

In Vitro 분해가 PLA/PEG 용융블렌드 섬유의 무게감량률 및 인장강도에 미치는 영향

윤철수 · 지동선[†]

단국대학교 파이버시스템공학과

(2009년 7월 8일 접수, 2009년 8월 4일 수정, 2009년 9월 3일 채택)

Effect of *In Vitro* Degradation on the Weight Loss and Tensile Strength of PLA/PEG Melt Blend Fiber

Cheol Soo Yoon and Dong Sun Ji[†]

Department of Fiber System Engineering, Dankook University,

San 126, Jukjeon-dong, Suji-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received July 8, 2009; Revised August 4, 2009; Accepted September 3, 2009)

초록: PLA와 PEG를 사용하여 용융블렌드 방법으로 PLA/PEG 블렌드 섬유를 제조한 후 *in vitro* 환경조건인 pH 7.4, 온도 37 °C의 완충용액에서 1~8주 동안 가수분해한 다음 무게감량률 및 인장강도 등에 미치는 영향을 검토하였다. 가수분해 시간이 1주에서 8주까지 증가함에 따라 블렌드 시간은 10~30분으로, PEG 함량은 5~30 wt%로 증가할수록 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률은 증가하는 경향이, 인장강도 및 인장탄성률은 감소하는 경향이 현저하게 나타남을 확인하였다. 결론적으로 가수분해 시간 2주까지는 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률은 약 0.9% 이내이고 강도유지율은 약 90% 이상을 나타냄으로써 임계상처치유기간 중 양호한 강도가 유지될 수 있음을 확인하였다.

Abstract: PLA/PEG blend fibers composed of poly (lactic acid) (PLA) and poly (ethylene glycol) (PEG) were prepared via melt blending and spinning for bioabsorbable filament sutures. The blend fibers hydrolyzed with the immersion in a phosphate buffer solution at pH 7.4 and 37 °C for 1~8 weeks. The effects of blending time, blend composition, and hydrolysis time on the weight loss and tensile strength of the hydrolyzed blend fibers were investigated. After hydrolysis, the weight loss of the blend fibers increased with increasing PEG content, blending time, and hydrolysis time. The tensile strength and tensile modulus of the blend fibers decreased with increasing PEG content, blending time, and hydrolysis time. Therefore, it can be concluded that the weight loss of the PLA/PEG blend fibers was less than 0.9% even at hydrolysis time of 2 weeks and their strength retentions were over 90%.

Keywords: poly (lactic acid), poly (ethylene glycol), suture, tensile strength, hydrolysis.

서 론

일반적으로 봉합사는 생체내에서의 분해흡수 여부에 따라 흡수성 봉합사와 비흡수성 봉합사의 두 가지로 크게 나눌 수 있다. 이 중에서 흡수성 봉합사는 소재에 따라 다시 천연고분자계와 합성고분자계로 나눌 수 있다.¹ 천연고분자계에는 장선(catgut), 셀룰로오스 유도체, 콜라겐 등이 있고, 합성고분자계에는 지방족 폴리에스터, 고분자 산무수물, 폴리ortho에스터 등이 있다. 특히, 이러한 생체분해 흡수성 고분자로서 흡수성 봉합사에 요구되는 가장 중요한 특성은 생체적합성, 생체흡수성, 생체반응성 및 안정성 등이다. 그러나, 무엇보다도 외과수술용 흡수성 봉합사는 생체내에서 이물질 반응을 일으키지 않

면서 무해한 물질로 분해되어야 하고 임계상처치유기간중 비흡수성 봉합사보다도 매우 높은 안정성이 요구된다고 할 것이다.^{2,3} 현재 개발되어 사용되고 있는 합성고분자계 봉합사는 천연고분자계에 비하여 두께가 일정하고 생체조직과의 반응성이 낮다는 장점이 있으나 생체내 분해속도, 절단강도, 절단신도, 매듭안정성, 강도유지율, 조직통과성 등이 좋지 못하여 개선하여야 할 문제점이 많이 있다.⁴ 그러므로, 이와 같은 외과적인 여러 가지 수술상황과 상처치유과정에서 요구되는 강도유지율 등으로 인해 새로운 소재의 개발이 시급한 실정이다.

한편, 생분해성 고분자이며 생체적합성이 우수한 특성을 갖는 대표적인 고분자는 PLA이다.⁵ PLA의 원료는 식물의 전분으로부터 얻어지고 사용 후 자연환경에 그대로 버려도 가수분해와 미생물인 효소의 작용으로 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해된다.⁶ 또한, PLA는 강

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

도유지기간이 6개월에서 1년으로서 효소 및 미생물에 의해 큰 영향을 받지 않고 가수분해되어지기 때문에 긴 강도유지기간이 요구되는 약물방출 조절재료 및 골절된 뼈의 접합재 등에 이용되어 왔다.⁷ 따라서, 수술용 봉합사로의 응용에 있어서 PLA는 PGA나 PGA 유도체보다 분해흡수기간이 길고 서서히 분해되므로 PLA를 흡수성 봉합사로 이용하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 그러나, PLA 역시 고결정성이며 높은 유리전이 온도로 인해 강직하고 비틀림 강도가 낮아 유연성이 요구되는 소재로는 응용상에 문제가 있을 뿐만 아니라 생체내에서의 분해속도제어가 어렵기 때문에 지금까지 외과수술용 흡수성 봉합사로서의 이용에 다소 어려움이 있는 것도 사실이다.⁸

Poly(ethylene glycol) (PEG)는 이온성을 띠지 않는 무독성의 친수성 고분자로서 물의 온도에 따른 가수분해특성이 매우 다양하기 때문에 각종 콜로이드나 입자의 안정제로 오래 전부터 사용되어 왔다.^{9,10} 최근에 와서는 생체내에서의 단백질흡착 문제가 심각히 대두되고 있는데 친수성 고분자들 중에서 PEG는 단백질 흡착억제효과가 매우 높은 것으로 알려져 있다.¹¹ 이 경우 PEG가 도입된 재료 표면이 수용액 내에서 혈장 단백질의 흡착을 억제하는 이유는 PEG가 물 속에서 아주 낮은 계면 자유에너지를 갖고 수화된 사슬의 유동성이 상당히 크기 때문인 것으로 해석되고 있다.¹²

이상에서 볼 때 PLA와 PEG의 장점을 접목한다면 보다 우수한 특성을 갖는 의료용 소재를 개발할 수 있을 것이라 생각되며, 이와 관련하여 PLA에 PEG를 도입하기 위한 연구들을 살펴보면 Park 등은¹³ emulsion solvent evaporation 방법으로 PLLA/PEG 공중합체를 함유한 에리트르마이신 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때 제조된 PLLA/PEG 공중합체가 원료 PLA 고분자보다 분해속도가 빠르며 무게감량도 크게 일어난다고 보고하였다. 그리고, Ivanova 등은¹⁴ PEG/PLA 다이블록공중합체의 분해특성과 표면특성을 고찰하여 보고하였는데 PEG의 함량증가에 따라 분해속도증가와 단백질흡착억제효과가 향상된다고 보고한 바 있다. 특히 Hu 등은¹⁵ PLA와 PEG를 190 °C에서 용융블렌드 방법으로 블렌드를 제조하였으며 이때 제조된 블렌드들의 결정화도와 기계적 특성을 고찰하였는데 블렌드 내의 PLA의 결정화도는 블렌드의 냉각속도에 크게 의존하며 PEG의 결정화도는 블렌드의 조성비에 기인하며 순수 PLA에 비하여 초기탄성률은 낮아지는 경향을 보인다고 보고하였다. Lai 등은¹⁶ 무게평균 분자량이 200000인 PLLA와 말단기의 -OH기의 수가 0, 1, 그리고 2개로 각기 구조가 다르며 무게평균 분자량이 2,000인 PEG를 solution casting 방법으로 블렌드를 제조한 후 이들을 180 °C에서 3분간 열처리한 후에 열적 특성을 고찰한 결과 말단의 -OH기 수에 영향을 받지않고 모든 블렌드의 Flory interaction parameter 값이 음수를 나타내어 열역학적으로 상용성이 있다고 보고하였다. Nakane 등도¹⁷ PLA와 PEG의 공용매인 클로로포름을 사용하여 solution casting으로 PLA/PEG 블렌드를 제조한 후 필름의 기계적 특성을 고찰한 결과 영률은 감소하고 신도는 증가한다고 보고하였다. 그러나, 지금까지 PEG를 PLA에 도입하려는 많은 선행연구들이 논의되어 왔지만 PLA/PEG 용융블렌드 제조에 있어서 두 고분자간의 화학적인 반응에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 이러한 관점에서 폴리 에테르계의 poly(ethylene glycol) (PEG)를 지방족 폴리에스테르계의 생분해성 고분자인 poly(lactic acid) (PLA)에 용융블렌드 방법으로 도입할 경우 PEG 말단의 알콜기(-OH)가 PLA 주사슬의 에

스티기(-COO)의 탄소를 공격하는 가알콜분해 반응(alcoholysis)에 의해 PLA/PEG diblock 공중합체가 형성될 수 있으며 또한 형성된 PLA/PEG diblock 공중합체의 말단의 알콜기가 블렌드 내에 다른 PLA 주사슬의 에스티기의 탄소를 공격하여 PLA/PEG/PLA triblock 공중합체가 형성될 수 있을 것으로 생각된다. 그리고, 다른 반응으로 PLA 말단의 카복시산(-COOH)과 PEG 말단의 알콜기(-OH)가 반응하는 에스티화 반응에 의해 PLA/PEG diblock 공중합체가 형성될 수 있으며 역시 형성된 PLA/PEG diblock 공중합체의 말단의 알콜기가 블렌드 내에 다른 PLA 말단의 카복시산과 반응하여 PLA/PEG/PLA triblock 공중합체가 형성될 수 있을 것으로 생각된다.

따라서, 본 연구팀은 가알콜분해반응 및 에스티화 반응에 의해 PLA/PEG 공중합체가 형성된다면 PLA와 PEG의 두 고분자간에 상용성이 개선되고 이로 인해 PLA의 물성과 분해속도제어의 문제점을 동시에 개선할 수 있을 것으로 기대되어 본 논문의 이전 연구에서 PLA/PEG 용융블렌드 제조시 용융블렌딩이 진행되는 동안 가알콜분해반응 및 에스티화반응에 의한 PLA/PEG 블록 공중합체의 형성여부와 분자량 변화 및 열적거동을 확인하였다.¹⁸ 이러한 선행연구를 바탕으로 본 연구에서는 임계상처치유기간 중에는 강도유지율이 좋고 완치 후에는 분해흡수율이 좋은 흡수성 봉합사를 제조할 목적으로 용융블렌드 방법으로 PLA/PEG 블렌드 섬유를 제조한 후 제조된 PLA/PEG 블렌드 섬유를 *in vitro* 시험조건에서 가수분해한 다음 이에 따른 무게감량률 및 인장강도 등에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

원료. PLA는 무게평균분자량이 PS standard 대비 약 450000인 Shimadzu사의 제품을 사용하였고, PEG는 무게평균분자량이 PS standard 대비 약 14000인 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

PLA/PEG 블렌드 섬유제조. 블렌딩시 수분에 의한 분해를 최대한 줄이기 위해 PLA 및 PEG의 각 원료를 진공오븐에서 48시간 이상 충분히 건조한 후 Haake Rheomix(600P, Germany)를 사용하여 블렌딩 온도는 220 °C, screw rpm은 20으로 하여 10, 20, 30분간 혼련하였다. 이때 PLA/PEG의 무게조성비는 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30으로 하여 용융블렌딩 방법으로 블렌드를 제조하였다. 또한, 제조된 블렌드를 chip 상태로 만든 후 1.2 mm 직경의 단공 다이가 장착된 Instron사의 capillary rheometer를 사용하여 온도는 200 °C, 방출속도는 0.2 cm/min, drawdown ratio는 300, 방사구와 take up roller 사이의 길이는 10 cm로 하여 직경 0.1 mm의 모노필라멘트 형태의 블렌드 섬유를 제조하였다.

블렌드 섬유의 가수분해실험. *in vitro* 환경조건에서의 블렌드 섬유에 대한 분해특성을 알아보기 위하여 평균한 20 mL의 pH 7.4의 인산염 완충용액(덕산약품공업주식회사)에 매 시료마다 10 mg의 블렌드 섬유를 침지시킨 유리병 10개를 준비하여 항온수조인 shaking incubator(제일과학산업주식회사)에서 1~8주 동안 37 °C에서 shaking rpm 50으로 하여 가수분해한 후 섬유를 분리, 증류수로 세척 건조하였다.

X-선 회절분석. 원료 및 블렌드의 결정화도 패턴을 알아보기 위하여 1.542 Å의 파장을 갖는 Ni 필터로 여과한 Cu K α 선을 이용하여 X-ray diffractometer(Bruker, GADDS, Germany)로 분석하였다.

이때 조건은 40 kV, 45 mA로 하여 회절 패턴을 얻었다.

물성 측정. 블렌드 섬유유에 대한 가수분해 전과 후의 인장강도 및 인장탄성률 등을 측정하기 위하여 KS K 0412 및 KS K 0435에 따라 UTM 인장시험기(LR10K, USA)를 사용하였다. 이때, 시험편의 파지거리는 25 mm, 인장속도는 10 mm/min, load cell은 500 N으로 하였고, 매 시료마다 10회 측정된 결과의 평균치를 구하였다. 또한, 가수분해 전 초기중량이 10 mg인 블렌드 섬유유의 가수분해 전과 가수분해 후의 시료무게는 진공오븐에서 48시간 이상 충분히 건조한 후 측정하였고, 이때 무게감량률은 식 (1)에 의하여 산출하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W - W'}{W} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W 는 가수분해 전의 섬유유무게이고, W' 는 가수분해 후의 섬유유무게이다. 그리고, 블렌드 섬유유의 가수분해 전과 가수분해 후의 인장강도 변화에 따른 강도유지율은 식 (2)에 의하여 산출하였다.

$$\text{Strength retention (\%)} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (2)$$

여기서, A 는 가수분해 전 섬유유의 인장강도이고, B 는 가수분해 후 섬유유의 인장강도이다.

결과 및 토론

결정구조 변화. Figure 1은 PLA와 PEG 원료의 결정구조를 알아보기 위한 X-ray 회절곡선을 나타낸 것으로 PLA는 $2\theta=16.6^\circ$, 18.9° 부근의 결정피크가 나타났고, PEG는 $2\theta=19.2^\circ$, 23.2° 부근에서 결정피크가 나타났다.

Figure 2는 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드의 무게조성비가 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 그리고 70/30인

PLA/PEG 블렌드의 X-ray 회절곡선이다. 블렌드 내의 PLA에 기인한 모든 결정회절피크는 블렌드 내의 PEG의 함량이 증가하여도 모두 $2\theta=16.6^\circ$, 18.9° 부근에서 나타났다. 그러나, PEG의 함량이 증가함에 따라 PLA에 기인한 결정회절피크의 강도는 $2\theta=16.6^\circ$ 의 회절각의 강도변화로부터 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 용융 블렌드시 PEG의 함량증가로 인해 블렌드 내에 많아진 PEG의 결정과 PLA의 결정간에 가알콜분해반응이나 에스터화반응과¹⁸ 같은 상호작용이 더욱 많이 일어나 결국 PLA와 PEG 두 고분자가 잘 섞여 혼화성이 증가함으로써 이에 영향을 받아 PLA의 결정화는 그만큼 불완전하게 진행되어 PLA의 결정회절피크의 강도가 점차 감소한 것으로 생각된다. 또한, 블렌드 내의 PEG에 기인한 결정회절피크는 블렌드 내에서 PEG의 함량이 5 wt%에서 30 wt%로 증가함에 따라 결정회절피크의 강도와 면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 블렌드 내의 PEG에 기인한 결정회절피크는 PEG의 함량변화에 크게 영향받고 있음을 반증하는 것이며, 결과적으로 PLA/PEG 블렌드 내에 PEG의 조성비 증가에 따른 결정들이 많아짐에 따라 결정회절피크의 면적과 강도가 증가하게 된 것으로 생각된다. 그리고, $2\theta=19^\circ$ 부근의 회절피크의 강도가 증가하는 것도 PLA에 기인한 결정회절피크가 아니고 PEG에 더욱 큰 영향을 받아 나타난 결정회절피크라고 생각된다.

Figure 3은 PLA/PEG 블렌드의 조성비가 70/30 wt%인 블렌드들을 블렌드 시간에 따라 나타낸 X-ray 회절곡선이다.

블렌드 시간에 관계없이 PLA에 기인한 결정회절피크는 회절각 $2\theta=16.6^\circ$, 18.9° 부근에서 나타났고, PEG에 기인한 결정회절피크는 회절각 $2\theta=19.2^\circ$, 23.2° 부근에서 나타났다. 블렌드 내에서 PEG함량이 30 wt%로 일정한 경우 블렌드 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 PLA 및 PEG에 기인한 결정회절피크의 강도는 모두 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PLA에 기인한 결정회절 피크의 강도는 Figure 2의 결과와 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나, PEG에 기인한 결정회절피크의 강도는 다소 변화를 보여 블렌드 시간이 짧고 PEG 함량이 낮은 경우 Figure 2의 결과와 대체로 유사한 경향을 보였으나 PEG 함량이 30 wt%로 높은 경우 블렌드 시

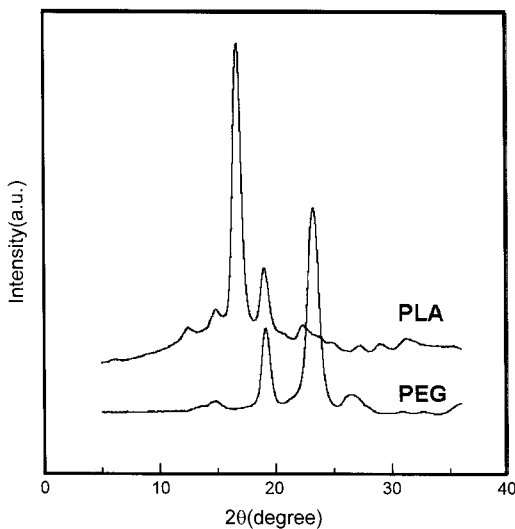


Figure 1. X-ray diffractograms of PLA and PEG.

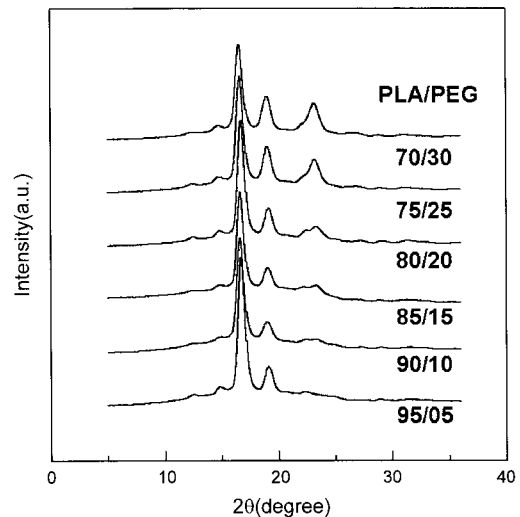


Figure 2. X-ray diffractograms of PLA/PEG blends prepared at various compositions (blending time 10 min).

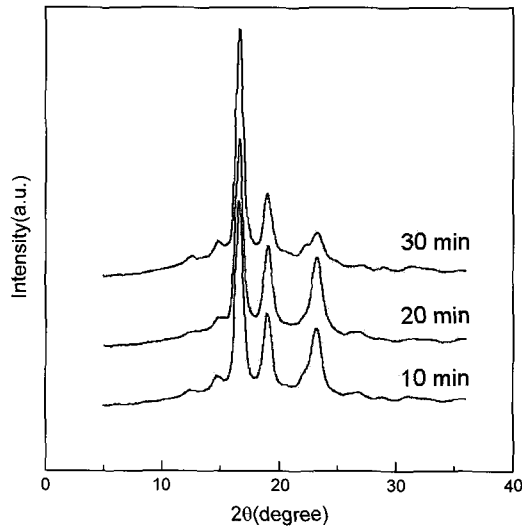


Figure 3. X-ray diffractograms of PLA/PEG(70/30 wt%) blends processed in Haake Rheomix for 10, 20, 30 min at 220 °C.

간이 10분에서 30분으로 증가할수록 PLA/PEG 블렌드 내의 두 고분자 결정간에 더욱 많은 상호작용을 유발하여 결정회절피크의 강도를 감소시킨 것으로 생각된다. 이상의 X-ray 분석결과로부터 PLA/PEG 블렌드에 있어서 블렌드 시간과 조성비에 관계없이 PLA는 $2\theta=16.6^\circ$, 18.9° 부근에서 결정피크가 나타났고, PEG는 $2\theta=19.2^\circ$, 23.2° 부근에서 결정피크가 나타남을 알 수 있었다. PLA에 기인한 결정회절피크의 강도는 블렌드 시간이 10분에서 30분으로 증가하고 블렌드 내의 PEG 함량이 5~30 wt%로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, PEG에 기인한 결정회절피크의 강도는 블렌드 시간이 짧고 PEG 함량이 낮은 경우 대체로 증가하는 경향을 나타내었으나 PEG 함량이 30 wt%로 높아지고 블렌드 시간이 10분에서 30분으로 증가할수록 블렌드 시간과 블렌드 내의 PEG 함량에 영향을 받아 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

무게감량률 변화. 생분해성 고분자의 가수분해 특성을 살펴보면 생분해는 보통 수화에 의해서 주사슬이 가수분해되어 일어난다. 특히 물리적인 면에서 분해성을 살펴보면 벌크상에서 일어나는 균일 분해와 표면에서 일어나는 불균일 분해로 분류할 수 있다. 균일 분해는 폴리에스터 등의 고분자에서 가수분해에 의해 일어나며, 불균일 분해는 polyanhydride 등의 고분자 표면에서만 분해가 일어나는 것을 말한다. 가수분해 속도가 물이 고분자 내부로 확산되는 속도보다 빠른 경우에는 표면에서 분해가 일어나게 된다. 이들 가수분해에 영향을 미치는 인자로는 고분자의 결정성, 고분자의 구조, 분자량, 다공성, 용액의 pH 등이 있다.^{19,20} 그리고 천연고분자는 일반적으로 인체 내에서 효소에 의한 분해로 흡수된 반면에 합성 흡수성 고분자들은 대체로 가수분해에 의해 분해된다.²¹

Figure 4는 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드의 무게 조성비가 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 pH 7.4의 인산염완충용액에 침지시켜 1~8주 동안 가수분해한 후 가수분해 시간에 따라 식 (1)에 의하여 구한 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률의 변화를 나타낸 결과이다.

가수분해 시간이 1~2 주인 경우 모든 블렌드 시료에서 무게감량

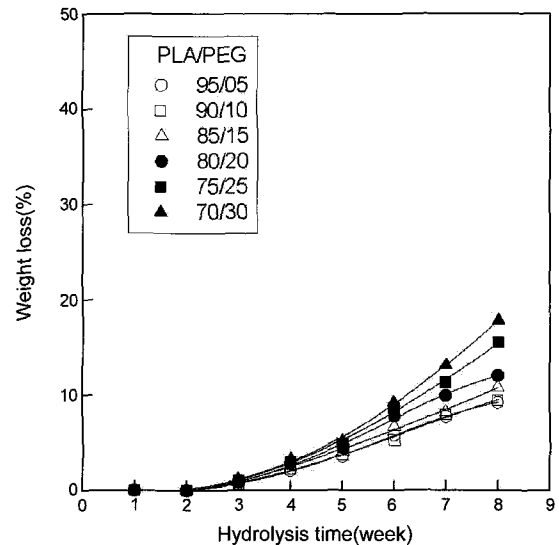


Figure 4. Effect of hydrolysis time on the weight loss of PLA/PEG blend fibers prepared at various compositions (blending time: 10 min).

률의 변화가 나타나지 않았다. 그러나, 가수분해 시간이 3주가 지난 후에는 모든 블렌드 섬유들에서 무게감량률이 시작되었다. 블렌드 내에 PEG의 함량이 가장 적은 95/05 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 경우 약 0.7% 정도의 무게감량률 변화를 보였다. 그리고, 블렌드 내에 PEG 함량이 가장 많은 70/30 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 경우 1.2% 정도의 무게감량률 변화를 나타내었다. 약 6주 정도의 가수분해 시간이 되었을 경우 각각의 블렌드 섬유들간에 무게감량률의 변화가 크게 일어나 모든 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률이 5% 이상의 무게감량률을 변화를 나타내었다. 가수분해 시간이 8주인 경우 블렌드 내에 PEG의 함량이 가장 적은 95/05 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유는 9.2% 정도의 무게감량률 변화를 나타내었다. 그리고, PEG 함량이 블렌드 내에서 10~30 wt%로 증가할 경우 약 9.4~17.8% 정도의 무게감량률 변화를 나타남을 알 수 있었다. Figure 4의 이러한 결과는 PLA/PEG의 블렌드의 조성비가 70/30 wt%이고 블렌드 시간이 10, 20, 30분인 블렌드 섬유를 인산염 완충용액(pH 7.4)에 침지시켜 1~8주 동안 가수분해한 후 가수분해 시간에 따른 무게감량률의 변화를 나타낸 결과에서도 유사한 경향을 보였다. 즉, 가수분해 시간이 1주인 경우 모든 블렌드 시료에서는 무게감량률의 변화가 나타나지 않았다. 그러나, 가수분해 시간이 2주가 지난 후에는 블렌드 시간이 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유에서 약 0.9% 정도의 무게감량률을 나타내었다. 그리고, 가수분해 시간이 5주인 경우 블렌드 시간이 10~30분으로 증가함에 따라 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률은 약 5.2~12.5% 정도로 급격한 무게감소현상을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고, 6주 이상에서는 블렌드 시간이 10~30분으로 증가함에 따라 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률은 9.2~17.9% 정도의 무게감량률 변화를 나타냈으며, 가수분해 시간이 8주인 경우에 블렌드 시간이 10, 20, 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유의 경우 각각 17.8, 21.8, 35.3% 정도의 무게감량률 변화를 나타내었다. 이상의 무게감량률 결과로부터 블렌드 섬유에서 PEG 함량이 증가하고 블렌드 시간이 증가함에 따라 무게감량률은

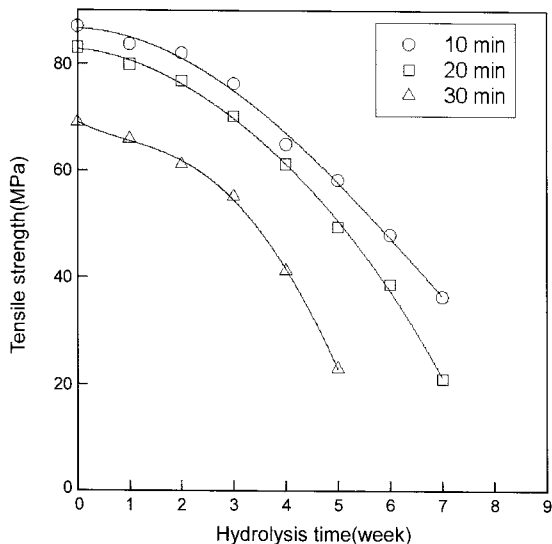


Figure 5. Effect of hydrolysis time on the tensile strength of PLA/PEG (70/30 wt%) blend fibers with different blending time.

비례적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 블렌드 섬유내에서 PEG의 분해속도가 PLA보다 빠르게 진행되는 점과 PEG의 함량증가로 PLA/PEG 블렌드 섬유의 결정화 감소가 가장 큰 원인으로 작용하여 나타난 결과라고 생각된다.

인장강도 및 인장탄성을 변화. Figure 5는 블렌드의 무게조성비가 70/30 wt%이고 블렌드 시간이 10, 20, 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 인산염 완충용액(pH 7.4)에 침지시켜 1~8주까지 가수분해한 후 가수분해 시간 및 블렌드 시간이 각 블렌드 섬유들의 인장강도에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 블렌드 시간이 10분인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 1~7주까지 가수분해한 후의 인장강도는 초기 87 MPa에서 36.4 MPa로 약 58.2%정도 감소하는 것을 알 수 있었고, 가수분해 시간이 8주인 PLA/PEG 블렌드 섬유의 인장강도는 심한 가수분해로 인해 측정하지 못하였다. 또한, 블렌드 시간이 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 1~5주까지 가수분해한 후의 인장강도는 초기 69~23 MPa로 약 66.7% 정도 감소하였으며, 가수분해 시간이 6주 이상인 PLA/PEG 블렌드 섬유는 심한 가수분해로 인하여 인장강도를 측정할 수가 없었다. 또한, Figure 5의 이러한 결과는 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드의 무게조성비가 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 완충용액에 침지시켜 1~8주까지 가수분해한 후 가수분해 시간 및 PEG 함량이 인장강도에 미치는 영향을 알아본 결과에서도 대략 비슷한 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이상의 인장강도 결과로부터 가수분해 시간이 1주에서 8주까지 증가함에 따라 모든 PLA/PEG 블렌드 섬유의 인장강도는 감소하였으며 특히 블렌드 내의 PEG 함량이 5~30 wt%로 증가하고 블렌드 시간이 10~30분으로 증가함에 따라 더욱 인장강도의 감소 폭이 증가하였다. 이는 블렌드 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 PLA의 결정화 감소가 원인으로 작용하여 PLA/PEG 블렌드 섬유의 인장강도가 감소한 것으로 판단된다. 그리고 PLA/PEG 블렌드 내에서 PEG의 가수분해 속도가 PLA보다 빨라서 PEG 함량이 가장 많은 PLA/PEG (70/30 wt%) 블렌드 섬유가 PEG의 함량이 가장 적은 PLA/PEG (95/05

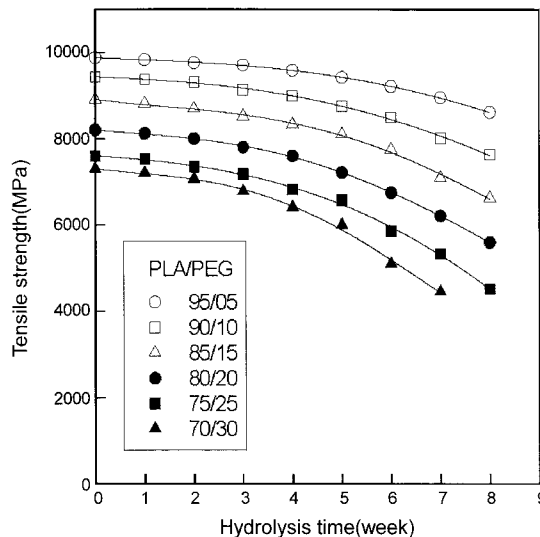


Figure 6. Effect of hydrolysis time on the tensile modulus of PLA/PEG blend fibers prepared at various compositions (blending time: 10 min).

wt%) 블렌드 섬유의 인장강도 감소현상보다 더 큰 폭으로 감소한 것으로 생각된다.

Figure 6은 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드의 무게조성비가 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 인산염 완충용액에 침지시켜 1~8주까지 가수분해한 후 가수분해 시간 및 PEG 함량이 인장탄성률에 미치는 영향을 나타낸 결과이다.

PLA/PEG 블렌드 섬유내에 PEG 함량과 관계없이 가수분해 시간이 1주에서 8주까지 증가함에 따라 모든 섬유의 인장탄성률은 감소하는 경향을 나타내었다. 블렌드 내의 PEG 함량이 가장 작은 95/05 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유를 1~8주까지 가수분해한 후에 인장탄성률 변화를 알아본 결과 초기 9880 MPa에서 8610 MPa로 약 12.9% 정도 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, 블렌드 내의 PEG 함량이 가장 많은 70/30 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유를 1~7주까지 가수분해한 후에 인장탄성률 변화를 알아본 결과 초기 7300 MPa에서 4450 MPa로 약 39% 정도 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 가수분해 시간이 8주인 블렌드 섬유는 가수분해의 정도가 심하여 인장탄성률을 측정할 수 없었다. 특히, 블렌드의 무게조성비가 70/30 wt%이고 블렌드 시간이 10, 20, 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유를 가수분해한 후 가수분해 시간 및 블렌드 시간이 인장탄성률에 미치는 영향을 알아본 결과에서도 가수분해 시간 및 블렌드 시간이 증가할수록 인장탄성률이 감소하는 경향을 나타내어 대체로 Figure 6의 결과와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

이상의 인장탄성률 결과로부터 가수분해 시간이 1주에서 8주까지 증가함에 따라 모든 PLA/PEG 블렌드 섬유의 인장탄성률은 감소하였으며, 특히 블렌드 내의 PEG 함량이 5~30 wt%로 증가하고 블렌드 시간이 10~30분으로 증가함에 따라 더욱 인장탄성률의 감소 폭이 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 인장강도의 감소원인과 같은 원인에 의해 나타난 결과라고 생각된다. 즉, 블렌드 시간이 증가함에 따른 PLA에 기인한 결정화 감소 및 가수분해 시간이 길어짐에

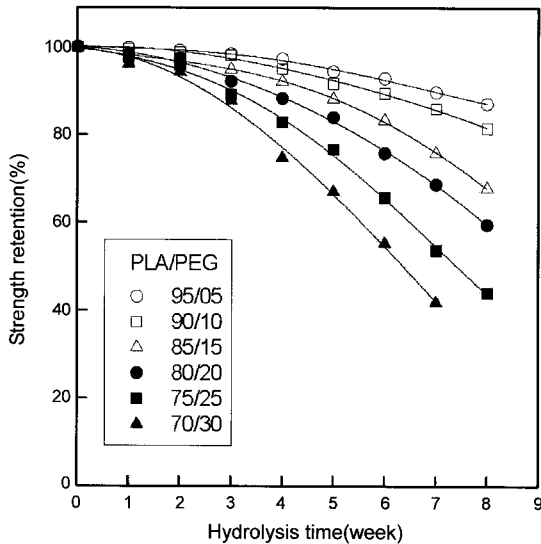


Figure 7. Effect of hydrolysis time on the strength retention of PLA/PEG blend fibers prepared at various compositions (blending time: 10 min).

따라 PLA보다 분해속도가 빠른 PEG의 함량이 많은 PLA/PEG의 블렌드 섬유가 더욱더 빠르게 분해됨에 따라 나타난 결과라고 생각된다.

강도유지율 변화. Figure 7은 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드의 무게조성비가 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 그리고 70/30인 PLA/PEG 블렌드 섬유들이 가수분해 시간의 증가에 따라 강도가 얼마나 유지되는 가를 알아보기 위하여 인장강도 값으로부터 식 (2)에 의해 산출한 강도유지율을 나타낸 그림이다.

블렌드 내의 PEG 함량이 가장 적은 95/05 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간이 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 그리고 8주인 경우 섬유의 강도유지율은 99.8, 99.2, 98.4, 97.3, 94.4, 92.9, 89.7, 그리고 87.1%로 나타났다. 따라서, 약 6주까지는 90% 이상의 강도유지율을 나타내고 있었다. 반면에, 블렌드 내의 PEG 함량이 가장 많은 70/30 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간이 1, 2, 3, 4, 5, 6, 그리고 7주인 경우 섬유의 강도유지율은 96.2, 94.3, 87.7, 74.7, 67.0, 55.2, 그리고 41.8%로 나타났다. 한편, 대부분의 상처는 3주일 후에는 최종적인 장력강도의 15%에 미달하며 이 정도의 물리적 강도로 충분한 때에는 흡수성 봉합사로의 사용이 가능하다는 보고가 있다.⁹ 따라서, 70/30 wt%의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 강도유지율 결과로부터 충분한 강도유지율을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다. 특히, Figure 7의 이러한 결과는 블렌드의 무게조성비가 70/30 wt%이고 블렌드 시간이 10, 20, 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간 및 블렌드 시간에 따른 강도유지율의 변화를 나타낸 결과에서도 비슷한 경향을 보였다. 즉, 블렌드 시간이 10분이고 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간이 1, 2, 3, 4, 5, 6, 그리고 7주인 경우 섬유의 강도유지율은 96.2, 94.3, 87.7, 74.7, 67.0, 55.2, 그리고 41.8%로 나타났다. 따라서, 강도유지율이 3주까지 85% 이상의 강도를 유지함으로써 약 3주 정도의 상처치유기간이 요구되는 상처에 적합할 것으로 생각된다. 그리고, 블렌드 시간이 30분이고 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간이 1, 2, 3, 4,

그리고 5주인 경우 섬유의 강도유지율은 95.5, 88.7, 80.0, 59.9, 그리고 33.3%로 나타났다. 따라서, 블렌드 시간이 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유는 약 2주까지는 85% 이상의 강도를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 블렌드 시간이 30분인 PLA/PEG 블렌드 섬유는 약 2주 정도의 상처치유기간이 요구되는 상처부위에 사용이 가능할 것으로 생각된다. 이상의 PLA/PEG 블렌드 섬유의 가수분해 시간에 따른 강도유지율을 알아본 결과 흡수성 봉합사로의 사용이 가능한 85% 이상의 강도유지율을 가진 섬유를 선택함에 있어서 무엇보다도 상처부위의 임계상처치유기간에 맞는 무게조성비와 가수분해 시간을 갖는 PLA/PEG 블렌드 섬유를 선택한다면 적절하면서도 다양한 흡수성 봉합사로서의 사용이 가능할 것으로 생각된다.

결론

지방족 폴리에스테르계의 PLA와 폴리에테르계의 PEG를 사용하여 용융블렌드 방법으로 PLA/PEG 블렌드 섬유를 제조한 후 *in vitro* 조건에 따른 무게감량률, 인장강도, 인장탄성률 및 강도유지율의 변화를 검토하였다. 가수분해 시간이 1주에서 8주까지 증가함에 따라 블렌드 시간은 10~30분으로 증가하고, PEG 함량은 5~30 wt%로 증가할수록 PLA/PEG 블렌드 섬유의 무게감량률은 증가하는 경향이, 인장강도 및 인장탄성률은 감소하는 경향이 현저하게 나타남을 알 수 있었다. 이는 블렌드 시간이 증가함에 따른 PLA에 기인한 결정화 감소 및 가수분해 시간이 길어짐에 따른 PLA보다 분해속도가 빠른 PEG의 함량이 많은 PLA/PEG의 블렌드 섬유가 더욱더 빠르게 분해됨에 따라 나타난 결과라고 생각된다. 또한, 블렌드 시간은 10~30분, PEG 함량은 5~30 wt%인 모든 PLA/PEG 블렌드 섬유를 *in vitro* 환경조건인 pH 7.4, 온도 37 °C의 완충용액에서 2주 동안 가수분해한 결과 무게감량률은 약 0.9% 이내이고 강도유지율은 약 90% 이상을 나타냄으로써 임계상처치유기간 중 양호한 강도가 유지됨을 알 수 있었다. 이상의 결론으로 미루어보아 본 연구에서 제조한 PLA/PEG 블렌드를 생체분해흡수성 봉합사로 이용할 때 상처치유기간이 2주 이상 긴 경우는 우수한 강도가 필요하므로 PLA의 함량은 90 wt% 이상, 블렌드 시간은 10분 이하의 블렌드를 사용하는 것이 적합할 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고 문헌

1. Y. K. Hong, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 3 (1991).
2. H. Y. Kim and K. W. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 828 (1996).
3. H. J. Cho, D. J. Chung, and J. H. An, *Biomaterials*, **25**, 3733 (2004).
4. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Degrad. Stabil.*, **67**, 179 (2000).
5. S. Aslan, L. Calandrelli, P. Laurienzo, M. Malinconoco, and C. Migliaresi, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1615 (2000).
6. D. B. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 583 (2002).
7. M. J. Lee, M. C. Lee, and P. K. Shin, *Polymer(Korea)*, **22**, 93 (1998).

8. C. W. Lee, S. W. Oh, D. C. Kim, and R. Y. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 1 (1998).
9. C. G. Cho, S. W. Woo, K. L. Choi, and S. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **21**, 821 (1997).
10. Y. Dong and S. S. Feng, *Biomaterials*, **25**, 2843 (2004).
11. Y. Zhang, Z. Feng, Q. Feng, and F. Cui, *J. Eur. Polym.*, **40**, 1297 (2004).
12. S. H. Hsu, C. M. Tang, and C. C. Lin, *Biomaterials*, **25**, 5593 (2004).
13. S. J. Park and S. H. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 336 (2004).
14. T. Ivanova, A. Malzert, F. Boury, J. E. Proust, R. Verger, and I. Panaiotov, *J. Colloid Surfaces B*, **32**, 307 (2003).
15. Y. Hu, Y. S. Hu, V. Topolkaev, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **44**, 5681 (2003).
16. W. C. Lai, W. B. Liao, and T. T. Lin, *Polymer*, **45**, 3073 (2004).
17. K. Nakane, Y. Hata, K. Morita, T. Ogihara, and N. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 965 (2004).
18. C. S. Yoon and D. S. Ji, *Text. Sci. Eng.*, **43**, 235 (2006).
19. E. A. R. Duek, C. A. C. Zavaglia, and W. D. Belangero, *Polymer*, **40**, 6465 (1999).
20. J. S. Oh, H. Y. Kim, S. C. Lee, D. R. Lee, and K. E. Choi, *J. Korean Fiber Soc.*, **38**, 351 (2001).
21. S. U. Lee, H. Y. Kim, D. R. Lee, and M. S. Khil, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 167 (2002).