

알루미늄 화합물 혼합촉매계의 L-lactide 용액중합 특성 연구

유지연 · 김다희 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부

(2012년 1월 28일 접수, 2012년 3월 21일 수정, 2012년 3월 26일 채택)

Study on Solution Polymerization Behaviors by Mixed Aluminium Compound Catalysts

Ji Yun Yoo, Da Hee Kim, and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

(Received January 28, 2012; Revised March 21, 2012; Accepted March 26, 2012)

초록: 본 연구에서는 Al계 화합물 혼합촉매 시스템의 L-lactide 용액중합을 실시하여 단일 Al계 화합물과 Al계 혼합 화합물의 용액중합 특성의 차이를 비교하였다. Al(O-*i*-Pr)₃와 triisobutylaluminium(TIBA)를 혼합한 촉매의 경우 생성된 polylactide(PLA)의 분자량은 Al(O-*i*-Pr)₃의 조성이 증가할수록 대체적으로 감소하였다. 분자량 분포곡선은 혼합촉매 시스템의 경우 고분자량 부분에서 shoulder가 형성되었으며 TIBA가 80%인 경우에는 거의 bimodal 형태의 곡선을 가졌다. Trimethylaluminium(TMA)와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용한 결과 TMA의 조성비가 증가할수록 전환율은 감소하였다. Trioctylaluminium(TOA)와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 전환율은 TOA의 양이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 분자량 분포곡선은 TOA 조성비가 40%부터 크게 줄기 시작하여 unimodal 특성을 보였다. 이러한 다양한 조합의 Al계 혼합촉매 시스템을 통해 GPC 곡선에서 PLA의 고분자량 shoulder을 형성할 수 있다.

Abstract: Solution polymerization behaviors of L-lactide using single and mixed aluminium catalyst systems were studied. Triisobutylaluminium (TIBA) was a reference catalyst for mixing. For the Al(O-*i*-Pr)₃/TIBA catalytic systems, the molecular weight of the resulting polylactide (PLA) decreased as the composition of Al(O-*i*-Pr)₃ increased. The higher molecular weight shoulder was revealed in their GPC curve. At TIBA of 80 mol% a bimodal GPC curve was shown. The conversion in the trimethylaluminium (TMA)/TIBA catalysts system decreased as the composition of TMA in the mixed catalyst increased. The conversion in the trioctylaluminium (TOA)/TIBA catalysts system decreased as the composition of TOA in the mixed catalyst increased. The unimodal molecular weight distribution was observed with the TOA/TIBA catalyst systems. The Al compounds-mixed catalyst could produce a higher molecular weight shoulder in the GPC curve.

Keywords: aluminium catalyst, polylactide, L-lactide, mixed catalyst.

서 론

최근 환경적인 측면에서 큰 사회문제로 대두되고 있는 플라스틱의 사용량이 급격히 증가하고 있다.^{1,2} 다양한 응용분야에서 활용되고 있는 플라스틱의 주원료인 고분자 재료는 분해가 쉽지 않고 분해되기 위해서는 일반적으로 짧게는 수십 년에서 길게는 수백 년의 시간이 소요된다. 이러한 플라스틱 물질을 분해하기 위해 에너지가 과량 필요하며 이 때 다양한 오염물질이 배출되어 환경오염 문제를 일으킨다. 이에 따라 플라스틱을 비롯한 공해 물질에 대한 엄격한 규제가 이루어

지고, 환경을 보존하고자 하는 여러 가지 노력의 일환으로, 생분해성 고분자 물질의 생산, 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.³⁻⁹ 그 중 대표적인 물질인 polylactide(PLA)는 식물 유래 생분해성 고분자로서 친환경 청정소재로 주목을 받고 있다.^{10,11} PLA는 lactide를 개환 중합을 통해 합성하는 방법과 중축합반응에 의해 합성하는 기술이 크게 개발되었다.¹²⁻¹⁴ PLA의 제조 시 사용되는 대표적인 촉매로 stannic chloride, stannous oxide, stannous octoate, tetraphenyl tin 등의 주석계통 촉매와 zinc octoate, zinc oxide 등의 아연계통 촉매가 쓰여왔다.¹⁵⁻¹⁹ 이 외에도 PLA 중합 시 물성이 좋은 고분자의 중합체를 얻기 위해 촉매의 개발이 많이 연구되고 있다. 또한 최근 본 그룹에서는 다양한 Al계 화합물을 이용한 혼합 Al계 촉매계로 벌크상에서 lactide 중합 특성에 관한 연구를 발표

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

하였다.²⁰ 이러한 Al계 혼합촉매는 단일촉매로는 불가능한 분자량분포도 및 분자량 등을 조절할 수 있어 PLA의 단점으로 알려진 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 방법으로 활용할 수 있음을 발표하였다. 그러나 이러한 연구는 벌크 중합상에서 중합 특성으로 중요한 상업공정 중 하나인 용액상에서 혼합촉매계가 보이는 중합특성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 혼합된 Al계 화합물 촉매를 이용하여 L-lactide 용액중합을 실시하였다. L-lactide 중합 촉매로 이러한 TIBA, TMA, TOA와 Al(O-*i*-Pr)₃를 이용하여 다양한 조합으로 혼합 촉매시스템의 용액중합 특성으로 분자량 분포곡선의 변화 등을 살펴보았다. 이를 통해 단일 Al 화합물과 혼합된 Al 화합물의 용액 중합 특성을 비교하였고, 분자량의 증대 및 분자량 분포곡선 상에서 분자량분포를 조절하는 방법에 대한 가능성을 살펴보았다. 얻어진 PLA는 GPC, FTIR, DSC 등을 이용하여 분석하였다.

실 험

시약. L-lactide와 혼합된 Al계 화합물 촉매는 수분과 산소 등에 민감하게 반응하기 때문에 모든 실험은 질소 분위기 하에서 실험을 진행하였다. 촉매인 aluminium isopropoxide (Al(O-*i*-Pr)₃)와 trimethylaluminium(TMA), triisobutylaluminium (TIBA), trioctylaluminium(TOA)은 Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 그대로 사용하였다. Table 1에 본 연구에서 사용된 Al계 유기금속화합물의 분자구조를 보여주고 있다. 단량체인 L-lactide은 Aldrich사의 제품을 정제 과정 없이 사용하였다. 고분자용해를 위한 용매인 dichloromethane(MC, J.T. Baker), 메탄올(Samchun Chemicals)은 정제 없이 사용하였다.

PLA 중합. 중합 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기 하에서 행하였다. 중합 반응에는 마그네틱 바를 넣은 20 mL vial을 이용하였으며, 온도는 온도조절기가 장착된 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하였다. Glove box 에서 L-lactide 0.5 g을 20 mL vial에 투입한 후, L-lactide를 용해시키기 위해 톨루엔 5 mL을 투입하였다. 여기에 일정비율로 Al계 유기금속화합물 촉매를 혼합한 촉매용액을 투입하였다. 이와 같이 준비된 vial 반응기를 110 °C의 oil bath에서 1시간 동안 교반한 후 중합을 정지하였다. 합성된 중합체는 dichloromethane를 이용하여 녹인 후 메탄올에 침전시켰다. 생성된 중합체를 여과로 용매와 분리한 뒤 진공 건조하였다.

측정 및 분석. PLA의 구조 분석은 FTIR spectrometer (Thermo Scientific, Nicolet 6700)를 이용하였다. 분자량 측정을 위해 Waters사의 RI detector(waters 2414)를 장착한 gel permeation chromatography을 이용해 분석하였고, 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이었으며 칼럼은 Waters사의 Styragel HR 4ETHF 7.8 × 300 mm column과 Styragel HR 5ETHF 7.8 × 300 mm

column을 40 °C에서 사용하였다. 모든 GPC시료는 주입하기 전에 PTFE 필터(0.45 μm pore size, Sartorius사)로 불용성분 및 먼지를 제거하였고 시료 주입량은 약 1 mL이었다. 분석은 polystyrene standard를 이용하여 calibration curve를 작성한 후 분석에 사용하였다. 열분석을 위해 differential scanning calorimetry(DSC, Dupont TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 1차 scan하여 열이력을 제거하고 동일한 온도 범위에서 다시 10 °C/min의 승온 속도로 2차 scan하여 열분석 곡선을 얻어 측정하였다.

결과 및 토론

Al(O-*i*-Pr)₃와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 용액중합. 혼합촉매 시스템에서 TIBA 촉매를 기준 촉매로 선정하였고 Al(O-*i*-Pr)₃, TMA, TOA를 각각 조성을 변화시켜 혼합촉매 시스템의 PLA 용액중합에 대해 연구하였다. Figure 1은 일반적으로 알려진 Al(O-*i*-Pr)₃을 이용한 중합 메카니즘으로 알루

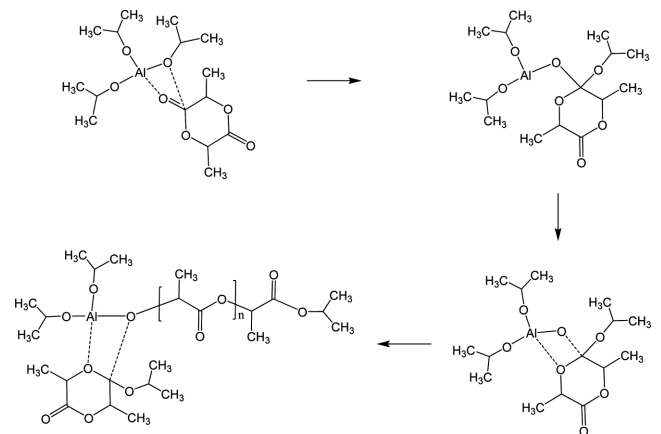


Figure 1. Mechanism of PLA polymerization using Al(O-*i*-Pr)₃.

Table 1. Aluminium Organometallic Catalysts Employed

Structure		
Name	Aluminium isopropoxide (Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃)	Trimethylaluminium (TMA)
Structure		
Name	Triisobutylaluminium (TIBA)	Trioctylaluminium (TOA)

Table 2. Results on Solution Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of Al(O-*i*-Pr)₃ and TIBA^a

Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃ : TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	M _n (g/mol)	PDI	T _m (°C)
0:100	0.300	59.9	6400	1.24	140.1
20:80	0.250	49.9	5700	1.22	^b
40:60	0.314	62.8	5100	1.23	132.1
60:40	0.361	72.2	5700	1.25	149.3
80:20	0.338	67.5	5200	1.21	^b
100:0	0.288	57.6	4600	1.19	139.8

^aPolymerization condition: L-lactide = 0.5 g, temperature = 110 °C, polymerization time = 1 hr, solvent = toluene of 5 mL, total amount of two catalysts in feed = 0.15 mmol.

^bnot measured.

미늄 알콕사이드의 산소가 락타이드의 카르보닐기의 부분적 양전하를 갖는 탄소와 전자적인 상호작용을 통하여 친핵성 첨가반응이 일어나 개환되어 PLA가 생성된다. 그러나 TIBA, TMA, TOA는 분자구조 내에 산소가 존재하지 않아 Al(O-*i*-Pr)₃와 동일한 메커니즘을 따르지 않고 루이스 산성을 갖는 알루미늄과 락타이드의 카르보닐기의 산소가 일시적으로 결합하여 친핵성 첨가반응에 참여하게 되는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 알킬기에서는 알콕사이드의 친핵성 첨가반응이 미발현되고 이로 인해 중합반응의 propagation rate와 분자량에 영향을 줄 것으로 예상된다.

먼저 Al(O-*i*-Pr)₃와 TIBA를 혼합한 촉매 시스템을 이용하여 용액중합한 결과 Al 화합물 혼합촉매 조성비에 대한 중합 결과를 Table 2에 나타내었다. Al(O-*i*-Pr)₃의 단일촉매와 TIBA 단일촉매의 전환율은 각각 57.6, 59.9%로 유사하였다. Al(O-*i*-Pr)₃와 TIBA 혼합촉매의 경우 전환율이 단일촉매의 전환율과 유사하였다. 이 중 혼합촉매 내의 Al(O-*i*-Pr)₃의 조성비가 60 mol%일 때 72.2%로 가장 높은 전환율을 보였다. 혼합촉매 시스템의 조성비에 따른 분자량과 분자량분포도 등을 Figure 2와 Table 2에서 확인할 수 있다. TIBA 단일촉매를 사용하였을 때 분자량이 6400 g/mol로 가장 높았고, Al(O-*i*-Pr)₃ 단일촉매일 때의 분자량이 4600 g/mol로 가장 낮았으며 Al(O-*i*-Pr)₃의 조성이 증가할수록 분자량은 대체적으로 감소하였다.

Figure 3에서 볼 수 있듯이 GPC 곡선의 형태는 단일촉매 계보다 혼합촉매계의 경우 고분자량 부분에서 shoulder가 형성되었으며 TIBA가 80%인 경우에는 거의 bimodal 형태의 곡선을 가짐을 알 수 있다. PDI 값은 혼합촉매와 단일촉매의 값이 큰 차이를 보이지는 않으나 혼합촉매의 PDI가 약간 큰 값을 가졌다. TIBA를 이용한 중합반응은 Al(O-*i*-Pr)₃과 달리 Al과 L-lactide의 산소와 직접 결합을 통한 ring-opening polymerization이 진행되어 성장하는 고분자와 수분, 알코올 등 중

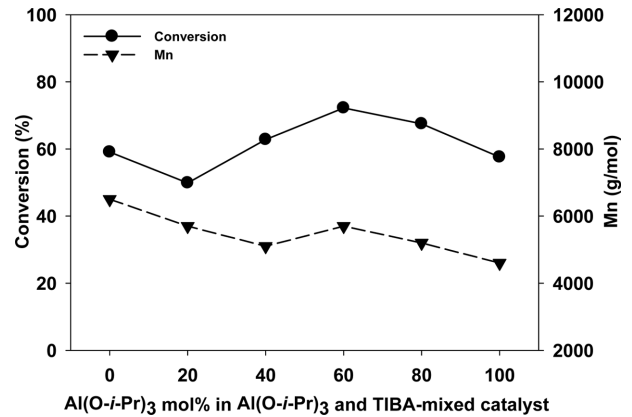


Figure 2. Conversion and M_n with the composition of Al(O-*i*-Pr)₃ in the cases of Al(O-*i*-Pr)₃/TIBA mixed catalyst.

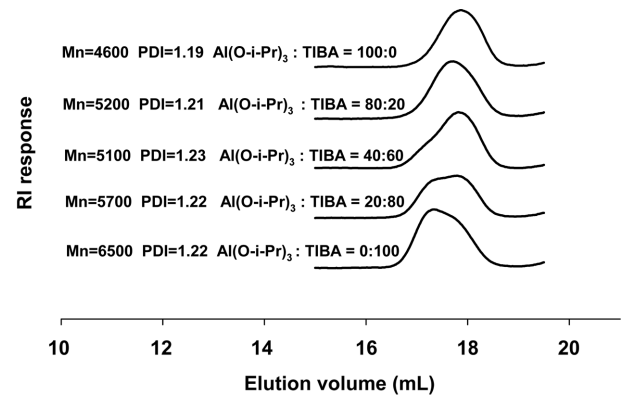


Figure 3. GPC curves of PLA prepared with Al(O-*i*-Pr)₃/TIBA-mixed catalysts.

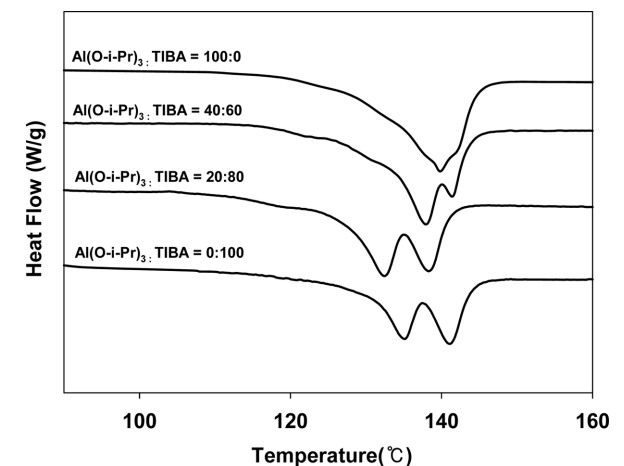


Figure 4. DSC curves of PLA prepared with Al(O-*i*-Pr)₃/TIBA-mixed catalysts.

합반응의 불순물이 개시제 역할을 하여 성장하는 고분자가 같이 생성될 수 있으며 이로 인해 bimodal 형태의 분자량 분

포곡선을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 혼합촉매 시스템을 이용하여 분자량 및 분포곡선의 형태를 조절할 수 있다.

DSC 분석 결과는 Figure 4에 나타내었다. Al(O-*i*-Pr)₃는 unimodal T_m을 보이는 반면, TIBA는 bimodal T_m을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 보인 GPC 곡선에서 TIBA가 bimodal 형태의 곡선을 보이는 것에서 기인한다. Poly(L-lactide)는 분자량에 따라 녹는점이 변하며 저분자량 부분과 고분자량 부분 각각에 대한 녹는점이 측정되었다. PDI 값도 1.24로 Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매로 중합한 1.19값보다 약간 크다.

TMA와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 용액중합. TMA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 용액중합한 결과를 Table 3에 나타내었다. Figure 5에 TMA와 TIBA 혼합촉매를 이용하여 L-lactide 용액중합한 결과 혼합촉매 조성비에 대한 전환율의 관계를 나타내었다. TMA 단일촉매를 이용하여 중합하였을 때 L-lactide 중합에서 활성이 거의 없었다. TMA와 TIBA 혼합촉매 중합에서는 TMA의 조성비가 증가할수록 전환율은 감소하였고 80 mol%일 때는 전환율이 0%이었다. 혼합촉매의 활성 측면에서 TMA는 중합에 거의 영향

을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 혼합촉매로 중합한 촉매는 단일촉매 중합 특성과 다른 특징을 보이는 것을 알 수 있다. TMA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 용액 중합한 PLA의 분자량은 혼합촉매 내 TMA 조성비가 증가함에 따라 전체적으로 증가하다가 TMA의 조성비가 60 mol%일 때 감소하기 시작하였다. TMA 조성비가 40 mol%일 때가 7700 g/mol으로 분자량이 가장 높았고, 60 mol%일 때 6100 g/mol이었다. PDI 값은 1.24에서 TMA 조성비가 증가할수록 값이 약간 줄었다. 이는 Figure 6에서 볼 수 있듯이 GPC 곡선상에서 TMA 성분이 증가할수록 unimodal한 형태가 되는 것을 통해 확인하였다.

Figure 7은 DSC 분석 결과이다. TIBA 단일 촉매의 경우 T_m은 140.1 °C이다. TMA와 TIBA의 혼합촉매 중 TMA의 조성비가 40, 60 mol%일 때 156.3, 149.9 °C로 단일촉매보다 혼합촉매를 사용했을 때가 T_m이 더 높았다. 또한 TIBA 단일

Table 3. Results on Solution Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of TMA and TIBA^a

TMA:TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	M _n (g/mol)	PDI	T _m (°C)
0:100	0.277	55.3	6400	1.24	140.1
20:80	0.224	44.8	6900	1.20	138.1
40:60	0.153	30.5	7700	1.21	156.3
60:40	0.122	24.4	6100	1.18	149.9
80:20	0	0	-	-	-
100:0	0	0	-	-	-

^aPolymerization condition: L-lactide = 0.5 g, temperature = 110 °C, polymerization time = 1 hr, solvent = toluene of 5 mL, total amount of two catalysts in feed = 0.15 mmol.

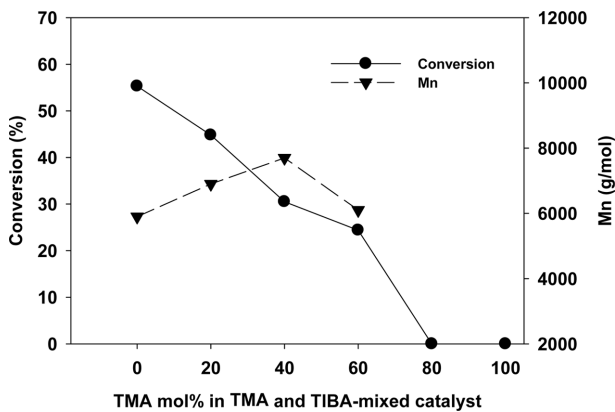


Figure 5. Conversion and M_n with the composition of TMA in the cases of TMA/TIBA mixed catalyst.

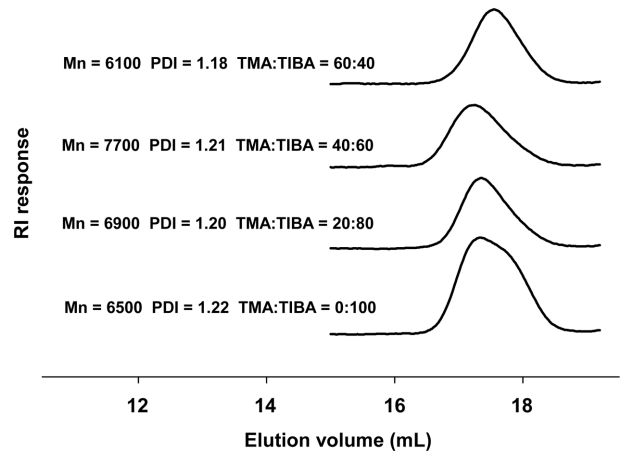


Figure 6. GPC curves of PLA prepared with TMA/TIBA-mixed catalysts.

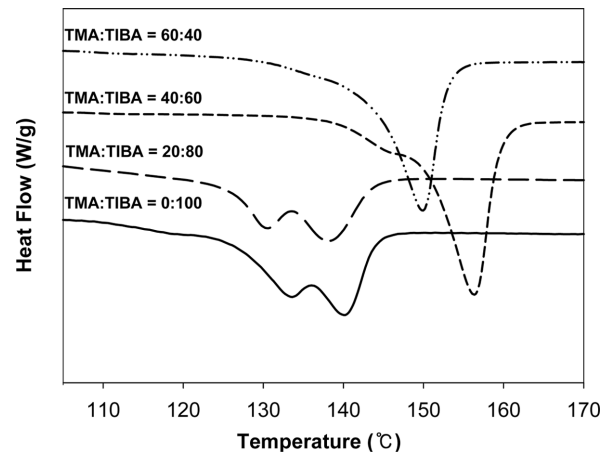


Figure 7. DSC curves of PLA prepared with TMA/TIBA-mixed catalysts.

촉매가 보이는 bimodal T_m 곡선이 아닌 unimodal 곡선의 T_m 을 보였다.

TOA와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 용액중합. TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 용액중합한 결과를 Table 4에 나타내었다. Figure 8에서 TOA 단일촉매일 경우 전환율은 13% 정도이었으며 TIBA 단일촉매를 이용하여 중합하였을 때는 전환율이 59.1%로 가장 높았다. 촉매를 혼합하여 중합하였을 때 전환율은 점점 감소하였다. 분자량의 경우 TOA 단일촉매가 7400 g/mol 정도로 TIBA 단일촉매보다 약간 높은 값을 갖는다. 그리고 TOA의 조성비가 증가할수록 전체적으로 약간 증가하였다. TOA의 조성비가 80 mol% 일 때와 TOA 단일촉매일 때 7400 g/mol으로 가장 높았다.

Figure 9에서 볼 수 있듯이 TOA 단일촉매의 경우에도 TMA 단일촉매와 유사하게 GPC 분석에서 unimodal 곡선을 가졌다. TIBA 단일촉매의 bimodal 곡선특성은 TOA 조성비가 40% 부터 크게 줄기 시작하여 unimodal 특성이 보이기 시작한다. PDI 값도 TOA 조성비가 증가할수록 값이 약간 줄어드는 특

Table 4. Results on Solution Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of TOA and TIBA^a

TOA:TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	PDI	T_m (°C)
0:100	0.296	59.1	6400	1.24	140.1
20:80	0.213	42.6	6000	1.22	131
40:60	0.175	35.6	7000	1.20	^b
60:40	0.129	25.7	6700	1.18	134.3
80:20	0.059	11.8	7400	1.17	^b
100:0	0.066	13.1	7400	1.13	132.3

^aPolymerization condition: L-lactide = 0.5 g, temperature = 110 °C, polymerization time = 1 hr, solvent = toluene of 5 mL, total amount of two catalysts in feed = 0.15 mmol.

^bnot measured.

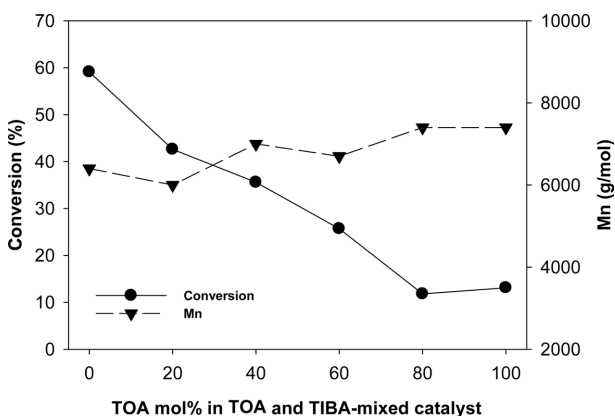


Figure 8. Conversion and M_n with respect to the composition of TOA in the cases of TOA/TIBA mixed catalyst.

징을 보였다. 이는 TOA와 TIBA 두 촉매를 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 특이한 현상이다. Table 4에서 보여주듯이 전체적으로 T_m 은 131~140.1 °C 영역에서 나타났다.

Figure 10은 Al 화합물 혼합촉매 조성비 별로 FTIR을 통해 분석한 결과로 PLA에 대한 FTIR 문헌 값과 얻어진 피크를 비교하여 문헌 값과 유사하여 모든 혼합촉매 시스템에서 PLA가 생성되었음을 확인하였다.²¹

이러한 다양한 조합의 Al계 혼합촉매의 결과로 보아 Al(O-*i*-Pr)₃와 비교하여 TIBA, TOA는 활성이 유사하거나 낮지만 고분자량의 PLA를 합성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 TIBA는 비교적 낮은 분자량이지만 bimodal 분자량 분포곡선으로 갖는 것을 알 수 있었고 이러한 bimodal 특성으로 혼합촉매계를 이용하여 조절할 수 있다. TOA 경우도 활성이 낮지만 가장 높은 분자량을 합성할 수 있는 단일촉매이

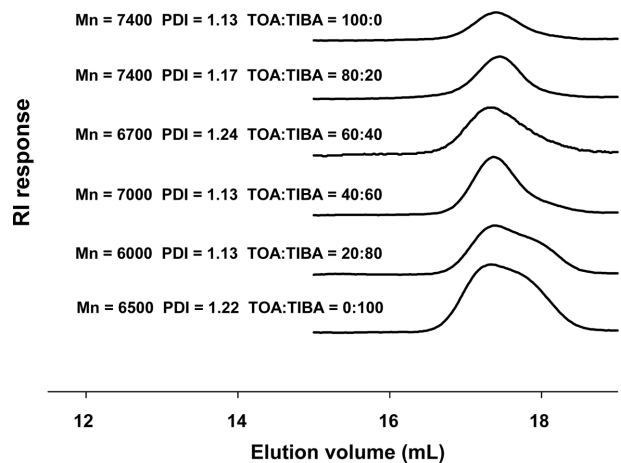


Figure 9. GPC curves of PLA prepared with TOA/TIBA-mixed catalysts.

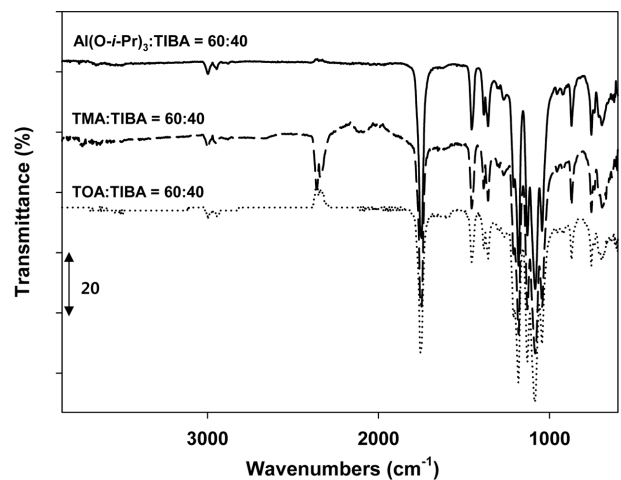


Figure 10. FTIR spectra of PLA prepared with the Al compounds-mixed catalysts.

다. 이러한 다양한 종류의 AI계 화합물을 혼합한 촉매계를 이용한 L-lactide 중합에서 분자량 분포곡선을 변화시키는 것이 용액중합에서 가능한 것을 확인할 수 있었다. 기존 널리 알려진 Sn계 촉매는 중금속 잔사가 문제가 될 수 있고 PLA의 낮은 기계적 물성을 향상시키는 방법으로 이러한 AI계 혼합촉매를 활용할 수 있다.

결 론

Al(O-*i*-Pr)₃와 TIBA, TMA와 TIBA, TOA와 TIBA의 세 조합으로 이루어진 혼합촉매를 이용하여 L-lactide를 용액중합을 실시, 전환율, PLA의 분자량과 분자량 분포곡선의 변화에 대하여 관찰하였다. Al(O-*i*-Pr)₃와 TIBA를 혼합한 촉매의 경우 생성된 PLA의 분자량은 Al(O-*i*-Pr)₃의 조성이 증가할수록 대체적으로 감소하였다. 분자량 분포곡선은 혼합촉매 시스템의 경우 고분자량 부분에서 shoulder가 형성되었으며 TIBA가 80%인 경우에는 거의 bimodal 형태의 곡선을 가졌다. TMA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용한 결과 TMA의 조성비가 증가할수록 전환율은 감소하였다. 분자량은 혼합촉매 내 TMA 조성비가 증가함에 따라 전체적으로 증가하다가 TMA의 조성비가 60 mol%일 때 감소하기 시작하였다. 분자량 분포곡선은 TMA 성분이 증가할수록 unimodal한 형태가 되었다. 또한 DSC 분석 후, unimodal 곡선의 T_m 을 보였다. TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 전환율은 TOA의 양이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 분자량 분포곡선은 TOA 조성비가 40%부터 크게 줄기 시작하여 unimodal 특성을 보였다. 이러한 다양한 조합의 AI계 혼합촉매의 결과로 보아 Al(O-*i*-Pr)₃와 비교하여 TIBA, TOA는 활성이 유사하거나 낮지만 고분자량의 PLA를 합성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 TIBA는 비교적 낮은 분자량이지만 bimodal 분자량 분포곡선으로 갖는 것을 알 수 있었고 이러한 bimodal 특성으로 혼합촉매계를 이용하여 조절할 수 있다. 기존 널리 알려진 Sn계 촉매는 중금속 잔사가 문제가 될 수 있고 PLA의 낮은 기계적 물성을 향상시키는 방법으로 이러한 AI계 혼합촉매를 활용할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2010-001376). 이 논문은 2011년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 87 (2002).
2. Y. H. Kim and S. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 386 (1992).
3. E. Chiellini and R. Solaro, *Adv. Mater.*, **8**, 305 (1996).
4. S. J. Jeong, G. S. Kwak, I. T. Jung, D. H. Lee, H. J. Roh, and K. B. Yoon, *Polymer(Korea)*, **32**, 56 (2008).
5. Y. Hayashi, S. Yoshioka, Y. Aso, A. L. W. Po, and T. Terao, *Pharm. Res.*, **11**, 337 (1994).
6. H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1128 (2006).
7. Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 117 (2000).
8. Z. Tang and V. C. Gibson, *Eur. Polym. J.*, **43**, 150 (2007).
9. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
10. W. J. Kim, J. H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 431(2000).
11. S. H. Lee, D. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, H. Kye, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **28**, 519 (2004).
12. K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *Macromolecules*, **35**, 644 (2002).
13. A. C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003).
14. Z. H. Tang, X. S. Chen, Q. Z. Hang, X. C. Bian, L. X. Yang, L. H. Piao, and X. B. Jing, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1934 (2003).
15. H. R. Kricheldorf and A. Serra, *Polym. Bull.*, **14**, 497 (1985).
16. S. H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, *Polym. Prep.*, **24**, 6 (1983).
17. B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1587 (1982).
18. J. A. P. P. Vandick, J. A. N. Smith, F. E. Kohn, and J. Feijen, *J. Polym. Chem.*, **21**, 197 (1983).
19. J. W. Leenslag, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *J. Polym. Sci.*, **29**, 2829 (1984).
20. Y. H. Noh and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 1 (2012).
21. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 337 (2005).