

광학이성질체를 이용한 폴리락타이드 혼합물의 가수분해성 조절

이원기[†]

부경대학교 고분자공학과

(2011년 9월 7일 접수, 2011년 11월 22일 수정, 2011년 12월 26일 채택)

Control of Hydrolytic Degradation of Polylactide Mixtures Using Optical Isomers

Won-Ki Lee[†]

Department of Polymer Engineering Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received September 7, 2011; Revised November 22, 2011; Accepted December 26, 2011)

초록: 생분해성 폴리락타이드의 분해속도를 조절하기 위하여 *d*-lactide와 *l*-lactide의 함량을 달리하여 다양한 stereochemical PLAs를 개환중합으로 합성하고 Langmuir 단분자막 장치를 이용하여 알칼리 분해속도를 측정하였다. 알칼리 수용액상에서 혼합 단분자막의 분해속도를 각 혼합고분자의 광학적 순도(100, 99, 97, 95%)의 함수로 측정하였다. 스테레오 콤플렉스에 기인하는 혼합물의 용융온도는 혼합물 성분의 광학적 순도가 증가함에 따라 증가하였다. 분해거동은 100% 광학적 순도를 가진 혼합물은 각 단일중합체보다 느린 분해속도를 나타내는 반면 다른 혼합물들은 2단계의 분해거동을 나타내었는데 1단계에서는 콤플렉스를 형성하지 않은 부분에서의 분해로 단일중합체에 비해 빠른 분해속도를 나타내었고 2단계에서는 100% 광학적 순도를 가진 혼합물과 유사하게 느린 분해속도를 나타내었다. 이러한 결과는 폴리락타이드의 stereochemistry와 스테레오 콤플렉스를 이용하여 알칼리 분해속도를 조절할 수 있음을 의미한다.

Abstract: To control degradation rate of biodegradable poly(lactide)s (PLA), the stereochemical PLAs with different ratios of *d*-lactide and *l*-lactide units were synthesized by the ring open polymerization and a degradation behavior was measured by a Langmuir film balance. Degradation rates of mixture monolayers on alkaline subphase were investigated as a function of optical purity of mixture component, 100, 99, 97 and 95%. As increasing their optical purity, melting temperatures of mixtures from stereocomplexation increased. The degradation rate of mixture monolayer with 100% optical purity was much slower than that of each homopolymer one and the others showed 2 step degradation behaviors. In the first step, the degradation which is faster than that of each homopolymer occurs in the uncomplexed region, and secondly, the degradation occurred in the complexed region which showed similar degradation rate to that of 100% optical purity. These results indicate that the alkaline degradation of stereochemical PLAs could be controlled by stereochemistry and stereocomplexation between enantiomer PLAs.

Keywords: stereochemical poly(lactide)s, Langmuir, optical purity, stereocomplexation.

서 론

가공된 합성 고분자로 대표되는 플라스틱은 다양한 물성을 가지고 있으며 가볍고 가격이 저렴하며 내구성이 강하며 가공이 쉬운 등의 장점으로 지난 4반세기 동안 일용품, 식품, 의류, 건설 수송, 의학 등 광범위한 분야에서 널리 이용되고 있다. 그 동안 플라스틱의 가장 큰 장점중의 하나로 인식되어 오던 내구성과 생물학적 안정성은 폐플라스틱의 장기간 미분해로 야기되는 환경오염이 큰 문제점으로 대두되면서 전환점을 맞이하고 있다.^{1,3} 따라서 세계 각국에

서는 환경보호를 위하여 폐기물의 최소화 및 재활용 등, 플라스틱의 환경 친화적인 측면을 강화하고 있는 추세이다. 이에 따라 플라스틱 일회용품의 사용억제, 재활용을 위한 분별 수집 및 분해성 플라스틱(고분자)의 개발 및 응용 등에 많은 노력을 기울이고 있다. 사용 후 폐기되는 플라스틱은 일반적으로 매립, 소각 또는 재활용되고 있다.

폐플라스틱의 재활용률(2000년 기준)은 일본 50%, 독일 60%에 비해 우리나라는 2000년 기준 26.3%에서 2009년 39%로 증가추세에 있지만 여전히 발생량에 비해 낮은 수준이다.^{4,5} 재활용되는 플라스틱은 각기 다른 첨가제 등으로 인하여 본래의 용도로 사용은 매우 제한적이다. 소각은 환경에 유해한 유기물질의 배출과 더불어 대기 온난화의 원인을 제공하며, 매립하게 되면 분해가 거의 이루어지지 않아 매립지의 사용 기간을 단축시키고, 분해 부산물에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

의한 토양 및 수질 오염을 유발하기도 하는 문제점을 가지고 있다.⁶

생분해성 고분자는 크게 천연, 미생물생산 및 biochemical 고분자로 나누어진다. 천연 생분해성 고분자는 원료가 천연물이므로 환경 및 생체에 대한 친화력이 높으나, 대량생산이 힘들고 물성을 임의적으로 조절하기가 어려운 것이 단점으로 지적되고 있다. 미생물생산 생분해성 고분자는 미생물이 에너지 저장원으로 만들어 내는 에스테르형 고분자로서 대표적으로 poly(hydroxybutyrate)(PHB)가 있다. PHB는 범용플라스틱인 PP와 유사한 인장강도를 가지고 있으나 낮은 파괴신도로 인하여 poly(hydroxyvalerate) 등과의 공중합으로 물성을 개량하고 대량생산도 가능한 수준의 기술개발이 이루어지고 있다.⁶ 반면, biochemical 생분해성 고분자는 천연 생분해성 고분자와 달리, 물성의 인위적 조절이 훨씬 용이하고 대량생산도 가능하여 상업적 관점에서 유용한 재료로 평가되고 있는 추세이다. Biochemical 생분해성 고분자 소재 중, poly(lactide)(PLA)는 옥수수전분을 발효하여 얻어지는 lactic acid를 토대로 합성되는데 물성이 우수하고, 환경과 생체에 대한 친화성 및 무독성 등으로 인하여 의학 및 친환경 분야를 포함하여 다양한 용도로 사용되고 있다. PLA는 D와 L 형태의 입체 이성질체를 가지고 있으며 D체와 L체의 비율을 조절하면 무정형에서 결정성까지 다양한 물성을 갖는 PLA를 합성할 수 있다.⁷ 광학이성질 고분자인 poly(*d*-lactide)(PDLA)와 poly(*l*-lactide)(PLLA)를 혼합하면 새로운 결정상인 stereocomplex를 형성하여 열안정성이 증가하고 생분해 속도도 느려진다고 알려져 있다.^{7,8}

생분해성 고분자의 분해거동은 재료의 상업적인 응용에 있어서 아주 중요한 요인 중의 하나이다. 일반적으로 생분해성 고분자에서 분해가 시작되면 불규칙한 사슬절단이 일어나 재료의 기계적 물성이 급격히 저하된다.⁹ 따라서 충분한 물성을 요구하는 분야에서 초기의 분해속도가 제품의 수명과 밀접한 관련이 있고 응용분야에 따라 적절한 분해거동을 요구한다. 예를 들면 수술용 봉합사와 같이 초기 일정기간은 재료의 물성을 유지하고 이후 빠른 분해거동을 요구하는 반면, 약물전달시스템과 같은 분야에서는 일정한 또는 단계적인 분해속도를 가지도록 재료를 설계하여야 한다. 초기분해 속도조절 경우, 표면개질의 기법이 많이 적용되고 있다. Lee 등은 생분해성 재료의 표면개질을 위하여 플라즈마 처리¹⁰ 및 범용 고분자와의 블렌드^{11,12} 등을 이용하여 초기 분해속도를 조절할 수 있음을 보고하였다. 일반적인 생분해성은 분해전후의 무게변화로부터 측정되고 있으나 최근에는 단분자막과^{8,13} 수정진동자¹⁴ 이용하여 분자 수준에서 분해속도를 연구하기도 하였다. 본 연구에서는 이성질체인 LLA와 DLA를 이용하여 다양한 stereochemical PLA를 합성하고 이들 고분자의 혼합으로 이성질체 함량에 따른 혼합물의 stereocomplex의 형성정도와의 관련에 따른 알칼리 분해거동을 단분자막 장치를 이용하여 연구하였다.

실 험

재료. PLA stereochemical 공중합체의 합성을 위하여 광학 이성질 단량체인 LLA와 DLA는 Purac사의 제품을 사용하였으며 합성 전에 무수 에틸아세테이트로 재결정하여 사용하였다. 다른 유기용매들은 특급의 시약을 별도의 정제 없이 사용하였다. 광학 이성질 PLA의 합성은 LLA와 DLA 단량체 비율을 달리하여 진공 중합관에서 촉매로 stannous octoate를 단량체 대비 0.1 wt% 첨가하고 진공 하에서 휘발성 불순물을 충분히 제거한 후 밀봉하여 140 °C에서 개환중합으로 합성하였다.^{8,13} 합성된 고분자는 클로로포름에 녹여 과량의 메탄올에 침전을 2회 반복하여 미반응 단량체 및 저분자량의 올리고머를 제거하였다. 합성한 고분자들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 여기서 샘플코드는 공중합체 내의 이성질 단량체의 함량을 의미한다. 예를 들면, L99는 LLA 99 mol%와 DLA 1 mol%의 광학 이성질 PLA를 나타낸다.

시험 방법. 합성된 고분자의 분자량은 폴리스티렌을 표준시료로 하여 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography(Shimadzu 10A GPC-refractive index detector)로 측정하였다. 용매로 클로로포름을 사용하여 측정하였다. 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)와 용융온도(melting temperature, T_m)는 differential scanning calorimeter(DSC, Perkin-Elmer, Pyris-1)를 이용하여 질소 분위기에서 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 결정의 형태는 X-ray diffraction spectrometer(XRD, Rigaku RINT-2500)로부터 측정하였다.

단분자막 제조를 이용한 분해거동. 단분자막의 특성은 20 °C에서 KSV 2200 film balance(KSV Instruments Ltd. 면적: 15 × 45 cm²)를 이용하여 측정하였다. 단분자막 압축 속도는 30 cm²/min로 고정하였고 수용액은 1600 mL의 초순수(Millipore Mega-Pure system, MP-6A)를 사용하여 단분자막의 분산용매로는 클로로포름을 사용하였다. 단분자막 실험을 위한 고분자용액의 농도는 2 μmol/mL였다. 용액분산 후 분산용매의 증발을 위해 1분간 방치한 후 측정

Table 1. Characteristics of Polymers

Stereochemical PLAs	$M_n(M_w/M_n)$	T_g (°C)	T_m (°C)
L100	180000 (1.4)	59	172
L99	230000 (1.5)	57	167
L97	210000 (1.5)	55	156
L95	430000 (1.9)	55	147
D100	160000 (1.6)	58	173
D99	235000 (1.5)	57	168
D97	410000 (1.7)	57	159
D95	178000 (1.6)	54	146

을 하였다. 혼합용액의 조성은 특별한 언급이 없는 한 1/1 (by mol)이며 각각의 단독용액을 제조한 후 혼합하고 1시간 이상 교반하여 사용하였다. 수용액의 pH는 시약급의 1 N NaOH용액을 이용하여 조절하였고 Orion Research사의 pH meter로 측정하였다.

결과 및 토론

광학이성질체인 LLA와 DLA을 혼합한 개환중합은 이성질체간의 동일한 반응속도에 의하여 주입량과 동일한 조성을 가진 불규칙한 고분자를 생성한다고 알려져 있다.^{13,15} Figure 1과 Table 1에 stereochemical PLA 및 혼합물의 DSC 측정결과를 나타내었다. L100 (LLA 100%)의 경우, T_m 은 172°C 부근에서 나타나 광학적 순도가 감소함(L99, L97, L95)에 따라 공중합체의 T_m 이 감소하는데 광학적 불순물의 증가는 사슬내의 규칙성을 저하시켜 결정화하기 어렵기 때문이다. D형의 stereochemical PLA에서도 유사한 거동을 나타내었다. 반면, D95/L95 1/1 혼합 필름에서는 각각의 단일중합체(T_m : 146-147°C)에 비하여 훨씬 높은 202°C에서 T_m 을 나타내었다. D100/L100, D99/L99, D97/L97 혼합 필름의 T_m 은 각각 223, 219, 209°C였다. 이러한 혼합필름의 높은 T_m 은 PLA의 광학 이성체 사이에 stereocomplex의 형성으로 설명되어지며 혼합물 성분의 광학적 불순물의 증가는 입체규칙성의 저하로 stereocomplex 형성을 방해하는 결과로 해석할 수 있다. 따라서 혼합물내의 광학순도 조절은 stereocomplex 형성을 조절할 수 있음을 의미한다. Figure 2는 L95와 D95/L95 혼합물의 XRD를 나타내는데 단일중합체의 경우 16.5°와 18.8°에서 특성피크를 나타내

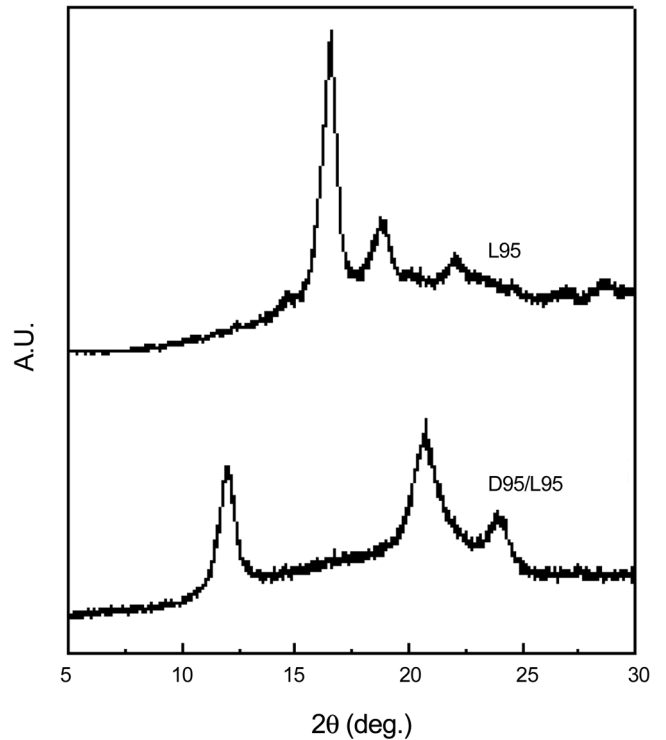


Figure 2. XRD patterns of L95 and D95/L95 1/1 mixture films.

나 혼합물은 단일중합체의 특성 피크들이 사라지고 stereocomplex의 특성피크인 12°, 20.7° 및 24°에서 새로이 나타난다. DSC와 XRD 결과로부터 1/1 혼합물들은 새로운 결정인 stereocomplex를 형성한 것을 확인할 수 있고 DSC 결과와도 잘 일치한다.

Stereochemical PLA의 가수분해 속도. 분해성 고분자에서 분해가 진행되기 시작하면 국소적으로 사슬절단과 침식이 진행되어 균열이 진행된 시편과 유사한 형태의 기계적 특성을 보인다. 즉, 초기 5% 정도의 중량이 분해에 의해 감소되면 거의 70% 정도의 기계적 물성을 상실한다고 보고되어 있다.⁹ 따라서 1회용이 아닌 보다 장기간 사용을 목적으로 제조되는 생분해성 제품은 초기 분해속도가 재료의 수명을 결정하는 아주 중요한 요인이 된다. 일반적으로 생분해성 고분자의 분해속도는 분해시간에 따른 고분자의 중량감소로 측정하여 왔는데 중량감소에 의한 분해속도의 해석은 동일한 두께 및 크기의 시편을 요구하며 오차를 줄이기 위해 큰 시편을 사용할 경우 장시간의 실험을 요구한다. Langmuir 단분자막 기법은 공기/물 계면에서 분자단위로 배향 및 분자간의 작용력을 측정할 수 있을 뿐만 아니라 분자 수준에서 분해속도를 실시간으로 측정할 수 있는 유용한 도구임이 밝혀졌다.^{5,8,13} Figure 3에서는 가수분해가 일어날 수 있는 고분자 단분자막의 분해거동에 대하여 개략적으로 나타내었다. 단분자막의 표면압력이 증가하면 점령면적이 감소하고 밀도가 증가하여 조밀

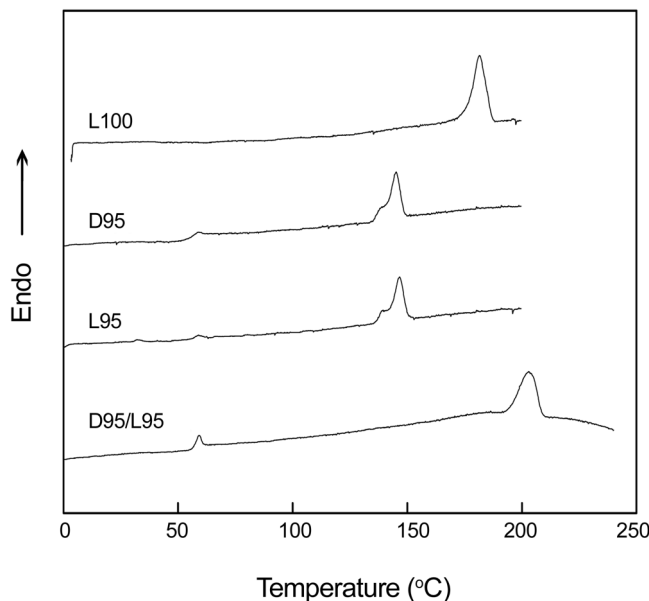


Figure 1. DSC curves of L95 and D95/L95 1/1 mixture films.

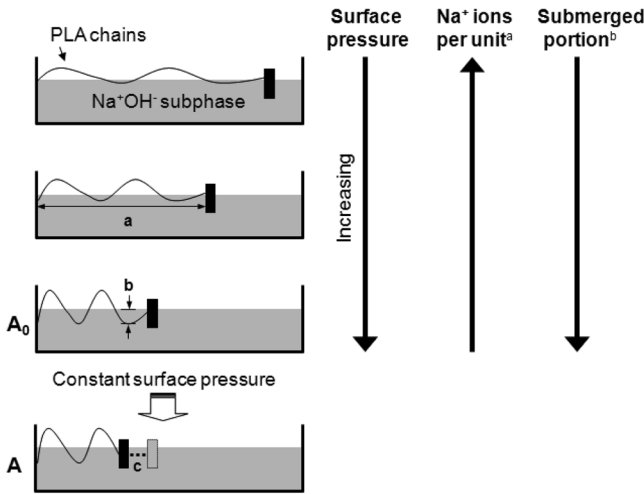


Figure 3. Schematic representation of hydrolytic degradation of monolayers.

한 상태(condensed state)로 된다. 수용액내의 알칼리이온의 대류에 의한 효과를 배제하면 표면압력이 증가할수록 단분자막의 점령면적이 감소하므로 단분자막과 접촉하는 수용액의 면적도 줄어들게 되며 수용액내의 알칼리이온들의 농도도 감소하게 된다. 따라서 단분자막의 특징의 표면 압력에서 시간에 따른 단분자막의 점령면적의 변화(Figure 3에서 A_0 와 A_t)를 관찰하면 식 (1)에 의해 가수분해정도(Figure 3의 (c))를 시간의 함수로서 측정할 수 있다.

$$\text{Degradation rate} = 1 - A_t/A_0 \quad (1)$$

여기서 A_0 와 A_t 는 각각 시간 0와 t에서의 단위 단량체의 점령면적을 나타낸다.

Figure 4는 알칼리 수용액 상에 단분자막을 분산한 후, 지연시간(pause time)에 따른 L95 단분자막의 표면압력-면적(surface pressure-area, 이하 π -A) 곡선의 변화를 나타내었다. 분산된 단분자막은 수용액 표면상에서 무질서한 상태(표면 압력이 0 mN/m)로 존재한다. 따라서 지연시간에 따른 단분자막의 점령면적의 감소는 지연시간 동안 단분자막이 수용액으로 용해된 정도를 나타내며 분해가 일어나지 않을 경우, π -A곡선은 거의 변화하지 않는다. 표면 압력 7 mN/m(조밀한 상태로 고체상과 유사한 상태)에서 비교하였을 때 지연시간 동안 단분자막의 반복단위의 면적이 약 1/3로 감소하는데 이러한 결과는 2/3 정도의 단분자막이 지연시간 동안 가수분해에 의해 알칼리 수용액으로 용해되었음을 의미한다.

Stereochemical PLA 단분자막을 이용한 알칼리 및 Proteinase K를 이용한 효소분해실험에서 광학적 순도의 감소와 더불어 알칼리 분해속도가 조금 증가하는 반면 효소분해에서는 stereochemical PLA내의 LLA함량 증가와 더불어 분해속도가 증가하는 결과를 나타내었다.¹² 이러한

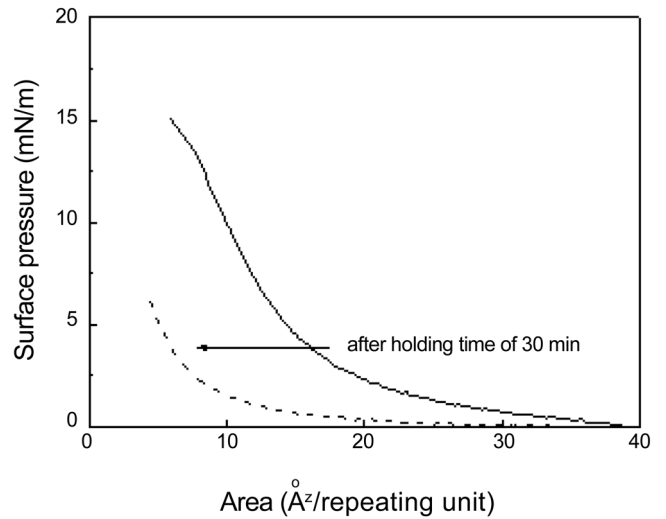


Figure 4. π -A isotherm curves of L95 monolayers on subphases of pH 11.2 with and without pause time.

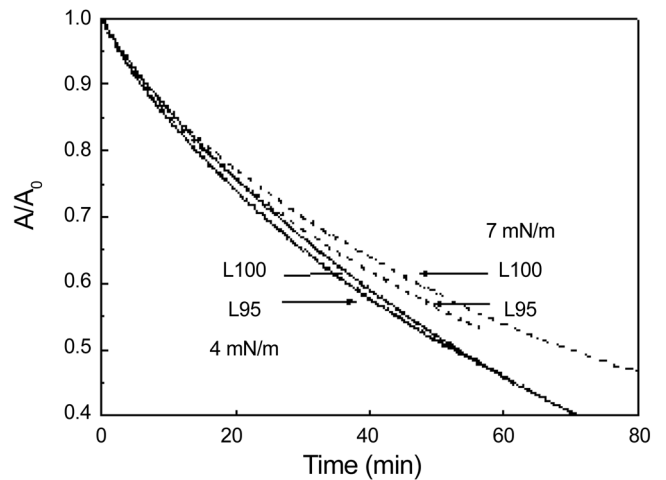


Figure 5. Kinetic curves of L100 and L95 monolayers on subphases of pH 11.2 at different surface pressures.

상반된 결과는 분해매체의 크기에 따른 분해 활성도의 측면에서 해석하였다. Figure 5에서는 pH 11.2 수용액에 분산된 L100와 L95 단분자막이 표면압력 4와 7 mN/m에서 시간에 따른 점령면적의 변화(A/A_0)를 나타내었다. Stereochemical PLA에 대한 분해속도는 광학적 불순물의 함량에 따른 영향은 미미하나 표면압력의 변화에 따른 영향은 크다. Table 2에 L95의 표면압력에 따른 30분 후의 분해특성을 정리하여 나타내었다. 표면압력이 낮을수록 분해속도는 증가하는 경향을 보인다. 표면압력 0 mN/m에서는 7 mN/m에 비하여 두 배정도 빠른 분해속도를 보인다. Proteinase K에 의한 PLA 단분자 막의 분해는 표면압력 4 mN/m 이하에서는 분해를 나타내지 않는데¹² 알칼리 분해에서는 분해를 나타낸다. 이러한 결과는 단결정을 이용한 분해 실험에서

Table 2. Properties of L95 Monolayers on pH 11.2 at Different Surface Pressures after 30 min

Surface pressure (mN/m)	0	4	7
Degradation(%) ^a	67	36	32
Relative occupied area	100	32	24
Relative rate (degradation/area)	0.67	1.2	1.3

^aCalculated by $(1-A/A_0) \times 100$ where A_0 is the occupied area at 0 of pause time.

효소분해는 일정한 시간 분해 후에도 분자량의 변화를 보이지 않으나 알칼리분해에서는 접힌 사슬(chain folding) 표면에서 분해가 일어나 저분자량이 검출된 결과와 유사하게 분해매체의 크기에 기인하는 것으로 판단된다.¹⁶ 분해 효소에 비해 아주 작은 크기인 알칼리 이온들은 조밀하게 배향된 단결정의 접힌 사슬이나 단분자막에 쉽게 침투하여 분해활성을 나타낼 수 있다. 그러나 단분자막에서는 접령면적은 수용액에 존재하는 알칼리이온의 농도와 관련된다. 알칼리 수용액의 pH는 이온의 농도와 관련이 있고 이온의 농도가 증가할수록 분해속도가 빨라진다고 알려져 있다.^{8,13} 따라서 단분자막의 접령면적에 따른 수용액내의 이온들의 농도를 고려하여 계산(Table 2에서 relative rate)하면 높은 표면압력에서 상대적인 분해속도는 빠른 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Figure 3에서 나타난 바와 같이 표면압력이 증가할수록 단분자막이 조밀하게 되어 접령면적이 감소(밀도의 증가)하므로 수용액 속으로 잠기는 부분이 증가한다. 따라서 수용액 내의 알칼리이온들과 접촉하는 확률이 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 높은 표면압력에서 단분자막은 고체상태와 유사한 조밀하게 배향되어 있으므로 측정된 분해속도 결과가 더 신뢰성을 가질 수 있다.

혼합물의 가수분해 속도. 앞서 DSC와 XRD결과로부터 stereochemical PLA의 혼합은 stereocomplex를 형성하며 완전한 stereocomplex 형성은 단일중합체에 비해 훨씬 느린 분해속도를 나타내며 열적 안정성 및 기계적 물성이 증가한다고 알려져 있다.^{8,17} 본 연구에서는 광학 이성질체를 이용하여 다양한 stereochemical PLA를 합성하고 성분들의 광학적 순도를 조절하여 혼합물의 stereocomplex 형성정도를 관찰하고 이에 따른 분해특성을 조사하였다. Figure 6에서는 표면압력 7 mN/m에서 다양한 stereochemical PLA 1/1 혼합물의 시간에 따른 접령면적의 변화(A/A_0)를 나타내었다. 혼합물의 광학적 순도가 감소함에 따라 stereocomplex의 불완전성으로 인하여 T_m 이 감소하듯이 알칼리 분해속도도 혼합물의 광학적 순도 감소와 더불어 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 광학적 순도에 따른 분해거동을 단일중합체와 비교하였을 때, 전 영역에서 단일중합체인 L100 (또는 D100)보다 느린 분해속도를 나타내는 D100/L100을 제외하고는 다른 혼합물의 경우, 초기의 빠른 분해와 점진적으로 느린 분해속도의 2단계의 거동(Figure 6의 화살표를 기준)을 보였다. 단일중합체에 비해 1단계에서는 빠른 분해거동을 보이나 2단계에서는 상대적으로 느린 분해거동을 나타낸

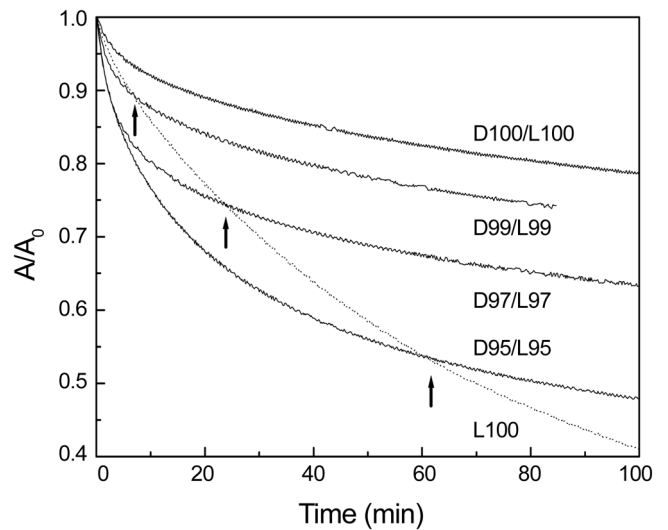


Figure 6. Kinetic curves of mixed monolayers on subphases of pH 11.2 at surface pressure of 7 mN/m. The arrows indicate the cross points with L100's kinetic curve.

다. 또한 혼합물의 광학적 순도가 감소할수록 1단계 영역이 길어진다. 이러한 분해거동은 혼합물의 stereocomplex형성을 저해하는 광학적 불순물의 함량이 증가할수록 complex를 형성하지 않은 영역이 증가하고 수용액내의 알칼리이온들이 uncomplex 영역에서 가수분해반응이 선호적으로 일어남을 의미한다. 따라서 1단계에서는 stereocomplex를 형성하지 않은 영역에서 진행하며 2단계에서는 분해속도가 D100/L100과 유사한 형태로서 stereocomplex 영역에서의 분해로 볼 수 있다. 이러한 결과는 PLA의 광학적 순도와 stereocomplex형성을 이용하여 PLA의 분해속도를 조절할 수 있음을 의미한다.

결론

생분해성 고분자인 poly(lactide)는 광학적 이성질체를 가지고 있으며 이성질 사슬간에 stereocomplex를 형성한다. Stereocomplex 형성 정도를 조절하기 위하여 조성을 달리하는 stereochemical PLA를 합성하여 단분자막 장치를 이용하여 분자수준에서 알칼리 분해거동을 조사하였다. 표면압력의 감소와 더불어 분해면적은 증가하였으나 알칼리이온 농도에 대한 상대적인 분해속도는 표면압력의 증가와 더불어 증가하였다. 이러한 결과는 표면압력의 증가로 단분자막의 밀도가 증가함으로 수용액에 잠긴 사슬이 증가함으로 이해되었다. Stereochemical PLA를 이용한 혼합에서 혼합성분의 광학적 순도가 감소하면 stereocomplex의 불완전성이 증가하며 분해속도가 빨라짐을 관찰하였다. 따라서 stereocomplex 형성 조절은 2단계 분해반응에서 초기 분해속도를 조절할 수 있음을 의미한다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2011-0010106).

참 고 문 헌

1. A. P. Gupta and V. Kumar, *Eur. Polym. J.*, **43**, 4053 (2007).
2. L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 802 (2008).
3. C. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 381 (2010).
4. S. B. Kim and M. J. Choi, *KIC News*, **10**, 10 (2007).
5. W. K. Lee, *Clean Tech.*, **17**, 191 (2011).
6. S. J. Huang, "An overview of Biodegradable Polymers and Biodegradation of Polymers", in *Degradable Polymers*, G. Scott, Editor, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p 17 (2002).
7. M. Hirata and Y. Kimura, "Structure and properties of Stereocomplex-Type Poly(lactic acid)", in *Poly(lactic acid)*, R. Auras, L. Lim, S. Selke, and H. Tsuji, Editors, Wiley, New Jersey, p 59 (2010).
8. W. K. Lee, T. Iwata, and J. A. Gardella, *Langmuir*, **21**, 11180 (2005).
9. P. J. Hocking, R. H. Marchessault, M. R. Timmins, R. Z. Lenz, and R. C. Fuller, *Macromolecules*, **29**, 2472 (1996).
10. J. H. Ryou, C. S. Ha, J. W. Kim, and W. K. Lee, *Macromol. Biosci.*, **3**, 44 (2003).
11. W. K. Lee, J. H. Ryou, and C. S. Ha, *Surf. Sci.*, **542**, 235 (2003).
12. S. H. Jang, S. B. Park, and W. K. Lee, *J. Environ. Sci.*, **19**, 1161 (2010).
13. C. Y. Park, Y. H. Choi, and W. K. Lee, *J. Environ. Sci.*, **18**, 797 (2009).
14. Y. Kikkawa, K. Yamashita, T. Hiraishi, M. Kanosato, and Y. Doi, *Biomacromolecules*, **6**, 2084 (2005).
15. M. S. Reeve, S. P. Mccarthy, M. J. Downey, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 825 (1994).
16. T. Iwata and Y. Doi, *Sen'i Gakkaishi*, **57**, 172 (2001).
17. J. Kim, J. Jegal, B. K. Song, and C. H. Shin, *Polymer(Korea)*, **35**, 52 (2011).