

생체적합성과 생분해성을 갖는 폴리에테르우레탄우레아의 합성과 물리적 성질에 관한 연구 : 1. 실리콘을 함유하는 폴리에테르우레탄우레아의 합성 및 물리적 성질

박 상 동 · 강 인 규 · 이 영 무* · 성 용 길**

경북대학교 고분자공학과, *한양대학교 공업화학과, **동국대학교 화학과
(1993년 6월 14일 접수)

Synthesis and Physical Properties of Biocompatible and Biodegradable Polyetherurethaneurea : 1. Synthesis and Physical Properties of Polyetherurethaneurea Containing Polydimethylsiloxane Segment

Sang Dong Park, Inn-Kyu Kang, Young Moo Lee*, and Yong Kiel Sung**

Department of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea*

***Department of Chemistry, Dongguk Univ., Seoul 100-715, Korea*

(Received June 14, 1993)

요 약 : 메틸렌디페닐이소시아네이트(MDI)와 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)로부터 합성한 폴리우레탄 prepolymer를 에틸렌디아민 또는 양말단에 아미노기를 갖는 폴리디메틸실록산(AT-PDMS)으로 쇠연장하여 폴리에테르우레탄우레아(PU) 및 실리콘을 함유하는 폴리에테르우레탄우레아(PU-S)를 합성하였다. 쇠연장제인 AT-PDMS는 octamethylcyclotetrasiloxane과 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethylsiloxane을 반응시켜 합성하였다. PU-S 필름의 인장강도는 에틸렌디아민을 쇠연장제로 사용하여 합성된 PU보다 낮았고 신장율은 PU보다 크게 나타났다. 열중량분석결과 PU는 450°C에서 거의 완전히 분해하였으나 PU-S는 같은 온도에서 28%의 잔유물이 남았다. 한편 필름표면의 적심성을 알아보기 위해 물접촉각을 측정한 결과, PU는 86°를 나타내는 반면 PU-S는 102~106°를 나타내었다. 또한 ESCA에 의해 PU 및 PU-S의 공기측과 기질측 표면의 원소조성을 조사한 결과 PU의 공기측 표면에는 hard segment가 많이 분포되어 있는 반면, PU-S의 공기측 표면에는 실리콘 segment가 많이 분포되어 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The polyurethane prepolymers, which were previously synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) and polytetramethylene glycol(PTMG), were chain extended by ethylene diamine or polydimethylsiloxane having amino group at both ends of the chain(AT-PDMS), giving polyetherurethaneurea(PU) and polyetherurethaneurea containing PDMS segment(PU-S), respectively. The chain extender AT-PDMS was synthesized by the reaction of octamethylcyclotetrasiloxane with 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethylsiloxane. The tensile strength of PU-S was smaller than that of PU

while the elongation of PU-S was larger than that of PU. In thermal gravimetric analysis, PU was almost completely degraded at 450°C but PU-S-3 showed about 28% residue at the same temperature. The water contact angle of the air surface of PU-S film(102~106°) was larger than that of PU film(86°). The elemental ratio of the air surface and the substrate surface of PU and PU-S was estimated by the electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA). The air facing of PU film contains a greater concentration of hard segment than the substrate surface. On the other hand, the air facing surface of PU-S is found to be covered mostly with polydimethylsiloxane segment.

서 론

과학의 발달로 수많은 첨단 소재가 개발되고 있으며, 그 중에서도 합성고분자를 이용한 의료용 재료에의 응용은 매우 활발하다. 의료용 고분자 재료 중에서 폴리에테르우레탄은 우수한 기계적 성질을 가지고 있고 다른 합성고분자에 비해 비교적 양호한 혈액적합성을 지니고 있으므로 인공 심장용 재료로서 이용되고 있다.¹ 폴리에테르우레탄의 합성원료로 흔히 이용되고 있는 것은 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 polytetramethylene glycol(PTMG)를 들 수 있는데 MDI는 강직하고 딱딱한 성질을 보이는 반면, PTMG는 유연한 성질을 나타낸다. 따라서 폴리에테르우레탄은 hard segment와 soft segment가 공존하는 불균일 구조로 되어 있다.

폴리에테르우레탄은 hard segment와 soft segment의 분자량, 화학특성, 생연장제의 종류에 따라 물리적 성질이 많이 좌우된다.^{2,3} 미국 Ethicon사에서 제조되고 있는 Biomer는 PTMG와 MDI를 반응시켜 pre-polymer를 만든 후 ethylenediamine(ED)을 생연장제로 사용하여 합성된 것이다. 한편, 의료용 폴리에테르우레탄 중에는 실리콘을 함유하는 것이 있다. 예를들면 Biomer에 3~5%의 실리콘을 블렌드시키고 부분적으로 우레탄 결합에 공유결합시켜 만든 Surethane⁴이라는 상품이 개발되었고, Biomer와 비슷한 구조를 갖는 폴리에테르우레탄에 10%의 acetoxy-terminated polydimethylsiloxane을 그래프트시킨 Cardiothane⁵이 있으며, 실리콘과 우레탄의 interpenetrating polymer network(IPN)인 Rimplast⁶가 시판되고 있다.

본 연구에서는 PTMG와 MDI를 반응시켜 pre-

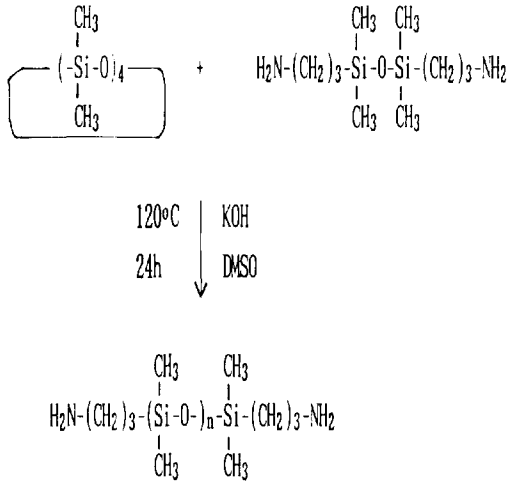
polymer를 합성하고, 양말단에 아미노기를 갖는 실리콘을 생연장제로 사용하여 실리콘을 함유하는 폴리에테르우레탄을 합성하고, 이들의 물리적 성질을 조사하였다.

실 험

시 약. Octamethylcyclotetrasiloxane(D₄)는 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였으며, 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethylsiloxane은 미국 Petrarch사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate(MDI)는 일본 Wako사 제품을, polyol은 Polysciences사의 polytetramethylene glycol(PTMG)로 분자량 1000인 것을 사용하였다. 디에틸에테르, 디옥산, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메탄올 등은 1급시약을 일반정제법으로 증류하여 사용하였다.⁷ 염산(Tedia Co.), 과염소산(Junsei Chem.), thymol blue와 수산화칼륨(Shinyo Pure Chem.)는 특급시약을 그대로 사용하였다.

말단에 아미노기를 갖는 폴리디메틸실록산의 합성. 둥근 플라스크에 octamethylcyclotetrasiloxane(D₄) 30 g(0.101 mol)을 넣고 bis(3-aminopropyl)tetramethylsiloxane 3.9 g (0.017 mol)을 혼합하였다. 그 후 dimethyl sulfoxide(DMSO) 0.3 g과 KOH 0.05 g을 첨가한 후 120°C의 기름중탕에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후 약 300 ml의 디에틸에테르를 넣어 반응물을 용해시키고, 0.1 N 염산 수용액을 사용하여 반응물을 중화시킨 후 이온교환수 약 200 ml를 넣어 세게 흔들어진 다음 정지하였다. 층분리에 의해 상층의 에테르 용액을 얻었다.

회전증발기를 이용하여 상층액중의 에테르를 증발시키고 다시 진공펌프를 이용하여 감압시켜 에테르를 완전히 제거하였다. 그리고 남은 점성의 액을 소량의 톨루엔에 녹인 후 과량의 메탄올에 침전시켰다. 이때 메탄올 하층부에 끈끈한 액상의 물질이 부착하였다. 이 액상의 반응물을 100°C의 기름 중탕에서 5시간 감압건조하여 무색의 액체 시료를 얻었다. 말단에 아미노기를 갖는 실리콘의 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 말단아미노기 도입율은 지시약으로 thymol blue를 사용하고 0.1N HClO₄와 디옥산/벤젠 혼합용액을 사용하는 산-염기적정법으로 결정하였다.⁸ 또한 수평균분자량은 폴리스티렌을 표준검정극선으로하고 THF를 용매로하는 겔침투크로마토그래피(GPC)로 하였다.



Scheme 1. Synthesis of amino-terminated polydimethylsiloxane(AT-PDMS).

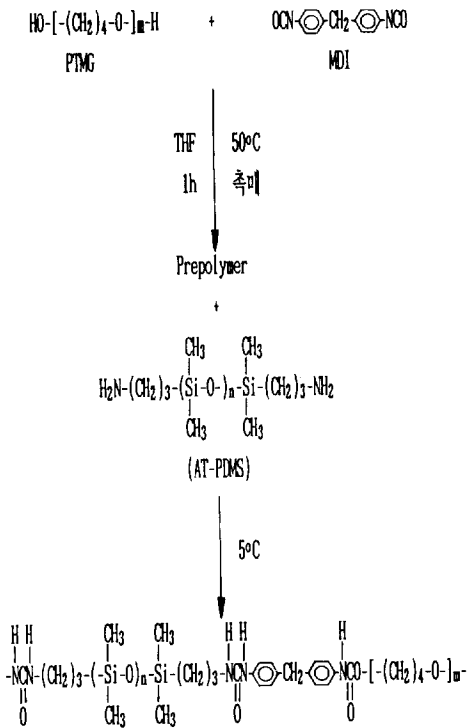
실리콘을 함유하는 폴리우레탄의 합성. 250 ml 삼구플라스크에 N₂가스를 도입하면서 교반기를 사용하여 PTMG 1몰과 MDI 1.3, 1.5, 2.0몰을 각각 혼합하여 반응을 행하였다. 먼저 PTMG 5g(0.005 mol)에 THF 20 ml를 가하여 녹인 후 MDI를 각 몰비로 도입하고 25°C에서 약 20분간 기계식교반을 행하여 균일하게 녹였다. 그 후 촉매를 녹인 용액(di-n-butyltin dilaurate 0.1 ml + THF 3.9 ml) 0.1 ml를

도입하고 물중탕의 온도를 1.0°C/min의 속도로 올리어 50°C로 맞추고 이 온도에서 45분간 교반반응을 계속했다. 반응의 진행은 반응액의 점도 증가를 육안으로 관찰하여 확인하였다. 얻어진 prepolymer의 반응물을 얼음물로 냉각시키고 일정비의 amino-terminated polydimethylsiloxane(AT-PDMS)을 THF 8 ml에 녹이고 이 용액을 서서히 적하시켜쇄연장반응을 행하였다.⁹⁻¹¹ 반응 도중에 점도가 급격히 증가하면 THF를 조금씩 가하여 용액의 점도를 낮추었다.쇄연장제 용액을 적하할 때 초기에는 점도가 급격히 증가하였으나 적하를 90% 정도 행한 이후부터는 점도변화가 거의 없었다. 최종적으로 butylamine을 소량 도입하여 미반응의 -NCO 그룹을 우레아결합으로 바꾸어 주었다. 반응물을 증류수에 침전시키고, 침전물을 다시 메탄올에 담구었다. 침전물을 분리하여 60°C의 진공건조기에서 20시간 건조하였다. 건조된 시료를 소량의 THF에 녹여 diethyl ether에 침전시킴으로써 미반응의 PDMS를 제거하였다. 이들 합성 과정을 Scheme 2에 나타내었으며, FT-IR을 이용하여 반응물을 확인하였고, 겔침투크로마토그래피(GPC)를 사용하여 수평균 분자량을 구하였다.

기계적 및 열적 성질. 합성한 폴리우레탄을 THF에 10 wt %로 녹인 후 slide glass에 casting하여 실온에서 24시간 동안 서서히 자연건조시켰다. 그 후 적외선램프(약 60°C)하에서 2일간 그리고 60°C의 진공건조기에서 24시간 건조하여 필름을 제조하였다. 면적 5 cm×2 cm와 두께 약 120 μm의 필름을 사용하여 20°C, 습도 46%에서 인장시험기(Shimadzu AGS-500A)를 사용하여 기계적 강도를 측정하였다.

폴리우레탄의 열적성질을 조사하기 위해 thermogravimetric analysis(TGA, Dupont 951 Thermogravimetric Analyzer)를 사용하였으며, 질소기류하에서 가열속도 30°C/min에서 측정하였다. 시료의 가열범위는 20~800°C로 하였다.

표면분석. 폴리우레탄 필름표면의 화학특성을 조사하기 위해 electron spectroscopy for chemical



Scheme 2. Synthesis of polyetherurethaneurea containing polydimethylsiloxane segments.

analysis(ESCA, ESCALAB MK II, V. G. Scientific Co. UK)를 이용하였다. 사용한 ESCA는 양극에 300 watt의 power를 가지며 1487 eV의 에너지를 갖는 AlK를 장착하고 있다. 전자기선의 입사각도는 90°로 하였다. ESCA측정은 필름의 공기측면과 기질측 표면에 대해서 측정하였다. 한편 필름표면의 적십성을 조사하기 위해 Contact Angle Goniometer (model 100~O, Rame-Hart, Inc., USA)를 사용하여 물접촉각을 측정하였다. 즉 1 cm×2 cm 크기의 필름을 접촉각기 시료대 위에 올려놓고, 약 3 μl의 증류수 한방울을 부착시킨 후 필름표면과 물방울이 이루는 접촉각을 측정하였다. 각각의 필름마다 물방울의 부착위치를 5회이상 달리하여 접촉각을 측정하고 그들의 평균값을 접촉각으로 사용하였다.¹²

결과 및 고찰

실리콘을 함유하는 폴리우레탄의 합성. 양쪽말단에 아미노기를 갖는 폴리디메틸실록산(AT-PDMS)을 합성하기 위해 octamethylcyclotetrasiloxane과 bis(3-aminopropyl) tetramethylsiloxane을 반응시켰다. 얻어진 생성물의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 실리콘의 특성 peak인 Si-O group에 기인하는 peak가 1030~1090 cm⁻¹에 걸쳐 나타나고 CH₃-Si-CH₃의 rocking에 의한 peak가 800 cm⁻¹ 부근에서 나타나며 1260 cm⁻¹ 부근에서 CH₃의 stretching에 기인하는 peak가 나타났다.¹³ 합성한 폴리디메틸실록산을 THF에 녹여 GPC를 측정할 결과 수평균 분자량은 약 1700이었으며 polydispersity는 2.79였다. 또한 0.01M perchloric acid, dioxane/benzene(1/1)용액, 그리고 지시약으로 thymol blue를 사용한 산-염기 적정법¹⁴에 의한 폴리디메틸실록산 올리고머

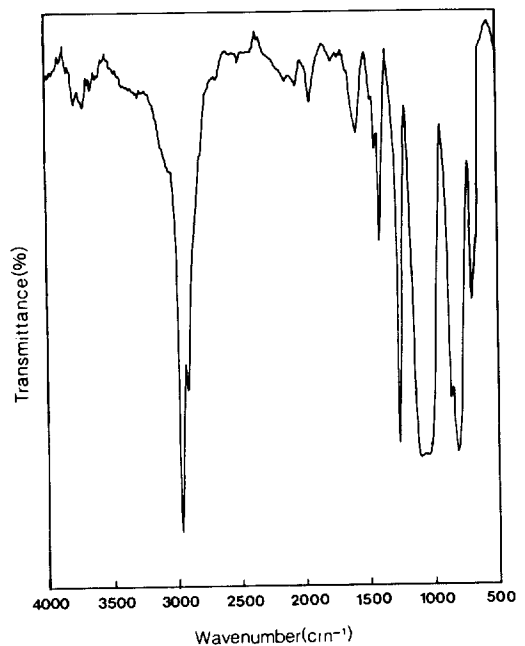


Fig. 1. FT-IR spectrum of amino-terminated polydimethylsiloxane.

의 말단아미노기 함유율은 체인 1개당 약 1.7개 였다.

Fig. 2에는 폴리디메틸실록산을 쇠연장제로 사용하여 합성한 폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 2의 (a)스펙트럼은 MDI와 PTMG로 prepolymer를 합성한 후 쇠연장제로 ethylene diamine을 사용하여 얻은 중합체이고, (b)스펙트럼은 AT-PDMS를 쇠연장제로 사용하여 얻은 중합체를 나타내고 있다. (b)스펙트럼에서는 (a)스펙트럼과는 달리 Si-CH₃ rocking에 기인하는 800 cm⁻¹ 부근의 peak와 Si-O- group에 기인하는 1030~1090 cm⁻¹의 broad한 peak가 나타나며, 1260 cm⁻¹ 부근의 Si-CH₃ stretching에 기인하는 peak가 새롭게 나타났으므로 실리콘을 함유하는 폴리우레탄이 합성되었음을 알 수 있었다. PTMG, MDI, AT-PDMS의 몰 비를 달리하여 합성한 폴리우레탄의 GPC 결과를 Table 1에 나타내었다. PU의 경우 쇠연장제로서 에틸렌디아민을 사용하였는데, 수평균분자량이 약 90000이고 \bar{M}_w/\bar{M}_n 은 1.37이었다. 한편 AT-PDMS를 쇠연장제

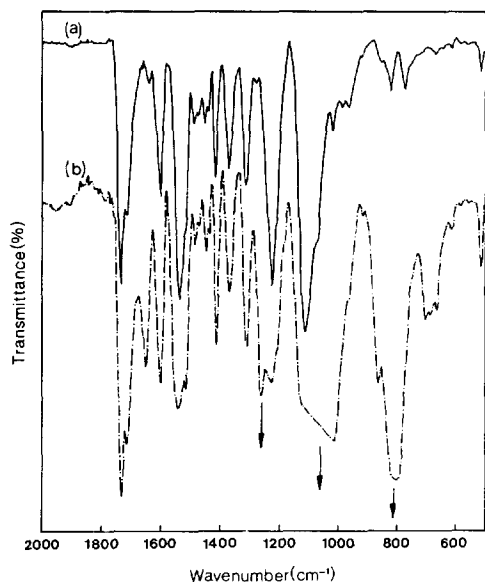


Fig. 2. FT-IR spectra of polyurethane using ethylene diamine (a) and amino-terminated polydimethylsiloxane (b) as a chain extender.

Table 1. Compositions and Molecular Weight of Polyetherurethaneurea Containing Silicone

Sample	PTMG : MDI : AT-PDMS (mol ratio)	\bar{M}_n ($\times 10^4$)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PU*	1 : 1.3 : -	9.1	1.37
PU-S-1	1 : 1.3 : 0.23	1.9	9.38
PU-S-2	1 : 1.5 : 0.41	4.4	7.74
PU-S-3	1 : 2.0 : 0.75	8.7	4.82

* Ethylene diamine was used as a chain extender.

로 사용하여 합성한 PU-S는 수평균분자량이 19000~87000으로 PU보다 작고, \bar{M}_w/\bar{M}_n 은 4.82~9.38로 PU보다 크게 나타났다. 또한 PTMG의 농도를 일정하게 하고 AT-PDMS/MDI의 비를 높이면 분자량은 증가하고 \bar{M}_w/\bar{M}_n 는 작아졌다.

열적 및 기계적 성질. Fig. 3은 PU와 PU-S-3의 열중량 분석결과를 나타낸 것이다. PU는 347°C에서 초기분해온도를 나타내었고, 450°C 부근에서 거의 완전히 분해하였다. 반면에 PU-S-3의 초기분해온도는 347°C로서 PU와 같으나 PU의 분해온도인 450°C에서 약 28%의 잔유분이 남아 있었다. 이것은 폴리우레탄의 합성시 쇠연장제로 사용한 폴리디메틸실록산에 의해 열안정성이 높아졌기 때문이다.¹⁵

합성한 폴리우레탄필름의 기계적 강도를 Table 2에 나타내었다. 에틸렌디아민을 쇠연장제로 사용하여 합성한 PU의 인장강도는 274 kg/cm²를 나타내는 반면, 실리콘을 쇠연장제로 사용한 PU-S는 101~

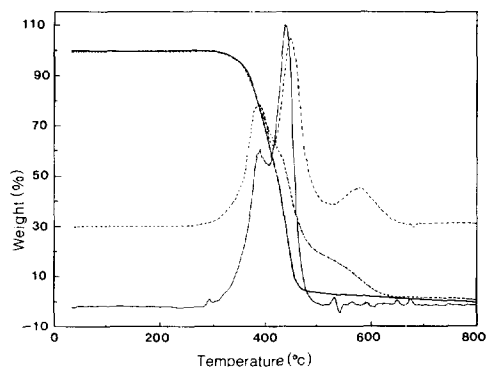


Fig. 3. TGA thermograms of PU(—) and PU-S-3(---).

157 kg/cm²로서 PU보다 작은 값을 나타내었다. 또한 PU의 신장율은 560%이었으나 PU-S는 720~810%로서 높은 신장율을 보였다. 따라서 AT-PDMS를 대연장제로 사용하여 얻어진 폴리우레탄은 실리콘 segment에 기인하여 강도저하 및 신장율의 향상을 가져온다는 것을 알 수 있었다. 한편 폴리우레탄에 실리콘이 함유된 PU-S 중에서는 분자량이 증가함에 따라 탄성율과 인장강도가 증가하였다.

표면 성질. 폴리우레탄 표면의 물접촉각을 측정하고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. PU의 경우 약 86°를 보여주는 반면, 실리콘을 함유하는 PU-S의 경우는 102°, 105°, 106°로서 PU보다 약 15°이상 접촉각이 커졌음을 알 수 있다. 또한 공기측과 유리측의 접촉각을 비교했을 때 PU의 경우는 공기측의 접촉각이 유리측면의 접촉각보다 약 6° 크고, PU-S의 경우는 10~12° 큰 값을 나타냈다. 이와 같이 공기측 표면이 유리측 표면보다 물접촉각이 크게 나타난 것은 공기측 표면은 유리측 표면보다 조도(roughness)가 크고, 또한 실리콘 segment가 공기측에 많이 노출된 것이 원인이라고 생각된다.

실리콘을 함유하는 폴리우레탄의 공기측과 유리측

의 화학 조성을 조사하기 위해 ESCA측정을 하였다. ESCA는 재료의 얇은 표면층을 분석할 수 있는 기기로서 고체표면에 존재하는 수소와 헬륨을 제외한 모든 원소의 분석이 가능하다. ESCA는 시료분석시 표면에 손상을 주지 않으면서 10~100Å 깊이까지의 화학적 조성에 대한 정보를 제공해 준다.¹⁶ 합성한 폴리우레탄을 casting할 때 용매를 아주 서서히 건조시키게 되면 필름의 공기측과 유리측의 조성이 달라질 수 있다. 이것은 실리콘 segment가 필름표면과 공기의 계면사이로 이동되기 때문이다.¹⁷ Fig. 4에는 PU와 PU-S-1, PU-S-3의 ESCA 스펙트럼을 나타내었다. C-1S의 결합에너지 피크가 288 eV, O-1S의 피크는 536 eV에서 크게 나타나고 있으며, N-1S의 결합에너지 피크는 403 eV에서 아주 작게 나타나고 있다. 한편 PU에서는 나타나지 않던 Si-2P와 Si-2S에 기인하는 105 eV 및 154 eV의 피크가 PU-S-1과 PU-S-3에서는 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. Mechanical Properties of PU and PU-S Films

Sample	Modulus (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)	\bar{M}_n ($\times 10^4$)
PU*	52	274	560	
PU-S-1	19	101	810	1.9
PU-S-2	25	149	720	4.4
PU-S-3	39	157	740	8.7

Table 3. Water Contact Angle of PU and PU-S Films

Sample	MDI/PTMG	Water contact angle(°)	
		Air side	Substrate side
PU*	1.3	86±1.6	80±3.2
PU-S-1	1.3	102±1.1	92±1.3
PU-S-2	1.5	105±1.1	95±1.1
PU-S-3	2.0	106±2.3	94±1.7

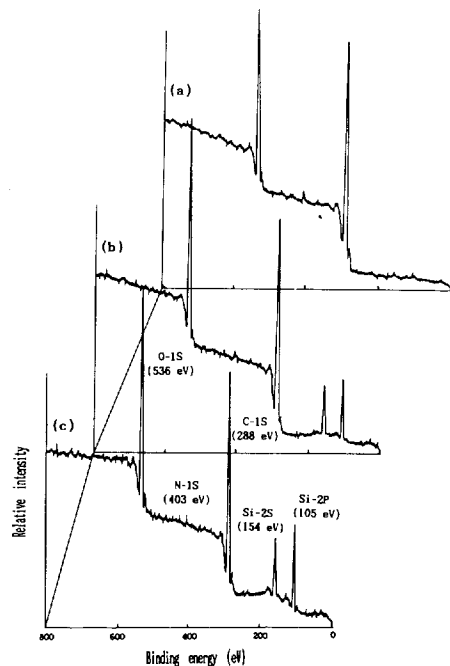


Fig. 4. ESCA survey scan spectra of PU (a), PU-S-1 (b), and PU-S-3 (c).

Table 4. ESCA Intensity Ratio of the Air and Substrate Surface of Polyetherurethaneurea

Sample	ESCA Intensity ratio(Air/Substrate surface)			
	O	N	C	Si
PU*	1.068	1.042	0.986	—
PU-S-1	1.048	0.806	0.967	1.082
PU-S-3	0.991	0.827	1.012	0.994

Table 4에는 필름 표면의 ESCA분석에 의해 얻어진 원소들의 강도(intensity)를 공기측과 유리측의 비로서 나타내었다. 이들의 수치가 1보다 클 경우 공기측에, 작을 경우 기질측에 해당원소가 더 많이 존재함을 의미한다. Paik Sung 등¹⁸은 Avcothane의 표면화학조성을 ESCA에 의해 조사하고, Avcothane의 공기측 표면은 대부분 폴리디메틸실록산으로 분포되어 있고 기질측 표면에는 hard segment, 폴리에테르, 폴리디메틸실록산이 함께 분포되어 있다고 보고하였다. 또한 폴리우레탄의 표면을 ESCA로 관찰하고 soft segment가 많이 분포되어 있는 폴리우레탄 표면이 헐소판의 점착 및 활성화를 억제한다는 보고도 있다.^{19,20} 질소성분은 hard segment에 존재하므로 질소원자에 대한 ESCA intensity를 비교하면 공기측과 기질측의 hard segment의 분포를 예측할 수 있다. Table 4에 나타낸 바와같이 PU의 질소성분에 대한 air/substrate intensity가 1.042인데 반해 PU-S-1 및 PU-S-3은 0.806 및 0.827을 나타내었다. 따라서 PU 필름의 경우는 PU-S 필름보다도 공기측 표면에 hard segment가 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. PU-S-1 및 PU-S-3의 공기측 표면에 hard segment의 분포가 줄어든 것은 표면에너지가 낮은 실리콘 segment가 공기측에 많이 분포되어 있기 때문이라고 생각된다. 한편 실리콘의 도입량이 적은 PU-S-1의 경우는 1보다 큰 수치를 나타내고 있으나 실리콘의 도입량이 많은 PU-S-3은 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. PU-S의 경우 기질측 표면보다 공기측 표면의 물접촉각이 크게 나타나 공기측 표면이 더욱 소수성 표면임을 알 수 있다. 그러나 ESCA에 의한 공기측과 기질측의 Si 조성비는 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다. 접촉각 측정

은 작은 물방울을 필름표면에 부착되어 표면과 물방울이 이루는 각도를 측정하기 때문에 표면의 조도와 표면층의 화학성분에 영향을 받게 된다. 그러나 ESCA측정에서는 최대 100Å 깊이까지의 원소를 분석하기 때문에 공기측과 기질측의 조성의 차이가 크게 나타나지 않았다고 생각된다.

결 론

양말단에 아미노기를 갖는 폴리디메틸실록산을쇄연장제로 사용하여 실리콘을 함유하는 폴리우레탄을 합성하였다. 실리콘을 함유하는 폴리우레탄의 열중량 분석을 행한 결과, PU는 450°C에서 거의 대부분 분해하였으나 PU-S-3은 같은 온도에서 약 28%의 잔유물을 나타내어 열적 안정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 PU-S의 인장강도는 PU보다 낮았고 신장율은 PU보다 증가하였다. PU-S의 물접촉각을 측정한 결과 100° 이상을 나타내어 PU(86°)보다 소수성임을 알 수 있었다. ESCA에 의한 표면화학조성을 조사한 결과 PU는 기질측보다 공기측에 hard segment가 많이 분포되어 있는 반면, PU-S는 공기측 표면에 실리콘 segment가 많이 분포되어 있음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 岩田敬治, "ポリウレタン樹脂ハンドブック", 日刊工業新聞社, 620-632 (1987).
2. M. J. Han and Y. H. Kwon, *Polymer(Korea)*, **2**, 204 (1978).
3. T. O. Ahn, S. Y. Lee, S. W. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 497 (1990).
4. J. R. Ebdon, D. J. Hourston, and P. G. Klein, *Polymer*, **25**, 1633 (1984).
5. R. Iwamoto, K. Ohta, T. Matsuda, and K. Imachi,

- J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 507 (1986).
6. C. R. McMillin, "High Performance Biomaterials", Technomic Publishing Co., 37-49 (1991).
 7. D. D. Perrin and W. L. F. Armargo, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, (1988).
 8. I. -K. Kang, Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *Polym. J.*, **19**, 1329 (1987).
 9. C. Z. Yang, C. Li, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 75 (1991).
 10. I. Yilgor, J. S. Riffle, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **8**, 535 (1982).
 11. K. Kira, T. Minokami, N. Yamamoto, K. Hayashi, and I. Yamashita, *Biomaterials(Jpn)*, **1**, 29 (1983).
 12. C. Chiappori, S. Russo, and A. Turturro, *Polymer*, **22**, 534 (1981).
 13. I. Yilgor, A. K. Sha'ahan, W. P. Steckle, D. Tyagi, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1800 (1984).
 14. M. Sela and A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1893 (1955).
 15. W. H. Atwell, G. T. Burns, and G. A. Zank, "Organosilicon Pre-ceramic Polymer Technology", in "Frontier of Organosilicon Chemistry", Ed. by A. R. Bassindale and P. P. Gaspar, The Royal Society of Chemistry, 1991, pp. 28-39.
 16. B. D. Ratner, *Ann. Biomed. Eng.*, **11**, 313 (1983).
 17. I. -K. Kang, Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *Biomaterials*, **9**, 138 (1988).
 18. C. S. Paik Sung and C. B. Hu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 161 (1979).
 19. V. S. D. Costa, D. Brier-Russell, E. W. Salzman, and E. W. Merrill, *J. Colloid Inter. Sci.*, **80**, 445 (1981).
 20. M. D. Lelah, J. A. Pierce, L. K. Lambrecht, and S. L. Cooper, *J. Colloid Inter. Sci.*, **104**, 422 (1985).