

생체분해성 고분자의 합성 및 물성에 관한 연구(II)*

— Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)와 Poly —
(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)

성용길 · 송대경 · 박경희

= Abstract =

Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) and Poly — (L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)

Yong Kiel Sung, Dae Kyung Song, Kyung Hee Park

Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) and poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid) have been prepared by ring opening polymerization. The monomer 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione was synthesized by the bromoisobutylation of 2-bromoisobutryl bromide with glycine.

L-lactide, 6-methyl morpholine-2, 5-dione, and 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione have been used as starting materials for polydepsipeptides.

The synthesized monomers and copolymers have been identified by NMR and FT-IR spectrophotometer. The thermal properties and glass transition temperature(Tg) of the copolymers have been measured by differential scanning calorimetry.

The Tg values of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) system are increased from 53°C to 107°C with increasing the mole fraction of 6-methyl morpholine-2, 5-dione. And the Tg values of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid) system are increased from 53°C to 138°C with increasing the mole fraction of 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione.

The thermal stability of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid) is slightly greater than that of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) due to the methyl group.

1. 서 론

최근 생체 분해성 고분자 물질로서 α -hydroxy acid와 α -amino acid계통의 중합체 및 공중합체들

<접수 : 1988년 12월 6일>

동국대학교 화학과

Dept. of Chemistry, Dongguk University

*본 연구는 문교부 학술연구구성비 지원에 의하여 이루어진 것임.

이 의학적인 응용^{1, 2)} 분야에서 외과용 봉합사³⁾나 의약전달체⁴⁾ 및 생체이식수술⁵⁾등에 이용되고 있다.

특히 α -amino acid와 α -hydroxy acid의 공중합체인 polydepsipeptide에 대한 구조적인 특성을 밝히기 위한 연구가 진행되어왔다⁶⁻¹¹⁾. 이 물질들은 ester과 amide기를 가지고 있기 때문에 각각의 단일 중합체의 특성과는 다르다¹²⁾.

Gilding과 Reed¹³⁾는 α -hydroxy acid계통의 lactic acid와 glycolic acid의 공중합체를 합성하여 각 단

량체의 조성에 따라 여러가지 특성의 변화가 있음을 보고하였다.

Shakaby와 Koelmel등¹⁴⁾은 morpholine-2, 5-dione 유도체들과 p-dioxanone의 공중합체에 대한 연구 보고에서 morpholine-2, 5-dione 유도체들의 함량이 15% 정도일 때 생체 분해성이 뛰어나고, 기계적 강도가 높은 것으로 나타나 있다.

Helder와 Feijen등¹⁵⁾은 poly(glycine-co-D, L-lactic acid)의 합성에 관해 연구발표를 했으며 최근에 Yorezawa등¹⁶⁾은 6-isopropyl-2, 5-morpholine dione과 6-isopropyl-4-methyl-2, 5-morpholine dione과 D, L-lactic acid와의 공중합체들의 합성에 관해 연구를 발표한 바 있으나 그 연구결과에서는 공중합체의 생수율이 낮고 분자량이 적다고 보고 되어 있다¹⁶⁾.

이러한 물질들이 생체 분해성 고분자 물질로서 사용되기 위해서는 생체내에 투여되었을 때 적절한 분해속도를 가져야 하며 사용되는 부위에 따라 적당한 기계적 강도를 유지해야 하고 생체분해시 유독한 물질을 남기지 않아야 하는 등의 조건을 갖추어야 한다. 따라서 각 중합체들은 분자량이나 결정도 등을 변화시켜 주거나 단위체가 상이한 공중합체를 합성하면 폭 넓은 활용성을 가질 것이 기대된다.

본 연구에서는 물에 의해 가수분해되는 α -hydroxy acid계통의 L-lactide에 α -amino acid계통의 6-methyl morpholine-2, 5-dione과 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione을 첨가하여 공중합체를 새로이 합성하였으며, 기계적 강도에 영향을 줄수있는 유리전이온도(Tg)를 높였다.

합성된 단량체, 중간체 및 중합체들은 IR과 핵자기공명흡수스펙트럼 분석법으로 확인하였고 유리전이 온도를 측정하여 분자내의 결합 및 입체효과 등을 고찰하였다.

2. 실 험

2-1 시약 및 기기

1) 시약

L-lactic acid(E, Merck Co.), glycine(Tokyo kasei Co.) 및 bromopropionyl bromide(Aldrich Co.), 2-bromoisobutyryl bromide(Aldrich Co.), Stannous octoate(E, Merk Co.)등은 정제없이 사용하

였다. Ethyl acetate 및 n-hexane은 재증류하여 사용하였다.

2) 기기

적외선 스펙트럼은 Nicolet MX-S FT-IR Spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 또는 NaCl cell 상에서 얻어졌다.

열분석에 사용된 differential scanning calorimeter는 Perkin Elmer DSC-4을 사용하였다.

2-2 단량체의 합성

1) L-lactide의 합성

온도계, 냉각기 및 진공 연결관으로 장치된 250ml 3구 플라스크에 L-lactic acid와 ZnO를 교반하여 섞은 후 140°C, 25mmHg에 6시간동안 감압농축하였다. 그리고 이때 얻어진 저분자량의 poly(L-lactic acid)를 다시 250°C, 1mmHg에서 8시간 동안 감압 증류하여 L-lactide를 얻었다. 합성된 L-lactide는 아세트산 에틸로 5회 재결정 하였다.

2) 6-Methyl morpholine-2, 5-dione의 합성

온도계, 교반기 및 적하 깔대기가 장치된 500ml 4구 플라스크에서 glycine을 냉각된 4N-NaOH를 적하 깔대기로 2시간 동안 교대로 적하시키면서 맹렬히 교반시키며, 이때 산성이 되지 않도록 조절하였다.

1시간 동안 교반 후, 이 용액에 5N-HCl을 가하여 pH2.3으로 산성화 시킨 후 diethyl ether을 가하여 20시간 동안 교반하면서 여러번 추출하였다. 추출물을 농축하여 얻어진 잔유물에 핵산을 가하여 결정을 얻었으며, chloroform으로 재결정하여 흰색의 2-bromopropionyl glycine을 얻었다.

2-Bromopropionyl glycine을 1N-NaOH에 용해시켜 pH7로 중화시켰다. 이때 얻어진 용액을 50°C에서 감압농축하여 생성된 나트륨염을 125°C, 0.7 mmHg에서 승화시킨 다음 에탄올에 녹은것만 취하여, 아세트산 에틸로 여러번 재결정하여 순수한 6-methyl morpholine-2, 5-dione을 얻었다(mp 98°C).

3) 6, 6-Dimethyl morpholine-2, 5-dione의 합성

500ml의 4구 플라스크에서 0.23mole의 glycine을 냉각된 4N-NaOH에 녹인 후, ice bath에서 0.27mole의 2-bromoisobutyryl bromide와 과량의 4N-NaOH를 교대로 적하하면서 교반하였다.

이 용액에 5N-HCl을 가하여 pH2.3으로 산성화 시킨 후 diethyl ether로 여러번 추출하였다. 추출

물을 농축하여 흰색결정성 분말인 2-bromoisobutyryl glycine을 얻었다(yield 89%).

2-Bromoisobutyryl glycine에 1N-NaOH를 가하여 염기성이 되지 않도록 조절하면서 중화하였다. 물을 제거하여 얻은 나트륨염을 130°C에서 0.2mmHg로 승화법에 의해 생성물을 얻은 후 에탄올에 녹은 것만 취하여 아세트산 에틸로 재결정하여 순수한 6,6-dimethyl morpholine-2,5-dione을 얻었다(yield 45%).

2-3 공중합체의 합성

1) Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)의 합성

중합용 시험관은 산처리하여 dichlorodimethylsilane을 이용하여 실란화 한 후 12시간 동안 120°C에서 건조하여 사용하였다. 6-methyl morpholine-2,5-dione과 L-lactide의 공중합체는 상온에서 6-methyl morpholine-2,5-dione과 L-lactide와 함께 톨루엔에 녹아있는 stannous octoate을 넣고 톨루엔을 완전히 제거한 다음 철저히 봉합하였다.

135°C oil bath에서 30시간 반응 후 냉각하여 노란색의 공중합체를 얻었다. 정제하기 위해 chloroform에 용해시킨 다음, 과량의 에탄올에 적하시키면서 맹렬히 교반하여 침전물을 diethyl ether로 씻어주고 4시간 동안 90°C에서 일정한 무게가 될때까지 진공건조 하였다.

2) Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)의 합성

위와 같은 방법으로 실란화한 중합용 시험관에 6,6-dimethyl morpholine-2,5-dione과 L-lactide를 같은 몰비로 넣은 후 상온에서 톨루엔이 녹아있는 stannous octoate을 넣었다. 그리고 톨루엔을 완전히 제거한 다음 감압하여 봉합하였다.

135°C, oil bath에서 30시간 반응 후 냉각하여 노란색의 공중합체를 얻었다. 정제하기 위해 chloroform에 용해시킨 다음, 과량의 에탄올에 적하시키면서 맹렬히 교반하여 침전물을 얻었다. 침전물을 diethyl ether로 씻어주고 4시간 동안 90°C에서 일정한 무게가 될때까지 진공건조 하였다.

2-4 공중합체의 열적성질

1) 시차주사 열량계법

Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) 및

poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)의 시료를 각각 4mg씩 취하여 DSC용 알루미늄용기에 넣어 봉한 후 질소기류하에서 0°C부터 150°C까지 10°C/min의 가열속도로 온도를 올리면서 열량변화곡선을 측정하였다.

2) 유리전이온도의 측정

시차주사 열량계법에 의해 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid) 및 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)시료에 대한 온도에 따른 열용량의 차이에 의해서 유리전이온도(Tg)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 단량체의 확인

1) L-lactide

출발물질인 L-lactic acid를 사용하여 L-lactide를 다음과 같이 합성하고 확인하였다^{17,18)}.

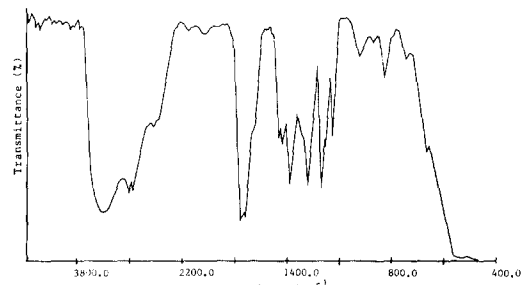
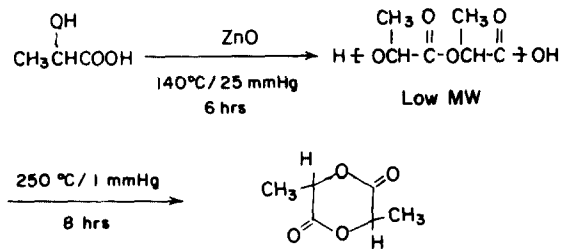


Fig. 1. FT-IR spectrum of L-lactic acid(neat)

그림 1 FT-IR spectrum of L-lactic acid

출발물질 및 생성물의 IR 및 NMR스펙트럼을 그림 1, 2 및 그림 3에 나타내었다.

그림 1에서 $\nu_{\text{O-H}}$ 3,200~3,500 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,930 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1,750 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{C-O}}$ 1,240 cm^{-1} 의 피이크를 보였으나 그림 2에서 $\nu_{\text{O-H}}$ 3,200~3,550 cm^{-1} 특성흡수 피

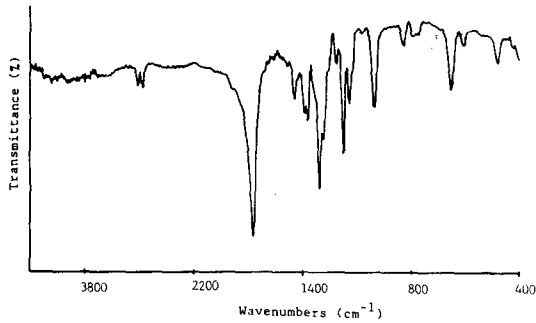


그림 2 FT-IR spectrum of L-lactide

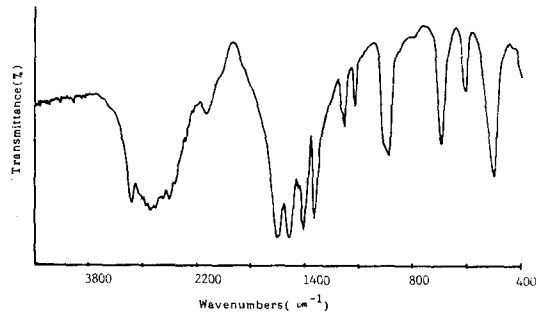


그림 4 FT-IR spectrum of glycine

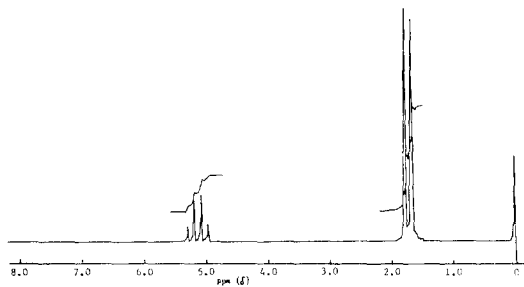


그림 3 NMR spectrum of L-lactide

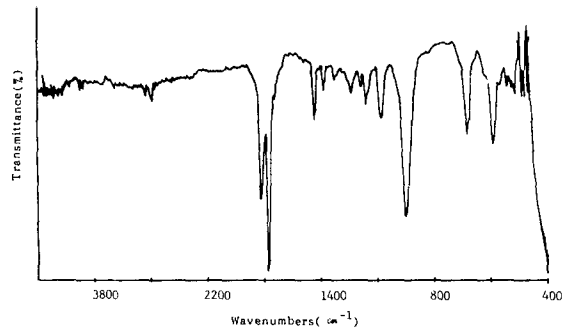


그림 5 FT-IR spectrum of 2-bromopropionyl bromide

이크가 사라지고 $\nu_{C-H} 2,970\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} 1,775\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C-O} 1,235\text{cm}^{-1}$ 및 L-lactid의 특성고리 피이크가 935cm^{-1}

에서 보였으며 그림 3에서 $\delta 1.75(\text{d.6H}, -\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-, \delta 5.2(\text{q.2H}, -\overset{\text{CH}}{\text{CO}}-)$ 등의 피이크가 보인것으로 L-lactide가 합성되었음을 확인하였다.

2) 6-Methyl morpholine-2, 5-dione

Glycine과 2-bromopropionyl bromide를 열기성 용액에서 브로모프로피오닐화법으로 6-methyl morpholine-2, 5-dione을 다음과 같이 합성하고 확인하였다¹⁹⁾.

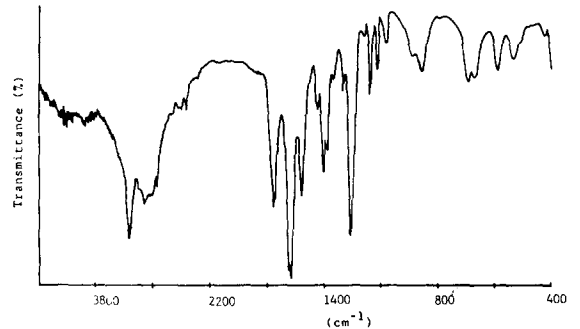
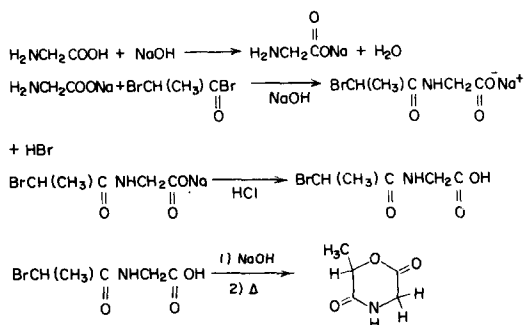


그림 6 FT-IR spectrum of 2-bromopropionyl glycine

출발물질로 그림 4, 그림 5에서 glycine과 2-bromopropionyl bromide의 IR스펙트럼을 나타내었고, 생성물질로 그림 6에서 중간체인 2-bromopropionyl glycine을 $\nu_{N-H} 3,300 \sim 3,450\text{cm}^{-1}$, $\nu_{O-H} 3,000 \sim 3,250\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} 1,755\text{cm}^{-1}$ 와 amide I과 amide II 피이크가 각각 $1,625\text{cm}^{-1}$, $1,550\text{cm}^{-1}$ 에서 보임으로써 확인하였다.

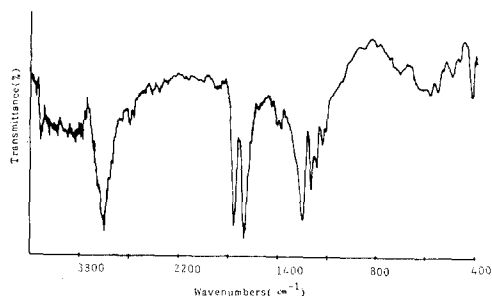
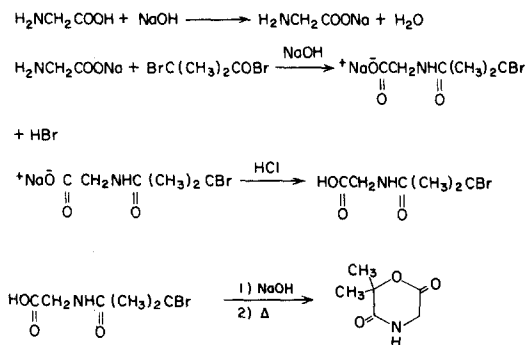


그림 7 FT-IR spectrum of 6-methyl morpholine-2, 5-dione

그림 7에서 ν_{N-H} 3,300~3,400 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1,755 cm^{-1} 와 amide 피이크가 1630 cm^{-1} 에서 보였으며 1,130 cm^{-1} 에서 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ 의 피이크가 보여 6-methyl morpholine-2, 5-dione임을 확인하였다.

3) 6, 6-Dimethyl morpholine-2, 5-dione의 합성

Glycine과 2-bromoisobutyryl bromide를 염기성 용액에서 브로모이소부틸화법에 의해 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione을 다음과 같이 합성하고 확인하였다.



출발물질로서 그림 8에서 2-bromoisobutyryl bromide의 IR스펙트럼을 나타내었고 생성물로서 그림 9에서 중간체인 2-bromoisobutyryl glycine은 ν_{N-H} 3,350~3,450 cm^{-1} , ν_{O-H} 3,200~3,300 cm^{-1} , ν_{C-H} 2,850 cm^{-1} ~2,980 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1,750 cm^{-1} 및 amide I, II 피이크가 1,650 cm^{-1} , 1,530 cm^{-1} 에서 각각 보였으며 그림 10에서 3,200~3,300 cm^{-1} 에서 보였던 ν_{O-H} 가 사라지면서 800 cm^{-1} 에서 특성고리 피이크가 보였다. 또한 그림 11에서 δ 1.8(s, 6H) δ 3.85(d, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}-$) 및 δ 8.4 (s, 1H, NH)의 피이크가 보여 6, 6-dimethyl

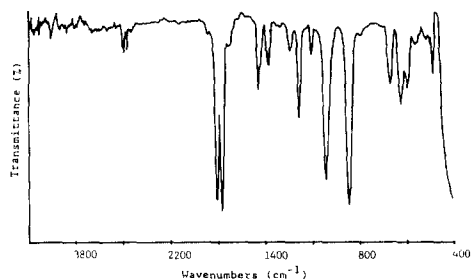


그림 8 FT-IR spectrum of 2-bromoisobutyryl bromide

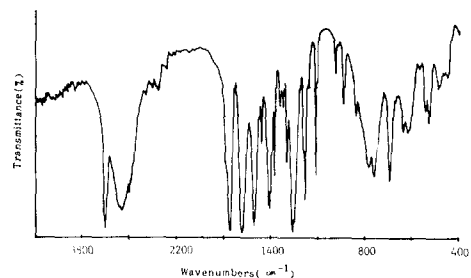


그림 9 FT-IR spectrum of 2-bromoisobutyryl glycine

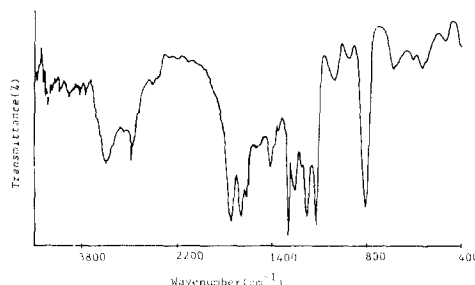


그림 10 FT-IR spectrum of 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione

morpholine-2, 5-dione이 합성되었음을 확인하였다.

3-1 공중합체의 확인

1) Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)

L-lactide와 6-methyl morpholine-2, 5-dione을 개시제로 stannous octoate을 사용하여 단량체와 개시제의 몰비 2,500 : 1로 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30시간동안 용

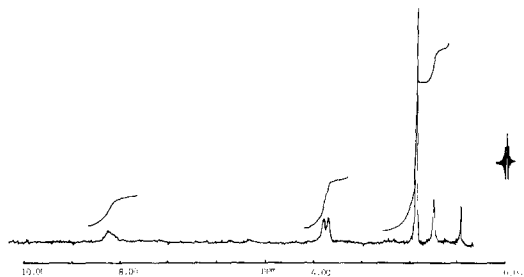


그림 11 NMR spectrum of 6,6-dimethyl morpholine-2,5-dione

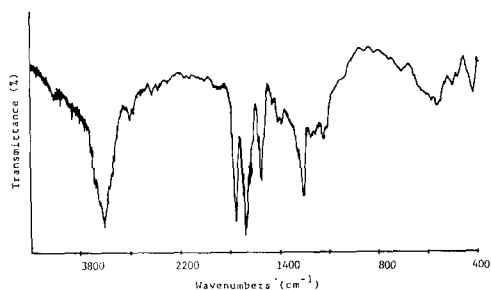
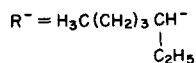
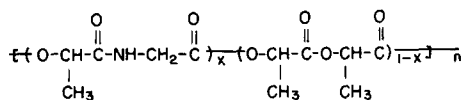
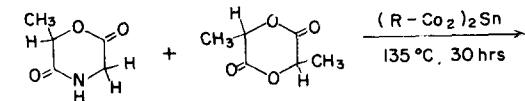


그림 12 FT-IR spectrum of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)

용 중합법으로 개환 공중합시켰으며, 이때 합성된 공중합체를 IR분광기를 이용하여 확인하였다.



합성된 공중합체의 IR스펙트럼을 그림 12에 나타내었다. 그림 12에서 $\nu_{\text{N-H}}$ 3,350~3,450 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,900~2,980 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1,750 cm^{-1} 및 1,690 cm^{-1} 와 1,550 cm^{-1} 에서 amide I, II 등의 피이크를 보였으며 $\nu_{\text{C=O}}$ 1,130 cm^{-1} 에서 나타났던 6-methyl morpholine-2,5-dione의 특성고리 피이크가 사라지고, 935 cm^{-1} 에서 나타났던 L-lactide의 특성고리 피이크가 사라지

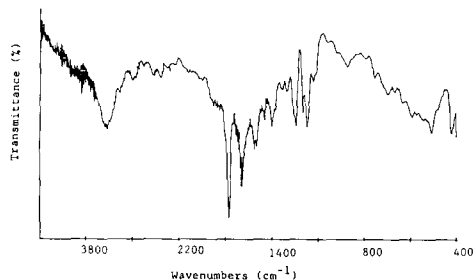


그림 13 FT-IR spectrum of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-2-methyl lactic acid)

로 개환공중합에 의해 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)의 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.

2) Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)

L-lactide와 6,6-dimethyl morpholine-2,5-dione을 개시제로 stannous octoate을 사용하여 단량체와 개시제의 몰비 2,500 : 1로 135°C에서 30시간 동안 용융중합법으로 개환 공중합시켰으며, 이때 합성된 공중합체를 IR스펙트럼으로 확인하였다.

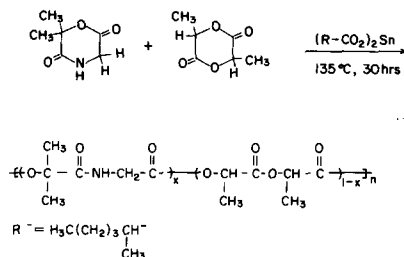


그림 13에서 $\nu_{\text{N-H}}$ 3,350~3,460 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,900~2,980 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1,750 cm^{-1} 및 amide I, II 피이크가 보였으며 800 cm^{-1} 에서 보였던 6,6-dimethyl morpholine-2,5-dione의 특성고리 피이크가 사라졌으며 또한 935 cm^{-1} 에서 보였던 L-lactide의 특성고리 피이크가 사라지므로써 개환공중합에 의해 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)가 합성되었음을 확인하였다.

3-2 공중합체의 열적성질

DSC에 의하여 얻어진 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)와 poly(L-lactic acid-co-glycine-

표 1 Glass transition temperatures of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)

Mole fraction of MMD and LA ^{a)}		T _g (°C)
MMD	LA	
1.00	0.00	107
0.50	0.50	68
0.00	1.00	53

a) MMD ; 6-methyl morpholine-2, 5-dione
LA ; L-lactide

표 2 Glass transition temperatures of poly(L-lactic acid-co-glycine-L-2-methyl lactic acid)

Mole fraction of DMMD and LA ^{a)}		T _g (°C)
DMMD	LA	
1.00	0.00	138
0.50	0.50	119
0.00	1.00	53

a) DMMD ; 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione
LA ; L-lactide

L-methyl lactic acid)의 유리전이온도를 측정하여 표 1 및 표 2에 나타내었다.

일반적으로 고분자의 유리전이는 무정형 부분의 분자사슬 운동이 일어나 유리상태에서 고무상으로 전이하는 현상을 말하며, 고분자의 대칭성, 입체효과, 극성기의 종류 및 수 등이 중요한 인자들이다.

또한 유리전이 온도의 변화에 영향을 끼치는 요인들로서는 고분자의 평균분자량이나 공중합체의 반응형태등이 있다^{21~23)}.

Poly(glycine-co-L-lactic acid)의 경우에는 61~73°C사이에서 유리전이 온도를 나타냈으며, 이때 poly(D, L-lactic acid) 및 poly(glycine)의 유리전이 온도는 각각 57°C와 92°C이었다고 보고된 바 있다²⁴⁾.

본 연구에서 합성된 poly(glycine-L-lactic acid)의 유리전이온도는 107°C였으며, 메틸기가 하나 증가된 poly(glycine-L-methyl lactic acid)는 더 높은 온도인 138°C에서 유리전이온도가 나타났다. 또한 α -hydroxy acid계통인 L-lactide와 공중합체인 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)와 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)의 유리전이온도는 각각 68°C와 119°C에서 나타났다. 그러므로 L-lactide에 α -amino acid계통인 6-methyl morpholine-2, 5-dione과 6, 6-dimethyl morpholine-

2, 5-dione이 첨가됨으로서 유리전이온도가 증가되는 것은 ester기 보다 강한 결합을 하는 amide기가 도입됨에 따라 팽터드결합을 이루면서 분자간 수소결합으로 고정되어 엔트로피가 감소하기 때문인 것으로 고찰될 수 있다.

또한 메틸기가 수가 증가됨으로서 입체효과에 의하여 에스테르의 굴곡성이 감소되어 엔트로피가 감소되기 때문에 소단위 전이운동이 상대적으로 높은 온도쪽에서 일어나는 것으로 나타났다.

4. 결 론

유리전이온도를 높일 수 있는 α -amino acid계통인 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione을 승화법에 의해 새로이 합성하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Poly(glycine-L-lactic acid)와 poly(glycine-L-methyl lactic acid)의 유리전이온도는 각각 107°C와 138°C로서 메틸기의 수가 증가됨으로써 입체효과에 의하여 상대적으로 유리전이온도가 증가된다.

2. Poly(L-lactic acid-co-glycine-L-lactic acid)와 poly(L-lactic acid-co-glycine-L-methyl lactic acid)의 각 공중합체내에서 6-methyl morpholine-2, 5-dione과 6, 6-dimethyl morpholine-2, 5-dione의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 증가한다.

3. Poly(glycine-L-lactic acid)와 poly(glycine-L-methyl lactic acid)는 입체효과에 의하여 poly(glycine-L-methyl lactic acid)보다 더 높은 열 안정성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) J. Kopecek, K. Ulbrich, *Prog. Polym. Sci.*, 9, 1, 1983.
- 2) R. Langer, N. Peppas, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C23, 61, 1983.
- 3) J.W. Hodge, Jr., *U.S. Nat. Inform. Serv. AD Rep. 742719*, 1979, *Chem. Abstr.* 77, 135063m, 1972.
- 4) L.C. Anderson, D.L. Wise, J.F. Howes, *Contraception* 13, 375, 1976.
- 5) R.K. Kulkarni, E.G. Moore, A.F. Hegyeli, F.

- Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, 5, 169, 1971.
- 6) D. Nissen, Ch. Gilon, M. Goodman, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 23, 1975.
- 7) M. Goodman, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 62, 173, 1978.
- 8) B. Ridge, H.N. Rydon, C.R. Snell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2041, 1972.
- 9) F.H.C. Stewart, *Aust. J. Chem.*, 21, 1639, 1968.
- 10) F.H.C. Stewart, *Aust. J. Chem.*, 22, 1291, 1968.
- 11) H. Kunz, K. Lorenz, *Angew. Chem.*, 92, 953, 1980.
- 12) D.K. Gilding, *Biodegradable Polymers in Biocompatibility of Clinical Implant Material*, Ed. by Williams, CRC Press, Boca Raton, Florida, Vol. II, 1981.
- 13) D.K. Gilding, A.M. Reed, *Polymer*, 20, 1459, 1979.
- 14) *Eur. Pat. Appl. Ep* 86, 613, 1983, Ethicon Inc., *ivs.*; S.W. Shakaby, D.F. Koelmel; *Chem. Abstr.* 99, 200560p, 1983.
- 15) J. Helder, F.E. Kohn, S. Sato, J.W. Van den Berg, Jan Feijen, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, 6, 9, 1985.
- 16) N. Yonezawa, F. Toda, M. Hasegawa, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 6, 607, 1985.
- 17) R.K. Kulkarni, K.C. Pani, C. Neuman and F. Leonard, *U.S. Nat. Tech. Infor. Serv. AD Rept.*, No. 636, 716, 1969.
- 18) R.G. Sinclair and G.H. Gynn, *U.S. Nat. Tech. Infodm. Serv. AD Rept.*, No. 748, 411, 1972.
- 19) S.S. Hwang, S.I. Hong, and N.S. Choi, *Hanguk Sumyu Konghakhoe Chi*, 18, 200, 1981; *Chem. Abstr.* 98, 1438822d 1983.
- 20) W.W. Wendlant, *Thermal Methods of Analysis*, 2nd Ed. John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1974.
- 21) L. Reich, *Encyclopedia of Polymer Science & Technology Academic Press, N.Y.*, Vol 3, 1968.
- 22) J.F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley Interscience, N.Y., 1980.
- 23) E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, N.Y., 1984.
- 24) Y.K. Sung, J.Y. Kim, C.S. Cho and K.Y. Kim, *J. of KOSOMBE*, Vol. 9, No. 1, 37, 1988.