Korean Chem. Eng. Res., 51(1), 111-115 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.1.111

Horseradish Peroxidase 효소촉매에 의한 난연성 페놀고분자의 합성

박한솔 · 박정희 · 이학성 · 류근갑†

울산대학교 화학공학부
680-749 울산광역시 남구 대학로 93
(2012년 9월 17일 접수, 2012년 10월 11일 채택)

Enzymatic Synthesis of Flame Retardant Phenolic Polymers Catalyzed by Horseradish Peroxidase

Han Sol Park, Jung Hee Park, Hak Sung Lee and Keungarp Ryu†

Department of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, 93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 17 September 2012; accepted 11 October 2012)

요 약

Horseradish peroxidase 효소촉매를 이용하여 dioxane:수용액(80:20 v/v) 혼합용액에서 poly(*p*-phenylphenol) 수지를 합성하기 위한 최적 반응조건과 생성된 수지의 열분해 안정성과 가열특성을 thermogravimetric analysis (TGA)와 differential scanning calorimetry (DSC) 방법을 통해서 각각 조사하였다. 효소의 사용량이 0.25 mg/mL로 증가할 때 수지의 합성수율은 급격하게 증가하였으나 효소의 사용량이 0.25 mg/mL 이상으로 증가하더라도 수지의 합성수율은 크게 증가하지 않았다. 또한 sodium acetate (100 mM, pH 4~6)와 sodium phosphate (100 mM, pH 7~9) 완충용액을 수용액으로 사용할 경우 pH가 증가할수록 페놀수지의 합성수율이 증가하였다. 그러나 수용액의 pH가 6과 9일 때, 수지의 합성수율은 사용하는 완충염의 종류에 따라서 크게 좌우되었다. 즉 pH 6에서 sodium acetate 대신 sodium phosphate를 사용하면 합성 수율은 15% 정도 감소하였다. 또한 pH 9에서 sodium phosphate 대신 sodium bicarbonate를 사용할 경우 합성 수율이 약 20% 정도 크게 감소하였다. 수용액의 pH가 4~7 범위에서 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS)를 전자전달체로 사용하면(2 mM) 합성 수율이 약 10% 정도 향상되었다. TGA 실험결과 pH 9인 수용액에서 ABTS가 2 mM이 첨가된 합성수지의 800 °C에서의 잔류량(char yield)이 47%로 열분해 안정성이 가장 우수하였다. DCS 측정 결과 산성수용액에서 합성된 수지와 중성 및 염기성 수용액에서 합성된 수지의 구조특성은 서로 달랐다. 그러나 모든 합성수지는 열경화성 수지의 특성을 보여주었다.

Abstract – The optimum synthetic conditions of poly(*p*-phenylphenol) by horseradish peroxidase in dioxane:water (80:20 v/v) mixtures were studied. The stability against thermal degradation and structural properties of the synthesized phenolic resins were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The synthetic yield of poly(*p*-phenylphenol) increased upon the increase of the amount of enzyme up to 0.25 mg HRP/mL, then leveled off for further increase of the enzyme usage. When sodium acetate (100 mM, pH 4~6) and sodium phosphate (100 mM, pH 7~9) were used as the buffering salts for the aqueous component (20% v/v), the synthetic yield of the resin increased at higher pH of the aqueous buffer. But when the pHs of the aqueous buffer were 6 and 9, the synthetic yield strongly depended on the types of the buffering salts; if sodium phosphate was used instead of sodium acetate at pH 6, the yield decreased by about 15% and if sodium bicarbonate was used instead of sodium phosphate, the yield decreased by almost 20%. When the pH range of the aqueous buffer was from 4 to 7, the addition of a radical mediator, 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS), up to 2 mM improved the synthetic yield of the resin by about 10%. TGA experiments revealed that the thermal stability of the resin synthesized in dioxane:water (100 mM sodium phosphate, pH 9) (80:20 v/v) was high having the char yield of 47% upon the heating at 800 °C. DCS results showed that the structures of the polymers synthesized in acidic aqueous buffers were different from those of the polymers synthesized in the basic aqueous buffers. However, all the synthesized resins were found to have the property of the thermosetting resins.

Key words: Flame Retardant, Horseradish Peroxidase, Radical Mediator, Solution pH

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kgryu@mail.ulsan.ac.kr

1. 서 론

Phenol-formaldehyde 수지는 표면 코팅제, 접착제, laminates, 마찰제, 난연제 등 다양한 목적으로 사용되어 왔다[1,2]. 그러나 이 수지를 제조하기 위해서 사용되는 formaldehyde는 합성 후에도 수지에 잔류하게 되고 수지를 이용해서 제조된 최종제품을 사용할 때 서서히 방출되는 건강 및 환경에 유해한 유독성 물질이다[3]. 따라서 최근에는 많은 국가에서 기존의 phenol-formaldehyde의 사용을 규제하고 있다[4]. 이에 따라서 환경에 유해한 물질인 formaldehyde를 사용하지 않으면서 간단하고 비용이 저렴한 페놀수지의 개발이 요구되고 있다. 화학적인 방법으로는 cupper 혹은 cupper complex를 이용한 방법이 연구되었으나 치환기를 가지고 있는 페놀 수지의 합성이 어렵고 유독성 화학촉매를 사용한다는 단점이 있다[5-8]. 이러한 화학적 합성방법을 대체하기 위해서 효소를 촉매로 사용할 수 있다. 특히 자연계에서 peroxidase 효소는 페놀 단량체를 라디칼로 산화시켜서 리그닌이라고 불리는 페놀고분자를 합성 시킨다[9].

Peroxidase 효소는 페놀, 아닐린, pyrrole 등 다양한 방향성 물질의 고분자화 반응을 일으키는 촉매 역할을 하는 것으로 밝혀졌다[10,11]. 또한 peroxidase 효소 중 horseradish peroxidase (HRP)는 여러 종류의 유기용매와 수용성 용액의 혼합물에서 안정성을 유지하고 높은 활성을 나타낸다[12-14]. HRP를 이용한 *p*-phenylphenol의 고분자화 반응 메커니즘은 Fig. 1과 같다. 원래의 효소인 HRP는 H_2O_2에 의해서 산화도가 +2만큼 증가한 compounds I으로 변화하며 H_2O 한 분자가 생성된다. Compound I은 기질인 *p*-phenylphenol 두 분자를 차례로 산화시켜서 *p*-phenylphenol 라디칼과 H_2O 한 분자를 추가로 생성하고 원래의 효소인 HRP로 전환된다. HRP는 이러한 cycle을 반복하면서 *p*-phenylphenol 산화반응에서 촉매역할을 하게 된다. HRP의 효소촉매반응에 의해서 생성된 *p*-phenylphenol 라디칼들은 라디칼사이의 다양한 반응을 통해서 분자량이 높은 고분자 수지를 생성하게 된다. Fig. 1에 나타난 HRP 효소의 반응메카니즘에 대한 전체 반응식은 다음과 같다.

$$2\ p\text{-phenylphenol} + H_2O_2 \xrightarrow{HRP} 2\ p\text{-phenylphenol radical} + 2H_2O$$

즉 HRP에 의한 산화반응에서는 과산화수소(H_2O_2)를 산화제로 사용하고 부산물로서 물(H_2O)이 생성되기 때문에 강한 산성용액과 유독한 산화제를 사용하는 기존의 중합방법을 대체하기 위한 환경친화적 방법으로서 기대되고 있으며 다양한 페놀고분자와 아민 고분자를 합성하기 위한 방법이 연구되어 왔다[10-16]. 본 연구에서는

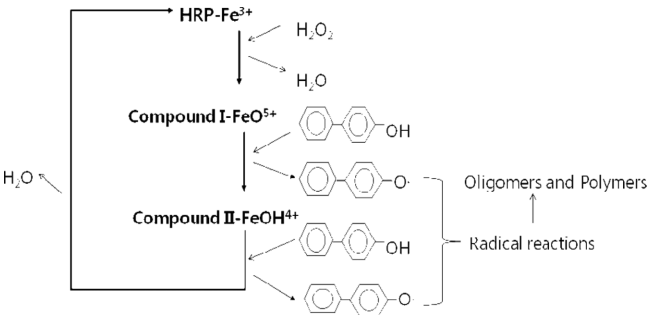

Fig. 1. Reaction mechanism of *p*-phenylphenol oxidation by horseradish peroxidase. Three ions in the enzyme molecules represent the three different oxidation states of iron contained in the active site, heme, of HRP.

HRP에 의해서 합성되는 대표적인 고분자 수지인 poly(*p*-phenylphenol)의 합성수율을 높이기 위한 연구를 시도하였다. Akkara 등(1991)은 HRP에 의한 *p*-phenylphenol의 합성 실험을 시행했다[17]. 그러나 이 연구에서 사용된 용액은 dioxane:water (80:20 v/v)이지만 사용된 수용액(20% v/v)의 pH는 7과 7.5로 매우 제한된 범위에서 사용되었다. 본 연구에서는 pH 4~9까지 더욱 넓은 범위의 pH 용액을 사용하고, 라디칼 전달체인 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS)를 첨가하여 수지의 합성 수율을 높이기 위한 실험을 실시하였다.

한편 polyethylene과 polypropylene과 같은 가연성 수지를 이용하는 제품이 증가함에 따라서 난연제의 중요성이 더욱 커졌다. 현재까지 사용되어온 대부분의 난연제는 크게 halogen 계열 난연제와 phosphorous 계열의 난연제로 나뉘어진다[18]. 그러나 현재는 이들 난연제의 환경 유해성으로 인해서 비 할로겐 난연제의 개발이 요구되고 있다. 본 연구는 친환경적인 난연수지의 개발 방법으로서 HRP 효소에 의해서 합성된 페놀계 수지를 난연물질로 사용할 수 있는 가능성을 함께 탐색하였다. 이를 위해서 다양한 반응조건에서 생성된 poly(*p*-phenylphenol)의 열분해에 대한 안정성 및 가열 특성을 thermogravimetric analysis (TGA)와 differential scanning calorimetry (DSC) 방법을 이용해서 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에서 사용한 효소인 HRP (Type II, 150-200 units/mg solid), 단량체인 *p*-phenylphenol, 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS), 그리고 유기용매인 dioxane은 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하였다. 산화제로서 사용된 과산화수소는 30% (w/w) 용액을 사용하였다.

2-2. Peroxidase에 의한 *p*-phenylphenol 고분자의 합성방법

p-Phenylphenol 수지는 다음과 같은 방법을 이용해서 합성되었다. 처음에 dioxane 16 mL를 100 mL 플라스크에 가하고 단량체인 *p*-phenylphenol을 최종농도가 100 mM이 되도록 용해시킨다. 그리고 나서 수용성 완충용액 4 mL (100 mM sodium acetate, pH 4~6; 100 mM sodium phosphate, pH 7~9)를 혼합한다. 그 후 효소를 (1~10 mg)을 가하고 난 후 30% H_2O_2 용액을 서서히 가하여 반응이 시작되도록 한다. 이때 가해진 H_2O_2의 총 농도는 100 mM이 되도록 하여 *p*-phenylphenol:H_2O_2의 mol비가 1:1이 되도록 한다. 고분자 합성반응은 25 °C에서 5시간 동안 교반하면서 진행한다. 반응이 끝난 후 휘발성 용액은 진공회전증발기로 증발시킨다. 잔류하는 고분자 수지는 50% methanol 용액으로 세척한 후 60 °C에서 진공건조한다.

2-3. Poly(*p*-phenylphenol)의 열분해특성 및 구조특성분석

합성된 최종 고분자 수지의 열분해성질은 thermogravimetric analysis (TGA) 장치(TGA Q50, TA instruments)를 이용해서 측정하였다. TGA 실험에서는 건조된 시료 약 10 mg을 질소분위기에서 50~850 °C로 10 °C/min의 속도로 가열하면서 5%와 10% 무게감소 온도 및 800 °C에서 잔류량(char yield)을 측정하였다. 합성된 수지의 구조특성은 differential scanning calorimetry (DSC)장치 (Q20, TA Instruments)를 사용해서 측정하였다. DSC 실험방법으로는 약 4~6

mg의 시료를 30 ºC에서 유지한 후 질소가스의 유량을 50 mL/min 로 유지하면서 온도를 10 ºC/min의 속도로 300 ºC까지 높였다. 또한 DSC의 가열주기를 2회 실시하여 수지의 열가소성(thermoplastic) 및 열경화성(thermosetting)을 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 효소의 사용량이 고분자의 합성수율과 열 특성에 미치는 영향

효소촉매를 이용해서 poly(*p*-phenylphenol)을 합성하기 위하여 가장 대표적으로 사용되어 온 용액은 dioxane-수용액 혼합 용액이다[18]. 단량체인 *p*-phenylphenol의 용해도를 높이고 효소의 활성을 유지하는 것으로 알려진 용액인 80% (v/v) dioxane을 반응용매로 사용해서 난연성이 우수한 poly(*p*-phenylphenol)의 합성수율을 높이기 위한 조건을 연구하였다. 우선 poly(*p*-phenylphenol) 합성을 위해서 사용된 산성용액(100 mM sodium acetate, pH 5)과 HRP의 활성이 우수한 중성용액(100 mM sodium phosphate, pH 7)을 각각 수용액 성분(20% v/v)으로 사용할 때 효소의 사용량을 0.05~0.5 mg/mL 범위로 변화시키면서 poly(*p*-phenylphenol) 물질의 합성수율을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 고분자의 합성수율은 효소의 사용량이 증가할수록 증가하였다. 특히 효소의 사용량이 0.05~0.25 mg/mL 사이일 경우 고분자의 합성수율은 급격히 증가하였으나 효소의 사용량이 0.25 mg/mL 이상일 경우 고분자의 합성수율의 증가율은 줄어들었다. 효소의 사용량이 최대인 0.5 mg/mL일 때 고분자의 합성수율은 완충용액(20% v/v)의 pH가 5일 경우 약 56.9%이었으나 완충용액의 pH가 7일 경우 65.1%로 증가하였다.

효소의 사용량이 0.5 mg/mL일 경우 각 pH에서 합성된 고분자의 열분해에 대한 안정성을 TGA 방법을 이용해서 특정하였으며 그 결과는 Fig. 3A에 나타내었다. TGA 실험을 통해서 무게감소가 5%일 때의 온도, 무게감소가 10%일 때의 온도, 그리고 800 ºC에서의 잔류

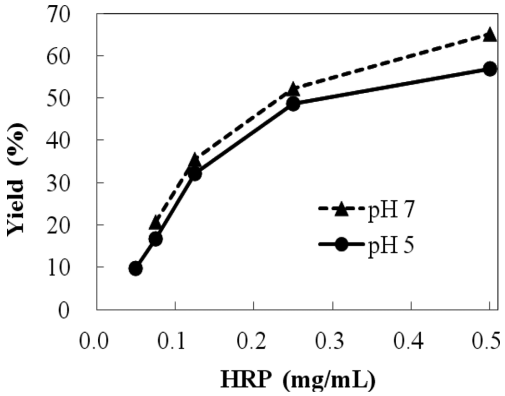

Fig. 2. Effects of the amount of HRP on the synthetic yield of poly (*p*-phenylphenol) in 80% (v/v) dioxane with two different aqueous buffers; sodium acetate (100 mM, pH 5) and sodium phosphate (100 mM, pH 7).

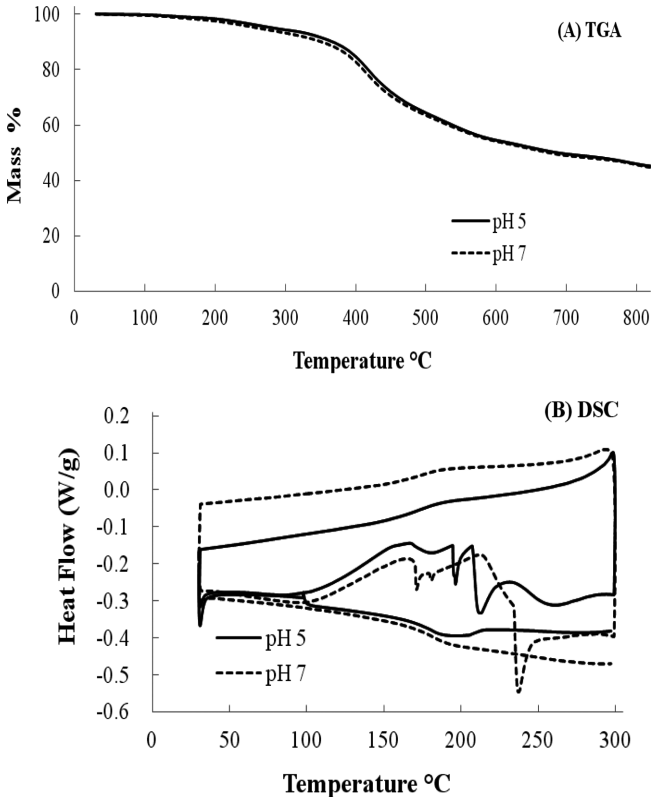

Fig. 3. Thermal properties of poly(*p*-phenylphenol) synthesized in 80% (v/v) dioxane with 20% (v/v) of two different aqueous buffers; sodium acetate (100 mM, pH 5) and sodium phosphate (100 mM, pH 7). HRP=10 mg/20 mL. A: Thermogravimetric analysis, B: Differential scanning calorimetry.

량의 무게%를 측정해서 Table 1에 나타내었다. TGA 실험결과 pH 5 완충용액을 사용해서 합성된 poly(*p*-phenylphenol)의 열 안정성이 pH 7 완충용액을 사용해서 합성된 고분자보다 우수하였다. 그러나 800 ºC에서의 잔류량은 두 완충용액의 경우 약 46%로 비슷하였다.

합성된 수지의 가열 특성을 DSC 실험을 통해서 측정하여 Fig. 3B에 나타내었다. 합성된 고분자를 30~300 ºC로 1차 가열할 때 200 ºC를 중심으로 넓은 발열 peak가 관찰되었다. 더욱이 pH 7 완충용액에서 합성된 고분자의 경우에는 1차 가열할 때 약 230 ºC에서 흡열 peak도 함께 나타났다. 따라서 이 고분자는 가열과정에서 가교화 또는 상변화 등이 일어나는 것으로 추측되었다. 또한 30~300 ºC로 수지를 2차 가열할 때, 1차 가열의 경우와는 달리 흡열 및 발열 peak가 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 여기에서 합성된 고분자는 열경화성 수지인 것으로 추정되었다[17].

3-2. 전자전달물질인 ABTS가 고분자 합성과 열 특성에 미치는 영향

효소의 사용량을 줄이고 고분자 합성수율을 높이기 위해서 반응혼합액에 전자전달물질로 사용되는 ABTS를 함께 사용하였다[19].

Table 1. Thermal degradation properties of poly(*p*-phenylphenol) synthesized by horseradish peroxidase (10 mg) in 20 mL of 80% (v/v) dioxane mixed with two different buffers at pH 5 (100 mM sodium acetate) and 7 (100 mM sodium phosphate), respectively

Aqueous buffer	Synthetic yield	5% weight-loss temperature	10% weight-loss temperature	Residue at 800 ºC
pH 5	56.9%	280.8 ºC	366.1 ºC	45.9%
pH 7	65.1%	259.6 ºC	350.5 ºC	45.8%

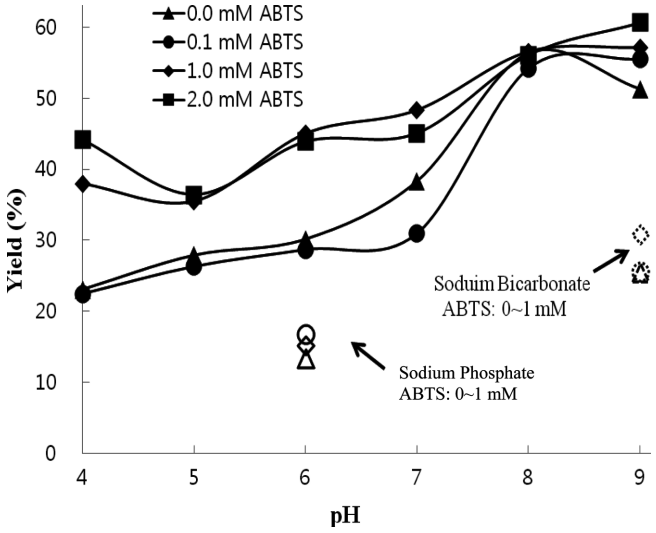

Fig. 4. Effects of ABTS on the synthetic yield of poly(*p*-phenylphenol) in 80% (v/v) dioxane. Aqueous buffers (100 mM) are sodium acetate for pH 4~6 and sodium phosphate for pH 7~9.

이 때 효소의 사용량은 2.5 mg/20 mL이었다. 또한 완충용액의 pH 변화 범위도 4~9 사이로 확대하였다. *p*-Phenylphenol의 초기 농도는 100 mM이었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 ABTS의 농도가 0.1 mM 일 경우에는 수율에 미치는 영향이 거의 없었다. 그러나 ABTS의 농도가 1 mM로 증가될 경우 pH의 범위가 4~7일 때 수지의 합성수율이 약 10% 정도 증가하였다. 그러나 ABTS의 농도를 2 mM로 두 배 더 증가시키더라도 수지의 합성 수율은 더 이상 증가하지 않았다. 반면에 pH 값이 8, 9일 경우 ABTS의 첨가는 수율에 영향을 미치지 않았다. 전반적으로 완충용액의 pH가 증가할수록 고분자 수지의 합성수율은 증가하였다. 완충용액의 pH 가 6일 경우 인산염이 주로 사용된다. 본 연구에서도 pH 6에서 sodium acetate 대신 sodium phosphate (100 mM) 완충용액을 사용한 결과 ABTS의 농도가 0~2 mM 범위에서 사용할 경우 모두 수율은 13~17%로 매우 낮았다. 또한 pH 9 완충용액을 제조하기 위해서 사용되는 sodium bicarbonate를 완충염으로 사용할 경우 수지의 합성수율은 25~31%로 sodium phosphate를 완충염으로 사용할 경우의 합성수율인 51~57%에 비해서 매우 낮았다. 즉 HRP에 의한 poly(*p*-phenylphenol)의 합성수율은 완충염의 경계 pH에서, 사용하는 완충염의 종류에 매우 민감하게 좌우되었다.

완충용액의 pH가 4와 9에서 ABTS의 초기농도가 2 mM인 조건에서 합성된 고분자의 열분해에 대한 안정성을 TGA 방법을 이용해서 특정하였으며 그 결과는 Fig. 5A에 나타내었다. 또한 TGA 실험을 통해서 무게감소가 5%일 때의 온도, 무게감소가 10%일 때의 온도, 그리고 800 ºC에서의 잔류량의 무게 %를 측정해서 Table 2에 나타내었다. TGA 실험결과 pH 9 완충용액을 사용해서 합성된 poly(*p*-phenylphenol)의 열 안정성이 pH 4 완충용액을 사용해서 합성된 고분자보다 우수하였다. 특히 800 ºC에서의 잔류량은 47.5%로 가장 높았다. Fig. 5B에 나타낸 DSC 실험결과에서 볼 수 있듯이 합성된 수지를 30~300 ºC로 1차 가열할 때 200 ºC를 중심으로 넓은 발열 peak가 관찰되었다. 또한 pH 9 완충용액에서 합성된 고분자의 경우에는 Fig. 3B에 나타낸 pH 7완충용액에서 합성된 수지의 DSC 측정결과와 유사하게 1차 가열 과정에서 약 200 ºC에서 강한 흡열 peak도 함께 나타났다. 따라서 중성 및 약 알칼리성 완충용액에서 합성된 고분자의 경우 가열과정에서 가교화와 상변화 등이 동시에 일어나는 것으로 추측되었다. 또한 ABTS를 동시에 사용해서 합성된 고분자 역시 30~300 ºC로 2차 가열할 때, 1차 가열의 경우와는 달리 흡열 및 발열 peak가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 여기에서 합성된 고분자는 열경화성 수지인 것으로 추정되었다.

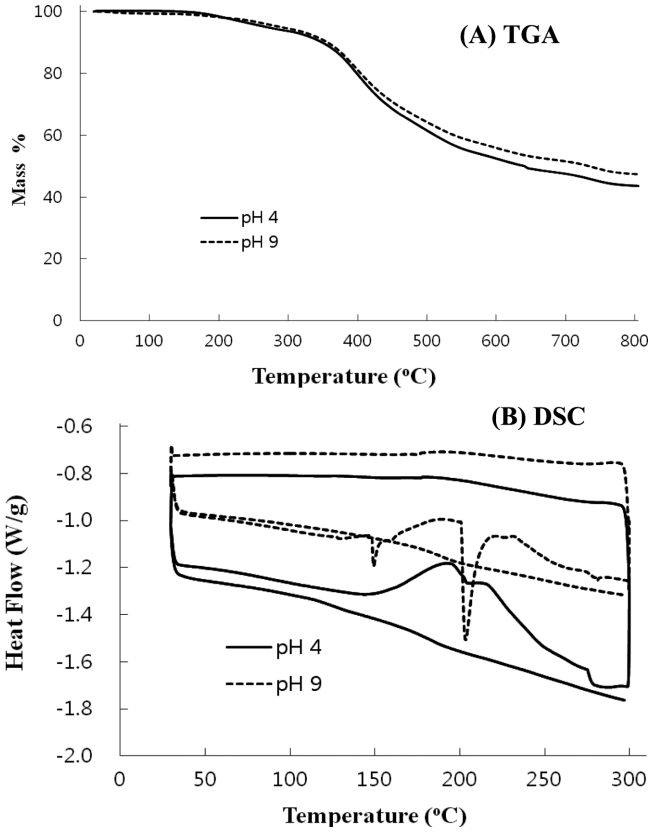

Fig. 5. Thermal properties of poly(*p*-phenylphenol) synthesized in 80% (v/v) dioxane with 20% (v/v) of two differential aqueous buffers; sodium acetate (100 mM, pH 4) and sodium phosphate (100 mM, pH 9) in the presence of 2 mM ABTS. HRP=2.5 mg/20 mL. A: Thermogravimetric analysis, B: Differential scanning calorimetry.

Table 2. Thermal degradation properties of poly(*p*-phenylphenol) synthesized by horseradish peroxidase (2.5 mg) in the presence of 2 mM ABTS as a redox mediator in 20 mL of 80% (v/v) dioxane mixed with two different buffers at pH 4 (100 mM sodium acetate) and 9 (100 mM sodium phosphate), respectively

Aqueous buffer	Synthetic yield	5% weight-loss temperature	10% weight-loss temperature	Residue at 800 ºC
pH 4	44%	270.0 ºC	349.6 ºC	44.7%
pH 9	59%	291.1 ºC	357.5 ºC	47.5%

4. 결 론

Dioxane:수용액(80:20 v/v)에서 HRP 효소촉매에 의한 poly(*p*-phenylphenol)의 합성수율은 반응조건에 따라서 다음과 같이 변하였다.

(1) 효소의 사용량이 0.25 mg/mL까지 증가할수록 증가하다가 그 이상의 효소를 사용하더라도 더 이상 크게 증가하지 않았다.

(2) 수용액의 pH가 높을수록 증가하였다.

(3) 수용액의 pH가 6과 9에서는 20% (v/v)수용액의 pH를 조절하기 위해서 sodium phosphate와 sodium bicarbonate를 사용할 경우 각각 약 15%와 20% 감소하였다.

(4) 전자전달체인 ABTS를 2 mM까지 첨가할 경우, pH가 7 이하인 수용액을 사용하면 약 10% 정도 증가하였으나 pH가 8과 9인 알칼리성 수용액을 사용하면 변화가 없었다.

HRP에 의해서 합성된 poly(*p*-phenylphenol)은 열경화성 수지인 것으로 밝혀졌으며 열 안정성은 800 °C에서 가열한 후 잔류량이 약 45% 이상으로 비교적 우수하였다.

감 사

본 연구는 울산대학교 교내연구비(Project number 2011-0173)에 의해서 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Brode, G. L., "Phenolic Resins," in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 384-416, John Wiley and Sons, New York(1982).
2. Levchik, S., Piotrowski, A., Weil, E. and Yao, Q., "New Developments in Flame Retardancy of Epoxy Resins," *Polym. Degrad. Stab*., **88**(1), 57-62(2005).
3. Clary, J. J., Gibson, J. E. and Waritz, R. S., Formaldehyde: Toxicology, Epidemiology, Mechanisms, Dekker, New York, 1983.
4. Niu, J. L. and Burnett, J., "Setting up the Criteria and Credit-Awarding Scheme for Building Interior Material Selection to Achieve Better Indoor Air Quality," *Environ. Int*. **26**(7-8), 573-580(2001).
5. Hay, A. S., Blanchard, H. S., Endres, G. F. and Eustance, J. W., "Polymerization by Oxidative Coupling," *J. Am. Chem. Soc*., **81**(23), 6335-6336(1959).
6. Hay, A. S., "Polymerization by Oxidative Coupling. II. Oxidation of 2,6-Disubstituted Phenols," *J. Polym. Sci*., **58**(166), 581-591(1962).
7. Hay, A. S., "Polymerization by Oxidative Coupling: Discovery and Commercialization of PPO® and Noryl® Resins," *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem*., **36**(4), 505-517(1998).
8. Gross, R. A., Kumar, A. and Kalra, B., "Polymer Synthesis by In Vitro Enzyme Catalysis," *Chem. Rev*., **101**(7), 2097-2124(2001).
9. Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., "Lignins:Occurrence, Formation, Structure and Reactions," Wiley, New York, 1971.
10. Dordick, J. S., Marletta, M. A. and Klibanov, A. M., "Polymerization of Phenols Catalyzed by Peroxidase in Nonaqueous Media," *Biotechnol. Bioeng*., **30**(1), 31-36(1987).
11. Joo, H., Yoo, Y. J. and Dordick, J. S., "Polymers from Biocatalysts," *Korean J. Chem. Eng*., **15**(4), 362-374(1998).
12. Ryu, K. and Dordick, J. S., "How Do Organic Solvents Affect Peroxidase Structure and Function?," *Biochemistry*, **31**(9), 2588-2598(1992).
13. Serdakowski, A. L., Munir, I. Z. and Dordick, J. S., "Dramatic Solvent and Hydration Effects on the Transition State of Soybean Peroxidase," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(44), 14272-14273(2006).
14. Uyama, H., Maruichi, N., Tonami, H. and Kobayashi, S., "Peroxidase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Bisphenols," *Biomacromol*., **3**(1), 187-193(2002).
15. Shan, J. and Cao, S., "Enzymatic Polymerization of Aniline and Phenol Derivatives Catalyzed by Horseradish Peroxidase in Dioxane," *Polym. Adv. Technol*., **11**(6), 288-293(2000).
16. Blinkovsky, A. M. and Dordick, J. S., "Peroxidase-Catalyzed Synthesis of Lignin-Phenol Copolymers," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*., **31**(7), 1839-1846(1993).
17. Akkara, J. A., Senecal, K. J. and Kaplan, D. I., "Synthesis and Characterization of Polymers Produced by Horseradish Peroxidase in Dioxane," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*., **29**(11), 1561-1574(1991).
18. Granzow, A., "Flame Retardation by Phosphorus Compounds," *Acc. Chem. Res.,* **11**(5), 177-183(1978).
19. Song, H. K. and Palmore, G. T. R., "Conductive Polypyrrole via Enzyme Catalysis," *J. Phys. Chem. B,* **109**(41), 19278-19287(2005).