

pH 의존 특성을 갖는 Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) 다층막의 염료 흡착 및 방출 거동 연구

홍숙영 · 이준열[†]

경희대학교 환경·응용화학대학 고분자·섬유 신소재 전공

(2005년 9월 16일 접수, 2005년 10월 20일 채택)

pH-Dependent Dye Adsorption and Release Behaviors of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) Multilayer Films

Sook Young Hong and Joon Youl Lee[†]

Department of Advanced Polymer and Fiber Materials, College of Environment and Applied Chemistry,

Kyung Hee University, 1 Seochun-ri, Kiheung, Yongin, Gyeonggi 449-701, Korea

(Received September 16, 2005; accepted October 20, 2005)

초록 : Layer-by-layer(LbL) 자기 조립법에 의한 poly(ethylene-alt-maleic anhydride)(PEMAh)/poly(4-vinyl pyridine)(P4VP) 다층막의 염료 흡착 거동 및 pH 변화에 의한 염료 방출 거동을 Rodamine 6G(R6G)를 지시제로 사용하여 조사하였다. UV-vis 분광 분석을 이용하여 (PEMAh/P4VP)_n 다층막의 두께 및 R6G의 흡착 및 방출 거동을 조사하였다. 다층막에 흡착되는 R6G의 흡착량은 필름의 두께 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. (PEMAh/P4VP)_n 다층막의 투과성은 pH 조건에 민감한 거동을 보였으며, 방출액의 pH가 감소할수록 R6G 방출 속도와 방출량은 증가하였다. PEMAh/poly(ethyleneimine)(PEI) capping layer를 (PEMAh/P4VP)_n 다층막에 추가로 적층함으로써 흡착된 R6G의 방출 속도를 조절할 수 있었다.

Abstract: This work studied the loading capabilities and release behaviors of poly(ethylene-alt-maleic anhydride)(PEMAh)/poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) multilayer films formed by the layer-by-layer(LbL) sequential self-assembly method, using Rodamine 6G(R6G) as an indicator. Thickness of the multilayer, and loading and subsequent release behavior of R6G from the multilayer were studied using UV-visible spectroscopy. The amount of R6G loaded in multilayer film increased linearly with increasing film thickness. pH-Sensitive permeability was observed, where lower pH environments increased both release rate and release amount. By additional assembling of PEMAh/poly(ethyleneimine) (PEI) capping layers on top of (PEMAh/P4VP)_n multilayers, the release of R6G was better controlled.

Keywords: layer-by-layer, self-assembly, polyelectrolyte multilayer, pH-sensitive permeability.

1. 서론

최근 몇 년간 의료용 고분자를 이용한 서방성 및 방출 제어 기능을 갖는 약물 전달 시스템은 획기적인 발전을 이루었다.¹ 약물 전달 시스템은 치료 부위에 약물을 효율적으로 전달함으로써 약물의 부작용을 최소화하고, 약효를 극대화할 수 있도록 약물의 제형을 설계하여 약물 치료를 최적화하는 기술이다.

상반된 이온을 갖는 고분자 전해질을 사이의 정전기적 인력에 의해서 형성되는 자기조립 다층박막 제조 기술이 약물 전달 시스템의 발전에 새로운 장을 마련하고 있다. 1990년대 초 Decher 등에 의해 제안된 이 기술은 Layer-by-Layer(LbL) 자기조립법(self-assembly method)이라고도 불린다.^{2,5} LbL 자기 조립법은 고분자 전해질의 연속 반복적인 흡착에 의한 박막 제조법으로써 공정 조건이 까다롭지 않으며 사용될 수 있는 물질의 선택 범위가 넓다는 점에서 매우 유용한 방법이다.⁶ 이 방법이 보고된 이래 이에 관한 기초 연구 뿐만 아니라^{7,8}

바이오센서 제작,⁹ 멤브레인¹⁰ 및 생체적합성 코팅과¹¹⁻¹⁴ 같은 다양한 응용 분야에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

Granick 등은^{15,16} 다양한 고분자 약전해질을 이용하여 LbL 자기조립법에 의한 고분자 다층막 형성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다. 이들의 보고에 따르면 고분자 약전해질로 구성된 고분자 다층막은 다층막의 형성 거동뿐 만아니라 이미 형성된 다층막을 제거하는데 있어서 주변의 pH 조건 및 이온농도를 조절함으로써 고분자 다층막의 두께, 표면 모폴로지 및 분해속도까지 조절할 수 있는 고분자 전해질 다층박막을 디자인할 수 있다고 한다. 또한 이들은 약물 전달계와 같이 방출속도의 조절이 요구되는 분야에서의 고분자 약전해질 다층막의 응용가능성을 제시한 바 있다.¹⁵⁻¹⁷

최근 Caruso 등은 콜로이드 입자 표면에 고분자 전해질 막을 입히고 콜로이드 형판(colloidal template)을 추출하여 속빈 마이크로캡슐(hollow microcapsule)을 형성할 수 있음을 보고하였다.¹⁸⁻²⁰ 이 기술은 효소의 활성을 보존하면서 효소를 캡슐화시킬 수 있으며, 형성된 고분자 전해질 다층막이 캡슐의 껍질 층(shell) 역할을 하여 캡슐 내 효소의 방출 속도를 조절할 수 있는 약물 전달 시스템이다. 일반적으로

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

마이크로캡슐의 방출 거동은 다층막 껍질 층의 침투성과 막의 붕괴기작 등에 영향을 받는다. 이러한 다층막은 분자량이 낮은 염료 또는 이온의^{21,22} 투과가 가능하여 최근 이러한 방법의 마이크로캡슐화 연구가 많이 진행되고 있다.

최근 우리는 고분자 음이온 전해질로서 pH 변화에 민감한 카복실기를 함유하는 poly(ethylene-alt-maleic anhydride)(PEMAh)를 LbL 자기조립법에 의한 고분자 다층막 제조에 사용하였다.²³ PEMAh의 maleic anhydride기는 수용액에서 가수 분해되어 말레인산으로 변환시킬 수 있으며²⁴ 히드록실기 및 아민기와 쉽게 반응하여 에스테르 결합 및 아미드 결합을 형성할 수 있다.^{25,28} 이러한 maleic anhydride기의 높은 화학반응성은 PEMAh를 고분자 전해질 다층막의 최외각 표면층으로 구성할 경우 표면 개질의 화학 반응에서 요구되어지는 반응성 작용기로서 응용될 수 있다.

본 연구에서는 LbL 자기조립법에 의해 형성된 (PEMAh/poly(4-vinylpyridine)(P4VP))_n 다층막의 양이온 염료 흡착 특성 및 외부 pH 환경 변화에 따른 염료 방출 특성을 조사하였다. 또한 (PEMAh/P4VP)_n 다층막 표면에 추가로 적층되는 PEMAh/poly(ethyleneimine)(PEI) capping layer의 첨가에 의한 방출 속도 조절 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 용액 제조

본 연구에서 다층막을 이루는 성분 고분자로 사용한 PEMAh($M_w = 100000 \sim 500000$)와 P4VP($M_w = 200000$, linear polymer)는 Aldrich사와 Scientific Polymer Products사에서 각각 구매하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 다층막의 안정성을 위해 기관에 초기 코팅하는 PEI($M_w = 75000$, branched polymer)와 지시제로 사용된 Rodamine 6 G(R6G)는 Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다.

기관의 초기 코팅에 사용한 PEI 용액은 초순수(Milipore)를 사용하여 0.5(w/v)% 수용액을 제조하여 사용하였다. 다층막을 이루는 PEMAh와 P4VP는 각각 메탄올에 용해시켜 0.1(w/v)% 농도의 용액을 제조하여 담지 용액으로 사용하였다. Capping layers를 이루는 PEMAh와 PEI는 각각 초순수를 사용하여 0.1(w/v)% 농도의 용액을 제조하였다. pH 조절은 HCl과 NaOH 수용액(0.01 M)을 첨가하여 조절하였으며, 용액의 pH 측정은 pH meter(Inolab 1)를 사용하였다. 본 연구에 사용한 물질의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다.

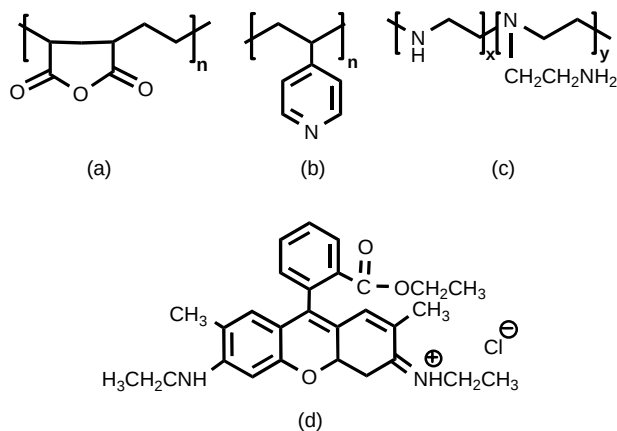


Figure 1. Molecular structures of (a) PEMAh, (b) P4VP, (c) PEI, and (d) Rodamine 6 G.

2.2 석영 기관의 전 처리

본 연구에서 사용한 석영판($25 \times 50 \times 1$ mm, 가로 $\times$ 세로 $\times$ 두께)의 표면 불순물 제거와 표면의 -OH 활성화화를 위해 piranha 용액(H_2SO_4/H_2O_2 7:3)에 담지하여 70 °C에서 1시간 동안 처리하여 건조시킨 후 $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:7)로 구성된 수용액에 1시간 정도 침지하여 기관 표면에 전하를 띠게 한다.²⁹ 처리된 기관을 PEI 수용액에 담지하여 다층막을 형성한다. 코팅된 PEI의 아민기는 PEMAh의 maleic anhydride기와 반응하여 석영 기관 위에 형성되는 (PEMAh/P4VP)_n 다층막을 더욱 안정적으로 유지시킬 수 있게 한다.

2.3 (PEMAh/P4VP)_n 다층막 형성

전 처리한 석영 기관을 PEMAh 메탄올 용액에 5분간 담지하여 석영 표면에 코팅된 PEI막의 아미드기와 PEMAh의 maleic anhydride기 사이에 아미드 결합을 형성시킨다. 그리고 메탄올에 1분간 담지하여 PEI 층에 결합하지 못한 PEMAh를 제거한다. 상온에서 5분 가량 건조시킨 후에 P4VP 메탄올 용액에 5분간 담지하여 PEMAh/P4VP 이중층막을 형성한다. 다시 메탄올에 1분간 담지하여 PEMAh층에 약하게 흡착된 P4VP를 세척하여 제거한다. 이상의 과정을 반복하여 (PEMAh/P4VP)_n 다층막을 형성한 후 PEMAh 수용액에 담지시키고 초순수에 세척하여 PEMAh를 최외곽 표면층으로 하는 다층막을 형성하였다. 예를 들어 (PEMAh/P4VP)_{10.5}는 PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수가 10이며, 최외곽 표면층이 PEMAh로 구성된 다층막을 의미한다.

2.4 R6G의 흡착 및 방출

전 처리한 석영판에 (PEMAh/P4VP)_n 다층막을 0.1(w/v)% R6G 수용액에 30분간 담지한 후 충분히 건조시킨다. R6G가 흡착된 다층막 필름을 pH 3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0으로 조절된 방출 수용액 70 mL에 담지하여 pH 변화 및 담지시간에 따른 방출 거동을 조사하였다. 수용액에 방출된 R6G의 양은 Beer's law를 사용하여 계산하였다.

2.5 (PEMAh/PEI)_m Capping Layers의 적층

Capping layers의 영향에 의한 (PEMAh/P4VP)_n 다층막 내 염료 방출 속도 조절 특성을 조사하기 위하여 (PEMAh/PEI)₃ 다층막을 추가로 적층하였다. (PEMAh/PEI)_m capping layers의 적층 과정은 (PEMAh/P4VP)_n 다층막의 자기조립 과정과 같은 방법으로 이루어졌으며 PEMAh와 PEI 담지용액 제조에는 초순수를 사용하였다.

2.6 측정기기

(PEMAh/P4VP)_n 및 (PEMAh/PEI)₃ 다층막을 이루는 두 고분자 사이의 상호작용을 확인하기 위해 Fourier transform infrared(FTIR) spectrometer(Bruker, IFS 66V)를 사용하였다. 각 시료는 KBr 원도우와 AgCl 원도우에 필름 캐스팅하여 사용하였으며 측정하기 전에 24시간 이상 건조하였다.

다층막 필름의 자기 조립 과정은 UV-vis spectrometer(Hewlett Packard 8453)와 수정진동자 미량저울(quartz crystal microbalance, QCM; Maxtek Inc. 5MHz)을 이용하여 확인하였다. UV-vis spectrometer를 사용하여 다층막 적층 수의 증가에 따른 P4VP의 흡광도의 변화로부터 다층막의 두께 증가를 확인하였다. 기관 위에 흡착된 PEMAh/P4VP 이중층막의 흡착량 증가는 QCM 전극의 고유 진동수 변화로부터 구하였다. QCM의 금 전극 표면은 석영 기관의 전 처리 과정과 동일하게 처리하였으며, 다층막을 형성하는 과정에서 잔류될 수 있는 용매의 영향을 최소화하기 위하여 측정시료는 충분히 건조시킨 후 측정하였다.³⁰

3. 결과 및 토론

3.1 LbL법에 의한 다층막 형성

(PEMA_h/P4VP)_n 다층박막 형성 과정을 추적하기 위하여 UV-vis 분광분석법과 QCM을 이용한 정량분석법을 사용하였다.²³

Figure 2(a)에 PEMA_h와 P4VP의 희박용액(0.10(w/v)%)으로부터 제조된 (PEMA_h/P4VP)_n 다층막의 흡광도 변화를 나타내었다. Figure 2(b)에 다층막의 두께 변화에 따른 진동수 변화를 나타내었다. 이중층막의 적층 수에 비례하여 256 nm에서 나타나는 P4VP에 기인한 흡수 피크의 흡광도가 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 QCM 전극에 PEMA_h/P4VP 이중층막이 쌓일 때마다 진동수가 일정한 간격으로 감소하였다. 이는 두 고분자의 희박용액에 교대 반복적인 담지를 통해 얻어진 LbL 다층박막이 정량적으로 균일하게 형성되었음을 의미한다.²³

FTIR 분석으로부터 PEMA_h와 P4VP는 메탄올 용액에서 수소 결합 및 정전기적 인력에 의해 고분자 복합체를 형성함을 확인할 수 있었

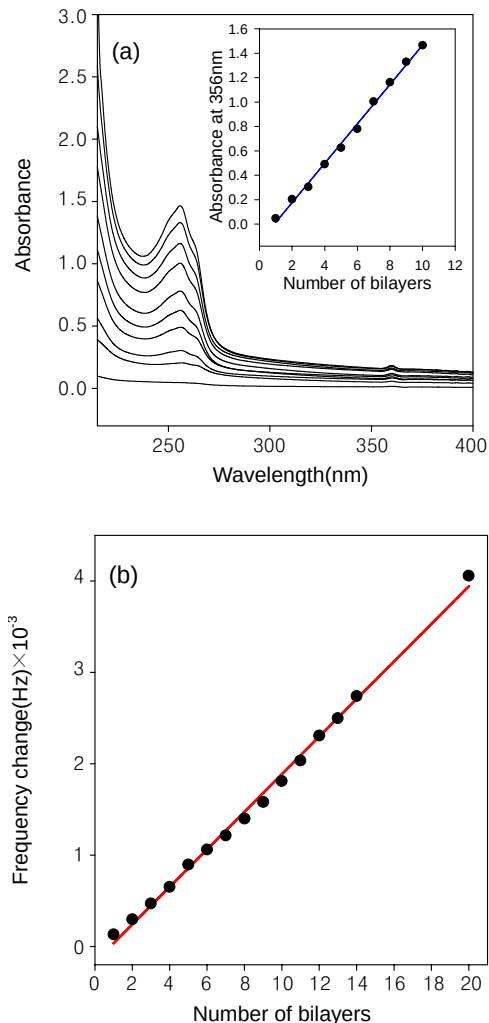


Figure 2. (a) UV-vis spectra of PEMA_h/P4VP multilayer film with different numbers of bilayers. The inset shows the plot of the absorbance at 256 nm versus the number of bilayers. (b) Plot of QCM frequency changes versus the number of bilayers of PEMA_h/P4VP.

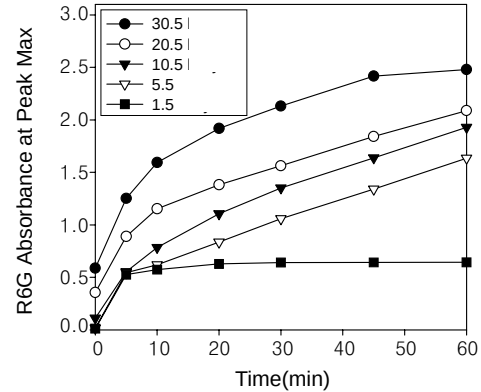


Figure 3. Absorbance of R6G in (PEMA_h/P4VP)_n multilayer films with different loading times and different no. of bilayers. PEMA_h is the outermost layer.

다.²³ 이러한 분자간 인력들은 LbL 자기조립에 의한 (PEMA_h/P4VP)_n 다층 초박막을 형성하는 원동력으로서 형성된 박막층간의 안정화를 유도한다.

3.2 (PEMA_h/P4VP)_n 다층막의 R6G 흡착 특성

(PEMA_h/PVP)_n 다층막의 흡착 및 방출거동을 조사하기 위하여 선택한 추적물질은 525 nm에서 최대 흡광도를 나타내는 양이온 염료인 Rhodamine 6G(R6G)이다. R6G의 분자 구조를 Figure 1에 나타내었다. R6G는 다층막의 PEMA_h로부터 유도된 카복실레이트 이온과 정전기적 인력에 의해서 흡착되어 다층막 내부로 확산되며, 흡착 조건에 따라 염료 흡착량 및 흡착 속도 등이 조절될 수 있다.³¹

Figure 3에 (PEMA_h/P4VP)_n 다층막의 두께 변화 및 R6G 용액(pH 4.2 조건)에 다층막을 담지하는 시간변화에 따른 염료 흡착량을 R6G의 UV 흡광도 변화로 나타내었다.

다층막 내의 PEMA_h/P4VP 이중층막의 수가 증가함에 따라 R6G의 흡착량은 증가하였다. 이는 다층막 내의 PEMA_h 층이 증가함에 따라 R6G와 결합할 수 있는 다층막 내의 카복실레이트기의 농도가 증가하기 때문이며, 다층막의 두께가 증가할수록 보다 많은 양의 R6G가 다층막 내부로 확산 침투될 수 있음을 의미한다. 또한 다층막에 흡착된 대부분의 R6G의 흡착은 담지시간 초기에 빠르게 일어났으며, 5.5 이중층막 이상의 두께를 갖는 다층막의 경우 포화 흡착에 도달하기까지는 60분 이상이 소요되는 것으로 관측되었다. 이는 R6G 용액으로부터 염료분자가 흡착됨에 따라 (PEMA_h/P4VP)_n 다층막 내의 PEMA_h 이온화 정도가 변화하게 되며, R6G 용액의 pH는 감소하여 다층막의 R6G 흡착이 지속적으로 이루어지기 때문이다.³¹

상대적으로 두께가 얇은 다층막(1.5 bilayer)의 경우 R6G의 포화 흡착은 10분 이내에 이루어졌으며, 다층막의 흡착 거동은 기관의 표면 특성 및 담지용액의 주변 조건에 의해 영향을 받는다.³¹ Decher 등의 연구결과에 따르면 기관 위에 형성되는 고분자 전해질 다층막의 구조는 크게 세 영역으로 구분될 수 있다.^{32,33} 기관의 표면 특성에 영향을 받는 바닥영역, 다층막의 이중층막의 수가 증가함에 따라 그 두께가 증가되는 벌크영역 및 담지용액의 주변 조건변화에 따라 토폴로지가 변화하는 최외각층(outermost layer)이 있다. 다층막의 전체 두께가 증가할수록 벌크영역은 증가하며 바닥영역과 최외각층의 다층막 전체의 흡착 거동에 미치는 영향은 감소하게 된다.

3.3 (PEMA_h/P4VP)_n 다층막의 R6G 방출

다층막에 흡착된 염료 방출에 영향을 주는 다층막의 구조적 요인을 알아보기 위하여 (PEMAh/R6G)₅ 다층막을 LbL 자기조립법으로 형성하고, 다양한 pH 조건에서의 (PEMAh/R6G)₅ 다층막의 염료 방출거동을 조사하였다.

Figure 4는 (PEMAh/R6G)₅ 다층막을 각각 pH 3, pH 5, pH 9 조건의 방출액에 담지하였을 때 R6G의 방출량을 UV-vis 스펙트럼의 흡광도로부터 추적한 결과이다. 방출액의 pH가 낮아질수록 R6G의 방출량이 증가하였으며, 방출속도가 빨라짐을 알 수 있다. (PEMAh/R6G)₅ 다층막은 PEMAh의 -COO와 R6G의 =N⁺H와의 정전기적 인력에 의해 유지된다. 낮은 pH 조건에서는 PEMAh의 -COO⁻기에 양성자 첨가 반응이 일어나 -COOH의 농도가 감소되어 R6G와의 정전기적 인력이 감소하게 된다. 그러므로 낮은 pH 조건에서는 PEMAh에 정전기적 인력으로 흡착된 R6G의 방출이 용이해져 염료의 방출량과 방출 속도가 증가하게 된다.

외부 환경의 pH 변화에 의한 (PEMAh/P4VP)_n 다층막 필름 내에 함유된 R6G의 방출 거동을 조사하였다. Figure 5는 방출액의 pH 조건에 따른 (PEMAh/P4VP)_{10.5} 다층막 내 R6G의 방출량을 나타낸 것이다. 방출액의 pH조건이 낮아질수록 방출되는 양은 증가하였으며, 방출 속도 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 염료 방출은 pH 수

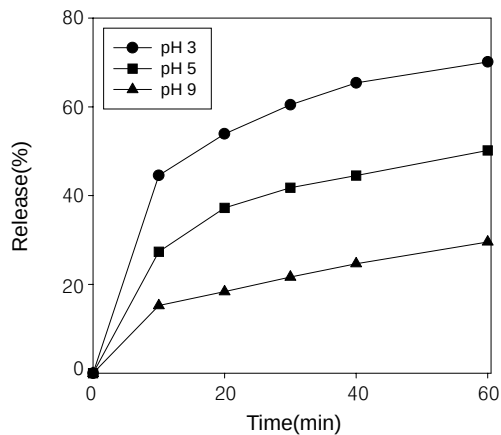


Figure 4. Release profile of R6G from (PEMAh/R6G)₅ films in aqueous environments of pH 3, pH 5, and pH 9.

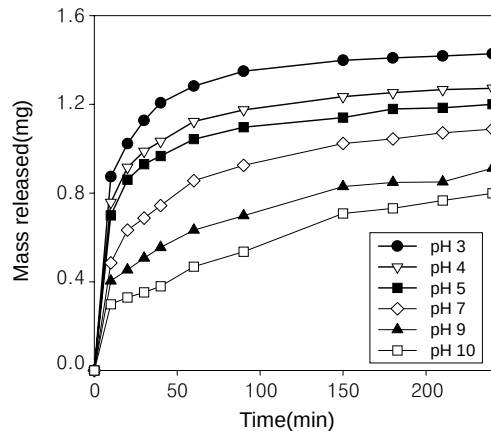


Figure 5. Release profile of R6G from (PEMAh/P4VP)_{10.5} multilayer films in aqueous environments of varying pH.

용액에 담지 후 50분 이내에 거의 일어났으며 담지 초기의 방출량이 전체 방출량의 50% 이상을 차지한다.

3.4 (PEMAh/PEI)_m Capping Layers의 영향

(PEMAh/P4VP)_n 다층막 위에 (PEMAh/PEI)_m 다층막을 추가로 적층시켜 capping layer가 염료 방출 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

(PEMAh/P4VP)_n 다층막에 흡착된 R6G는 방출액의 pH 3~10의 대부분의 pH 조건에서 약 10분 이내에 방출량의 50% 정도가 방출되는 것으로 나타났다(Figure 5).

R6G가 흡착된 (PEMAh/P4VP)_{10.5} 다층막 필름에 (PEMAh/PEI)₃ 이중층막을 capping layer로 입힌 후 외부 환경의 pH 변화에 따른 염료 방출 거동을 조사하였다. Figure 6은 pH 3, 5, 9에서 capping layer를 추가로 적층한 경우와 적층하지 않은 경우의 염료 방출 거동을 나

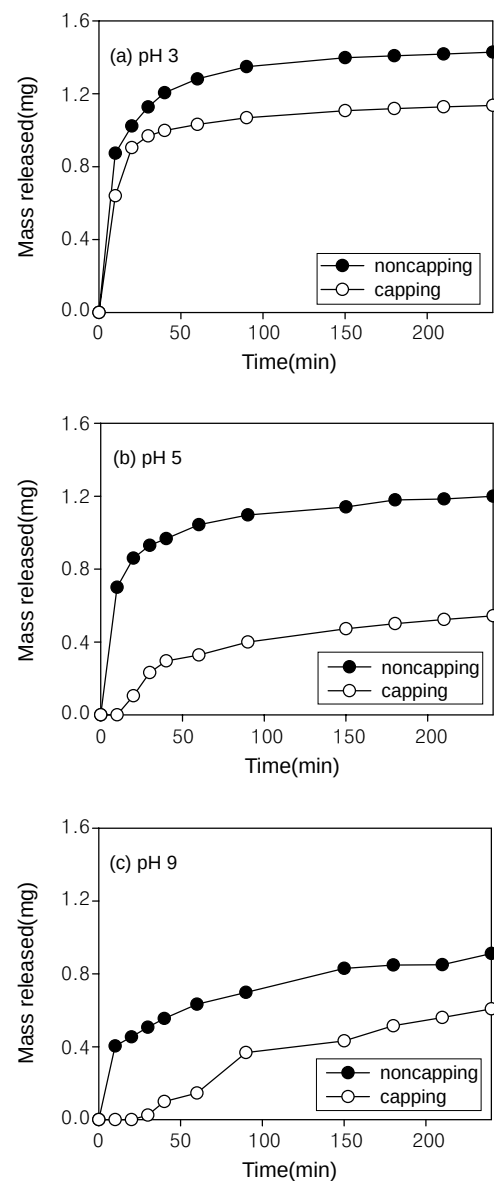


Figure 6. Comparison of the release profiles of R6G dye from (PEMAh/P4VP)_{10.5} multilayer and (PEMAh/PEI)₃ capped (PEMAh/P4VP)_{10.5} multilayer immersed in aqueous solutions of varying pH.

타낸 것이다.

Figure 6(a)는 pH 3 조건에서의 방출 거동을 비교한 것으로 capping layer를 입힌 필름의 염료 방출량은 약 20% 감소하였으며, 방출 속도도 느려졌음을 알 수 있다. Figure 6(b)는 pH 5 조건에서의 염료 방출 거동을 비교한 것으로 capping layer가 적층된 필름의 염료 방출은 초기 10분간은 일어나지 않았으며, 방출 속도와 염료 방출량이 현저히 감소되었음을 볼 수 있다. Figure 6(c)는 pH 9 조건에서의 염료 방출 거동을 비교한 것으로 capping layer를 적층시킨 필름은 약 30분간 방출이 거의 일어나지 않았으며 방출 속도 및 방출량이 현저하게 감소했음을 볼 수 있다.

이는 (PEMAh/P4VP)_n 다층막에 추가로 적층한 (PEMAh/PEI)_m capping layer가 외부 pH 변화에 대하여 투과성에 변화가 적은 다층막 구조를 갖기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 capping layer로 적용한 (PEMAh/PEI)_m 다층막은 capping layer의 두께를 조절함으로써 (PEMAh/P4VP)_n 다층막으로부터의 염료 방출 속도를 조절하는 방법으로 응용될 수 있다.

3.5 (PEMAh/PEI)_m Capping Layers의 FTIR 분석

(PEMAh/P4VP)_{10.5} 다층막의 최외각 표면층은 PEMAh로 구성되어 있으며 다층막을 PEI 수용액에 담지하여 (PEMAh/PEI)_m capping layer를 형성할 수 있다. (PEMAh/PEI)_m capping layer의 구조분석을 위하여 FTIR 분석법을 이용하였다.

Figure 7에 (a) (PEMAh/PEI)₅ 다층막, (b) PEI 및 (c) PEMAh의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. (PEMAh/PEI)₅ 다층막 스펙트럼을 보면 PEMAh

의 maleic anhydride C=O의 비대칭 및 대칭 신축 진동에 기인한 흡수 피크(1854/1777 cm⁻¹)는 더 이상 나타나지 않았다. PEMAh의 카복실레이트와 PEI의 암모늄 그룹간의 가교 반응이 일어나므로 1566/1392 cm⁻¹에서 카복실레이트 이온의 비대칭 및 신축 진동에 기인한 흡수 피크가 나타나고 있다. 그리고 1650 cm⁻¹에서 나타나는 아마이드기의 흡수 피크는 maleic anhydride기의 일부가 PEI의 가지친 아마이드기와 반응하여 아마이드화 되었음을 의미한다. Capping layer에 형성된 PEMAh/PEI 사이의 가교 결합은 pH 변화에 비교적 안정하므로 R6G의 방출 속도를 제어하는 기능을 하는 것으로 판단된다.³⁴

4. 결론

LbL 자기조립법에 의해 형성된 (PEMAh/P4VP)_n 다층막은 다층막의 두께를 증가시키고, R6G 염료 용액에 다층막 필름을 담지하는 시간 간격이 길어질수록 R6G의 흡착량이 증가함을 Uv-vis 스펙트럼의 흡광도 변화로부터 확인할 수 있었다. R6G가 흡착된 (PEMAh/P4VP)_n 다층막의 염료 방출 거동은 외부 pH 조건에 많은 영향을 받았으며, 외부 pH가 낮아질수록 다층막 내 PEMAh와 R6G 사이의 이온 결합에 영향을 미쳐 R6G의 방출량이 증가하는 경향을 보였다.

R6G의 방출 속도를 조절하기 위하여 (PEMAh/P4VP)_n 다층막에 (PEMAh/PEI)_m 다층막을 capping layer로서 추가로 적층한 결과 다층막으로부터의 염료 방출 속도를 느리게 조절할 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 2005년 경희대학교(자유공모과제) 지원에 의한 결과입니다(KHU-20050319).

참고문헌

1. R. Langer, *Nature*, **398**, 5 (1998).
2. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
3. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
4. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210**, 831 (1992).
5. G. Decher, *Science*, **277**, 1233 (1997).
6. K. Char and J. Cho, *Polym. Sci. Tech.*, **15**, 260 (2004).
7. D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **31**, 4309 (1998).
8. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000).
9. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6117 (1995).
10. B. Y. Kim and M. L. Bruening, *Langmuir*, **19**, 94 (2003).
11. J. Chluba, J. C. Voegel, G. Decher, P. Erbacher, P. Schaaf, and J. Ogier, *Biomacromolecules*, **2**, 800 (2001).
12. T. Serizawa, M. Yamaguchi, T. Matsuyama, and M. Akashi, *Biomacromolecules*, **1**, 306 (2000).
13. D. L. Elbert, C. B. Herbert, and J. A. Hubbell, *Langmuir*, **15**, 5355 (1999).
14. P. Tryoen-Toth, Y. Haikel, J. C. Voegel, P. Schaaf, J. Chluba, and J. J. Ogier, *Biomed. Mater. Res.*, **60**, 657 (2002).
15. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9550 (2000).
16. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *Macromolecules*, **35**, 301 (2002).
17. E. Kharlampieva and S. A. Sukhishvili, *Macromolecules*, **36**, 9950 (2003).
18. F. Caruso and C. Schuler, *Langmuir*, **16**, 9595 (2000).
19. F. Caruso, D. Trau, H. Mohwald, and R. Renneberg, *Langmuir*, **16**, 1485

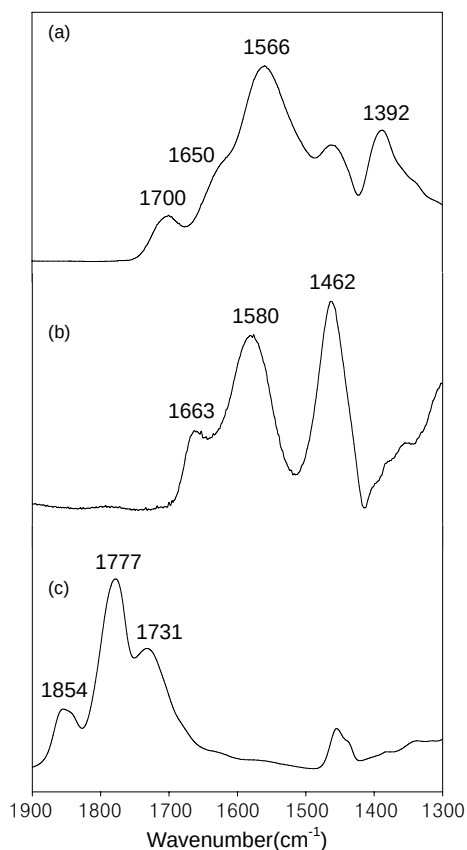


Figure 7. Scale expanded FTIR spectra in the 1900~1300 cm⁻¹ region of (a) PEMAh/PEI mixture, (b) PEI, and (c) PEMAh.

- (2000).
20. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Mohwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
 21. G. B. Sukhorukov, M. Brumen, E. Donath, and H. Mohwald, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6434 (1999).
 22. X. Shi and F. Caruso, *Langmuir*, **17**, 2036 (2001).
 23. J. Y. Lee and S. Y. Hong, *Polymer(Korea)*, **29**, 392 (2005).
 24. Q. Liu, J. R. Du Wijn, and C. A. VanBlitterswijk, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1041 (1997).
 25. M. Ratzsch, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 277 (1988).
 26. C. Ladavere, L. Veron, T. Delair, A. Domard, C. Pichot, and B. Mandrand, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2567 (1997).
 27. A. Shulkin and H. D. H. Stover, *J. Membrane Sci.*, **209**, 421 (2002).
 28. Y. Rong, H. Chen, D. Wei, J. Sun, and M. Wang, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **242**, 17 (2004).
 29. G. Zhylyak, V. R. Perez, M. Linnhoff, T. Hug, D. Citterio, and U. E. Spichiger-Keller, *Optics and Lasers in Engineering*, **43**, 603 (2005).
 30. A. Baba, F. Kaneko, and R. C. Advincula, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **173**, 39 (2000).
 31. A. J. Chung and M. F. Rubner, *Langmuir*, **18**, 1176 (2002).
 32. G. Ladam, P. Schaad, J. C. Schaaf, G. Decher, and F. Cuisinier, *Langmuir*, **16**, 1249 (2000).
 33. D. Pointu and G. Decher, *Actualites GFP*, Bulletin No 88, 3 (2000).
 34. J. Dai, A. W. Jensen, D. K. Mohanty, J. Erndt, and M. L. Bruening, *Langmuir*, **17**, 931 (2001).