

## 폴리글리콜산 봉합사

김상용 · 김학용\*

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

\*삼양사 중앙연구소

(1993년 6월 9일 접수)

## Polyglycolic Acid Suture

Sang Yong Kim and Hak Yong Kim\*

Department of Fiber and Polymer Science,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Sam Yang R&D Center, Taejon 305-348, Korea

(Received June 9, 1993)

### 1. 서 론

합성 흡수성 봉합사가 개발되고 생활여건이 향상되면서 비흡수성 봉합사가 사용되는 부위까지도 현재 사용추세에 있다. 흡수성 봉합사는 인체의 장기를 봉합한 후에 조직이 접합되도록 치유기간 동안 강력을 유지하고 그 뒤에 인체내에서 분해 흡수되는 수술용 실을 말한다. 국내에서는 현재 전량을 수입에 의존하고 있으며 주로 Dexon(American Cyanamid사)과 Vicryl(Ethicon사)이 사용되고 있다. 최근에는 의료용 고분자를 이용한 봉합사는 물론 인공장기, 보철재, 치료재 등에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.

본 총설에서는 수술용 봉합사의 역사와 종류에 대하여 문헌 등을 종합하여 정리하고자 하며, 흡수성 봉합재료 특히 폴리글리콜산 봉합재료의 합성, 방사, 연신, 후처리 공정 등에 대하여 요약 정리하고자 한다. 또한 열처리 공정 및 *In-Vitro*, *In-Vivo* 실험 시에 역학적 성질 및 분해거동에 대하여 설명하고자 한다.

### 2. 봉합사의 역사 및 종류

약 4000년전 고대 이집트 외과의사 Papyrus가 아마를 봉합사로 사용했다는 기록이 있으며 기원전 600년경에 인도 외과 의사의 아버지라 불리우는 Susruta가 Ashmantaka의 나무껍질로부터 취한 섬유나 말의 털과 동물의 힘줄 등을 봉합사로 사용하였다는 기록이 있다. 일반적으로 실을 이용한 지혈법인 결찰(結紮)술, 조직의 재건법인 봉합술이 옛날이나 지금이나 외과기술상에서 가장 기본적인 기술이며, 큰 역할을 해왔고, 앞으로도 그렇게 될 것이다[1-2].

1865년 Lister는 Pasteur가 발견한 세균을 외과 수술에 응용하여 무균수술의 개념을 도입하였으며, 근대 외과수술의 기술을 탄생시켰고, 봉합한 부위의 고름 등이 생기는 원인은 봉합물질 자체 때문이 아니라 세균에 의한 감염 때문이라는 것을 발견하였다. 로마의 Celsus은 재질은 불분명하지만 스트랜드(strand)를 이용하여 혈관의 결찰을 행하였으며, 이것이 결찰에 관한 최초의 기록이다. Galen은 최초 흡수성 봉합사인 장선(腸線, catgut)에 대하여 언급하였으며, Trotula가 견을 사용했다는 기록이 있다[3].

1931년 Meleny 등에 의해 장선의 무균시험법이 고안되었고 1936년 Clock에 의해 개량되었다. Taylor(1938)는 봉합사의 굵기가 매듭의 안전성에 중요한 역할을 한다는 것을 발견하였으며, Price는 매듭강력이 실의 굵기와 물질의 종류에 따라 달라진다고 하였다. James와 Macleod는 봉합사의 감염 저항성이 실리콘으로 코팅한 것과 그렇지 않은 것이 비슷하다고 보고한 바 있고, 특히 나일론의 감염 저항성이 우수하다고 하였다[1-6]. Tera와 Aberg[7]는 외과수술에 유용하게 사용되는 매듭의 표기방법을 제안하였으며, 여러 종류의 봉합사 및 매듭종류에 따른 매듭강력을 측정하여 보고하였다.

1940년대까지만 해도 견, 마, 면섬유, 장선 등의 천연물질이 사용되었으나 합성섬유의 출현으로 먼저 나일론을 필두로 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 새로운 봉합물질이 사용되었다. 1960년대 초에는 고밀도 폴리에틸렌이 사용된 이래 동일배열(isotactic) 폴리프로필렌이 모노필라멘트 형태로 사용되어 모노필라멘트 봉합사 시대가 열리게 되었다. 폴리에틸렌 봉합사의 매듭 안전성은 견 봉합사와 비슷하며 폴리프로필렌보다는 유연하다. 현재 금속으로 된 봉합사는 주로 316 스테인리스강으로 이루어진 것이 가장 많이 사용되고 있고 비흡수성 봉합사 중에서는 견이 가장 많이 사용되고 있다.

봉합사의 종류는 물질, 직경, 길이, 색상, 부착된 바늘의 수, 바늘의 형태, 또는 물리적 성질, 외관 등에 따라 1700여 종류가 있다[1].

봉합사를 조직내 흡수형태에 따라 분류하면 비흡수성 봉합사와 흡수성 봉합사로 분류한다. 비흡수성 봉합사에는 견, 면, 마섬유 등의 천연 봉합사와 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, 폴리에스테르 등의 합성 봉합사가 있다. 흡수성 봉합사에는 양의 창자 등으로부터 추출한 콜라겐이란 단백질로 이루어진 장선과 장선에 유연성을 증가시키기 위해 크롬염으로 처리한 크롬장선 등의 천연 봉합사가 있다.

종래부터 사용된 장선은 굵기가 불균일하고 흡수속도의 재현성이 매우 떨어지며 감염 우려가 있다. 또한 습윤시 팽윤하여 인체내에서 이물로 작용하는 성질이 있음에도 불구하고 아직도 장선이 사용되는 이유는 외과의사들이 취급이 용이하고 매듭을 쉽게 맺 수 있다고 생각하고 있기 때문이다[8].

이와같은 천연 흡수성 봉합사의 단점을 보완한 것이 합성 흡수성 봉합사인데, 합성 흡수성 봉합사에는 가장 간단한 선형 지방족 폴리에스테르인 폴리글리콜산(polyglycolic acid)과 폴리글리콜리드-락티드 공중합체(polyglycolide-lactide copolymer, 몰비 90/10)가 있다. 폴리글리콜산은 polyoxyacetal 또는 poly(hydroxy acetic acid)로 부르기도 한다. 최초로 합성 흡수성 봉합사의 시대를 American Cyanamid사에서 열었으며 그 후 임상실험 등을 통하여 비로소 1970년에 Dexon이란 상품명으로 시판하기에 이르렀다. 또한 1975년에 Ethicon사에서 경쟁적으로 락티드와 글리콜리드의 공중합체를 봉합사로 생산하는데 성공하여 Vicryl이란 상품명으로 판매하게 되었다.

편성 봉합사는 표면이 거칠기 때문에 안과 수술시와 같은 연한 조직을 봉합할 때[9], 조직의 손상을 가져와 모노필라멘트형태의 흡수성 합성 봉합사가 필요하게 되었다. 그 중 하나가 poly(dioxanone) [10, 11]이며 PDS란 상품명으로 Ethicon사에서 개발에 성공하여 판매하고 있고, 그 후 American Cyanamid사에서 글리콜리드와 트리메틸렌 카보네이트(trimethylene carbonate)를 공중합하여[12-14] 상품명을 Maxon으로 시판하게 되었다. 모노필라멘트형태의 봉합사의 장점은 편성봉합사 제조시에 필요한 편성공정을 생략할 수 있으므로 앞으로 모노필라멘트형태의 봉합사가 급격하게 성장할 것으로 생각된다[15-24].

이외에도 일본의 Unitika사[25]는 chitin 혹은 chitosan 흡수성 봉합사와 창상 피복제 등의 상품화를 추진하고 있으며, 또한 폴리글리콜산과 폴리젓산을 블렌드하여 흡수성 봉합사의 제조 가능성을 검토하고 있다[26]. 80년대 후반부터는 일본의 Japan Medical Supply사에서 폴리글리콜산 봉합사를 생산하여 Medifit란 상품명으로 판매하고 있다.

봉합사의 규격은 1940년 USP(United States Pharmacopoeia)에 의하여 법제화 되었다. 1971년까지만 해도 봉합사는 의약의 일종으로 취급되었으나 그 후 FDA(Food and Drug Administration)에서 법령을 개정하여 1976년부터 의료용구(Medical Devices)의 일부분으로 분류하여 현재 미국에서는 BMD(Bureau of Medical Devices)에서 관리하고 있다. 일본에서는 견사와 장선은 일본공업규격 JIS에서, 합성

**Table 1.** Diameter ranges and minimum knot pull strength for synthetic suture sizes

Sutures USP Size	Metric Size	Diameter(mm)				Knot-pull Strength(kgf)	
		USA		JAPAN		USA	JAPAN
		min.	max.	min.	max.		
10-0	0.2	0.020	0.029	0.013	0.025	0.016	0.016
9-0	0.3	0.030	0.039	0.025	0.038	0.036	0.036
8-0	0.4	0.040	0.049	0.038	0.051	0.06	0.064
7-0	0.5	0.050	0.069	0.051	0.076	0.11	0.112
6-0	0.7	0.070	0.099	0.076	0.102	0.20	0.184
5-0	1	0.10	0.149	0.102	0.152	0.40	0.360
4-0	1.5	0.15	0.199	0.152	0.203	0.60	0.544
3-0	2	0.20	0.249	0.203	0.254	0.96	0.904
2-0	3	0.30	0.339	0.254	0.330	1.44	1.272
1-0	3.5	0.35	0.399	0.330	0.406	2.16	1.816
1	4	0.40	0.499	0.406	0.483	2.72	2.536
2	5	0.50	0.599	0.483	0.559	3.52	3.080
3	6	0.60	0.699	0.559	0.635	4.88	3.632
4	6	0.60	0.699	0.635	0.711	4.88	4.536
5	7	0.70	0.799	0.711	0.813	6.16	5.808

봉합사는 厚生省에서 봉합사에 대한 규격을 정하고 있고, 미국에서는 USP, 유럽에서는 EP(European Pharmacopoeia)에서 규정하고 있다. 우리나라에서는 미국규격을 따르고 있다. Table 1에 미국과 일본에서 규정하고 있는 합성 봉합사의 규격을 나타내었다. 결절강도는 최소강력으로 규정하고 Metric Size 는 봉합사의 mm로 나타낸 최소직경에 10을 곱한 수치로 나타낸다[1].

### 3. 이상적인 봉합사의 특성

Halsted[2]는 이상적인 봉합사가 갖추어야 할 성질에 대하여 설명하였다. 이상적인 봉합사의 특성은 품질이 균일해야하고 수술부위가 완치될 때까지 유지할 수 있는 강력을 가져야 하며, 일정기간이 지난 뒤에는 분해되어 인체에 완전히 흡수되어야 한다. 또한 조직과의 반응이 없어야 하며, 발암성이 없어야 한다. 한편 혈액은 전신을 순환하므로 혈액이 봉합사와 접촉하여 응고하는 성질이 있다면 생명의 유지가 어렵게 되므로 혈액응고를 일으키지 않는 소위 항혈전성(anti-thrombogenicity)이 있어야 하고, 소독이 용이해야 하며, 분해 생성물이 생체에 대해 독성을 나타내지 않아야 하고, 완전멸균이 가능해야

한다. 그리고 가격이 저렴해야 하며 제조과정이 복잡하지 않아야 한다. 외과수술 기술면에서 취급이 편리해야 하며 조직내 통과가 용이해야 할 뿐만 아니라 매듭 안전성이 우수해야 한다[1, 4, 6, 27-30].

## 4. 폴리글리콜산의 제조공정

### 4.1. 글리콜리드 제조

Fig. 1에 폴리글리콜산 봉합사의 제조공정도를 보였다. 봉합사의 제조는 여러 단계에 걸쳐 제조되기 때문에 매우 고가이다.

글리콜산을 가열하여 에스테르화 반응이 일어나게 하면 여러 화합물들(glycolic acid, diglycolic acid, diglycolic acid anhydride, carboxymethyl hydroxyacetate)[31]이 생성될 수 있기 때문에 글리콜산을 직접 중합시키는 경우 역학적으로 우수한 성질을 갖는 고분자량의 폴리글리콜산의 제조가 불가능하다. 그러나 먼저 글리콜리드 단량체를 제조한 후 이 단량체를 개환 중합시키면 고분자량의 폴리글리콜산을 성공적으로 얻을 수 있다.

글리콜산(glycolic acid, Du pont, 30 중량% H<sub>2</sub>O 함유)과 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 4 mmHg와 230°C 에

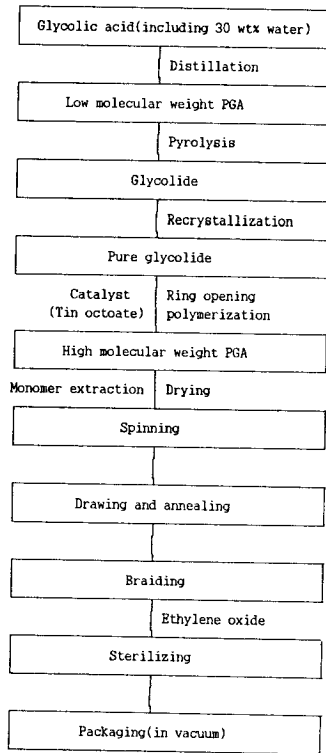


Fig. 1. Schematic diagram for polyglycolic acid (PGA) suture manufacture.

서 60분 동안 반응하여 저분자량의 폴리글리콜산을 제조한다. 이렇게 제조된 저분자량의 폴리글리콜산을 0.1 mmHg 이하로 압력을 감소시키고 온도를 280 °C 이상으로 상승시켜 열분해시키면 저분자량의 폴리글리콜산이 분해되어 생성된 글리콜리드는 바로 기화되고 콘덴서에서 응축되고 드라이 아이스로 냉각시키면 고체로 된 글리콜리드가 얻어지게 된다. 이렇게 얻은 글리콜리드는 불순물 등이 포함되어 있어 옅은 노랑색을 띤다. 글리콜리드에 포함된 불순물들을 제거하기 위하여 에틸 아세테이트 용매에 완전 용해시킨 후 활성탄을 첨가하여 거름종이로 여과한다. 그리고 얻어진 용액을 교반시키면서 온도를 서서히 상온까지 내리면 결정이 생성된다. 생성된 백색의 순수한 글리콜리드를 필터를 사용하여 여과하고 에틸 아세테이트로 세정한다[19-20, 32-33, 34].

일반적으로 글리콜리드는  $\alpha$ ,  $\beta$  이성체가 존재하므로 이의 재결정화는 매우 중요하다.  $\beta$  이성체는

대기중의 수분과 쉽게 반응하여 이량체로 전환되므로 고분자량의 폴리글리콜산을 얻을 수 없다. 온도가 수분에 덜 민감한  $\alpha$  이성체도 대기중에 장시간 체류시키면 서서히  $\beta$  이성체로 변하거나 이량체 등으로 전환되므로 보관 및 취급이 매우 어렵다. 이와같이  $\alpha$  보다  $\beta$  의 반응성이 매우 크므로 중합반응의 속도 조절이 어렵다. 따라서 고분자량의 폴리글리콜산을 얻기 위해서는 가급적  $\alpha$  이성체만으로 제조해야만 한다. IR에서  $\alpha$  이성체의 특성밴드는  $1406\text{ cm}^{-1}$ 이고  $\beta$  이성체의 특성밴드는  $1195\text{ cm}^{-1}$  이라는 사실은 잘 알려져 있다 [19].

Frazza 등[19]에 의하면  $\beta$  이성체의 결정은 단사정계이고  $\alpha$ 는 사방정계라고 하였다. 廣野 등[35]은 20가  $17.4^\circ$ 에서 강한 회절피크를 보인다고 하였고 두번째로 강한 회절피크가  $24.3^\circ$ 에서 보인다고 하였다.

보통 재결정화전의 글리콜리드의 용점은  $74^\circ\text{C}$  이나 재결정화 후에는  $83.0^\circ\text{C}$  이며, 용융열로부터 Van't-Hoff 식을 이용하여 순도를 결정할 수 있다[36-37]. 순도가 99% 이상인 경우에는 이와같은 방법은 매우 유용하지만 불순물이 많은 경우에는 시료편 채취의 부정확성 때문에 바람직스럽지 못하다[36].

#### 4.2. 폴리글리콜산의 합성

폴리글리콜산은 글리콜산의 직·간접 중합방법을 통하여 얻을 수 있다. 직접중합방법으로 고분자량의 폴리글리콜산을 얻기 위해서는 수분함량이 0.72 중량% 이하인 고도의 탈수가 필요하고 에스테르화 반응중에 생기는 불순물 등을 제거해야 하므로 직접중합방법으로는 수평균분자량, Mn이  $10^4$  이상인 고분자를 얻을 수 없다. 따라서 고분자량의 폴리글리콜산을 제조하기 위해서는 글리콜리드의 개환 중합방법을 사용해야만 가능하다. 중합하기전에 글리콜리드를 에틸 아세테이트와 수분을 제거하여야 한다.

폴리글리콜산은 1954년 Lowe[38]에 의해 처음으로 소개되었으며 그 후 Beck[39], Higgins 등[40]에 의해서도 언급되었으나, 이때 가장 큰 문제는 가수분해에 대한 불안정성이었다. 가수분해에 대한 불안정성을 증가시키기 위해 comonomer에 대한 연구가 계속 진행되어 가수분해의 불안정성을 어느 정도 증가시켰으나 homopolymer에 비해 물리적

성질 등이 낮았다.

그 뒤에 Schmitt 등[15]이 글리콜산의 에스테르화 반응에 의해 저분자량 폴리글리콜산을 만들고 이를 고온에서 열분해하여 글리콜리드를 제조한 다음 개환중합하므로써 봉합사로 사용하기에 적합한 고분자량의 폴리글리콜산을 제조하는데 성공하였다. 봉합사로써 성능을 발휘할 수 있는 고분자량의 폴리글리콜산은 Lewis산이나 기타 다른 금속염 존재하에 글리콜리드의 개환중합을 통하여 얻을 수 있다. Chujo 등[20-21]은 글리콜리드를 개환중합하여 고분자량의 폴리글리콜산을 제조하였으며 Germain 등[34]은 주석화합물에 대한 성질 등을 상세히 기술하였는데 이 중에서도 옥탄산 제 1주석(stannous 2-ethylhexanoate,  $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)$ ) 또는 stannous octoate, 분자량 405.1, 비중 1.26)은 FDA 공인을 얻은 물질로 폴리글리콜산이나 폴리젯산 또는 그들의 공중합체를 중합할 때 촉매로 대부분 사용하고 있다. American Cyanamid사의 Schmitt 등[41]은 폴리글리콜산에 관한 특허를 1967년부터 출원하기 시작하여 그 후 합성에 관한 다수의 특허권을 획득하였다 [15, 42-44]. Schmitt 등[15, 42, 44]은 촉매로 염화주석(stannous chloride)을 사용했고 분자량 조절제로 소량의 라우릴 알코올 등을 사용하였다. Casey와 Epstein[45]은 분자량 조절제로 라우릴 알코올 이외에 inositol을 제안하기도 하였다. 또한 이들은 보통의 폴리글리콜산으로부터 초고분자량 폴리글리콜산을 만드는 방법으로 고상중합을 제안하였다. Kohn 등[46]은 락티드와 글리콜리드 각각의 homopolymer 또는 이들의 공중합체에 관한 중합 메커니즘을 제시하고 여러 종류의 촉매를 사용하여 중합하였는데 촉매중에서 aluminum bromide만이 에스테르기와 결합하여 복합체를 형성한다고 하였다. 또한 촉매로 옥탄산 제 1주석을 사용하였을 경우에 복합체를 형성하지 않는다는 것을 IR(Infrared Spectroscopy)를 통해서 증명하였다. 그밖에도 高柳[47-48] 등은 촉매로 옥탄산 제 1주석을 사용하여 피상중합 즉, 폴리글리콜산의 용점보다 낮은 온도에서 반응을 종결시키는 방법으로 반응기내에서 덩어리된 고분자를 꺼낸 후 분쇄하여 용융방사하므로써 봉합사를 제조하는 방법을 제안하기도 하였다.

최근에 増田 등[49]은 일산화탄소와 알데히드를

고압하에서 직접 중합하여 폴리글리콜산을 실험실적으로 제조하는데 성공하였는데, 용점이 200°C, 2차전이온도가 32°C 이었다.

락티드와 글리콜리드 공중합체의 중합에 대해서는 Fouty[50], Wasserman 등[51], Rosensaft와 Webb[52], Schmitt와 Epstein[53] 등이 있으며 글리콜리드와 caprolactone의 공중합체에 대한 합성과 그들의 성질 등에 관해서는 Shalaby 등[54]이 보고한 바 있다.

폴리글리콜산은 글리콜리드를 trialkyl aluminum이나 염화제 1주석 등의 존재하에서 중합시켜 얻을 수 있으나 FDA에서 인가한 옥탄산제 1주석 촉매[20]를 사용하여 중합한다. Frazza와 Schmitt[19]는 최초로 소량의 알코올 존재하에서 글리콜리드의 중합 반응 메커니즘을 제시하였으며, Wise 등은 trialkyl aluminum 존재하에서 매우 빠른 양이온 중합이 진행된다고 하였다. Gilding과 Reed[20]는 잔류 단량체를 에틸 아세테이트로 제거한 후 중합수율을 측정하였는데 30분 후 80%의 중합수율을 얻었고 3.5 시간에는 96 %를 얻었다.

폴리글리콜산 결정은 사방정계이고 분자구조는 2개의 단량체가 평면 지그재그 형태로 ac 평면에 평행한 시트상 구조를 형성한다. 에스테르기의 밀접한 접근과 조밀한 분자 팩킹 때문에 결정의 밀도(1.69 g/cm<sup>3</sup>)가 매우 크고 용점이 높게 나타난다.

**Table 2.** Miller index and relative intensity of X-ray patterns of PGA powder

(hkl)	Relative intensity	
	(A)	(B)
(110)	s	88.8
(020)	—	100
(103)	—	45.4
(101)	—	33.7
(121)	—	21.4
(211)	—	18.1
(122)	—	14.2
(220)	—	12.2
(004)	—	—
(011)	mw	—
(002)	—	—

(A): 廣野[35], (B): Chatani[55], s: strong, mw: medium strong

廣野 등[35]이 결정한 격자상수는  $a=6.36 \text{ \AA}$ ,  $b=5.13 \text{ \AA}$ ,  $c=7.04 \text{ \AA}$ 이고 공간군은  $D_2^4-P2_12_12_1$ 이라고 하였다. 그러나 Chatani 등[55]은 단위격자가  $a=5.22 \text{ \AA}$ ,  $b=6.19 \text{ \AA}$ ,  $c=7.20 \text{ \AA}$ (섬유축)이라고 하였으며 공간군은  $Pcmn-D_{2h}^{16}$ 이라고 하였다. 이들 연구자 사이에 결정격자 상수나 공간군이 다른데 그 이유는 구조인자 결정시에 원자좌표가 다르기 때문이다. 廣野 등[35]과 Chatani 등[55]이 구한 Miller 지수에 따른 상대강도를 보여준 표가 Table 2이다.

### 4.3. 방사 및 연신

폴리글리콜산은 매우 열에 불안정하면서도 구조가 치밀하여 용해할 수 있는 용매가 극히 적고 또한 단량체의 수율이 낮아 매우 고가인 관계로 용융방사에 관한 연구는 매우 적다.

Kitao 등[56]은 Couette viscometer를 이용하여 유동 활성화에너지를 구한 결과  $32 \text{ kcal/mole}$ 이라고 하였다. 폴리글리콜산이 유동활성화에너지가 매우 큰 이유는 방사시에 열분해에 의한 가스의 걸보기 효과 때문으로 생각된다.  $240\sim 250^\circ\text{C}$ 까지는 동점도가 시간이 길어짐에 따라 약간 감소하는 경향을 보이나  $260^\circ\text{C}$ 에서는 감소가 다소 급격하게 일어난다. 또한 점탄성 측정시  $270^\circ\text{C}$ 에서는 분해가스가 많이 발생하여 토크의 변동이 심하게 일어난다. 따라서 방사온도는  $240\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 하는 것이 적당하다.  $245^\circ\text{C}$ 에서 방사한 후에 중량평균분자량,  $M_w$ 는  $1/2$  정도로 감소된다. 폴리글리콜산의 가공온도는 극히 제한된 범위에서만 가능하다. 폴리글리콜산의 평탄탄성률(plateau modulus),  $G_N^0$ 는  $2.82 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 이며 엉킴분자량(entanglement molecular weight),  $M_e$ 는  $1.6 \times 10^4$ 이다[57]. 실제로 방사 연신하여 섬유를 제조할 경우에 폴리글리콜산 칩은 열에 대한 안정성이 매우 낮고 특히 분자량이 낮은 경우 매우 빠른 결정화 때문에 방사할 경우 급속한 냉각속도가 필요하므로 이론적인 엉킴 분자량에서는 방사 불가능하다. 인장강력이나 탄성률은 분자량이 증가함에 따라 증가함을 보이다가  $4.0 \times 10^4$  이상이 되면  $0.8 \text{ GPa}$  정도의 거의 일정한 값을 보인다. 봉합사를 제조하기 위해서는  $M_w$ 는  $4.0 \times 10^4$  이상의 분자량을 가져야 한다.

新田 등[58]은 폴리글리콜산의 수산기를 초산

무수물로 치환하여 내열성을 향상시킬 수 있다고 하였으며, Chirgwin[59]은 폴리글리콜산의 특수한 방사기에 관한 특허를 출원하였다. 이 밖에도 폴리젯산에 대한 용융방사와 용액방사를 하여 물리적 성질을 연구 보고한 것도 있다[60].

연신비가 증가함에 따라 폴리글리콜산은 (110) 결정면의 넓어짐(broadening)은 감소하나 (020) 결정면의 넓어짐은 증가한다. 다시 말하면 연신비가 증가함에 따라 섬유축방향으로 분자쇄의 배향도는 증가하나 반면에 (020) 결정면 즉 b축에 따라 분자쇄의 무질서도는 증가한다. Chatani 등[55]은 (0k0) 결정면이 (hk0) 결정면보다 훨씬 결정면의 넓어짐이 크다고 하였는데 그 이유는 전자밀도가 b축을 따라 상당히 신장되며 각 원자의 진동은 a나 c축 방향보다 훨씬 크기 때문이라고 하였다. 전자밀도의 분포가 찌그러진 형태를 보이는 것은 카보닐그룹의 산소원자에서 전자밀도가 가장 크기 때문이다. 폴리글리콜산은 b축을 따라 시트가 적층되어 있는 ac 면에 평행한 평면 지그재그 형태이다. 연신비가 증가함에 따라 연신과정에 의한 응력의 유도로 적층된 시트의 수직방향을 따라 쉽게 변형된다는 것을 의미하며 b축을 따라 완전한 결정이 길게 유지되지 못하고 있음을 나타낸다. 즉 b축에 수직인 평면을 따라 무질서도가 증가함을 의미한다. 열진동인자는 b축을 따라 매우 큰 값을 보이며 이는 화학적인 결합 주위의 각 원자의 비틀림 진동이나 분자쇄축 주위의 회전진동에 의해서 설명이 가능하다. 결정면의 넓어짐은 이방성 열적 진동이나 이방성 역학적 성질에 의해 b축을 따라 쉽게 무질서도가 일어난다.

Glick[61]은 방사시에 부착된 유제 및 불순물 등을 효과적으로 제거하는 방법을 제안하였는데, 계면활성제로 sorbitan monooleate를 사용하고 물속에서 초음파를  $10\sim 20$ 초 정도 처리하므로써 불순물을 제거할 수 있다고 하였다. Deprospero[62]는 폴리글리콜산 압출시나 연신시 불순물 등을 효과적으로 제거하는 방법 및 장치를 고안하였다. Cummins 등[63]은 폴리글리콜산 용융방사시 유제로 sorbitan monolaurate와 mineral oil을 크실렌 용매에 희석시켜 섬유에  $0.25\sim 4$  중량% 첨가하는 것을 제안하였다.

폴리글리콜산 봉합사 제조시 소독은 에틸렌 옥사

이드(ethylene oxide)로 하며[64-65], 열처리시 발생하는 승화성물질이나 불순물 등을 제거하는 장치에 대한 특허도 있다[16, 17]. 한편 봉합시 조직 손상을 줄이기 위해서는 코팅을 하여 표면 마찰계수를 낮추어 사의 표면을 매끄럽게 하여야 한다. 이는 매듭의 안전성을 유지시킨다는 측면에서 보면 불리한 특성이기 때문에 적절한 코팅물질을 선택하는 것도 또한 매우 중요하다[66]. 특히 폴리글리콜산 봉합사의 코팅제로는 polyoxyethylene과 polyoxypropylene block copolymer인 Poloxamer 188을 사용하고 있으며[67-70], 이 외에도 다수의 코팅물질에 관한 특허가 있다[71-77].

Glick와 Chirgwin[78]는 폴리글리콜산 봉합사 제조시 1,4-bis(p-toluidino)-anthraquinone인 D & C Green No. 6를 첨가하여 의사들의 외과 수술시 혈액과 봉합사와의 구별을 용이하게 하였다. Glick[79]은 폴리글리콜산 봉합사의 편성밀도에 따른 동물실험을 행한 결과, 편성밀도가 큰 것이 강력도 크며 강력 유지기간도 길다고 하였다.

#### 4.4. 열처리 공정

구조의 안정화측면에서 열처리는 매우 중요한 공정으로 인체 봉합시 봉합사 유지강력에 영향을 주는 핵심인자이다. 열처리온도는 120~140°C가 양호하고 160°C인 한계 열처리온도가 존재한다.

폴리글리콜산 섬유제조시 열처리온도가 증가함에 따라 (110)과 (020)면의 반가폭은 열처리온도가 증가함에 따라 감소하여 안정된 결정의 구조를 갖게 된다. 일반적으로 결정면의 넓어짐은 결정의 불완전도와 결정크기의 분포에 의한 것으로 나누어 생각할 수 있는데 섬유는 일축배향으로 결정면이 (110)과 (020)면 2개의 면이 발달되어 있어 이들이 미치는 효과를 각각으로 나누어 구할 수는 없다[57].

폴리글리콜산 연신 섬유의 방위각 주사시 (110)면이나 (020)면 이외의 새로운 결정면은 나타나나 미연신 섬유인 경우에는 이러한 새로운 결정면은 보이지 않는다. 이는 열처리에 의해 (110)이나 (020)면 이외의 결정면이 열처리에 의해 발달됨을 알 수 있다.

또한 열처리를 하면 열처리온도 근처에서 작은 흡열피크를 보이고 주용융피크는 2중용융피크로 분할되는 현상을 보인다. 작은 흡열피크의 온도는 열

처리온도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하나 2중용융피크 온도는 열처리온도에 무관하게 일정한 값을 보인다. 이는 열처리할 때의 부분용융에 의한 재결정화의 효과에 의한 것이다. 열처리중에 열처리온도 및 열처리시간에 의존하는 큰 결정이 나타나고 승온하면 열처리온도부근의 저온흡열피크에서 부분적으로 용융된다. 용융과 재결정화가 일어나면 결정이 최대 성장하여 고온에서 또다른 하나의 용융피크가 일어난다.

### 5. 폴리글리콜산의 역학적 성질

봉합사를 선택할 때 생체적합성과 역학적 성질 등을 고려하여야 하는데 조직과의 반응은 감염의 관점에서 보면 매우 중요하다. 장선은 습윤시 크롬장선보다 강력손실이 크나 폴리글리콜산 봉합사인 경우 습윤시 강력손실이 전혀 일어나지 않는다. 폴리글리콜산 봉합사는 조직이 완치될 때까지 충분한 강력을 유지하며 조직과의 반응도 적고, 흡수후에 국소 및 전신에 장애가 없는 매우 우수한 봉합사이다 [80-82]. 그러나 Holbrook[83], Sebeseri 등[84]은 인노에서 침지일수에 따른 인장강력 등을 측정할 결과, 3일만에 강력이 완전히 없어지는 사실로부터 노계통의 수술에 사용할 경우 문제가 있음을 지적하였다. Katz와 Turner[85]는 폴리글리콜산 봉합사를 사용하여 최초로 *In-Vivo* 실험을 하였으며 역학적 성질 등을 측정하였는데, 장선보다 우수하다는 것을 보여주었다. 또한 폴리글리콜산 봉합사에 대해 토끼나 쥐 등을 이용하여 조직과의 반응이나 인장강력 등을 침지일수에 따라 실험한 연구논문도 다수 있다 [86-93]. 폴리글리콜산 봉합사는 조직의 종류에 따라 인장강력 등은 차이가 없으며 일주일 지나면 처음 강력의 1/3이 손실되며 2주일이 지나면 80%가 손실된다. 그리고 조직과의 반응이 거의 없으며 일반적으로 장선보다 빨리 흡수된다. 폴리글리콜산 봉합사는 60일만에 완전히 흡수되며[27], 반면에 Vicryl은 90일만에 흡수된다[88]. Koelmel 등[94]은 Poly(p-dioxanone)에 대해, Conn 등[95], Neff 등[96], Postlethwait 등[97]은 Vicryl에 대한 *In-Vivo* 실험을 하였고, 그 밖에도 많은 연구자들이 쥐나 토끼 등의 *In-Vivo* 실험을 진행하였다[27, 98-101].

Williams와 Mort[102]는 효소가 폴리글리콜산 봉합사의 가수분해에 영향을 준다고 하였으며, Herrmann[103]은 폴리글리콜산의 흡수가 esterase의 작용에 의한 것이라고 하였으나, Salthouse[104]는 효소가 가수분해에 전혀 영향을 주지 않는다고 하였다.

Chu[105]는 여러 종류의 수술용 봉합사에 대하여 인장특성에 미치는 pH의 영향을 pH 3.0~10.0에서 행한 결과, 흡수성 봉합사가 비흡수성 봉합사보다 훨씬 더 pH에 대해 민감했으며 장선은 산이나 알칼리 존재하에서 Dexon이나 Vicryl에 비해 상대적으로 큰 강력이 손실된다는 것을 증명하였다. 폴리글리콜산의 가수분해가 먼저 무정형 영역에서 일어나며, 이 기간이 끝나면 다시 결정 영역에서 가수분해가 일어난다고 하였다[106-109].

열중량분석법(Thermogravimetry)과 열증발분석법(Thermal volatilization analysis, TVA)을 사용하여 폴리젓산과 폴리글리콜산 고분자들의 열분해 거동과 열분해시 발생하는 가스를 포집하여 분해 메카니즘을 제안하였다. 초산 무수물로 분자쇄 말단을 아세틸화하면 약 30°C 정도의 초기 열분해 온도가 증가하는 현상을 보였다[22, 110-112].

중합후에 잔존하는 저분자량이나 단량체 등이 초산 무수물로 처리하므로써 제거되며 폴리글리콜산의 말단의 수산기가 아세틸화되어 열안정성이 증가하기 때문이다.

초산 무수물로 처리하기 전의 열분해반응은 중합시 남아있는 미반응 단량체나 저분자량의 올리고머 등이 있어서 말단의 카르복실기가 많기 때문에 decarboxylation이 일어날 수 있는 기회가 많아진다. 따라서 CO<sub>2</sub> 가스가 다량 생산되어 급격한 중량감소를 가져오는 것으로 설명되며 decarboxylation이나 에스테르 상호교환 반응에서 요구되는 온도보다 고온에서는 formaldehyde나 일산화탄소가 생성되는데 저온에서 급격하게 일어난 decarboxylation이나 에스테르 상호교환반응이 초산무수물의 처리에 의해 매우 증가되고 있음을 알 수 있다[110-111, 113]. Cooper 등[113]이 구한 열분해 활성화 에너지는 32.6 kcal/mole이었다.

Chu[81]는 결정화 온도를 201~207°C에서 2°C 간격으로 Dexon 섬유를 가지고 등온결정화 거동을 연구 보고한 바 있는데, 결정화 온도가 증가함에  
유변학, 제 5 권 제 1 호, 1993

따라 실험치가 Avrami식에 근접한 결과를 보이기는 하였으나 n이 정수일 때 Avrami식으로 폴리글리콜산의 결정화 거동을 설명할 수 없다고 하였다. Avrami식에서 n이 정수가 아닌 이유에 대한 것은 본래 Avrami식의 물리적 가정으로는 설명할 수 없다. 이와같은 이유는 시간에 따른 결정화가 핵화밀도, 성장속도의 다양화, homogeneous 혹은 heterogeneous nucleation 등이 합쳐져서 나타나기 때문이다. 일반적으로 Avrami 지수와 관련지어 성장의 구조나 핵화형태를 명확하게 설명하는 것은 어렵다.

Ishida 등[114]은 폴리글리콜산의 유전율 및 점탄성 거동을 연구하였는데, 고온의 피크를  $\alpha$  피크(60°C)라고 하였으며 저온의 피크를  $\beta$  피크(-20°C)라고 하였다. 결정화도가 증가함에 따라  $\alpha$  피크는 감소하나  $\beta$  피크는 거의 변화하지 않는다고 하였다.  $\alpha$  피크는 주쇄의 확산 운동에 기인한 것이며  $\beta$  피크는 주쇄분자의 국부 꼬임운동에 기인한 것이라고 하였다.

Chu[115]는 여러 종류의 봉합사에 대한 변형률에 따른 응력완화 실험을 행하였는데, Prolene이 가장 큰 응력완화 현상을 보였으며, Dexon과 Vicryl은 낮은 변형률에서 응력완화 현상이 거의 비슷했다. Chu[116-118]는 폴리글리콜산의 등온 결정화거동을 연구하였는데 결정화온도가 증가함에 따라 선형적으로 결정화도는 증가하지 않는다고 하였으며, 결정화 온도가 167°C 이하에서는 결정화도의 변화가 거의 없었다. 또한 침지 일수와  $\gamma$  조사량에 따라 pH의 변화와 인장강력의 변화를 폴리글리콜산과 Vicryl을 가지고 실험하였는데 pH는 침지일수가 증가함에 따라 감소하였고 pH-시간 곡선은 S자 형태를 보였다. 초기 분해단계에서 tie-chain의 파괴가 일어나고 결과적으로 결정블럭이 연속적으로 파괴되어 pH의 급격한 감소를 가져오는 것이라 하였다. Browning와 Chu[80]는 Dexon을 사용하여 침지일수에 따른 *In-Vitro* 실험을 하여 역학적 성질을 조사하였다. 변형률이 가해진 상태에서 열처리한 것이 자유로운 상태에서 열처리한 것보다 가수분해속도는 낮았다. 자유로운 상태에서 열처리 하면 tie-chain 분자쇄가 자유로운 상태의 배좌로 환원되며 또한 결정 영역이 연신하기전의 원상태로 되돌아 갈려고 하는 성질이 있기 때문이라고 하였다. Herrmann[103]은 여러 종류의 봉합사에 관한 매듭강력, 매듭



안전성 등을 실험하였다. 그 결과 가장 강한 것은 금속봉합사이고 천연섬유가 가장 약했다. 매듭의 안전성은 봉합사 사이의 마찰과 관계가 있으며 금속섬유가 가장 매듭 안전성이 우수하며, wax, teflon, 실리콘 등으로 코팅하면 가장 약한 매듭안전성을 보였다. 폴리글리콜산 봉합사는 폴리에스테르와 비슷한 인장강력을 보였다. Hunter 등[119]은 매듭 강력을 증가시키는 방법을 제안하였다. Rodeheaver 등[101]은 수술용 봉합사의 강경도(stiffness)를 정의하였으며 각종 봉합사에 대한 강경도를 측정하여 보고한 바 있다. 최근에 Chu[24]는 22종류의 수술용봉합사에 대한 강경도 시험기를 이용, 강경도를 측정하여 유연성 정도를 파악하였다. 폴리글리콜산은 합성흡수성 봉합사중에서 가장 강성이 큰데, 그 이유는 두개의 인접한 에스테르결합 사이에 매우 짧은 CH<sub>2</sub> 면간거리를 가지고 있기 때문이다. 봉합사의 굵기가 증가함에 따라 유연성은 감소하며 분자량이 큰 고분자로 코팅하면 훨씬 유연성이 떨어진다. 편성한 것은 화학조성에 관계없이 유연성이 양호하다. Gore-Tex는 모노필라멘트인데도 불구하고 모노필라멘트 형태로 된 것중에서 가장 양호한 유연성을 보이는데, 그 이유는 섬유 내부에 미세공이 있기 때문이다. Thacker 등[120]은 매듭의 종류, 매듭 안전성 등에 따른 봉합사의 역학적 성질 등에 관해 검토하였다.

Carter 등[121]은 폴리글리콜산/폴리젯산(90/10) 공중합체를 압출하여 필름을 만들어서 용매 에칭방법에 의해 주사전자현미경을 사용하여 구정형태를 관찰하였다. 구정의 직경은 200 μm이었다. Mohajer 등[122]은 글리콜리드와 락티드의 공중합체를 연신비에 따라 결정화 거동을 연구하였는데 연신비가 3까지는 구정의 크기가 거의 비슷하나, 그 이상인 경우 연신비가 증가함에 따라 구정의 크기는 감소함을 보였고, 핵화밀도는 증가하였다. 연신속도도 연신비와 유사한 결과를 나타내었다.

결정면의 넓어짐은 시료만의 넓어짐과 기기상수 및 물리적 인자에 의한 넓어짐으로 나누며, 시료만의 넓어짐은 결정크기의 분포에 의해 일어나는 경우와 결정격자의 불완전도에 의해 일어나는 경우로 분리된다. 임의의 결정면 회절곡선으로부터 기기상수 및 물리적 인자에 의한 넓어짐을 제거하면 시료만의

회절곡선이 얻어지는데, 이를 Gauss나 Cauchy 함수로 나타내어 결정크기에 의한 것과 결정격자의 불완전도에 의한 것으로 분리한다[123, 124].

회절곡선의 폭이 넓은 경우에는 Gauss 함수가 폭이 좁은 경우에는 Cauchy 함수가 잘 맞는데 고분자의 회절곡선은 폭이 넓기 때문에 Cauchy 함수보다 Gauss 함수가 잘 맞는다. Schoening[123]은 적분폭으로부터 결정 크기와 불완전도를 평가함에 있어 둘다 Gauss 함수로 나타낼 때와 혹은 결정크기는 Cauchy 함수로 불완전도는 Gauss 함수로 나타내는 경우가 Fourier 변환 방법으로 구하였을 때와 잘 일치한다고 하였다. Gauss-Gauss이나 Cauchy-Gauss으로 구한 결정의 크기나 불완전도는 폴리글리콜산인 경우에 결정크기가 비슷하며 Razu-mova 등[125]에 의하면 폴리글리콜산은 결정영역과 무정형영역이 교대로 있는 반복주기가 대략적으로 100 Å인 microfibril의 다발로 이루어져 있다고 하였고 Kim[57]에 의하면 결정크기가 85~96 Å이었다. 침지일수가 증가함에 따라 결정의 크기와 불완전도가 14일까지는 증가하다가 21일인 경우에는 다소 감소하였다. 이는 영성하게 채워진 무정형영역의 분자쇄가 짧게 절단되어 재배열되므로써 일시적으로 결정처럼 보여 결정크기가 증가하는 것으로 생각된다.

Chu 등[80]에 의하면 *In-Vitro*시 침지일수가 증가함에 따라 2중용융피크로 분할되는 현상을 보고하였는데 부분용융에 의한 재결정화에 의해서 나타난 피크라고 하였다. 이러한 재결정화 과정은 영킴이 덜하기 때문에 유동성이 양호하여 가수분해에 대한 저항성이 떨어진다. 침지일수가 증가함에 따라 용점은 감소하며, 결정화도는 증가한다. 그 이유는 칩의 표면에서 피브릴(fibril)이 덜 함유된 부분으로 수분이 침투하여 표면에서 먼저 크랙(crack)이 일어나고 이와같은 크랙이 점점 발달하여 중심부로 크랙이 전파된다. 따라서 크랙사이에서 이물질이 혼입되어 용점강화가 일어난다. 또한 결정화도는 2단계 분해거동을 보이는데 즉 침지일수가 7일까지는 급격하게 결정화도가 증가하다가 그 이상의 침지일수에서는 서서히 증가한다. 즉 침지 7일까지는 무정형영역을 이루는 에스테르결합이 절단되어 가수분해가 무정형영역에서 지배적으로 일어나고, 그 이

상의 침지일에서는 무정형영역의 가수분해 정도가 점점 감소된다. 가수분해는 보통 에스테르결합의 파괴를 가져오며 또한 강력을 유지하는 tie-chain의 절단에 의해 결국에는 인장강력이나 역학적 성질 등의 손실을 가져온다. 폴리글리콜산의 가수분해는 이종이며, 비촉매이고, 고체-액체 반응이다. 폴리글리콜산은 수소 뿐만 아니라 수산기 이온의 존재하에서 가수분해가 일어난다. Ginde와 Gupta[126]는 무배향된 칩과 방사, 연신하여 열처리한 섬유에 대한 산과 알카리의 존재하에서 가수분해 거동을 연구하였는데 이들에 의하면 분자쇄의 배향이 가수분해 거동에 있어서 매우 중요한 역할을 한다고 하였다.

무배향 칩의 분해는 구정의 표면에서 분해가 시작되어 구정의 중심부로 진행되는데 그 형태가 방사상인 모습을 보인다. 구정이 방사상으로 분해되는 이유는 Keith와 Padden[127]이 제안한 구정의 발달 모형으로부터 설명이 가능한데 구정은 먼저 환율의 섬유질에서 출발하여 어린 나무잎처럼 되고 이것이 발달하여 구정을 형성하는데 이웃한 구정과 충돌할때까지 성장한다. 따라서 구정의 발달 진행과정중에서 피브릴이 덜 채워져서 구조가 치밀하지 못한 구정의 표면에서 가수분해에 의해 크랙이 일어나고 전파되어 방사상으로 분해가 진행되어 결국에는 파괴된다. 연신섬유인 경우에 섬유축에 수직으로 분해되며 디스크상으로 절단된다.

## 6. 폴리글리콜산의 응용분야

폴리글리콜산은 봉합사 이외에도 분말로 된 폴리글리콜산을 튜브, 도뇨관, drain, 수술용 장갑 등의 표면에 뿌려서 접착성을 없애는데 사용하기도 하며 [128], 또한 고체 보철재료[16, 129], bone filler [130, 131]로 이용되기도 한다. 폴리글리콜산은 용매에 대한 용해도가 낮는데 반해 폴리젯산이나 락티드와 글리콜리드 공중합체는 용해성이 매우 우수하기 때문에 이들 고분자를 의약전달용 매트릭스 [132, 133], 의약의 방출제어용[134, 135] 등에 이용하려는 연구가 매우 많이 이루어지고 있으며, 또한 산업용, 농업용 등으로도 사용가능성이 매우 높다. 의료 및 의약용의 생체내 분해흡수성 고분자 재료로서 가장 중요한 조건은 분해 생성물이 생체에 대해

독성을 나타내지 않아야 한다. 이러한 조건을 만족하고 외과용 재료나 약물전달 시스템용으로 임상시험까지 이루어져, 사용이 현실적인 단계에 도달하고 있는 재료로써 폴리젯산계통을 중심으로한 선형폴리에스테르계의 생체내 분해흡수성 에스테르 밖에 없다. American Home Products사[49]는 글리콜리드-락티드 공중합체를 의약방출제어용 캡슐로 이용하려고 하며 Du Pont사는 농업용 등의 생분해성 고분자로 활용하려고 한다.

## 7. 결 론

봉합사의 역사 및 종류와 폴리글리콜산 봉합사의 제조공정 등에 관한 지금까지 이루어진 연구결과를 알아보았다. 폴리글리콜산은 열에 대한 안정성이 부족하므로 이의 해결방법으로 용액방사가 생각되나 구조의 치밀성 때문에 녹일 수있는 용매가 없는 관계로 곤란하다. 그러나 젯산과의 공중합체는 용해성이 양호한 관계로 용액방사 뿐만 아니라 용액방사가 가능하여 현재는 이 분야에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 폴리글리콜산인 경우에도 원료인 글리콜리드 제조공정 및 중합공정의 단순화만 실현된다면 보다 저렴한 가격의 봉합사 뿐만 아니라 생분해성 재료로 활용분야의 확대가 기대된다. 최근 산업용 포장재 등의 공해문제가 심각하게 대두되고 있어 생분해성 고분자에 대한 관심이 고조되고 있고 이에 관한 연구도 매우 활발하게 진행되고 있다.

앞으로의 흡수성 봉합사 제조에 관한 연구는 제조공정단계의 단순화가 주된 연구과제로 생각되며 예를 들면 편성공정이 생략된 모노필라멘트 형태의 봉합사가 그 일례로 이미 생산 시판되고 있다. 또한 이상적인 특성을 지닌 합성 봉합사 개발의 연구도 계속 진행되리라 본다.

## 참고문헌

1. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, and G.T. Seaborg, *Encyclopedia of chemical technology*, **22**, 433-447, John Wiley & Sons (1983).
2. 吉田昭一, 外科治療, **25**(6), 669-680 (1971).

3. 小林寛伊, 都築正和, 醫器學, **50**, 113-115 (1980).
4. J.W. Alexander, J.Z. Kaplan, and W.A. Altemeier, *Ann. Surg.*, **165**, 192-199 (1967).
5. H. Laufman and T. Rubel, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **145**, 597-608 (1977).
6. H. Tera and C. Aberg, *Acta. Chir. Scand.*, **141**, 75-83 (1975).
7. H. Tera and C. Aberg, *Acta. Chir. Scand.*, **142**, 1-7 (1976).
8. S. Varma, W.V. Lumb, L.W. Johnson, and H.L. Ferguson, *Am. J. Vet. Res.*, **42**, 571-574 (1981).
9. V.S. Nirankari, J.W. Karesh, and R.D. Richar, *Am. J. Ophthal.*, **95**, 515-519 (1983).
10. N. Doddi, D. Wasserman, and C.C. Versfelt, *U.S. Pat. 4,052,988* (1977).
11. G.T. Rodeheaver, T.A. Powell, J.G. Thacker, and R.F. Elich, *Am. J. Surg.*, **164**, 544-547 (1987).
12. D.J. Casey and M.S. Roby, *U.S.Pat. 4,429,080* (1984).
13. D.J. Casey, P.K. Jarrett, and L. Rosati, *U.S.Pat. 4,716,203* (1987).
14. A.R. Katz, D.P. Mukherjee, A.L. Kaganov, and S. Gordon, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **161**, 213-222 (1985).
15. E.E. Schmitt, M. Epstein, and R.A. Polistina, *U.S. Pat. 3,442,871* (1969).
16. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,739,773* (1973).
17. J.F. Mcpherson and A. Glick, *U.S.Pat. 3,772,420* (1972).
18. A. Glick and J.B. Mcpherson, *U.S.Pat. 3,626,948* (1971).
19. E.J. Frazza and E.E. Schmitt, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **1**, 43-58 (1971).
20. D.K. Gilding and A.M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459-1464 (1979).
21. K. Chujo, H. Kobayashi, J. Suziki, and S. Tokuhara, *Die Macromol. Chemie.*, **100**, 267-270 (1967).
22. I.C. McNeill, *Eur. Polym. J.*, **3**, 409-421 (1967).
23. J.A. Ray, N. Doddi, D. Regula, J.A. Williams, and A. Melveger, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **153**, 497-507 (1981).
24. C.C. Chu, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **168**, 233-238 (1989).
25. Dia Research Institute, Inc., 醫療用新材料, 140-140 (1987).
26. 筏義人, 高分子加工, **30**, 255-261 (1981).
27. R.F. Larson, *New Zealand Veterinary J.*, **26**, 258-259 (1978).
28. 上田智子, 石原一顔, 中林宣監, 纖維と工業, **47**, p 126-p1/32 (1991).
29. 土肥, 義治, 工業調査會, 296-320 (1990).
30. H. Dahlke, N. Dociu, and K. Thrurau, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 251-268 (1980).
31. Du Pont catalogue, *Hydroxyacetic acid 70% solution technical properties, uses, storage and handling*.
32. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,297,033* (1967).
33. E.E. Schmitt, M. Epstein, and R.A. Polistina, *Brit. Pat. 1,188,295* (1968).
34. C.E. Lowe, *U.S.Pat. 2,668,162* (1954).
35. 廣野浩由, 和才剛, 三枝武夫, 吉川淳二, 工業化學雜誌, **67**(4), 604-607 (1964).
36. Du Pont test method, *Glycolide determination of purity*, Method No. G6300.110.01 CW(P) (1988).
37. 神戸博太郎, 熱分析, 7章, 講談社(1984).
38. L.D. Chirgwin, *Brit. Pat. 1,183,875* (1967).
39. M.L. Beck, *U.S.Pat. 2,585,427* (1952).
40. N.A. Higgins, *U.S.Pat. 2,676,945* (1954).
41. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,297,033* (1967).
42. E.E. Schmitt, M. Epstein, and R.A. Polistina, *Brit. Pat. 1,188,295* (1968).
43. D.J. Casey and M. Epstein, *U.S.Pat. 3,890,283* (1975).
44. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,468,853* (1969).
45. D.J. Casey and M. Epstein, *U.S.Pat. 3,912,692* (1975).
46. F.E. Kohn, J.G. Van Ommen, and J. Feijan, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1081-1088 (1983).
47. 高柳弘, 新田一成, 浦大輔, 日本國特許 昭58-98329 (1983).
48. 高柳弘, 小林忠, 日本國特許 昭63-17929 (1988).
49. 増田, 隆志, 工業材料, **39**, 34-36 (1991).
50. Canadian Pat. 808,731, R.A. Fouty (1969).
51. D. Wasserman and C. Curtis, *U.S.Pat. 3,839,297* (1974).
52. M.N. Rosensaft and R.L. Webb, *U.S.Pat. 4,300,565* (1981).
53. E.E. Schmitt and M. Epstein, *U.S.Pat. 3,867,190* (1975).
54. S.W. Shalaby and D. Jamiolkowski, *Polym. Prepr.*, **26**, 190-190 (1985).
55. Y. Chatani, K. Suehiro, and Y. Okita, *Die Makromol. Chemie.*, **113**, 215-229 (1968).
56. T. Kitao, Y. Sugiyama, T. Konishi, Y. Kimura, S. Ohaya, and M. Araki, *Kobunshi Ronbunshu*, **41** (12), 717-725 (1984).

57. H. Y. Kim, Ph.D. thesis, Mechanical properties and degradation behaviour of the polyglycolic acid suture materials (1993).
58. 新田一成, 日本國特許, 昭56-157422 (1981).
59. L.D. Chirgwin, *U.S.Pat.* 3,414,939 (1968).
60. B. Eling, S. Gogolewski, and A.J. Penning, *Polymer*, **23**, 1587-1593 (1982).
61. A. Glick, *U.S.Pat.* 3,600,223 (1969).
62. D.A. Deprospero, *U.S.Pat.* 3,565,869 (1968).
63. P.W. Cummings, J.H. Goodman, A. Glick, J.B. Mcpherson, and E.J. Mccusker, *U.S.Pat.* 3,954,635 (1976).
64. A. Glick, *U.S.Pat.* 3,728,839 (1973).
65. M. Szycher, *Biocompatible polymers, metals, and composites*, Chap. 22, Technomic Publishing Co. Inc. (1983).
66. 小林寛伊, 手術, XXXVI(12), 1369-1374(1982).
67. V.A. Perciaccante and H.P. Landi, *U.S.Pat.* 4,047,533 (1977).
68. J.D. Rhum, *U.S.Pat.* 4,649,920 (1987).
69. S.W. Shalaby and D.D. Jamiolkowaki, *U.S.Pat.* 4,105,034 (1978).
70. V.A. Perciaccante and H.P. Landi, *U.S.Pat.* 4,043,344 (1977).
71. D.W. Wang, D.J. Casey, and L.T. Lehmann, *U.S. Pat.* 4,705,820 (1987).
72. J.P. Kendrick, C.D. James, and L.L. Theodore, *Eur.Pat.* 0,261,470 (1988).
73. F.V. Mattei and D.W. Regula, *U.S.Pat.* 4,532,929 (1985).
74. F.V. Mattei, *U.S.Pat.* 4,201,216 (1980).
75. L.T. Lehmann, *U.S.Pat.* 4,711,241 (1987).
76. H.W. Jacobson, *U.S.Pat.* 3,498,957 (1970).
77. D. Wasserman and A.J. Levy, *U.S.Pat.* 3,792,010 (1974).
78. A. Glick and L.D. Chirgwin, *U.S.Pat.* 4,008,303 (1977).
79. A. Glick, *U.S.Pat.* 3,565,077 (1971).
80. C.C. Chu and A. Browing, *J. Biomed. Mater. Res.*, **22**, 699-712(1988).
81. C.C. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3133-3141 (1985).
82. K.S. Devi and P. Vasudevan, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25(3)**, 315-324 (1985).
83. M.C. Holbrook, *Brit. J. Urol.*, **54**, 313-315 (1982).
84. O. Sebeseri, U. Keller, P. Spreng, R. Tscholl, and E. Zingg, *Invest. Urol.*, **12**, 490-493 (1975).
85. A.R. Katz and J.T. Turner, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **131**, 701-716 (1970).
86. E. Echeverria and J. Jimenez, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **131**, 1-14 (1970).
87. F.O. Bergman, S.J.H. Borgstr m, and D.E.W. Holmlund, *Acta. Chir. Scand.*, **137**, 193-200 (1971).
88. P.H. Craig, J.A. Williams, and K.W. Davis, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **141**, 1-10 (1975).
89. R.W. Postlethwait, *Arch. Surg.*, **101**, 489-494 (1970).
90. R.A. Miller, J.M. Brady, and D.E. Cutright, *J. Biomed. Mater. Res.*, **11**, 711-719 (1977).
91. J.B. Eilert, P. Binder, P.W. Mckinney, J.M. Beal, and J. Conn, *Am. J. Surg.*, **121**, 561-565 (1971).
92. D.F. Williams, *Am. J. Surg.*, **147**, 197-204 (1984).
93. B.R. Bratton, D.G. Kline, A.R. Hudson, and W.T. Coleman, *J. Surg. Res.*, **31**, 482-489 (1981).
94. D.F. Koelme, D. Jamiolkowski, S.W. Shalaby, and R.S. Bezwada, *U.S.Pat.* 4,546,152 (1985).
95. J. Conn, R. Oyasu, M. Welsh, and J.M. Beal, *Am. J. Surg.*, **128**, 19-23 (1974).
96. M.R. Neff, G.L. Holtz, and W.L. Betsill, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **151**, 20-23 (1985).
97. R.W. Postlethwait and B.M. Smith, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **140**, 377-380 (1975).
98. S.D. Cook, M.A. Kester, and M.E. Brunet, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 1347-1357 (1986).
99. D.F. Williams, *Mater. Appl.*, 179-182(1980).
100. T.N. Salthouse and B.F. Matlacga, *J. Surg. Res.*, **19**, 127-132 (1975).
101. G.T. Rodeheaver, D.C. Borzelleca, J.G. Thacker, and R.F. Edlich, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **164**, 230-236 (1987).
102. C.P. Sharma and D.F. Williams, *Eng. Med.*, **10**, 8-10 (1981).
103. J.B. Herrmann, *Am. Surg.*, April, 209-217 (1971).
104. T.N. Salthouse and B.F. Matlage, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **142**, 544-550 (1976).
105. C.C. Chu, *Ann. Surg.*, **98**, 223-228 (1983).
106. C.C. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1727-1734 (1981).
107. C.C. Chu and Campbell, *J. Biomed. Mater. Sci.*, **16**, 417-430 (1982).
108. C.C. Chu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 117-124 (1982).
109. A. Browing and C.C. Chu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 613-632 (1986).
110. I.C. Mcneill and H.A. Leiper, *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 267-285 (1985).
111. I.C. Mcneill and H.A. Leiper, *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 309-326 (1985).

112. I.C. Mcneill and H.A. Leiper, *Polym. Degrad. Stab.*, **12**, 373-385 (1985).
113. D.R. Cooper, G.J. Sutton, and B.J. Tighe, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2045-2056 (1973).
114. Y. Ishida, H. Ito, and M. Takayanagi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **3**, 87-94 (1965).
115. C.C. Chu, *Adv. Biomater.*, **3**, 655-660 (1982).
116. C.C. Chu, *Adv. Biomater.*, **3**, 781-786 (1982).
117. C.C. Chu, *Polymer*, **26**, 591-594 (1985).
118. C.C. Chu, *Ann. Surg.*, **12**, 490-493 (1981).
119. A.W. Hunter and N.H. Rosen, *U.S.Pat. 3,791,388* (1974).
120. J.G. Thacker, G. Rodeheaver, and J.W. Moore, *Am. J. Surg.*, **130**, 374-380 (1975).
121. B. Carter and G.L. Wilkes, *Polym. Prepr.*, **24**, 90-91 (1983).
122. Y. Mohajer, G.L. Wilkes, and B. Orler, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 319-327 (1984).
123. L.E. Alexander, *X-ray diffraction methods in polymer science*, Chap. 7, Robert E. Krieger Publishing Co. Inc. (1979).
124. Rigaku Corp., *Instruction manual for D/max system application software crystallite size & lattice distortion analysis program*, Manual No. ME201 PW5.
125. G.E. Zaikov, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25(4)**, 551-597 (1985).
126. R.M. Ginde and R.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2411-2429 (1987).
127. D.C. Bassett, *Principles of polymer morphology*, Chap. 1-3, Cambridge University Press (1981).
128. B.A. Semp, *U.S.Pat. 3,728,739* (1973).
129. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,463,158* (1969).
130. S.-H. Hyon, K. Jamshida, and Y. Ikada, *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 771-776 (1985).
131. S. Higashi, T. Yamamura, and T. Nakamura, *Biomaterials.*, **7**, 183-187 (1986).
132. B.K. Carter and G.L. Wilkes, *Polym. Prepr.*, **24**, 77-78 (1983).
133. E.E. Schmitt and R.A. Polistina, *U.S.Pat. 3,991,766* (1976).
134. A. Hoffman, *Am. Chem. Soc. Sym.*, No. 256, 13-29 (1984).
135. *U.S.Pat. 4,637,931* (1987).

### 저자약력

#### 김상용

1958 서울대학교 공과대학 섬유공학과(학사)  
 1961 서울대학교 공과대학 섬유공학과(석사)  
 1972 미국 North Carolina 주립대학교(박사)  
 현재 서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과 교수

#### 김학용

1981 전북대학교 공과대학 섬유공학과(학사)  
 1983 서울대학교 공과대학 섬유공학과(석사)  
 1984 삼양사 종합연구소 연구원  
 1993 서울대학교 공과대학 섬유공학과(박사)  
 현재 삼양사 중앙연구소 선임연구원