

표면 개질을 통한 미생물합성 폴리에스테르의 효소분해속도 조절

이 원 기

부경대학교 화학공학부

(2002년 11월 12일 접수; 2002년 12월 5일 채택)

Control of Enzymatic Degradability of Microbial Polyester by Surface Modification

Won-Ki Lee

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 12 November, 2002; accepted 5 December, 2002)

Since the enzymatic degradation of microbial poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate] (P(3HB-co-3HV)) initially occurs by a surface erosion process, a degradation behavior could be controlled by the change of surface property. In order to control the rate of enzymatic degradation, plasma gas discharge and blending techniques were used to modify the surface of microbial P(3HB-co-3HV). The surface hydrophobic property of P(3HB-co-3HV) film was introduced by CF₃H plasma exposure. Also, the addition of small amount of polystyrene as a non-degradable polymer with lower surface energy to P(3HB-co-3HV) has been studied. The enzymatic degradation was carried out at 37 °C in 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 7.4) in the presence of an extracellular PHB depolymerase purified from *Alcaligenes facalis* T1. Both results showed the significant retardation of enzymatic erosion due to the hydrophobicity and the enzyme inactivity of the fluorinated- and PS-enriched surface layers.

Key words : Enzymatic degradation, Surface property, Plasma, blending, Retardation

1. 서 론

고분자표면은 대부분의 경우 긴 사슬의 다양한 형태로 구조내의 관능성기 즉, 극성 및 비극성을 가지고 독특한 성질 및 구조를 가지며 다양한 상호작용력을 가진다. 표면 및 계면의 연구가 기능성재료개발의 기초로서 위치를 점하고 있는 것은 여러 분야, 예를 들어 마찰성, 마모성, 접착성, 윤활성, 투과성, 생체적합성 등의 기능성을 나타내는 데 있어서 중요한 역할을 수행하고 있기 때문이다.¹⁻⁶⁾ 표면화학의 응용은 모체재료의 변화를 수반하지 않고 모체표층만을 개질 또는 구조를 제어함으로써 독특한 표면특성을 가진 표면 층을 형성하게 하는 방법이다. 한편, 단일 고분자 및 다상계 고분자 복합체(블렌드 및 공중합체)의 역학적 특성은 일반적

으로 지금까지 벌크 특성에 기인한 자료로서 이해 되어 왔으나 최근의 연구결과 들은 재료의 표면특성(화학적 구조 및 기계적 물성)은 벌크와는 상이하다고 알려져 왔다.^{1,2,5,6)} 다 성분 복합체에 있어서는 낮은 표면 자유 에너지를 가진 성분이 표면에 농축된다고 알려져 있다. 이러한 표면특성은 재료물성(예를 들어, 표면 T_g의 변화에 따른 점탄성의 변화 및 마찰력변화)의 변화를 수반하며^{3,4)} 표면 구조 및 특성은 단일요소로서는 설명되어 질 수 없고 여러 가지 복합요인, 성분간의 상호작용력, 표면자유에너지의 차, 필름의 두께, 제조 방법, 계면 환경 등에 의해 지배된다고 여러 연구 결과들로부터 보고되어 있다.¹⁻⁸⁾ 한편, 합성 고분자는 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 연

Corresponding Author : Won-Ki Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1689
E-mail : wonki@pknu.ac.kr

구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 생분해성 고분자의 분해는 주로 물이나 토양 속의 미생물에 의해 가수 분해 될 수 있는 주쇄 결합에서 일어나며 분해가 진행됨에 따라 분자량을 감소시키고 최종적으로 단량체로 재생되거나 물과 이산화탄소로 분해된다. 분해과정에서 생성되는 부산물은 독성을 가지고 있지 않으며 환경 친화적 재활용이 가능하다. 이 들 중 물리적, 화학적 물성을 가지면서 충분한 분해성을 보이며, 미생물 혹은 화학적 합성으로부터 얻어 지는 지방족 폴리에스테르에 관심이 집중되고 있다.¹⁰⁾ 지방족 폴리에스테르들은 일반적으로 두 가지 그룹으로 분류되는데 화학적 합성으로 얻어지는 poly(lactide) (PLA), poly(glycolide) (PGA), poly(caprolactone) (PCL) 및 미생물로부터 합성되는 polyhydroxyalkanoate (PHA), 키토산, 전분 등의 천연고분자로 분류된다. PLA, PGA, PCL 및 이들의 공중합체 들은 의료용 재료로서 주목을 받고 있으며 현재 다양한 제품, Dexon, Vicryl, Biofix, Monocryl, Decapeptyl 등이 생산되고 있다. 반면, PHA들은 포장재로나 일회용 재료의 대체 물질로서 주목을 받고 있으며 poly([R]-3-hydroxybutyrate (PHB)를 생산하는 토양 박테리아를 질소 공급을 제한하면서 배양하는 방법과, 유전자 재조합 대장균으로 PHA를 생산하는 두 가지 방법을 개발하여 생산단가를 획기적으로 절감하여 상업적 응용가능성을 한층 높였다.¹⁰⁾ 이러한 생분해성 고분자의 상업적 응용은 요구하는 시간 내에서 충분한 물성, 생체적합성 및 적절한 분해성을 가지도록 설계하는 측면으로부터 출발한다.

생분해성 폴리에스테르의 분해거동은 여러 가지 요인들, 즉, 분자량, 모폴로지, 입체구조, 분해매체 등에 의해 영향을 받는다.⁹⁻¹³⁾ 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 현격히 감소한다. 에너지 저장매체로서 박테리아로부터 합성되는 PHB는 분해효소에 의해 분해가 진행함에 따라 물성이 급격히 감소한다고 보고되어 있다 (1.7%의 중량 감소에 대해 66%의 인장감소¹³⁾). 분해성 고분자(지방족 polyester, PLA 및 PGA) 및 공중합체 등)는 비효소 분해성과 분해물의 인체 무독성에 기인하여 수술용 봉합사 및 약효지속성을 부여하는 drug delivery로서 폭 넓게 연구되고 있다. 또한, 분해속도의 조절을 위하여 공중합체의 합성 및 블렌드의 제조 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 분

해성 고분자의 생분해성(분해속도 및 메커니즘)은 형성된 결정성의 정도, 결정의 크기, 분자량, pH, 온도 등에 큰 영향을 받는다고 알려져 있지만⁹⁻¹³⁾ 재료의 표면구조의 측면에서는 거의 연구되고 있지 않다. 따라서 재료의 표면 및 벌크의 구조와 특성을 다양한 방법(공중합체, 표면 개질에 의한 친수/소수성의 부여, 블렌드에 의한 결정성의 제어, 마이크로 상분리 및 표면 농축의 특성)으로 표면 특성을 제어함으로써 생분해성의 메커니즘과 속도에 대해 보다 명확히 이해되어 질 수 있다. 본 연구에서는 미생물로부터 합성되는 생분해성 고분자인 poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (P(HB-co-HV))의 초기 효소분해속도를 조절하기 위하여 표면화학, 플라즈마 처리에 의한 재료 표면의 소수성부여 및 블렌드에 있어서 낮은 표면 에너지를 가진 성분의 표면농축 특성을 이용하여 생분해성 재료의 초기 분해성 조절을 연구하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 재료

Polystyrene (PS, Mn=280000)과 P(HB-co-HV) (Mn=320000, HV 함량: 6 wt%)은 Aldrich사로부터 구입하여 클로로포름에 용해한 후, 메탄올 또는 *n*-hexane에 침전하여 정제하였고 진공건조기에서 건조한 후 사용하였다. 필름은 5% 클로로포름 용액을 상온에서 서서히 건조시켜 제조하였다. 잔류 용매를 제거하기 위하여 진공오븐에서 2일간 건조하였다. 얻어진 필름의 두께는 약 100 μm 였고 안정화된 결정성을 가지기 위하여 2주일 이상 방치한 후 사용하였다. P(HB-co-HV)/PS 블렌드 필름의 조성은 98/2의 중량비로 고정하여 제조하였다. 결정성을 높이기 위하여 블렌드 필름을 200 °C까지 가열하여 용융한 다음, 공기 중에서 실온으로 냉각 (as-cast film)하거나 또는 120 °C에서 48시간 열처리(thermally-treated film)하여 제조하였다.

2.2. 플라즈마처리

P(HB-co-HV) 필름의 표면을 개질하기 위하여 최대 출력 400W, 13.56MHz의 라디오파 발생기 등으로 구성된 SAMCO RIE system 10NR (Japan)을 사용하였다. 플라즈마 처리를 하기 전에 진공펌프를 통하여 반응기내의 압력을 10 mTorr이하로 하고 일정주기로 반응 기체를 주입하여 공기 등의 영향을 최소화하였다. 플라즈마 발생 전에 진공펌프를 이용하여 CF₃H (Aldrich, 98%)의 유속을 200 L/min로 유지하면서 200 \pm 10 mTorr 압력에서 플라즈마 처리를 하였다.

2.3. 표면분석

플라즈마 처리 및 블랜드에 의한 필름의 표면 구조는 MgK α x-ray원의 electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA, VG Scientific ESCALAB MK II)를 사용하여 20 eV의 pass energy로서 C1s, O1s, F1s의 피크를 얻었으며 피크분리는 제조사로부터 공급된 프로그램을 이용하여 행하였다. 측정 각도는 90°로 고정하였고 상응하는 분석 깊이는 약 10 nm이다.^{1,7)}

2.4. 효소 분해성의 평가

필름들의 효소 분해성 평가는 37°C의 50mM Tris-HCl 완충용액 (pH=7.4)에서 진행하였다. 10 X 10 mm² 크기의 필름 시편을 살균 처리된 플라스틱 용기에 넣고 1 ml 완충용액을 첨가 한 후, *Alcaligenes Facalis* T1으로부터 정제된 PHB depolymerase를 1 μ m (300 μ g/ml) 주입 함으로서 분해거동을 측정하였다. 일정시간이 경과한 후, 필름은 증류수로서 표면의 분해효소 등을 제거하고 진공오븐에서 건조 한 후 무게변화 및 측정을 수행하였다.

2.5. SEM 및 AFM 관찰

표면 모폴로지를 평가하기 위하여 SEM (Jeol JSM-35CF) 및 AFM측정을 행하였다. AFM측정은 SPI 3700분석모드로서 SFA 300 (Seiko Industry Co. Ltd.)을 이용하여 대기중에서 온도 22°C, 척력 영역에서 스프링 정수가 0.021 nN인 Si₃N₄제 침체를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리에 의한 표면 개질

생분해성 고분자의 분해거동은 주쇄의 구조, 분

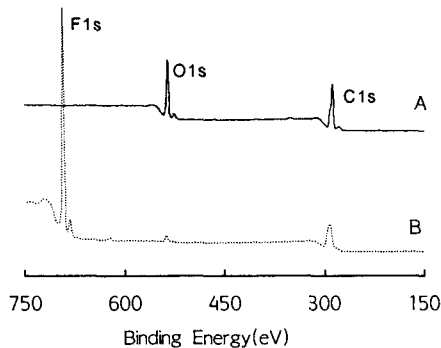


Fig. 1. ESCA survey spectra of P(HB-co-HV) films taken at 90°. (A) pure P(HB-co-HV); (B) exposed to CF₃H plasma for 20 sec.

자량, 모폴로지, 친수/소수성 등의 많은 요소들에 의해서 영향을 받는다.¹⁰⁾ 일반적으로 초기분해단계는 분해매체의 물리적 침투에 의해 지배된다. 예를 들면, PLA는 PGA보다 반복단위의 구조에 있어서 메틸기하나 더 가지고 있지만 분해 속도에 있어서는 현저한 차이를 보인다. 이러한 현상은 메틸기로 인하여 소수성 증가되어 가수분해에 보다 안정한 구조를 가지기 때문으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서, 플라즈마 처리에^{14,15)} 의해 생분해성 고분자의 표면 소수성을 증가시킨다면 분해속도의 지연을 예측할 수 있다. Fig. 1은 강한 소수성 특성을 지닌 불소 그룹을 표면 층에 도입하기 위하여 CF₃H 플라즈마 처리 전후의 P(HB-co-HV) 필름의 ESCA survey spectra를 나타낸다. 플라즈마 처리 전은 P(HB-co-HV)의 구조에 의하여 C1s와 O1s피크를 보이나, 플라즈마 처리 후에는 O1s피크가 거의 사라지고 700 eV 근처에서 강한 불소 피크를 새롭게 관찰할 수 있다. ESCA에 의한 원소함량 분석 결과는 플라즈마 처리 시간 (10, 20, 40, 60초)에 크게 의존치 않고 탄소와 불소함량이 거의 50% 임을 나타내었다. 이러한 결과는 CF₃H 플라즈마 처리 후에 P(HB-co-HV) 필름의 표면 층은 C-C, CF, C-CF_n 그리고 CF-CF_n으로 구성되어 있음을 의미한다. 불소계 플라즈마 처리 전후의 필름에 대한 접촉각 측정으로부터 필름표면의 수소성이 증가하였음을 알 수 있었다 (물에 대하여 90°에서 120°로).

Fig. 2는 SEM으로 측정된 CF₃H 플라즈마 처리 전후의 P(HB-co-HV) 필름의 효소분해 후의 모폴

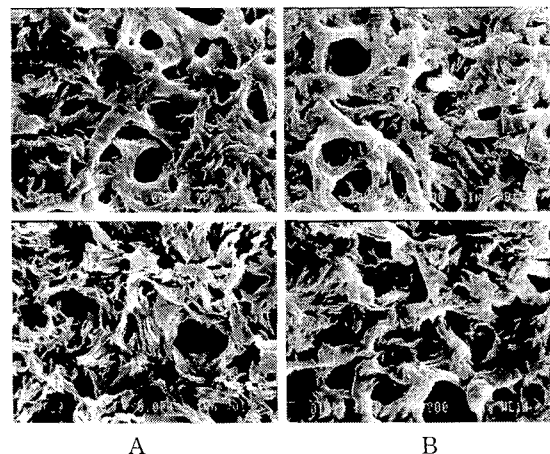


Fig. 2. Scanning electron micrographs of P(HB-co-HV) films before (top) and after (bottom) enzymatic degradation for 3 hr: (A) pure P(HB-co-HV); (B) exposed to CF₃H plasma for 10 sec.

로지를 나타낸다. 분해는 시편이 담긴 50mM Tris-HCl 완충용액을 37°C로 유지시키면서 PHB depolymerase를 주입하여 시간에 따른 모폴로지 및 무게 변화를 측정하였다. Fig. 2의 상단은 플라즈마 처리 전후의 모폴로지로써 플라즈마 처리 (10초간) 후에도 표면 층의 모폴로지에 큰 변화가 없음을 보여준다. 반면, 이들 시편을 3시간동안 효소분해 후의 모폴로지(Fig. 2의 하단)는 상당한 차이를 보인다. 플라즈마 처리를 하지 않은 P(HB-co-HV) 필름은 분해 전의 모폴로지와 비교하여 효소분해에 의해 필름표면의 곳곳이 침식되어 있음을 보여준다. 반면에 플라즈마 처리된 필름의 경우, 3시간의 효소분해는 모폴로지 상에서 거의 변화가 없음을 보여준다. Fig. 3에서는 22시간 분해 후의 표면 모폴로지를 나타낸다. 순수 P(HB-co-HV) 필름은 분해가 상당히 진행되어 많은 홀들을 관찰할 수 있는 반면, 플라즈마 처리된 시편은 분해의 초기단계와 유사한 부분적으로 분해가 일어나고 있음을 보여준다. 이러한 결과들은 CF₃H 플라즈마 처리에 의해 시료표면의 소수성 증가로 분해 매체의 침투가 지연되어 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

Fig. 4에서는 플라즈마 처리시간과 분해시간에 따른 P(HB-co-HV) 필름의 무게감소를 나타내었다. 모든 시편은 분해시간의 증가와 더불어 무게가 감소함을 보여준다. 3시간의 효소분해 후의 무게변화를 보면 순수 P(HB-co-HV) 필름은 6% 정도의 중량 감소를 보이는 반면, 플라즈마 처리된 시편은 1% 전후만의 무게 감소를 보인다. 플라즈마 처리 시간에 크게 의존치 않은 초기 분해속도는 플라즈마에 의해 개질된 표면 층이 분해의 지연제로서의 역할을 하고 있음을 의미한다. 반면에 분해시간의 증가와 더불어 무게 감소 경향은 플라즈마 처리시간에 따라 현저한 차이를 보여준다. 22시간 후의 무게 감소 경향은 플라즈마 처리시간의 증가와 더불어 비례적으로 감소한다. 순수 P(HB-co-HV) 필름은 30% 정도의 무게 감소를 보이는 반면, 20초

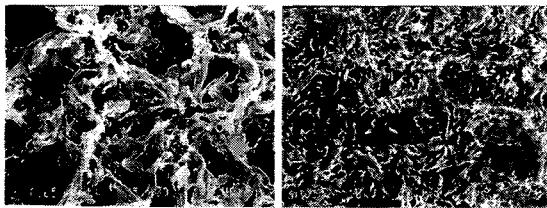


Fig. 3. Scanning electron micrographs of P(HB-co-HV) films after enzymatic degradation for 22 hr: (A) pure P(HB-co-HV); (B) exposed to CF₃H plasma for 10 sec.

및 60초간 플라즈마 처리된 시편들은 각각 15% 및 6% 정도의 무게감소를 보인다. 플라즈마 처리시간의 증가와 더불어 느린 분해속도는 플라즈마에 의해 개질된 표면 층의 두께가 증가함을 의미한다. 따라서 10초간 플라즈마 처리된 시편의 초기 분해 거동은 개질된 표면층에 의해 상당히 지연되나 분해시간의 증가와 더불어 개질된 표면 층이 제거되어 순수 P(HB-co-HV)와 유사한 속도로 무게가 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 플라즈마 처리 시간을 적절히 조절함으로써 분해성 재료의 초기분해에 기인하는 물성저하를 조절할 수 있음을 의미한다.

3.2. 블렌드에 의한 표면 개질

다성분계 고분자 블렌드의 표면구조는 성분의 자유에너지 차이로부터 기인하는 표면층은 벌크와 상이한 구조를 가지고 있음은 잘 알려져 있다.^{1,2,5,6)} 즉, 낮은 표면 에너지를 가진 성분이 표면 층에 농축된다. 따라서 블렌드의 분해성은 표면 층 조성을 조절함으로써 조절이 가능하다. 즉, 표면 층에 존재하는 성분이 분해효소에 비활성이거나 소수특성을 가진다면 분해속도의 변화를 수반할 것이다.

Fig. 5는 P(HB-co-HV)에 분해효소에 대해 비활성이고 표면 에너지가 낮은 PS를 소량 (2 wt%) 첨가한 블렌드 필름에 대한 효소분해 전후의 필름표면을 관찰한 AFM결과이다. 분해 전의 순수 P(HB-co-HV) 및 블렌드 필름의 표면은 전형적인 구정으로 채워진 형태를 보인다. PS의 소량첨가는 표면 결정 모폴로지에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 30분간의 효소분해 후의 표면 모폴로지는 아주 상이한 결과를 보여준다. 순수 P(HB-co-HV)는 분해효소에 의해 명확히 표면 침식을 보

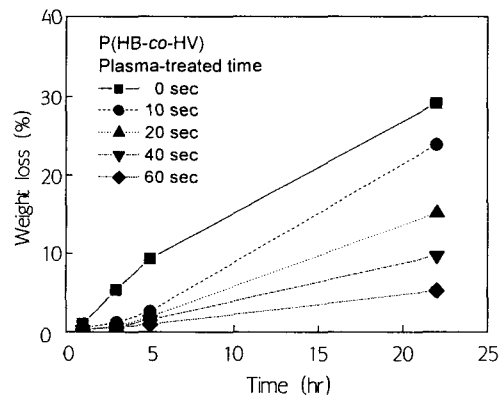


Fig. 4. Weight loss profiles of CF₃H plasma-treated P(HB-co-HV) films as a function of degradation time.

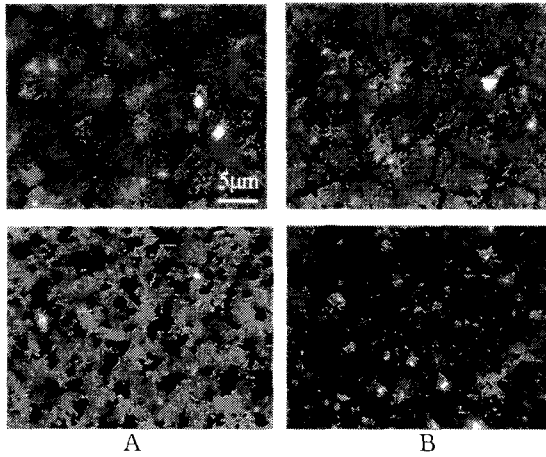


Fig. 5. AFM topographic images of pure P(HB-co-HV) (A) and P(HB-co-HV)/PS (98/2 by wt%) blend (B) films before (top) and after (bottom) enzymatic degradation for 1 hr.

이는 반면, 블렌드 필름의 경우, 거의 변화가 없음을 보여준다. 이러한 결과는 Group contribution에 의해 계산된 PS (36 mN/m)와 P(HB-co-HV) (42 mN/m)의 표면 에너지에 의해 설명할 수 있다.¹⁶⁾ 낮은 표면 에너지를 가진 PS의 표면 농축을 예상할 수 있다. 즉, 표면에 존재하는 PS는 분해효소에 대한 장벽역할을 수행하기에 초기분해의 지연을 나타낸다.

순수 P(HB-co-HV)와 P(HB-co-HV)/PS 블렌드 필름의 분해시간에 대한 중량 감소를 Fig. 6에 나타내었다. as-cast 필름은 두 고분자의 용융온도 이상에서 5분간 용융시킨 후 공기 중에서 냉각시켜 제조하였고 thermally-treated 필름은 결정화도를 높이기 위하여 용융 후 120°C에서 48시간 열처리하였다. as-cast 필름 (Fig. 5)의 모폴로지 변화로부터 예상하였듯이 PS의 첨가에 의해 P(HB-co-HV)의 분해속도가 현저히 감소함을 보여주었다. 이러한 결과는 분해효소에 비활성인 PS가 소량 첨가되었지만 표면 층(P(HB-co-HV)결정 이외의 영역)에 충분히 존재하여 무정 P(HB-co-HV)의 분해를 지연시키는 것으로 해석할 수 있다. 한편, thermally-treated 필름은 높은 결정성으로 as-cast 필름에 비해 분해속도가 지연되었으나 블렌드에서 보다 느린 분해속도를 관찰할 수 있었다. 따라서, 이러한 결과들은 표면 층의 조성을 적절히 조절함으로써 재료 고유의 물성변화 없이 초기 분해속도를 조절할 수 있음을 의미한다.

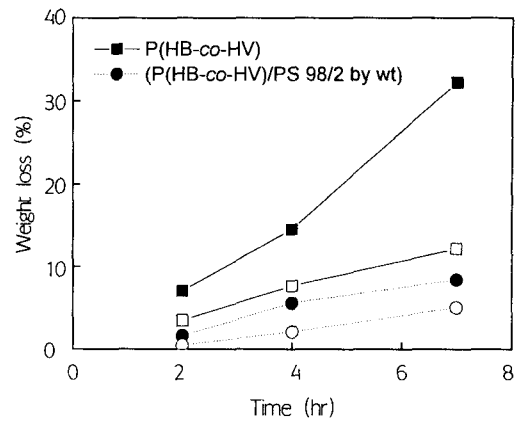


Fig. 6. Weight loss profiles of pure P(HB-co-HV) (A) and P(HB-co-HV)/PS (98/2 by wt%) blend films as a function of degradation time. Filled and open circles indicate as-cast and thermally-treated films, respectively.

4. 결 론

본 연구에서는 미생물로 부터 합성되는 생분해성 고분자인 P(HB-co-HV)의 초기 분해 속도를 조절하기 위하여 플라즈마에 의한 표면 소수성의 부여와 분해효소에 대하여 비활성인 고분자와의 블렌드에 의해 표면개질을 응용하였다. CF₃H 플라즈마를 처리한 P(HB-co-HV)의 표면은 ESCA 및 접촉각 분석으로부터 표면의 플로로화에 의한 소수성이 증가를 확인하였다. 플라즈마 처리한 P(HB-co-HV)의 효소분해속도는 처리 전의 P(HB-co-HV)에 비하여 훨씬 느려짐을 관찰하였다. 또한, 분해효소에 비활성인 PS를 소량 첨가한 P(HB-co-HV)/PS 블렌드 필름은 ESCA분석으로부터 표면에너지가 낮은 PS가 표면층에 농축됨을 확인하였고 초기 분해속도에서도 현저히 감소하였다. 이러한 재료의 표면개질 기술은 재료 고유의 물성 변화를 수반치 않고 특정성질을 제어할 수 있음을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2002-000-00034-0(2002)) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고 문헌

- 1) Chen, X., H. F. Lee, and J. A. Gardella, Jr, 1993, Effects of structure and annealing on the surface composition of multiblock copolymers of bisphenol A polycarbonate and poly(dime-

- thylsiloxane), *Macromolecules*, 26, 4601-4605.
- 2) Chen, X., J. A. Gardella, Jr., T. Ho, and K. J. Wynne, 1995, Surface composition of a series of dimethyl siloxane-urea-urethane segmented copolymers studied by electron spectroscopy for chemical analysis, *Macromolecules*, 28, 1635-1642.
 - 3) Lee, W. K., J. S. Yoon, K. Tanaka, N. Satomi, X. Jiang, A. Takahara, C. S. Ha, and T. Kajiyama, 1997, Relationships between lateral force and viscoelastic properties for amorphous polymer films based on lateral force microscopy, *Polym. Bull.*, 39, 369-376.
 - 4) Lee, W. K. and C. S. Ha, 1997, Surface property of the monodispersed polystyrenes of different molecular weights, *Kor. Polym. J.*, 5, 73-76.
 - 5) Jannasch, P., 1998, Surface structure and dynamics of block and graft copolymers having fluorinated poly(ethylene oxide) chain ends, *Macromolecules*, 31, 1341-1347.
 - 6) Lee, W. K., 1999, Study on surface structure of amorphous polymer blends on the basis of lateral force microscopy, *Polymer*, 40, 5631-5636.
 - 7) Lee, W. K., I. Losito, J. A. Gardella, Jr. and W. L. Hicks, Jr., 2001, Synthesis and surface properties of fluorocarbon end-capped biodegradable polyesters, *Macromolecules*, 34, 3000-3006.
 - 8) Chen, X., J. A. Gardella, Jr. and P.L. Kumler, 1993, Effects of structure and annealing on the surface composition of multiblock copolymers of bisphenol A polycarbonate and poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, 26, 4601-4605.
 - 9) Vert, M., S. M. Li, and H. Garreau, 1991, More about the degradation of LA/GA-derived matrices in aqueous media, *J. Control. Rel.*, 16, 15-26.
 - 10) Scott, G. and D. Gilead, 1995, *Degradable Polymers*, Chapman & Hill, London, 18-87pp.
 - 11) Lee, W. K., T. Iwata, H. Abe, and Y. Doi, 2000, Studies on the enzymatic hydrolysis of solution-grown poly[(R)-3-hydroxybutyrate] crystals; defects in crystals, *Macromolecules*, 33, 9535-9541.
 - 12) Lee, W. K. and J. A. Gardella, Jr., 2000, Hydrolytic kinetics of biodegradable polyester monolayers, *Langmuir*, 16, 3401-3406.
 - 13) Fredericks, R. J., A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewtz, 1984, Morphological and structural changes in a copolymer of glycolide and lactide occurring as a result of hydrolysis, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 22, 57-66.
 - 14) Lin, Y., H. Yasuda, M. Miyama, and T. Yasuda, 1996, Water barrier characteristics of plasma polymers of perfluorocarbons, *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 1843-1851.
 - 15) Biederman, H. and D. Slavinska, 2000, Plasma polymer films and their future prospects, *Surf. Coat. Technol.*, 125, 371-376.
 - 16) van Krevelen, D. W., 1994, *Properties of Polymers*, 3th eds., Elsevier, New York, 189-225pp.