

플라즈마를 이용한 미생물합성 폴리에스테르의 표면개질과 효소분해성

김 준 · 이원기[†] · 류진호¹ · 하창식²

부경대학교 공과대학 응용화학공학부, ¹POSCO, ²부산대학교 공과대학 고분자공학과
(2006년 4월 18일 접수, 2006년 5월 30일 채택)

Surface Modification and Enzymatic Degradation of Microbial Polyesters by Plasma Treatments

Jun Kim, Won-Ki Lee[†], Jin-Ho Ryou¹, and Chang-Sik Ha²

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

¹Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang 790-785, Korea

²Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received April 18, 2006; Accepted May 30, 2006)

요 약: 미생물 합성 고분자인 poly(hydroxylalkanoate)s (PHAs)의 초기효소분해는 표면침식의 메커니즘으로 진행하므로 이들의 분해거동은 표면특성을 개질로서 조절할 수 있다. 본 연구에서는 효소분해속도를 조절하기 위하여 플라즈마 기법을 PHAs 표면특성의 개질에 적용하였다. CF₃H와 O₂ 플라즈마를 사용하여 재료 표면에 각각 소수성 및 친수성을 부여하였다. 효소분해 실험은 pH 7.4의 0.1 M potassium phosphate 완충용액에서 *Alcaligenes faecalis* T1에서 정제된 poly(hydroxybutyrate) 분해효소를 첨가하여 행하였다. CF₃H 플라즈마 처리된 시편의 경우 표면 층의 불소화에 따른 소수성의 증가와 분해 효소에 대한 비활성으로 초기분해 속도가 상당히 저연됨을 관찰하였으나 O₂ 플라즈마 처리에 의한 표면 친수성은 분해속도의 촉진 등에 큰 영향을 미치지 않았다.

Abstract: Since the enzymatic degradation of microbial poly(hydroxylalkanoate)s (PHAs), such as poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate] initially occurs by a surface erosion process, their degradation behaviors can be controlled by the change of surface property. In order to control the rate of enzymatic degradation, plasma modification technique was applied to change the surface property of microbial PHAs. The surface hydrophobic and hydrophilic properties of PHA films were introduced by CF₃H and O₂ plasma exposures, respectively. 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 faecalis* T1. The results showed that the significant retardation of initial enzymatic erosion of CF₃H plasma-treated PHAs was observed due to the hydrophobicity and the enzyme inactivity of the fluorinated surface layers while the erosion rate of O₂ plasma-treated PHAs was not accelerated.

Keywords: poly(hydroxylalkanoate)s, enzymatic degradation, surface property, plasma, retardation

1. 서 론

플라스틱으로 대표되는 합성 고분자는 고성능과 장기 안정성으로 인해 지난 4반세기 동안 식품, 의류, 건설 수송, 의약 등 광범위한 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나 최근 들어 다량으로 배출되는 고분자 폐

기물이 자연환경에서 장기간 미분해로 야기되는 지구 환경 오염 및 생태계교란 등으로 인해 커다란 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 환경친화적 플라스틱과 생체 적합성 재료로서 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 생분해성 고분자의 분해는 주로 물이나 토양 속의 미생물에 의해 가수분해될 수 있는 주체 결합에서 일어나며 분해가 진행됨에 따라 분자량을 감소시키고 최종적으로 단량체로 재생

[†] Corresponding author: e-mail: wonki@pknu.ac.kr

되거나 물과 이산화탄소로 분해된다. 분해과정에서 생성되는 부산물은 독성을 가지고 있지 않으며 환경 친화적 재활용이 가능하다. 이들 중 물리적, 화학적 물성을 가지면서 충분한 분해성을 보이며, 미생물 혹은 화학적 합성으로부터 얻어지는 지방족 폴리에스테르에 관심이 집중되고 있다[2]. 지방족 폴리에스테르들은 일반적으로 두 가지 그룹으로 분류되는데 화학적 합성으로 얻어지는 poly(lactide) (PLA), poly(glycolide) (PGA), poly(ϵ -caprolactone) (PCL)와 미생물로부터 합성되는 다양한 polyhydroxyalkanoates (PHAs)로 분류된다. PLA, PGA, PCL 및 이들의 공중합체들은 의료용 재료로서 주목을 받고 있으며 현재 다양한 제품, Dexon[®], Vicryl[®], Biofix[®], Monocryl[®], Decapeptyl[®] 등으로 생산되고 있다. 반면, PHAs 등은 포장재료나 일회용 재료의 대체 물질로서 주목을 받고 있다. PHAs를 생산하는 토양 박테리아에 질소 공급을 제한하면서 배양하는 방법과, 유전자 재조합 대장균으로 PHAs를 생산하는 두 가지 방법을 개발하여 생산단가를 획기적으로 절감하여 상업적 응용가능성을 한층 높이고 있다[3]. 1925년 Lemoigne[5]가 미생물 체내에 축적된 환경친화적 poly([R]-3-hydroxybutyrate) (P(3HB))를 발견한 이래 수많은 연구가 진행되고 있다. P(3HB)는 유리전이 온도가 5°C이고 융점이 175°C로 Young률은 polypropylene (PP)나 Nylon 6,6 보다 크고 인장강도는 PP와 유사하다[2]. 그러나 높은 결정화로 인해 파괴신장률이 6% 정도로 견고하고 부서지기 쉬운 특성으로 인해 실용화에 어려움을 가지고 있었다. 그러나, P(3HB)를 포함하는 다양한 공중합, poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (P(HB-co-HV))나 poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) 등의 발효 합성이 개발됨으로서 내충격성 등의 물성을 향상시켜 상업적 응용에 한발 더 접근하게 되었다[1].

생분해성 폴리에스테르의 분해거동은 여러 가지 요인들, 즉, 분자량, 모폴로지, 입체구조, 분해매체, pH, 온도 등에 의해 영향을 받는다[2,6-8]. 일반적으로 준결정성 고분자의 분해는 무결정 영역에서 먼저 진행되고 조밀하게 채워진 결정영역으로 이동한다고 알려져 있다. 고분자내의 결정들은 무결정의 사슬로 연결되어 있어 효소분해가 시작함에 따라 무결정의 연결고리가 빠르게 분해됨에 따라 기계적 물성을 현격히 감소한다. 즉, 분해에 의한 재료의 중량이 1.7%의 감소한 시점에서 인장강도는 분해 전에 비해 34% 정도 였다[9]. 분해성 고분자(지방족 polyester, PLA, PGA 및 공중합체 등)는 비효소 분해성과 분해물의 인체 무독성에 기인하여 수술용 봉합사 및 약효지속성을 부여하는 drug delivery로서 폭넓게 연구되고 있다. 또한, 분해속도의 조절을 위하여 공중합체의 합성 및 블렌-

드의 제조 등 다양한 연구가 진행되고 있다[1,2,4].

이러한 생분해성 고분자의 상업적 응용은 요구하는 시간 내에서 충분한 물성, 생체적합성 및 적절한 분해성을 가지도록 설계하는 측면으로부터 출발한다. 재료에 대한 표면화학의 응용은 모체재료의 변화를 수반하지 않고 모체표층만을 개질 또는 구조를 제어 함으로서 독특한 표면특성을 가진 표면 층을 형성하게 하는 방법이다[10-12]. 본 연구에서는 미생물로부터 합성되는 생분해성 고분자인 P(3HB)와 P(HB-co-HV)의 초기 효소분해속도를 조절하기 위하여 플라즈마 처리에 의해 재료 표면의 친수성 및 소수성을 부여하여 생분해성 재료의 초기 분해성 조절을 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

P(3HB) ($M_n=358,000$, $M_w/M_n=2.36$)와 두 종류의 P(HB-co-5HV) ($M_n=320,000$, $M_w/M_n=2.65$, HV 함량: 5 mol%)와 P(HB-co-12HV) ($M_n=300,000$, $M_w/M_n=2.24$, HV 함량: 12 mol%)은 Aldrich사로부터 구입하여 클로로포름에 용해한 후, 메탄올과 *n*-hexane에 침전을 2회 반복하여 정제하였고 진공건조기에서 건조한 후 사용하였다. 시편은 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 상온에서 2주일 이상 방치한 후 사용하였다.

2.2. 플라즈마 처리

생분해성 고분자 필름의 표면을 개질하기 위하여 최대 출력 400 W, 13.56 MHz의 라디오파 발생기 등으로 구성된 SAMCO RIE system 10NR (Japan)을 사용하였다. 플라즈마 처리를 하기 전에 진공펌프를 통하여 반응기내의 압력을 10 mTorr 이하로 하고 일정주기로 반응 기체를 주입하여 공기 등의 영향을 최소화 하였다. 플라즈마 발생 전에 진공펌프를 이용하여 CF₃H 또는 O₂ 가스의 유속을 200 L/min로 유지하면서 상온의 200 ± 10 mTorr 압력에서 플라즈마 처리 시간을 달리하여 실험하였다.

2.3. 표면분석

플라즈마 처리 및 블렌드에 의한 필름의 표면 구조는 MgK α x-ray의 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 프로그

램을 이용하여 행하였다. Takeoff angle은 90° 로 고정하였고 상응하는 분석 깊이는 약 10 nm이다[9]. 2차증류수에 대한 접촉각 측정은 contact angle meter (Erma Optics Works Co.)을 이용하여 실온에서 측정하였으며 5회 이상 측정의 평균값을 나타내었다. 분해 전후의 표면 모폴로지의 측정은 SEM (Jeol JSM-6100)을 이용하였으며 전처리로서 시편표면에 골드코팅을 한 후 측정하였다.

2.4. 효소 분해성의 평가

필름들의 효소 분해성 평가는 37°C 의 50 mM Tris-HCl 완충용액(pH=7.4)에서 진행하였다. $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 필름 시편을 살균 처리된 플라스틱 용기에 넣고 1 mL 완충용액을 첨가 한 후, *Alcaligenes Facalis* T1으로부터 정제된 PHB depolymerase를 1 μL (300 $\mu\text{g/mL}$) 주입 함으로서 분해거동을 측정하였다. 일정시간이 경과한 후, 필름은 중류수로서 표면의 분해효소 등을 제거하고 진공오븐에서 건조 한 후 무게변화 및 모폴로지 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리에 의한 표면 개질

생분해성 고분자의 분해거동은 주체의 구조, 분자량, 모폴로지, 친수/소수성 등의 많은 요소들에 의해서 영향을 받는다[1,2]. 일반적으로 초기분해단계는 분해 매체의 물리적 침투에 의해 지배된다. 예를 들면, PLA는 PGA보다 반복단위의 구조에 있어서 메틸기하나 더 가지고 있지만 분해 속도에 있어서는 현저한 차이를 보인다[2]. 이러한 현상은 메틸기로 인하여 소수성 증가되어 가수분해에 보다 안정한 구조를 가지기 때문으로 알려져 있다[2]. 따라서, 플라즈마 처리에 의해 생분해성 고분자의 표면을 소수성 또는 친수성으로 개질시킨다면 분해속도의 변화를 예측 할 수 있다. Figure 1은 시편의 표면 소수성과 친수성 특성을 부여하기 위하여 60 초간 각각 CF_3H 및 O_2 플라즈마 처리 전후의 P(3HB) 필름의 ESCA survey spectra를 나타낸다. 플라즈마 처리 전은 P(3HB)의 구조에 의하여 C1s와 O1s피크가 나타나나, CF_3H 플라즈마 처리 후에는 O1s피크가 거의 사라지고 700 eV 근처에서 강한 불소 피크를 새롭게 관찰 할 수 있다. 반면에 O_2 플라즈마 처리에 따른 결과는 C1s와 O1s피크만을 보이나 상대적으로 C1s에 대한 O1s의 피크강도가 약간 증가하였음을 보여준다.

Figure 2는 플라즈마 처리 전과 후 P(HB-*co*-12HV) 필름의 C1s 영역 spectra를 보여주는데 플라즈마 처리

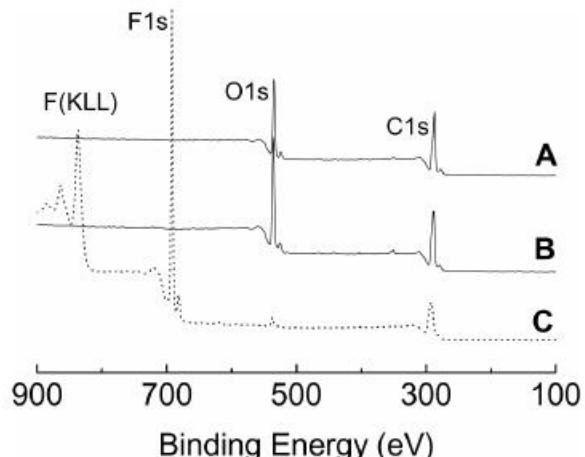


Figure 1. ESCA survey spectra of P(3HB) films: untreated (A), O_2 (B), and CF_3H (C) plasma treatments for 60 s.

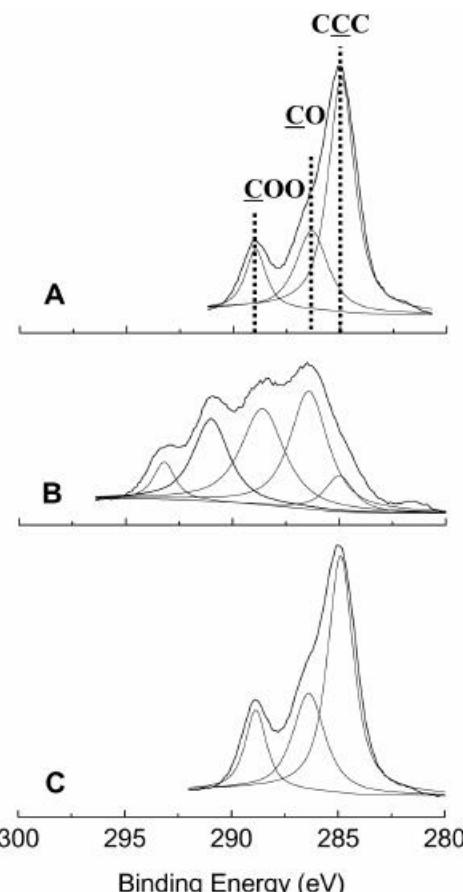


Figure 2. High-resolution C1s spectra of P(HB-*co*-12HV) films: untreated (A), CF_3H (B), and O_2 (C) plasma treatments for 60 s.

전의 P(HB-*co*-12HV)의 경우, 구조에 따라 natural carbon (285 eV), ether carbon (286.5 eV), ester carbon (289 eV)에 해당하는 피크의 합으로 나타난다. O_2 플라즈마 처

리 후에는 natural carbon영역과 비교하여 ether carbon과 ester carbon영역의 상대적인 강도가 증가하였음을 보여준다. 반면에 CF₃H 플라즈마 처리 후에는 survey spectrum에서 나타난 바와 같이 높은 결합에너지 영역(291, 293.5 eV)에서의 새로운 피크들이 나타났고 ether carbon에 비해 natural carbon의 상대적 피크가 상당히 줄어들었음을 보여준다. 이러한 결과는 표면 층에 존재하는 natural carbon이 CF₃H 플라즈마에 의해 많이 개질되었음을 의미한다. 비록 플라즈마 처리에 따라 정확한 반응 메카니즘을 규명하는 것은 어려우나 불소계를 이용하여 새로운 탄화불소계열의 개질, CF_n, C-CF_n이 이루어 졌음을 의미한다. 유사한 결과들이 다른 시편들에서도 관찰되었다.

Table 1에 플라즈마 처리 시간과 매질에 따른 ESCA 원소함량 분석 결과를 나타내었다. P(3HB)의 구조로부터 이론상 Cls:Ols의 비율이 67:33이나 측정으로부터 70:30으로 유사한 값을 얻었다. CF₃H 플라즈마 처리의 경우, 플라즈마 처리 시간(10, 20, 40, 60 초)에 크게 의존치 않고 탄소와 불소함량이 거의 40~50%임을 나타내었다. 이러한 결과는 CF₃H 플라즈마 처리 후에 PHA필름의 표면 층은 C-C, C-O, C=O, C-CF_n, 그리고 CF_n-CF_n으로 구성되어 있음을 의미한다. 반면에 O₂플라즈마 처리의 경우, 산소의 상대적 함량이 약간 증가한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Table 2의 물에 대한 접촉각 측정결과로도 해석 할 수 있다. 즉, CF₃H 플라즈마 처리 후에는 물에 대한 접촉각의 증가하였는데 이는 필름표면의 수소성이 증가하였다 볼 수 있고 O₂플라즈마 처리는 물에 대한 접촉각의 감소시켰는데 이는 표면의 친수성을 증가 시켰다고 할 수 있다. 그러나, 플라즈마 처리시간에 따른 접촉각 변화는 그다지 크지 않았다.

3.2. 표면 개질에 따른 분해거동

플라즈마 처리에 의한 표면특성을 개질에 따른 분해거동을 연구하기 위하여 효소분해를 실시하였다. 분해는 시편이 담긴 50 mM Tris-HCl 완충용액을 37°C로 유지시키면서 PHB depolymerase를 주입하여 시간에 따른 모폴로지 및 무게 변화를 측정하였다. Figure 3의 좌측은 SEM으로 관찰한 플라즈마 처리 전후의 P(3HB)시편의 표면 모폴로지로서, 10 초 플라즈마 처리 후에도 표면 층의 모폴로지에 큰 변화가 없음을 보여준다. 반면, 이들 시편을 3 시간 동안 효소분해 후의 모폴로지는 상당한 차이를 나타냈다. 플라즈마 처리를 하지 않은 P(3HB)필름은 분해 전의 모폴로지(Figure 3A)와 비교하여 효소분해에 의해 필름표면(Figure 3D)의 의한 침식이 일어 났음을 보여준다. 반면에 CF₃H 플라즈마 처리된 필름의 경우, 3 시간 효

Table 1. Atomic concentrations of plasma-treated PHA films (error \pm 5%)

Films	Treatment time (s)	CF ₃ H plasma			O ₂ plasma	
		C	O	F	C	O
P(3HB)	0	70.3	29.7	-	70.3	29.7
	10	51.6	5.0	43.4	68.0	31.6
	20	47.5	3.0	49.5	66.1	33.4
	40	47.6	2.5	49.9	67.0	32.8
	60	48.1	2.1	49.8	66.2	33.1
P(HB-co-5HV)	0	72.7	27.3	-	72.7	27.3
	10	48.9	4.8	46.4	68.3	31.1
	20	47.5	2.6	49.9	68.1	31.5
	40	47.7	3.0	49.3	67.9	31.9
	60	47.7	2.0	50.3	66.4	33.2
P(HB-co-12HV)	0	75.1	24.9	-	75.1	24.9
	10	50.9	6.4	42.7	70.3	29.5
	20	50.0	4.4	45.6	70.4	29.5
	40	49.5	3.2	47.3	70.1	29.4
	60	49.0	2.5	48.4	69.8	29.2

Table 2. Water contact angle data of plasma-treated PHA films (experimental error: \pm 4°)

Films	Exposure time (s)	CF ₃ H plasma		O ₂ plasma
		C	O	
P(3HB)	0	89°	89°	O ₂ plasma
	10	119°	65°	
	20	122°	66°	
	40	119°	39°	
	60	118°	36°	
P(HB-co-5HV)	0	55°	55°	O ₂ plasma
	10	122°	54°	
	20	125°	54°	
	40	130°	52°	
	60	135°	40°	
P(HB-co-12HV)	0	74°	74°	O ₂ plasma
	10	128°	38°	
	20	135°	32°	
	40	136°	30°	
	60	143°	30°	

소분해는 모폴로지 상(Figure 3E)에서 거의 변화가 없음을 보여주고 O₂플라즈마 처리는 플라즈마를 처리하지 않은 필름(Figure 3D)과 유사한 모폴로지(Figure 3F)를 나타내었다. 다른 PHAs에서도 유사한 거동을 확인

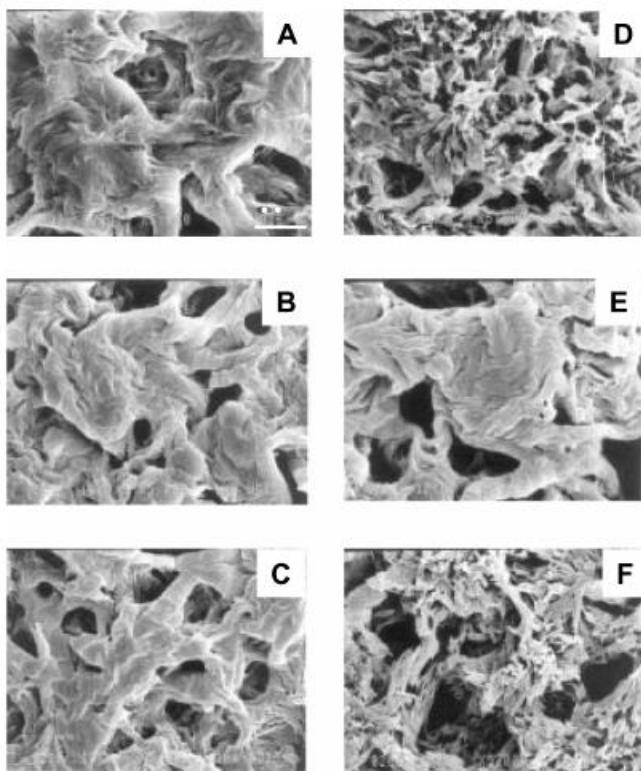


Figure 3. SEM images of P(3HB) films before (left) and after (right) enzymatic degradation for 3 h: untreated (A, D), CF₃H (B, E), and O₂ (C, F) plasma treated films for 10 s.

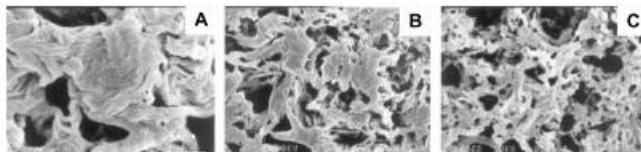


Figure 4. SEM images of the CF₃H plasma treated P(3HB) films for 10 sec after different degradation times with PHB depolymerase from *A. faecalis*. (A) 3 h (B) 5 h, and (C) 22 h.

하였다. Figure 4에서는 10 초간 CF₃H 플라즈마 처리된 P(3HB)필름의 분해시간에 따른 모폴로지 변화를 나타내었다. 3 시간 분해에서는 표면 모폴로지의 변화를 관찰할 수 없었으나 분해시간이 증가함으로서 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 CF₃H 플라즈마 처리에 의한 표면 소수성화는 개질된 표면 층이 분해매체에 대한 장벽역할을 함으로서 초기분해를 자연시킴을 의미한다. 분해시간이 경과함(5, 22 시간)에 따라 분해가 진행되어 표면이 침식된 모폴로지를 나타낸다.

Figure 5에서는 플라즈마 처리 전후의 P(HB-co-12HV) 시편의 5 시간 효소분해 후의 C1s spectra를 나타내었다. 플라즈마 처리 전과 O₂ 플라즈마 처리된 시편들은

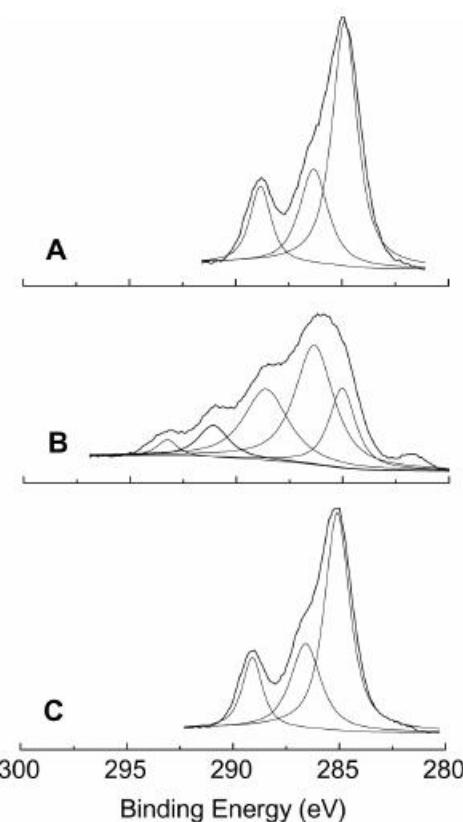


Figure 5. High-resolution C1s spectra of untreated (A), CF₃H (B), and O₂ (C) plasma-treated P(HB-co-12HV) films after enzymatic degradation with PHB depolymerase from *A. faecalis* for 5 h.

앞서 분해 전에 측정한 spectra와 유사한 경향을 나타내었으나 CF₃H 플라즈마 처리된 시편의 경우, 높은 결합에너지에서의 피크들의 강도는 감소하였으나 여전히 존재하고 있음을 보여준다.

Figure 6에서는 CF₃H 플라즈마 처리시간과 효소분해시간에 따른 PHA 필름의 무게감소를 나타내었다. 모든 시편은 분해시간의 증가와 더불어 무게가 감소함을 보여준다. 5 시간의 효소분해 후의 무게변화를 보면 순수 P(3HB) 필름은 10% 정도의 중량 감소를 보이는 반면 CF₃H 플라즈마 처리된 시편은 처리시간에 따라 2~4% 전후만의 무게 감소를 보인다. 이러한 초기분해속도의 차이는 플라즈마에 의해 개질된 표면 층이 분해의 자연제로서의 역할을 하고 있음을 의미한다. CF₃H 플라즈마 처리에 대한 분해시간의 증가와 더불어 무게 감소 경향은 플라즈마 처리시간에 따라 현저한 차이를 보여준다. 22 시간 후의 무게 감소 경향은 플라즈마 처리시간의 증가와 더불어 비례적으로 감소한다. 순수 P(3HB) 필름은 35% 정도의 무게 감소를 보이는 반면, 20 초 및 60 초간 CF₃H 플라즈마 처리된 시편들은 각각 18% 및 6% 정도의 무게감소를

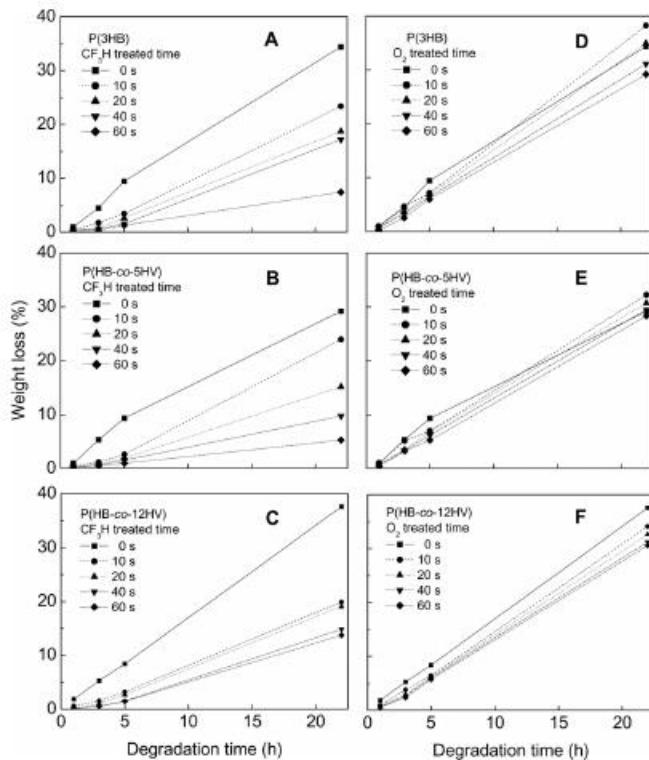


Figure 6. Weight loss profiles of plasma-treated P(3HB), P(HB-co-5HV), and P(HB-co-12HV) films as a function of degradation time. CF₃H treated (A, B, C), O₂ treated (D, E, F)

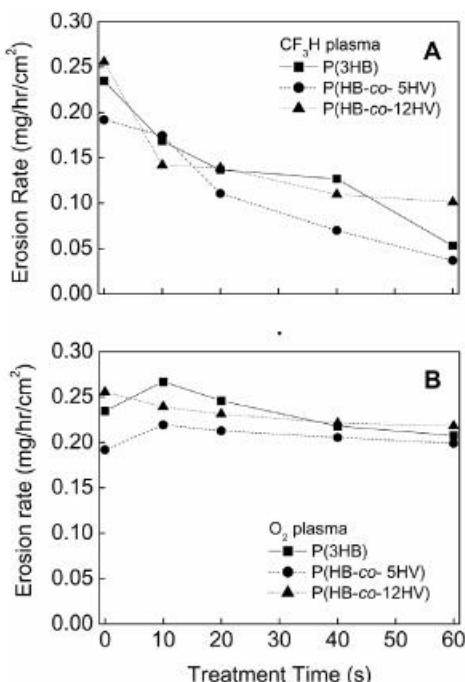


Figure 7. Erosion rates of PHA films during the enzymatic degradation with PHB depolymerase from *A. faecalis*. CF₃H (A) and O₂ (B) plasma treatments.

보인다. 플라즈마 처리시간의 증가와 더불어 느린 분해속도는 플라즈마에 의해 개질된 표면 층의 두께가 증가함을 의미한다. 따라서 10 초간 플라즈마 처리된 시편의 초기 분해거동은 개질된 표면 층에 의해 상당히 자연되나 분해시간의 증가와 더불어 개질된 표면 층이 제거되어 순수 P(3HB)와 유사한 속도로 무게가 감소하는 경향을 나타낸다. 반면에 O₂플라즈마 처리에 의한 표면 친수성화는 분해거동에 큰 영향을 미치지 않았다. 이러한 현상은 플라즈마 처리에 의해 개질된 표면 층은 필름전체 중량에 비해 아주 미미한 정도로 분해에 의한 중량감소에서 차지하는 비율이 너무 낮아 분해 촉진과 같은 거동을 보이지 않는 곳으로 판단된다. Figure 7에서는 Figure 6의 플라즈마 처리시간에 따른 중량변화 거동으로부터 분해속도를 계산한 결과를 나타내었다. 순수 P(3HB)의 경우 0.23 mg/hr/cm²의 분해속도를 나타내나 10 초, 20 초, 40 초, 60 초 CF₃H 플라즈마 처리에 따라 각각 0.17, 0.14, 0.1, 0.05 mg/h/cm²의 분해 자연성을 보였다. 반면에 O₂플라즈마 처리의 경우 0.21~0.26 mg/h/cm²의 분해속도로 미처리 필름과 유사한 분해속도를 나타내었다. 이러한 결과는 플라즈마의 매질과 처리시간을 적절히 조절 함으로서 분해성 재료의 초기분해에 기인하는 물성저하의 조절이 가능하고 제품의 수명을 조절할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

미생물로부터 합성되는 생분해성 고분자인 PHAs의 초기 분해 속도를 조절하기 위하여 PHAs필름 표면을 플라즈마 처리하여 분해 거동을 연구하였다. PHAs필름표면에 소수성을 부여하기 위하여 CF₃H 플라즈마 처리를 하였다. CF₃H 플라즈마 처리 된 필름의 ESCA 및 접촉각 분석으로부터 표면의 불소화에 의한 소수성의 증가를 확인하였다. 표면 층의 소수화는 분해효소의 분해활성화에 대한 장벽 역할을 함으로서 미처리 필름에 비해 분해속도를 최고 1/5 이하로 자연시켰다. 이러한 결과는 생분해성의 재료의 상업적 응용에 있어서 재료의 수명을 조절할 수 있는 역할을 기대할 수 있다. 반면에 O₂플라즈마 처리의 경우, 표면 친수성은 증가하였으나 효소분해 속도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

본 논문은 2005학년도 부경대학교 기성회 학술연구

비(PK-2005-055)에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Doi, "Microbial Polyesters", *VCH Pubs., New York* (1990).
2. G. Scott and D. Gilead, "Degradable Polymers", *Chapman & Hill, London* (1995).
3. K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503 (2000).
4. E. Piskin, "Degradable Polymers", *Kluwer Academic Pubs., Dordrecht* (2002).
5. M. Lemoigne, *Ann. Inst. Pasteur*, **39**, 144 (1925).
6. M. Vert, S. M. Li, and H. Garreau, *J. Control. Rel.*, **16**, 15 (1991).
7. W. K. Lee, T. Iwata, H. Abe, and Y. Doi, *Macromolecules*, **33**, 9535 (2000).
8. W. K. Lee and J. A. Gardella, Jr., *Langmuir*, **16**, 3401 (2000).
9. R. J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewitz, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 57 (1984).
10. X. Chen, P. L. Kumler, J. A. Gardella, Jr., *Macromolecules*, **22**, 6621 (1992).
11. W. K. Lee, J. H. Ryou, and C. S. Ha, *Surf. Sci.*, **542**, 235 (2003)
12. S. H. Ha, U. J. Jang, and S. D. Seul, *J. Adhes. Inter.*, **6**, 1 (2005)