

Poly lactide계 생분해성 고분자

김 영 하 · 김 수 현

한국과학기술연구원 고분자설계연구소
(1992년 9월 4일 접수)

Biodegradable Polymer Based on Polylactide

Young-Ha Kim and Soo-Hyun Kim

KIST, Polymer Chemistry Lab.
(Received September 4, 1992)

1. 서 론

과거 고분자 소재의 개발은 환경 조건에 대해 성분을 가져야 하는 것이 필수 조건으로 인식 되어왔다. 따라서 보다 강인한 고분자 소재의 개발 및 고분자 물질의 안정성에 관해 많은 연구가 수행 되었다. 그러나 최근 급격히 증가하고 있는 플라스틱의 사용량은 환경적인 측면에서 이의 표기가 큰 사회문제로 대두되고 있다. 특히 일회용 포장용기, 포장필름, 농업용 및 공업용 필름류 등의 폐기물은 시급한 대책이 요구되고 있다. 따라서 이를 해결하기 위해 분해성 플라스틱에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이의 개발은 주로 산업용 포장용기의 개발에 모아지고 있다.

분해성 플라스틱은 미생물이나 물에 의해 분해되는 생분해성, 빛에 의해 분해되는 광분해성으로 구별되며, 생분해성 플라스틱은 전분계 고분자나 미생물에서 추출하는 PHB(Poly- β -hydroxy butyrate) 등과 같이 천연물을 이용하는 것과 합성하여 제조하는 고분자로 구별할 수 있다. 합성고분자는 주쇄중에 분해가 가능한 구조를 갖고 있는데 이와 같은 구조로는 에스터구조, 아세탈구조, 아미드구조 및 ortho-ester 구조등이 있다. 이중 에스터구조를 갖는 폴리락트산을 위시한 지방족 폴리에스터 고분자는 물성 및 가공

성이 우수하고 분해특성의 조절이 용이하여 많이 연구되고 있는 분야이다.

지방족 폴리에스터는 여타의 합성고분자에 비해 가장 빨리 실용화가 추진중에 있는 소재이다. 현재 Union Carbide사에서는 폴리카프로락톤을 소재로 한 묘목보호용 분해 필름을 개발하였으며(Tone Polymers)[1], Planet Packaging Tech.사에서는 지방족 폴리에스테와 폴리에틸렌옥시드를 블렌드한 분해성 플라스틱을 상품화하였다. Cargill사와 Ecochem사는 폴리락트산의 상품화를 추진중이거나 생산중에 있다[2].

지방족 폴리에스터의 분해특성을 좌우하는 인자로는 화학구조, 결정화도, 유리전이온도, 사슬의 유연성, 분자량, 분자량분포 및 중합촉매의 영향등을 고려할 수 있는데 여기에서는 분해에 가장 큰 영향을 미치는 화학구조를 위주로하여 지방족 폴리에스터의 연구개발동향에 관해 논의 하고자 한다.

2. 지방족 폴리에스터의 합성과 응용

2. 1. 폴리락트산과 폴리글리콜산

폴리락트산(PLA)은 poly(α -hydroxy acid)의 일종으로 폴리글리콜산(PGA)과 더불어 가장 간단한 지방족 폴리에스터이다. PLA는 L형, D형과 meso

형의 광학이성질체가 있으며 L형과 D형이 고결정성 물질로서 meso형에 비해 용점이 높고 물성이 우수하다. 폴리-L-락트산은 6개월 정도의 강도유지기간을 갖는 물질이다. 이 물질은 현재 의학의 방출조절성재료, 인조피부 및 흡수성봉합사 등의 의료용재료로 실용화되고 있는데 이는 이 물질의 분해물인 L-젖산이 체내에 존재하는 물질이기 때문이다. 또한 서론에서 언급하였듯이 환경분해성 고분자로 상품화가 추진중이거나 생산중에 있다.

PLA의 합성은 초기 젖산에 의한 중축합반응에 의한 방법[3], L-lactic acid anhydrosulphite[4]나 L-lactic acid-o-carboxyanhydride[5]의 개환중합에 의한 방법등이 제안되었으나 저분자량의 PLA가 합성되어 만족할 만한 물성을 얻지 못하였다. 그러나 최근 일본의 Wako사에서는 산성백토 혹은 활성백토를 촉매로하여 젖산을 중축합반응시킨 결과 분자량 2-3만의 PLA를 얻었다고 보고하고 있다[6].

젖산을 이용한 PLA의 합성이 부산물로 생기는 물에 의해 분자량 저하가 일어나는데 착안하여, Du pont사에서 젖산의 2분자 무수물인 락티드를 이용한 고분자량의 PLA 제조법을 특허화하였다[7]. 락티드에 개환중합은 툴루엔이나 디옥산을 용매로 사용한 용액중합법[8] 혹은 락티드만의 용융중합법에 의해 진행이 가능하나 전자는 고분자량의 PLA 제조에 부적합하다. 따라서 고분자량의 PLA를 제조하기 위해선 락티드를 용융상태에서 개환중합하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. 락티드의 개환중합은 여러 종류의 촉매가 사용 가능하며, 사용되는 촉매의 종류에 따라 다양한 메카니즘으로 중합이 진행된다고 알려져 있다. PLA의 제조시 주로 사용되는 촉매는 아연이나 주석계통의 유기금속촉매이다. 대표적인 촉매로 stannic chloride[9], stannous oxide[10], stannous octoate[11~13], stannous chloride dihydrate[14], tetraphenyl tin[15] 등의 주석계통 촉매와 아연가루[16], diethyl zinc[8] zinc octoate[17], zinc chloride[18], zinc oxide[19] 등의 아연계통 촉매가 쓰인다. 이 중 특히 FDA에 의해[11, 20] 식품첨가제로 허가된 stannous octoate(tin(II)-2-ethyl hexanoate, Sn-oct)가 주로 쓰이고 있다. 이는 안전성 뿐만 아니라 고분자량의 PLA 제조에 매우 효과가 좋기 때문이다 (Fig. 1).

PLA는 열안정성이 나빠 가공시 분자량저하가 심하게 일어나는 단점이 있다. 본 연구실에서는 다분지형

고분자가 선형 고분자에 비해 동일한 분자량에서 낮은 용융점도는 나타내는데 착안하여, 다가알콜인 pentaerythritol을 개시제로한 스타형 PLA를 제조하였으며 선형 PLA와 비교하였다(Fig. 2)[21]. 그 결과 스타형 PLA는 선형 PLA에 비해 낮은 용액점도를 나타내었으며 높은 분자량 제조에 유리하였다(Fig. 3,4).

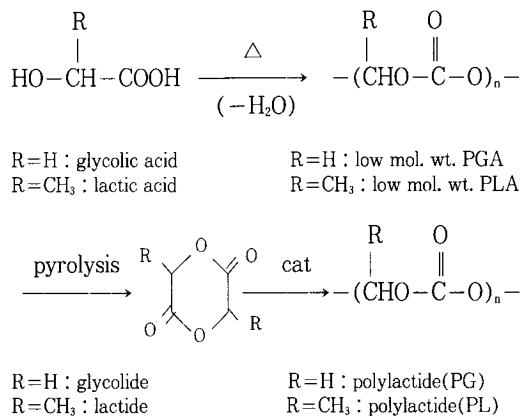


Fig. 1. 폴리락트산과 폴리글리콜산의 제조.

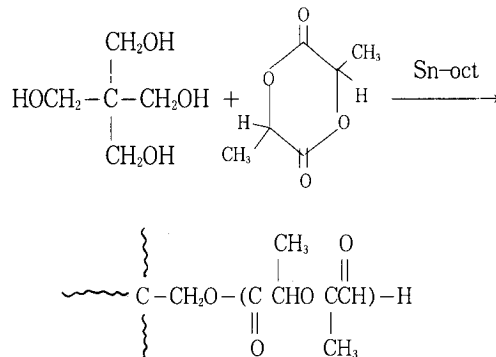


Fig. 2. 스타형 폴리락트산의 제조.

최근 Ikada 등은[22] 폴리-L-락트산과 폴리-D-락트산을 희박용액에서 블렌드하여 stereo complex를 제조하였는데 이를 방지하여 얻어진 섬유의 강도가 200 kg/mm² 이라고 발표하였다

PLA가 polyalanine의 유사물로 생각할 수 있는데 이에 비해 PGA는 polyglycine의 유사물로 생각할 수 있다. PGA는 글리콜리드를 개환중합하여 만드는데 이는 분해성고분자중 최초로 상품화된 물질이다 (American Cyanamid사의 수술용봉합사인 Dexon, Fig. 1)[23]. 최근 Masuda는 일산화탄소와 포름알데

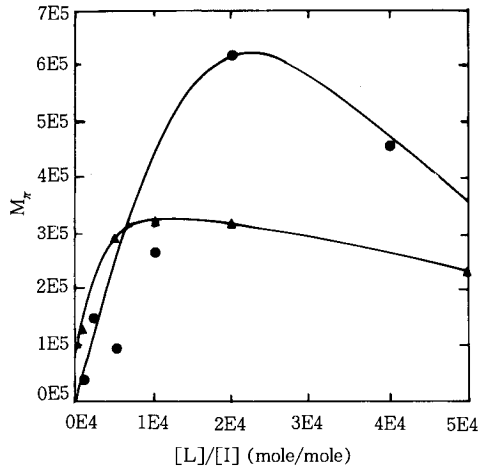


Fig. 3. Plot of molecular weight as function of (L)/ (I) for linear (▼, (I)=Sn-oct) and star-shaped PLLA (●, (I)=pentaerythritol).

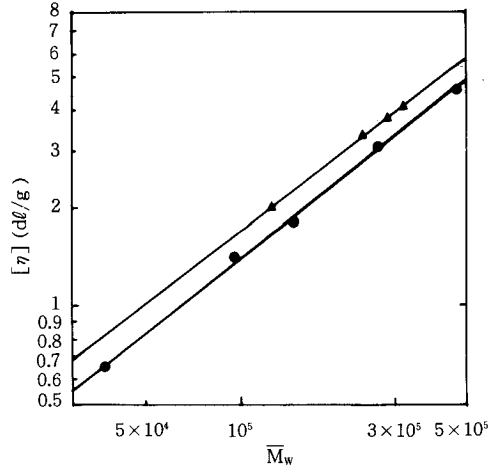


Fig. 4. Plot of intrinsic viscosity as a function of molecular weight for linear (▼) and star-shaped PLLA (●).

Table 1. 폴리락트산과 폴리글리콜산 공중합체의 물성

Polymer	Composition in units			M _p °C	T _g °C	EGP _a	O _b MP _a	ΔL/L%
	Ga	L-LA	DL-LA					
PLA 100	0	100	0	174	60	3.6	58	2.1
PLA 93	0	96	4	160	58	a)	62	
PLA 96	0	92	8	145	52	a)	61	
PLA 92	0	84	16	124	55	a)	56	
PLA 87.5	0	75	25	—	60	3.4	46	1.6
PLA 75	0	50	50	—	60	3.3	41	3.2
PLA 62.5	0	25	75	—	59	2.8	48	2.9
PLA 50	0	0	100	—	59	3.2	—	8.7
PLA25 GA 75	75	25	0	—	44	—	—	—
PLA50 GA 50	50	50	0	—	44	—	—	—
PLA75 GA 35	25	75	0	—	52	—	—	—
PLA12.5 GA 75	75	0	25	—	43	—	—	—
PLA37.5 GA 25	25	0	75	—	54	—	—	—
PGA	100	0	0	228	—	—	—	—

a) queched samples; M_p(melting point), T_g(glass temperatue), E(Young m9dulus), a_s(tensile strength at break), ΔL/L(elongation at break).

히드를 autoclave 중에서 촉매존재하에 중합시켜 융점 208°C의 PGA를 얻었으며 필름형성이 가능하다고 보고하였다[49]. PGA는 PLA에 비해 결정성이 높으나 친수성이 높아 분해가 빨리 일어난다. 따라서 이 둘을 적당한 비율로 공중합하는 연구가 되고 있으며 그 결과 물성 및 가공성이 보완된다고 보고되고 있다(Table 1).

2. 2. 기타 지방족 폴리에스터

다양한 물성의 지방족 폴리에스테를 만들고자 하는 시도는 PLA의 경우와 중축합법 혹은 환상(Cyclic) 에스테르의 개환중합법이 많이 쓰이며 이 외에 폴리에스터간 에스테르교환반응을 이용하기도 한다.

중축합법은 dicarboxylic acid와 diol을 사용하는데 보통 수천정도의 분자량이 얻어진다. 최근 Albertsson등은 이 방법에 의해 분자량 5만 정도의 poly

(tetramethylene adipate)를 합성하였는데 이를 섬유상으로 방사한 후 가수분해특성을 조사하였다[24].

환상에스터의 개환중합법은 중축방법에 비해 고분자량제조에 유리한데 주로 4,5,6,7원 환의 lactone이 사용된다(Fig. 5). 이들 중 7원환인 poly(ϵ -caprolactone)은 현재 실용화가 되어 있다. Mathisen은 β -propiolactone을 5°C, 피리딘 촉매하에서 중합하여 결정성 폴리머를 합성한 후 *in-vitro* 가수분해속도를 측정할 결과 초기 90일 동안 빠른분해가 관찰되었다[25]. Asano등은 β -propiolactone을 -78°C에서 방사선 고상중합시켜 유연한 폴리머를 합성하였으며 중합용매를 달리하여 결정화도가 32~67% 범위의 고분자를 만들었다. 쥐를 이용한 *in-vivo* 분해평가 결과 결정화도(x)가 생분해(y)에 커다란 영향을 미치며 $y = -1.701x + 120.6$ 의 관계에 있다고 보고하였다(Fig. 6)[26]. 미생물에 의해 만들어지는 poly(β -hydroxy butyrate)는 β -butyrolactone을 개환중합하

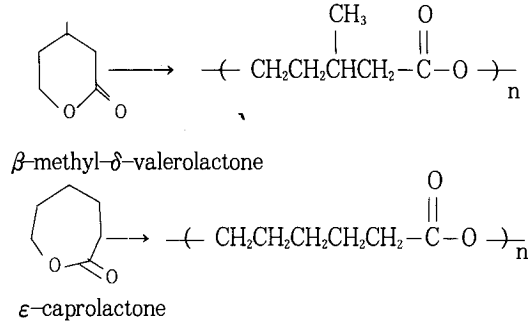
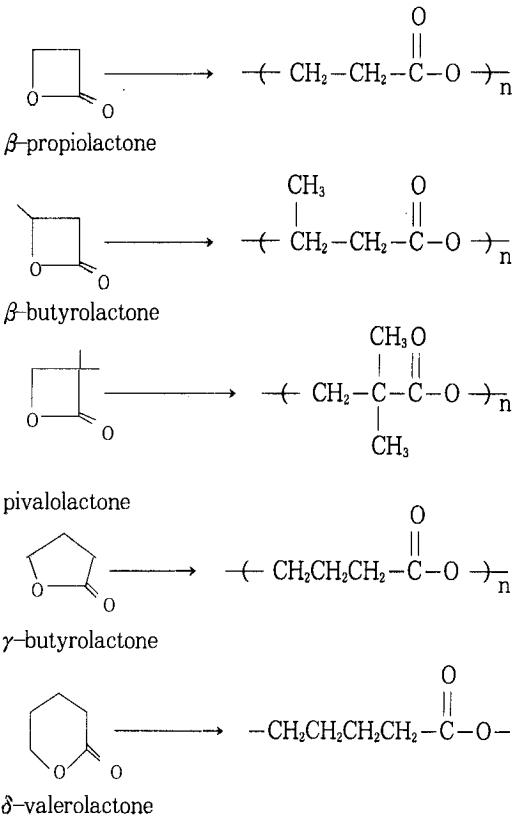


Fig. 5. 환상에스터의 개환중합.

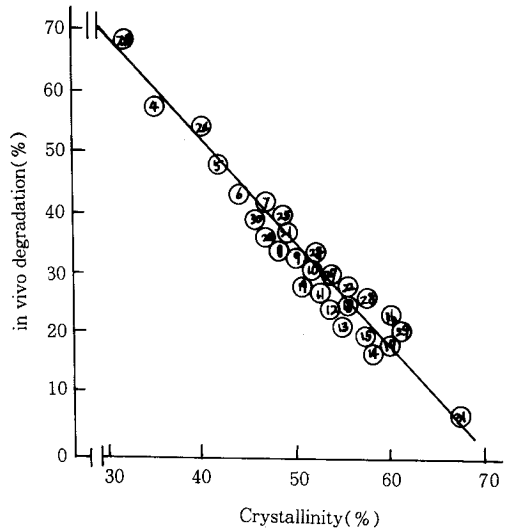


Fig. 6. Relationship between the *in vivo* degradation of poly(PL) after 20 weeks implantation and the crystallinity of the polymer, obtained by radiation-induced solid polymerization in the presence of various organic solvents. Numbers in figure refer to the kind to polymer.

여 제조할 수 있는데 zinc계통 촉매를 사용한 결과 5천-2만 정도로 분자량은 작은 것으로 알려져 있다[27]. 최근 Kricheldorf는 nitrobenzene하에서 methyltosylate를 개시제로 하여 poly(δ -valerolactone)을 제조하였다. 얻어진 중합체는 5만 정도의 분자량을 가지며 말단이 알킬에스테르기로 되어있다고 보고하였다[50].

PGA는 고결정성 물질로서 유기용매에 안 녹는데

비해 ϵ -caprolactone 이나 δ -valerolactone의 중합체는 용점이 낮으나 유기용매에 잘 녹는다. 따라서 이 둘을 공중합하여 물성 및 가공성을 개량코자하는 연구가 되고 있다. 이때 촉매와 온도를 변화시킴에 의해 각종 조성의 랜덤 공중합체가 얻어진다[30]. 글리콜산 혹은 젖산의 존재하에 200°C, 무촉매하에서 락톤을 개환중합시켜 다양한 고분자를 얻고자하는 시도가 되고 있다[28, 36]. 이 경우 미량의 수분에 의해 개환된 락톤이 글리콜산과 축합반응을 일으키는 것으로 보고되고 있다(Fig. 7). 락톤으로는 γ -butyrolactone, δ -valerolactone, ϵ -caprolactone이 연구되고 있는데 ϵ -caprolactone의 경우 락톤함량이 50%, 분자량 10000~15000의 공중합체가 얻어진다[29]. Bloembergen등은 triethylaluminum과 물을 공촉매로 사용하여 β -butyrolactone과 β -valerolactone을 공중합하여 β -valerolactone이 0~100%인 결정성

공중합체를 얻었다[31]. Feng은 bimetallic μ -oxbutoxide를 촉매로하여 ϵ -caprolactone과 lactide의 블록 공중합체를 합성하였다. 얻어진 중합체는 분자량 3-4만, 분자량분포 1.1, 인장강도 220 Kg/cm², 융점 65°C의 물질이었다[32].

폴리에스터간의 에스테르교환반응에 의해 다양한 고분자를 얻고자 하는 시도가 되고 있는데 Kricheldorf는 polylactide와 poly(ϵ -caprolactone)을 tributyltin methoxide를 촉매로하여 150°C에서 블렌드하여 공중합체를 만드는 연구를 하였다[33]. Tokiwa는 지방족 폴리에스터의 내열성 및 기계적강도를 보강할 목적으로 방향족 폴리에스터를 260°C에서 에스테르교환반응시켜 방향족 단위가 포함된 공중합체를 만드는 시도를 하였다. 이 경우도 분해특성을 갖는 것으로 보고되고 있다[34].

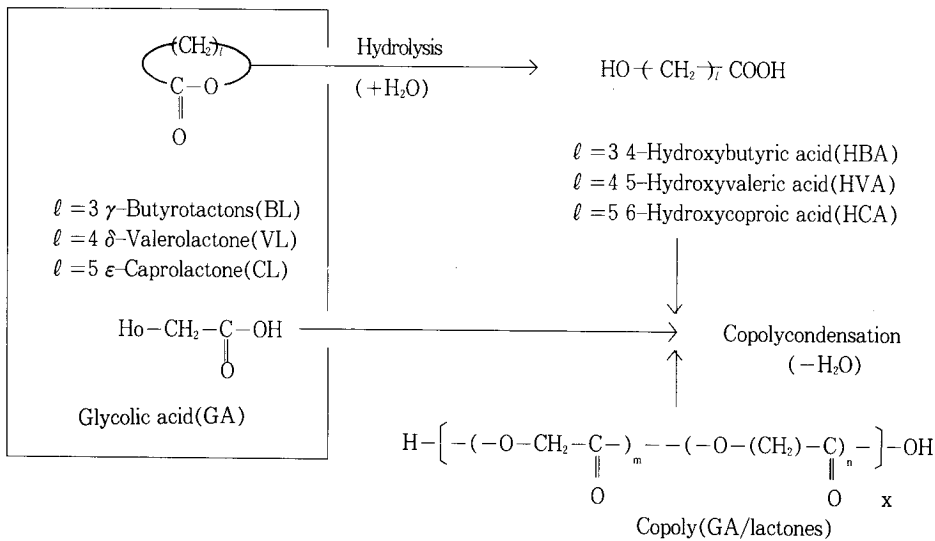


Fig. 7. 수분존재하에서 글리콜산과 여러가지 락톤의 중축합.

이 외에 Bailey는 에틸렌과 2-methyl-1,3-dioxepane을 140°C, 가압하에서 라디칼개환중합하여 에스터단위가 10%인 공중합체가 얻었다. (Fig. 8)이 중합체는 구조적으로 poly(ϵ -caprolactone)과 유사하며 이와 같은 중합법은 다양한 고분자를 설계하는 유용한 방법이다[35]. 개시제로 tert-butyl peroxide를

사용하였으며 얻어진 중합체는 융점 88°C, 분자량 5000을 나타내었다. 한편 양말단이 히드록시기인 폴리에스터의 양말단이 acid인 올리고머를 축합반응시켜 폴리에틸렌과 폴리에스터의 공중합체를 얻는 방법도 연구되고 있다.

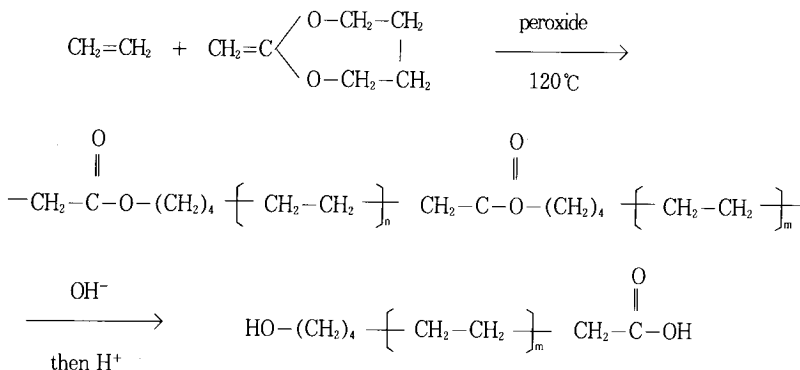


Fig. 8. 에틸렌과 2-methyl-1, 3-dioxepane의 라디칼 개환중합.

2. 3. 에테르기를 갖는 지방족 폴리에스터

에테르기를 갖는 지방족 폴리에스터를 합성하는 방법으로는 에스터기와 에테르기를 동시에 갖는 환상 단량체를 개환중합하는 방법, 환상에스터와 환상에테르의 개환공중합 그리고 저분자량 폴리에테르에 환상 에스터를 개환중합하는 방법이 연구되고 있다.

Poly(p-dioxanone)은 1,4-dioxane-2-one을 diethyl zinc촉매로 개환중합시켜 만드는데 현재 단사형(monofilament) 흡수성봉합사로 실용화되어 있다. 단일 단량체를 저렴한 가격으로 제조하는 방법이 개발되면 범용재료로 응용이 유망한 재료이다(Fig. 9A)[37]. 이와 유사한 재료로 1,5-dioxepane-2-one을 개환중합하면 ethylene oxide와 β-propiolactone을 공중합 시킨 것과 동일한 고분자가 얻어진다. 120°C에서 dibutyltin oxide 촉매로 중합하면 분자량 2만~5만, 유리전이온도 -39°C의 비결정성고분자가 얻어지는 것으로 알려져 있다[38](Fig. 9B).

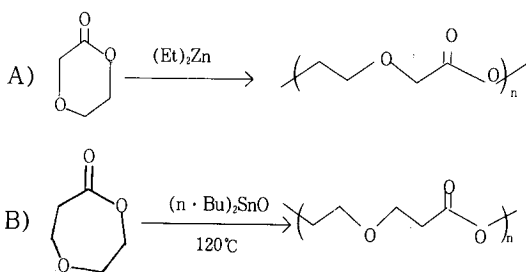


Fig. 9. 개환중합에 의한 폴리에테르-에스터의 제조 (A) 1,4-dioxone-2-one (B) 1,5-dioxepane-2-one.

Ethylene oxide, propylene oxide, isobutylene oxide, THF, styrene oxide 등의 환상에테르와 앞에서 소개한 각종의 환상에스터를 개환중합하는 연구가 되고 있다. 이때 주쇄의 구조, 에스터함량, 결정성, 메틸기효과, 친수성 등이 분해에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 고분자는 메틸기효과, 친수성 등이 분해에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 고분자는 지방족폴리에스터에 비해 분해속도가 빠른 것이 많으나 용점이 낮아 용도가 매우 한정적이다. Zhu는 ethylene oxide와 락티드를 triethyl aluminum-물 촉매를 사용해 톨루엔, 90°C에서 중합하여 분자량 85000의 랜덤 공중합체를 얻었으며 인장강도는 300kg/cm²이었고 50°C의 물속에서 15~20일 후에 완전분해하였다(Fig. 10)[39].

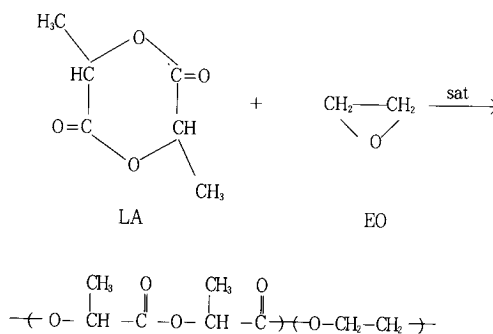


Fig. 10. 에틸렌옥시드와 락티드의 공중합체 제조.

Polyethylene glycol과 polypropylene glycol의 양말단을 개시제로하여 환상에스터를 개환중합하면 블

력 공중합체가 얻어진다. Cerrai는 저분자량 polyethylene glycol에 ε-caprolactone을 180°C에서 무촉매 중합하여 양말단이 히드록시기를 갖는 에스터-에테르-에스터의 triblock 공중합체를 합성하였다. 얻어진 중합체는 결정성 고분자였으며 에스터의 함량에 따라 열적특성이 변화하였다(Fig. 11)[40, 41].

이 외에 Albertsson등은 dimethyl succinate, ethylene glycol, 저분자량 polytertramethylene glycol을 tetraisorpopyl titanate 촉매하에 축합반응시켜 블록

공중합체를 합성하였다. 얻어진 고분자는 분자량 3~5만으로 폴리에테르의 함량이 증가할수록 결정성, 용점, 강도는 감소하였다[42].

2. 4. 아미드기를 갖는 지방족 폴리에스터

고분자 주쇄중에 에스테기와 펩티드기를 갖는 고분자를 polydepsipeptide라 하는데 6-methyl-2,5-morpholinedione을 개환중합하면 glycine과 젯산의 교호공중합체인 polyester-amide가 얻어진다. 이를 락티

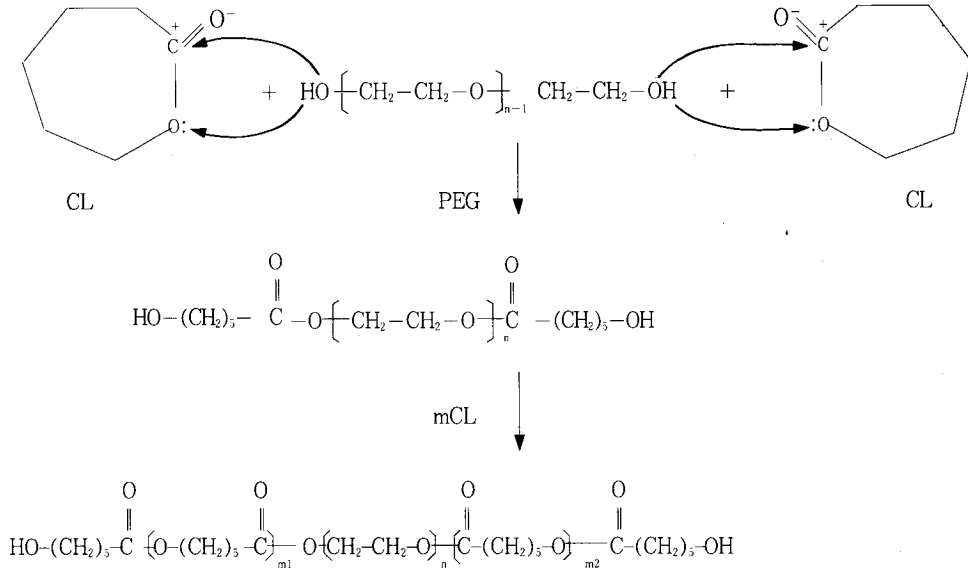


Fig. 11. 저분자량 polyethylene glycol에 ε-caprolactone의 무촉매중합.

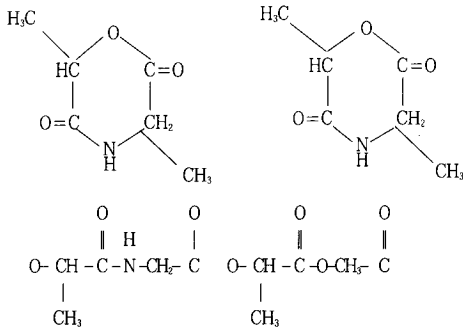


Fig. 12. 6-methyl-2, 5-morpholinedione과 락티드의 공중합.

드 이고 THF에 가용인 중합체가 얻어진다[34, 44] (Fig. 12).

락탐과 락톤을 개환공중합하면 분해성고분자를 만들 수 있다. ε-caprolactone과 ε-capro-lactame을 알카리금속촉매하에서 개환중합하면 공중합체가 제조된다. 얻어진 중합체는 분자량 2만을 나타내며, 락탐과 락톤의 함량에 따라 용점 및 용해성의 차이를 나타낸다[45].

Tokiwa는 poly(ε-caprolactone)과 폴리아미드와의 고분자간 에스테르교환반응에 의해 copolyesteramide를 합성하였고 Rhizpus delemar 효소에 의한 분해성을 확인하였다[46].

2. 5. 지방족 폴리에스터 블렌드

실용적인 면에서 폴리에틸렌과 지방족 폴리에스터

드와 공중합하면 분자량 6000-22000, T_g 60-110

의 블렌드는 활용가능성이 많다. Poly(ϵ -caprolactone)에 폴리에틸렌을 20% 이하 혹은 80% 이상 블렌드할 경우 상용성 및 기계적 강도가 우수하다 [47]. 이외에 천연 폴리머인 Biopol, Amylose, Dextran 등을 10-30% 섞어 분해성 고분자를 만드는 연구도 진행중이다[48].

3. 결 론

향후 우레탄, 우레아 결합을 갖는 지방족 폴리에스터도 효소계에 의해 분해가 가능하리라 예상되며 전분이나 셀룰로오스 등에 지방족 단량체를 그래프트 공중합하는 것도 연구하여 분직한 분야라 사료된다.

현재 지방족 폴리에스터는 의약품재료, 농수산용재료, 레저용품 및 1회용재료로 실용화되거나 응용이 연구되고 있다. 그러나 환경보전형 범용고분자로 실용화되기에는 몇가지 해결해야 할 문제점이 있다. 첫째 원료의 경제성이 현 시점에선 부족한 상태이다. 둘째 실용화를 위해서는 간단한 제조공정에 의해 대량생산이 가능하여야 한다. 셋째 분해생성물의 분해기구가 완전히 파악되고 있지 않은 실정이다. 분해물의 안정성 평가는 환경보호측면에선 불가결한 평가요소이다. 그러나 최근 저렴한 생산공정개발 및 분해기구에대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 환경규제에 따른 범용플라스틱의 사용규제를 감안하면 분해성플라스틱은 머지않은 미래에 촉망받는 고분자소재가 되리라 예상된다.

참 고 문 헌

1. *Modern Plastics Int'l.* Feb., 30 (1991).
2. *Eur. Chem News, June*, **24**, 25 (1991).
3. E. M. Filachione, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 223 (1994).
4. D. G. H. Ballard, *J. Chem. Soc.*, (B), 976 (1983).
5. H. R. Kricheldorf, *Polym. Bull.*, **9**, 276 (1983).
6. Patentee ; Wako Pure Chem. Ind., JP-61028521 (1986).
7. E. E. Schmitt, U. S. Patent 3, 297, 033 (1967).
8. V. W. Dittrich and R. C. Schulz, *Die Agew. Makromol. Chem.*, **15**, 109(1971).
9. K. Zeile, W. Konz, and H. Koppe, U. S. Patent, 2,951,828(1960).
10. H. R. Kricheldorf and A. Serra, *Polym. Bull.*, **14**, 497 (1985).
11. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
12. S. H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, *Polym. Prep.*, **24**, 6 (1983).
13. B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1587 (1982).
14. M. N. Rosensaft and R. L. Webb, U. S. Patent 4, 300, 565 (1981).
15. S. E. Sadek, U. S. Patent 3, 976, 071 (1976).
16. J. A. P. P. Vandick, J. A. N. Smith, F. E. Kohn, and J. Feijen, *J. Polym. Chem.*, **21**, 197 (1983).
17. J. W. Leenslag, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2829 (1984).
18. J. Kleine and H. H. Kleine, *Makromol. Chem.*, **30**, 23 (1959).
19. M. Goodman and M. D. Alagni, *J. Polym. Chem., Polym. Lett.*, **5**, 515 (1967).
20. Anon, (FDA), Fed, Regist., 40(121), C, 23, June (1975).
21. S. H. Kim, Y-K. Han, Y. H. Kim, and S. I. Hong, *Makromol. Chem.*, **193**, 1623 (1992).
22. H. Tsuji, F. Horii, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 2719 (1991).
23. U. S. Patent 2,363,511 (1945).
24. A. C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 23**, 393 (1986).
25. T. Mathisen and A. C. Albertsson *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 591 (1990).
26. M. Asano *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **26**, 29 (1990).
27. A. L. Borgne and N. Spassky, *Polymer*, **30**, 2312 (1988).
28. H. Fukuzaki *et al.*, *Makromol. Chem.*, **190**, 1553 (1989).
29. H. Fukuzaki *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **26**, 457 (1990).
30. H. R. Kricheldorf, T. Mang, and J. M. Jonte, *Makromol. Chem.*, **186**, 955 (1985).
31. S. Bloembergen *et al.*, *Macromolecules*, **20**, 3086 (1987).
32. X. D. Feng, C. X. Song, and W. Y. Chen, *J.*

- Polym. Sci., Polym. Lett.*, **21**, 593(1983).
33. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *J. Macromol. Sci.*, **A 24**, 1345 (1987).
 34. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
 35. W. J. Bailey *et al.*, *J. Macromol. Sci.*, **A 21**, 979 (1981).
 36. H. Fukuzaki *et al.*, *Eur Polym. J.*, **24**, 1029 (1988).
 37. N. Doddi, C. C. Versfeet, and D. Wasserman, U. S. Patent 4,052,988 (1977).
 38. T. Mathisen, K. Masus, and A. C. Albertsson, *Macromolecules*, **22**, 3842 (1989).
 39. K. J. Zhu, L. Xiangzhou, and Y. Shilin, *J. Polym. Lett.*, **24**, 331 (1986).
 40. P. Cerrai *et al.*, *Polymer*, **30**, 339 (1989).
 41. K. J. Zhu, L. Xiangzhou, and Y. Shilin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1 (1990).
 42. A. C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci.*, **A 25**, 467 (1988).
 43. J. Helder, J. Feijen, S. J. Lee, and S. W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 193 (1986).
 44. J. M. Schakenraad *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 1271 (1989).
 45. I. Goodman and R. N. Vachon, *Eur. Polym. J.*, **20**, 529 (1984).
 46. Y. Tokiwea, T. Suzuki, and T. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
 47. N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2541 (1983).
 48. M. Yasin *et al.*, *Biomaterials*, **10**, 400 (1989).
 49. T. Masuda, *工業材料*, **39**, 34 (1991).
 50. H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, and A. Serra, *Macromolecules*, **20**, 2050 (1987).