(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월14일
(11) 등록번호 10-1686746
(24) 등록일자 2016년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/42 (2006.01) *A61C 19/06* (2006.01)
D04H 1/728 (2012.01) *D06M 101/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 11/42 (2013.01)
A61C 19/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0113881
(22) 출원일자 2015년08월12일
심사청구일자 2015년08월12일
(56) 선행기술조사문헌
WO2013109642 A1*
KR1020100120506 A*
KR1020140020487 A*
JP2010507413 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권일근
서울특별시 노원구 중계로 195, 108동 1501호 (중계동, 동진,신안아파트)
이동현
서울특별시 동대문구 경희대로1나길 35, 301호 (회기동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
안소영

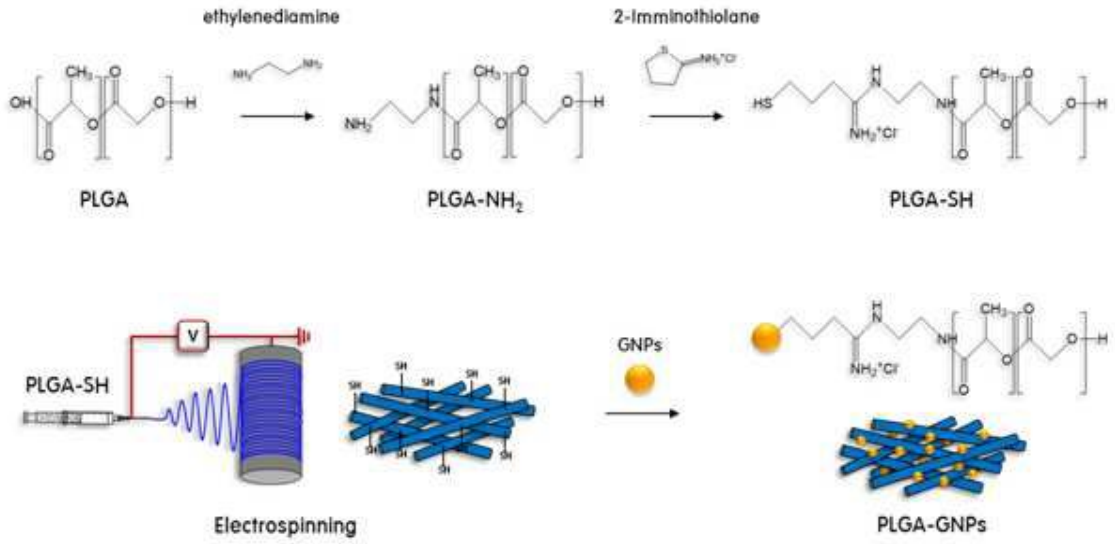
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 **금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유**

(57) 요 약

본 발명은 금나노입자가 부착된 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) 나노섬유 및 이의 제조방법, 상기 PLGA 나노섬유를 포함하는 치주골재생 유도성 차폐막에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D04H 1/728 (2013.01)
D06M 2101/32 (2013.01)
(72) 발명자
허동녕
서울특별시 강북구 솔샘로 174, 120동 1902호(미아동, SK아파트)
고완규
서울특별시 동대문구 회기로12길 48-9, 302호 (회기동)
이상진
경기도 안양시 동안구 동안로 102, 205동 1202호 (호계동, 목련선경아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 HI14C2241
부처명 보건복지부
연구관리전문기관 한국보건산업진흥원
연구사업명 질환극복기술개발
연구과제명 급속교정용 환자맞춤형 약물전달 생체재료의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교
연구기간 2014.11.01 ~ 2018.10.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

금나노입자가 부착된 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) 나노섬유를 포함하는 치주골 재생 유도성 차폐막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 부착은 금나노입자와 PLGA의 티올기 사이의 결합에 의한 것인 치주골 재생 유도성 차폐막.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 티올기는 PLGA에 에틸렌디아민을 가한 후, 이미노티올레인을 가하여 생성된 것인 치주골 재생 유도성 차폐막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 PLGA 나노섬유는 전기방사로 제조된 것인 치주골 재생 유도성 차폐막.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차폐막은 임플란트용인 차폐막.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금나노입자가 부착된 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) 나노섬유 및 이의 제조방법, 상기 PLGA 나노섬유를 포함하는 치주골재생 유도성 차폐막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기방사 나노섬유는 의약, 생명공학 및 군사 용도와 같은 최신 산업에 유용하게 사용되어 왔다. 구체적으로 생명공학분야에서 전기방사 나노섬유는 바이오센서, 조직 재생 스캐폴드, 및 약물 전달 시스템으로 유용하게 사용되어왔다. 이중 특히 폴리(락틱-코-글리콜산)(PLGA) 나노섬유는 생분해성, 생체양립가능성 및 기계적 물성과 같은 이점으로 조직 공학용 스캐폴드로 활용되고 있다. 또한, PLGA 나노섬유는 락트산과 글리콜산의 공중합체 몰랄 비율을 조절함으로써, 분해속도를 적절히 조정할 수 있는 장점이 있다.

[0003] 한편, 치아가 상실되면 치아 주변의 잇몸뼈도 차차 소실되어 추후 임플란트를 이용한 재건술이 어려워진다. 치아의 상실 이후에 발생하는 치아 주위 잇몸뼈의 소실을 억제하거나 임플란트 시술 시에 발생하는 일부 골결손부의 빠른 회복을 위하여 다양한 소재의 차폐막이 개발되어 있다. 즉, 차폐막은 골이식재는 아니지만 골결손부의 치유 단계에서 조기에 증식하는 섬유아세포나 상피세포의 침투를 막아서 결손부가 연조직으로 재생되는 것을 막고 뼈로 재생되는 것을 도와주는 보조 재료이다.

[0004] 차폐막의 재료로 초기에는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetra-fluoroethylene)과 같은 고분자가 사용되었으나, 치조골이 생성된 후 차폐막의 제거 시술을 또 한번 진행해야 하는 문제를 극복하기 위하여 흡수성 차폐막이 개발되어 사용되었다. 이러한 흡수성 차폐막의 재료로는 지방족 폴리에스터(aliphatic polyester), 콜라겐(collagen) 등의 생분해성 재료가 주로 많이 사용되었다. 콜라겐 차폐막은 분해물질로 구성되어 시간의 경과에 따라 흡수되므로 외과적 재수술이 필요 없는 장점이 있었다. 그런데, 콜라겐 차폐막은 보통 강도가 약해 조작하기가 어렵고 정상적인 조직 치유 과정에 맞추어 흡수 속도를 조절하기가 어려운 문제가 있다.

[0005] 따라서, 생체 안정성이 보장된 효과적인 세포의 이동 차폐와 더불어 연조직 차단을 통한 공간 유지 시간의 부족을 개선하고 골 재생에 보다 도움을 줄 수 있는 생체재료의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) [1] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Composites science and technology 63 (15) (2003) 2223-2253.

(비특허문헌 0002) [2] Q. P. Pham, U. Sharma, A. G. Mikos, Tissue engineering 12 (5) (2006) 1197-1211.

(비특허문헌 0003) [3] K. Kim, Y. K. Luu, C. Chang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou, Journal of Controlled Release 98 (1) (2004) 47-56.

(비특허문헌 0004) [4] H. K. Makadia, S. J. Siegel, Polymers 3 (3) (2011) 1377-1397.

(비특허문헌 0005) [5] W. J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, Journal of biomedical materials research 60 (4) (2002) 613-621.

(비특허문헌 0006) [6] X. Xin, M. Hussain, J. J. Mao, Biomaterials 28 (2) (2007) 316-325.

(비특허문헌 0007) [7] B. Duncan, C. Kim, V. M. Rotello, Journal of Controlled Release 148 (1) (2010) 122-127.

(비특허문헌 0008) [8] Z. Wang, L. Ma, Coordination Chemistry Reviews 253 (11) (2009) 1607-1618.

(비특허문헌 0009) [9] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, Chemical reviews 112 (5) (2012) 2739-2779.

(비특허문헌 0010) [10] B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W. C. Chan Nano letters 6 (4) (2006) 662-668.

(비특허문헌 0011) [11] C. Yi, D. Liu, C. C. Fong, J. Zhang, M. Yang, Acs Nano 4 (11) (2010) 6439-6448.

(비특허문헌 0012) [12] O. J. Sul, J. C. Kim, T. W. Kyung, H. J. Kim, Y. Y. Kim, S. H. Kim, H. S. Choi, Bioscience, biotechnology, and biochemistry 74 (11) (2010) 2209-2213.

(비특허문헌 0013) [13] D. N. Heo, W. K. Ko, M. S. Bae, J. B. Lee, D. W. Lee, W. Byun, I. K. Kwon, Journal of Materials Chemistry B 2 (11) (2014) 1584-1593.

(비특허문헌 0014) [14] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, Chemical Society Reviews 41 (7) (2012) 2740-2779.

(비특허문헌 0015) [15] M. Christine, D. Astruc, Chem. Rev 104 (2004) 293.

(비특허문헌 0016) [16] J. Xie, S. Lee, X. Chen, Advanced drug delivery reviews 62 (11) (2010) 1064-1079.

(비특허문헌 0017) [17] H. Jiang, L. Wang, K. Zhu, Journal of Controlled Release 193 (2014) 296-303.

(비특허문헌 0018) [18] H. Jiang, D. Fang, B. Hsiao, B. Chu, W. Chen, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 15 (3) (2004) 279-296.

(비특허문헌 0019) [19] D. M. Campos, K. Gritsch, V. Salles, G. N. Attik, B. Grosgogeat, BioResearch

open access 3 (3) (2014) 117-126.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 금나노입자가 부착된 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) 나노섬유 및 이의 제조방법, 상기 PLGA 나노섬유를 포함하는 치주골재생 유도성 차폐막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 수행하기 위한 일 양태로서, 본 발명은 금나노입자가 부착된 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) 나노섬유를 제공한다. 본 발명의 PLGA 나노섬유는 금나노입자가 부착, 결합되어 있다.

[0009] 바람직하게 본 발명의 금나노입자로 표면 기능화된 PLGA 나노섬유에서 금나노입자와 PLGA 나노섬유간의 부착은 금나노입자와 황, 예컨대, 티올기 간의 상호작용에 의한 결합에 의한 것이다.

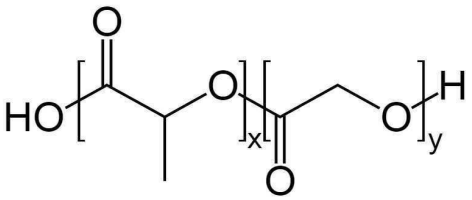
[0010] 또한 바람직하게, 상기 티올기는 티올기는 PLGA에 에틸렌디아민을 가한 후, 이미노티올레인을 가하여 생성할 수 있다.

[0011] 또한 바람직하게, 본 발명의 PLGA 나노섬유는 PLGA를 전기방사하여 제조될 수 있다.

[0012] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid)에 에틸렌디아민을 가한 후, 이미노티올레인을 가하여 티올 말단기를 갖는(thiol terminated) PLGA를 제조하는 제1단계; 상기 티올 말단기를 갖는 PLGA를 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 제2단계; 및 상기 나노섬유에 금나노입자를 가하는 제3단계를 포함하는 PLGA 나노섬유의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 PLGA 나노섬유의 제조방법은 도 1에 간략히 도식화되어 있다. 제1단계는 PLGA에 티올 말단기를 만드는 단계로서, 에틸렌디아민와 이미노티올레인을 가하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명에서 상기 "PLGA ((poly(lactic-co-glycolic acid))"는 하기 구조식을 가지는 생분해성 고분자를 의미한다.

[0015] 

[0016] (상기 x는 락트산의 단위수, y는 글리콜산의 단위수임)

[0017] 상기 PLGA는 생체 내에서 가수분해에 의하여 락트산(젖산)과 글리콜산으로 전환되며 최종적으로는 이산화탄소와 물로 배출된다. PLGA는 이와 같은 생분해성과 생체적합성을 가져 세포운반체 재료로서 미국 FDA의 승인을 받은 바 있으며, 생체흡수성 골절합용 플레이트, 스크루와 치과재료용 조직수복 멤브레인, 소아 경골과 골절 치료용 흡수성 핀, 봉합사 재료 등 조직 공학용 재료로서 다양하게 활용되고 있다.

[0018] 본 발명의 PLGA는 이에 국한되지는 않으나, 상업적으로 구매할 수 있으며, 예를 들어 시그마 알드리치 등에서 구입할 수 있다.

[0019] 구체적인 일 실시예에서, PLGA를 DCC 및 NHS와 함께 디클로로메탄에 용해(PLGA: DCC: NHS = 1: 10: 10의 몰비)시킨 후, 에틸렌디아민을 가하여, 아민 말단기를 갖는 PLGA를 제조한 후, 여과, 침전, 건조를 거친 침전물에 2-이미노티올레인 하이드로클로라이드를 가하여 티올 말단기를 갖는 PLGA를 제조하였다.

[0020] 상기 제2단계는 티올 말단기를 갖는(즉, 티올화된) PLGA를 전기방사하여 PLGA 나노섬유를 제조하는 단계이다.

[0021] 구체적인 일 실시예에서, 티올 말단기를 갖는 PLGA를 HFIP에 용해시켜 용액을 제조한 후, 이를 방사거리 15 cm, 토출속도 1 ml/h, 18 kV의 정의전압에서 수집기로 전기방사하여 PLGA 나노섬유를 수득하였다.

[0022] 상기 제3단계는 PLGA 나노섬유에 금나노입자를 가하여 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유를 제조하는 단계이다.

[0023] 금나노입자(GNPs)는 특유의 물성 때문에 약물 전달, 바이오센싱, 및 조직 공학 분야에 널리 사용되어 왔다. 최근 연구에서, 금나노입자는 파골세포의 형성을 저해할 뿐 아니라, 골-분화작용에 도움을 주는 것으로 알려진 바 있다. 본 발명에서 금나노입자는 상업적으로 구입하여 사용하거나, 혹은 당업자에게 공지된 방법으로 합성하여 사용할 수 있며, 예컨대, $HAuCl_4$의 시트레이트 환원으로 생산할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0024] 구체적인 일 실시예에서, 적절한 크기의 PLGA 나노섬유 시트를 다양한 농도의 금나노입자(GNPs) 용액에 적셔서 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유 시트를 제조하였다.

[0025] 구체적인 일 실시예에서, 본 발명에 따라 제조한 PLGA 나노섬유 시트에 금나노입자가 부착되어 있는지를 확인하기 위하여, EDX, XPS, TGA 및 FE-SEM 시험을 수행하였다. 그 결과, 금나노입자는 PLGA 나노섬유에 잘 부착, 결합되어 있음을 확인할 수 있었고(도 2 및 3), PLGA 나노섬유 상에 잘 분산되었으며, 금나노입자의 농도가 높을수록, 더 많이 결합하는 것이 관찰되었다(도 4).

[0026] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유를 포함하는 치주골 재생 유도성 차폐막을 제공한다. 바람직하게, 상기 차폐막은 임플란트용 차폐막일 수 있다.

[0027] 본 발명에서, "차폐막"이란 연조직으로부터 침투해 들어오는 세포를 차단하는 역할을 하는 멤브레인을 말한다. 연조직으로부터 기인하는 섬유아세포는 연조직을 형성하기 때문에 골 이식 부위를 매워버려 골 생성을 방해한다. 따라서, 골이식 부위를 잇몸으로부터 분리시키고 골이식재를 안정화하기 위하여 골유도재생술을 시행하는 경우 차폐막이 필수적으로 사용된다. 즉, 인공골 이식수술 후 인공골과 치조골사이에 다른 조직의 세포들이 침투하여 골조직형성을 방해하는 것을 막아줌으로써, 안정적으로 골조직 세포들이 유도되도록 해주는 역할을 한다.

[0028] 본 발명의 PLGA 나노섬유를 포함하는 치주골 재생 유도성 차폐막은 연조직의 침투를 효율적으로 차단할 수 있으며, 생분해성, 생체적합성으로 인하여 생물학적 안정성을 가지므로, 치주골, 특히 골조직 재생 유도용 차폐막으로 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유를 제공하며, 상기 PLGA 나노섬유는 치주골재생 유도용 차폐막으로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유의 제조과정을 도식화한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 PLGA 및 PLGA-GNPs의 EDX 스펙트럼을 분석한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 PLGA-SH 및 PLGA-GNPs의 XPS 및 TGA 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 PLGA-GNPs의 FE-SEM 이미지 촬영결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 내용에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0032] **1. 실험방법**

[0033] **1-1. 재료 및 방법**

[0034] PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid) (락트산:글리콜산의 비율 75:25)(Mw 20000), N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(DCC), 에틸렌디아민, 금(Ⅲ) 클로라이드 하이드레이트(99.999% trace metals basis) 및 소듐 시트레이트는 시그마 알드리치(St. Louis, MO)에서 구입하였다. N-히드록시숙신이미드(NHS) 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 알콜(HFIP)은 도쿄 케미컬 인더스트리 코., 엘티디(도쿄, 일본)에서 구입하였다. 디클로로메탄은 준세이 케미컬 코., 엘티디(도쿄, 일본)에서 구입하였다. 에테르, 무수물은 JT 베이커(필립스버그, 뉴저지, 미국)에서 구입하였다. X-선 광전자 분광법(XPS)는 K-Alpha (TFS, 미국)를 사용하여 수행하였다. 필드 방사 주사

전자 현미경법(Field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) 및 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) 관찰은 Field Emission S-4700 (Hitachi High Technologies Corp., 도쿄, 일본)을 사용하여 수행하였다. 열무게분석(Thermogravimetric analysis; TGA)은 SDT Q600 (TA instrument, 미국)를 사용하여 수행하였다.

[0035] **1-2. PLGA-SH (티올 말단기를 갖는 PLGA)의 제조**

[0036] 금나노입자가(GNPs)가 부착된 PLGA (이하, "PLGA-GNPs" 라 지칭함)를 제조하는 과정은 도 1에 도시되어 있다. PLGA (RG 757 S, 75:25, 5 g)을 DCC 및 NHS와 함께 디클로로메탄(DCM, 100 ㎖)에 용해시켰고(PLGA: DCC: NHS = 1: 10: 10의 몰비), 상온에서 반응이 일어나도록 하였다. 3시간 후, 에틸렌디아민을 빠른 교반과 함께 용액에 가하였다. 상온에서 하룻밤동안 반응하도록 하였다. 그리고나서 혼합물을 정제하고, 4℃ 무수 에테르에서 침전시켰다. 침전물을 하룻밤동안 상온에서 진공 오븐을 사용하여 건조하였다. 아민 말단기를 갖는(amine-terminated) PLGA는 100 ml의 DCM에 용해시켰고, 메탄올 중 2-이미노티올레인을 가하면서 빠르게 교반하였다. 반응 후, 혼합물을 24시간 동안 상온에서 보관하였고, 4℃ 무수 에테르에서 침전시켰다. 이어서, 침전물을 하룻밤동안 상온에서 진공 오븐을 사용하여 건조하였다.

[0037] **1-3. ELSP를 통한 티올화 PLGA 나노섬유의 제조 및 GNPs의 결합**

[0038] 금나노입자(GNPs)는 공지된 방법인 $HAuCl_4$의 시트레이트 환원으로 생산하였다. 간략하게, 0.02% 용액을 100℃에서 교반하고, 2% 소듐 시트레이트를 빠른 교반과 함께 가하였다. 용액의 색이 어두운 붉은색으로 변한 후, 반응 온도를 15분 동안 100℃로 하였다. 반응 용액을 천천히 상온으로 식혔다. 이어서 GNPs 용액은 냉장보관하였다.

[0039] 앞서 1-2에서 제조한 티올 말단기를 갖는 PLGA (PLGA-SH)를 10 mL HFIP에 용해시켜 8% 용액을 만들었다. ELSP (전기방사)를 통하여 나노섬유 시트를 제조하기 위하여, 상기 고분자 용액을 테플론 튜브로 20 게이지 스테인레스-스틸 블런트 엔디드 니들에 연결된 루어-락 시린지에 투입하였다. 니틀 팁과 수집기 사이의 거리는 15 cm였다. 회전 맨드릴형 수집기는 알루미늄 포일로 덮혀있고, 고분자 용액은 1 ml/h의 유속으로 고전압 DC 파워 서플라이(Nano NC, Korea)를 사용하여 18 kV 정의 전압에서 알루미늄 포일 커버 수집기 상에 전기방사하였다(KDS-200, KD Scientific Inc.). 잔여 용매를 제거하기 위하여, 나노섬유 시트를 상온에서 하룻밤동안 진공건조하였다. 진공 건조 후에, PLGA 나노섬유 시트를 알루미늄 포일로부터 분리하였고, 시트를 적절한 크기로 잘랐다. 적절한 크기의 PLGA 나노섬유 시트를 다양한 농도(0 μM, 10 μM, 25 μM, 50 μM, 100 μM, 200 μM)로 희석한 30 ml의 GNPs 용액에 적셨다. 이어서, 시트를 37℃에서 20 rpm으로 인큐베이터에서 흔들어서, 금나노입자가 부착된 PLGA 나노섬유 시트를 제조하였다.

[0040] **1-4. 정성 확인 및 표면 촬영**

[0041] 앞선 1-3의 방법으로 제조한 PLGA 나노섬유 시트에 540 μM GNPs-용액을 사용하여 금나노입자를 부착한 후에, PLGA-GNPs 시트를 증류수로 세 번 세척하였다. GNPs가 없는 대조 PLGA 시트도 동일한 세척 과정을 거쳤다. 이어서, FE-SEM 및 EDX 측정 전에 백금으로 코팅하였다. EDX 분석은 3.0 KV에서 수행하였고, 다양한 농도의 GNPs 용액을 사용하여 처리한 시트들을 3.0 KV 및 10,000 X 확대로 FE-SEM 으로 관찰하였다. TGA는 100 ml/분의 고순도 질소 유동 하에 수행하였다. 온도는 최대 800℃에 도달할 때까지 10℃/분의 속도로 증가시켰다.

[0042] **2. 실험결과**

[0043] EDX 분석은 PLGA-GNPs의 화학양론을 확인하기 위하여 수행하였다. EDX 스펙트럼 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 확인할 수 있듯이 C, O 및 Au에 기여하는 피크들이 PLGA-GNPs의 EDX 스펙트럼에서 관찰되었고, Au 피크는 PLGA 대조군 스펙트럼에서 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 GNPs가 PLGA-GNPs 표면에 잘 부착, 결합하였음을 의미한다.

[0044] 또한, GNPs와 PLGA의 결합은 XPS에 의해서도 확인되었는데, XPS는 티올 말단기를 갖는(즉, 티올화) PLGA 및 PLGA-GNPs 표면의 O1s, C1s, S2p 및 Au4f7p 광전자 결합에너지를 연구하기 위하여 사용하였다(도 3A). 도 3A에서 확인할 수 있는 바와 같이 PLGA-SH 및 PLGA-GNPs의 스펙트럼은 O1s, S2p 및 C1s의 결합 에너지를 보여주었다. 그런데, Au4f7p 피크는 PLGA-GNPs의 스펙트럼에서만 관찰되었다. 다음 표 1은 PLGA-SH 및 PLGA-GNPs의 원자 농도(atomic concentration, %)를 보여준다.

[0045] [표 1]

	XPS atomic concentration (%)			
	C	O	S	Au
PLGA-SH	71.35	25.19	0.41	-
PLGA-GNPs	56.95	28.16	1.37	12.21

[0046]

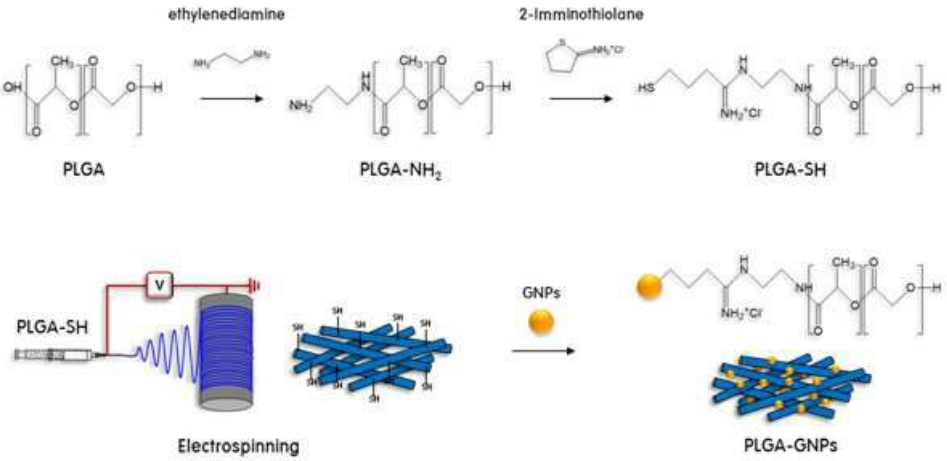
[0047] 위와 같은 결과는 티올기(-SH)가 PLGA 상에 만들어졌음 시사하는 것이고, 나아가 GNPs가 PLGA 나노섬유 시트상에 부착되었음을 시사하는 것이다.

[0048] PLGA-GNPs 나노섬유 시트 중의 GNPs를 분석하기 위하여 열무게 분석을 수행하였다(도 3B). TGA 곡선은 중량의 감소를 나타내었고, 800℃까지 가열하였을 때, GNPs, PLGA-SH 및 PLGA-GNPs의 잔여 중량 비는 각각 98.06 wt%, 6.52 wt% 및 10.51 wt% 였다. 이러한 결과로부터 확인되듯이, GNPs의 중량은 온도 상승에 따라 거의 변화가 없었다(1.94 wt%). 반면, PLGA-SH의 중량은 800℃까지 가열하면서 6.52 wt% 감소하였다. 따라서, PLGA의 표면 상에 부착한 GNPs의 양은 PLGA-GNPs 중량에 대하여 4.07 wt%인 것으로 확인되었다.

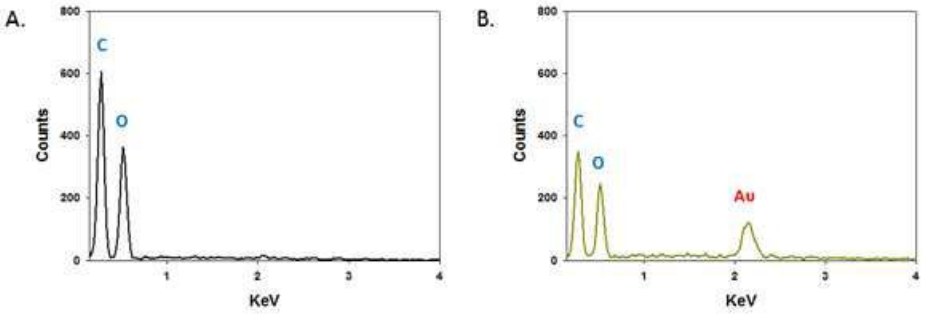
[0049] PLGA 나노섬유 시트 표면 상에 부착한 GNPs는 FE-SEM으로 관찰하였다(도 4). 이들 이미지는 GNPs가 PLGA 시트 표면 상에 부착된 것을 나타내었고, 부착한 GNPs의 양이 GNPs 용액의 농도에 따라 증가함을 보여주었다. 이는 PLGA 나노섬유 시트에 결합하는 금나노입자들의 양을 조절하는 것이 가능함을 증명한다. 도 4의 모든 섬유 시트들은 37℃에서 인큐베이팅시 수축하였다. 이는 PLGA의 고분자 사슬이 ELSP 과정 후 신장되기 때문이었는데, PLGA는 유리전이 온도 이상의 온도에 노출될 때, 고분자 사슬이 이완되기 시작하여 수축된다. 이러한 크기 변화에도 불구하고, PLGA 나노섬유 시트의 화학적 물성은 변화하지 않았다.

도면

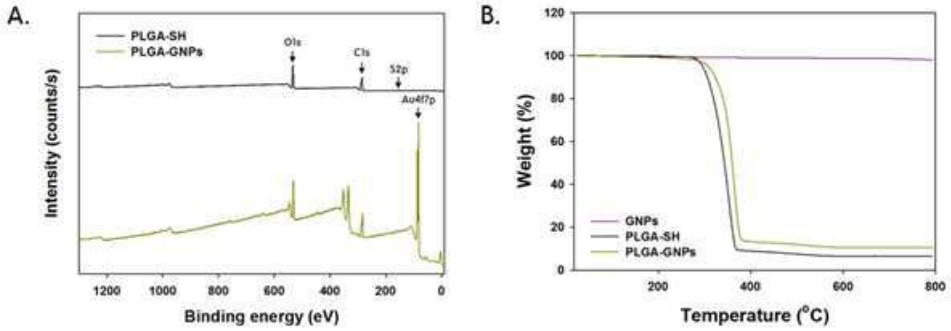
도면1



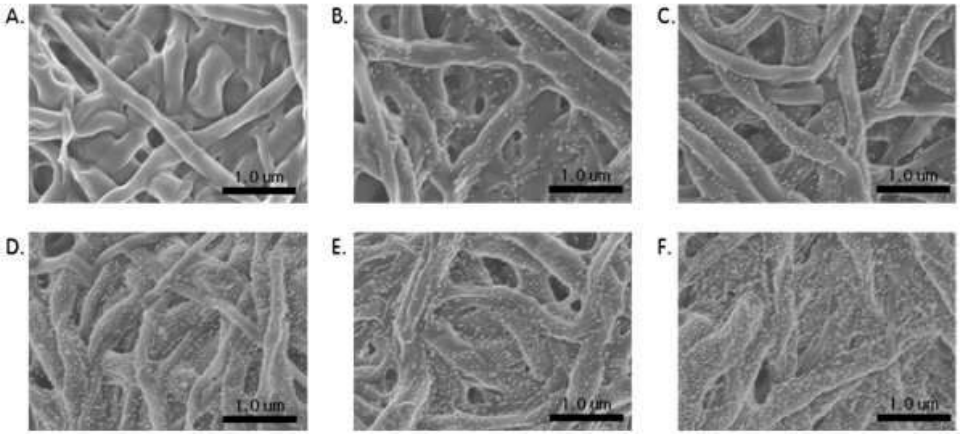
도면2


A.
C
O
Counts
KeV
B.
C
O
Au
Counts
KeV

도면3


A.
PLGA-SH
PLGA-GNPs
O1s
C1s
S2p
Au4f7p
Intensity (counts/s)
Binding energy (eV)
B.
Weight (%)
GNPs
PLGA-SH
PLGA-GNPs
Temperature (°C)

도면4


A.
B.
C.
D.
E.
F.
1.0 um