

## Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 기반 공중합체 하이드로젤의 pH 의존 팽윤 거동 제어 연구

김수영 · 손승이 · 이종원 · 구형준<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화공생명공학과

(2018년 8월 7일 접수, 2018년 10월 10일 수정, 2018년 11월 15일 채택)

## pH Dependent Swelling Behavior of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Copolymer Hydrogels

Sooyoung Kim, Seungyi Son, Jongwon Lee, and Hyung-Jun Koo<sup>†</sup>

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,  
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received August 7, 2018; Revised October 10, 2018; Accepted November 15, 2018)

**초록:** 하이드로젤은 고도로 수화된 고분자 네트워크로서, 외부 자극에 따라 다른 팽윤 거동을 보이기 때문에 센서나 액추에이터로 이용될 수 있다. 본 논문에서 우리는 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) 기반 공중합체의 pH 의존 팽윤 거동 제어 연구를 수행하였다. 먼저, 공중합체가 아닌 순수한 PHEMA는 매우 약한 pH 의존 팽윤 거동을 보임을 확인하였다. 이 PHEMA에 카복실기를 갖는 acrylic acid를 공중합할 경우, pH가 증가할수록 팽윤비가 크게 증가하였다. 이에 반해, PHEMA에 디메틸아민기를 갖는 (2-dimethylamino)ethyl methacrylate를 공중합할 경우, pH가 증가할수록 팽윤비가 감소하는 거동을 보였다. 이와 같이, 작용기를 적절하게 선택하여 PHEMA 고분자의 pH 의존 팽윤 거동 특성을 제어할 수 있다. 또한 더 큰 pH 의존 팽윤 거동 특성을 얻기 위해, PHEMA 중합시 개시제, 가교제 조성이 팽윤 거동에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. 본 연구는 하이드로젤을 기반으로 한 센서나 액추에이터와 같은 응용 분야에 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

**Abstract:** A hydrogel is a highly hydrated polymer network which can be used as a sensor and an actuator due to its different swelling behavior responsive to external stimuli. In this report, we discuss the pH-dependent swelling behavior of PHEMA-based copolymer hydrogels. The swelling behavior of the PHEMA homopolymer hydrogel has little pH dependency. However, when the PHEMA is copolymerized with acrylic acid, the copolymer swells more at high pH condition. When dimethyl amine functional groups are introduced to the PHEMA hydrogel, the copolymer shows the opposite swelling behavior, i.e. higher swelling ratio at lower pH condition. Thus, the swelling behavior of the PHEMA-based hydrogel can be controlled by introducing different functional groups. Furthermore, we investigate the effect of initiator and crosslinker compositions on the swelling ratio of the hydrogel, to achieve more drastic pH-dependent swelling behavior. This study would provide helpful information for hydrogel-based applications, such as sensors and actuators.

**Keywords:** hydrogel, poly(2-hydroxyethyl methacrylate), swelling, copolymer, pH sensor.

## 서 론

하이드로젤이란 친수성을 띠는 고분자 네트워크로 원래 질량의 수%부터 수천 배에 이르는 물을 흡수할 수 있다.<sup>1</sup> 이러한 하이드로젤의 팽윤 거동이 외부 자극에 의해 달라지는 특성을 이용하여, 하이드로젤을 기반으로 센서나 액추에이터를

개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. pH, 온도 또는 습도의 변화에 따라 팽윤 거동을 달리하는 센서를 제작하는 것이 그 예이다.<sup>2,4</sup> 의학 분야에서도 하이드로젤 센서가 연구되고 있다. 공중합체 고분자에 다발의 탄수화물을 클러스터하여 단백질의 종류에 따라 변화하는 팽윤 거동을 이용해 리친과 같은 독성 단백질을 검출하기도 한다.<sup>5</sup>

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA)는 많은 연구가 이뤄지고 있는 하이드로젤 중 하나이다. PHEMA 하이드로젤은 가교제와 결합하여 카보닐 그룹과 하이드록시 그룹을 가진 3차원 네트워크 구조를 형성한다.<sup>6</sup> 이 두 그룹 덕분에

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
hjkoo@seoultech.ac.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0001-6804-741X  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

PHEMA 하이드로젤은 물과 수소결합을 형성해 친수성을 띤다.<sup>7,8</sup> PHEMA 하이드로젤은 적당한 기계적 강도와 생체적합성을 가지고 있어 조직공학 등의 분야에 응용하려는 연구가 활발히 이뤄지고 있다.<sup>9</sup>

우리는 PHEMA 하이드로젤을 기반으로 pH 변화를 감지하는 센서를 개발하고자 한다. 하지만, 순수한 PHEMA 하이드로젤은 pH에 따른 팽윤 거동의 차이가 크지 않기 때문에 pH에 따라 친수성을 달리하는 다른 고분자와 공중합체를 형성할 필요가 있다.

본 연구에서는 다른 고분자와의 공중합체를 형성함으로써 PHEMA의 pH 의존 팽윤 거동 특성을 제어하고자 한다. 먼저 순수한 PHEMA 고분자의 pH에 따른 팽윤 거동을 관찰하였다. 카복실 작용기를 갖는 acrylic acid와 다이메틸아민 작용기를 갖는 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate를 PHEMA와 각각 공중합한 후, pH에 따른 팽윤 거동이 어떻게 변하는지 비교한다. 하이드로젤의 비표면적이 팽윤 속도에 미치는 영향을 조사하기 위해, 다른 모양의 하이드로젤을 제조하여 시간에 따른 팽윤 거동을 관찰하였다. 또한 중합 시 조성이 다른 PHEMA 공중합체의 팽윤 정도를 비교함으로써, 개시제와 가교제의 함량이 팽윤 거동에 미치는 영향을 확인한다.

## 실 험

**PHEMA 고분자의 제조.** 조성에 대한 다른 언급이 없는 경우, 각 고분자는 다음의 함량을 따른다. PHEMA 고분자를 제조하기 위해 2-hydroxyethyl methacrylate(단량체) 6.44 g, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone(개시제) 0.16 g, ethylene glycol dimethacrylate(가교제) 0.13 g를 혼합한다. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylic acid)(PHEMA-AA)와 poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)(PHEMA-DMA) 공중합체 고분자는 앞선 PHEMA 제조용액에 acrylic acid(AA) 0.7 g 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate(DMA) 1.4 g을 각각 추가로 혼합한다. 혼합되는 AA와 DMA는 약 0.01 mol로 동일하다. 이 혼합용액들은 균일한 혼합을 위해 마그네틱 바를 넣어 1시간 이상 저어준다. 혼합용액의 중합 및 경화를 위해, 혼합용액을 적절한 용기에 옮긴 후 30분 동안 자외선(352 nm, 20 W)을 조사한다. 미반응 분자나 불순물을 제거하기 위해, 광경화된 고분자를 증류수에 2시간 이상 넣어둔다. 2시간 이상의 세척 시간은 PHEMA 하이드로젤의 팽윤 거동에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다. 제조된 고분자를 6시간 이상 진공 건조하여 잔여 수분을 제거한다. 고분자 합성에 사용된 모든 재료는 Sigma-Aldrich에서 구매하여 추가 처리 없이 사용하였다.

**팽윤 거동 관찰.** pH에 따른 팽윤 거동을 관찰하기 위해, 광경화된 PHEMA 기반 고분자를 pH가 다른 완충 수용액에 넣어 두었다. 팽윤비(swelling ratio)를 구하기 위해, 해당 시

간에 완충용액(삼전화학(주))으로부터 하이드로젤을 꺼내어 표면에 있는 과량의 물을 제거한 후 질량을 측정하였다. 팽윤비는 식 (1)로부터 구하였다.

$$\text{팽윤비} = \frac{W_{\text{swelling}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서  $W_{\text{dry}}$ 와  $W_{\text{swelling}}$ 은 각각 완충용액 속에서 팽윤 전, 후의 질량이다. 다른 언급이 없는 한, 팽윤 거동 관찰에 사용된 하이드로젤의 규격은 지름 50 mm, 높이 3 mm의 원통형 모양이며, 비표면적은  $0.75 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ 이다.

**측정.** 고분자 구조 분석을 위해 FTIR(ALPHA II FTIR Spectrometer, Bruker, Germany)과 NMR(Mercury 400 MHz/CP-MAS, Varian, USA) 측정을 하였다. NMR 샘플은 가교제, 개시제, 단량체 혼합물을 약 30초 광조사시켜, 부분 중합 및 가교된 프리폴리머 형태로 DMSO에 녹여 측정하였다.

## 결과 및 토론

Figure 1은 PHEMA-AA와 PHEMA-DMA 공중합체 하이드로젤을 만드는 과정과 두 공중합체 하이드로젤의 pH 의존 팽윤 거동 메커니즘을 보여주는 모식도이다. PHEMA 고분자는 HEMA 단량체, 개시제, 가교제 혼합용액을 광경화 중합하여 제조된다. PHEMA 기반 공중합체 하이드로젤은 이 PHEMA 중합 용액에 AA나 DMA 단량체를 첨가한 후, 광경화 과정을 거쳐서 제조된다. 이 공중합체 하이드로젤은 작용기와 pH 환경에 따라 다른 팽윤 거동을 보여준다. 카복실 작용기를 포함하고 있는 PHEMA-AA 하이드로젤은 높은(염기성) pH 환경에서 수소이온이 떨어져나오면서 음전하를 띠게 되고, 그 결과 더 많은 물을 흡수하여 팽윤비가 커지게 된다. 이에 반해, 다이메틸 아민 작용기를 포함하고 있는 PHEMA-DMA 하이드로젤은 낮은(산성) pH 환경에서 수소이온이 결합하면서 양전하를 띠게 되면서 팽윤비가 커지게 된다. 이와 같은 메커니즘을 바탕으로, 본 연구에서는 PHEMA 기반 하이드로젤에 다른 작용기를 부여함으로써 pH 의존 팽윤 거동 특성 제어가 가능한지에 대한 실험을 수행하였다.

PHEMA에 AA, 또는 DMA가 공중합되었는지 알기 위해, FTIR과 NMR 분석을 하였다. Figure 2는 순수 PHEMA와 PHEMA 복합체의 FTIR 스펙트럼이다. 순수 PHEMA의 스펙트럼과 비교해 볼 때, PHEMA-AA의 경우,  $1550 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 특이 피크를 관찰할 수 있는데 이는 AA에 있는  $-\text{COO}-$  작용기의 비대칭 asymmetric stretching mode에 해당한다.<sup>10</sup> PHEMA-DMA의 경우,  $2830 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 특이 피크를 관찰할 수 있는데 이는 DMA의  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  작용기에 있는 C-H 결합의 stretching에 해당하는 피크이다.<sup>11</sup> Figure 3은 PHEMA 복합체의 NMR 분석 결과이다. PHEMA-DMA의 경우 2.1, 3.6, 4.1 ppm에서 특이 피크를 관찰할 수 있다. 2.1 ppm에서

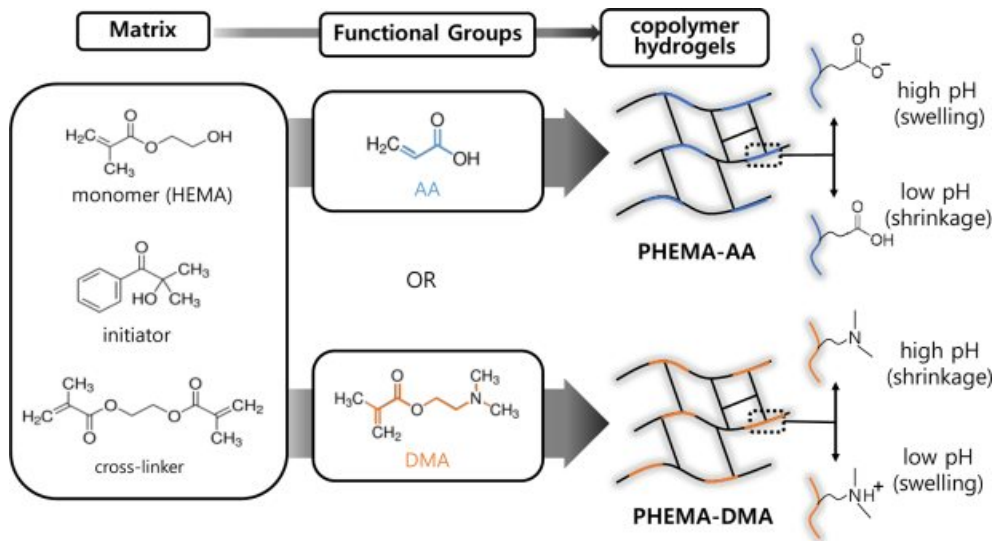


Figure 1. Schematic diagram of synthesis of PHEMA copolymers and mechanism of pH-dependent swelling behavior of the copolymers.

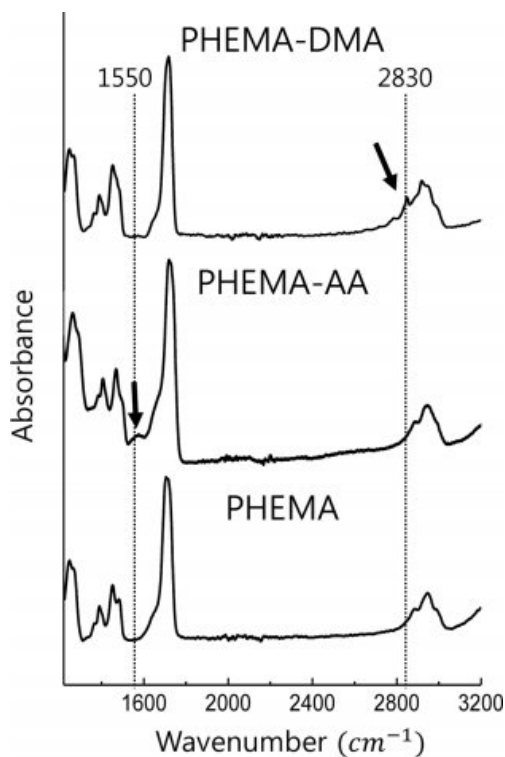


Figure 2. FTIR spectra of PHEMA copolymers.

의 피크는 DMA의  $N(CH_3)_2$  작용기 수소의 특이 피크이며, 3.6, 4.1 ppm 피크는 PHEMA의 옥시에틸렌 그룹의 수소에 해당하는 피크이다.<sup>12</sup> 각 피크의 상대면적 비로부터 HEMA와 DMA의 몰수비를 유추해보면 대략 5:1이며, 이는 합성 시 넣어준 HEMA와 DMA의 몰수 비와 같다. PHEMA-AA의

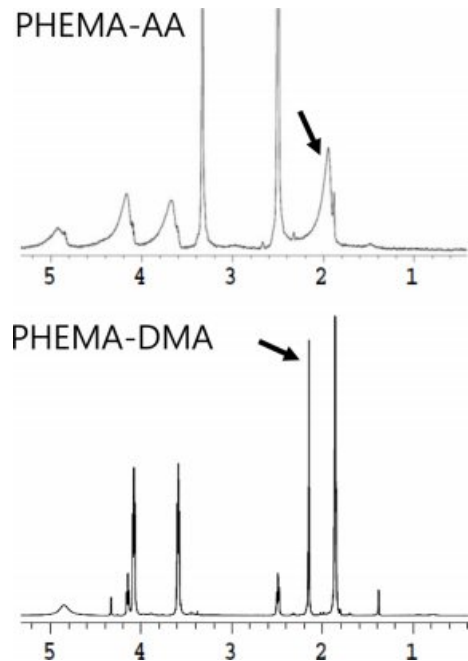
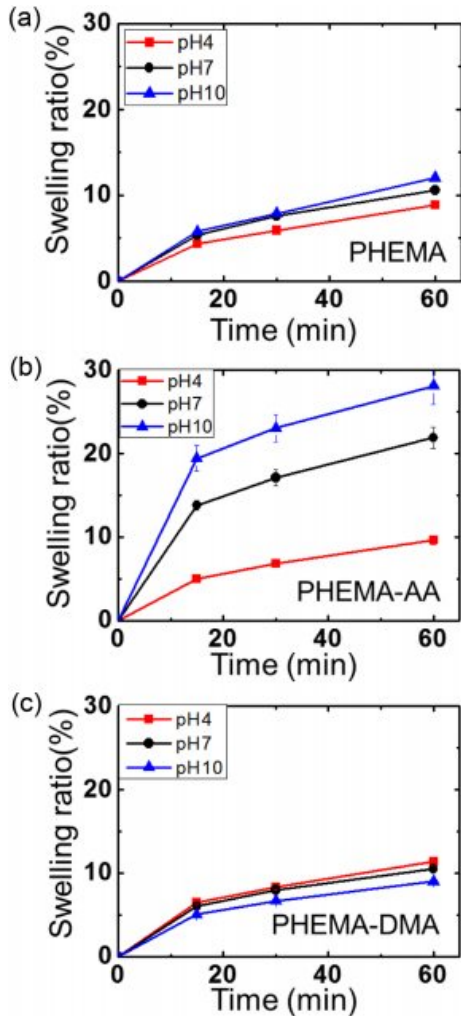


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of PHEMA copolymers.

경우 2 ppm 부근에서 특이 피크를 관찰할 수 있으며, 이는 polymerized AA의 주사슬에 있는 수소에 해당하는 피크이다.<sup>13,14</sup> AA의 경우 HEMA와 구조와 비슷하여, 2 ppm 전후 영역에서 피크들의 중첩이 일어나므로,<sup>15</sup> 본 NMR 결과만으로 PHEMA-AA 내 정확한 단량체 중합 비율을 알기는 어려움이 있다. 이상의 FTIR과 NMR 분석을 통해 AA와 DMA가 PHEMA와 성공적으로 공중합되었음을 확인하였다.

Figure 4는 pH가 다른 조건에서 시간에 따른 PHEMA 기



**Figure 4.** Time-dependent swelling ratios of PHEMA based hydrogels at different pH conditions: (a) pure PHEMA homopolymer hydrogel; (b) PHEMA-AA hydrogel; (c) PHEMA-DMA hydrogel.

반 하이드로젤의 팽윤비를 보여준다. Figure 4(a)는 작용기 없는 순수한 PHEMA 하이드로젤의 pH 4, 7, 10의 수용액 환경에서 시간에 따른 팽윤비의 변화를 보여준다. 순수한 PHEMA 하이드로젤은 초기 15분 동안 팽윤비가 약 5% 증가한 후, 완만한 선형의 기울기로 팽윤비가 증가하여 60분 경과 후 모든 pH 조건에서 10% 안팎의 팽윤비를 보인다. PHEMA 하이드로젤은 pH가 증가함에 따라 팽윤비가 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 예를 들어, 60분에서 팽윤비는 pH 4, 7, 10 조건에서 각각 8, 10, 12%로 pH에 따라 매우 근소하게 증가함을 알 수 있다. 이러한 PHEMA 하이드로젤의 약한 pH 의존성은 하이드록실 그룹과 카보닐 그룹이 서로 다른 pH 환경에서 큰 변화를 보이지 않기 때문이다. 따라서 작용기 없는 순수한 PHEMA 하이드로젤의 팽윤 거동은 pH 의존성을 갖지 않거나 희박하다고 볼 수 있다.

Figure 4(b)는 PHEMA-AA 공중합체 하이드로젤의 시간에 따른 팽윤비를 관찰한 결과이다. 순수한 PHEMA와 비교해보면, PHEMA-AA는 초기 15분 경과 시 pH 7과 10에서 팽윤비가 각각 13%와 20%로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 Figure 1에서 언급했듯이, PHEMA-AA의 작용기인 카복실 작용기가 높은 pH 영역에서 이온화되어 전하를 띤 PHEMA-AA 하이드로젤의 친수성이 증가했기 때문이다. 결과적으로, PHEMA-AA는 pH가 증가함에 따라 팽윤비가 뚜렷하게 증가함을 알 수 있다.

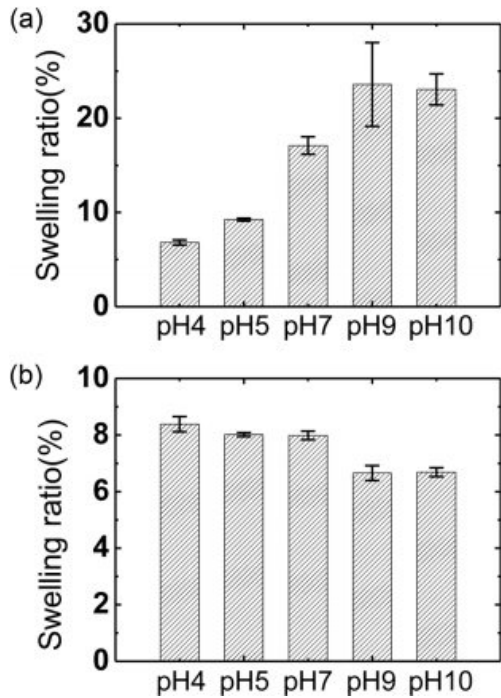
Figure 4(c)는 PHEMA-DMA 하이드로젤의 시간에 따른 팽윤비를 보여준다. PHEMA-AA와는 달리, PHEMA-DMA는 순수한 PHEMA와 유사한 정도의 팽윤비 증가를 보여준다. 이는 탈양성자화에 의한 것이라고 설명할 수 있다. AA의 pKa는 4.52이고 DMA의 pKb는 8이다.<sup>16,17</sup> 따라서 양성자화에 의해 이온화되는 정도가 DMA가 상대적으로 낮기 때문에 PHEMA-DMA의 팽윤비가 많이 증가하지 않는 것이다. 하지만, PHEMA와는 반대의 pH 의존 팽윤 거동을 보인다. 예를 들어, 60분의 수화과정을 거친 후 팽윤비를 비교해보면 pH 4, 7, 10에서 팽윤비가 각각 12, 10.5, 9%로써, pH가 증가함에 따라 팽윤비가 감소함을 알 수 있다. 이처럼, PHEMA-DMA 공중합체 하이드로젤에서는 DMA의 작용기인 다이메틸 아민 그룹이 낮은 pH 영역에서 이온화되기 때문에, PHEMA 팽윤비의 양의 pH 의존성을 역전시킴을 알 수 있다.

pH에 따른 PHEMA 공중합체 하이드로젤의 팽윤비의 경향을 보다 정확하게 파악하고자, pH 4~10의 조건에서 30분 동안 수화된 하이드로젤의 팽윤비를 비교하였다(Figure 5). PHEMA-AA 하이드로젤은 pH가 증가함에 따라 팽윤비가 증가하다가 pH 9 이상의 pH 조건에서 다소 일정해지는 경향을 보인다. 이는 pH 9 조건에서 PHEMA-AA의 카복실 작용기 대부분이 양성자화 되어, pH 9 이상에서는 pH가 증가하더라도 친수성이 크게 증가하지 않는다고 할 수 있다. 식 (2)는 Henderson-Hasselbach 식을 바탕으로 PHEMA-AA에 달린 카복실기의 이온화 비율을 계산한 식이다.

$$pH = pKa + \log \frac{[-COO^-]}{[-COOH]} \tag{2}$$

식 (2)에 따르면 pH가 4에서 5로 증가할 때, PHEMA-AA의 카복실기가 -COO<sup>-</sup>로 이온화되는 비율은 24%에서 76%로 증가하여 친수성 역시 크게 증가하여 팽윤비가 급격히 커지게 된다.

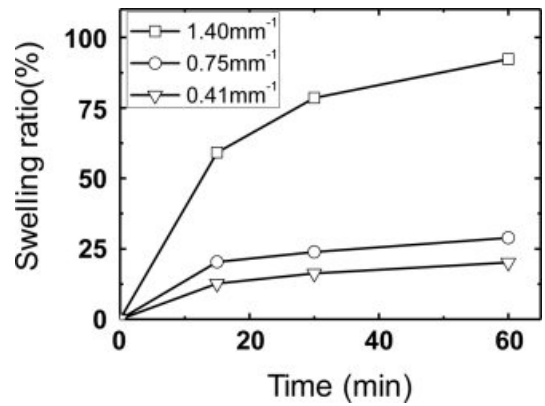
이에 반해, pH 9에서는 카복실기의 99% 이상이 이미 이온화되기 때문에 pH가 10으로 증가하더라도 카복실기 이온화 비율이 큰 차이가 없어 팽윤비가 크게 변하지 않는다. PHEMA-DMA의 경우는, pH 9 이하의 조건에서 pH가 증가함에 따라 팽윤비가 조금씩 감소한다. pH 9~10 조건에서 팽윤비의 변화가 거의 없는데, 그 이유 역시 pH 9 이상의 조건



**Figure 5.** Swelling ratios of PHEMA copolymer hydrogels in different pH conditions between pH 4~10: (a) PHEMA-AA; (b) PHEMA-DMA. The swelling ratios were measured after hydration for 30 min.

에서 PHEMA-DMA의 다이메틸 아민 작용기에 양성자화가 거의 비슷하게 일어나서 친수성에 변화가 거의 없기 때문에 보인다. 이상에서 보듯이, PHEMA 공중합체 하이드로젤의 pH 의존 팽윤 거동이 작용기에 따라 제어가 가능함을 볼 수 있었다. PHEMA-DMA에 비해 PHEMA-AA의 팽윤비가 더 효과적으로 pH에 반응함을 알 수 있었으며, 이는 두 공중합체 하이드로젤 작용기의 이온화 경향에서 비롯된 것으로 보인다.

PHEMA 기반 고분자의 팽윤이 일어날 때 수분은 고분자의 표면으로부터 유입되므로, 부피대비 표면적이 팽윤 속도에 영향을 줄 수 있다. 부피대비 표면적이 팽윤 속도에 주는



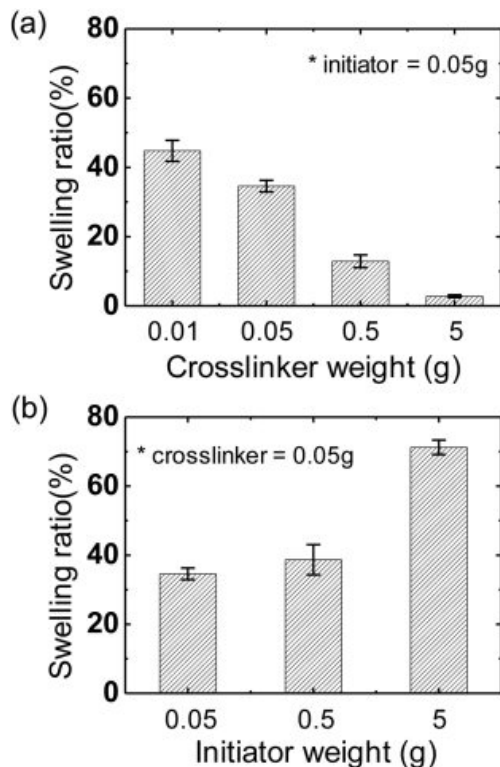
**Figure 6.** Time-dependent swelling ratios of PHEMA-AA hydrogels with different specific areas. The hydrogels were swollen in pH 10 condition.

영향을 알아보기 위해, Table 1과 같이 서로 다른 비표면적을 가진 고분자를 제조하여 시간에 따른 팽윤 거동을 비교하였다. Figure 6은 비표면적이 서로 다른 PHEMA-AA 하이드로젤의 시간에 따른 팽윤비를 보여준다. 하이드로젤의 비표면적이 클수록 팽윤비가 더 크고 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 예를 들어 1시간의 수화과정을 거친 후 팽윤비를 비교하면, 비슷한 부피일 때 비표면적이 0.75일 경우 25% 정도로 0.41인 경우에 비해 약 2배 더 많은 팽윤이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

PHEMA 기반 하이드로젤의 중합 조성이 팽윤 거동에 미치는 영향을 조사하였다(Figure 7). Figure 7의 실험에서는 단량체의 양을 HEMA 9 g, AA 1 g으로 증가하였고, 개시제와 가교제를 최대 5 g까지 첨가하였다. 우선, 가교제 함량의 영향을 알기 위해, 가교제 함량을 0.01에서 5 g까지 달리한 PHEMA-AA 공중합체를 팽윤이 크게 일어나는 pH 9 완충수용액에서 30분 팽윤시킨 후, 팽윤비를 비교하였다. 그 결과, 가교제의 양이 많아질수록 팽윤비가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 가교제가 많아질수록 하이드로젤 네트워크의 가교 밀도(crosslinking density)가 높아져서 팽윤을 억제하기 때문이다.<sup>18</sup>

**Table1. Dimensions and Specific Areas of PHEMA-AA Hydrogels with Different Shapes, Compared in This Study**

Sample no.	Size	Surface area (mm <sup>2</sup> )	Volume (mm <sup>3</sup> )	Specific area (mm <sup>2</sup> /mm <sup>3</sup> )
1		2600	6300	0.41
2		4400	5900	0.75
3		4200	3000	1.4



**Figure 7.** Effect of initiator and crosslinker contents on swelling ratios of PHEMA-AA hydrogels. The hydrogels were swollen in pH 9 condition for 30 min.

다음은 개시제의 함량의 영향을 알아보기 위해, 개시제 함량을 0.05에서 5 g까지 달린 PHEMA-AA의 팽윤비를 비교하였다(Figure 7(b)). 가교제의 경향과는 반대로, 개시제 함량이 증가할수록 PHEMA-AA의 팽윤비가 증가하였다. 개시제 함량이 높아질수록, 고분자의 분자량이 작아 충분한 하이드로젤의 네트워크를 이루지 못하고, 연결되지 못한 고분자 사슬 말단의 수가 증가한다.<sup>19</sup> 그 결과, 높은 개시제 함량에서 팽윤이 보다 더 용이해지게 된다. 그러나 개시제가 5 g일 때, 하이드로젤의 기계적 강도가 떨어져, 팽윤 시 잘 끊어지는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 개시제 함량이 증가할 경우, 하이드로젤의 영률(Young's modulus)이 급격히 감소한다는 기존의 보고와 일치한다.<sup>20</sup>

## 결 론

우리는 PHEMA 기반 하이드로젤의 pH 의존 팽윤 거동을 관찰하고, 비표면적, 중합조성비 등의 인자가 팽윤 거동에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 순수한 PHEMA 고분자 하이드로젤은 매우 약한 pH 의존 팽윤 특성을 보였다. 이에 반해 PHEMA-AA 공중합체의 경우에는 pH가 높아질수록 팽창률이 크게 높아졌고, PHEMA-DMA 공중합체의 경우에는 pH

가 높아질수록 팽창률이 낮아지는 반대 방향의 pH 의존 팽윤 특성을 보였다. 하이드로젤의 부피 대비 표면적이 클 경우, 예상대로 팽윤비 또는 팽윤 속도가 증가하였다. PHEMA 기반 하이드로젤의 중합 조성에 의한 영향을 살펴본 결과, 중합 시 가교제 함량이 증가할 경우 팽윤비는 감소하는 반면, 개시제 함량이 증가할 경우 팽창률은 증가함을 알 수 있었다. 이상의 PHEMA 고분자의 pH 의존 팽윤 거동에 관한 연구 결과는 향후 생체적합형 PHEMA 기반 pH 센서 개발에 활용될 수 있을 것이다. 그리고 PHEMA의 팽윤 특성을 전기적, 광학적 신호변화로 전환할 경우,<sup>21,22</sup> 센서의 감도나 검출 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 현재 PHEMA 내부에 전도성 충전제(filler)나 기계-반응성(mechano-responsive) 분자를 포함시켜 pH 검출 감도 및 속도가 극대화된 센서를 개발하는 연구가 진행 중이다.

**감사의 글:** 본 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. A. S. Hoffman, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **54**, 3 (2002).
2. J. H. Ann, Y. S. Jeon, D. J. Chung, and J.-H. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 94 (2011).
3. V. Nigro, R. Angelini, M. Bertoldo, and B. Ruzicka, *Colloid Surface A*, **532**, 389 (2017).
4. O. Löhmann, S. Micciulla, O. Soltwedel, E. Schneck, and R. von Klitzing, *Macromolecules*, **51**, 2996 (2018).
5. Z. Cai, A. Sasmal, X. Liu, and S. A. Asher, *ACS Sensors*, **2**, 1474 (2017).
6. J.-P. Montheard, M. Chatzopoulos, and D. Chappard, *Polym. Rev.*, **32**, 1 (1992).
7. T. S. Perova, J. K. Vij, and H. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 323 (1997).
8. S. Morita, K. Kitagawa, and Y. Ozaki, *Vib. Spectrosc.*, **51**, 28 (2009).
9. S. Atzet, S. Curtin, P. Trinh, S. Bryant, and B. Ratner, *Biomacromolecules*, **9**, 3370 (2008).
10. C.-W. Liew, H. Ng, A. Numan, and S. Ramesh, *Polymers-basel*, **8**, 179 (2016).
11. L. C. Bonkovoski, A. F. Martins, I. C. Bellettini, F. P. Garcia, C. V. Nakamura, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, *Int. J. Pharm.*, **477**, 197 (2014).
12. S. M. Paterson, M. V. Baker, D. H. Brown, T. V. Chirila, I. Keen, and A. K. Whittaker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 4084 (2010).
13. X. Wang, Y. Luo, B. Li, and S. Zhu, *Macromolecules*, **42**, 6414 (2009).
14. M. Tagliacuzzi, F. J. Williams, and E. J. Calvo, *Chem. Commun.*, **46**, 9004 (2010).
15. A. Heise, J. Hedrick, C. Frank, and R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 121**, 8647 (1999).
16. T. Swift, L. Swanson, M. Geoghegan, and S. Rimmer, *Soft Matter*, **12**, 2542 (2016).
17. S. K. Teoh, P. Ravi, S. Dai, and K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4431 (2005).
18. T. Sharma and G. Madras, *Bull. Mater. Sci.*, **39**, 613 (2016).
19. F. Kazemi, Z. Mohamadnia, B. Kaboudin, H. Gharibi, E. Ahmadinejad, and Z. Taran, *J. Photoch. Photobio. A*, **330**, 102 (2016).
20. T. S. Wilems, X. Lu, Y. E. Kurosu, Z. Khan, H. J. Lim, and L. A. Smith Callahan, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **105**, 3059 (2017).
21. C. K. Lee, C. E. Diesendruck, E. Lu, A. N. Pickett, P. A. May, J. S. Moore, and P. V. Braun, *Macromolecules*, **47**, 2690 (2014).
22. J.-O. You and D. T. Auguste, *Langmuir*, **26**, 4607 (2010).