

단결정과 단분자막을 모델 시스템으로 한 Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]의 분해거동

김성수 · 이원기*[†] · 안용식**

부산카톨릭대교 환경과학부,

*부경대학교 응용화학공학부, **부경대학교 신소재공학부

(2004년 9월 16일 접수, 2005년 1월 17일 채택)

Degradation Behavior of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] by Using Single Crystals and Monolayers as Model Systems

Seong-Soo Kim, Won-Ki Lee*[†], and Yong-Sik Ahn**

School of Environmental System Engineering,

Catholic University at Busan, Busan 609-757, Korea

**Division of Chemical Engineering,*

Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

***Division of Materials Science & Engineering,*

Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received September 16, 2004; accepted January 17, 2005)

초록: 미생물 합성 poly[(R)-3-hydroxybutyrate](P(3HB))의 알칼리 및 효소 분해거동을 단결정과 Langmuir 단분자막을 모델시스템으로 하여 연구하였다. 단결정의 초기효소 및 알칼리 분해거동은 단결정의 장축에 대해 수직방향(b축)으로 분해가 일어났고 용융점 이하의 온도에서 열처리 또한 단결정의 b축을 따라 봉우리 형태의 형태학적 변화를 관찰하였다. 이러한 결과는 라멜라 단결정은 b축을 따라 불규칙한 영역을 가지고 있음을 의미하고 효소분해가 불규칙한 영역에서 선호적으로 일어난다고 설명할 수 있다. 한편, P(3HB) 단분자막의 효소 및 알칼리 분해경향은 분해매체와 표면압력에 크게 의존하였다. 알칼리 분해의 경우 낮은 표면압력에서도 분해를 나타내는 반면 효소 분해는 높은 표면 압력 하에서 분해거동을 나타내었다. 이러한 현상은 분자수준의 크기인 알칼리 분해매체는 P(3HB) 단분자막과 좁은 접촉면적(낮은 표면압력)에서도 활성을 보이는 반면 크기가 큰 분해효소는 보다 큰 활성 접촉면적(높은 표면압력)을 필요로 하는 것으로 판단된다.

Abstract: The hydrolytic behavior of microbial poly[(R)-3-hydroxybutyrate](P(3HB)) has been studied by using two model systems, Langmuir monolayer and solution-grown single crystals (SCs), for elucidating the mechanism for both alkaline and enzymatic degradations. An initial degradation of SCs of P(3HB) leads to breakup lamellae parallel to their short axis (b-axis). Similarly, ridge formation on the lamellar surface appears along the b-axis at lower quenching temperature than melting temperature. Both results support that the lamellar crystals contain less-ordered and more thermally sensitive regions along the b-axis. Although the enzymatic hydrolysis of P(3HB) monolayers was similar to its alkaline one, the enzymatic degradation of P(3HB) monolayers occurred at higher constant surface pressure than the alkaline degradation. This behavior might be attributed to the size of enzymes which is much larger than that of alkaline ions; that is, the enzymes need larger contact area with monolayers to be activated.

Keywords: poly[(R)-3-hydroxybutyrate], Langmuir monolayer, solution-grown crystals, enzymatic degradation.

1. 서론

고분자는 가볍고 물성이 우수하며 특히 가공성이 뛰어나 지난 4 반세기 동안 석유화학공업의 발달과 더불어 저렴한 플라스틱의 생산과 일회용품 및 포장재로서의 소비가 급격히 증가하고 있다. 그러나 근래 들어 이러한 대량의 고분자 폐기물의 매립지 부족과 장기간 미분해로 야기되는 지구환경오염 문제가 심각하게 대두되면서 분해성 고분자에 대한 관심이 고조되고 있다. 한편, 생분해

성 고분자의 의료분야에서 응용은 여러 면에서 그 활용도가 높아지고 있는데, 수술용 봉합사, 방출 조절용 의약, 인공피부이식 등의 생체적합성 재료의 상업화와 더불어 다양한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,7} 생분해성 고분자의 분해는 주로 물(인체)이나 토양 속의 미생물에 의해 가수분해 될 수 있는 주사슬 결합에서 일어나며 분해가 진행됨에 따라 분자량을 감소시키고 최종적으로 단량체로 재생되거나 물과 이산화탄소로 분해된다. 분해과정에서 생성되는 부산물은 독성을 가지고 있지 않으며 환경 친화적 재활용이 가능하여야 한다. 지난 30여년 동안 발견된 대부분의 생분해성 고분자는 고분자 주사슬에 아민, 에스테르, 우레아, 우레탄

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

등과 같은 가수분해성 결합을 가지고 있음이 잘 알려져 있다.^{1,2,4,5} 생분해성 고분자란 사용 중에 일반적인 고분자와 유사한 물리적, 화학적 물성을 가지면서 사용 후 자연계에 존재하는 미생물 등에 분해성을 보이며 고분자로서 미생물 혹은 화학적 합성으로부터 얻어지는 지방족 폴리에스테르에 관심이 집중되고 있다. 지방족 폴리에스테르들은 일반적으로 두 가지 그룹으로 분류되는데 산과 알코올의 축합중합이나 환형모노머의 개환중합과 같은 화학적 합성으로 얻어지는 poly(lactide) (PLA), poly(glycolide)(PGA), poly(ϵ -caprolactone)(PCL) 등과 미생물로부터 합성되는 poly((R)-3-hydroxybutyrate)(P(3HB))와 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)(P(HB-co-HV)) 등으로 분류된다. PLA, PGA, PCL 및 이들의 공중합체들은 의료용 재료로서 주목을 받고 있으며 현재 다양한 제품, Dexon[®], Vicryl[®], Biofix[®], Monocryl[®], Decapeptyl[®] 등이 생산되고 있다. 미생물의 에너지 저장물질로서 체내에 합성되는 PHB계 고분자들은 탄소원이 풍부한 환경 하에서 생합성하여 체내에 축적하였다가 대사에 이용할 탄소원이 부족하면 체내의 고분자를 분해하여 에너지 원으로 이용한다. 현재 발효장치를 이용하여 대량의 PHB계 고분자들을 생산하고 있으며 범용 고분자의 3-4배의 생산원가로 생산이 가능한 수준이며 포장 재료나 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, 분해매체 등에 의해 영향을 받는다.^{5,8,9} 대부분의 분해성 폴리에스테르는 결정성을 가지고 있으며 모폴로지(결정성과 사슬배향)는 분해거동의 아주 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.⁵ 일반적으로 반결정성 고분자의 분해는 무정영역에서 먼저 진행되고 조밀하게 채워진 결정영역으로 이동한다고 알려져 있다. 고분자내의 결정들은 무정의 사슬로 연결되어 있어 효소분해가 시작함에 따라 무정의 연결 고리가 빠르게 분해되어 기계적 물성은 현격히 감소한다고 알려져 있다.¹⁰ 결정영역의 분해거동은 모델 시스템으로 단결정을 이용하여 연구되고 있는데 라멜라 단결정의 분해는 단결정내의 불규칙한 사슬에서 선호적으로 일어난다고 알려져 있다.^{7,10-12}

일반적으로 생분해성 고분자의 분해거동은 분해매체 내에서의 단위시간당 모폴로지 변화 및 증량감소 해석이 주된 관점이 되어 왔다. 한편, 폴리에스테르계 분해성 고분자는 친수/소수특성을 가지고 있으므로 Langmuir 단분자막을 형성할 수 있다. 따라서, Langmuir 단분자막은 분자크기에서 폴리에스테르의 가수분해 거동을 측정하는데 아주 유용하게 응용할 수 있다.¹³⁻¹⁵ 즉, 가수분해에 의해 생성되는 저분자 올리고머나 단량체는 물속에 용해되기 때문에 시간에 따른 단분자막의 점령면적 변화는 분해속도와 직접적으로 관련된다. 최근에 Lee 등은^{14,15} 알칼리 수용액에서 다양한 폴리에스테르 단분자막의 가수분해 속도를 측정하였다. 본 연구에서는 분해매체에 따른 생분해성 고분자인 P(3HB)의 분해 메카니즘 및 분해거동을 모델시스템으로 단결정과 단분자막을 이용하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

미생물 합성 P(3HB)는 ICI사로부터 구입하여 클로로포름에 용

해한 후 노르말 헥산에 침전하여 정제하였으며 낮은 분자량의 P(3HB)($M_w=47000$, $M_w/M_n=1.6$)를 얻기 위하여 시료를 클로로포름 용매에 1 N의 KOH와 18-crown-6 ether 첨가하여 염기성 가수분해를 통하여 얻어졌다.¹⁶ 저분자량의 P(3HB)의 단결정은 희박 옥탄올 용액 (0.5 wt%)에서 성장된 단결정을 원심분리기로 분리한 후 메탄올에 분산하였다. dl-PLA($M_n=11000$, $M_w/M_n=1.4$)는 dl-LA (Aldrich, Milwaukee, WI, U.S.A.)를 무수에틸아세테이트로 재결정한 후 진공방응기에서 stannous octoate(Sigma, St. Luis, MO, U.S.A.)를 촉매로 하여 중합하였다.

2.2 단결정의 분해거동

메탄올에 분산된 단결정 분산용액을 마이카 위에 떨어뜨린 후 용매를 증발시켜 단결정 시편을 제조하였다. 단결정의 열처리하는 단결정이 분산된 마이카를 질소분위기의 DSC(Perkin-Elmer Pyris 1, MA, U.S.A.) 내에서 20 °C/min의 승온속도로 일정온도까지 승온한 후 200 °C/min로 급랭하였다. 알칼리 분해실험을 위한 subphase의 pH는 1 N NaOH로 조절하였고 효소분해는 37 °C의 25 mM Tris-HCl 완충용액(pH 7.5)에 *Alcaligenes faecalis* T1으로부터 정제된 약 0.2 µg/mL의 PHB depolymerase를 첨가하여 측정하였다. 분해 전후의 표면 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 원자간력 현미경(atomic force microscopy, AFM) 측정을 행하였다. AFM측정은 SPI 3700 분석모드로서 SPA 300(Seiko Industry Co. Ltd., Japan)을 이용하여 대기 중에서 22 °C, 척력영역에서 스프링 정수가 0.022 nN인 Si₃N₄제침계(Olympus Co., Japan)를 사용하여 측정하였다. Topographic과 deflection 이미지는 동시에 측정하였다. Deflection 이미지는 높이에 대한 정보를 제공하지는 못하지만 시료의 거친 표면의 미세한 높이 변화를 관찰하는데 유용하다.

2.3 Langmuir 단분자막을 이용한 분해거동

단분자막의 특성은 20 °C에서 KSV 2200 film balance (KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finland, 면적 : 15×45 cm²)를 이용하여 측정하였다. 단분자막 압축속도는 30 cm²/min였고 subphase는 1600 mL의 2차 증류된 초순수(Millipore Mega-Pure system MP-6A, Prairie, WI, U.S.A.)를 사용하였다. 분산용매로는 클로로포름(Fisher, Hampton, NH, U.S.A., 99%+)을 사용하였으며 고분자용액의 농도는 2 µmol/mL였다. 용액분산 후 용매의 증발을 위해 1분간 방치한 후 측정을 하였고 용매의 증발시간은 초순수의 subphase에서 시간에 따른 재현성 실험으로 확인하였다. 알칼리와 효소분해 실험은 subphase에 각각 NaOH와 0.001 µg의 PHB depolymerase를 첨가하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 단결정을 이용한 분해거동

다양한 미생물로부터 탄소와 에너지의 저장원으로서 생산되는 P(3HB)와 공중합체의 효소분해에 대하여 광범위한 연구가 이루어지고 있으며, PHB의 효소분해는 무정형부분에서 우선적으로 일어난다고 보고되어 있다. Figure 1은 클로로포름 용액으로부터 캐스팅된 P(3HB) 필름의 효소분해 전·후의 AFM에 의해 측정된 표면형상을 나타낸다. 높은 결정성을 보이는 P(3HB)의 표면은 구정으로 형성되어 있음을 보여주고 *Alcaligenes faecalis* T1으로부터 정제된 PHB depolymerases에서 2시간 분해 후의 표면형상은 구정사이에 존재하는 무정형사슬들이 선택적으로 분해되어 명확

한 구조의 조직을 보여준다. 이러한 결과는 P(3HB)의 초기 효소분해는 무정형영역에서 진행됨을 의미하며 다른 결과들과도 잘 일치한다.^{5,17}

3.2 단결정을 이용한 분해 메카니즘

단결정 모델은 반결정성 고분자재료에 대한 결정영역에서의 다양한 정보를 얻기 위한 모델 시스템으로 널리 이용되고 있다. 본 연구에서도 반결정성 고분자인 P(3HB)의 효소 및 알칼리 분해에 대한 결정영역의 분해거동을 고찰하기 위하여 단결정을 제조하여 관찰하였다. Figure 2는 옥탄올 희박용액에서 성장된 저분자량의 P(3HB) 라멜라 단결정의 AFM에 의한 모폴로지와 TEM에 의한 회절패턴(A), 그리고 wide angle X-ray diffraction pattern(B)을 나타내었다. 모폴로지로부터 모노단결정의 두께는 약 7 nm, 폭은 0.3~5 μm , 그리고 길이는 1~10 μm 였다. 고차까지 나타난 명확한 회절패턴(장축이 a축)으로부터 양호한 단결정이 생성되었음을 확인하였다. 한편, Vonk's 방법에¹⁸ 따라 X-ray diffraction pattern의 회절강도로부터 얻어진 단결정의 결정화도를 계산한 결과, 76%의 결정화도를 보였

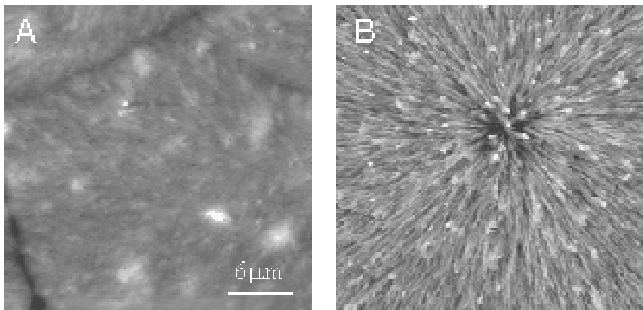


Figure 1. AFM topographic images of solution-cast P(3HB) films before (A) and after (B) enzymatic degradation.

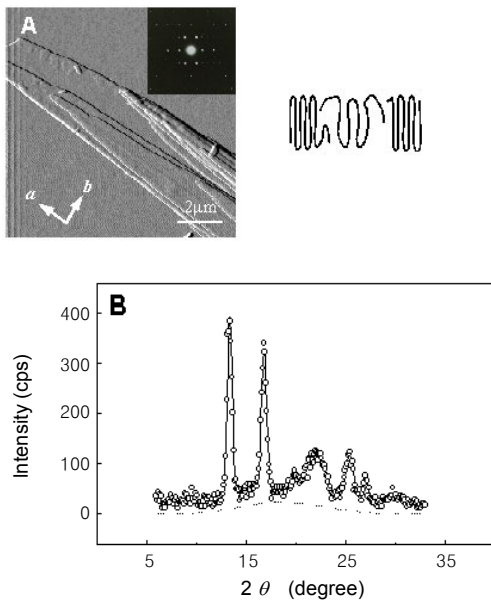


Figure 2. Deflection image (A) and x-ray diffraction pattern (B) of solution-grown crystals. Inset in Figure 2(A): typical electron diffraction pattern.

다. 이러한 결과는 단결정이라고 하더라도 부분적으로 불규칙한 영역을 포함하고 있음을 의미하며 Figure 2(A) 우측에 나타난 라멜라 단결정의 사슬 접힘 구조를 모식도로 나타내었다.

P(3HB) 단결정에 불규칙적인 영역(불완전한 결정을 형성)이 존재한다면 온도변화에 따라 상이한 열적 거동을 나타낼 것이다. Figure 3(A)는 라멜라 내의 불규칙영역을 연구하기 위해 단결정을 용융점(148 $^{\circ}\text{C}$) 이하의 온도(112 $^{\circ}\text{C}$)에서 열처리한 후의 형태를 나타낸다. 열처리 후, 라멜라 결정의 단축방향 (b)으로 부피가 팽창하여 솟아오른 부분(ridge)을 부분적으로 관찰하였다. 이러한 거동은 라멜라 결정 내에서 불규칙성을 가진 부분이 용융점 이하의 온도에서도 충분한 분자운동성으로 보다 무질서하게 진행되어 부피가 팽창되었음을 의미한다. 이러한 모폴로지의 변화는 앞서 설명한 단결정의 결정화도가 100%가 아닌 결과와 잘 일치한다. P(3HB)의 결정영역에 대한 효소 분해거동을 설명하기 위하여 여러 연구자들이 라멜라 단결정을 모델로 하여 PHB depolymerases (*Alcaligenes faecalis* T1 및 *Comamonas acidovorans* YM 1609)에 의한 효소 분해거동을 연구하였다.^{7,10-12} Iwata 등은^{7,11} 라멜라 결정안에 상대적으로 비배향된 지역에서 *exo*-와 *endo*-의 복합형태로 효소 분해가 진행된다고 보고하였으며, 분해에 따른 톱니모양의 모폴로지는 분해효소에 의한 가장자리 공격 모델로서 설명하였다. 그러나 대부분의 PHB 라멜라 단결정의 효소분해는 분해 효소액에 단결정을 분산하여 분해를 진행하고 잔존 결정을 원심분리한 후 측정하였다. 이러한 방법은 원심분리에 의해 단결정의 파괴를 수반할 수 있기

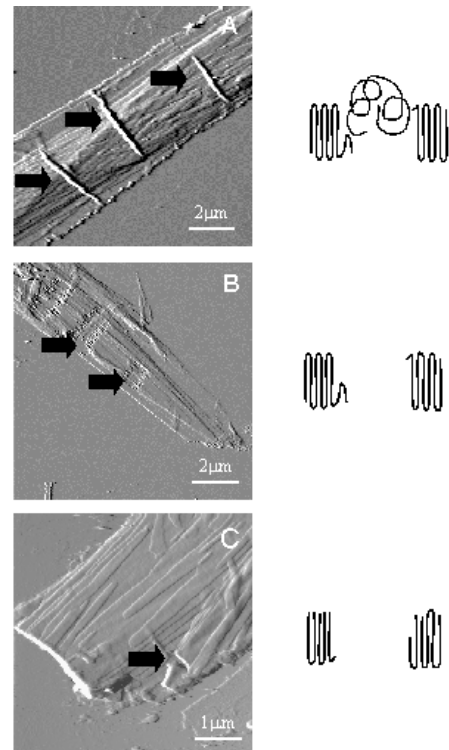


Figure 3. Deflection images of solution-grown P(3HB) crystals. (A) after thermal treatment at 112 $^{\circ}\text{C}$, (B) after enzymatic degradation, and (C) after alkaline degradation. The right parts correspond to schematic representations of P(3HB) lamellar crystals after treatments. The arrows indicate initially morphological changes along the *b*-axis.

때문에 초기 분해거동을 정확히 측정하기 어렵다.

본 연구에서는 마이카 상에 단결정을 부착한 후 효소 분해거동을 측정하였다. Figure 3(B)에서는 *Alcaligenes facalis* T1으로부터 정제된 PHB depolymerase에서 1시간 분해 후의 모폴로지를 나타내었다. 분해는 단결정의 장축방향(a)에 대하여 수직방향인 단축방향으로 분해가 일어나며 분해시간이 증가함으로 초기 분해에 의해 절단된 면에서 장축방향으로 진행하여 튕니모양의 모폴로지를 형성하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 경향은 단결정의 단축방향으로 사슬접힘의 불규칙한 영역(무정영역과 유사한)이 존재함을 의미하며 단결정의 열처리에 의해 나타난 모폴로지의 변화 결과와도 부합된다. 유사한 거동이 단결정의 알칼리 분해실험에서도 관찰되었다(Figure 3(c)). P(3HB) 단결정의 효소 분해와 알칼리 분해에 따른 분자량의 변화 결과에 따르면 효소 분해의 경우, 측면 분해 모델로서 분해에 따른 분자량 변화를 거의 수반하지 않는 반면, 알칼리 분해는 라멜라의 표면 및 측면 분해에 의해 분자량의 감소를 나타낸다고 알려져 있다.^{11,12} 이러한 현상은 크기가 약 18~25 nm인 PHB depolymerase¹⁹ 규칙적인 사슬 접힘 표면에서 분해 효소가 활성을 보일만큼의 충분한 접촉면적을 가지지 못하므로 측면공격(edge attack) 메커니즘에 의해 분해가 진행되고 아주 작은 Na⁺OH⁻ 이온들은 단결정의 비규칙적인 영역뿐만 아니라 규칙적인 라멜라 단결정의 표면에 동시에 분해가 진행되어 측면 및 표면공격 메커니즘으로 설명할 수 있다. 이러한 결과와 해석을 토대로 라멜라 단결정의 효소 분해, 알칼리 분해 및 열처리에 의한 변화를 Figure 3의 우측에 모식도로 나타내었다.

3.3 단분자막을 이용한 분해속도

Langmuir 단분자막 기법은 공기/물 계면에서 분자수준의 배향 및 분자간의 작용력을 측정할 수 있는 아주 유용한 수단이다. 안정한 단분자막을 형성하기 위해서는 일반적으로 물에 대한 불용성(소수성)과 분산 안정성을 위한 친수성을 포함하여야 한다. 대부분의 분해성 폴리에스테르는 친수/소수특성과 단분자막의 분산용매로 널리 사용되는 용매에 대한 용해성을 가지고 있어 Langmuir 단분자막을 형성할 수 있다. Figure 4의 모식도와 같이 Langmuir 단분자 기법은 분자크기에서 분해성 고분자의 분해속도를 측정하는데 아주 유용하게 응용할 수 있다.¹³⁻¹⁵ 즉, 일정한 표면압력 하에서는 가수분해에 의해 생성되는 저분자 올리고머나 단량체는 물속에 용해되기 때문에 시간에 따른 단분자막의 점령면적 변화는 아래의 식과 같이 분해속도와 직접적으로 관련되고 또한, 표면압력에 따라 단분자의 밀도를 조절하여 분해거동을 측정할 수 있다.

$$x_t = A/A_0$$

여기서 A_0 와 A 는 일정 표면압력 하에서 각각 시간 0과 일정 시간 후에서의 고분자의 반복단위 당 점령면적을 나타낸다. x 는 일정 시간 후에 잔존하는 단분자막의 분율을 의미한다. 즉, x 가 1의 값을 가지면 분해가 일어나지 않고 안정한 단분자막을 유지함을 의미한다. 본 연구에서는 P(3HB)의 알칼리와 분해효소에 의한 분해속도를 측정하기 위하여 NaOH 또는 PHB depolymerase를 포함하는 subphase상에, P(3HB)용액을 전개시켜 일정 표면압력 하에서 시간에 따른 면적 변화를 관찰하였다. Figure 5는 알칼리 subphase 상에 형성된 dl-PLA와 P(3HB) 단분자막들이 다양한 일정 표면압

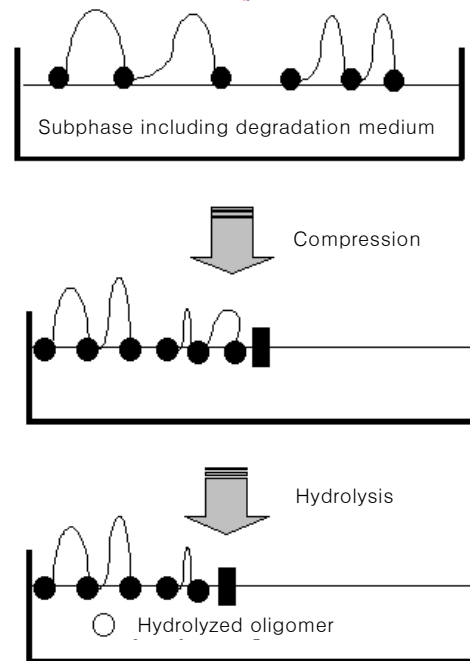


Figure 4. Schematic representation of occupied area changes of polyester monolayers.

력 하에서 시간경과에 대한 점령면적의 변화(A/A_0)를 보여준다. dl-PLA의 경우, 표면압력이 증가할수록 분해속도는 감소하는데 이러한 현상은 표면압력의 증가는 단분자막의 점령면적의 감소로 단위면적 당 subphase에 존재하는 알칼리 이온의 감소로써 설명할 수 있다.¹⁴ 즉, 낮은 표면압력 하에서는 분해가 일어날 수 있도록 사슬이 충분히 subphase에 잠겨 있음을 의미한다. 그러나 dl-PLA에 비해 상대적으로 소수특성이 강한 P(3HB)의 알칼리 분해속도는 표면압력의 증가와 더불어 증가하는데 이러한 현상은 낮은 표면압력에서 subphase에 전개되어 있는 P(3HB) 단분자막들은 최적의 알칼리 분해가 일어날 만큼 잠겨있지 않는 것으로 판단된다. 따라서 표면압력의 증가와 더불어 subphase 속으로 사슬의 일부가 들어감으로써 가수분해가 보다 원활히 일어나는 것으로 해석할 수 있다.

한편, 효소분해에 대한 P(3HB) 단분자막의 분해속도를 측정하기 위하여 25 mM Tris HCl buffer (pH 7.5)에 PHB depolymerase를 첨가한 용액을 subphase로 사용하여 측정하였다. Figure 6은 다양한 표면압력 하에서 PHB depolymerase를 포함하는 subphase상에 전개된 P(3HB) 단분자막들의 시간에 따른 면적변화를 나타내었다. 앞서 측정된 알칼리 분해거동과는 달리 낮은 표면압력(4, 7 mN/m)에서는 A/A_0 의 값이 시간변화에 따라 1보다 크거나 거의 1의 값을 보인다. 이러한 경향은 분해가 일어나지 않고 P(3HB) 단분자막 사이에 다른 물질이 존재함을 의미한다. 즉, subphase에 존재하는 PHB depolymerase가 낮은 표면압력 하(4 mN/m)에서는 사슬간의 낮은 압력으로 일부가 표면에 존재하고 표면압력이 증가하면 사슬간의 압력으로 subphase 속으로 들어가는 것으로 설명할 수 있다. 또한 알칼리 수용액 상에서는 낮은 표면(Figure 5 참조, 4, 7 mN/m)압력에서 느린 가수분해 거동을 보이는 반면 효소분해는 보이지 않는데 이러한 현상은 분해매체의 특성, 즉 크기와 관련된

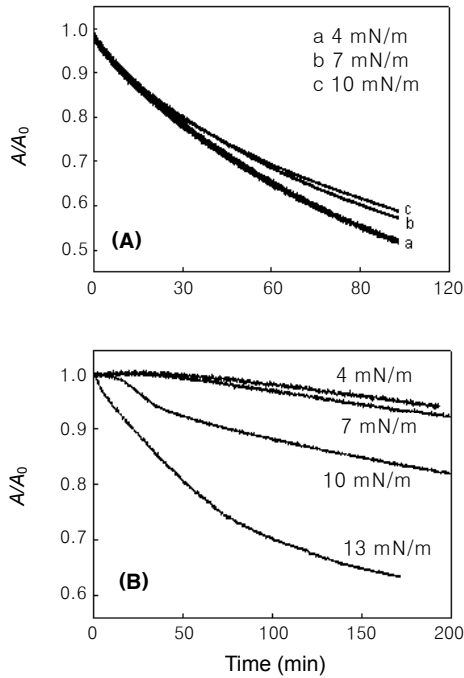


Figure 5. Area ratio vs time for *dl*-PLA (A) and P(3HB) (B) monolayers on subphase of pH 10.5 at various constant surface pressures.

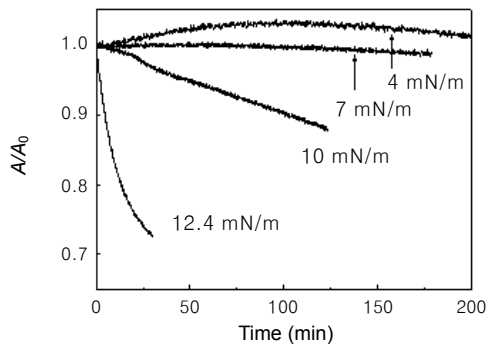


Figure 6. Area ratio vs time for P(3HB) monolayers on subphases with an extracellular depolymers purified from *A. facalis* T1 at various constant surface pressures.

다. 앞서 언급한 바와 같이 알칼리 분해 매체의 경우 크기가 분자 수준이어서 단결정의 굵직한 사슬을 절단하여 분자량을 감소시키나 효소 분해의 경우 분해효소의 크기가 18~25 nm¹² 되어 단결정의 규칙적인 사슬에는 효소가 활성을 나타낼 만큼 충분히 접촉이 되지 않고 밀도가 낮은 무질서한 부분(무정형 영역)을 선호적으로 분해시킨다는 결과로 설명할 수 있다. 즉, 낮은 표면압력에서는 분해효소가 활성을 보이도록 P(3HB) 단분자 사슬이 충분히 subphase에 잠겨 있지 않아 분해를 보이지 않는 것으로 이해할 수 있다. 따라서, 표면압력이 증가함으로써 분해속도가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 P(3HB) 단결정을 이용한 알칼리 및 효소분해 실험의 결과와도 잘 일치한다.

4. 결론

미생물로부터 합성되는 생분해성 고분자인 P(3HB)의 알칼리 및 효소 분해거동을 측정하기 위하여 모델 시스템으로 단결정과 단분자막을 이용하여 연구하였다. 희박용액에서 제조된 P(3HB) 단결정의 효소 및 알칼리 분해에 따른 모폴로지 변화로부터 단결정의 비규칙영역에서 선호적으로 분해가 일어났으며 단결정의 용융점이하의 온도에서 열처리한 결과 분해거동과 유사한 모폴로지 변화를 나타내었다. 단분자막 장치를 이용한 실험에서 알칼리 분해는 낮은 표면압력에서도 일어난 반면 효소 분해는 상대적으로 높은 표면압력에서 일어났다. 이러한 현상은 분해 매체의 크기에 따라 활성을 나타내는데 필요한 접촉면적의 차이로 설명하였다. 분자크기의 알칼리 이온들은 낮은 표면압력 하에서도 분해가 일어난 반면 큰 부피의 분해효소는 높은 표면압력(큰 접촉면적)에서 활성을 나타내었다. 이상의 결과로부터 결정성영역에서는 분해매체의 크기가 작은 알칼리 이온에 의해 표면 및 측면 분해가 일어나고 부피가 큰 PHB 분해효소는 비규칙성을 가진 영역에서 선호적 분해가 일어남을 두 모델 시스템으로부터 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (R01-2002-000-00034-0 (2004) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewtz, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 57 (1984).
2. E. Ron, E. Mathiowitz, A. Mathiowitz, A. Domb, and R. Langer, *Macromolecules*, **24**, 2278 (1991).
3. A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, and A. J. Pennings, *Macromolecules*, **25**, 6419 (1992).
4. T. Hayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 663 (1994).
5. G. Scott, *Degradable Polymers*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2002.
6. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, 2709 (1995).
7. T. Iwata and Y. Doi, *Macromolecules*, **31**, 2461 (1998).
8. Y. Doi, Y. Kumagai, N. Tanahashi, and K. Mukui, *Biodegradable Polymers and Plastics*, Royal Society of Chemistry, London, 1992.
9. H. Abe and Y. Doi, *Macromolecules*, **29**, 8683 (1996).
10. P. J. Hocking, R. H. Marchessault, M. R. Timmins, R. Z. Lenz, and R. C. Fuller, *Macromolecules*, **29**, 2472 (1996).
11. T. Iwata, Y. Doi, K. Kasuya, and Y. Inoue, *Macromolecules*, **30**, 833 (1997).
12. T. Iwata, Y. Doi, F. Kokubu, and S. Teramachi, *Macromolecules*, **32**, 8325 (1999).
13. T. Ivanova, I. Panaiotov, F. Boury, J. P. Benoit, and R. Verger, *Colloid Surface B*, **8**, 217 (1997).
14. W. K. Lee and J. A. Gardella, Jr., *Langmuir*, **16**, 3401 (2000).
15. J. K. Lee, J. H. Ryou, W. K. Lee, S. B. Park, C. Y. Park, and S. K. Min, *Macromol. Res.*, **6**, 476 (2003).
16. W. K. Lee, T. Iwata, H. Abe, and Y. Doi, *Macromolecules*, **33**, 9535 (2000).
17. N. Koyama and Y. Doi, *Macromolecules*, **30**, 826 (1997).
18. C. G. Vonk, *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, 148 (1973).