

Polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-L-glutamate)의 합성과 성질에 관한 연구

윤 구 식[†] · 성 용 길* · Sung Wan Kim**

울산대학교 자연과학대학 화학과

*동국대학교 이과대학 화학과

**Dept. of Pharmaceutics and Pharmaceutical Chemistry, University of Utah

(1994년 6월 18일 접수)

Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane-g- poly(γ -methyl-L-glutamate)

Koo Sik Yoon[†], Yong Kiel Sung*, and Sung Wan Kim**

Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Dept. of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

**Dept. of Pharmaceutics and Pharmaceutical Chemistry,

University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, U. S. A.

(Received June 18, 1994)

요약. Polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-L-glutamate)을 합성하여 FTIR, DSC, TGA, X-ray 회절 분석기로 성질을 조사하였다. 합성한 공중합체는 polydimethylsiloxane (PDMS)영역과 poly(γ -methyl-L-glutamate)(PMG)영역의 두가지 상으로 분리되어 있으며 PMG연쇄는 β -구조를 가진 것으로 나타났다. 또한 TGA와 적외선분광분석 결과 PMG부분이 먼저 분해되는 것을 확인 하였다. 중합체에 대한 용매의 흡수율을 조사한 결과 용해성 파라미터가 PDMS와 비슷한 용매의 흡수율이 높았으며 특히 극성이 있는 THF경우 높은 흡수율을 나타내었다. 또한 극성이 큰 용매의 경우 흡수율은 낮았지만 PMG의 함량이 증가하면 흡수율도 증가하였다

Abstract : Polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-L-glutamate) was prepared and characterized by FTIR, DSC, TGA and X-ray diffractometer. The copolymer has the two separated phases which consist of polydimethylsiloxane (PDMS) and poly(γ -methyl-L-glutamate) (PMG) domains. The PMG chain in the copolymer shows β -pleated structure. The TGA curves and IR data confirmed that PMG in the copolymer was degraded first. The solvent whose solubility parameter(δ) is similar to that of PDMS is absorbed much more into the copolymer. THF which has polarity is the most absorbed solvent of them. As increasing of the content of PDMS in the copolymer, the sorption of the polar solvent was decreased and that of nonpolar solvent was increased.

Keywords : poly(amino acid), polydimethylsiloxane, poly(γ -methyl-L-glutamate).

서 론

실리콘중합체는 좋은 생체적합성과 생리활성물질의 높은 투과성을 갖고 있기 때문에 의료용 생체재

료와 약물전달 물질로 많이 사용되어 왔다.^{1,2,3} 그러나 실리콘중합체는 소수성이 아주 커서 친수성의 물질에 대한 투과성은 아주 낮으므로 이러한 점을 개선하기 위하여 친수성을 부여하는 연구가 행해졌

다.⁴ 또한 친수성과 소수성의 미세구조를 함께 갖고 있는 불균일한 표면을 가진 공중합체는 항응혈성이 아주 크다는 보고도 있으며⁵ 그 미세구조가 어느 특정한 크기를 가질 경우 더 큰 효과가 있다고 보고 되었다.⁶ 실리콘 중합체를 다른 단량체들과 공중합함으로써 항응혈성을 높임과 더불어 여러가지 생리활성 물질의 투과성을 조절할 수 있다.

Ulman 등⁷⁻⁹은 실리콘중합체에 polymethylmethacrylate 및 poly(ethylene oxide)를 블록 및 그라프트공중합하여 여러가지 스테로이드 화합물의 투과성을 측정하였다. 한편 poly(amino acid)는 단백질의 구조와 비슷하기 때문에 생체적합성이 좋고 의료용재료로서 유망한 것으로 알려져 있다.¹⁰ Nakashima 등¹¹은 polydimethylsiloxane과 poly(γ -methyl-L-glutamate)를 블록 공중합하여 기체의 투과성을 조사하여 poly(γ -methyl-L-glutamate)의 함량을 조절함으로써 기체투과의 선택성을 높일 수 있다고 보고하였다. 또한 Kang 등^{12,13}은 polydimethylsiloxane과 poly(γ -methyl-L-glutamate)을 공중합하여 혈액적합성 및 기체투과성에 대한 연구를 보고 하였다.

본 연구에서 촉매에 아민기를 갖고 있는 PDMS를 합성한 후 여기에 γ -methyl-L-glutamate-N-carboxyanhydride를 그라프트 중합하여 polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-L-glutamate)를 합성하였다. 합성한 공중합체를 FTIR, DSC, X-선 회절등을 이용하여 그것의 성질을 조사하였으며 여러가지 용해성 파라미터(δ)를 가진 각종 용매의 흡수율을 중합체의 구성 성분비에 따라 측정함으로써 간접적으로 약물전달 효과를 검토하였다. 또한 중합체의 열에 대한 안정성을 TGA와 FTIR을 이용하여 조사 하였다.

실 험

시약 및 기기. Octamethylcyclotetrasiloxane (OMTS)과 3-aminopropylmethyldiethoxysilane

은 스위스의 Fluka사의 purum급을 상압증류하여 사용하였으며 γ -methyl-L-glutamate와 triphosgene은 미국의 Aldrich사의 1급시약을 사용하였다. Tetramethyl ammonium hydroxide (23% solution in methanol)은 Fluka사의 것을 사용하였다. 또한 용매인 tetrahydrofuran (THF)과 핵산은 금속나트륨으로 건조한 후 정제하여 분자체 위에서 보관하여 사용하였다.

FTIR은 Mattson사의 GL5030을, TGA는 일본의 Shimazu TA30을, X-ray diffractometer는 일본의 Rigaku제를, DSC는 Perkin-Elmer사의 것을 각각 사용하였다.

촉매에 아민기를 함유한 Polydimethylsiloxane(APDMS)의 합성. 250 mL 밀봉근플라스크에 55.28 g의 diethoxydimethylsilane과 12.23 g의 3-aminopropyl methyl diethoxysilane을 100 mL 메탄올에 녹인 후 자석것게로 저어 주면서 35.0 mL의 증류수를 방울방울 가해준 다음 4시간 동안 환류하였다. 메탄올을 증류하여 제거하고 핵산에 녹인 후 증류수로 몇번 세척한 다음 물층과 분리한 후 핵산을 감압하에 증발시키고 아민기를 함유한 저분자량의 실옥산 화합물(ADMS) 26.47 g을 얻었다(아민기의 함량 : 1.53×10^{-3} mol/g). 앞에서 합성한 ADMS와 OMTS에 촉매로서 tetramethyl ammonium hydroxide를 각각 1 mL씩 가한 후 80°C에서 12시간 동안 반응하였다. 반응이 끝난 후 촉매를 분해하기 위하여 계속하여 120°C에서 3시간동안 가열하였다. 촉매를 분해한 후 미 반응의 휘발성 분자를 제거하기 위하여 진공펌프로 감압하면서 120°C로 가열한 후 APDMS를 얻었다. 반응물의 양과 생성물의 성질을 Table 1에 나타내었다.

아미노산의 N-carboxy anhydride(NCA)의 합성. γ -Methyl-L-glutamate의 NCA는 Daly 등¹⁴이 합성한 방법으로 합성하였다. γ -Methyl-L-glutamate (MG) 10.07 g을 500 mL 3구 플라스크에 넣고 건조한 THF 100 mL를 가한 후 자석것게로 저어 주어 현탁액으로 만든 후 여기에 6.54 g의

Table 1. Synthesis of PDMS Containing 3-Amino-propyl Side Chains

Polymer	Feed(g)		Moles of Amino Group (mole/g)	η_{inh} (dL/g)
	ADMS	OMTS		
S-1	3.39	35.86	1.75	0.226
S-2	6.90	34.42	2.94	0.156
S-3	11.26	34.06	4.29	0.180

Table 2. Synthesis of Grafted Copolymers

Polymer	Feed		Graft Copolymer		
	APDMS(g)	NCA(g)	Content of MGA(wt %)	\overline{DP} of PMGA	
A-1	S-1	1.065	0.661	29.1	16.4
A-2	S-1	1.294	0.599	25.5	13.7
A-3	S-1	1.502	0.544	20.4	10.2
A-4	S-1	1.666	0.425	15.7	7.4
B-1	S-2	1.021	0.833	32.5	11.5
B-2	S-2	1.225	0.723	29.6	10.0
B-3	S-2	1.473	0.600	23.5	7.3
C-1	S-3	0.915	1.029	43.0	12.3
C-2	S-3	1.073	0.878	36.8	9.5
C-3	S-3	1.191	0.744	31.8	7.6
C-4	S-3	1.296	0.512	23.2	4.9

triphosgen을 넣고 50°C까지 서서히 온도를 올린 후 2시간 동안 반응시켰다. 반응을 끝낸 후 미반응 물을 여과하여 제거한 다음 건조한 헥산에 부어 냉동실에서 하룻밤을 넣어두어 침전을 생성시켰다. 침전을 거른 후 다시 THF에 녹인 후 헥산에 부어 재결정한 후 냉동실에 보관하였으며 가능한한 빨리 사용하였다.

Polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-glutamate)의 합성. 측쇄에 아미노기를 가진 PDMS를 개시제로 하여 MG의 NCA를 중합하였다. 10 mL의 THF에 녹인 PDMS에 15 mL THF에 녹인 MG의 NCA용액을 가한 후 질소기체로 산소를 치환시킨 후 자석것개로 저어주면서 반응시켰다. 반응물이 점성도가 점점 높아져 겔상태로 거의 갈무렵 깨끗한 유리판 위에 부어 건조시켜 막을 형성하였다. 이것을 120°C에서 하룻밤 건조한 후 미반응 아미노산 화합물을 추출하기 위하여 아세톤

에 넣어 하룻동안 환류하였다. 다시 이것을 DMF 속에 5시간 동안 담구어둔 후 아세톤으로 세척한 다음 건조하였다. Table 2에 반응물의 양과 생성물의 성질을 나타내었다.

공중합체중의 PDMS의 함량 분석. 공중합체중의 PDMS의 함량은 산화방법으로 구하였다.¹⁵ 중합체 0.09 g 정도를 도가니 속에 넣고 진한 황산 5.0 mL를 가한 후 가열판 위에서 30시간동안 가열하여 황산을 날려 보내면서 탄화시켰다. 탄화된 시료를 900°C 정도의 전기로 속에 넣고 7시간 동안 태운 후 남아 있는 실리카의 무게를 측정하여 중합체중의 실리콘함량을 측정하였다.

공중합체의 X-선 회절. 중합체막을 시료 지지대에 부착 후 분당 2도로 회전시키면서 3도에서 30도 까지 측정하였다.

열중량분석. 시료 2 mg 정도를 백금접시에 넣고 질소기체를 50 mL/min로 흘려주면서 10°C/min로 승온하면서 측정하였다. 분해 시작 온도는 분해곡선의 분해 시작 전과 시작 후의 직선 부분을 연장하여 만나는 점으로 하였다.

용매함유량 측정. 1.2×1.0 cm² 정도의 크기에 중합체막을 자른 후 용매에 담구어 더 이상 흡수하지 않으면 용매속에서 중합체막 표면에 묻어 있는 용매를 깨끗한 화장지로 신속하게 닦아낸 후 무게를 측정하여 중합체속에 포함되어 있는 용매의 함유율을 측정하였다. 용매는 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EtOH), 부탄올 (BuOH), 헥산, 아세트산 에틸 (EtAc), THF, N,N-dimethylformamide (DMF) 를 사용하였으며, 시료 3개를 사용하여 측정된 값들을 평균하여 사용하였다. 용매 함유율은 다음식에 의하여 구하였다.

$$\text{용매 함유율(\%)} = \frac{\text{함유된 용매의 질량}}{\text{중합체의 질량}} \times 100$$

결과 및 고찰

Graft Copolymer의 합성. PDMS함량이 많은 중

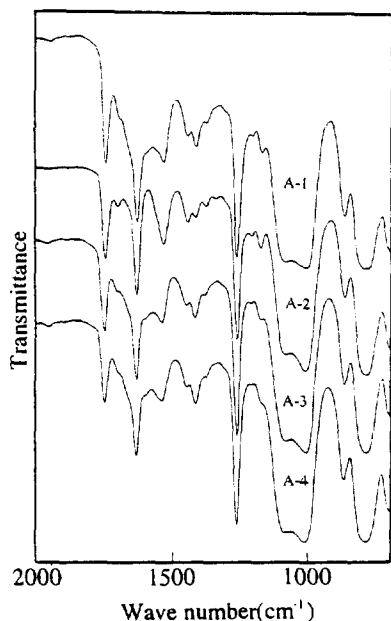


Fig. 1. IR spectra of polymers A-1, A-2, A-3, and A-4.

Table 3. Thermal Characteristics of Grafted Copolymers

Polymer	T_g (°C)	Starting Temp. of Degradation (°C)	First Inflection Temp. (°C) (Weight Loss, %)
A-1	-120	269	324(18.0)
A-2	-121	275	327(14.5)
A-3	-120	280	331(12.0)
A-4	-121	273	333(8.4)
B-1	-121	270	328(18.1)
B-2	-122	272	331(14.0)
B-3	-120	269	331(11.5)
C-1	-120	281	332(25.6)
C-2	-118	275	331(21.8)
C-3	-120	277	333(18.9)
C-4	-120	267	330(13.0)

합체는 탄성체의 성질과 약간의 점착성을 갖고 있으나 PMG의 함량이 증가하면 그러한 성질은 점점 감소하였다. Fig. 1에 중합체 A-1~4의 적외선스펙트라를 나타내었다. 1258 cm^{-1} 에는 Si-CH_3

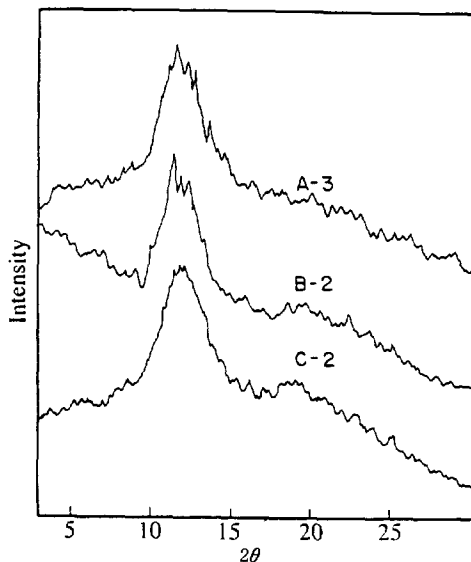


Fig. 2. X-ray diffraction profile of polymers A-3, B-2, and C-2.

또한 PDMS의 함량이 증가 할수록 1740과 1625 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 점점 작아지는데 비해 1258과 1080~1010 cm^{-1} 의 흡수띠는 점점 증가하는 것을 보여주고 있다. Poly(amino acid)는 α -나선형과 β -구조의 두가지의 결정형태를 갖는 데 이러한 구조는 적외선 스펙트라로 확인 할 수 있다. 아미드 I 과 아미드 II의 흡수띠는 β -구조일때 1625과 1530 cm^{-1} 에 나타나는 데¹⁶ 이것으로 보아 합성한 중합체중의 PMG의 미세구조가 β -구조인 것을 알 수 있다. 또한 DSC의 분석 결과를 보면 실리콘의 T_g 가 PMG의 함량이나 분포에 관계 없이 비슷한 온도에서 나타났으며(Table 3) 이것은 PMG연쇄는 PDMS 연쇄와 섞여 있지 않고 상분리가 되어 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 PMG의 아미드결합 상호간에는 수소결합을 할 수 있는 데 비해 PDMS 연쇄와는 수소결합을 할 수가 없어 PMG가 PDMS속에 들어 갈 수 없기 때문이라고 생각된다. 또한 PMG의 T_g 는 DSC곡선에는 나타나지 않았는데 이것은 PMG의 연쇄의 길이가 Table 2에 나타낸 것 처럼 짧아 비결정 부분을 형성하기 어렵기 때문이라고 생각된다. 또한

Table 4. The Percentage Contents of Various Solvent in Grafted Copolymer

Polymer	Content of Solvent(wt%)							
	MeOH	EtOH	DMF	BuOH	EtAc	THF	Hexane	
	δ [J/cm ³] ¹⁷	29.7	26.0	24.8	23.3	18.6	18.6	14.9
A-1	9.0	10.2	26.0	21.5	67.0	160.9	35.1	
A-2	9.8	9.4	20.3	24.7	91.0	185.1	59.5	
A-3	7.4	8.4	18.3	25.0	98.1	213.0	68.6	
A-4	4.6	5.5	17.7	28.4	133.9	316.8	103.1	
B-1	10.6	12.0	40.8	35.4	97.8	167.5	22.4	
B-2	8.0	12.2	39.0	35.6	107.7	231.9	53.5	
B-3	7.0	8.0	27.3	28.4	103.2	225.7	59.2	
C-1	22.1	21.1	43.9	29.5	65.3	100.4	19.2	
C-2	17.7	16.7	36.4	28.0	67.9	120.5	29.3	
C-3	13.3	16.2	36.1	28.6	77.4	149.8	33.6	
C-4	11.9	14.9	39.7	46.4	105.5	207.3	52.4	

δ : solubility parameter.¹⁷

Fig. 2에는 PMG의 평균 길이가 10개정도로 비슷한 중합체 A-3, B-2, C-2의 X-선 회절분석 결과를 나타내었는데 회절각도가 거의 같은 위치에 나타났으며 다른 중합체들도 이와 비슷한 결과를 나타내고 있는데 이러한 결과를 보아도 PMG-영역은 실리콘 영역과 분리되어 결정을 형성하고 있다는 것을 알 수 있으며 PMG의 분포나 길이가 결정을 형성하는 데 큰 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있다. 그리고 PMG함량이 적을 경우 공중합체가 탄성을 갖는 것은 PMG가 가교제 역할을 하고 있기 때문이라고 생각된다.

용매함유량 측정. 합성된 공중합체는 디옥산, CHCl₃, CH₂ClCH₂Cl, CH₂Cl₂ 및 용매함유율에 사용한 용매에 녹지 않았는데 이것은 β -구조의 결정을 형성하고 있는 PMG가 PDMS의 가교제 역할을 하고 있기 때문에 중합체를 녹이기 위해서는 PMG와 PDMS를 동시에 녹일 수 있어야 할 것이 결합의 흡수띠가 1080과 1010 cm⁻¹에는 실리콘의 Si-O-Si결합의 흡수띠가 각각 나타났으며 1740cm⁻¹에는 MG의 에스테르의 카르보닐띠가 나타나 있다. 또한 1625과 1530 cm⁻¹에는 아마이드 I 과 아마이드 II의 흡수띠가 각각 나타나 있는데 이것으로 보아 공중합체가 합성되었는 것을 확인하였다.

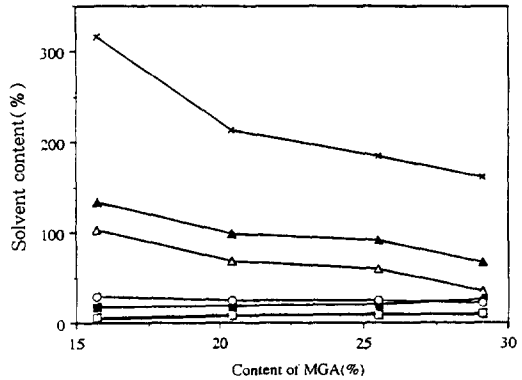


Fig. 3. The effect of sorption of solvents on PMG content; MeOH(●), EtOH(□), DMF(■), BuOH(○), EtAc(▲), THF(×), and hexane(△).

다. 그러나 PMG는 극성을 함유하고 있으며 아미드끼리 수소결합을 할 수 있는 데 비해 PDMS는 아주 소수성이 큰 중합체라고 알려져 있다. 그렇기 때문에 이 양쪽을 동시에 녹일 수 있는 용매는 찾기가 힘들기 때문이라고 생각된다. 중합체에 대한 여러가지 용매의 흡수율을 Table 4에 나타내었으며 Fig. 3에는 A-1~A-4의 PMG함량에 따른 용매의 흡수율을 나타내었으며 Fig. 4에는 PMG함량이 비슷한 공중합체의 용매의 종류에 따른 용매의 흡수율과의 관계를 나타내었다. 메탄올이나 에탄올같은 δ 값이 큰 용매의 경우 함유율은 낮은 값을 갖지만 PMG의 함량이 증가할수록 용매의 함유율이 증가하는 경향을 나타내며 반대로 δ 값이 상대적으로 작은 용매는 함유율이 상당히 높은 값을 나타내지만 PMG의 함량이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 중간정도의 δ 값을 갖는 부탄올의 경우는 큰 변화가 없다. 이 사실은 극성이 큰 용매는 PDMS영역을 침투하기가 어렵기 때문이며 소수성이 큰 용매의 경우는 PMG영역을 침투하기 어렵기 때문이라고 생각된다. 실리콘의 δ 값과 비슷한 값을 갖고 있는 헥산 보다 아세트산 에틸과 THF 경우가 높은 흡수율을 나타내고 있는데 이것은 아세트산 에틸과 THF 경우 두가지 모두 PDMS의 용매이고 극성을 갖고 있기 때문에 PMG층에 침투하여 어느정도 팽윤시키면서 투과

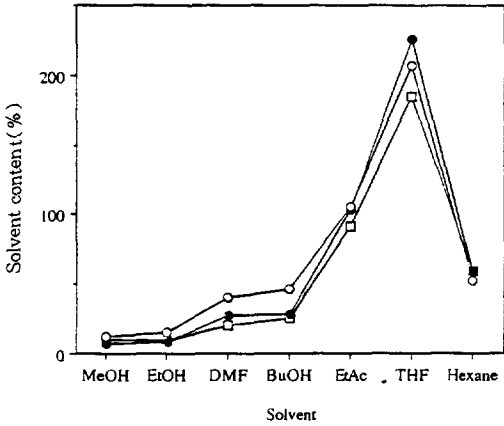


Fig. 4. Dependence of sorption on the solvents; Polymers A-2(□), B-3(●), and C-4(○).

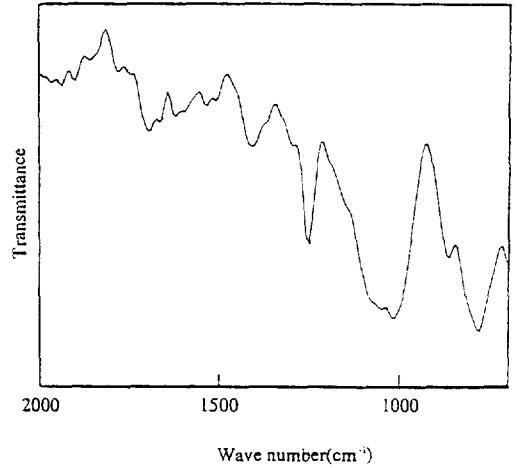


Fig. 6. IR spectrum of polymer A-1 after 18% thermal degradation.

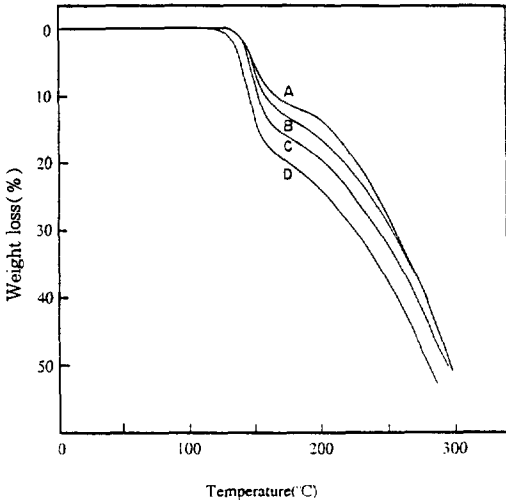


Fig. 5. TGA curves of polymers A-1(curve A), A-2(curve B), A-3(curve C), and A-4(curve D).

하여 PDMS층에 녹을 수 있는 데 비해 PDMS의 좋은 용매인 헥산의 경우는 무극성이기 때문에 PMG층을 투과하는 것이 어렵기 때문이라고 생각된다. 또한 DMF의 경우가 부탄올보다 함유율이 높은 데 이것은 DMF가 PMG에 대한 용해성이 비교적 높기 때문이라고 생각된다. 또한 PMG의 분포는 그것의 함량에 비해 큰 영향은 주지 않는다

는 것을 알 수 있다.

열분석. Fig. 5에는 중합체 A-1~A-4까지의 열분해곡선을 나타내었으며 Table 3에 중합체의 열분해곡선의 분해 시작 온도와 첫번째 변곡점의 온도 및 분해 비율을 나타내었다. 여기서 PMG함량이 증가할수록 첫 단계의 분해비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에는 첫번째 변곡점 까지 분해한 중합체 A-1의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 1000-1080 cm⁻¹ 사이의 Si-O-Si 흡수띠와 1260 cm⁻¹ 부근의 Si-CH₃의 흡수띠는 거의 변화가 없는 데 비해 1625cm⁻¹의 아마이드 I의 띠와 1740 cm⁻¹의 에스테르의 C=O의 흡수띠는 크게 감소한 반면 1675 cm⁻¹에는 -C=N-결합의 흡수띠가 나타나 있는데 이것으로 보아 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-CH}_3 \end{matrix}$ 가 분해되며, 또한 $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} \\ | & \parallel \\ \text{-N-C-} \end{matrix}$ 기중 산소와 옆의 질소에 결합되어 있는 수소가 분해되어 떨어져 나감으로서 -C=N-가 형성되었다고 생각된다. 이와같은 사실은 TGA 분석에서도 확인할 수 있으며 PMG구조중 -COOCH₃와 아마이드결합중의 산소의 질량을 전체 중합체에 대한 비율을 계산하여 첫번째 변곡점 까지의 분해율과 비교하여 보아도 거의 일치하였는데 이와같은 사실로 보아 실리콘 부분보다는 PMG부분이

먼저 분해한다는 것을 알 수 있다.

결 론

측쇄에 아미노기를 함유한 polydimethylsiloxane (PDMS)을 합성한 후 아미노기에 γ -methyl-L-glutamate (MG)을 그래프트 중합 하여 polydimethylsiloxane-g-poly(γ -methyl-L-glutamate)를 합성한 후 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC, X-선 분석 결과 PDMS와 FMG의 2개의 상으로 분리되어 있었다.
2. 열분해에 대한 TGA와 적외선분석 결과 공중합체 내에서 PMG 부분이 먼저 분해 되었다.
3. 각종 용해성 파라미터(δ)값을 가진 용매에 중합체를 넣어 용매 함유율을 조사한 결과 δ 값이 실리콘의 값에 가깝고 극성이 있는 용매의 경우 함유율이 크며 또한 PMG의 함량에 따른 용매 함유율의 변화는 δ 값이 비교적 큰 용매는 PMG 함량이 크면 증가하고 PDMS의 값에 가까운 용매는 그 역으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. E. Garret and P. Chemburkar, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1401 (1968).
2. C. F. Most, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 3(1972).
3. R. E. Lacey and D. R. Cowar, "Controlled Release of Biologically Active Agents," Chap. 5. Plenum Press, New York, 1974.
4. E. Gerard and Y. Gnanou, *Polym. Commun.*, **31**, 77(1990).
5. D. J. Lyman, K. Knutson, B. McNeill, and K. Shbatani, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **21**, 49(1975).
6. T. Okano, S. Nishiyana, I. Shinohara, T. Akaike, and Y. Sakurai, *Polym. J.*, **10**, 223(1978).
7. K. L. Ulman, G. A. Gornowicz, K. R. Larson, and C. -L. Lee, *J. Controlled Release*, **10**, 251 (1989).
8. K. L. Ulman, K. R. Larson, C.-L. Lee, and K. Tojo, *J. Controlled Release*, **10**, 261(1989).
9. K. L. Ulman and C. -L. Lee, *J. Controlled Release*, **10**, 273(1989).
10. K. Y. Kim, J. S. Kim, Y. J. Lee, S. W. Jang, and Y. M. Lee, *Polym. J.*, **23**, 259(1991).
11. T. Nakashima, T. Kinoshita, A. Takizawa, and Y. Tsujita, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 415(1990).
12. I. K. Kang, Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *Biomaterials*, **9**, 138(1988).
13. I. K. Kang, Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *Biomaterials*, **9**, 349(1988).
14. W. H. Daly and D. Poche, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5859(1988).
15. A. L. Smith, "Analysis of Silicones," p.120, John Wiley and Sons., Inc., 1974.
16. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," p.256, Chapman and Hall, London, 1975.
17. M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama, and K. Kamada, "Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules," Eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, 2nd Ed., Part IV, p.337. John Wiley and Sons., Inc., 1975.