

생분해성 고분자의 구조 및 성질

이 동 호

서 론

플라스틱은 가볍고 강한 소재로서 다방면으로 사용될 수가 있어서 전세계에서 연간 1억톤 이상이 생산되고 있다. 그러나 그 폐기물은 자연계에서 분해되지 않아 지구상에 매년 축적이 되어서 여러가지 환경문제를 일으키게 된다. 그래서 플라스틱 폐기물의 관리 및 처리가 국제적인 과제로 등장하게 되었다. 이러한 이유로 생분해성 플라스틱이 폐기물로서 환경에 주는 영향을 줄이는 소재로서 주목받기 시작하여, 실용화를 위한 우수한 성질의 생분해성 플라스틱의 개발연구가 세계각국에서 진행되고 있다. 일본의 경우를 보면, 통산성(MITI)에서 9년간 10억엔 이상의 연구비를 지원하여 생분해성, 광분해성 등의 고분자 신소재를 위한 연구개발에 박차를 가하고 있다.

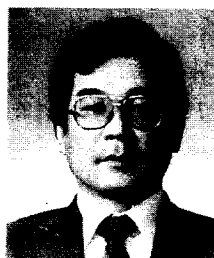
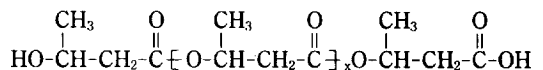
현재까지 여러가지의 생분해성 고분자, 예를 들면 셀룰로오스, 키틴, 키토산 등의 천연고분자나 그 유도체들, 다당류나 폴리아미노산과 같은 발효생산물, 합성고분자의 화학적 변성물 등이 개발되고 있으며, 또 광분해성 고분자에 대한 개발도 활발히 진행되고 있다.

이들 외에 미생물을 이용한 생분해성 고분자에 대해서도 많은 연구가 진행되어 있으며,¹ 그 중에서도 동경공대의 Doi교수 연구실에서 집중적으로 연구되고 있다. 그러므로 Doi교수의 연구결과를 중심으로

하여, 미생물에 의한 생합성(biosynthesis)으로 얻을 수 있는 폴리에스테르 즉 poly(hydroxyalkanoate) (PHA)의 구조 및 성질에 대해 간략히 소개함으로써 생분해성 고분자에 흥미를 가지고 있는 여러분께 조금이라도 도움이 되고자 한다.

Poly(hydroxybutyrate) (PHB)

박테리아를 이용한 발효과정으로 얻을 수 있는 PHA중에서 제일 처음 알려진 것으로는 3-hydroxybutyric acid의 반복단위를 가진 폴리에스테르인 poly(3-hydroxybutyrate)[P(3HB)]가 있으며,² 이것을 보통 PHB라고 부른다.



- 이 동 호
- 1969 서울대 응용화학과
 - 1975 서울대 고분자공학 (공학박사)
 - 1978 캐나다 Queen's Univ. 연구원
 - 1979 미국 뉴욕시립대학
 - 1985 캐나다 Queen's Univ. 방문교수
 - 1976~ 경북대 고분자공학과 현재 교수

Structures and Properties of Biodegradable Polymer

경북대학교 공과대학 고분자공학과 (Dong Ho Lee, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

P(3HB)는 고결정성의 열가소성 수지로써 180℃ 근처의 용점을 가지고 있고, 결정구조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 오른쪽 2₁ 나선형으로 되어 있다. 참고로 준 poly(3-hydroxyvalerate)[P(3HV)]의 결정구조도 2₁ 나선형으로써, PHA 폴리에스테르계는 2₁ 나선형구조를 가지고 있는 것이 일반적인 현상이다.³

P(3HB)의 여러가지 성질을 조사하여 Table 1에 주었으며, 몇가지 대표적인 고분자의 성질과 비교하였다. 즉 P(3HB)의 장력과 용점등은 범용플라스틱

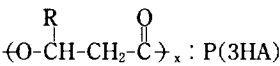
인 폴리프로필렌(PP)과 아주 비슷하나 파괴신도는 PP보다 훨씬 적으며, 따라서 P(3HB)는 PP 보다 더 딱딱하고 부서지기 쉽다. 그러나 겔방사(gel spinning)법에 의하여 섬유형태로 만들 수 있다.⁴

Copolyester

앞에서 얘기한 바와 같이 P(3HB)는 너무 딱딱하고 부서지기 쉬워서 그 용도에 제한을 받는다. 그러나 P(3HB)사슬에 다른 hydroxyalkanoate(HA) 공단위체(comonomer)를 가지게 함으로써 물성이 크게 개량될 수가 있고, 따라서 그 용도가 다양해 짐에 따라 여러가지의 copolyester가 개발되어 있다.

구 조

최근에 3HB 대신에 다른 구조의 3HA를 가진 여러가지의 P(3HA)가 다양한 종류의 박테리아에서 분리 제조되었으며, 그 결과를 Table 2에 주었다.



- R=hydrogen : 3-hydroxypropionate(3HP) ;
- R=methyl : 3-hydroxybutyrate(3HB) ;
- R=ethyl : 3-hydroxyvalerate(3HV) ;
- R=propyl : 3-hydroxycaproate(3HC) ;
- R=butyl : 3-hydroxyheptanoate(3HH) ;
- R=pentyl : 3-hydroxyoctanoate(3HO) ;

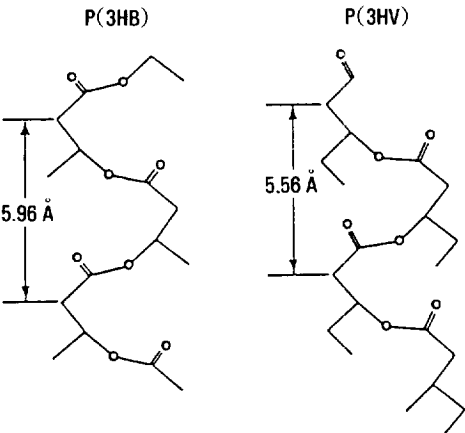


Fig. 1. Crystalline conformation of P(3HB) and P(3HV).

Table 1. Physical and Thermal Properties for Some Common Polymers, Including P(3HB)

Properties	P (3HB)	Poly-propylene	Poly (Ethylene Terephthalate)	Nylon-6,6
Melting temperature(℃)	180	176	267	265
Glass-transition temperature(℃)	4	-10	69	50
Crystallinity(%)	60-80	50-70	30-50	40-60
Density (g/cm ³)	1.250	0.905	1.385	1.14
Water uptake (wt%)	0.2	0.0	0.4	4.5
Young's modulus (GPa)	3.5	1.7	2.9	2.8
Tensile strength (MPa)	40	38	70	83
Extension needed to break(%)	6	400	100	60

R=hexyl : 3-hydroxynonanoate(3HD) ;
R=heptyl : 3-hydroxydecanoate(3HD) ;
R=octyl : 3-hydroxyundecanoate(3HUD) ;
R=nonyl : 3-hydroxydodecanoate(3HDD).

박테리아의 종류와 또 탄소원의 종류(alkane, alcohol, alkanolic acid)에 따라 여러가지 사슬길이(C₃-C₁₂)의 3HA단위를 가진 중합체가 얻어질 수가 있다. 수많은 박테리아에서 연구가 가장 많이 되어

있는 것은 *Alcaligenes eutrophus*이며, *Pseudomonas oleovorans*는 가장 다양한 구조의 PHA를 만들 수 있다고 알려져 있다.

A. *eutrophus*에 의해 탄소수가 다른 alkanolic acid에서 얻어질 수 있는 P(3HA)의 구조는 alkanolic acid의 종류에 따라 다르다. 즉 짝수의 탄소수를 가진 alkanolic acid(acetic acid, butyric acid, hexanoic acid)로는 P(3HB) 단독중합체가 얻어지며, 홀

Table 2. Composition of Poly(3-hydroxyalkanoates) Accumulated in Different Bacterial Strains

Strain	3-Hydroxyalkanoate Unit (Carbon Number)										Reference
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	×	×	×								1-4
<i>A. faecalis</i>		×	×								5
<i>Aphanothece</i> sp.		×	×								6
<i>Bacillus cereus</i>		×	×								5
<i>B. megaterium</i>		×	×		×	×					5, 7
<i>Beijerinckia indica</i>		×	×								5
<i>Derxia gummosa</i>		×	×								5, 7
<i>Methylobacterium</i> sp.		×	×								5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			×	×	×	×	×				5, 8
<i>P. cepacia</i>		×	×								9
<i>P. extorquens</i>		×	×								10
<i>P. fluorescens</i>					×	×	×	×			5, 8
<i>P. lemonnieri</i>			×	×		×		×			8
<i>P. putida</i>			×	×	×	×	×	×			5, 8
<i>P. oleovorans</i>		×	×	×	×	×	×	×	×	×	8, 11, 12
<i>P. testosteronii</i>				×		×		×			5, 8
<i>Rhodospillium rubrum</i>		×	×	×	×						13

1. P. A. Holmes *et al.* (ICI), Eur. Patent Appl., EP 52459 (1981).
2. P. A. Holmes *et al.* (ICI), Eur. Patent Appl., EP 69497 (1983).
3. Y. Doi *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1635-1636 (1987).
4. Y. Doi *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 28, 330-334 (1988).
5. G. W. Haywood *et al.*, *Biotechnol. Lett.* 11, 471-476 (1989).
6. R. J. Capon *et al.*, *Phytochemistry*, 22, 1181-1184 (1983).
7. R. H. Findlay and A. C. White *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 71-78 (1983).
8. G. W. Huisman, *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1949-1954 (1989).
9. B. A. Ramsay *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 584-589 (1989).
10. G. W. Haywood *et al.*, *Biochem. Soc. Trans.* 16, 1046-1047 (1988).
11. R. G. Lageveen *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2924-2932 (1988).
12. R. A. Gross *et al.*, *Macromolecules*, 22, 1106-1115 (1989).
13. H. Brandl, *et al.*, *Int. J. Biol. Macromol.* 11, 49-55 (1989).

수의 탄소수를 가진 alkanolic acid(propionic acid, pentanoic acid)에서는 3HB와 3HV의 공중합체, P(3HB-co-3HV)가 얻어진다.⁵ 그리고 보다 미묘하게도 얻어지는 공중합체의 조성은 배양조에 있는 탄소원의 농도에 따라 달라진다⁶는 것을 Table 3에서 볼 수 있다. 탄소원으로 3-hydroxypropionic acid, 1,5-pentanediol 또는 1,7-hexanediol을 사용한 경우에

는 3HB와 3-hydroxypropionate(3HP)의 공중합체인 P(3HB-co-3HP)가 얻어지기도 한다.⁷

같은 박테리아로 3HB와 3-hydroxybutyrate(4HB)의 공중합체인 P(3HB-co-4HB)를 얻을 수도 있는데, 이때 사용되는 탄소원으로는 4-hydroxybutyric acid, 3-chlorobutyric acid, γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol 등이 있다.^{8,9} 또

Table 3. Production of 3HB and 3HV Copolymers from Propionic Acid by *A. eutrophus*

CH ₃ CH ₂ COOH (g/L)	Cell Dry Weight(g/L)	PHA Content (wt %)	PHA Composition(mol%)	
			3HB	3HV
2	2.6	12	78	22
5	3.2	18	76	24
8	3.9	28	72	28
11	4.5	42	69	31
14	4.8	56	73	27
17	5.7	31	70	30
20	3.8	40	56	44
23	5.0	35	55	45

Table 4. Accumulation and Composition of P(3HA) Copolymers in *P. oleovorans* from Various Substrates

Substrate	PHA Content (wt %)	PHA Composition (mol % of 3HA Unit)						
		C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
3-Hydroxybutyrate	1.2	—	—	22	—	57	—	21
Butyrate	0.6	—	—	—	—	33	—	67
Pentanoate	0.7	—	—	—	—	35	—	65
Hexanoate	3.3	95	—	5	—	—	—	—
Heptanoate	2.3	—	100	—	—	—	—	—
Octanoate	8.7	8	—	91	—	1	—	—
Nonanoate	9.1	—	35	—	65	—	—	—
Decanoate	12.5	8	—	75	—	17	—	—
Undecanoate	9.8	—	28	—	59	—	13	—
Dodecanoate	6.6	6	—	57	—	32	—	5
Tridecanoate	5.4	—	32	—	48	5	14	—
Tetradecanoate	10.6	7	—	59	—	30	—	4
Pentadecanoate	5.3	—	32	—	47	8	13	—
Hexadecanoate	3.4	8	—	50	—	30	—	12
Heptadecanoate	No growth							
Octadecanoate	No growth							
Hexane	2.0	100	—	—	—	—	—	—
Heptane	11.4	—	100	—	—	—	—	—
Octane	25.3	11	—	89	—	—	—	—
Nonane	24.3	—	37	—	63	—	—	—
Decane	21.9	10	—	66	—	24	—	—
Undecane	14.3	—	23	—	63	—	14	—
Dodecane	5.8	2	—	31	—	36	—	31

4-hydroxybutyric acid와 pentanoic acid를 함께 사용하면 3HB, 4HB 및 3HV 단위를 모두 가진 삼원 중합체(terpolymer)가 얻어지기도 한다.¹⁰

P. oleovorans을 사용하고 C₄-C₁₈의 치환기를 가진 아미노산이나 알칸을 탄소원으로 하면 Table 4에 주었듯이 훨씬 다양한 여러가지 조성을 가진 P(3HA) 공중합체를 얻을 수 있다.^{11,12}

또 C₈-C₁₀의 1-알켄을 사용하여 말단 이중결합을 가진 공중합체도 제조할 수 있다.⁸ 최근에는 1-fluorononane이나 1-chlorooctane을 탄소원으로 하여, 화학적으로 변화가 가능한 3-hydroxy- ω -fluoroalkanoate나 3-hydroxy- ω -chloroalkanoate를 포함한 P(3HA)공중합체를 얻었다.¹³

이와같이 적당한 박테리아와 탄소원의 종류 및 양을 조절함으로써 여러가지 구조를 가진 PHA공중합체를 제조할 수가 있다. 이러한 공중합체의 조성 및 구조는 X-선 회절법, IR, H-NMR 또는 C-NMR 등으로 조사분석될 수 있다. 보기로 P(3HB-co-4HB)의 C-NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 주었다.

성 질

가장 대표적인 공중합체인 P(3HB-co-3HV)의 성질과 P(3HB) 및 다른 중합체의 물성을 조사하여 Table 5에 주었다.

이축연신한 P(3HB)와 P(3HB-co-3HV)의 필름은 강한 물성을 가지고 있으며, 투명도도 아주 좋다. 더구나 산소투과성이 폴리올레핀보다 훨씬 적은 기체차단성을 가지고 있으므로, 포장재로서의 응용도 가능하다고 하겠다.

P(3HB-co-3HV) 필름의 열적 및 역학적 성질을 Table 6에 주었는데,⁴ 3HV의 함량이 증가할수록 연신율이 증가하나 71% 3HV의 함량에서는 연신율이

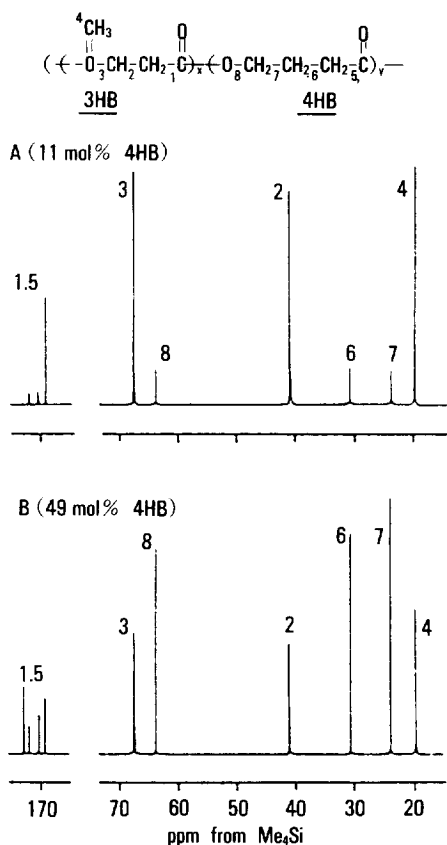


Fig. 2. 125-MHz ¹³C-NMR spectra of P(3HB-co-4HB) samples in chloroform.

Table 5. Mechanical and Gas Barrier Properties of Biaxially Drawn Polymer Films

Polymer	Draw Ratio	Tensile Properties			Oxygen Permeability (cm ³ /m ² atom/day)
		Young's Modulus (GPa)	Stress at Break (MPa)	Extension to Break (%)	
P(3HB)	4×4	4.0	100	75	45
P(3HB-co-17% HV)	5×5	1.9	54	50	60
Poly(ethylene terephthalate)	4×4	4.4	200	120	70
Polypropylene	7×7	2.0	160	140	1700
Polyethylene(low-density)	—	0.3	10	700	7000

Table 6. Thermal and Mechanical Properties of P(3HB-co-3HV) Films at 23°C

Composition, (mol%)		Melting Temperature (°C)	Glass Transition Temperature(°C)	Stress at Yield (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation to Break (%)
3HB	3HV					
100	0	177	2	—	43	5
66	34	97	—8	13	18	970
45	55	77	—10	12	16	> 1200
29	71	83	—13	—	11	5

Table 7. Physical and Mechanical Properties of P(3HB-co-4HB) Films at 23°C

Composition, (mol%)		Crystallinity (%)	Density (g/cm ³)	Stress at Yield (MPa)	Elongation at Yield (%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation to Break (%)
3HB	4HB						
100	0	60 ± 5	1.250	—	—	43	5
97	3	55 ± 5	n.d.	34	4	28	45
90	10	45 ± 5	1.232	28	5	24	242
84	16	45 ± 5	1.234	19	7	26	444
56	44	15 ± 5	n.d.	—	—	10	511

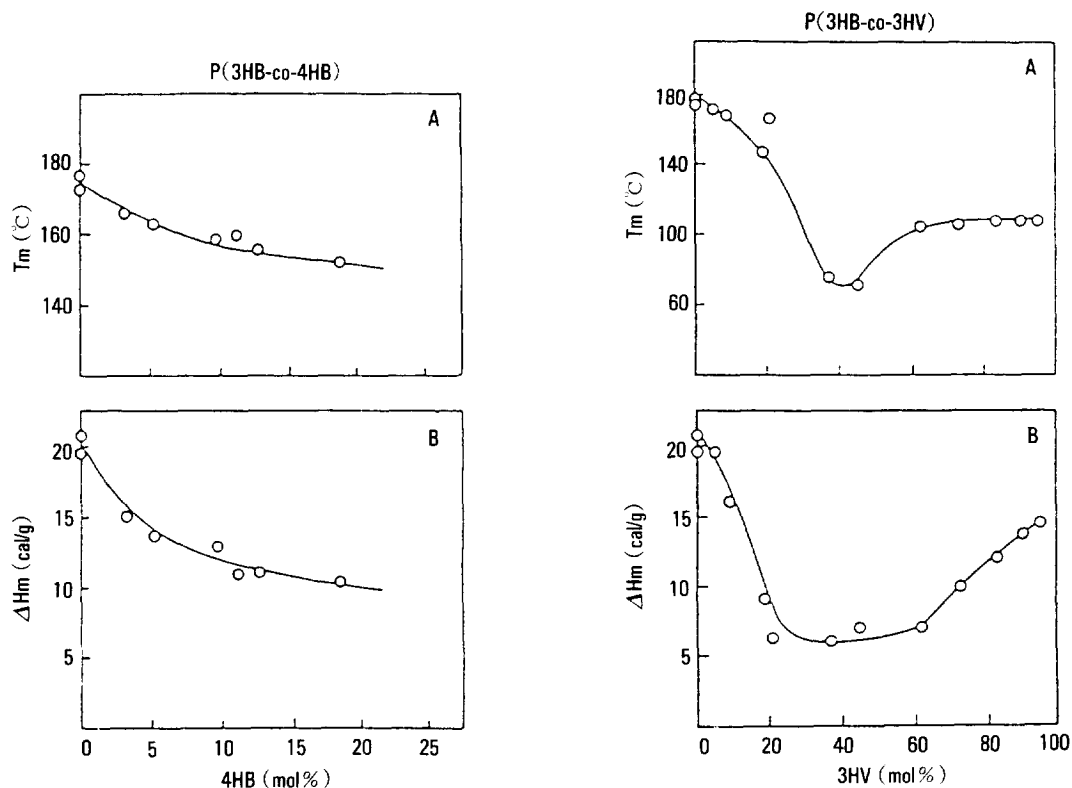


Fig. 3. (A) Melting temperature(T_m) and (B) enthalpy of fusion (ΔH_m) versus composition curves for P(3HB-co-3HV) and P(3HB-co-4HB) powder samples.

급격히 감소한다. 따라서 이 공중합체는 30~60 몰 %의 3HV를 가진 경우에만 아주 부드럽다는 것을 알 수 있다.

P(3HB-co-4HB)에서 4HB의 함량에 따른 물성을 조사하여 Table 7에 주었다.¹⁴

표에서 알 수 있듯이 4HB의 함량이 증가할수록 부드러워져서 신장율이 계속 증가한다. 44몰%의 4HB함량에서는 항복점(yield)이 나타나지 않으면서 신장율이 증가하였는데, 이러한 현상은 탄성체의 특성이다. 즉 P(3HB-co-4HB)는 조성에 따라 결정성 플라스틱에서 탄성체까지 그 물성이 폭넓게 변할 수 있다.

P(3HB-co-3HV)와 P(3HB-co-4HB)에 있어서 조성에 따른 녹음엔탈피와 녹음점의 변화를 각각 Fig. 3에 주었다.¹⁵

P(3HB-co-3HV)에 있어서는 녹는점이 약 40몰% 3HV에서 최소가 되며 녹음엔탈피도 비슷한 경향을 나타내는데, 이 사실은 이동형(isodimorphism)이

있다는 것을 나타낸다. 이 반면에 P(3HB-co-4HB)는 4HB 함량의 증가에 따라 녹는점 및 녹음엔탈피가 감소하는 전형적인 현상을 보이고 있다.

또 조성에 따른 유리전이온도 T_g 의 변화를 Fig. 4에 주었는데, 3HV 및 4HB의 증가에 따라 T_g 가 모두 감소하였다.¹⁶

P. oleovorans로 얻은 여러가지 P(3HA) 공중합체의 열적 성질과 조성과의 관계는 Table 8에 주었는데,¹⁷ 긴 사슬(펜틸기 이상)의 치환기를 가진 공중합체는 결정성인 데에 반하여 프로필이나 부틸기를 가진 것은 비결정성이다.

P(3HB)는 용융상태에서 불안정하여, 180°C 근처인 녹는점보다 높은 온도에서 crotonic acid로 분해되기 때문에 아주 좁은 가공온도 범위를 가지고 있다.⁴ 이에 반해 융점이 낮은 PHA공중합체는 180°C 이하의 용융상태에서 안정하므로, 일반적인 플라스틱의 가공법을 그대로 이용할 수가 있다.^{4, 18}

이와같은 공중합체의 생분해성을 조사한 결과, P

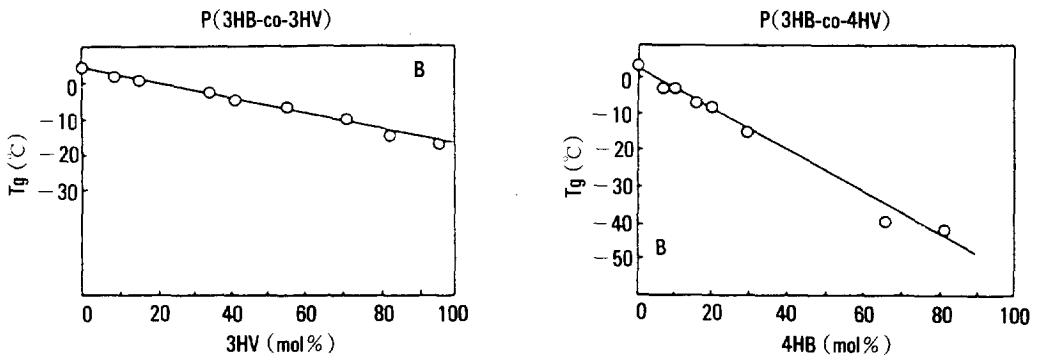


Fig. 4. Glass-transition temperatures of melt-quenched P(3HB-co-3HV) and P(3HB-co-4HB) samples.

Table 8. Composition and Thermal Properties of P(3HA) Copolymers Produced by P. oleovorans from Various Alkanoates

Carbon Source	Monomeric Units in P(3HA)(mol%)										Molecular Weight		T _g	T _m	ΔH _m
	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	(°C)	(°C)	(cal/g)	
Caproate	3	< 1	72		22		3			330	2.4	−25	—	—	
Heptanoate		7	< 1	86	< 1	7				360	3.0	−30	45	1.3	
Octanoate		2	7		85		6			160	3.0	−36	61	8.3	
Nonanoate		3	< 1	27	6	61	2	1		190	2.7	−39	54	5.4	
Decanoate	< 1	1	7		44		47		< 1	190	2.7	−40	54	4.9	

Table 9. Changes in molecular weights of microbial polyester films during the biodegradation in soil at 15-20°C

Time in weeks	P(3HB)		P(3HB-co-10%4HB)		P(3HB-co-17%4HB)		P(3HB-co-23%4HB)	
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0	768	1.9	395	3.0	366	2.9	332	2.4
4	695	1.9	379	2.7	251	3.9	242	2.8
9	734	1.9	295	3.2	286	3.3	195	3.3

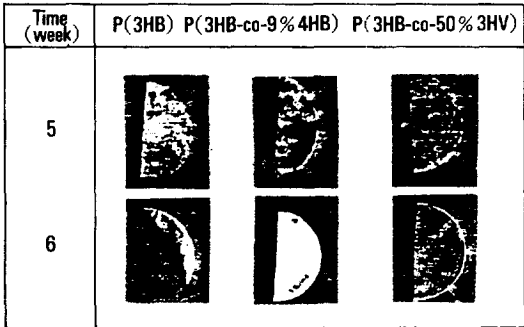


Fig. 5. Microbial polyester films placed in a soil collected in Yokohama, for 6 weeks at 20-25°C. Initial film dimenstions, 8 cm in diameter, 0.07 mm thick.

(3HB-co-4HB) > P(3HB) > P(3HB-co-3HV)의 순으로 분해속도가 감소하는 것을 Fig. 5의 사진으로 볼 수 있으며,¹⁹ 보다 구체적으로 분자량의 감소를 Table 9에서 알 수 있다.

결 론

이상에서 얘기했듯이 여러가지 구조의 생분해성 폴리에스테르가 연구 개발되고 있으며, 해외에서의 활발한 연구진행은 본 회지에 실린 다른 총설에서 자세히 언급하였다.

현재 공업적으로 생산 판매되고 있는 것으로는 ICI의 “Biopol”이 있으며, 이것은 P(3HB-co-3HV)의 구조를 가지고 있다. 이러한 미생물을 이용한 생분해성 고분자의 제조단가를 좌우하는 인자로는 여러가지가 있겠으나, 그중에서 생성된 고분자의 분리 및 정제 과정이 가장 큰 비중을 차지하고 있다.

그러므로 최적의 발효조건, 생성 고분자의 분리 등은 생물공학적 측면에서 다루어야 하고 고분자의

정제, 구조 및 성질은 고분자공학에서 취급하여야 할 분야이며, 따라서 생물공학과와 고분자공학자의 긴밀한 협조와 공동노력이 없이는 새로운 생분해성 고분자의 개발제도가 쉽지 않다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, Y. Doi and K. Soga, *Polymer(Korea)*, **12**, 129 (1988) ; 김찬홍, 윤주천, 이동호, 고분자학회 연구논문 초록(춘계), p. 139, 1990.
2. E. A. Dawes and P. J. Senior, *Adv. Microb. Physiol.*, **10**, 135 (1973).
3. R. H. Marchessault, T. L. Bluhm, Y. Deslandes, G. K. Hamer, W. J. Orts, P. R. Sundararajan, M. G. Talyer, S. Bloembergen and D. A. Holden, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **19**, 235 (1988).
4. R. H. Homes, in “Developments in Crystalline Polymer-2”, D. C. Bassett ed., p. 1, Elsevier, London, 1988.
5. Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka and K. Soga, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **28**, 33 (1988).
6. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura and K. Soga, *Macromolecules*, **20**, 2988 (1987).
7. S. Nakamura, M. Kunioka and Y. Doi, *Macromolecular Rep.*, in press.
8. Y. Doi, A. Segawa and M. Kunioka, *Polym. Commun.*, **30**, 169 (1988).
9. M. Kunioka, Y. Kawaguchi and Y. Doi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 569 (1988).
10. M. Kunioka, Y. Nakamura and Y. Doi, *Polym. Commun.*, **29**, 174 (1988).

11. R. G. Lageveen, G. W. Huisman, H. Preusting, P. Ketelaar, G. Eggink and B. Witholt, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 2924 (1988).
12. G. W. Huisman, D. DeLeeun, G. Eggink and B. Witholt, *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 1949 (1988).
13. Y. Doi and C. Abe, *Macromolecules*, in press.
14. Y. Doi, A. Segawa and M. Kunioka, *Int. J. Biol. Macromol.*, **12**, 106 (1990).
15. M. Kunioka, A. Tamaki and Y. Doi, *Macromolecules*, **22**, 694 (1989).
16. M. Scandola, G. Ceccorulli and Y. Doi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **12**, 112 (1990).
17. R. A. Gross, C. DeMello, R. W. Lenz, H. Brandl and R. C. Fuller, *Macromolecules*, **22**, 694 (1988).
18. M. Kunioka and Y. Doi, *Macromolecules*, **23**, 1933 (1990).
19. M. Kunioka, Y. Kawaguchi and Y. Doi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 569 (1989).