

용융 가공에 의해 발현된 열 이력이 폴리락트산 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향

천상욱[†] · 김수현* · 김영하* · 강호중**

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원, **단국대학교 고분자공학과
(2000년 3월 17일 접수)

The Effect of Thermal History Induced by Melt Spinning on the Mechanical Properties of Polylactic Acid Fibers

Sang-Wook Chun[†], Soo-Hyun Kim*, Young-Ha Kim*, and Ho-Jong Kang**

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Chemical Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Korea Institute of Science & Technology, P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

**Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received March 17, 2000)

요약: 용융방사에 의한 선형 폴리락트산 (polylactic acid, PLLA) 섬유가공에 있어서 가공 시 PLLA에 가해진 열 이력이 섬유의 기계적 특성과 결정화도에 미치는 영향을 살펴보았다. PLLA의 가공 시 가해진 열 이력에 의하여 PLLA의 분자량이 감소하며 이러한 분자량의 감소는 PLLA 섬유의 배향도 감소와 결정화도의 감소를 유발시킨다. 그 결과, PLLA 섬유의 인장강도와 탄성계수가 감소하며 신율이 증가됨을 확인할 수 있었다. PLLA의 용융방사에서 발현된 결정화는 PLLA의 느린 결정화 속도에 의하여 thermal induced crystallization보다는 stress induced crystallization에 기인함을 알 수 있었다. PLLA 섬유를 열처리하였을 경우, 상대적으로 분자량이 작고 열 이력을 받은 PLLA로 만들어진 섬유가 열 이력을 받지 않은 PLLA로 만들어진 섬유보다 결정화도가 높음을 확인하였다. 이로 보아 열처리에 의한 결정화도의 증가는 stress induced crystallization보다는 thermal induced crystallization에 기인함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The Effects of thermal history during the melt spinning process on the mechanical properties and crystallinity of polylactic acid (PLLA) fibers have been studied. Thermal history applied on PLLA during the melt process caused the decrease of number-average molecular weights and this resulted in the lowering of orientation and crystallinity in PLLA fibers. As a result, the longer applied thermal history, the less tensile strength and modulus, and the higher elongation at break. It was also found that primary factor for controlling crystallinity of PLLA fiber was the stress induced crystallization while the thermal induced crystallization had a little effect on the crystallinity of PLLA fibers. However, the thermal induced crystallization turn out to be important in the crystallinity developed by annealing of PLLA fibers.

Keywords: poly(L-lactic acid), thermal history, molecular weight, orientation, mechanical properties, crystallinity.

서 론

폴리글리콜리드 (PG), 폴리락트산 (PLLA) 그리고 폴리락타이드/글리콜리드 공중합체 (PLGA)는 우수한 생분해성^{1,2} 및 생체적합성에^{3,4} 의하여 의학 방출재료, 인조피부, 봉합사 및 골절접합재료와 같은 다양한 분야에 의료용 고분자로서 널리 사용되고 있다. 이 중 수술용 봉합사는 Dexon (PG),^{5,6} Vicry (PLGA)와⁷ 같은 상품명으로 이미 상업화되어 있으며, 인체 내에서의 한시적 강직성과 사용 후 젖산에 의한 빠른 생분해성을 유지하여야 하는 특성으로 인하여 이들 섬유의 인체 내에서 분해성 개선과⁸⁻¹⁰ 함께 기계적 강도 증가에¹¹⁻²² 대한 연구가 지속적으로 진행되어지고 있다.

PLLA 섬유의 인장강도 증가는 PLLA의 개질¹¹⁻¹⁴ 혹은 섬유 가공방법의 개선¹⁵⁻²² 등으로 얻을 수 있다. PLLA의 개질로는 섬유를 이용한 복합재료의 제조,¹¹ 불포화수지를 이용한 분해성 가교고분자 제조,¹² L형 및 D형의 stereo-complex제조^{13,14} 등이 있으나 이로 인한 생분해성의 감소 및 분해 시 잔유물이 생체 내에 잔존한다는 문제점을 갖는다. 따라서 용융방사와¹⁵⁻¹⁹ 클로로포름 용액을 이용한 용액 방사²⁰⁻²² 같은 가공 기법의 개발에 의하여 이들의 강도를 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 결과 현재 최고 9 GPa의 탄성계수와 0.87 GPa의 인장강도를 갖는 PLLA 섬유가¹⁸ 개발되었다.

용융방사는 용액방사에 비하여 공정이 간단하며 환경 친화적인 장점이 있으나 용융가공 시 PLLA의 낮은 열 안정성으로 인하여 용액방사에²² 비하여 급격한 분자량 저하가¹⁸ 발현되고, 이로 인하여 섬유의 강도 저하가 필연적으로 일어난다. 이러한 PLLA의 분해 메카니즘은 수분이나 PLLA 내에 함유되어 있는 단량체와 올리고머에 의한 hydrolysis, 중합 완료 후 잔존하는 중합촉매에 의한 zipper-like-depolymerization,^{23,24} 산화에 의한 임의 절단 (random chain scission), 그리고 분자간 상호에스테르 반응에 의한 단량체와 올리고머 생성이²⁵ 그 이유로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 PLLA 섬유의 용융 가공 시 PLLA에 가해진 열 이력에 의한 분자량 감소를 확인하고, 분자량 감소와 함께 섬유가공 시 발현된 PLLA의 모폴로지의 변화가 섬유의 기계적 물성에

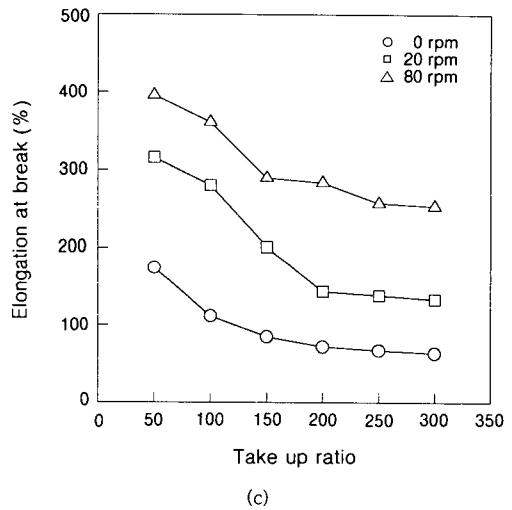
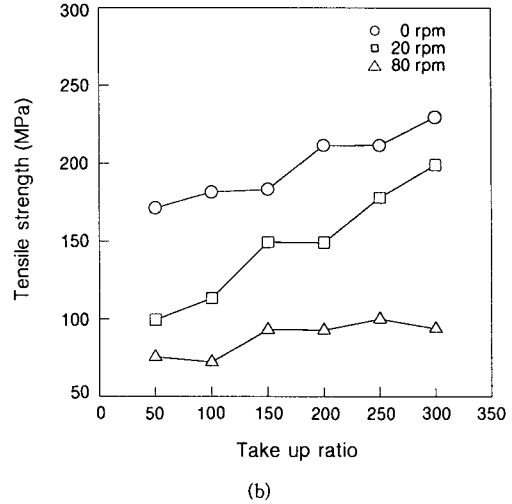
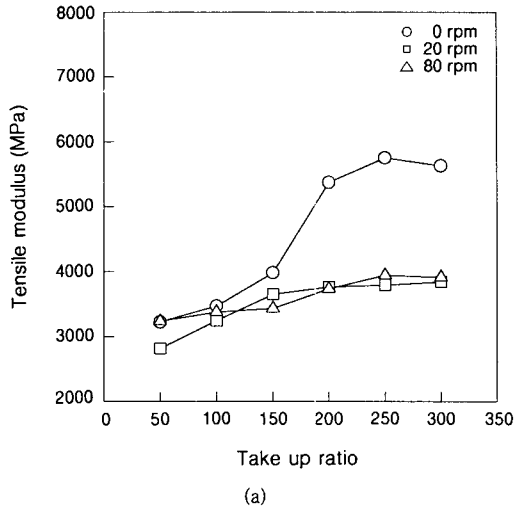
미치는 영향을 확인하여 보았다.

실 험

재료 및 섬유방사. 본 실험의 시료로는 178000의 수평균분자량을 갖고 분자량 분포가 1.302인 Shimadzu사의 선형 PLLA (Lacty)을 사용하였다. PLLA는 수분에 의한 분자량 저하를 방지하기 위하여 진공오븐 내에서 60 °C로 24시간 동안 건조시켜 완전히 수분을 제거한 후 185 °C에서 10분간 Haake사의 internal mixer (RC 300P)를 이용하여 용융시켜, 공기 중에서 rotor 속도를 20 rpm과 80 rpm으로 변화시키며 열 이력을 다르게 받은 PLLA 시료를 얻었다. 얻어진 시료는 열 이력에 따른 분자량 변화를 확인하기 위하여 gel permeation chromatograph (GPC) 시료로 사용하였으며, 또한 얻어진 시료와 열 이력을 받지 않은 PLLA는 진공오븐 내에서 60 °C로 24시간 동안 다시 건조시켜 완전히 수분을 제거한 후 직경이 0.052 inch인 다이를 장착한 Instron사의 capillary rheometer를 사용하여 섬유를 제조하였다. 이때 PLLA의 열분해를 최소화할 수 있는 조건인 185 °C에서 50-300의 draw down ratio를 갖는 섬유를 제조하였다.

섬유의 결정화도 측정. 각기 다른 열 이력과 연신비를 갖는 섬유의 결정화도를 관찰하기 위하여 Mettler사의 differential scanning calorimeter (model DSC-30)을 이용하였다. 얻어진 섬유는 1 mm 정도로 짧게 자른 후 10 mg을 DSC crucible에 담고, 이를 분당 20 °C의 승온속도로 30 °C에서 220 °C까지 가열하여 용융 엔탈피 그리고, cold crystallization 온도 및 엔탈피를 측정하였다. 이때 DSC실험에 의한 열분해를 최소화하기 위하여 15 cm³/min의 질소기류 하에서 실험을 수행하였다. 결정화도는 용융 엔탈피 (ΔH_m)에서 cold crystallization 엔탈피 (ΔH_c)를 뺀 값을 100% PLLA의 결정화 엔탈피 93 J/g으로²⁶ 나눈 백분율로 나타내었다. 또한 열처리에 의해 얻어진 섬유의 결정화도 변화를 살펴보기 위하여 섬유를 DSC 내에서 120 °C로 10분간 열처리하고, 같은 방법으로 scanning하여 이들의 결정화도 변화를 확인하였다.

분자량 변화 측정. 열 이력에 의한 PLLA의 분자



량 및 분자량 분포의 변화는 Waters사의 150-C GPC를 사용하여 확인하였다. 이때 사용된 컬럼은 μ -Styragel 10², 10³, 10⁴, 10⁵ Å을 사용하였으며, PLLA는 클로로포름에 0.5 wt% 녹여 이를 분당 1 mL로 공급하여 35 °C에서 측정하였다.

섬유의 배향도 및 기계적 특성 측정. 섬유의 배향도를 측정하기 위하여 Leica사의 Pol-12 편광현미경에 30 order berek's compensator를 장착하여 섬유 연신비에 따른 retardation의 변화를 측정하여 아래의 식에 의해 복굴절을 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{\tau}{d}$$

여기서 τ 는 retardation, d 는 섬유의 직경을 나타낸다.

섬유의 기계적 특성을 관찰하기 위하여 Lloyd사의 LR-10K 인장시험기에 5 N의 섬유측정용 셀을 장착하여 25 °C에서 시편의 길이가 20 mm인 시료를 20 mm/min의 인장속도로 당겨 섬유의 탄성계수, 인장강도 그리고 신율을 측정하였다.

결과 및 고찰

열 이력이 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향. Figure 1에 얻어진 PLLA섬유의 기계적 특성인 탄성계수, 인장강도 그리고 신율을 나타내었다. 그림에

Figure 1. Mechanical properties of melt spun PLLA fibers. (a) tensile modulus, (b) tensile strength, and (c) elongation at break.

서 보는 바와 같이 열 이력을 받지 않은 PLLA로 제조된 섬유 (0 rpm)는 연신비에 따라 최소 3.2 GPa에서 최대 5.8 GPa의 탄성계수를 가지며 인장강도는 최소 0.17 GPa에서 최대 0.23 GPa를 가짐을 알 수 있다. 이러한 값은 Fambri 등의¹⁸ 용융방사에서 얻은 PLLA의 최대 탄성계수 9.0 GPa과 최대 인장강도 0.87 GPa에는 미치지 못하지만 Fambri가 사용한 PLLA의 분자량 (M_w)이 330000임을 고려해 보면 적절한 값을 확인할 수 있었다. 섬유의 연신비 증

용융 가공에 의해 발현된 열 이력이 폴리락트산 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향

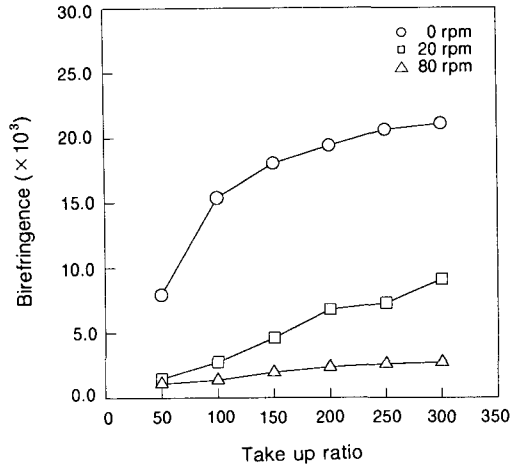


Figure 2. Birefringence of melt spun PLLA fibers.

가에 따른 인장강도 및 탄성계수의 증가는 섬유의 배향과 밀접한 관계를 갖는다. Figure 2에서 보는 바와 같이 연신비가 증가함에 따라 PLLA 섬유의 복굴절이 현저히 증가함을 알 수 있다. 즉, 용융방사 시 PLLA의 용융체에 가해지는 힘에 의하여 무정형 영역은 주쇄가 당겨진 방향으로 배향되며, 아울러 고상화 과정에서 발현된 PLLA 결정의 축 역시 당겨진 방향으로 배향되기 때문이다. 이러한 배향의 증가 정도는 낮은 연신비에서는 급격히 변하는 반면 연신비가 높을수록 그 증가 정도가 둔화됨을 알 수 있다.

열 이력을 받은 PLLA로 제조된 섬유의 탄성계수와 인장강도를 살펴보면 열 이력을 받지 않은 PLLA로 제조된 섬유에 비하여 현저히 감소됨을 Figure 1로부터 확인할 수 있다. Mixer의 rotor 속도를 80 rpm으로 하여 섬유가공 이전에 열 이력을 준 PLLA의 경우 0.075 GPa의 인장강도를 나타내며 연신비를 증가시켜도 인장강도의 증가가 크지 않음을 알 수 있다. Mixer의 rotor 속도를 20 rpm으로 하여 섬유가공 전에 열 이력을 준 PLLA의 경우 80 rpm에서 보다는 높은 인장강도를 가지나, 열 이력을 받지 않은 PLLA에 비하여 현저히 낮은 인장강도를 보임을 알 수 있다. 또한 연신비가 증가할수록 이들의 차이가 커짐을 보인다. 탄성계수의 경우에는 열 이력에 의하여 감소되나 열 이력의 크기에는 관계가 적음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Table 1에서 보는 바와 같은 열 이력에 따른 분자량의 감소 및 분

Table 1. Number-average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of PLLA with Different Thermal History

	0 rpm	20 rpm	80 rpm
M_n	178000	168600	145004
MWD	1.312	1.342	1.407

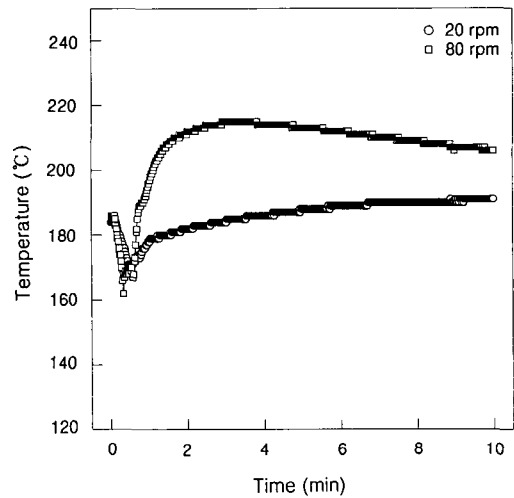


Figure 3. Effect of applied thermal history on number-average molecular weights of PLLA.

자량 분포의 변화에 기인된다. Mixer의 rotor speed를 증가시키면 PLLA에 가해지는 전단응력이 증가되며, 아울러 mixer의 chamber 내부와 rotor간 마찰열의 증가를 초래하여 Figure 3과 같은 가공온도의 증가가 발현된다. 따라서 가해진 열 이력에 의하여 서론에서 언급한 바와 같은 분해 메커니즘에 의해서 PLLA의 열분해가 발현되며, 동시에 가해진 전단응력에 의하여 기계적 분해가 발현되어 PLLA의 분자량 감소와 아울러 분자량 분포의 증가를 초래한다.

열 이력이 섬유의 배향도에 미치는 영향. 분자량 감소는 Figure 2에서 보는 바와 같이 섬유의 배향에도 직접적인 영향을 미친다. 알려진 바와 같이 Lorentz-Lorentz식에서²⁷ 굴절율은 고분자의 분자량과 비례관계를 갖는다. 일반적으로 복굴절율은 섬유의 당겨진 방향의 굴절율과 이에 수직된 방향의 굴절율차를 의미하고 따라서 복굴절율의 감소는 배향의 감소로 해석할 수 있다. 따라서 Figure 2에서 보는 바와 같이 열 이력에 의하여 분자량이 상대적으로 작은

섬유의 경우, 분자량의 감소에 의하여 무정형 주쇄 혹은 결정 주쇄의 배향이 줄어들음을 의미한다. 이러한 배향 감소는 궁극적으로는 PLLA 섬유의 인장강도 및 탄성계수를 감소시키는 결과를 초래한다.

또 다른 이유로는 분자량 감소에 의하여 섬유가공 시 spin line상에 가해지는 응력 감소를 들 수 있다. 분자량은 PLLA의 점도와 밀접한 관계를 가지며 따라서 분자량 감소에 의한 점도의 감소는 섬유 연신 시 가해지는 응력의 감소로 이어지고 결과적으로 섬유의 배향도 감소를 초래할 것으로 생각된다. 이와 함께 열분해와 기계적 분해에 의하여 생성된 low molecule 혹은 올리고머들은 PLLA의 결정화 거동에도²⁸ 영향을 미쳐 섬유의 모폴로지 변화를 초래할 것으로 예측되고 이 또한 PLLA 섬유의 기계적 특성 과도 직접적인 관계가 있을 것으로 생각된다.

Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 섬유의 신율은 열 이력을 많이 받은 PLLA로 만든 섬유가 상대적으로 열 이력을 적게 받은 PLLA로 만들어진 섬유에 비하여 높음을 알 수 있다. 이는 Figure 2에서 알 수 있듯이 분자량 감소에 따른 배향도의 저하에 따라 연신되지 않은 주쇄가 인장강도 실험 시 상대적으로 연신이 잘됨에 기인된다. 이상의 결과로 보아 PLLA 섬유의 용융가공 시 압출기 내에서의 체류시간의 최소화 그리고, 낮은 rpm과 낮은 온도에서의 가공을 통하여 PLLA의 분자량 감소를 최소화하는 것이 용융가공을 통한 PLLA 섬유 제조에서 기계적 특성 감소를 최소화하는 방법임을 확인할 수 있었다.

열 이력이 섬유의 결정화도에 미치는 영향. Figure 4는 얻어진 섬유의 cold crystallization 온도와 엔탈피를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 섬유 가공 전에 열 이력을 받은 PLLA가 열 이력을 받지 않은 PLLA에 비하여 높은 cold crystallization 온도와 엔탈피를 가짐을 알 수 있다. 이는 섬유가공 시 열 이력을 받은 PLLA를 사용하였을 경우, 섬유가공에 의하여 PLLA 결정 생성이 용이하지 않음을 의미한다. 즉, 열 이력을 받은 PLLA로 만들어진 섬유는 열 이력을 받지 않은 PLLA로 만들어진 섬유에 비하여 결정 형성에 있어서 보다 불안정한 형태의 결정이 형성된다. 따라서 DSC 실험 시 온도를 높게 되면 열 이력을 받은 PLLA로 만들어진 섬유의 결정들이 보다 높은 온도에서 재결정을 이루며, Figure 4(b)

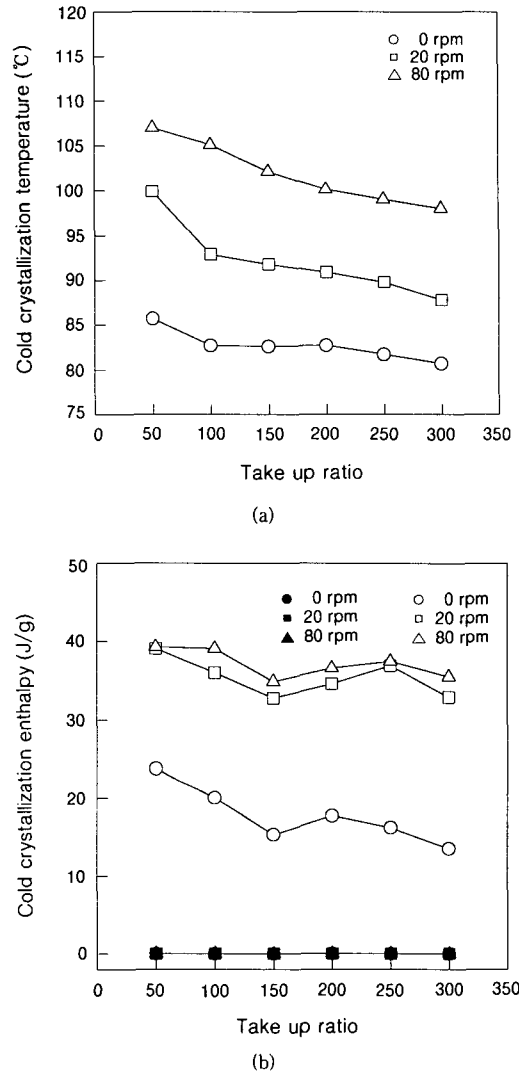


Figure 4. Effect of applied thermal history on (a) cold crystallization temperature and (b) cold crystallization enthalpy of PLLA fibers.

에서 알 수 있듯이 cold crystallization 엔탈피 값도 열 이력을 받지 않은 PLLA로 만들어진 섬유에서 보다 큰 것으로 보아 이들 결정의 양도 상대적으로 많다. 따라서 Figure 5에서 보는 바와 같이 PLLA 섬유의 용융가공 시 열 이력을 받고 PLLA로 만들어진 섬유가 열 이력을 받지 않고 PLLA로 만들어진 섬유에 비하여 보다 낮은 결정화도를 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 1과 2에서 언급한 PLLA 섬

용융 가공에 의해 발현된 열 이력이 폴리락트산 섬유에 미치는 영향

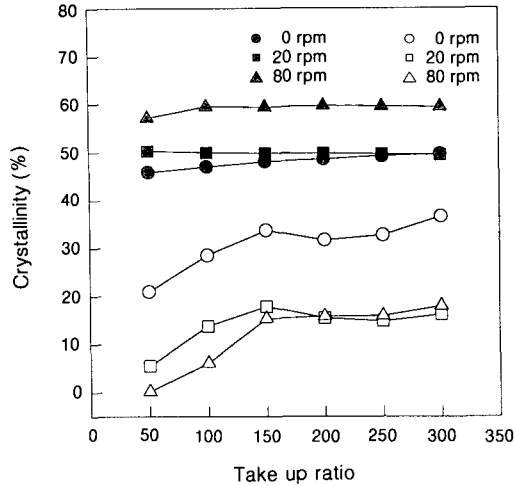


Figure 5. Relationship between drawdown ratio and crystallinity of PLLA fibers. Open symbol show unannealed fibers and closed symbol show the annealed fibers at 120 °C for 10 min.

유의 복굴절과 기계적 특성 결과와도 잘 일치한다. 즉, 높은 결정화도를 갖는 열 이력을 받지 않은 PLLA로 만든 섬유가 이러한 결정의 배향에 따라 높은 복굴절을 가지게 되고 따라서 우수한 배향성과 높은 결정화도에 의하여 상대적으로 우수한 기계적 특성을 갖게 된다.

Figure 6에 열 이력을 다르게 받은 PLLA의 열 이력 정도에 따른 PLLA의 DSC thermogram을 나타내었다. 두 thermogram은 열 이력을 달리 받은 PLLA를 185 °C로 용융한 후 급냉시켜 DSC scanning한 결과로 그림에서 보는 바와 같이 결정화도 즉 용융 엔탈피에서 cold crystallization 엔탈피를 뺀 결과가 거의 0에 가까움을 알 수 있다. 이는 열 이력 정도의 차이가 있는 두 PLLA 모두 섬유가공 시의 급냉 조건에서는 결정화가 일어나지 않음을 나타낸다. 즉, PLLA의 결정화 속도가 냉각속도 보다 느려 냉각 시 결정화가 일어나지 않음을 의미한다. Table 2에 열 이력을 받은 PLLA와 받지 않은 PLLA의 결정화 속도를 half time of crystallization으로 나타내었다. 이에 대한 보다 자세한 결과는 차후 논문에서²⁸ 언급하고자 한다. Table 2에서 보는 바와 같이 두 시료 모두 PLLA의 half time of crystallization이 2분 이상임을 알 수 있는데 이는

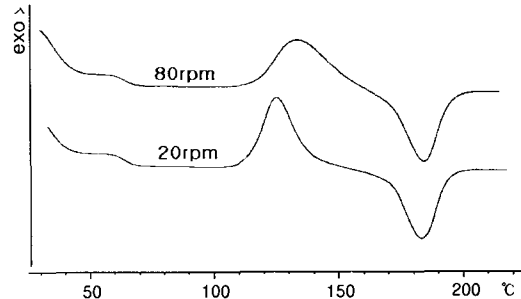


Figure 6. DSC spectra for PLLA fibers.

Table 2. Half Time of Crystallization of PLLA with Different Thermal History

isothermal temperature (°C)	half time of crystallization (min)	
	PLLA without thermal history	PLLA with thermal history ^a
100	10.84	2.46
110	8.87	2.19
120	7.05	1.89
130	7.13	2.22

^a Rotor speed 100 rpm at 185 °C.

섬유가공 시 급냉 조건에서는 결정화가 이루어질 수 없음을 의미한다. 용융방사에 의한 PLLA의 섬유가공은 PLLA 용융체를 상온으로 급냉하는 고상화 과정을 거치기 때문에 PLLA의 느린 결정화 속도에 의하여 thermal crystallization의 발현이 어려움을 알 수 있다. 따라서 Figure 5에서 얻은 PLLA 섬유의 결정화도는 연신에 의한 결정화 즉 stress induced crystallization에 의한 결과임을 확인할 수 있다. 이를 반증하는 근거로서 Figure 4(b)의 cold crystallization 엔탈피는 연신비가 증가할수록 감소하고, 그 결과 Figure 5의 결정화도가 연신비의 증가에 따라 증가함을 들 수 있다. 이러한 결과로 보아 상대적으로 분자량이 높은 즉, 열 이력을 받지 않은 PLLA로 만든 섬유가 섬유연신 시 stress induced crystallization에 의한 결정화가 잘 일어나고, 이는 배향의 증가와 기계적 특성의 증가로 연결됨을 확인할 수 있다.

Figure 5에 얻어진 섬유를 DSC crucible에서 120 °C에서 10분간 열처리한 후 이들의 결정화도를 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열 이력을 받은 PLLA로 만든 섬유의 결정화도가 열 이

력을 받지 않은 PLLA로 만들어진 섬유에 비하여 높음을 알 수 있다. 이는 Table 2에서 보는 바와 같이 열 이력을 받은 PLLA의 결정화 속도가 열 이력을 받지 않은 PLLA에 비하여 월등히 빠르고, 따라서 열처리에 의한 thermal crystallization이 보다 빨리 이루어져 높은 결정화도를 나타내는 것으로 사료된다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 열처리를 할 경우 연신비에 따른 결정화도의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 열처리된 PLLA 섬유의 경우, 열처리에 의한 thermal induced crystallization 영향이 stress induced crystallization에 의한 결정화의 영향보다 우선하기 때문으로 사료된다. 그 결과 Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 섬유가공 시 발현된 불안정한 결정들을 결정화시켜 이들의 cold crystallization 엔탈피가 열 이력 및 연신비에 관계없이 0이 됨을 알 수 있다. 그리고 PLLA의 경우, 열 이력을 받은 PLLA가 보다 빠른 결정화 속도를 갖는 이유에 대해서는 현재 준비중인 논문에서²⁸ 보다 자세하게 언급하고자 한다.

결 론

본 연구에서는 의료용 봉합사로 사용되는 PLLA의 용융 섬유가공 시 PLLA에 가해지는 열 이력이 PLLA 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보고 이를 PLLA의 분자량의 변화, 배향성의 변화 그리고 결정화도의 변화로 해석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PLLA의 용융가공 시 가해지는 열 이력은 이들의 분자량 감소를 초래하며, 이는 섬유의 배향도 감소와 결정화도의 감소를 유발하여 궁극적으로 PLLA 섬유의 인장강도 및 탄성계수의 감소 및 신율을 증가시키는 결과를 초래한다.

2. 용융가공에 의하여 만들어진 PLLA 섬유의 결정성은 느린 결정화 속도에 의하여 thermal induced crystallization보다는 연신에 의한 stress induced crystallization에 의존함을 알 수 있었다.

3. 열처리된 PLLA 섬유의 경우 열 이력을 받은 PLLA로 제조된 섬유가 보다 높은 결정화도를 가짐을 알 수 있으며, 이는 열 이력에 의하여 PLLA의 결정화 속도가 빨라짐에 기인함을 확인할 수 있었다.

4. 이상의 결과로부터 기계적 특성이 우수한 용융 가공 PLLA 섬유를 제조하기 위해서는 가공기기의 온도를 낮추고, PLLA의 가공기 내의 체류시간을 최소화하여 PLLA의 분자량 감소를 최소화해야 될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Y. Cha and C. G. Pitt, *Biomaterials*, **11**, 108 (1990).
2. R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, *Arch. Surg.*, **93**, 839 (1966).
3. E. S. Lipinsky and R. G. Sinclair, *Chem. Eng. Progr.*, **82**, 26 (1986).
4. M. Vert, *Angew. Makromol. Chem.*, **155**, 166 (1989).
5. C. E. Lowe, U. S. Patent 2,668,162 (1954).
6. A. K. Schneider, U. S. Patent 3,636,956 (1972).
7. D. Wasserman, U. S. Patent 3,375,008 (1981).
8. C. C. Chu and D. F. Willaiam, *J. Biomed. Mater. Res.*, **17**, 1029 (1983).
9. C. C. Chu and M. Louis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3133 (1985).
10. H. Li, S. Garreau and M. Ven, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1**, 198 (1990).
11. H. Alexander, N. Langrana, J. B. Massengill, and A. B. Weiss, *J. Biomech.*, **14**, 377 (1981).
12. S. J. Huang, P. G. Edelman, and J. A. Cameron, "Adv. in Biomed. Polymers", p. 101, Plenum, New York, 1987.
13. H. Tsuji, F. Horii, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 2719 (1991).
14. H. Tsuji and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1061 (1994).
15. B. Eling, S. Gogolewski, and A. Pennings, *J. Polymer*, **23**, 1587 (1982).
16. S. H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, "Polymer as a Biomaterials", p. 51, Plenum Press, New York, 1984.
17. J. P. Penning, H. Dijkstra, and A. Pennings, *J. Polymer*, **34**, 942 (1993).
18. L. Fambri, A. Pegoretti, R. Fenner, S. D. Incardona, and C. Migliaresi, *Polymer*, **38**, 79 (1997).
19. K. Mezghani and J. E. Spruiell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 1005 (1998).
20. J. W. Leenslag and A. Pennings, *J. Polymer*, **28**, 1695 (1987).

용융 가공에 의해 발현된 열 이력이 폴리락트산 섬유 기계적 물성에 미치는 영향

21. S. Gogolewski and A. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1045 (1983).
22. L. Fambri, A. Pegoretti, M. Mazzurana, and C. Migliaresi, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5**, 679 (1994).
23. F. Mattheus, A. Goosen, and X. Zhang, *Polymer Bulletin*, **27**, 623 (1992).
24. A. Pavan, M. Bostio, and T. Longo, *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 477 (1979).
25. H. R. Kricheldorf and T. M. Jonte, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 25 (1985).
26. E. W. Fisher, H. J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).
27. H. A. Lorentz, *Wied. Ann. Phys.*, **9**, 641 (1880).
28. S. W. Chun, S. H. Kim, Y. H. Kim, and H. J. Kang, in Preparation.