

## TiO<sub>2</sub> 나노입자를 함유한 PLA 필름의 탈취성과 항균성

구광희 · 장진호<sup>†</sup>

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

### The Deodorization and Antibacterial Activities of PLA Films Embedded with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

Gwang-Hoe Koo and Jinho Jang<sup>†</sup>

Dept. of Nano-Bio Textile engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Korea

(Received: July 8, 2008/Revised: August 5, 2008/Accepted: September 8, 2008)

**Abstract**— The effects of TiO<sub>2</sub> contents and UV irradiation treatment on the surface properties of PLA films embedded with TiO<sub>2</sub> nanoparticle were investigated. Whereas UV irradiation decreased reflectance of the treated PLA films proportionally with increasing UV energy, the reflectance of PLA/TiO<sub>2</sub> films increased with increasing UV energy. The UV irradiation treatment caused PLA/TiO<sub>2</sub> blend films more polar as indicated in the generation of new carbonyl group and decrease in zeta potentials, which was more pronounced with the introduction of TiO<sub>2</sub>. Upon UV irradiation, TiO<sub>2</sub> particles appeared on the film surface as observed in SEM images. The PLA/TiO<sub>2</sub> blend films showed photocatalytic properties such as photobleaching of methylene blue, deodorization of ammonia and antimicrobial activity in comparison with pure PLA films.

**Keywords:** Poly(lactic acid), UV irradiation, photocatalyst, deodorization, antimicrobial activity

## 1. 서 론

쾌적한 생활환경을 추구하는 현대인들은 유해성 오염물질, 악취 그리고 병원균 등 심각한 환경오염에 노출됨에 따라 유해물질 제거가 절실히 요구되고 있다. 광촉매는 태양광 등과 같은 광 에너지를 이용하여 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 장점과 항균 및 살균 특성을 지니고 있는 환경 친화성 재료로서 각광받고 있다. 광촉매 효과는 1970년대 초 일본의 Fugishima와 Honda에 의해서 광촉매반응이 발견되었고 빛을 조사하면 산화 및 환원 반응에 의하여 물이 산소와 수소로 분리되었다. TiO<sub>2</sub>는 300~400nm의 자외선 영역에서 광촉매 활성을 나타내는데 밴드 갭(3.2eV) 이상의 에너지를 받으면 전자가 여기되고 내부에 전자와 정공이 표면에서 흡착된 물질과 반응하여 산화와 환원 반응이 진행된다. 생성된 정공은 TiO<sub>2</sub> 표면에 수분을 흡착하여 수산라디칼(OH·)을 만들고 이것은 반응성이 매우 강하여 폐놀 등 악취성 유기화

합물을 산화시켜 분해하는 특성을 발휘할 뿐만 아니라 유기물을 구성하는 분자결합 에너지보다 수산라디칼(OH·)의 활성화 에너지가 크기 때문에 유해 세균 및 박테리아 등이 활성화된 TiO<sub>2</sub>와 접촉하게 되면 분해되어 제거된다. 이러한 특성을 가지는 TiO<sub>2</sub>는 결정구조에 따라서 rutile과 anatase 형태로 나누어진다. rutile 형은 열적으로 안정적이지만, 산화 반응에 대한 활성은 anatase가 더 우수하다. 광촉매를 적용할 수 있는 방법은 고분자 재료에 혼입하는 것과 표면에 광촉매 코팅하는 방법이 있다. 광촉매의 특성에 대한 연구는 대장균의 일종인 O-157에 대한 TiO<sub>2</sub>의 멸균효과<sup>1)</sup>, 악취 원인 물질 중 하나인 옥타데칸에 대한 TiO<sub>2</sub>의 제거효과<sup>2)</sup>, 졸-겔법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>의 특성<sup>3)</sup> 등이 연구되었으며, 고분자 재료에 활용된 연구로는 TiO<sub>2</sub>를 이용한 면직물의 소취성과 항균성<sup>4,5)</sup>, PET와 Nylon 직물의 광분해성<sup>6)</sup>에 대한 연구결과가 있다.

Poly(lactic acid)(PLA)는 최근 생분해되지 않은 합성 고분자에 의해 야기되는 폐기물 처리를 최소화하

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

고 생체의료 등 다양한 분야에 적용하기 위해 생분해성 고분자에 대한 요구가 증가하면서 친환경성 재료이고 인체 적합성도 우수한 생체용 재료로서 각광을 받고 있으며 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>7,8)</sup>. PLA는 가수분해성을 갖는 우수한 생분해성 고분자이지만 낮은 열적 성질과 취성 등의 문제점을 가지고 있다. PLA 관련 연구로는 결정화 온도의 변화에 따른 분자구조 분석<sup>9)</sup>, 섬유 생산용 방사공정<sup>10)</sup>, 취성을 극복하기 위해 천연 섬유나 합성섬유와의 복합<sup>11,12)</sup>, 다양한 의료용 재료로서 사용하기 위하여 재생 고분자와 공중합 연구<sup>13)</sup> 등이 있다. PLA의 장점은 100% 재생 가능한 원료로부터 생산되고 병, 필름, 용기, 섬유 등으로 사용되며 의료용으로는 봉합사, 플레이트, 뼈 고정나사 등으로 사용될 수 있는데 PLA 공중합체를 이용한 봉합사<sup>14)</sup>, 약물전달체<sup>15)</sup>, 인공관절<sup>16)</sup> 등에 관해서도 연구되었다.

본 연구는 PLA 고분자 재료의 기능성 도입을 위해 우수한 광촉매 활성도를 가지는 anatase 형의 TiO<sub>2</sub>를 PLA에 혼입한 후 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름을 제조하고 자외선 조사 전후 표면의 반사율, ATR, 표면전위 측정 등을 통해 광촉매 함량 및 자외선 조사에너지에 따른 효과를 분석하였다. 그리고 메틸렌 블루와 암모니아 가스의 유기물 분해특성을 알아보고 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균성도 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 PLA는 D형 함량이 1% 이하의 것으로 Natureworks사에서 구입하였고 TiO<sub>2</sub>는 입자크기가 15nm 이하의 anatase이고 Aldrich사에서 구입하였다. 광분해성 측정을 위해 메틸렌 블루(methylene blue, C.I. Basic Blue 9)를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름 제조

PLA를 유리초자에 넣은 후 200°C에서 완전히 용융시킨 후 TiO<sub>2</sub>를 0.5~2.0wt%로 혼합 및 교반하여 TiO<sub>2</sub>가 고르게 분산한 후 냉각하였다. 제조된 PLA와 TiO<sub>2</sub> 혼합물을 가열 프레스를 이용하여 200°C, 10MPa 압력으로 약 200 $\mu$ m 두께의 필름을 제조하였다.

#### 2.2.2 UV/O<sub>3</sub> 조사

자외선 조사처리는 24mW/cm<sup>2</sup>의 최대 출력을 갖는 자외선 조사기(UVO-cleaner, Jelight)를 사용하였고 UV램프는 수은 증기가 충전된 표면처리용(H형)을 사

용하였다. 자외선 조사에너지는 UV조사 시간을 달리 하여 조절하였다.

#### 2.2.3 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 표면분석

반사율 분광광도계(Gretag Macbeth, Coloreye 3100)를 사용하여 필름의 반사율 변화를 살펴보고, ATR 분석은 FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker)를 사용하여 필름의 처리면을 ZnSe crystal의 한쪽 면에 접촉하고 일정 압력을 가한 후 측정하였고 처리 시료의 흡광도에서 미처리 시료의 흡광도를 차감하여 처리된 시료의 차감 스펙트럼을 얻었다. 주사전자현미경(JSM 6380, JEOL)을 사용하여 자외선 처리 및 광촉매에 대한 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 표면구조 변화도 확인하였다. PLA/TiO<sub>2</sub> 필름 표면의 제타전위는 전기영동 광산란 분광광도계(ELS 8000, Otsuka)와 NELS 평판 셀을 이용하여 0.01M NaCl 수용액에 접촉시켜 측정하였으며 UV 에너지와 TiO<sub>2</sub> 함량에 따른 변화를 알아보았다.

#### 2.2.4 메틸렌 블루의 광분해성

메틸렌 블루(methylene blue, MB) 수용액에 대해 자외선을 조사함에 따른 색소 탈색을 통해 광촉매의 기능성을 평가하였다. 0.1%농도의 희석수용액을 제조하여 10cm×10cm 크기의 시험시료 위에 0.1mL를 떨어뜨리고 그 위에 3cm×3cm 크기의 투명 PE필름을 씌운 후, 그 위에 외경 9cm의 폴리스티렌 페트리디쉬로 덮는다. 이렇게 만들어진 시료에 자외선 조사시간을 달리하여 조사에너지를 조절하고 portable reflectance spectrophotometer (Minolta CR-11)를 사용하여 D<sub>65</sub> 광원에서 L\*, a\*, b\*,  $\Delta E$ (CIELAB)를 측정하여 색상 변화로서 메틸렌 블루의 광분해도를 측정하였다.

#### 2.2.5 암모니아 탈취특성 평가

10cm×10cm 크기의 시료를 유기오염 물질인 암모니아 가스의 제거 실험을 하였다. 암모니아의 탈취율은 가스검지관법에 의거하여 1L의 시험용기에 초기농도 40ppm의 암모니아 가스를 채운 후 일반 형광등과 자외선 램프 하에서의 암모니아 가스농도 변화를 측정하였고 시료가 들어있지 않은 용기의 암모니아 가스농도(C<sub>b</sub>)와 시료를 넣은 용기의 암모니아 가스농도(C<sub>s</sub>)를 비교하여 아래의 식에 의해 탈취율(decoloration efficiency, DE)을 계산하였다.

$$\%DE = \frac{C_b - C_s}{C_b} \times 100 \quad (1)$$

이때 사용한 자외선 조사기는 D-bulb가 장착된 고정식 자외선 조사기(UV-cube 100, Honle UV technology)를 사용하였다.

## 2.2.6 항균성 평가

PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 항균성 평가는 한국의류시험연구원(KATRI)에 의뢰하였고 균종은 황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus*)과 대장균(*Escherichia coli*)이며 정량시험법(JIS Z 2801)으로 평가하였다. 대조편은 Stomacher bag으로 하고 5cm×5cm 크기의 시료에 24 시간동안 균을 배양시킨 후 각 대조편과 시험편의 균수를 측정하여 정균감소율을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 표면분석

PLA/TiO<sub>2</sub> 필름 표면의 화학구조 및 TiO<sub>2</sub>를 확인하기 위하여 PLA 필름과 자외선 조사처리된 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 ATR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. PLA 필름(a)의 경우 1745, 1180, 1076cm<sup>-1</sup>에서 C=O, C-O-C, O-C-C의 신축진동 피크가 확인되어 PLA임을 알 수 있다. PLA 필름의 흡광도를 차감한 ATR 스펙트럼(c)에서 TiO<sub>2</sub> 함유된 필름에서 640cm<sup>-1</sup>에서 Ti-O의 신축

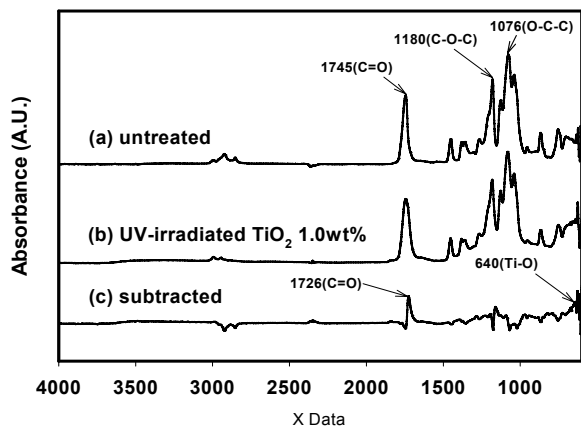


Fig. 1. ATR spectra of untreated and UV-irradiated PLA films(63.6J/cm<sup>2</sup>).

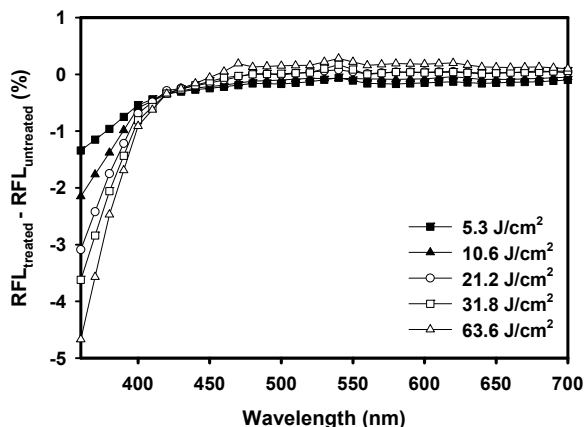


Fig. 3. Subtracted reflectance spectra of UV-irradiated PLA films.

진동 피크가 확인되어 TiO<sub>2</sub>가 PLA에 존재함을 확인하였다. 자외선을 조사한 경우 1726cm<sup>-1</sup>에서 새로운 카르보닐기의 신축진동이 증가하는 것을 통해 자외선에 의해 PLA의 에스테르 결합이 파괴되고 광산화되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2는 TiO<sub>2</sub> 함량 및 자외선 조사 에너지에 따른 제타전위의 변화이다. 자외선 조사에너지와 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 PLA 표면의 제타전위가 -13.6 mV에서 -55.7mV로 현저히 감소하였다. 이는 PLA의 광산화에 의해 표면에 도입된 극성기 때문으로 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가하여도 감소폭이 증가하지 않음을 통해 광촉매에 의한 PLA 고분자 자체의 광분해보다는 자외선 조사에 의한 효과가 더 큰 것을 알 수 있다. 이를 통해 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름은 자외선 조사처리와 광촉매에 의해 표면이 친수화됨을 알 수 있다. Fig. 3은 자외선 조사에너지에 따른 PLA 필름의 반사율을 측정하고 미처리 필름의 것을 차감한 것이다. 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 420nm이하의 단파장 영역이 감소하였지만 반사율 감소는 미미하였다.

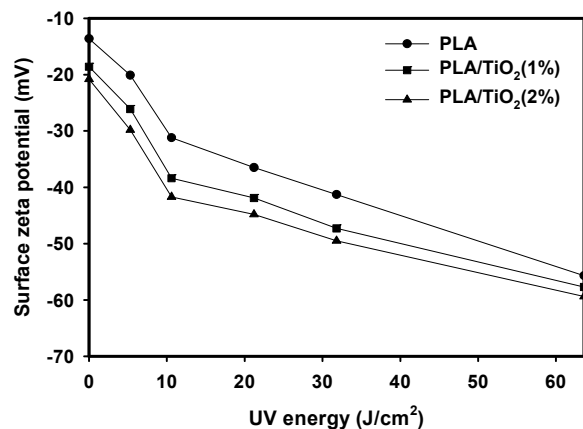


Fig. 2. Zeta potentials of PLA/TiO<sub>2</sub> films depending on UV energy and TiO<sub>2</sub> content.

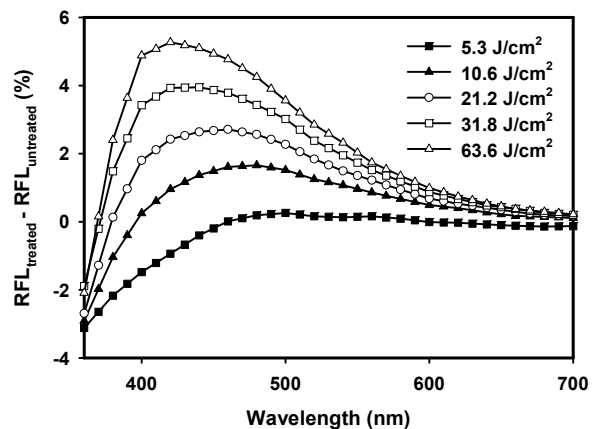


Fig. 4. Subtracted reflectance spectra of UV-irradiated PLA/TiO<sub>2</sub> films(0.5% TiO<sub>2</sub>).

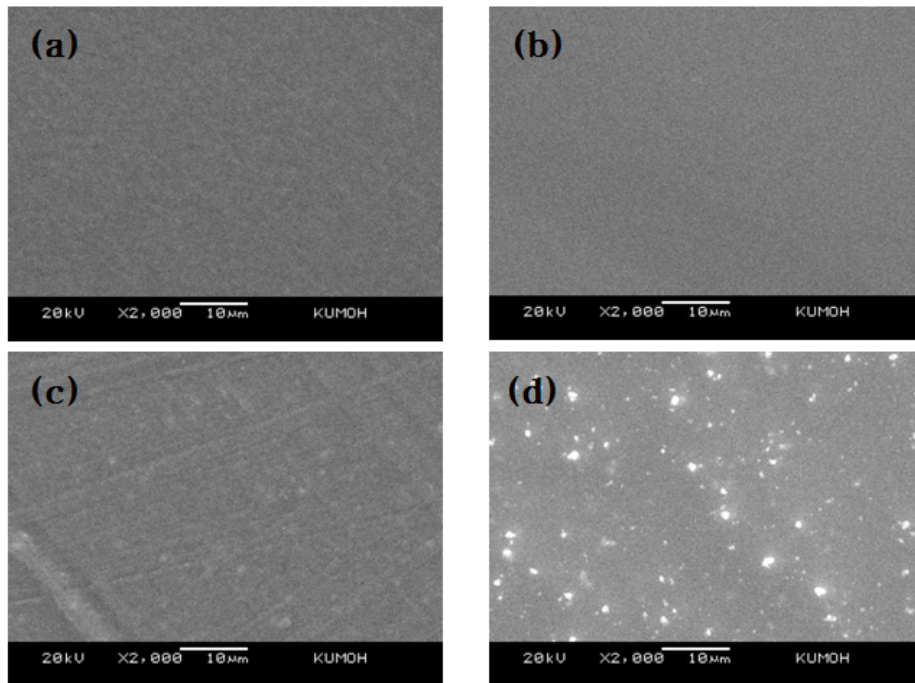


Fig. 5. SEM images of PLA/TiO<sub>2</sub> films: (a) PLA, (b) Irradiated PLA film(63.6J/cm<sup>2</sup>), (c) PLA/TiO<sub>2</sub>(1.5%), (d) Irradiated PLA/TiO<sub>2</sub>(1.5%) film (63.6J/cm<sup>2</sup>).

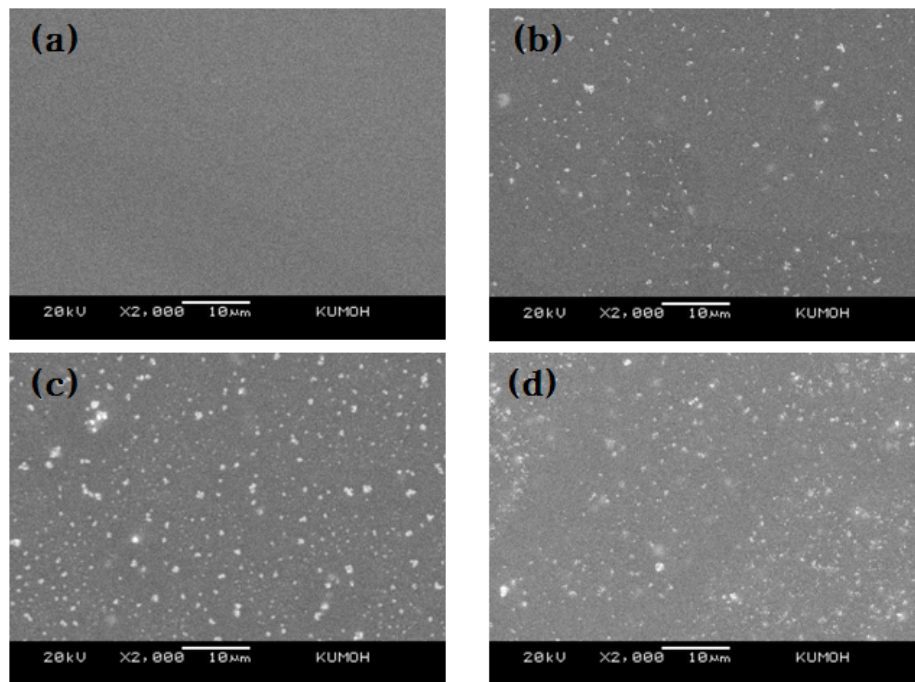


Fig. 6. SEM images of irradiated PLA/TiO<sub>2</sub> films(63.6J/cm<sup>2</sup>) depending on TiO<sub>2</sub> concentration: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, (d) 2.0%.

자외선 조사에너지에 따른 0.5wt% TiO<sub>2</sub>가 함유된 PLA 필름의 차감 반사율 변화를 Fig. 4에 제시되었다. 순수 PLA 필름의 경우와 달리 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 반사율이 증가하였는데 자외선 조사에 의해 광촉매가 활성화되면서 PLA를 광분해되어 표면

에 TiO<sub>2</sub> 입자가 노출되므로 조사에너지가 증가할수록 반사율이 증가한 것으로 사료된다. Fig. 5는 PLA 필름과 TiO<sub>2</sub>가 함유된 필름의 SEM 사진이다. 순수 PLA 필름의 경우 자외선 조사에 의한 표면 변화는 관찰되지 않으나 TiO<sub>2</sub>가 함유된 경우 자외선이 조사되면 표

면에 TiO<sub>2</sub> 입자가 노출되는 것을 알 수 있다. 자외선 조사된 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 TiO<sub>2</sub> 함량에 따른 표면구조 변화의 경우(Fig. 6) 동일한 조사에너지로 처리되었을 때 함량이 증가할수록 표면에 더 많은 TiO<sub>2</sub> 입자가 노출되는 것을 알 수 있다. 따라서 자외선에 의해 고분자를 분해시켜 표면에 더 많은 광촉매가 노출되는 것을 알 수 있고 이를 통해 필름 표면에 노출된 광촉매가 유기물질의 분해를 촉진하리라 기대된다. 또한 광촉매가 함유된 소재일지라도 표면에서 유기물 흡착 및 분해반응이 일어나야 하므로 광촉매의 기능성을 향상시키기 위해 자외선 조사 처리가 필요하다.

### 3.2 메틸렌 블루의 광표백

Fig. 7은 자외선 조사 처리된 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 TiO<sub>2</sub> 함량 및 후조사에 의한 메틸렌 블루의 색상 변화이다. 후조사 에너지가 10.6J/cm<sup>2</sup>까지 색차가 크게 증가하였고 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 색차가 더 컸다. 이는 자외선 조사된 필름 표면에 노출된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효과에 의해 메틸렌 블루 분해를 촉진하였기 때문이다. Fig. 8은 자외선 조사 처리된 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 TiO<sub>2</sub> 함량 및 전조사에 의한 메틸렌 블루의 색차 변화를 나타낸 것이다. 전조사 에너지에 따른 색차 변화는 미미하였고 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 색차가 더 컸다. 이는 적은 조사에너지로도 필름 표면에 유기물질의 광분해 시키기에 충분한 광촉매가 노출되고 노출된 정도에 따른 변화보다는 TiO<sub>2</sub> 함량과 후조사에 의한 효과가 더 중요하기 때문이다.

### 3.3 암모니아 탈취특성 및 항균성

Table 1은 자외선 조사에너지에 따른 PLA 필름의 암모니아 탈취특성을 평가한 것이다. 미처리 필름의 경우 형광등과 자외선 광원하에서 각각 37.5%, 47.5%의 암모니아 가스의 탈취특성을 보였다. 자외선 조사로 표면처리된 필름의 경우 그 특성은 동일 광원하에서 각각 47.4%, 55.3%로 다소 증가하였다. 0.5% TiO<sub>2</sub>가 함유된 PLA 필름의 경우 미함유 필름의 것보다 더 강한 탈취성능을 보였으며 자외선 조사 표면처리된 PLA/TiO<sub>2</sub> 필름의 경우에는 100%의 탈취성능을 보였다(Table 2). 이는 자외선 조사에 의한 광촉매의 노출로 인해 암모니아 가스의 분해가 더 용이하였기 때문이다. 또한 적은 양(0.5%)의 광촉매로도 충분한 탈취성능을 보였다. Fig. 9와 10은 자외선 조사처리와 TiO<sub>2</sub> 함량에 따른 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균성 결과이다. 포도상구균의 경우 PLA 필름 자체로도 77.2% 정도의 균감소율을 가지고 있었다.

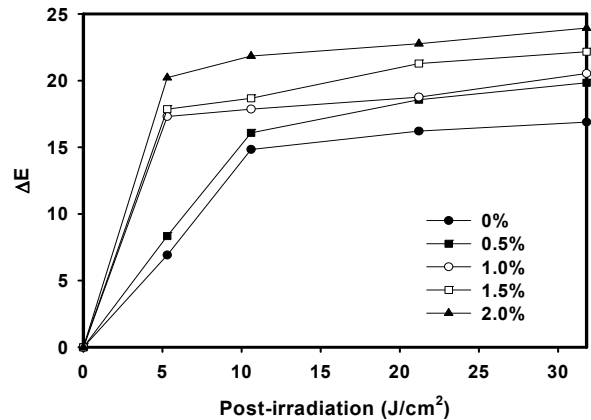


Fig. 7. Color difference of pre-irradiated PLA/TiO<sub>2</sub> films(63.6J/cm<sup>2</sup>) depending on TiO<sub>2</sub> content.

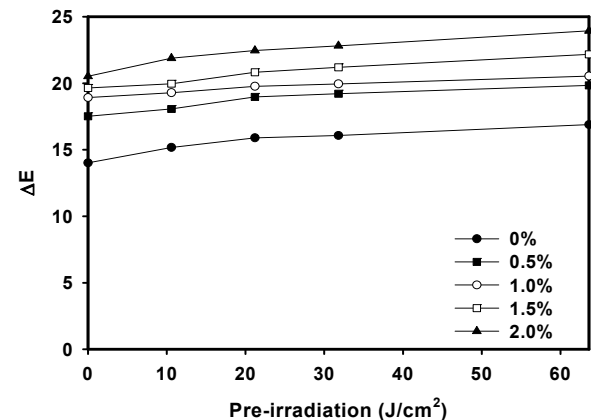


Fig. 8. Color difference of post-irradiated PLA/TiO<sub>2</sub> films(31.8J/cm<sup>2</sup>) depending on TiO<sub>2</sub> content.

Table 1. Deodorization efficiency of PLA films in ammonia under fluorescent and UV lamp

UV energy (J/cm <sup>2</sup> )	Time(min)	Deodorization efficiency(%)	
		Fluorescent	UV
0.0	1	12.5	25.0
	3	22.5	30.0
	5	30.0	37.5
	7	37.5	47.5
31.8	1	25.8	28.2
	3	33.3	41.0
	5	43.6	48.7
	7	47.4	55.3

Table 2. Deodorization efficiency of PLA/TiO<sub>2</sub> (0.5%) films in ammonia under fluorescent and UV lamp

UV energy (J/cm <sup>2</sup> )	Time(min)	Deodorization efficiency(%)	
		Fluorescent	UV
0.0	1	28.5	44.7
	3	36.5	52.6
	5	50.0	65.8
	7	59.5	78.9
31.8	1	75.0	92.5
	3	90.0	97.5
	5	100.0	100.0
	7	100.0	100.0

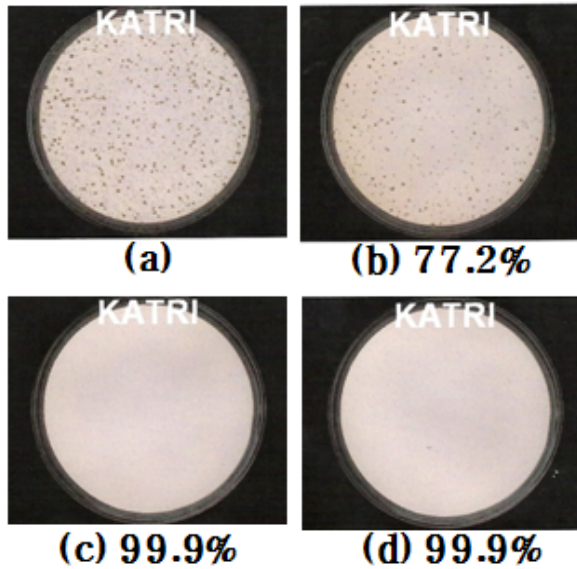


Fig. 9. Antimicrobial activity of PLA films(*Staphylococcus aureus*):(a) control, (b) PLA: (c) PLA/TiO<sub>2</sub> (0.5%), (d) PLA/TiO<sub>2</sub>(1.5%).

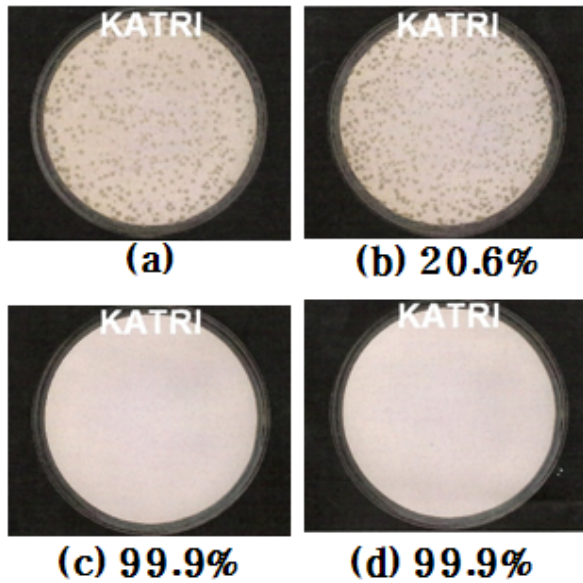


Fig. 10. Antimicrobial activity of PLA films(*Escherichia coli*): (a) control, (b) PLA: (c) PLA/TiO<sub>2</sub>(0.5%), (d) PLA/TiO<sub>2</sub>(1.5%).

또한 자외선 조사 표면처리 및 TiO<sub>2</sub>의 함유로 인해 포도상구균에 대한 항균성은 99.9%로 매우 높았다. 대장균의 경우 미처리 PLA 필름은 포도상구균에 비해 상대적으로 정균감소율이 20.6%로 낮았다. 하지만 TiO<sub>2</sub>를 함유한 경우 99.9%까지 증가하여 항균성이 부여되었다. 따라서 PLA에 적은 양의 광촉매와 UV 전조사에 의해 황색포도상구균과 대장균의 성장을 방해하여 우수한 항균성을 나타낼 수 있다.

## 4. 결 론

광촉매인 TiO<sub>2</sub> 함량을 달리하여 PLA에 혼입하고 필름으로 제조하여 자외선 조사 처리하여 표면 특성, 광분해성, 소취성 및 항균성을 조사하였다. PLA 필름 자체는 자외선 조사에 의해 단파장 영역의 반사율이 감소하지만 TiO<sub>2</sub>가 함유되어 있는 경우 자외선 조사 에너지가 증가함에 따라 반사율이 증가하였다. 이는 자외선 조사 처리에 의해 TiO<sub>2</sub> 입자가 필름 표면에 노출되기 때문으로 이는 SEM 분석을 통해 확인되었다. 또한 자외선 조사에 의한 PLA의 광분해로 극성 성분이 도입되어 제타전위가 감소하는 것을 알 수 있다. 메틸렌 블루와 암모니아 가스의 광촉매에 의한 분해성을 평가한 결과 적은 양의 TiO<sub>2</sub> 함량에서도 자외선에 의해 표면에 노출된 TiO<sub>2</sub>로 인해 유기물질의 분해성이 증가하였다. 또한 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균성 평가에서도 광촉매 혼입에 의해 항균성이 크게 향상되었다. 따라서 환경 친화성 재료인 PLA와 광촉매를 이용해 유기물질 분해를 통한 오염방지, 소취성, 항균성 등 기능성이 도입되어 다양한 분야에 사용되리라 예상된다.

## 감사의 글

본 연구는 2007년도 금오공과대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

## 참고문헌

1. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Bactericidal and Detoxification Effects of TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts, *Envir. Sci. Tech.*, **32**(5), 726-728(1998).
2. T. Minabe, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, A. Fujishima, K. Haxhimoto, Photooxidation of Long-Chain Organic Compounds on TiO<sub>2</sub> Thin Film, *Electrochemistry-Tokyo*, **67**(12), 1132-1134(1999).
3. B. G. Kong, S. G. Nah, C. Y. Choi, J. W. Nah, Antimicrobial activity and Deodorization of Photocatalytic Compound Obtained by Sol-Gel Method, *Appl. Chem.*, **8**(1), 343-346(2004).
4. O. K. Kwon, J. G. Mon, B. H. Son, Y. H. Choi, The Functional Properties of Cellulose Fabric Treated with TiO<sub>2</sub>-Focusing on Antibacterial Activity, Deodorization & UV Cut Ability, *J. Korean Cloth Ind.*, **5**(4), 395-398(2003).

5. J. J. Kim, J. D. Jang, Properties of Cotton Fabric Treated with TiO<sub>2</sub>/PEG, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**(3), 189-194(2002).
6. K. H. Hong, T. J. Kang, The Photocatalytic Degradation Properties of PET and Nylon 6 Fabrics Treated with Nano TiO<sub>2</sub>, *Text. Sci. Eng.*, **42**(4), 235-240(2005).
7. S. H. Kim, Biomedical Polymer-Bioabsorbable Polymer, *Fiber Tech. Ind.*, **4**(1/2), 13-23(2004).
8. H. Tsuji, Poly(lactide) stereocomplex: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Application, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597(2005).
9. J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, T. Izaki, Crystal Modification and Thermal Behavior of Poly(1-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy, *Macromolecules*, **38**, 8012-8021(2005).
10. S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, Characterization of the Thermal Propertise of PLA Fibers by Modulated Differential Scanning Calorimetry, *Polymer*, **46**, 11187-11192(2005).
11. L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Cellulose Whiskers Nanocomposite Materials, *Composites Sci. Tech.*, **67**, 2535-2544(2007).
12. S. Wong, R. A. Shank, A. Hodizic, Effect of Additives on the Interfacial Strength of Poly (L-lactic acid) and Poly(3-Hydroxy butyric acid)-flax Fiber Composites, *Composites Sci. Tech.*, **67**, 2478-2484(2007).
13. T. Paragkumar, D. Edith, S. J. Lue, Surface Characteristic of PLA and PLGA Films, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2758-2764(2006).
14. S. W. Lee, H. Y. Kim, D. R. Lee, M. S. Kim, Synthesis of Segmented and Block Poly(L-lactide-co-p-dioxanone) Copolymers and Comparison of In-vitro Behavior of the Copolymer, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**(2), 167-172(2002).
15. X. Y. Xiong, Y. P. Li, Z. L. Li, C. L. Zhou, K. C. Tam, Z. Y. Liu, G. X. Xie, Vesicles from Pluronic /Poly(lactic acid) Block Copolymers as New Carriers for Oral Insulin Delivery, *J. Controlled Release*, **24**(5), 713-720(2000).
16. M. Ikavalko, E. T. Skytta, E. A. Belt, One-year Results of Use of Poly(L/D-lactic acid) Joint Scaffolds and Bone Packing in Revision Metacarpophalangeal Arthroplast, *J. Hand Surgery*, **32**(4), 427-433(2007).
17. J. Lee, Antimicrobial Agents and Applications on Polymertic Materials, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **20**(3), 39-56(2008).