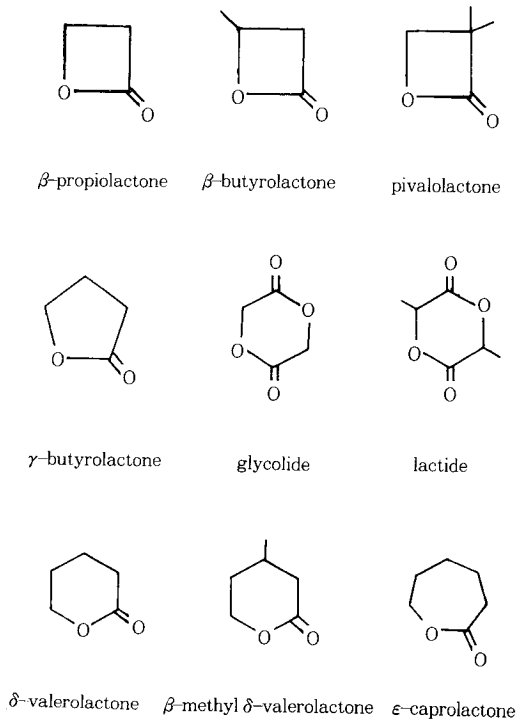


Fig. 2. Cyclic ester.

Polycaprolactone(PCL)은 ϵ -caprolactone의 개환 중합에 의해 생성되는 polyester로서 보철재료, 봉합사 및 방출조절성 의약품제에 이용된다. 열가소성의 결정성 polyester인 PCL은 T_m 이 약 60°C 이고 T_g 가 -60°C 로서 250°C 에 열분해가 시작되는 고분자로서 분자내에 친수성과 소수성 group을 함께 갖고 있어 다른 종류의 고분자와의 상용성이 우수한 고분자이다. Field등[12]은 P. pullulans에 의한 PCL의 분해성을 시간과 분자량의 함수로서 ($M_w=1250\sim 30,000$) 측정하였는데 Fig. 3에서와 같이 분해에 따른 중량감소는 분자량이 증가함에 따라 상당한 감소현상을 나타내었다.

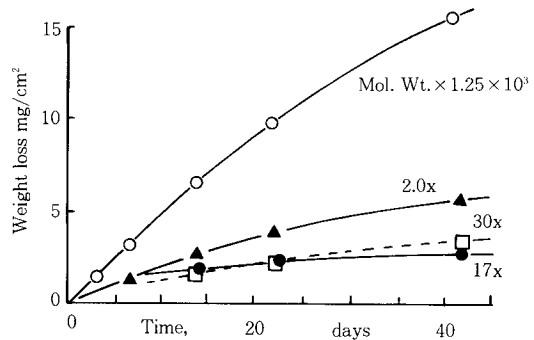


Fig. 3. Degradation of polycaprolactone by P. Pullulans at 30°C .

Potts[4]는 PCL 시편을 토양에 매립한 후 1년이 지나면 거의 완전히 분해된다고 보고하였다. Duda등[13]은 유기 aluminum 계 촉매를 이용한 THF 중에서의 중합을 통해 분자량 분포가 적은 PCL을 합성하였으며 PCL은 미국 UCC 사에 의해 TONE이라는 상품명으로 개발되어 시판되고 있으며 또한 일본에서도 다이셀 화학공업으로부터 푸락셀 H라는 상품명으로 개발되어 의약품, 접착제 등으로 사용되고 있다.

3. 2. Copolyester

3. 2. 1. Cyclic ester 의 ring-opening copolymerization

각각의 지방족 polyester 가 갖는 장·단점을 고려하여 물성과 가공성이 우수한 copolymer의 합성에 관한 연구가 이루어지고 있다. 현재 봉합사 및 drug delivery system 등 의료용재료로서 이용되고 있는 PG나 PL이 갖는 높은 결정성 및 낮은 친수성 등의

결점을 보완하기 위해 glycolide, lactide와 ε-caprolactone, poly(oxyalkylenes)와의 block 공중합체에 관한 연구가 이루어지고 있다[14, 15]. Kurcok등[16]은 THF 용액에서 potassium methoxide를 촉매로 하여 L-lactide와 δ-valerolactone과의 음이온 중합에 의해 methyl ester와 hydroxyl group을 갖는 AB type의 block copolymer를 합성하였다(Fig. 4).

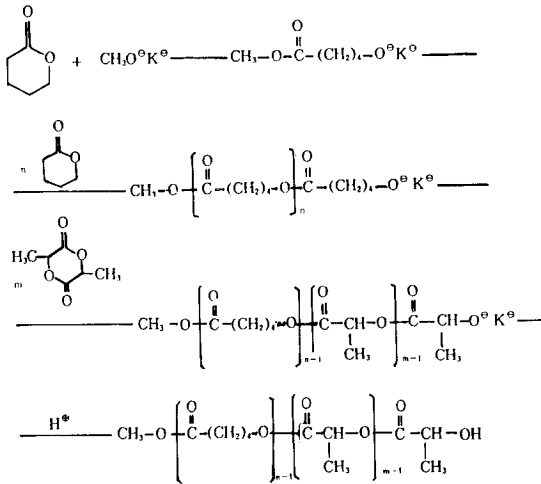


Fig. 4. Anionic block copolymerization of γ-valerolactone and L-lactide initiated with potassium methoxide.

Fukuzaki등[17, 18]도 glycolic acid, lactic acid와 lactone류와의 개환 축중합에 의해 수 천의 분자량을 갖는 각종 copolymer를 합성하였는데 그들은 미량의 물에 의해 γ-butyrolactone이 개환된 후 lactic acid와의 축중합반응이 일어나는 mechanism에 의해 copoly(lacticacid/γ-butyrolactone)을 얻었다. 또한 ε-caprolactone과 다른 lactone류와의 공중합이 연구되고 있는데 Feng등[19]은 ε-caprolactone과 다른 lactone과의 block copolymer를 합성하여 220 kg/cm²의 인장강도와 65 °C의 melting point를 갖는 분자량 3~4만의 copolymer를 얻어 이 polymer의 in vitro 분해성을 검토하고 있다.

3. 2. 2. Polyester의 transesterification

Copolyester는 aromatic polyester와 aliphatic polyester간의 ester 교환반응에 의해서도 합성된다[3,

20, 21]. Tokiwa등[3]은 polycaprolactone (PCL, Mn=25,000)과 PBT, PET, PEIP 등의 aromatic ester간의 transesterification에 의해 각종 copolyester를 합성하여 반응 시간과 PCL/aromatic polyester의 mole비 변화에 따른 Rh. delemar lipase에 의한 copolyester의 분해성을 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 copolyester의 분해성은 aromatic polyester의 양이 증가할수록 감소하였으며 또한 copolyester의 화학구조에도 의존함을 알 수 있었다.

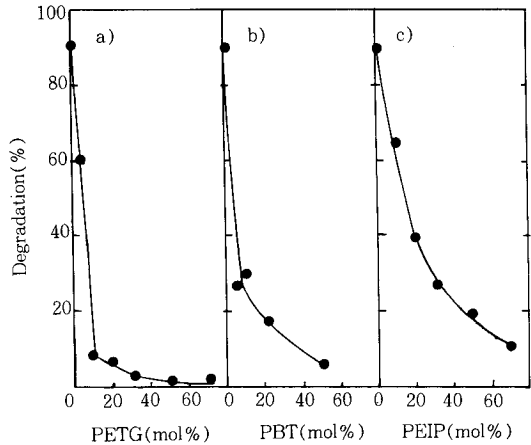


Fig. 5. Effect of molar ratio of PCL and aromatic polyester on the biodegradability of CPE by *Rhizopus delemar* lipase: (a), (b), and (c) indicate PCL-PETG, PCL-PBT and PCL-PEIP systems, respectively.

3. 3. 지방족 Copolyesteramide

3. 3. 1. Polyester와 polyamide와의 amide-ester 교환반응

Tokiwa[22]는 poly-ε-caprolactone과 nylon 6, nylon 66 또는 nylon 12를 Zinc acetate를 촉매로 하여 용융상태에서 반응시켰을 때 ester-amide 교환반응에 의해 각종 copolyesteramide가 합성됨을 보고하였으며 Rh. delemar lipase에 의한 이들 copolymer의 분해성을 조사하였다. Copolymer에서의 polyamide block의 길이는 반응시간과 polyester의 함량을 증가 시킴에 따라 짧아졌으며 분해성은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 polyamide block의 길이가 짧아짐에 따라 그리고 polyamide 양이 증가함에 따라 감소하였다.

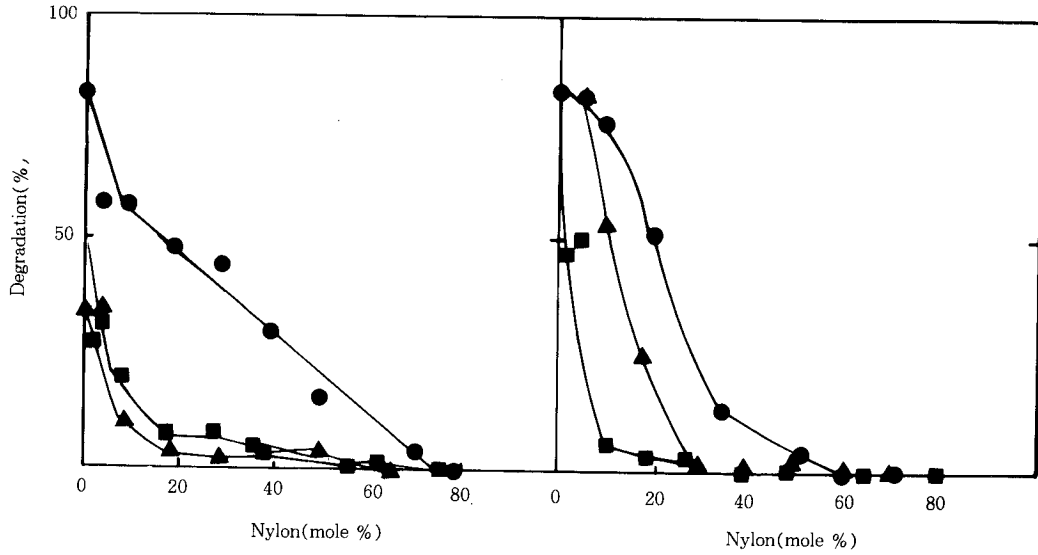


Fig. 6. Effect of the molar ratio of nylon and PCL on biodegradability of CPAE by *Rh. delemar* lipase. (left: -●-, nylon 6: -▲-, nylon 11: -■-, nylon 12: right: -●-, nylon 66: -▲-, nylon 69: -■-, nylon 612)

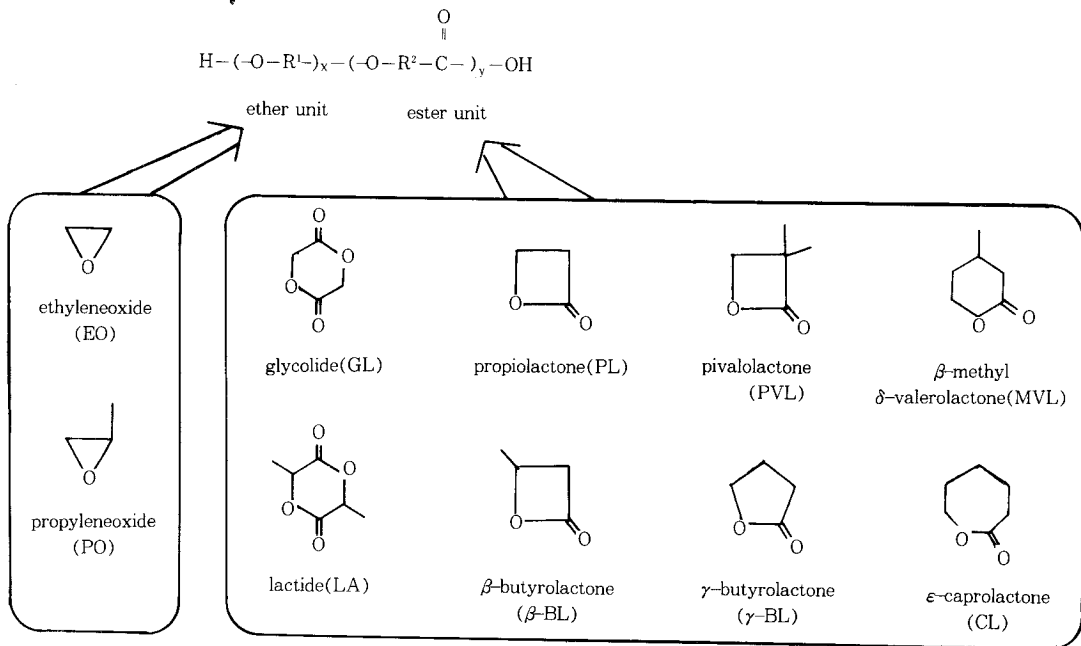
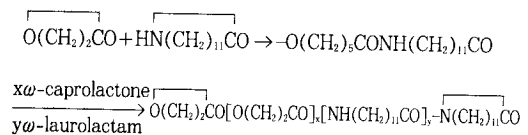


Fig. 7. Monomers for copolyesterether.

3.3.2. Lactam 과 lactone 의 ring-opening copolymerization

Goodman등[23]은 nylon 12의 monomer인 ω -Lauro lactam 과 ω -caprolactone 과의 anionic copolymerization을 통해 아래와 같이 $NH(CH_2)_{11}CO$ 와 $O(CH_2)_2CO$ unit를 갖는 copolyesteramide를 합성하

였다.



Nylon 6의 monomer인 ω -caprolactam과 α -pyrrolidone, ω -caprolactone과의 개환공중합으로도 각종 copolyesteramide를 얻을 수 있으나 생분해성은 조사되어 있지 않다.

또한 α -pyrrolidone과 δ -valerolactone과의 공중합에 의해서도 copolyesteramide가 얻어지며 copolymer 중 lactone과 lactam의 양에 따라 copolymer의 물성 및 분해성의 변화를 예측할 수 있는데 실제 얻어진 copolymer에서는 lactone/lactam의 비가 반응시 투입한 lactone/lactam의 비보다 크며 lactone의 함량이 많을수록 melting point가 낮아진다.

3.3.3. Cyclicesteramide의 ring-opening polymerization

Cyclic esteramide인 6-methyl 2, 5-morpholine-2-one은 단독 개환 중합 및 lactide와의 개환 공중합으로 분자량 수만의 polydipeptide를 생성한다[24, 25]. 또한 다른 종류의 polydipeptide는 다단계법으로 α -aminoacid와 lactic acid로부터 합성되는데 이들 copolymer의 효소 분해성 및 생체내 분해성이 조사되고 있다[26].

3.4. Copolyesterether

3.4.1. Cyclicester와 cyclicether의 ring-opening copolymerization

Copolyesterether는 cyclic ester와 ethyleneoxide 또는 propyleneoxide와의 개환 공중합에 의해 얻어지는 copolymer로서 Fig. 7에서 보여지듯이 생분해성의 ester unit와 ether unit를 함께 가지며 적당한 monomer를 선택함으로써 친수성, 결정화도, melting point 등의 물성을 조절할 수 있어 분해속도의 제어가 가능한 생분해성 고분자이다. Yamamoto등[27]은 EO, PO와 PL, CL, MVL, β -BL등의 cyclic ester와의 개환 공중합반응에 의해 두 monomer의 mole비를 변화시킴으로 여러가지 조성의 copolymer를 합성하였는데 EO와 cyclic ester와의 반응성은 PL>CL>MVL> β -BL의 순서로 낮아지며 NMR spectrum 분석 결과 이들 copolymer는 ester unit와 ether unit의 random distribution을 가짐을 보고하였다. 또한 이들 copolyesterether의 lipase 및 esterase에 의한 분해성을 조사하였으며 methyl치환기, ester unit의 함량, 친수성 및 melting point가 분해성에 미치는 영향에 대해 검토하여 methyl 치환기의 존재, 높은 melting point 및 결정화도가 분해성을 감소시킨다고 보고하였다

(Fig. 8). 또한 copolymer 중 ester 함량이 증가할수록 분해성이 증가함을 관찰하였다.

Zhu등[28]은 친수성과 소수성 block을 함께 갖는 star copolymer인 3, 4-arm polyethyleneoxidepoly-lactide copolymer (S-PEO-PLA)를 합성하였는데 이 copolymer의 PEO와 PLA의 block length는 조성비와 반응조건에 의해 조절된다고 보고하였다.

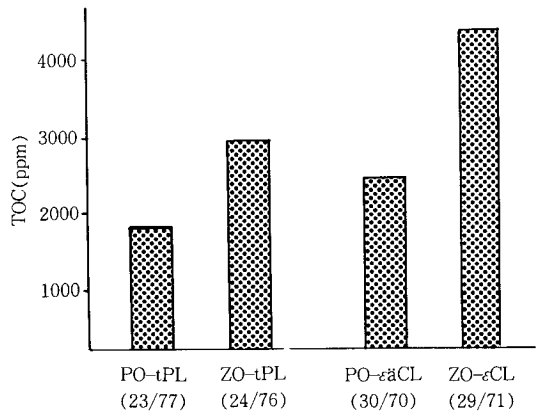
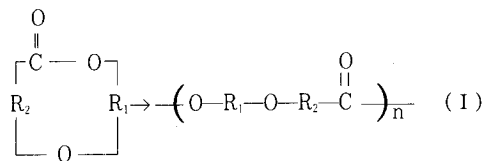


Fig. 8. Effect of the methyl substituent of copolyesterethers on the biodegradability.

3.4.2. Cyclicesterether의 ring-opening polymerization

Copolyesterether는 (I)과 같이 cyclicesterether의 개환 중합에 의해서도 얻을 수 있는데 그 예로서는 7-membered ring인 1, 5-dioxepane-2-one과 6-membered ring인 1, 4-dioxane-2-one(p-dioxanone)을 들 수 있다. 또한 p-dioxanone의 개환 중합에 의해서도 copolyesterether를 얻을 수 있는데 이 copolymer는 유연성과 탄성이 좋아 생체 흡수성재료로서 응용되어 수술용 봉합사 등으로 사용되고 있다.



3.4.3. Cyclicester의 oligopolyether에 의한 ring-opening polymerization

Cyclic ester는 polythyleneglycol이나 polypropyleneglycol에 의해 개환 중합되어 block copolyesterether를 생성한다. Kimura 등[29]은 Fig. 9에서

처럼 L-lactide 와 분자량 2000, 4000의 polypropyleneglycol 의 copolymerization 에 의해 A-B-A triblock copoly(ester-ether)를 합성하였으며 이들 polymer의 in vitro, in vivo 분해성을 조사하여 유연성과 분해성이 우수한 분해성 고분자로서의 실용화 가능성을 제시하였다. 또한 Cerrai등[30]은 저분자량의 β-propiolactone과 polyethyleneglycol와의 중합에 의해 양말단에 hydroxyl기를 갖는 ester-ether-ester의 triblock copolymer를 합성하여 85%의 ester 함량과 분자량 13,000인 copolyesterether 를 합성하였다.

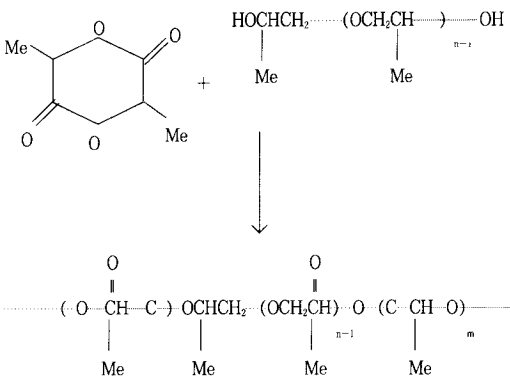


Fig. 9. Copolymerization of lactic acid with polypropyleneglycol.

3. 5. Copolyesterethylene

3. 5. 1. Ethylene 과 keteneacetal 과의 copolymerization

Polyethylene의 주쇄에 ester group을 갖도록 함으로서 생분해성이 있는 copolyesterethylene 을 합성하고자 Bailey등[31]은 monomer로서 2-methylene-1, 3-dioxepane을 선택하여 ethylene과 120 °C에서 공중합시킴으로서 주쇄에 ester unit를 갖는 copolymer를 합성하였는데 ester의 함량이 2.1-10.4 mol%, melting point가 100-105 °C 이고 분자량 5,000정도인 copolymer를 얻을 수 있었다(Fig. 10). 또한 이 copolyesterethylene에 미생물을 작용시켜 생성되는 O₂의 양을 측정함으로써 분해성을 측정하였는데 Table 3은 copolymer 중 2-methylene-1, 3-dioxepane의 함량에 따른 분해정도를 CO₂의 양을 비교함으로써 나타낸 것이다.

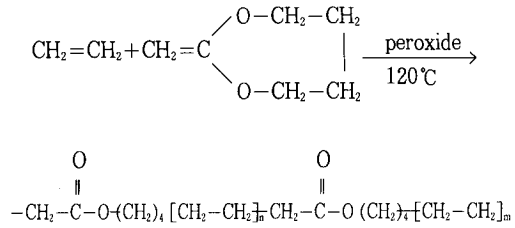


Fig. 10. Copolymerization of ethylene and 2-methylene-1, 3-dioxepane.

Table 3. Biodegradation of Copolymer Ethylene and 2-Methylene-1, 3-Dioxepane

Amount of in copolymer, Mol %	Cumulative 7 days	CO ₂ ^a after 20 days
2.1	103	98
4.8	107	103
6.7	116	108 ^b
9.3	116	113 ^b
10.4	121	118 ^b

^a Expresses as percent of control.

^b Significantly different from the control.

3. 5. 2. Ethylene oligomer와 lactone류 와의 polycondensation

분자구조 중에 ester 결합이 불균일하게 존재하는 지방족 polyester로서 짧은 polyethylene chain과 polyester chain으로 구성되는 block copolymer는 분자량 500이하의 dicarboxylic acid와 분자량 500-5,000의 aliphatic polyesterdiol과의 polycondensation에 의해 합성된다(Fig. 11). 또한 Poly-ε-caprolactone, polyethylene adipate등의 polyester와 양말단에 carboxylic acid를 갖는 ethylene oligomer와의 축중합반응이 이들 copolymer의 분해성에 대한 검토와 함께 연구되고 있으나 melting point가 낮은 단점이 있다.

3. 6. Blend

Polyethylene과 corn starch와 같은 천연고분자, 또는 합성고분자인 polycaprolactone과의 blend에 대해서는 경제적, 실용적인 면에서 많은 연구가 진행되고 있으나 이들 blend의 경우는 polyethylene의 저분자화와 같은 연구가 수반되어야 한다고 본다. 또한

미생물 생산 polyester인 ICI사의 Biopol과 amylose, dextrane 등과의 blend도 연구중에 있다. Aliphatic polyester 및 공중합체간의 blend는 완전 생분해성 고분자로서의 실용화 가능성과 함께 상품화로의 기대가 큰 분야라고 할 수 있으며 현재로서는 polycaprolactone(PCL)과 PHB, PCL과 starch와의 blend 등이 연구되고 있다.

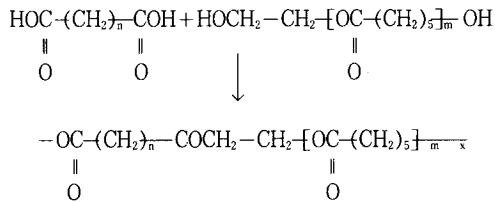


Fig. 11. Polycondensation of a higher ω -dicarboxylic acid with polycaprolactonediol(PCL).

4. 연구개발의 문제점과 전망

분해성 plastics 재료로서의 생분해성 polyester 계 고분자의 연구는 이제 시작단계로서 실용화까지는 아직 갈길이 멀다고 할 수 있다. 특히 cost 문제의 해결을 위해 가격이 안정된 원료합성법의 개발이 요구되며 새로운 고분자의 합성기술을 활용하여 새로운 생분해성 고분자를 합성하는 방향으로 나아가야 한다. 또한 현재 사용되고 있는 각각의 평가방법의 검토와 아울러 방법간의 상관성 및 용도와 분해성 재료에 따른 평가기준의 설정 등도 생분해성 고분자의 합성과 아울러 기본적이면서도 중요한 과제로 남아 있다. 아울러 생분해성 plastics는 분해생성물의 안정성이 확인되지 않으면 그 사용이 불가능하므로 이에 관한 연구 또한 병행되어야 한다. 현재로서는 monomer 및 oligomer의 독성시험 test를 통해 어느정도의 예측은 가능하지만 각각의 생분해성 고분자에 대한 분해 기구의 해명, 중간 분해물의 분리 및 안정성 평가는 아직 되고 있지 않는 실정이다. 미국 및 유럽 등지에서처럼 비분해성 범용 plastics에 대한 법적규제가 세계적으로 확산, 실행되면 생분해성 polyester 계 고분자를 비롯한 각종 분해성 plastics에 관한 연구개발이 지금보다 더 활발히 진행될지 모르지만 현재로서는 연구개발 자체가 장기간과 많은 경비를 요하므로 정부차원에서의 지속적인 지원과 산·학연의 연결, 그

리고 각 분야 산업, 각 분야 학문영역의 연구자 상호간의 긴밀한 협조가 있을 때 생분해성 plastics의 개발은 결실을 맺을 수 있으리라 본다.

참고문헌

1. R. T. Darby and A. M. Koplan, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
2. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **52**, 393 (1974).
3. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 444 (1981).
4. J. E. Potts, R. A. Clendinning, and W. B. Ackart, *American Chem. Soc., Polymer Preprints*, **3**, 629 (1972).
5. J. P. Bell *et al.*; U. S. NTIS. AD-A Rep., No. 009577 (1974).
6. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
7. D. L. Wise and T. D. Fellman "Lactic/Glycolic Acid Polymers" in "Drug Carriers in Biology and Medicine" G. Gregoriadi Ed., p 237, Academic Press (1981).
8. E. J. Frazza and E. E. Schmitt, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **1**, 43 (1971).
9. T. Masuda, 화학기술연구보고서, **85**, No. 12 (1990).
10. S. H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, *Polym. Prepr.*, **24**, 6 (1983).
11. B. Eling, S. Gogokowski, and A. K. Penning, *Polymer*, **23**, 1587 (1982).
12. R. D. Fields, F. Rodriguez, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571 (1974).
13. A. Duda, Z. Florjanczyk, and A. Hotman, *Macromolecules*, **23**, 1640 (1990).
14. H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, and M. Berl, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 25 (1985).
15. X. M. Deng, C. D. Xiong, L. M. Cheng, and X. P. Xu, *J. Polym. Sci.*, part C. *Polym. Letter*, **28**, 411 (1990).
16. P. Kurcok, J. Penczek, J. Franek, and Z. Jedlinski, *Macromolecules*, **190**, 1553 (1989).
17. H. Fukuzai, Y. Aiba, and M. Asano, *Macromol.*

- Chem.*, 190, 1553(1989).
18. H. Fukuzaki *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **26**, 457 (1990).
 19. X. D. Feng, C. X. Song, and W. Y. Chem, *J. Polym. Sci. Polym. Letter.*, **21**, 593 (1983).
 20. T. Kiyotsukuri, H. Kashiwabara, and R. Imamura, *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Soc.*, **69**, 1812 (1966).
 21. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci.*, part A-1, **5**, 2259 (1967).
 22. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
 23. I. Goodman and A. Valavanidis, *Eur. Polym. J.*, **20**, 241 (1984).
 24. J. Helder, F. E. Kohn, and S. Sato, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 9 (1985).
 25. J. Helder, J. Feijen, S. J. Lee, and S. W. Kim, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 193 (1986).
 26. 濑野地, 生体材料, **3**, 85 (1985), **4**, 65 (1986).
 27. N. Yamamoto, A. Nakayama, K. Hayashi, and J. Iyoda, *Polymer Preprints, Japan*, **39**, 2301 (1990).
 28. K. J. Zhu, S. Bihal, and Y. Shilin, *J. Polym. Sci.*, part A. *Polym. Chem.*, **21**, 2151 (1989).
 29. Y. Kimura *et al.*, *Polymer*, **30**, 1342 (1989).
 30. P. Cerrai, M. Tricoli, F. andruzzi, and M. Paci, *Polym.*, **28**, 831 (1987).
 31. W. Bailey and B. Gapud, *Polym. Prepr.*, **25**, 58 (1984).