

생분해성 고분자의 분해 메카니즘

이원기·류진호·하창식

1. 서론

합성 고분자 생산품은 지난 4반세기 동안 식품, 의류, 건설 수송, 의약 등 광범위한 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나 최근 들어 고분자 폐기물의 장기간 미분해로 야기되는 지구환경 오염방지와 수술용 봉합사, 방출 조절용 의약 등의 생체 적합성 재료로서 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁹ 생분해성 고분자의 분해는 주로 물이나 토양 속의 미생물에 의해 가수분해 될 수 있는 주쇄 결합에서 일어나며 분해가 진행됨에 따라 분자량을 감소시키고 최종적으로 단량체로 재생되거나 물과 이산화탄소로 분해된다(그림 1). 분해 과정에서 생성되는 부산물은 독성을 가지고 있지 않으며 환경 친화적 재활용이 가능하다. 가수분해성 주쇄로는 amide, ester, urea, urethane 등이 잘 알려져 있다.^{1-3,5-6,10} 이들 중 물리적, 화학적

물성을 가지면서 충분한 분해성을 보이며 미생물 혹은 화학적 합성으로부터 얻어지는 지방족 폴리에스테르에 관심이 집중되고 있다. 지방족 폴리에스테르들은 일반적으로 두 가지 그룹으로 분류되는데 화학적 합성으로 얻어지는 poly(lactide) (PLA), poly(glycolide) (PGA), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 등과 미생물로부터 합성되는 poly(hydroxybutyrate) (PHB)와 poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (P



류진호

1990 부산대학교 고분자공학과 (학사)
1992 부산대학교 고분자공학과 (석사)
1992~ 포항산업과학연구원(RIST) 선임 연구원
현재 연구원



이원기

1991 부산대학교 고분자공학과 (학사)
1993 부산대학교 고분자공학과 (석사)
1994 일본 규슈대학교 연수연구원
1996 부산대학교 고분자공학과 (박사)
1997 뉴욕주립대 (SUNY at Buffalo, Post-doc.)
1999 일본 이화학연구소 연구원
2001 POSCO 기술연구소 연구원
현재 부경대학교 화학공학부



하창식

1978 부산대학교 화학공학과 (학사)
1980 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1987 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
1988 Univ. of Cincinnati 재료공학과 방문연구
1998 Stanford university 화학공학과 방문연구
1982~ 부산대학교 고분자공학과 교수
현재 연구원

Degradation Mechanism of Biodegradable Polymers

부경대학교 화학공학부(Won-Ki Lee, Division of Chemical Engineering, Pykyong National University, Namgu, Pusan 608-737, Korea)

RIST 금속코팅재료 연구실(Jin-Ho Ryou, Matal· Coating Materials Research Team, RIST, #32 Hyoja-Dong, Nam-ku, Pohang City, Kyungbuk 790-330, Korea)

부산대학교 고분자공학과(Chang-Sik Ha, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

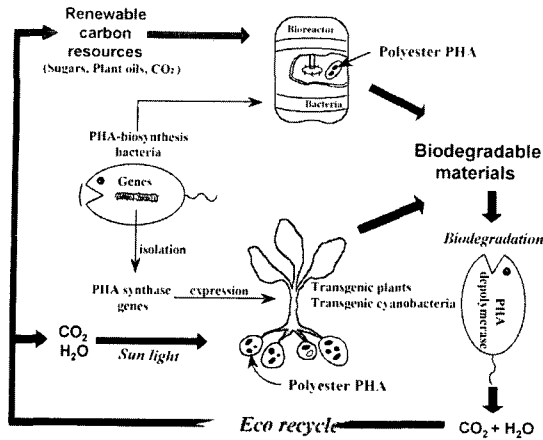


그림 1. Schematic representation of eco recycle of biodegradable polymers.

(HB-co-HV)) 등으로 분류된다. PLA, PGA, PCL 및 이들의 공중합체 들은 의료용 재료로서 주목을 받고 있으며 현재 다양한 제품, Dexon®, Vicryl®, Biofix®, Monocryl®, Decapeptyl® 등이 생산되고 있다. PHB등은 포장재료나 일회용 재료의 대체 물질로서 주목을 받고 있다. 이러한 생분해성 고분자의 상업적 응용은 요구하는 시간 내에서 충분한 물성과 분해성을 가지도록 설계하는 측면으로부터 출발한다.

생분해성 폴리에스테르의 분해거동은 여러 가지 요인들, 즉, 분자량, 모폴로지, 입체구조, 분해매체에 의해 영향을 받는다.^{6,10-16} 대부분의 분해성 폴리에스테르는 결정성을 가지고 있으며 모폴로지(결정성과 사슬배향)는 분해거동의 아주 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.^{6,12} 일반적으로 결정성 고분자의 분해는 무정영역에서 먼저 진행되고 조밀하게 채워진 결정영역으로 이동한다고 알려져 있다. 고분자내의 결정들은 무정의 사슬로 연결되어 있어 효소분해가 시작함에 따라 무정의 연결 고리가 빠르게 분해됨에 따라 기계적 물성은 현저히 감소한다. 에너지 저장매체로서 박테리아로부터 합성되는 PHB는 분해효소에 의해 분해가 진행함에 따라 물성이 급격히 감소한다고 보고되어 있다 (1.7%의 중량 감소에 대해 66%의 인장감소¹⁷). 따라서 생분해성 고분자의 초기 분해거동의 이해는 아주 중요한 측면을 가진다.

본 총설에서는 생분해성 고분자 및 블렌드의 분해 메커니즘 및 초기분해거동에 대한 최근의 연구 결과를 토대로 논의해 보고자 한다.

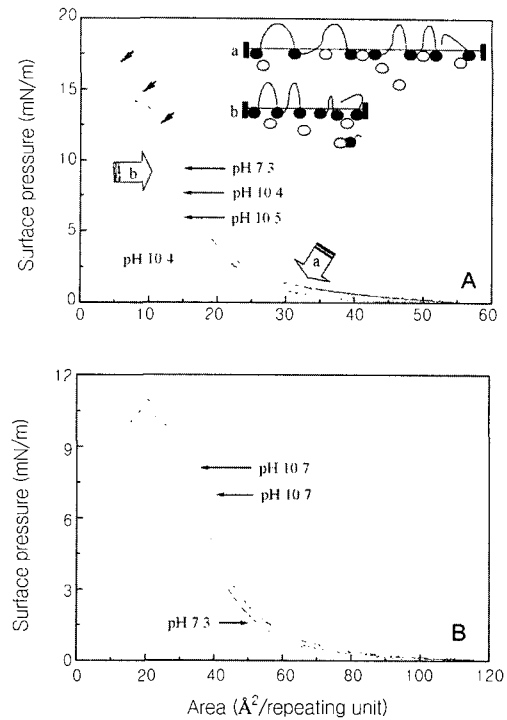


그림 2. Pressure-area isotherms of *dL*-PLA (A) and PCL (B) monolayer films onto subphases of between pH 7.3 and 10.7. Dashed lines in Figure A indicate the isotherms measured with a pause time of 60 min. The arrows represent the collapse point of monolayers.

Schematic representation of the change of surface pressure-area of polyester monolayer films on basic subphase is shown in Figure A: The hydrolysis of monolayers is sterically hindered by water-soluble oligomer salts under monolayers.

2. 단일 고분자의 분해거동

2.1 단분자막을 이용한 분해속도

분해성 폴리에스테르의 분해속도를 측정하기 위한 대부분의 연구들에 의하면 분해매체 내에서의 단위시간당 중량감소 해석이 주된 관점이 되어 왔다. 한편, Langmuir 단분자막 기법은 공기/물 계면에서 분자단위로 분자의 배향 및 분자간의 작용력을 측정할 수 있는 아주 유용한 수단이다. 안정한 단분자막을 형성하기 위해서는 일반적으로 물에 대한 불용성(소수성)과 분산 안정성을 위한 친수성기를 포함하여야 한다. 대부분의 분해성 폴리에스테르는 친수/소수특성과 분산용매로 널리 사용되는

용매에 대한 용해성을 가지고 있어 Langmuir 단 분자막을 형성할 수 있다. 따라서, Langmuir 단 분자막은 분자크기에서 폴리에스테르의 가수분해 거동을 측정하는데 아주 유용하게 응용할 수 있다.^{14,18,19}

즉, 가수분해에 의해 생성되는 저분자 올리고머 나 단량체는 물속에 용해되기 때문에 시간에 따른 단분자막의 점령면적 변화는 분해속도와 직접적으로 관련된다. Ivanova 등은¹⁹ 가수분해에 의해 생성되는 올리고머의 반복단위가 4이하일 때 수용액에 용해된다고 하는 가정 하에서 산성과 염기성 수용액에서의 *dl*-PLA 단분자막의 가수분해속도를 연구하였다. 최근에 Lee 등은¹⁴ 알칼리 수용액에서 다양한 폴리에스테르 단분자막의 가수분해속도를 측정하였다. **그림 2**에 여러가지 pH 및 지연시간에 따른 *dl*-PLA와 PCL 단분자막들의 표면압력과 면적의 관계를 나타내었다. 5 mN/m 이상의 표면압력에서 수용액의 pH가 증가함에 따라서 *dl*-PLA 단분자막의 반복단위에 대한 점령면적은 감소한다. 이러한 결과는 **그림 2(A)**의 모식도에 나타낸 것과 같이 높은 표면압력 하에서 가수분해에 의해 생성된 일부 올리고머의 용해와 카운터이온과의 결합으로 인하여 *dl*-PLA 단분자막의 친수성이 증가된다. 친수성의 증가는 상대적으로 단분자막에 안정된 친수/소수성의 균형을 부여하게 되어서 pH증가와 더불어 단분자막의 붕괴압력(**그림 2(A)**의 화살표)이 증가된다. 반면, 낮은 표면압력에서 수용액의 pH가 증가함에 따라서 *dl*-PLA 단분자막의 반복단위에 대한 점령면적은 증가한다. 알칼리 수용액에서 *dl*-PLA 막의 점령면적 증가는 수용액 표면층에 존재하는 이온들과 단분자막의 부분 이온화에 따른 분자간 반발력에 기인한다. PCL 단분자막의 경우에는 표면압력과 관계없이 pH가 증가함에 따라서 전 영역에서 점령면적이 조금 증가하는 경향을 보인다. PCL의 느린 가수분해속도로 인해 주어진 조건 내에서는 가수분해에 의한 올리고머의 용해를 수반하지 않기 때문이다. **그림 2(A)**의 점선은 압축 지연시간(단분자막을 형성한 후, 일정시간 경과)에 따른 가수분해속도에 대한 영향을 나타낸다. 알칼리 수용액에서 *dl*-PLA 단분자막은 지연시간의 증가와 더불어 점령면적의 급격한 감소(표면압력-면적 곡선의 좌측으로 이동)를 보이는데 이러한 거동은 지연시간 동안 가수분해 생성물의 일부가 수용액에 녹아 들어가기 때문이다. 하지만 PCL 단분

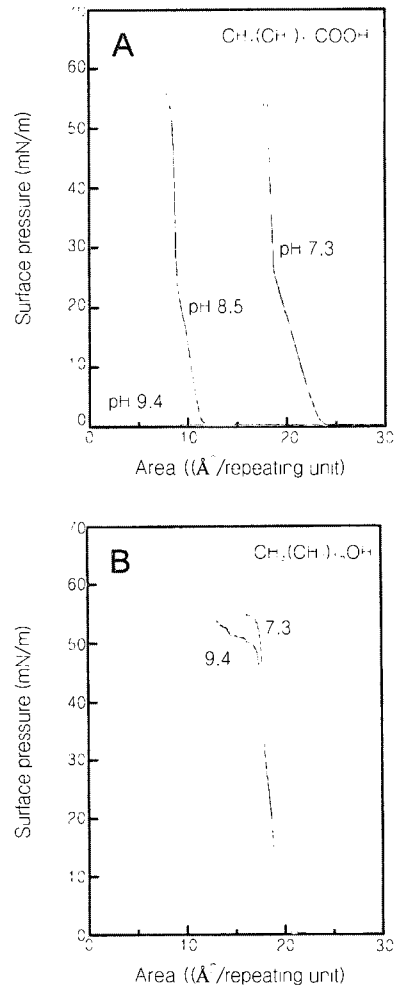


그림 3. Pressure-area isotherms of octadecanoic acid (A) and octadecanol (B) monoayer films on subphases of different pHs between 7.3 and 10.1.

자막의 경우에는 느린 가수분해속도 때문에 점령면적의 변화가 거의 없는 것이다.

한편, 에스테르결합의 가수분해는 카르복실기와 알코올 말단그룹을 생성한다. 이러한 가수분해 생성물(COOH와 OH 그룹)의 알칼리 수용액에서의 용해도를 알아보기 위해 동일한 하이드로카본의 길이를 가진 octadecanoic acid와 octadecanol을 선정하였다. 용해도는 중성의 수용액에서 각각의 단위면적을 측정 후, 염기성 수용액에서의 면적 변화로 조사하였다(**그림 3**). Octadecanoic acid 단분자막은 pH 8.5에서는 절반 정도가 수용액으로 용해되어 반복단위에 대한 점령면적의 현격한 감소가 관찰된 반면에, octadecanol 단분자막에서는 점령

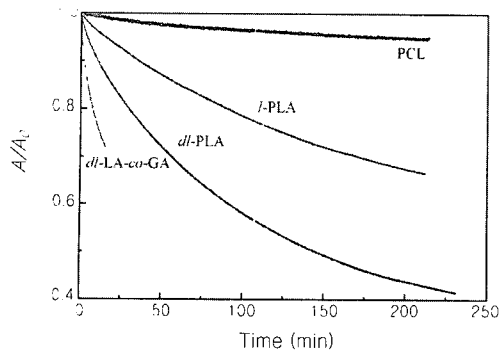


그림 4. Area ratio vs. time for various polyester monomer films maintained at a constant surface pressure of 7 mN/m on subphase of pH 10.5.

면적이 거의 변화되지 않았다. 이러한 결과는 카르복실산이 염기성 수용액의 소듐이온과 염을 형성하여 용해도가 현저히 증가하기 때문에 수용액내의 소듐이온 농도에 비례하여 용해가 일어난다. 즉, 카르복실산이 알코올보다 가수분해속도에 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 또한, 가수분해에 의해 생성되거나 존재하는 카르복실산은 에스테르 그룹의 가수분해를 촉진한다고 알려져 있다(Autocatalysis). **그림 4**는 여러 가지 생분해성 폴리에스테르 단분자막을 일정 표면압력 하에서 시간에 따른 단위면적 변화 (A/A_0)를 보여준다.

$$x_t = A/A_0 \quad (1)$$

여기서 A_0 와 A_t 는 각 시간 0와 t 에서의 반복단위당 점면적을 나타낸다. x_t 는 일정시간 (t) 후에 잔존하는 단분자막의 분율을 의미한다. 따라서, 가수분해의 속도는 poly(*dl*-lactide-*co*-glycolide) > *dl*-PLA > *l*-PLA > PCL 순이었고, *dl*-PLA의 알칼리 가수분해속도는 *l*-PLA에 비해 두 배 정도 빠르게 일어난다. 한편, 일반적으로 생분해성 고분자의 가수분해는 분해매체의 pH를 토대로 많이 연구되어 왔다. Lee 등은¹⁴ 수용액내의 활성이온농도의 측면에서 *dl*-PLA 단분자막의 가수분해거동을 연구하였다. **그림 5**는 pH 10.5(NaOH의 첨가)과 pH 9.95(Na₂CO₃와 NaHCO₃의 첨가)의 수용액상에서 *dl*-PLA 단분자막의 1차 분산과 2차 분산 후의 면적변화 거동을 나타낸다. pH 10.5 수용액상에서는 1차 분산에 비하여 2차 분산 후의 면적 감소 속도가 현저히 느려졌다. 반면, pH 9.95 수용액 상에서는 1차, 2차 분산에서 유사한 거동을 보

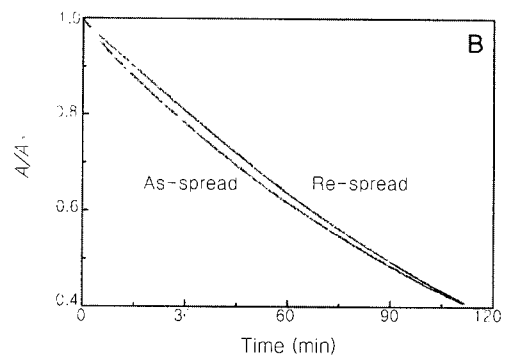
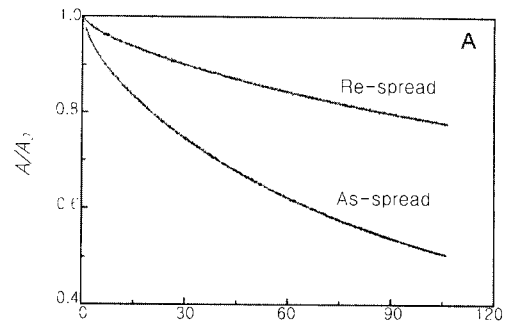


그림 5. Area ratio vs. time for *dl*-PLA monolayer films maintained at 7 mN/m on subphases of pH 10.5 with NaOH (A) and pH 9.95 with Na₂CO₃ and NaHCO₃ (B).

인다. 앞서 서술하였듯이 수용액의 pH보다 수용액내의 소듐이온의 농도에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다: pH 9.95 수용액내의 이온농도는 pH 10.5 수용액에 비하여 소듐이온의 농도가 거의 80배 이상이다. 이상의 결과와 같이 Langmuir 단분자막의 거동은 폴리에스테르계 생분해성 고분자의 가수분해 및 효소분해 등에 아주 유용하게 응용할 수 있다.

2.2 단결정을 이용한 분해 메커니즘

다양한 미생물로부터 탄소와 에너지의 저장원으로써 생산되는 PHB와 공중합체의 효소분해에 대하여 광범위한 연구가 이루어지고 있으며, PHB의 효소분해는 무정형부분에서 우선적으로 일어난다고 보고되고 있다. 한편 결정영역에서의 PHB depolymerases (*Alcaligenes faecalis* T1, *Comamonas acidovorans* YM 1609, *Pseudomonas lemoignei* Pha Z4로부터 정제됨)에 의한 분해거동은 라멜라 결정을 모델로 하여 Hocking와²⁰ Iwata 등에^{9,21-24} 의하여 체계적으로 연구되었다. 부분분해 후의 라멜라 단결정은 결정의 장축(결정의 길이 방향)을 따라 톱니 모양의 모폴로지를 보였다. 이

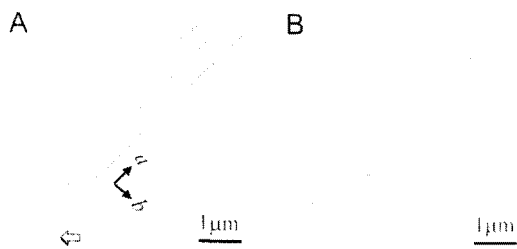


그림 6. Deflection images of solution-grown PHB lamellar crystals after 4 min (A) and 60 min (B) of enzymatic hydrolysis at 37 °C by an extracellular PHB depolymerase purified from *A. faecalis* T1. The arrow indicates an initial erosion along the b-axis.

러한 현상은 라멜라 결정의 chain folding 수평방향으로 절단이 우선적으로 일어남을 의미한다. Iwata 등은^{9,21} 라멜라 결정안에 상대적으로 비배향된 지역에서 *exo-*와 *endo-*의 복합 형태로 효소분해가 진행된다고 보고하였으며, 분해에 따른 틱니 형태의 모폴로지는 분해효소에 의한 가장자리 공격 모델로서 설명하였다. 그러나 대부분의 PHB 라멜라 단결정의 효소분해는 분해효소에 단결정을 분산하여 분해를 진행하고 잔존 결정을 원심분리한 후 측정하였다.^{9,22} 이러한 방법은 원심분리에 의해 단결정의 파괴를 수반할 수 있기 때문에 초기 분해거동을 측정하기 어렵다. 최근에 Lee 등은^{23,24} 기판에 단결정을 부착한 후 분해거동을 측정하여 초기분해거동을 밝혔다. PHB 라멜라 단결정의 분해시간에 따른 모폴로지 변화를 **그림 6**에 나타내었다. 분해 초기에는 결정의 장축방향에 대하여 수직방향인 단축방향(b)으로 분해가 일어나며 분해시간이 증가함에 따라 초기분해에 의해 절단된 면에서 장축방향(a)으로 진행함을 알 수 있다. 한편 라멜라 내의 비규칙성 부분을 연구하기 위해 단결정을 용융점 이하에서 열처리한 결과 라멜라 결정의 단축방향으로 ridge(부피가 팽창하여 솟아오른 부분)를 관찰하였다(**그림 7(A)**와 **(B)**의 화살표). 이러한 거동은 라멜라 결정내에서 비규칙성을 가진 부분이 용융점 이하에서 충분한 분자운동성으로 보다 무질서하게 진행되어 부피가 팽창되며, 열처리 온도의 증가와 더불어 ridge는 결정의 단축방향으로 성장된다. 이는 무정 부분에서 분해가 우선적으로 일어난다는 결과로부터 **그림 7(C)**와 **(D)**에서 보는 바와 같이 팽창된 영역에서 분해가 먼저 일어났다는 것을 알 수 있다. 또 다른 증거로서 라멜라 단결정의

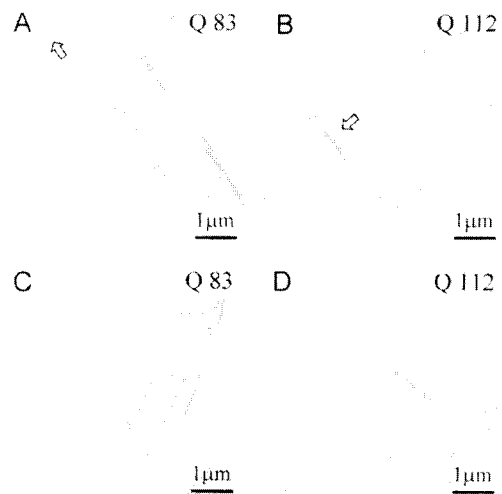


그림 7. Deflection images of thermally quenched solution-grown PHB crystals (A, B) after 10 min of enzymatic hydrolysis (C, D) at 37 °C by an extracellular PHB depolymerase purified from *A. faecalis* T1. The arrows indicate the ridges.

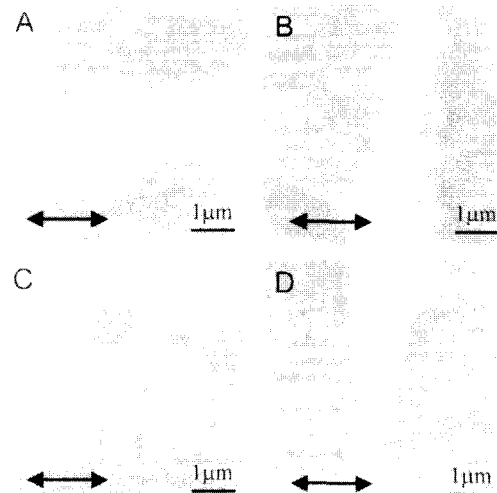


그림 8. AFM topographic images of deformed solution-grown PHB crystals after 10% elongation (A, B), followed by 10 min of enzymatic hydrolysis (C, D) at room temperature by an extracellular PHB depolymerase purified from *A. faecalis* T1. The double arrows indicate the stretching direction.

외부 응력에 의한 변형 형태로부터 확인할 수 있다. **그림 8**에 단결정을 각각 장축과 단축방향으로 연신하였을 때의 모폴로지 변화를 나타내었다. 장축방

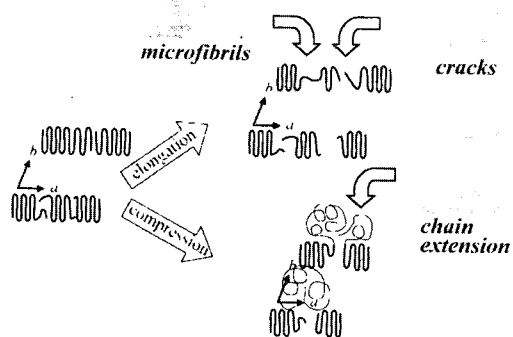


그림 9. Schematic representation of the chain folding in PHB lamellar crystals after mechanical deformations. The elongation and compression directions are parallel to the a-axis, as indicated by the arrows. Thin and bold lines represent expanded and 2-helix chain structures, respectively.

향의 연신은 단축방향으로 절단을 보였고 연신에 따른 단축방향의 압축은 단축방향으로 ridge를 형성함을 보여준다. 이러한 모폴로지 변화는 단축방향의 연신에 의해 장축방향으로 단결정의 수축이 일어나 단결정내의 비배향 영역에서 변형이 일어난 결과이다. 이러한 결과들을 토대로 단결정의 효소 분해 모식도를 **그림 9**에 나타내었다. Folding구조의 단결정은 결정의 성장방향으로 고분자 사슬 말단의 일부가 비규칙성을 가져 인접의 folding 구조 형성을 방해하는 것으로 설명된다. 따라서 단결정의 성장방향으로 연신을 할 때, folding 구조가 풀리어진 fibril이나 folding 구조 내에서 사슬말단사이에서 crack이 나타난다. 반면 결정의 성장방향으로 압축을 할 때, 상대적으로 비규칙성을 지닌 영역에서 folding 구조의 파괴에 의한 변형을 가져온다. 효소 분해, 열처리 및 연신의 결과는 그에 따른 모폴로지 변화, 단결정 성장의 수직방향(b축, 단축방향)으로의 분해, ridge 형성 및 절단의 형태가 일어난다. **그림 10**은 acetonitrile 희박용액에서 성장된 L-PLA 단결정의 효소 분해(Proteinase K)와 알칼리 분해(NaOH) 후의 원자간력 현미경(AFM)의 deflection 이미지를 나타낸 것이다. 효소 분해 후의 L-PLA 단결정의 표면은 단축방향으로 분해가 먼저 일어나는 P(3HB) 단결정과 달리 특정영역에서 우선적으로 분해가 일어나지 않고 단결정의 표면 전체에서 일부 분해가 일어났음을 보여준다. 반면, 알칼리 분해는 표면층의 모폴로지 변화를 수반하지

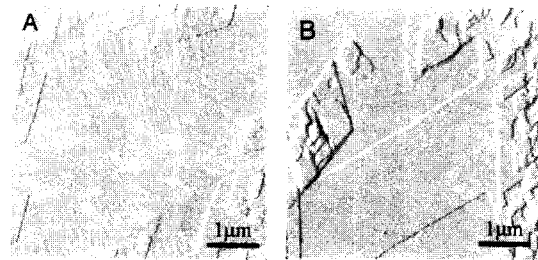


그림 10. Deflection images of solution-grown L-PLA crystals after enzymatic hydrolysis at 37 °C by Pro-teinase-K (A) and a-kaline hydrolysis (B).

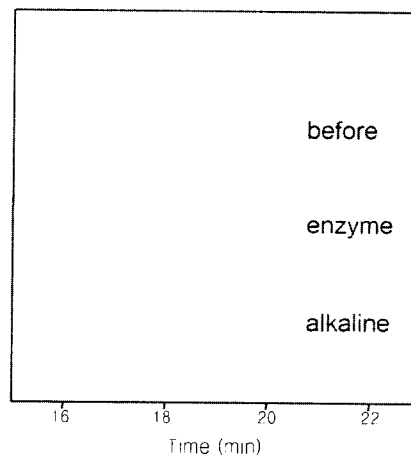


그림 11. Gel permeation chromatograms of solution-grown L-PLA crystals before and after enzymatic and alkaline hydrolysis.

않았다. 이들의 GPC 분자량 측정 결과를 **그림 11**에 나타내었다. 효소 분해는 분해 전에 비해 분자량의 큰 차이를 보이지 않는다. 이러한 결과는 Proteinase-K의 활성사이트가 단결정의 체인 folding 영역보다는 상대적으로 비 배향된 영역에서 더 빨리 분해가 일어나기 때문이다. 반면, 알칼리 분해는 명확한 두개의 피크를 나타내는데, 고분자량의 피크는 분해 전의 분자량에 상응하고 저분자량에서의 피크는 가수분해에 의해 chain folding 표면이 분해되어 사슬이 절단되는 것으로부터 기인되며, 이러한 결과들은 PHB 단결정에서의 거동과 유사하다.^{20,21}

3. 고분자 블렌드의 분해거동

3.1 희석효과 (Dilute effect)

고분자 블렌드는 단일고분자의 물성을 개선하기 위해 가장 쉽게 접근할 수 있는 방법 중의 하나이다. 생분해성 고분자의 경우, 물성의 개선뿐만 아니라 분해성을 조절하기 위해 블렌드에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 분해성 고분자 블렌드의 분해속도는 블렌드의 조성, 제조방법, 상용성 그리고 표면농축 등에 의하여 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.^{6,14,25-28} 물리적 혼합에 의해 블렌드가 미세 불균일 구조를 나타낼 때 각 성분은 각기 다른 분해속도를 나타낼 것이며 단일 고분자와도 상이한 거동을 나타낼 수 있다. 따라서 블렌드의 분해속도와 각 성분의 분해속도에 미치는 영향을 측정하는 것은 매우 중요하다. 블렌드에서의 이러한 분해속도의 차이를 응용한 예로서 약물방출용 재료를 들 수 있다. 두 가지의 각기 다른 효능을 가진 약물이 동시에 다른 방출속도로서 투입하는 것이 가능하다.

각기 다른 가수분해속도를 가진 성분의 블렌드 단분자막의 가수분해속도를 측정하기 위하여서는 시간에 따른 기준 면적($A_{0t, Blend}$)을 다음의 식으로 보정해 주어야 한다.¹⁴ 따라서 PLA/PCL 블렌드 단분자막의 면적비율 감소는 다음과 같이 표현된다.

$$A_{0t, Blend} = (A_{0t, PLA} X_{t, PLA} + A_{0t, PCL} X_{t, PCL}) / (X_{t, PLA} + X_{t, PCL}) \quad (2)$$

$$X_{t, Blend} = A_{t, Blend} / A_{0t, Blend} \quad (3)$$

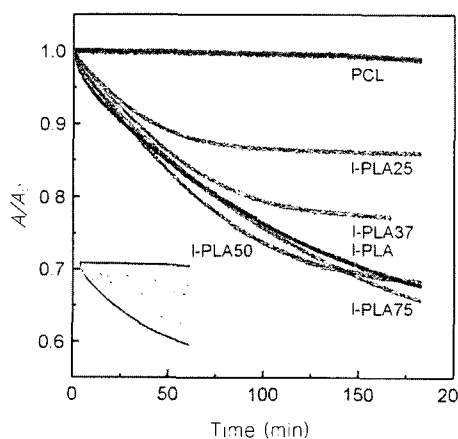


그림 12. Area ratio vs. time for l-PLA, PCL, and (l-PLA/PCL) blend monolayer films maintained at 7 mN/m on subphase of pH 10.5 (A). Inset shows the arithmetic average of blends calculated by equation (4).

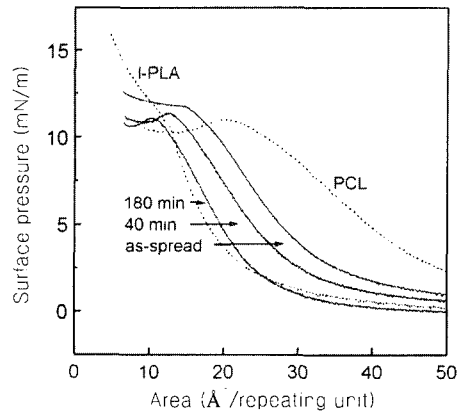


그림 13. Pressure-area isotherms of l-PLA, PCL, and their blend (50/50 by mol) monolayer films on the subphase of pH 10.5 with different hold times of 40 and 180 min.

표 1. Initial and Dissolved Area Fractions of l-PLA in the Blend

Composition of l-PLA (mol %)		25	37	50
Area fraction	Initial fraction of l-PLA	0.135	0.215	0.318
(repeating unit)	Dissolved fraction of blend*	0.13 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.32 ± 0.01

* At a time when the hydrolytic behavior becomes relatively flat.

한편, 각각의 고분자 성분의 가수분해속도로부터 얻어지는 산술 평균값은 다음 식으로부터 얻어진다. M 은 블렌드에서 각 성분의 몰 분율을 나타낸다 ($M_{PLA} + M_{PCL} = 1$).

$$X_{t, Blend} = (M_{PLA} X_{t, PLA} + M_{PCL} X_{t, PCL}) \quad (4)$$

그림 12는 일정표면압력 하에서 l-PLA, PCL 및 블렌드 단분자막들의 시간에 따른 면적변화 값을 식 (3)로부터 보정, 계산된 값을 나타낸 것이다. 식 (4)로부터 계산된 블렌드 분해속도의 산술평균값(**그림 12**의 내부)보다 실제 가수분해속도가 훨씬 빠른 것을 나타낸다. 이러한 결과는 l-PLA가 PCL보다 빠른 가수분해능을 가지므로 가수분해 초기단계에서 수용액내의 활성이온들은 주로 l-PLA가 가수분해에 관여하기 때문이다(dilute effect). 이러한 해석은 표면압력의 감소(반복단위당 면적의 증가)와 더불어 가수분해속도가 증가하는 결과와 잘 부합된다. **그림 13**은 지연 시간에 따른 블렌드의

표면압력-면적의 영향을 나타낸 것이데, 지연 시간이 증가함에 따라 *l*-PLA의 선택적 가수분해에 따른 단분자막의 표면압력-면적곡선의 거동과 붕괴 압력이 PCL의 거동과 거의 유사해진다. **그림 12**에서 나타난 결과로부터, *l*-PLA 물분율을 면적 비로 환산하여 면적 감소가 거의 평행상태에 도달하는 특정시간에서의 가수분해에 의한 *l*-PLA/PCL 블렌드막의 면적 감소분율을 계산하여 **표 1**에 나타내었다. *l*-PLA25(블렌드에서 *l*-PLA가 25 mol%)의 경우 가수분해 1시간 후를 특정시간으로 정의하였다. 평행상태에 도달한 후의 면적감소분율은 블렌드에서의 *l*-PLA 면적분율과 거의 유사한 값을 보인다. 이상의 결과로부터 블렌드에서의 *l*-PLA의 선택적 분해를 설명할 수 있다.

3.2 분해 지연

성분의 자유에너지 차이로부터 기인하는 표면층은 벌크와 상이한 구조를 가지고 있음은 잘 알려져 있다.^{15,28-31} 따라서 블렌드의 분해성은 표면층 조성을 바꿈으로써 어느 정도 조절이 가능하다. 최근, 생분해성 고분자의 분해속도 조절에 많은 관심이 집중되고 있다. 분해속도를 조절하기 위하여 블렌드 및 공중합에 의한 개질이 활발히 연구되고 있다. Kumagai 등은²⁵ P(3HB)를 포함하는 블렌드의 효소분해는 표면에서부터 일어난다고 보고하였다. 한편, 다상계 고분자 블렌드의 표면구조는 열역학적인 측면에서 공기 계면에너지를 최소화하려는 경향으로 인하여 벌크와 상이하다고 알려져 있다. 즉 낮은 표면에너지를 가진 성분이 표면에 농축된다. 이러한 다상계 분해성 고분자의 표면특성은 상업적 응용에 있어서 아주 중요한 위치를 차지하지만 그다지 활발히 연구되지 않고 있다.

Lee 등은²⁸ 최근 비분해성 고분자의 소량 첨가에 의한 분해속도의 지연에 관하여 연구하였다. **그림 14**는 P(HB-*co*-HV)에 효소에 대해 비활성인 polystyrene(PS)을 소량 첨가한 블렌드 필름에 대한 효소분해 전후의 필름표면을 관찰한 AFM결과이다. 분해 전의 공중합체 및 블렌드 필름의 표면은 전형적인 구멍으로 채워진 형태를 보인다. PS의 첨가는 표면 결정 모폴로지에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 30분간의 효소분해 후의 표면 모폴로지는 공중합체와 블렌드간에 아주 상이한 결과를 보여준다. 공중합체 자체는 효소에 의해 명확히 표면 침식을 보이는 반면, 블렌드 필름의 경우, 거의 변화가 없음을 보여준다. 열처리

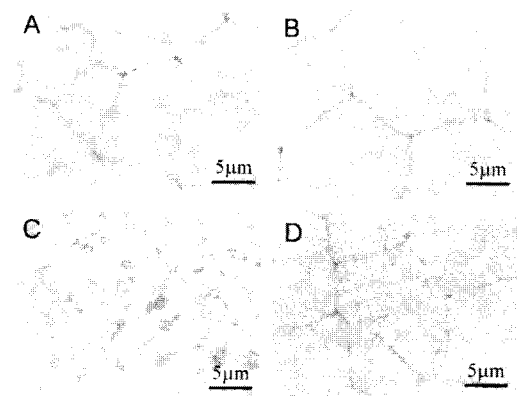


그림 14. AFM topographic images of P(HB-*co*-HV) (A) and P(HB-*co*-HV)/PS (95/5 by wt%) (B). The bottoms (C, D) correspond to their images after 30 min of enzymatic degradation.

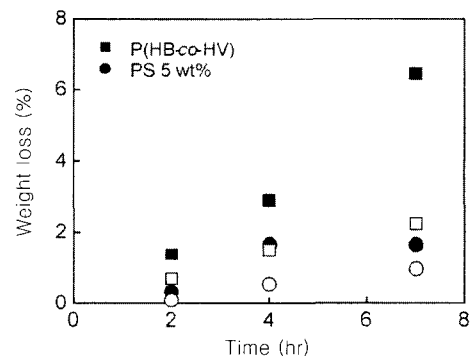


그림 15. Weight loss profiles of P(HB-*co*-HV) and its blend films with PS. Filled and open circles indicate as-cast and thermally-treated films, respectively.

전후의 블렌드 필름의 분해시간에 대한 중량 감소를 **그림 15**에 나타내었다. 열처리는 용융혼합에 상용하기 위해 두 고분자의 용융온도 이상에서 5분간 처리하였다. 모폴로지 변화로부터 예상하였듯이 PS의 첨가에 의해 분해속도가 현저히 감소함을 보여준다. 이러한 결과는 분해효소에 비활성인 PS가 소량 첨가되었지만 표면층(P(HB-*co*-HV)결정 이외의 영역)에 충분히 존재하여 부정 P(HB-*co*-HV)의 분해를 지연시킨다. 이러한 표면층 조성은 ESCA에 의한 블렌드 필름의 표면 분석 결과와도 일치한다(**그림 16**). (P(HB-*co*-HV)/PS 95/5 wt%인 블렌드 필름의 경우에 표면층에서의 PS 함량은 ESCA의 C1s의 특성 피크분리로부터 계산한 결과 12 wt% 였으며, P(HB-*co*-HV)의 결정영역을 제

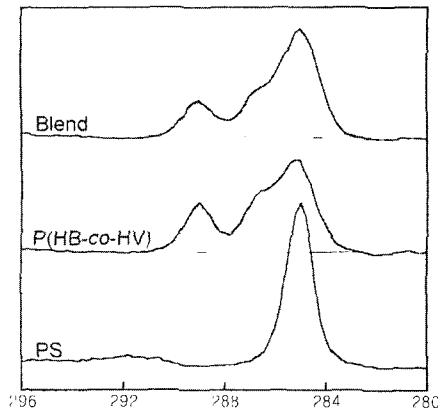


그림 16. High-resolution C1s spectra of P(HB-co-HV), PS, and their blend film P(HB-co-HV)/PS (95/5 by wt%) at a photoelectron takeoff angle of 90°.

외하면 훨씬 높은 분율의 표면층을 차지할 것이다. 따라서 이 결과는 표면층의 조성을 조절함으로써 초기분해속도를 조절할 수 있다는 것을 보여준다.

4. 결 론

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 상업적 응용은 물성, 분해능, 제조가격, 대량생산 등에 의해 좌우될 수 있다. 이들 중 특히, 분해 메카니즘의 규명은 본질적인 응용에서 가장 중요한 위치를 차지하고 있다. 초기분해속도의 규명 및 조절은 제품의 수명을 제어할 수 있고 응용분야를 넓힐 수 있다. 본 총설에서는 최근 연구된 생분해성 고분자의 분해 메카니즘 및 속도를 규명하기 위한 연구 결과들을 정리한 것이다. 생분해성 고분자를 포함하는 고분자 블렌드는 적절한 조성에서 분해속도를 제어할 수 있음을 보여준다. 이러한 결과들은 이들의 상업적 적용에 한층 차원 높은 진보를 가져다 주리라 생각한다.

참 고 문 헌

1. H. Chanzy, J. Comtat, M. Dube, and R. H. Marchessault, *Biopolymers*, **10**, 2459 (1979).

2. R. J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewtz, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 57 (1984).

3. E. Ron, E. Mathiowitz, A. Mathiowitz, A. Domb, and R. Langer, *Macromolecules*, **24**, 2278 (1991).

4. A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, and A. J. Pennings, *Macromolecules*, **25**, 6419 (1992).

5. T. Hayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 663 (1994).

6. G. Scott and D. Gilead, "Degradable Polymers", Chapman & Hill, London, 1995.

7. C. Birley, J. Briddon, K. E. Sykes, P. A. Barker, S. J. Organ, and P. J. Barham, *J. Mater. Sci.*, **30**, 633 (1995).

8. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, 2709 (1995).

9. T. Iwata and Y. Doi, *Macromolecules*, **31**, 2461 (1998).

10. C. C. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1727 (1981).

11. J. E. Kemnitzer, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **25**, 5927 (1992).

12. Y. Doi, Y. Kumagai, N. Tanahashi, and K. Mukui, "Biodegradable Polymers and Plastics", Royal Society of Chemistry, London, 1992.

13. H. Abe and Y. Doi, *Macromolecules*, **29**, 8683 (1996).

14. W. K. Lee and J. A. Gardella, Jr., *Langmuir*, **16**, 3401 (2000).

15. W. K. Lee, I. Losito, J. A. Gardella, Jr., and W. L. Hicks, Jr., *Macromolecules*, **34**, 3000 (2001).

16. W. K. Lee, N. J. Jo, and C. S. Ha, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **22**, 872 (2001).

17. R. J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewtz, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 57 (1984).

18. N. Vila, J. Minones, E. Iribarnegaray, O. Conde, and M. Casas, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 580 (1997).

19. T. Ivanova, I. Panaiotov, F. Boury, J. P. Benoit, and R. Verger, *Colloids and Surfaces B; Biointerfaces*, **8**, 217 (1997).

20. P. J. Hocking, R. H. Marchessault, M. R. Timmins, R. Z. Lenz, and R. C. Fuller, *Macromolecules*, **29**, 2472 (1996).

21. T. Iwata, Y. Doi, K. Kasuya, and Y. Inoue, *Macromolecules*, **30**, 833 (1997).

22. T. Iwata, Y. Doi, F. Kokobu, and S. Teramachi, *Macromolecules*, **32**, 8325 (1999).

23. W. K. Lee, T. Iwata, H. Abe, and Y. Doi, *Macromolecules*, **33**, 9535 (2000).

24. W. K. Lee, T. Iwata, Y. Furuhashi, F. Su, and Y. Doi, *Macromolecular Rapid Communications*, **22**, 629 (2001).
25. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.*, **36**, 241 (1992).
26. A. Siciliano, A. Seves, T. De Marco, S. Cimmino, E. Martuscelli, and C. Silvertre, *Macromolecules*, **28**, 8065 (1995).
27. N. Koyama and Y. Doi, *Macromolecules*, **29**, 5843 (1996).
28. W. K. Lee, Y. Doi, and C. S. Ha, *Macromolecular Bioscience*, **1**, 108 (2001).
29. X. Chen, P. L. Kumler, J. A. Gardella, Jr., *Macromolecules*, **22**, 6621 (1992).
30. W. K. Lee, C. S. Ha, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, **36**, 1229 (1995).
31. W. K. Lee, *Polymer*, **40**, 5631 (1999).
32. W. K. Lee, M. Toselli, and J. A. Gardella, Jr., *Macromolecules*, **34**, 3493 (2001).