

Nano Clay와 Polydimethylsiloxane을 포함하는 Poly(*N*-isopropylacrylamide) 공중합체의 합성과 팽윤거동

노휘철* · 이찬우 · 박상윤 · 윤구식†

울산대학교 화학과, *무릉고등학교

(2009년 11월 17일 접수, 2009년 12월 31일 수정, 2010년 1월 6일 채택)

Synthesis and Swelling Characteristics of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Containing Polydimethylsiloxane and Nano Clay

Hui Cheol Nho*, Chan Woo Lee, Sangyoun Park, and Koo-Sik Yoon†

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680–749, Korea

*Mooryong High School, Ulsan 683–804, Korea

(Received November 17, 2009; Revised December 31, 2009; Accepted January 6, 2010)

초록: Polydimethylsiloxane(PDMS) macroinitiator를 이용하여 *N*-isopropylacrylamide(NIPAAm)와 [3-(methacryloylamino)propyl]trimethyl ammonium montmorillonite(MAPTAC-MMT)를 중합하여 주사슬에 PDMS 블록을 가지며 nano clay(montmorillonite)를 가진 PNIPAAm 중합체를 합성하여 FT-IR과 XRD를 이용하여 확인하고 DSC를 이용하여 열적 성질을 조사하였으며 중합체의 온도에 따른 수팽윤도를 구하였다. DSC 측정 결과 poly(NIPAAm-*b*-PDMS) 속의 PNIPAAm과 PDMS는 분리된 상으로 존재했으며, 소수성인 PDMS의 함량이 증가함에 따라 수팽윤도는 감소하였으나 LCST 값은 큰 변화가 없었다. 또한, PNIPAAm의 유리전이온도(T_g)는 분리된 상으로 인해 큰 변화가 없었다. 또한, 나노입자의 첨가는 전반적으로 수팽윤도에는 영향을 주지 않았으나 중합체의 T_g 의 값은 감소하였다.

Abstract: Poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) containing polydimethylsiloxane(PDMS) block and nano clay was obtained by the polymerization of NIPAAm and [3-(methacryloylamino)propyl]trimethyl ammonium montmorillonite(MAPTAC-MMT) with PDMS-macroinitiator. The polymer was characterized with FT-IR, XRD and DSC. The addition of PDMS in the polymers did not affect the value of the lower critical solution temperature(LCST) and the glass transition temperature(T_g) of the PNIPAAm. However, the swelling ratio decreased with increasing PDMS contents. In the case of PNIPAAm containing nano clay, the content of MAPTAC-MMT did not affect swellability, but the T_g of the PNIPAAm decreased with increasing nano clay contents.

Keywords: *N*-isopropylacrylamide, montmorillonite, polydimethylsiloxane, thermo-reversible, swelling.

서 론

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)는 수용액에서 가역적인 온도 감응성을 나타내는 고분자로 32 °C 부근에서 하한임계용액 온도(lower critical solution temperature, LCST)를 나타낸다.^{1,2} 팽윤과 수축 현상은 온도에 따라 수화젤의 물 분자에 대한 친화성의 변화로 일어나며, 수화젤을 구성하는 단량체의 종류에 따라 팽윤도, LCST가 변화하게 된다. NIPAAm을 친수성 단량체와 공중합했을 때는 LCST 값은 증가하지만 소수성 단량체인 경우는 그 반대가 되며, 용액의 pH,³⁻⁵ 이온강도 등에 따라 팽윤도 및 LCST는 달라진다. 이러한 특수한 성질 때문에 PNIPAAm은 약물전달,^{6,7} 조직배양 배

지,⁸ 효소의 담체,^{9,10} 센서의 제조¹¹ 등 많은 응용 분야에 적용될 수 있다.

PNIPAAm에 원하는 성질을 부여하는 방법으로는 다른 단량체와 공중합하는 방법을 흔하게 사용한다. 실리콘 중합체는 소수성이 아주 크고 생체 적합성이 뛰어나며 생리 활성 물질의 높은 투과성을 갖고 있기 때문에 신장, 폐 등 의료용 생체 재료와 약물 전달 물질로 많이 사용되어 왔다.^{12,13} 그러나, 실리콘 중합체는 소수성이 아주 커서 친수성의 물질에 대한 투과성이 아주 낮은 반면, 소수성 약물의 투과성은 아주 높다. 즉, 실리콘 중합체의 약물 투과성은 약물의 친수성과 실리콘 중합체의 구조에 의존한다.^{14,15} 또한, 실리콘 중합체를 다른 단량체들과 공중합함으로써 항응혈성을 높임과 아울러 여러 가지 생리 활성 물질의 투과성을 조절할 수 있다. 실리콘을 PNIPAAm에 함유시킬 경우 소수성 약물을 중합체로부터 전달할 수가 있을 것이 예상된다.

수팽윤 고분자의 중요성이 증가함에도 불구하고 그들의 팽윤에 의

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksyoon@ulsan.ac.kr

한 낮은 기계적 강도 때문에 적용에 제한을 받고 있다. 이것을 해결하는 방법으로는 합성 방법을 변화시키거나 적당한 입자를 보강함으로써¹⁶ 수팽윤 고분자들의 기계적 거동을 개선시키는 많은 시도가 있어 왔다.¹⁷

열적 성질 또는 기계적 강도 및 충격 강도를 향상시키기 위하여 각종 합성 내지 천연 무기 물질을 고분자 재료와 혼합하여 사용한다. 이런 복합재료 중에서 고분자 매트릭스 내에 실리케이트 층이 단일층으로 잘 분산되어 있는 나노복합재료인 몬토릴로나이트(MMT)에 대하여 최근 많은 연구가 되어지고 있다.¹⁸⁻²¹ 나노복합재료가 주목을 받고 있는 것은 일반적인 마이크로 복합재료와 비교해 볼 때 기계적 특성, barrier 특성, 고온특성 등의 물성 면에서 현저하게 향상되기 때문이다.

MMT는 실리케이트의 다층구조를 갖고 있는 물질로서 복합재료 제조 때 단일 층으로 분리가 가능하기 때문에 나노 크기로 분산시킬 수가 있다. 단일 층으로 분리하는 한 가지 방법으로는 층간에 단량체를 주입하여 층과 층 사이에서 중합을 시키는 것이다. 그러나, MMT의 층 사이는 이온성을 갖기 때문에 소수성 단량체가 주입되기 힘들다. 그래서, 먼저 층 사이를 소수성으로 바꾸는 것이 필요하며 여기에 사용하는 것으로는 양전하를 갖는 유기물을 이용하는 것이다. MMT와 PNIPAAm의 복합체에 대한 연구는 여러 건이 있는데 Bignotti는 MMT/PNIPAAm의 복합체의 NaCl 수용액에서 NaCl 농도에 따른 팽윤도를 보고하였으며,²² Shibayama 등은 MMT의 PNIPAAm에서의 분산에 대한 연구를 보고하였다.²³

그러나, 아직까지 PNIPAAm 속에 실리콘과 nano clay를 함께 함유한 연구에 대한 보고는 없어 이번 연구에서는 NIPAAm을 polydimethylsiloxane (PDMS) macroinitiator를 이용하여 중합하여 PDMS를 함유한 PNIPAAm을 합성하여 PDMS가 PNIPAAm의 열적 성질 및 팽윤현상에 미치는 영향을 조사하고, 또한 이들 중합체에 nano clay를 첨가하여 nano clay가 중합체의 열적 성질 및 팽윤현상에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm, Aldrich Chemical Company, Inc., USA)는 1급 시약을 *n*-헥산에서 재결정하여 사용하였으며, 개시제인 *N,N*-azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich Chemical Company, Inc., USA)은 메탄올에서 재결정하여 사용하였다. 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate (EDGMA, Fluka Chemical Company, Inc., Switzerland)와 polydimethylsiloxane macroinitiator (평균분자량이 40000정도이며 PDMS segment의 평균분자량이 5000, azo기 함량이 0.2 mmol/g, Wako Chemical Company, Inc., Japan)는 정제하지 않고 사용하였다. Nano clay로 사용한 Na⁺-montmorillonite (Na-MMT, Rockwood Inc., U.S.A)는 Na 당량이 92.6 meq/100 g이며 [3-(methacryloylamino)propyl]trimethyl ammonium chloride (MAPTAC, Aldrich Chemical Company, Inc., USA)와 반응시켜 Na를 치환하여 사용하였다.

기기로는 적외선 분광광도계(FT-IR)는 Unicam사의 Mattson 5000을, X-ray diffractometer는 Rigaku(Japan)사의 RAD-3C

를, DSC는 TA(U.S.A)사의 DSC2910을 사용하였다.

MAPTAC-MMT의 합성. 1 L의 증류수에 Na⁺-MMT 10.0 g을 분산시켜 3일 동안 방치한 후 여기에 1.0 M NaCl 수용액 250 mL를 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리하였다. 분리액에 0.10 M AgNO₃ 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척과 원심분리를 반복하였으며 얻은 Na⁺-MMT를 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 Na⁺-MMT 3.0 g을 증류수 100 mL에 분산시킨 후 MAPTAC 1.59 g을 첨가하고 상온에서 24시간 동안 교반시킨 후 원심 분리하여 MAPTAC가 삽입된 MMT를 얻었다. 미반응물을 세척하기 위해 증류수를 가한 후 원심분리를 하는 과정을 3번 반복하였으며, 얻은 MAPTAC-MMT를 상온에서 24시간 동안 진공 건조시켜 이를 막자사발로 분쇄하여 사용하였다. 반응식은 Figure 1에 나타내었으며 FT-IR과 XRD 측정 결과를 Figure 4와 5에 각각 나타내었다.

중합체의 합성. 중합체 합성은 1.5 mm 간격을 가진 유리판과 Teflon판으로 이루어진 틀(mold)을 만들어 주사기로 반응 혼합용액을 주입한 후 80±1 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합용액은 sec-butyl alcohol 4.0 mL에 Table 1에 나타난 반응물 양을 각각 플라스크에서 잘 혼합한 후 질소를 치환한 후 틀에 넣어 중

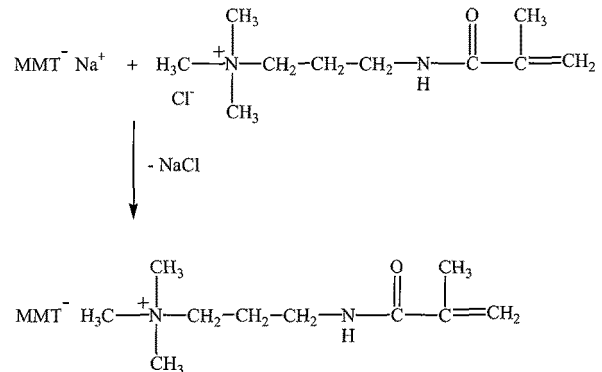


Figure 1. Preparation of MAPTAC-MMT.

Table 1. Feed Composition of Poly(NIPAAm-co-polydimethylsiloxane) Containing Nano Clay

Sample	NIPAAm(g)	MAPTAC-MMT(g)	PDMS(g)
N	2.00	0	0
S-1	1.94	0	0.06
S-2	1.88	0	0.12
S-3	1.82	0	0.18
S-4	1.76	0	0.24
S-5	1.70	0	0.30
C-1	2.00	0.03	0
C-2	2.00	0.06	0
C-3	2.00	0.09	0
SC-1	1.88	0.03	0.12
SC-2	1.88	0.06	0.12
SC-3	1.88	0.09	0.12
SC-4	1.82	0.03	0.18
SC-5	1.82	0.06	0.18
SC-6	1.82	0.09	0.18

합하였다. 이때, 0.090 g의 EGDMA와 0.020 g의 AIBN을 각각 시료에 같은 양을 가하였다. Clay를 넣는 경우는 고른 분산을 위해 초음파기를 이용하여 혼합하였다.

중합이 끝난 후 미반응 물질과 용매를 제거하기 위하여 합성된 중합체를 증류수에 담구어 두고 여러 번 증류수를 바꾸어 주면서 1주

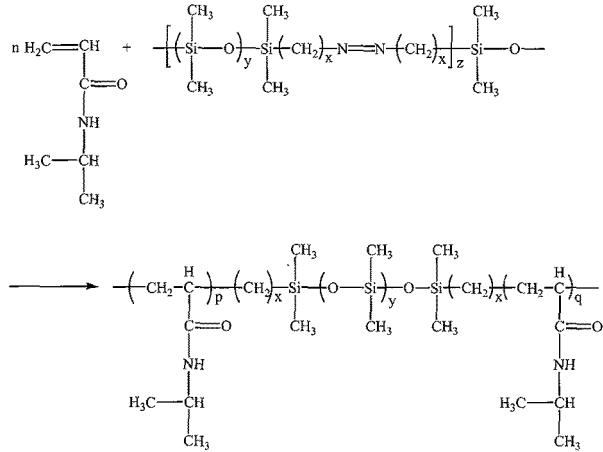


Figure 2. Polymerization of NIPAAm initiated by polydimethylsiloxane macroinitiator.

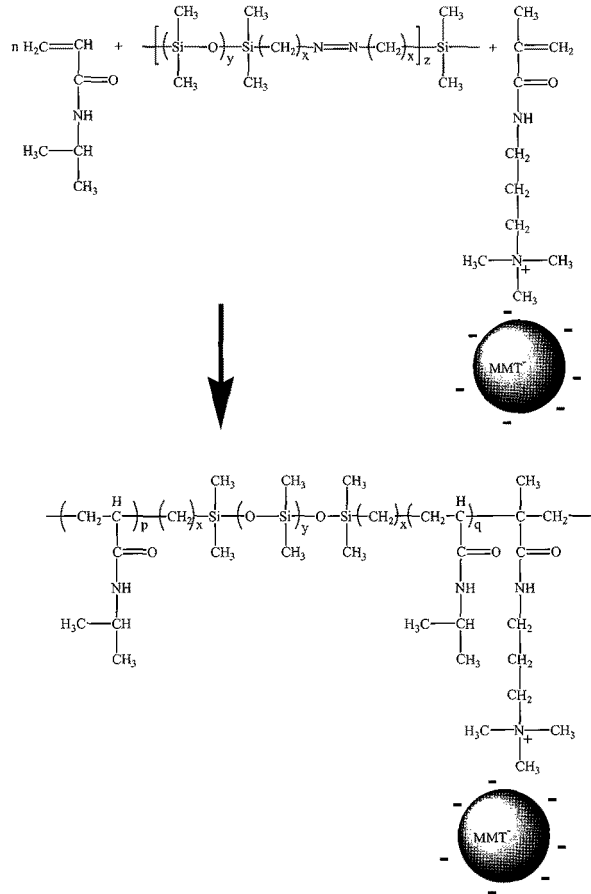


Figure 3. Polymerization of NIPAAm and MAPTAC-MMT initiated by polydimethylsiloxane macroinitiator.

일 동안 충분히 세척한 후 사용하였다. 합성된 중합체의 FT-IR을 Figure 6과 7에 나타내었다.

NIPAAm과 PDMS의 공중합 반응의 화학식을 Figure 2에 나타내었으며 nano clay가 포함된 중합식은 Figure 3에 각각 나타내었다.

고분자의 팽윤도 측정. 중합체의 팽윤도 측정을 위해 각각의 팽윤된 시료를 사방 약 1 cm 정도의 크기로 자르고 120 °C 건조기에서 3일 동안 충분히 건조시킨 다음 질량을 측정하고 다시 증류수에 담그고 온도가 일정한 항온조에서 팽윤시켜 평형에 도달했을 때 시료들을 꺼내어 깨끗한 흡수지로 표면의 증류수를 제거한 후 신속히 무게를 측정하였다. 측정 온도 범위는 20~40 °C이고 측정 간격은 1~2 °C로 하였으며, 측정은 40 °C부터 시작하였다. 이때 시료를 각각 4개씩 사용하여 평균값을 얻었으며 팽윤도(swelling ratio)는 건조중합체의 무게에 대한 흡수한 물의 무게의 비를 %로 나타내었다.

결과 및 토론

MAPTAC-MMT의 합성. MMT는 silicate 화합물로 친수성이 아주 크고 판상의 형태가 쌓여있는 구조를 갖고 있다. 이 상태로는 중합체 속에서 나노 크기로 분리되기 힘들뿐 아니라 중합체 속에서도 분산되기 힘들다. 그러므로, MMT의 표면과 내부를 소수성으로 바꾸어 주면 층간 분리가 쉬울 뿐 아니라 중합체 속에 분산도 쉬워진다. 또한, 층간 거리가 증가되어 단량체와 고분자의 삽입이 용이하게 된다. 소수성으로 바꾸어 주는 방법은 Na⁺-MMT의 Na⁺ 대신 알킬암모늄염으로 치환시키는 방법이다. 이번 연구에서는 알킬암모늄염으로 MAPTAC를 사용하였다. MAPTAC는 MMT에 소수성을 부여할 뿐 아니라 이중결합을 갖고 있어 MMT를 중합체와 화학결합에 의해 중합체 사슬에 결합시킬 수 있다(Figure 3). Figure 4의 합성된 MAPTAC-MMT의 FT-IR 스펙트럼을 보면 Na⁺-MMT에서 나타나지 않는 1530 cm⁻¹의 amide의 흡수띠가 MAPTAC-MMT에서 나타났으며,²⁴ 2900 cm⁻¹ 부근의 -C-H 진동띠도 나타났다. 또한, Figure 5의 XRD 결과에서는 Na⁺-MMT보다 MAPTAC-MMT의 2θ 값이 6.7에서 6.0으로 감소하는 것을 보아 MAPTAC-MMT의 층간 간격이 늘어났음을 알 수 있다. 이것으로 MAPTAC-MMT가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

중합체의 합성. PNIPAAm의 FT-IR을 Figure 6에 나타내었다.

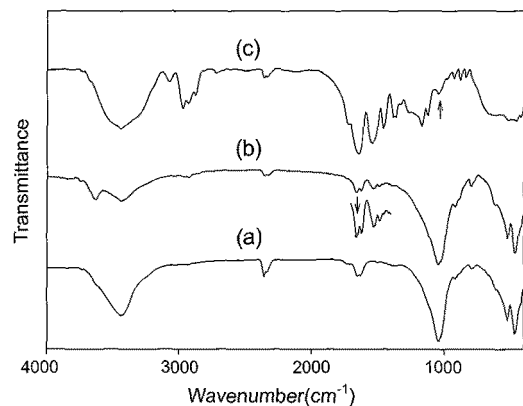


Figure 4. FT-IR spectra of Na⁺-MMT(a); MAPTAC-MMT(b); and PNIPAAm-MMT(c).

단량체인 NIPAAm에서 나타나는 1620 cm⁻¹의 -C=C- 이중결합의 진동띠가 중합체에서는 사라졌으며 1750 cm⁻¹의 ester의 C=O 진동띠가 나타난 것으로 보아 중합체가 합성되었음을 알 수 있다.

PDMS를 친수성 중합체 속에 도입하는 방법은 여러 가지가 있지만 이번 연구에서는 NIPAAm을 PDMS를 함유한 macroinitiator로 개시하여 block 공중합체를 얻었다. Figure 6에 PDMS 함유 PNIPAAm의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 1650 cm⁻¹에는 PNIPAAm에 있는 amide의 C=O의 특성띠가 나타나 있으며, 1100 cm⁻¹ 부근에는 Si-O-Si의 흡수띠가, 1258 cm⁻¹와 800 cm⁻¹ 부근에는 Si-CH₃의 흡수띠가 나타나 있다. 이것으로 보아 PNIPAAm 속에 PDMS가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있으며 또한 PDMS의 함량이 증가할수록 1100 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O-Si의 흡수띠와 1258 cm⁻¹와 800 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 Si-CH₃의 흡수띠의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것으로 macroinitiator의 함량이 클수록 PDMS의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, Figure 4(C)에 nano clay가 함유된 PNIPAAm의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 1055 cm⁻¹ 부근에 MMT의 특성띠가 나타나 있는 것을 확인할 수 있으며 Figure 5의 XRD 분석 결과에서도 Na⁺-MMT와 MAPTAC-MMT에서 나타나는 띠가 나타나지 않는 것은 실리케이트의 층간 거리가 100 Å 이상으로 파괴되었기 때문이

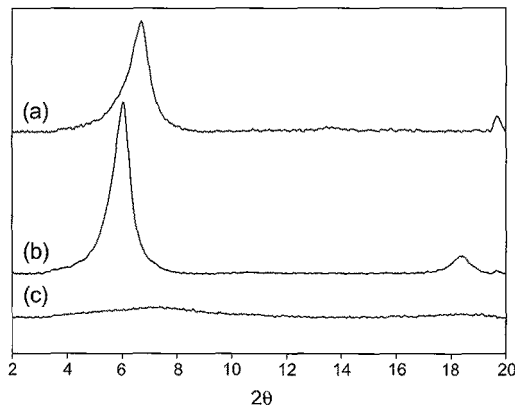


Figure 5. XRD patterns of Na⁺-MMT(a); MAPTAC-MMT(b); and PNIPAAm-MMT(c).

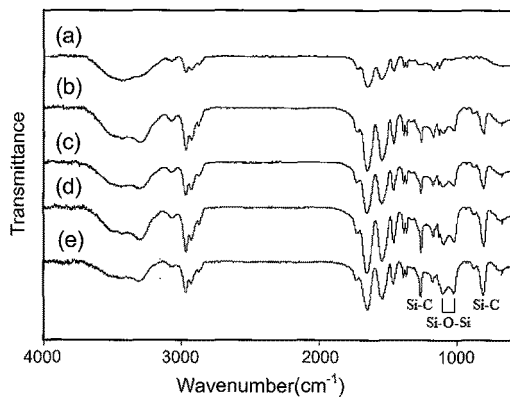


Figure 6. FT-IR spectra of Sample N(a); Sample S-2(b); Sample S-3(c); Sample S-4(d); Sample S-5(e).

라고 생각된다. 즉, PNIPAAm 매트릭스에 실리케이트 단일 층으로 잘 분산되어 있는 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있다. 또한, Figure 7에 PNIPAAm-PDMS 공중합체에 nano clay가 함유된 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 여기서도 PDMS의 함량이 증가할수록 1100 cm⁻¹의 특성띠가 점점 증가하는 것을 알 수 있었으나 1050 cm⁻¹ 부근에 나타나는 MMT의 특성띠는 Si-O-Si의 특성띠에 묻혀 확인할 수 없었다.

공중합체의 유리전이온도(*T_g*)의 변화. 공중합체의 *T_g*는 DSC를 이용하여 측정하였다. PDMS 및 clay가 함유된 PNIPAAm의 *T_g*를 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면 PDMS의 경우 PNIPAAm의 *T_g*에 큰 영향을 주지 않는 것을 보여 주고 있는데 이것은 친수성인 PNIPAAm과 소수성인 PDMS가 서로 다른 상으로 분리되어 있기 때문이라고 생각된다. 다른 상으로 분리된 PNIPAAm은 PDMS의 영향을 거의 받지 않기 때문에 PNIPAAm 단일중합체와 같은 경향을 보여 준다고 생각된다. 또한, clay가 함유된 PNIPAAm의 *T_g* 값을 보면 clay의 함량이 증가할수록 *T_g* 값이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 것은 PNIPAAm은 결사슬의 -N-H와 C=O 간에 수소결합을 이루고 있는데, 이 수소결합은 분자간의 인력을 높여 사슬의 유연성을 감소시켜 *T_g* 값을 높이게 된다. 그러나, 표면이 MAPTAC로 덮혀 있는 nano clay는 사슬간의 수소결합을 감소시켜 분자의 유동성을 높이는 것으로 추측된다. 이러한 결과로 clay가 PNIPAAm의 *T_g*를 낮추는 것으로 생각된다.

공중합체의 팽윤 거동. Figure 8에는 PDMS를 함유한 중합체의 팽윤 거동을 나타낸 것이다. 소수성인 PDMS의 함량이 증가할수록 팽윤도는 감소하였다. 그렇지만, LCST에는 영향을 주지 않는 것을 보여주고 있다. PDMS가 소수성으로 물의 흡수가 낮기 때문에 팽윤도

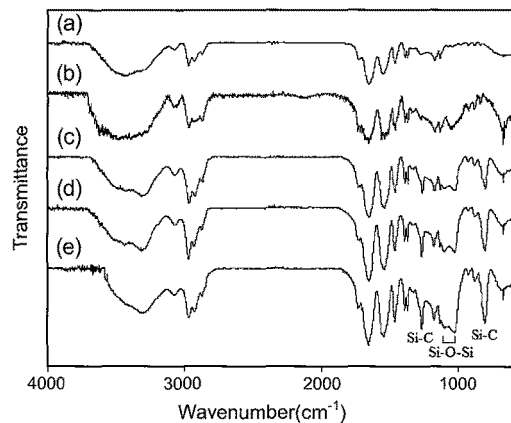


Figure 7. FT-IR spectra of Sample N(a); Sample C-3(b); Sample SC-3(c); Sample SC-4(d); Sample SC-6(e).

Table 2. *T_g* of PNIPAAm Containing PDMS and Nano Clay

Sample	<i>T_g</i> (°C)
N	140.65
S-2	141.08
S-4	141.17
C-1	137.80
C-2	136.20

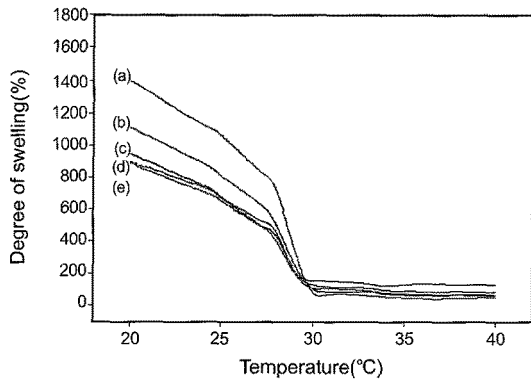


Figure 8. Degree of swelling of PNIPAAm initiated by PDMS macroinitiator: Sample N(a); S-2(b); S-3(c); S-4(d); S-5(e).

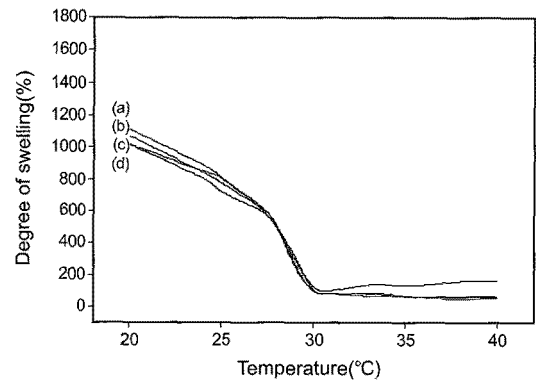


Figure 10. Degree of swelling of PNIPAAm containing PDMS and various content of MAPTAC-MMT: Sample S-2(a); SC-1(b); SC-2(c); SC-3(d).

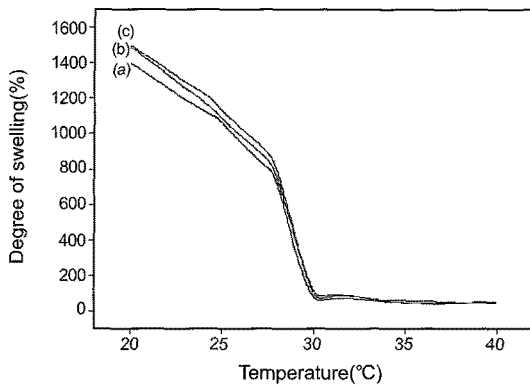


Figure 9. Degree of swelling of PNIPAAm containing clay: Sample N(a); C-1(b); C-3(c).

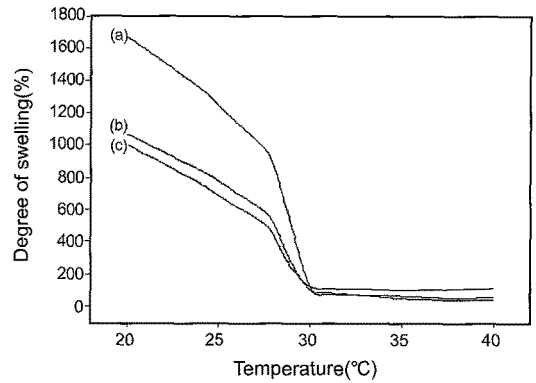


Figure 11. Degree of swelling of PNIPAAm containing MAPTAC-MMT and various content of PDMS: Sample S-3(a); SC-4(b); SC-5(c).

는 감소한다고 생각된다. 그러나 LCST는 큰 변화가 없는데 이것은 DSC에 의한 T_g 결과에서도 알 수 있듯이 PNIPAAm 상과 PDMS 상이 분리되어 있기 때문에 PNIPAAm의 물의 흡수와 방출에 영향을 주지 않기 때문이라고 생각된다.

또한, Figure 9에는 MAPTAC-MMT가 함유된 공중합체의 MAPTAC-MMT의 함량에 따른 팽윤 거동을 나타내었다. 팽윤도는 MAPTAC-MMT의 함량에 영향을 받지 않는 결과를 보여주고 있는데 이러한 결과는 MAPTAC-MMT가 소수성인 알킬렌기를 갖고 있지만 amide 결합이라든가 MMT와 MAPTAC 사이에 이온 결합을 갖고 있기 때문에 물의 함량은 크게 변화를 주지 않는다고 생각된다. 그렇지만, LCST에 영향을 주지 않는 것은 MAPTAC-MMT의 함량이 많지 않기 때문이라고 생각된다.

또한, PDMS가 포함된 PNIPAAm의 MAPTAC-MMT 함량에 따른 팽윤거동을 Figure 10에 나타내었는데 같은 함량의 PDMS에서는 MAPTAC-MMT 함량이 팽윤거동에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이것도 앞에서 설명한 MAPTAC-MMT를 함유한 PNIPAAm과 같은 이유라고 생각되어진다.

그렇지만, Figure 11에 나타낸 것처럼 같은 함량의 MAPTAC-MMT이 포함되어 있는 PNIPAAm-PDMS 공중합체에선 PDMS의 함량이 증가하면 팽윤도가 감소하는데 이것 또한 소수성인 PDMS

의 함량이 증가할수록 물이 포함될 PNIPAAm의 양이 감소하기 때문이라고 생각되며 이 역시 LCST는 큰 변화가 없었다. 이 또한, PDMS의 상이 분리되어 있기 때문이라고 생각되며 MAPTAC-MMT가 PDMS와 PNIPAAm의 상분리에 큰 영향을 주지 않는 것이라고 생각된다.

결 론

MAPTAC와 Na^+ -montmorillonite를 반응시켜 MAPTAC-MMT를 합성한 후 이것을 NIPAAm과 일정 비율로 혼합한 후 polydimethylsiloxane (PDMS) macroinitiator로 개시하여 중합체를 얻었다. 이 중합체를 FT-IR로 합성을 확인하였으며, 수팽윤도를 구하였다. 또한, DSC를 이용하여 열적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Poly (NIPAAm)에 기초한 공중합체들은 모두 열에 민감하였는데 LCST 이하의 낮은 온도에서는 공중합 수화겔이 팽윤 상태로 평형을 유지하였으며, 온도가 높아짐에 따라 물을 방출하여 겔은 수축하여 팽윤도는 감소하였다.

2) Poly (NIPAAm-*b*-PDMS) 중 PDMS 함량이 증가함에 따라 팽윤도는 감소하였으나 그것의 LCST 값은 크게 변화가 없었다. 또

한, nano clay는 중합체의 팽윤도에 큰 영향을 주지 않았다.

3) Poly(NIPAAm-*b*-PDMS) 중의 PNIPAAm의 유리전이온도는 PDMS의 함량에 영향받지 않았으나, nano clay인 MAPTAC-MMT의 첨가량이 증가함에 따라 유리전이온도가 조금씩 내려갔다.

감사의 글: 이 연구는 울산대학교 학술연구비(2003-0170)의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
2. Y. Hirokawa and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).
3. H.-K. Cho, B.-S. Kim, and S.-T. Noh, *Polymer(Korea)*, **25**, 186 (2001).
4. J. Du, Y. Peng, T. Zhang, X. Ding, and Z. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83** 3002 (2002).
5. X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, F.-J. Wang, and T.-S. Chung, *Langmuir*, **18** 2013 (2002).
6. T. Okano, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Control. Release*, **11**, 255 (1990).
7. Y. S. Park, H. D. Han, S. U. Hong, S. S. Kim, and B. C. Shin, *Polymer(Korea)*, **28**, 59 (2004).
8. T. Takezawa, Y. Mori, and K. Yoshizato, *Biotechnology*, **8**, 854 (1990).
9. S. Takeuchi and I. Omodaka, *Makromol. Chem.*, **194**, 1991 (1993).
10. J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
11. K. H. Kim and Y.-J. Shin, *Pollimo*, **18**, 1048 (1994).
12. C. F. Most, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 3 (1972).
13. R. E. Lacey and D. R. Cowar, *Controlled Release of Biologically Active Agents*, Plenum Press, New York, Chap. **5** (1974).
14. C. Lee, K. L. Ulman, and K. R. Larson, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **12**, 369 (1986).
15. Y. W. Chien, H. J. Lambert, and D. E. Grant, *J. Pharm. Sci.*, **63**, 365 (1974).
16. S. B. Ross-Murphy and S. Todd, *Polymer*, **24**, 481 (1983).
17. B. Ramaraj and G. Radhakrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 979 (1994).
18. H. Chen and Y.-L. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3293 (2004).
19. J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **25**, 263 (2001).
20. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
21. A. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **3**, 2653 (1965).
22. F. Bignotti, L. Sartore, M. Penco, G. Ramorino, and I. Peroni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1964 (2004).
23. M. Shibayama, J. Suda, T. Karino, S. Okabe, T. Takehisa, and K. Haraguchi, *Macromolecules*, **37**, 9606 (2004).
24. L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Chapman and Hall, London, p 244 (1975).