

Poly(ethylene glycol) diacrylate 로 가교된 Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hydrogel 의 부피 상전이 특성

김선아 · 한영아 · 손성옥 · 지병철[†]

경북대학교 공과대학 염색공학과

(2002년 7월 8일 접수, 2002년 9월 10일 채택)

Volume Phase Transition of Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-sodium methacrylate) Hydrogel Crosslinked with Poly(ethylene glycol) diacrylate

Sun A Kim, Young A Han, Sung Ok Sohn, and Byung Chul Ji[†]

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]e-mail : bcji@knu.ac.kr

(Received July 8, 2002; accepted September 10, 2002)

요약 : 가교제 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)를 사용하여 제조한 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 및 poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-sodium methacrylate) (P(NIPAAm-*co*-SMA)) hydrogels의 부피 상전이 현상을 흡수율과 표면적의 변화로 고찰하였다. Hydrogel의 부피 상전이 온도는 가교제의 농도에는 영향을 받지 않았으나 공단량체인 SMA의 소량 첨가로 40 °C 이상 상승하였다. 특히 PEGDA를 가교제로 사용하였을 경우 가교 길이가 길어짐에 따라 부피 상전이 온도가 더 높게 상승하였다. PNIPAAm 및 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogels의 표면적 역시 부피 상전이 온도를 전후하여 감소하였는데 이는 부피 상전이 과정에서 기공의 크기가 현저하게 감소하였기 때문이다. 따라서 표면적과 기공 크기의 변화가 부피 상전이를 나타내는 주요한 인자임을 알 수 있다.

ABSTRACT : The volume phase transition of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) and poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-sodium methacrylate) (P(NIPAAm-*co*-SMA)) hydrogels crosslinked with poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) was investigated in consideration of water content and surface area. The volume phase transition temperature of hydrogel was not affected by the concentration of crosslinking agent, which increased over 40 °C by incorporating a small amount of SMA. Higher volume phase transition temperature was obtained when PEGDA was used as a crosslinking agent, suggesting that the chain length of crosslinking agent had a significant effect on the volume phase transition temperature. The surface area of PNIPAAm and P(NIPAAm-*co*-SMA) gels fell off around the volume phase transition temperature, resulting from the fact that the size of pores reduced remarkably in the course of the volume phase transition. Hence, the surface area and the pore size were considered to be important factors indicating the volume phase transition.

Keywords : volume phase transition, P(NIPAAm-*co*-SMA), PEGDA, water content, surface area.

서 론

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)는 32~34 °C에서 저임계용해온도(LCST)를 가지는 열민감성 고분자이다.¹ 가교 PNIPAAm hydrogel은 LCST 이하의 온도에서 팽윤되고 LCST 이상의 온도에서는 수축되는데²⁻⁴ 이 현상은 가역적으로 일어난다. 이러한 팽윤/수축의 가역적 거동은 PNIPAAm의 친수성기인 amino기와 물분자간의 회합력 및 고분자 사슬의 탄성력 사이의 균형이 온도에 따라 변하기 때문에 발생하는 현상이다. 이와 같은 PNIPAAm hydrogel의 온도에 따른 부피 상전이 현상을 이용하여 약물 전달 시스템,⁵ 분자 분리 기술,⁶ 효소나 미생물의 고정화,⁷⁻⁹ 및 생체 의료용 지지 등과¹⁰ 같은 다양한 분야에서의 응용이 시도되어 왔다.¹¹⁻¹³

PNIPAAm hydrogel의 함수율을 증가시키면서 팽윤상태에서 기계적 강도 등의 물성을 향상시키기 위한 방법으로 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)와 다양한 공단량체를 이용한 공중합 hydrogel에 관한 연구가 진행되었는데, 공단량체의 종류 및 조성에 따라 친수성/소수성 균형이 달라지고 서로 다른 LCST 및 부피 상전이 온도를 나타낸다.¹⁴⁻²¹ 예를 들면, LCST는 acrylic acid와 같은 음이온성 단량체나 *N*-diethylaminoethyl methacrylate와 같은 양이온성 단량체 혹은 acrylamide와 같은 친수성 단량체를 사용할 경우 증가한다.²²⁻²⁵ 반면에 butyl methacrylate와 같은 소수성 단량체를 사용할 경우에는 LCST가 감소하게 된다.

일반적으로 팽윤된 hydrogel에 물분자가 존재할 경우 많은 수의 기공을 가진다는 것은 잘 알려져 있는 사실이며 이러한 기공의 수, 크기, 및 기공의 깊이로 hydrogel의 표면적이 결정되어진다. 표면적 측정은 고체 시료 표면에 기체가 물리적으로 흡·탈착되는 과정에 기초를 둔다. 흡착된 기체분자가 피흡착체의 표면과 접촉하여 단분자층을 형성하게 되는데, 이 단분자층에 흡착된 기체 분자수로부터 표면적을 계산할 수 있다. 따라서 건조된 hydrogel의 표면적의 변화로부터 hydrogel 내에 존재하는 기공도의 변화에 따른 함수율 및 팽윤도의 변화를 예측할 수 있으며, 온도에 따른 부피 상전이 현상은 건조된 hydrogel의 표면적의 변화와 상관관계를 가질 것으로 예상된다.

그러나 지금까지 부피 상전이 현상은 주로 함수율의 변화로 설명되었으며 건조된 겔의 표면적 변화에 관한 연구는 발표된 바 없다.

본 연구에서는 PNIPAAm hydrogel 및 NIPAAm과 sodium methacrylate (SMA)의 공중합체 (P(NIPAAm-*co*-SMA))로부터 제조된 hydrogel의 팽윤/수축 거동을 관찰함에 있어서 일반적인 PNIPAAm hydrogel의 제조에 널리 사용되는 가교제인 *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAAm) 및 분자간의 가교 길이를 상대적으로 증가시킬 수 있는 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)를 사용하여 제조된 hydrogel의 온도에 따른 함수율의 변화를 비교, 고찰하였다. 특히 건조된 hydrogel의 표면적 측정 및 표면의 형태학적 고찰을 통하여 이들과 공중합 조성 및 가교제의 종류에 따른 부피 상전이 특성이 갖는 상관관계를 규명하였다.

실 험

시 약. NIPAAm은 중합 금지제를 제거하기 위해 *n*-hexane에서 재결정한 후 사용하였다. SMA와 MBAAm은 정제 없이 그대로 사용하였으며, PEGDA(수평균 분자량=258)는 inhibitor removing column을 사용하여 중합 금지제를 제거한 후 사용하였다. 산화, 환원제 개시제인 ammonium persulfate (APS)와 *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA)는 추가의 정제 없이 사용하였다. 이상의 언급된 시약들은 모두 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

PNIPAAm과 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel의 합성. PNIPAAm hydrogel은 단량체인 NIPAAm과 가교제로 MBAAm 또는 PEGDA를 사용하고 물을 용매로 하여 자유 라디칼 중합을 행함으로써 제조하였다. 즉, 물, NIPAAm (1.5 mol/L_{water}), MBAAm 또는 PEGDA, 및 APS (3.0×10^{-3} mol/mol_{NIPAAm})의 혼합액을 20분간 질소 가스를 주입하여 용액내의 산소를 제거한 후, TMEDA (3.0×10^{-3} mol/mol_{NIPAAm})를 첨가하여 24시간 동안 상온 (25 °C)에서 중합을 행하였다. P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel은 NIPAAm과 SMA의 전체 단량체 농도를 1.5 mol/L_{water}로 고정하고 NIPAAm에 대한 SMA의 몰 비를 각각 1.4×10^{-2} 및 2.6×10^{-2} 로 하여 위와 동일한 방법으로 중

합하였다. 중합이 된 hydrogel은 증류수에 침지시켜 미반응 화합물을 제거하였다.

함수율. 60 °C에서 5일 동안 진공 건조시킨 PNIPAAm과 P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel을 과잉의 탈이온 증류수에 침지시켜 팽윤 평형에 도달시킨 후 함수율을 측정하였다. 함수율은 아래의 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Water Content (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100$$

단, W_s 는 일정 온도에서 팽윤 평형에 도달한 겔의 무게이고 W_d 는 건조된 겔의 무게이다.

표면적. BET 식은 아래와 같다.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

단, P 는 기체의 증기압력, P_0 는 기체의 포화증기압력, V 는 흡착된 기체의 부피, V_m 는 monolayer capacity, C 는 흡착 엔탈피와 관련된 상수이다.

위의 식을 이용하여 V_m 을 구하고 이로부터 피흡착체의 단위 무게당 흡착된 분자의 몰수를 계산한 후 흡착체 1분자가 차지하는 면적을 곱하면 피흡착체의 표면적을 구할 수 있다. 본 실험에서는 표면적 측정기인 Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP2010, Micromeritics)을 이용하여 동결 건조된 겔 표면의 질소 등온 흡착 실험을 행하여 이로부터 시료의 표면적을 구하였다. 동결 건조시킨 PNIPAAm과 P(NIPAAm-co-SMA) 겔을 시험관에 넣고 2×10^{-3} Torr의 감압 하에 36시간 동안 방치하여 수분과 불순물을 제거한 후, 진공상태에서 액체질소를 다양한 압력으로 통과시켜 등온 흡착 실험을 행하였다.²⁶

표면 관찰. 동결 건조시킨 PNIPAAm과 P(NIPAAm-co-SMA) 겔을 금으로 코팅한 후, Hitachi사의 S-4200 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope)을 이용하여 500배의 배율에서 표면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Hydrogel의 물리적 성질은 가교된 정도에 영향을 받는데 이는 중합시 가교제 농도를 변화시킴으로써 쉽게 조절할 수 있다. 서로 다른 가교제 농도에서 제조된 PNIPAAm hydrogel의 온도에 따른 함수율의 변화를 Figure 1에서 나타내었다. MBAAm을 사용하여 제조된 hydrogel의 경우, 가교제의 농도가 증가할수록 부피 상전이 온도는 조금씩 증가하는 것으로 보인다. 이와 같이 높은 가교제의 농도에서 제조된 hy-

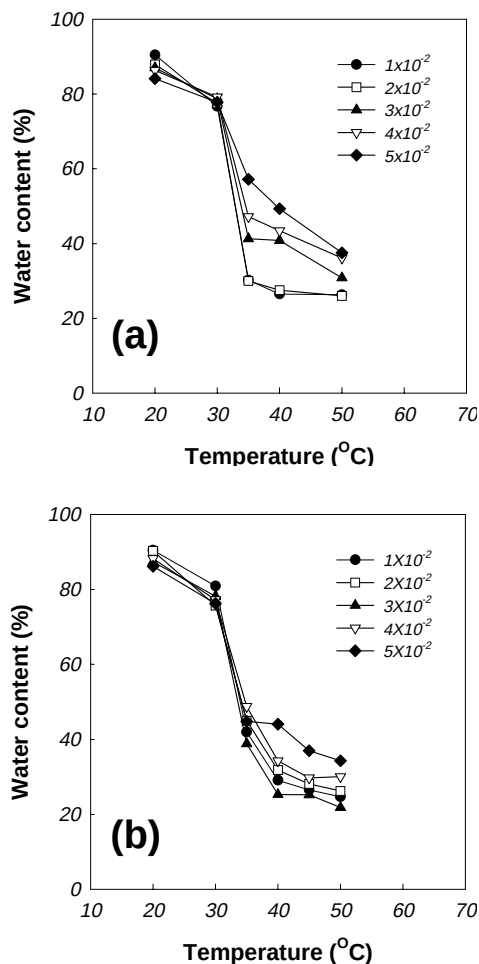


Figure 1. Water contents of PNIPAAm hydrogels prepared at different crosslinking agent concentrations (mol/mol_{NIPAAm}) with temperature. Crosslinking agent were (a) MBAAm and (b) PEGDA.

drogel의 경우 온도에 따른 함수율의 변화가 상대적으로 완만하게 나타나는 이유는 부피 상전이 온도 이하에서는 낮은 가교제 농도로 제조된 hydrogel에 비해 함수율이 떨어지지만, 부피 상전이 온도 이상에서는 오히려 더 높은 함수율을 보이기 때문이다. 이것은 가교 밀도가 상대적으로 높아서 hydrogel의 가교 구조가 안정적이고 치밀하기 때문에 분자사슬의 운동성과 자유도가 저하되므로 부피 상전이 온도 이상에서 부피 수축에 의한 물의 방출 효과가 저하되는 것에 기인하는 것으로 생각된다. PEGDA를 사용하여 제조된 hydrogel의 함수율도 MBAAm을 사용하여 제조된 hydrogel과 유사한 부피 상전이 온도를 보이는 것으로 보아, PNIPAAm hydrogel의 부피 상전이 온도는 가교제의 영향을 받지 않는 것으로 보인다 (Figure 1(a)). 그러나 이 경우에는 MBAAm을 사용하여 제조된 hydrogel과는 달리 가교제의 농도가 증가하여도 온도에 따른 함수율의 변화가 완만해지는 현상은 발견할 수 없었다. 이것은 PEGDA 분자가 MBAAm 분자보다 훨씬 더 길어서 가교 구조가 상대적으로 덜 치밀하므로 가교 밀도가 증가하여도 부피 상전이 온도 이상에서 수축에 의한 부피 변화를 보다 용이하게 할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

PNIPAAm hydrogel의 부피 상전이는 약물 전달 시스템과 효소 고정화와 같은 응용 부분에서 가장 중요한 성질 중에 하나이다. 부피 상전이 온도를 조절할 수 있는 방법 중 하나는 다른 단량체와 NIPAAm와의 공중합 hydrogel을 제조하는 것이다. 공중합 hydrogel의 부피 상전이 온도는 공단량체의 친수성 및 NIPAAm과 공단량체의 공중합 조성에 영향을 받는다고 알려져 있다. Figure 2는 각기 다른 SMA 투입비에서의 온도에 따른 함수율의 변화를 나타낸 그래프이다. 가교제로 MBAAm을 사용한 경우나 PEGDA를 사용한 경우 모두 P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel이 PNIPAAm hydrogel보다 함수율이 높았다. NIPAAm이 친수성기 뿐만 아니라 소수성기도 가지고 있는 반면, SMA는 중성 및 알칼리 조건에서 이온화할 수 있는 친수성기를 가지고 있다. 따라서 PNIPAAm hydrogel의 경우 친수성과 소수성 사이의 균형의 변화에 따라 생기는 급격한 상전이가 32 °C 부근에서 발생하는 반면, P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel은 SMA의 영향으로 물에 대해 높은 친화력을 보유하고

있기 때문에 40 °C 이전까지는 부피 상전이 거동을 보이지 않다가 그 이상에서 NIPAAm에 존재하는 소수성의 발현에 기인하여 부피 상전이 거동을 보이는 것으로 생각된다. 가교제로 MBAAm을 사용한 경우에는 부피 상전이 온도가 SMA 조성에 큰 영향을 받지 않았으나 PEGDA를 사용하였을 경우에는 SMA 함량이 커지면 함수율이 증가하여 부피 상전이 온도가 상승하고 있음을 알 수 있다. 이는 MBAAm의 분자량이 154 정도인 반면 PEGDA는 수평균 분자량이

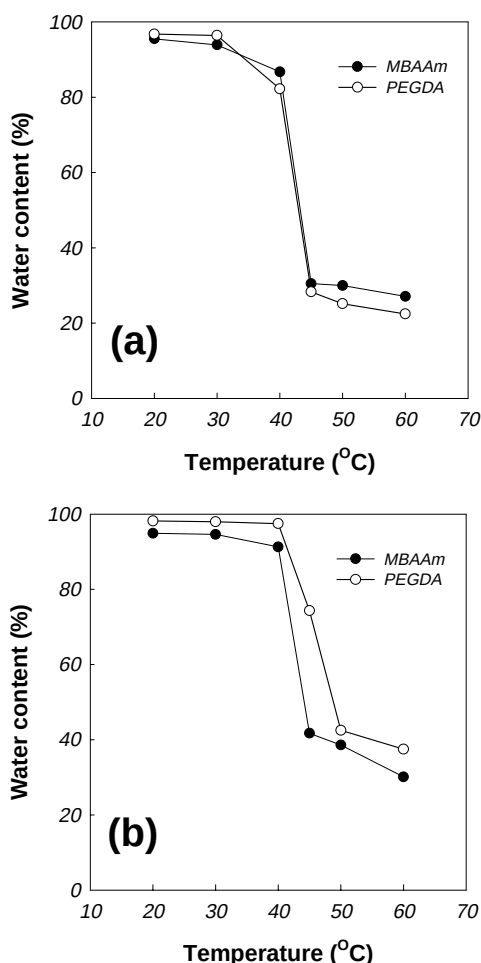


Figure 2. Water contents of P(NIPAAm-co-SMA) hydrogels prepared at different SMA feed ratios of (a) 1.4×10^{-2} and (b) 2.6×10^{-2} with temperature. Crosslinking agent concentration was 1×10^{-2} mol/mol_{monomer}(s).

258 정도로 MBAAm보다 고분자 사슬이 길어 겔 내에 물을 가둘 수 있는 능력이 커지게 되고, 온도를 더 많이 상승시켜야만이 겔이 수축되게 되어 결국은 부피 상전이 온도가 상승하게 되는 것으로 생각된다.

겔 안에는 많은 수의 기공이 있으며 이곳에 다량의 물분자가 존재함으로써 팽윤상의 hydrogel을 형성한다. 이러한 hydrogel을 동결 건조함으로써 부피의 수축과 기공의 파괴를 최소화시킬 수 있으며 팽윤된 hydrogel의 구조를 파악할 수 있다. Figure 3은 서로

다른 온도에서 팽윤 평형 상태에 도달한 hydrogel을 동결 건조시킨 시료의 표면적의 변화를 보여주고 있다. 가교제로 MBAAm과 PEGDA를 사용하였을 경우 모두 표면적은 부피 상전이 온도 부근에서 급격하게 감소하고 있다. 이로부터 PNIPAAm hydrogel과 P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel의 수축은 표면적의 감소와 관련이 있음을 알 수 있는데, 수축에 의한 부피 상전이가 일어남에 따라 기공의 크기와 수가 크게 감소하여 동결 건조된 겔의 표면적의 감소를 초래한다고 할 수 있다. 따라서 동결 건조된 겔의 표면적의 변화는 부피 상전이 현상을 가늠할 수 있는 중요한 척도가 될 수 있음을 알 수 있다. 한편, PNIPAAm hydrogel의 표면적의 변화는 가교제의 종류에 관계없이 Figure 2에서 나타난 함수율의 변화와 비슷한 경향을 보이는 반면, P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel의 경우 PEGDA를 사용하였을 때 표면적이 크게 나타났으며 특히 이러한 경향은 SMA 투입비가 2.6×10^{-2} 일 때 두드러졌다. 그러므로 건조된 겔의 표면적의 변화는 함수율의 변화에서 나타난 공중합 및 가교제의 영향을 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

주사전자현미경을 사용하여 동결 건조된 hydrogel의 표면을 관찰한 결과를 Figure 4-6에서 나타내었다. PNIPAAm hydrogel과 P(NIPAAm-co-SMA) hydrogel 모두 부피 상전이 온도 이하에서는 기공의 크기가 매우 커서 잘 발달된 open structure를 보여주고 있지만, 상전이 온도 이상에서는 기공의 크기가 현저하게 감소하여 closed structure로의 형태학적 변화를 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 부피 상전이 온도 전후에서의 함수율 및 표면적의 변화는 기공의 크기 변화에 기인함을 알 수 있다. 또한 가교제로 PEGDA를 사용하였을 때 기공의 크기가 다소 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것은 PEGDA로 가교된 hydrogel의 함수율과 표면적이 MBAAm으로 가교된 hydrogel의 것보다 큰 것으로 나타난 앞의 실험 결과를 뒷받침하는 것이다. SMA 투입비에 따른 기공의 크기 변화를 고찰하기 위하여 Figure 4, 5, 및 6을 각각 비교해 보면 SMA의 투입비가 증가할수록 기공의 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 SMA의 투입비가 커질수록 함수율과 표면적이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 다른 주목할 만한 것은 Figure

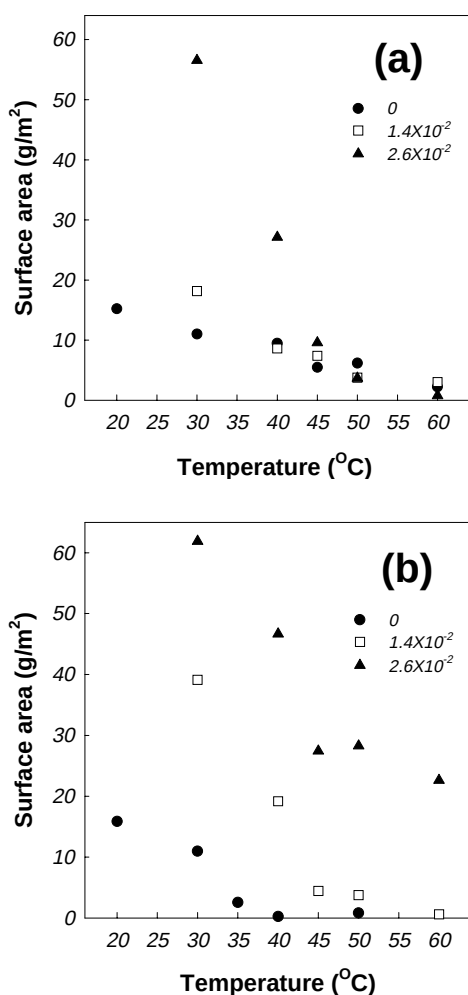


Figure 3. Surface areas of freeze-dried PNIPAAm and P(NIPAAm-co-SMA) hydrogels prepared with different SMA feed ratios. Crosslinking agent were (a) MBAAm and (b) PEGDA.

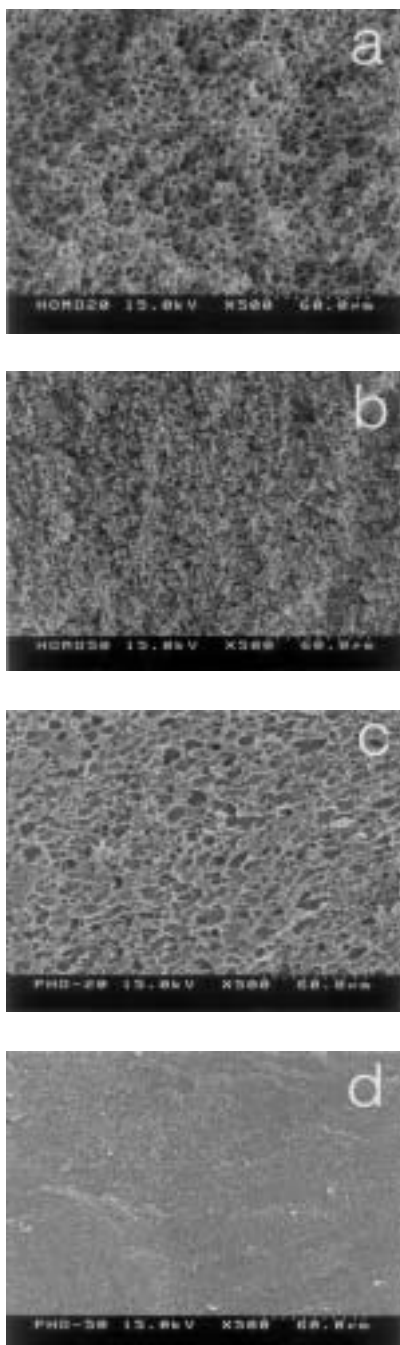


Figure 4. SEM photographs of freeze-dried PNIPAAm hydrogels. Crosslinking agent and swelling temperature were (a) MBAAm and 20 °C, (b) MBAAm and 50 °C, (c) PEGDA and 20 °C, and (d) PEGDA and 50 °C, respectively.

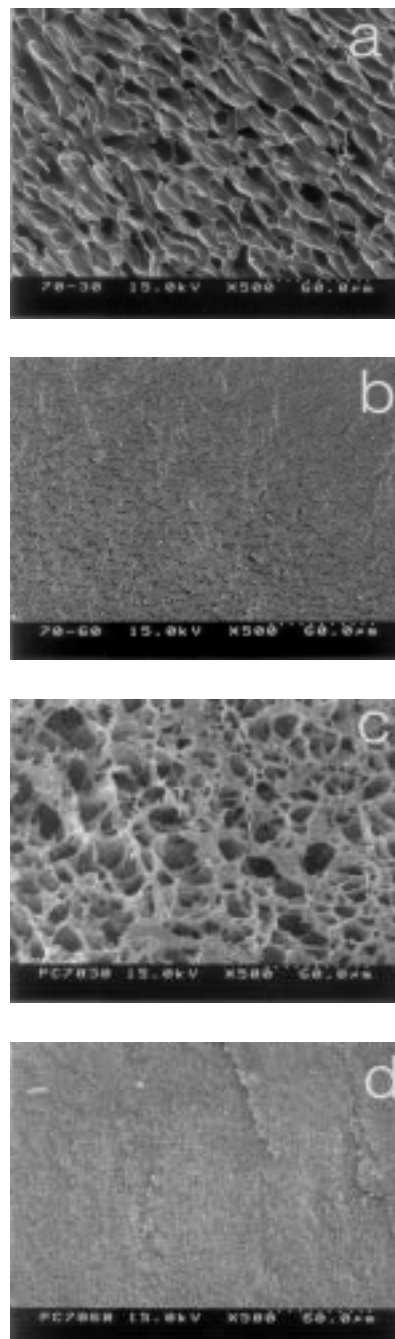


Figure 5. SEM photographs of freeze-dried P(NIPAAm-co-SMA) hydrogels prepared at SMA feed ratio of 1.4×10^{-2} . Crosslinking agent and swelling temperature were (a) MBAAm and 20 °C, (b) MBAAm and 50 °C, (c) PEGDA and 20 °C, and (d) PEGDA and 50 °C, respectively.

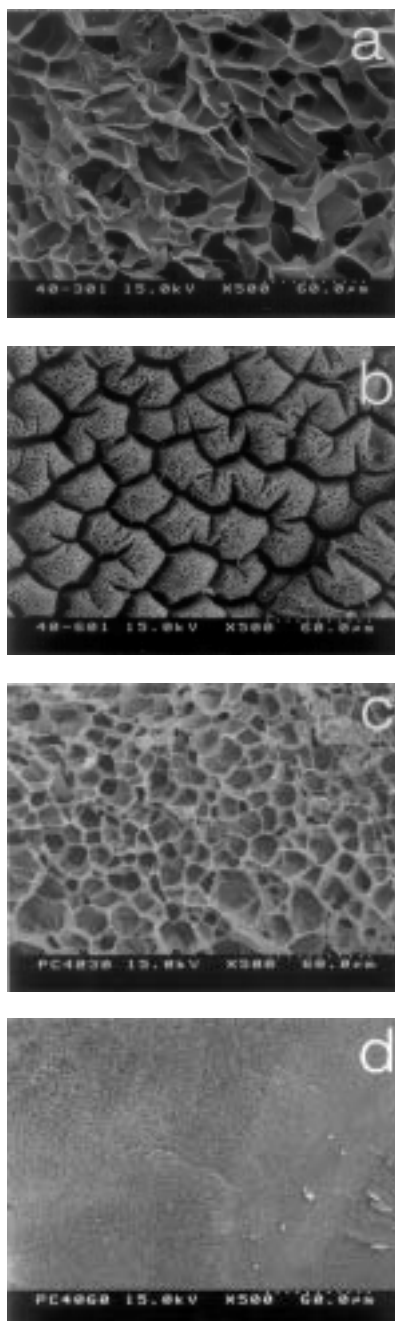


Figure 6. SEM photographs of freeze-dried P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogels prepared at SMA feed ratio of 2.6×10^{-2} . Crosslinking agent and swelling temperature were (a) MBAAm and 20 °C, (b) MBAAm and 50 °C, (c) PEGDA and 20 °C, and (d) PEGDA and 50 °C, respectively.

6(b)에서 나타난 바와 같이 MBAAm로 가교된 SMA 투입비 2.6×10^{-2} 인 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel의 표면에서 주름을 관찰할 수 있었던 것인데, 이것은 부피 상전이 전후에서 나타난 표면적의 변화가 매우 큰 것으로 미루어 보아 (Figure 3(a)) 부피 상전이 온도 이상에서 수축시 심한 부피 변화가 있었기 때문이라고 생각된다. 반면 PEGDA로 가교된 hydrogel은 부피 상전이 온도 이상에서도 상대적으로 큰 표면적을 가지는 것으로 나타나 상전이 온도 전후에서의 부피 변화가 크기 않기 때문에 주름이 관찰되지 않는 것으로 보여진다.

결론

MBAAm과 PEGDA를 가교제로 사용하여 제조된 PNIPAAm과 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel의 부피 상전이 거동을 함수율과 표면적의 변화를 고려하여 고찰하였다. PNIPAAm hydrogel의 부피 상전이 온도는 가교제의 종류에 관계없이 가교제의 농도에는 큰 영향을 받지 않았다. 반면에 소량의 SMA를 공단량체로 하여 제조한 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel의 부피 상전이 온도는 40 °C 이상으로 상승하였는데, 가교제로 MBAAm을 사용하였을 경우보다는 PEGDA를 사용하였을 때 더 높은 상전이 온도를 가지는 hydrogel을 합성할 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 PNIPAAm를 이용한 온도 민감성 hydrogel의 부피 상전이 온도는 공단량체의 종류 및 투입비와 함께 가교제의 길이를 변화시킴에 의해서 조절할 수 있음을 알 수 있다. 겔의 표면적과 기공의 크기는 부피 상전이 온도를 전후하여 큰 폭으로 감소하였으며 공단량체 및 가교제의 영향을 잘 반영하였는데, 이것은 함수율과 더불어 표면적 및 기공의 크기의 변화가 PNIPAAm과 P(NIPAAm-*co*-SMA) hydrogel의 부피 상전이를 간접적으로 나타내는 인자임을 의미한다.

참고 문헌

1. Y. Hirokawa and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).
2. K. Otaka, H. Inomata, and M. Konno, *Macromolecules*, **23**, 283 (1990).

3. H. Inomata and G. S. Saiito, *Macromolecules*, **23**, 4887 (1990).
4. G. Bokias, D. Hourdet, I. Iliopoulous, G. Staikos, and R. Audebert, *Macromolecules*, **30**, 8293 (1997).
5. A. S. Hoffman, *J. Contr. Rel.*, **6**, 297 (1987).
6. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *J. Membr. Sci.*, **64**, 283 (1987).
7. S. Rakeuchi and I. Omodaka, *Makromol. Chem.*, **194**, 1191 (1993).
8. K. H. Kim and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **18**, 860 (1994).
9. K. H. Kim and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **18**, 412 (1994).
10. T. Okano, N. Yanada, H. Sakai, and Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 1243 (1993).
11. Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai, and T. Okano *Biomaterials*, **16**, 667 (1995).
12. A. Kikichi, M. Okuhara, F. Karikusa, Y. Sakurai, and T. Okano, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **9**, 1331 (1998).
13. B. L. Vernon, S. W. Kim, and Y. H. Bae, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **10**, 183 (1999).
14. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5528 (1992).
15. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **26**, 2496 (1993).
16. Y. Okuyama, R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **4**, 545 (1993).
17. G. Chen and A. S. Hoffman, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 1251 (1995).
18. C. S. Brazel and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **28**, 8016 (1995).
19. T. Okano, Y. H. Bae, H. Jacobs, and S. W. Kim, *J. Contr. Rel.*, **11**, 255 (1990).
20. E. Kokufuta, Y. Zhnag, T. Tanaka, and S. Mamada, *Macromolecules*, **26**, 1053 (1993).
21. Y. Liu, J. L. Velada, and M. B. Huglin, *Polymer*, **40**, 4299 (1999).
22. G. H. Chen and A. S. Hoffman, *Nature*, **373**, 49 (1995).
23. H. K. Jo, B. S. Kim, and S. T. Noh, *Polymer(Korea)*, **25**, 186 (2001).
24. R. Yoshida, Y. Kaneko, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Contr. Rel.*, **32**, 97 (1994).
25. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **28**, 923 (1990).
26. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity", Academic Press, New York, 1992.