

## PH1) 단분자막을 이용한 이성질 폴리유산혼합물의 분해성 연구

이원기\*, 이 봉  
부경대학교 응용화학공학부

### 1. 서 론

의료용 장비, 표적 지향적 약물재료 등의 분야에서 생분해성 polylactides(PLA)에 대한 연구가 폭 넓게 진행되어 오고 있다. 비록 지방족 생분해성 고분자의 생분해성 정도는 여러 가지 요인에 의해 좌우되나 그 중에서도 모폴로지는 가장 기본적인 요인 중의 하나이다. PLA의 경우, 키랄 센터를 가지고 있어 크게 3종류의 입체 이성질체를 가지고 있다. 이러한 특성을 이용하여 다양한 물성의 PLA를 제조 할 수 있다. 이성체인 *l*-PLA와 *d*-PLA혼합은 각각의 단일고분자보다 용융점이 약 50 °C나 높은 1/1 stereocomplex를 형성함이 보고된 이래 결정형성 메카니즘에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 분해성고분자의 분해속도는 고분자의 모폴로지에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있기에 stereocomplex는 상이한 분해거동을 보일 것으로 예측 할 수 있다. Tsuji는 stereocomplex 필름을 이용하여 분해속도를 비교한 결과, 호모폴리머에 비해 stereocomplex의 느린 분해를 관찰하였다. 그러나 최근 모델 시스템으로 layer-by-layer기법을 이용한 stereocomplex의 효소분해실험에서 stereocomplex의 분해속도는 무정형 *l*-PLA와 유사하다고 보고되어 있으나 complex의 형성에 대한 확인이 수행되지 않았다. 이러한 PLA complex에 대한 상이한 가수분해 실험 결과를 모델 시스템으로 단분자막 장치와 박막을 이용하여 보다 체계적으로 연구하였다.

### 2. 재료 및 실험 방법

클로로포름을 용매로하여 *d*-PLA ( $M_n = 65,000$ ,  $M_w/M_n = 2.8$ ) 와 *l*-PLA ( $M_n = 72,000$ ,  $M_w/M_n = 1.7$ ) 용액을 각각 제조하였다. 혼합용액(*d*20-Mix: *d*-PLA/*l*-PLA 20/80 by mol.)은 두 용액을 섞어 제조하였다. 단분자막의 특성은 20 °C에서 KSV 2200 film balance를 이용하여 측정하였다. 단분자막 압축속도는 30cm<sup>2</sup>/min였고 subphase는 2차 증류된 초순수를 사용하였고 알칼리 및 효소 분해매체로서 각각 NaOH 와 Proteinase K를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폴리 에스테르의 분해 속도를 측정하기위해 대부분의 연구들에 의하면 분해매체 내에서의 단위시간당 중량감소 해석이 주된 관점이 되어 왔다. 대부분의 분해성 폴리에스테르는 친수/소수특성을 가지고 있으므로 Langmuir 단분자막을 형성 할 수 있다. 따라서, Langmuir 단

분자막은 분자크기에서 폴리에스테르의 가수분해 거동을 측정하는데 아주 유용하게 응용할 수 있다. 즉, 가수분해에 의해 생성되는 저분자 올리고머나 단량체는 물속에 용해되기 때문에 시간에 따른 단분자막의 점령면적 변화는 분해속도와 직접적으로 관련된다. 알칼리와 효소에 의한 가수분해속도를 측정하기 위하여 분해효소 또는 알칼리 포함하는 subphase에 클로로포름에 용해된 호모 및 혼합 PLA를 전개시켜 일정 표면 압력 하에서 시간에 따른 면적 변화를 관찰하였다. 일정 표면압력은 3차원 막을 형성하지 않고 각 호모폴리머의 점령면적이 유사한 압력에서 결정되었다. 앞서 설명한 Proteinase K 및 NaOH를 함유한 subphase에 분산된 *d*-PLA, *l*-PLA, Mixtures 및 *dl*-PLA 단분자막의 시간에 따른 점령면적의 변화비 ( $A/A_0$ )를 나타내었다. Fig. 1A에서 *l*-PLA에 선택적 효소활성을 보이는 Proteinase K 하에서는 분해거동은 *l*-PLA > d10-Mix > d20-Mix였고 *d*-PLA가 50%이상인 혼합물과 *d*-PLA에서는 측정된 조건하에서는 효소분해를 보이지 않았다. 이러한 결과는 *d*-PLA와 *l*-PLA가 1:1 비로서 complex를 형성하며 잔존하는 *l*-PLA의 선택적분해의 결과로서 *d*-PLA가 50% 이상에서는 complex와 *d*-PLA만 존재하므로 분해를 나타내지 않은 것으로 해석 할 수 있다. 따라서, complex를 형성하는 *l*-PLA는 효소분해에 관여하지 않는 것으로 해석 할 수 있다. Fig. 1B에서 보여진 바와 같이 알칼리 분해 결과에서도 complex 가 훨씬 느린 분해가 일어남을 관찰 할 수 있었다.

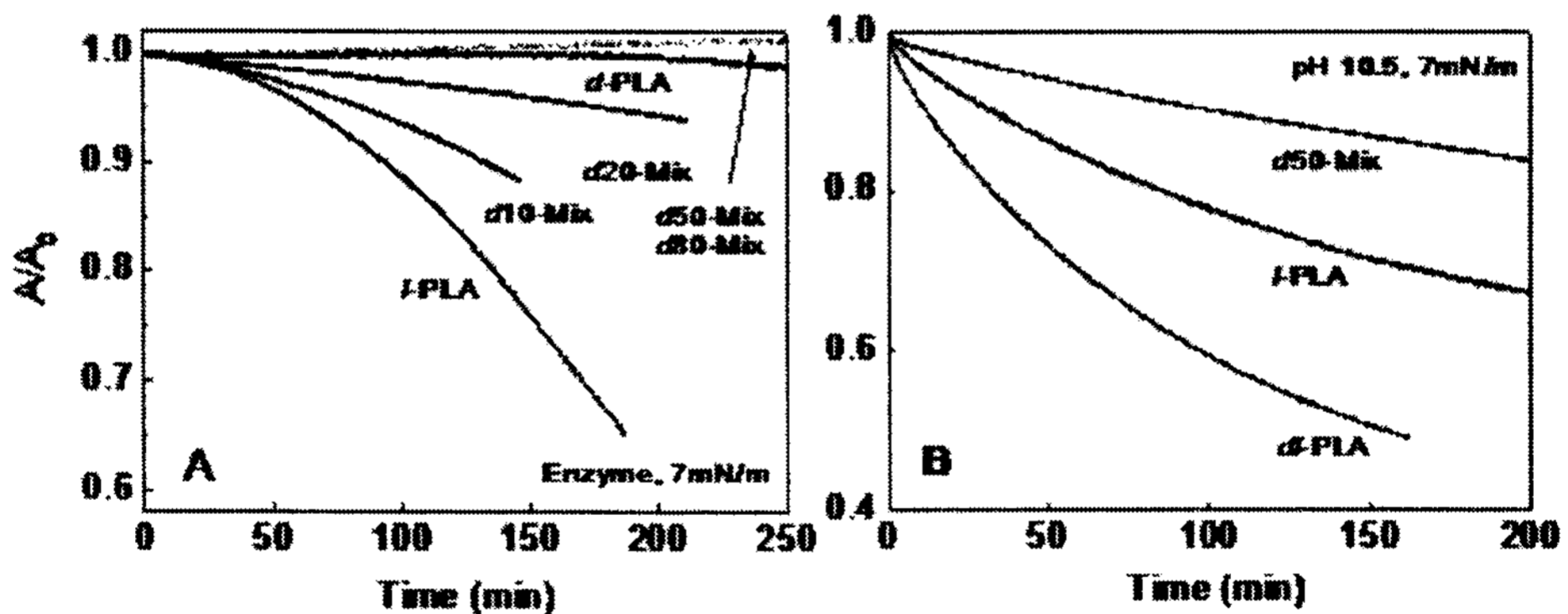


Fig. 1. Enzymatic (A) and alkaline hydrolysis (B) of *l*-PLA/*d*-PLA mixture monolayers at a constant surface pressure of 7mN/m

#### 4. 요약

생분해성 고분자 재료들은 지구환경 보호측면에서 다양한 분야, 즉, 1회용 재료, 농업용 필름 및 생체적합성 재료(약물 방출, 봉합사) 등에서 실용화되거나 활발한 연구가 진행되고 있다. 이들 재료의 상업적응용은 물성, 분해능, 제조가격, 대량생산 등에 의해 좌우 될 수 있다. 이들 중 특히, 분해 속도의 측정 및 조절은 본질적인 응용에서 가장 중요한 위치를 차지하고 있다. 분해 속도의 규명 및 조절은 제품의 수명을 제어할 수 있고 응용분야를 넓힐 수 있다. 본 연구에서는 단분자 막장치를 이용하여 생분해성 고분자의 분해 속도 및 이성질체 간의 complex 형성을 통한 분해속도의 제어를 연구하였다. complex의 형성은 분해성 고분자의 분해속도를 현저히 감소시키는 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

- H. Tsuji, H., 2004. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s, *Biomacromolecules*, 5, 1181-1186.