

## 현탁중합에 의한 폴리(메틸 메타크릴레이트)/은 미세입자 제조에 은 나노입자의 개질이 미치는 영향

지병철 · 이은미 · 염정현<sup>†</sup>

경북대학교 기능물질공학과

(2010년 2월 2일 접수, 2010년 2월 22일 수정, 2010년 3월 8일 채택)

### Effect of Modification of Silver Nanoparticles on the Preparation of Poly(methyl methacrylate)/Silver Microspheres via Suspension Polymerization

Byung Chul Ji, Eun Mi Lee, and Jeong Hyun Yeum<sup>†</sup>

Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering,

Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received February 2, 2010; Revised February 22, 2010; Accepted March 8, 2010)

**초록:** 현탁중합에 의한 폴리(메틸 메타크릴레이트) ((poly(methyl methacrylate) (PMMA)))/은 미세입자 제조시 사용된 은 나노입자가 중합속도 및 PMMA 미세입자의 형태에 미치는 영향을 고찰하였다. 은 나노입자의 친수성 정도는 중합속도 및 PMMA/은 미세입자의 형태에 큰 영향을 주었다. 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합한 경우에 중합속도가 약간 증가하였다. 중합온도가 낮음에도 불구하고 85% 이상의 전환율을 가지는 PMMA/은 미세입자를 제조할 수 있었다. 사용된 은 나노입자 표면의 친수성 정도에 따라 중합 후 미세입자의 표면은 볼록한 모양과 오목한 모양의 입자가 제조되었다. 친수성 정도가 감소된 은 나노입자를 이용하여 현탁중합된 미세입자가 안정적인 나노복합체를 형성하였다.

**Abstract:** Effects of modification of silver nanoparticles on the polymerization rate and morphology of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/silver microspheres prepared by suspension polymerization of MMA were investigated. The silver nanoparticles and their surface hydrophilicity played an important role in the polymerization rate and the morphology of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/silver microspheres. The polymerization rate increased slightly with modified silver nanoparticles. PMMA/silver microspheres with conversion up to 85% were obtained in spite of the low polymerization temperature. Due to the change of hydrophilicity of silver nanoparticles, different appearances of the microspheres having golf ball-like convex surfaces or concave surfaces were observed. As the hydrophilicity of silver was decreased, stable nanocomposites were prepared.

**Keywords:** PMMA/silver microsphere, suspension polymerization, nanocomposites.

## 서 론

폴리(메틸 메타크릴레이트) (poly(methyl methacrylate) (PMMA))는 많은 고분자들 중에서도 결정성을 가지며 높은 투명성, 내후성, 표면강도, 내화학성, 전기 절연성뿐만 아니라 딱딱하며 유리전이 온도의 범위가 넓기 때문에 첨가제, 코팅·연마제, 바인더, 항공기의 방풍유리, 광학렌즈, 높은 전압용 제품, 간판 등 다양한 분야에서 여러 가지 용도로 사용되고 있다.<sup>1-4</sup> 또한, 1960년 초반 Charnley가 연구를 시작한 이래로, 자기 경화성(self-curing) PMMA 시멘트는 인공관 절뼈를 고정하는 분야에 있어 새로운 기술 발전을 이끌어 왔다.<sup>5</sup>

첨단소재로서의 나노복합재료는 단일 소재로는 달성되어질 수 없는

단점을 극복하기 위한, 또 다른 하나의 나노소재 분야 및 나노기술로서 그 중요성이 대두되고 있는 가운데 많은 연구가 이루어지고 있다. 분자수준이나 나노미터 크기의 이종 물질을 분산시켜 복합화한 것으로, 분산상의 크기가 1~100 nm 정도의 복합재료로 정의되는 나노복합재료는 넓은 응용 범위 및 나노 크기의 초미립자 분산 소재라는 특징을 갖고 있다.<sup>6-13</sup>

은 나노입자는 높은 전기전도도, 항균력 및 원격외선 방사 등으로 디스플레이 분야의 전자파 차폐 및 전도성 전극과 화장품, 의약품 등의 항균제품으로 그 응용분야가 상당히 넓다.<sup>14-20</sup>

최근 마이크론 크기의 미세구형 고분자 입자가 생의학 및 정보산업 분야 등의 고분자 응용분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 종래의 미세구형 고분자 입자는 도료, 플라스틱 원료, 섬유가공 등의 산업분야에 주로 이용되어 왔다. 그러나, 최근에는 고분자 합성기술이 발전함에 따

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhyeum@knu.ac.kr

라 입자 크기 및 분포의 제어뿐만 아니라 입자 표면의 형태 제어가 정밀해짐에 따라 여러 가지 목적에 필요한 적당한 설계가 가능하게 되었다. 이에 따라 잉크, 토너, 촉매나 시약의 담체 및 약물전달체 등의 분야에 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>21,22</sup>

구형의 고분자 분말을 제조하는 일반적인 방법은 유화중합, 분산중합 및 현탁중합법이 있다. 그중 현탁중합법은 10~1000 micron 정도의 미세구형 고분자 입자를 고수율로 제조하기에 가장 적당한 방법이다. 현탁중합법으로 아크릴계 단량체를 기초로 한 입자의 형성은 1931년에 Bauer와 Lauth가 처음으로 소개하였으며, 그 간의 연구 결과로부터 현탁중합에서 개시제는 단량체 상에 용해되고, 단량체는 물과 같은 분산매에 분산되어 단량체 유적으로 형성한 상태에서 중합 반응이 진행되는 특성을 지니고 있음이 보고되어져 있다.<sup>23</sup>

본 연구진은 최근에 은 나노입자를 함유한 고분자 미세입자의 제조에 관한 연구를 진행한 바가 있다.<sup>24-26</sup> 그러나, 연구에 사용되었던 은 나노입자들은 물에 분산된 친수성의 은 나노수용액으로 소수성의 단량체와는 서로 잘 혼합되지 않아 중합시 은 나노입자들은 수계에 존재하여 주로 단량체 입자방울의 표면에서 반응하여 항균 효과를 낼 정도의 안정적인 복합체 형성을 이루지 못하였다고 판단하였다. 은 나노입자가 고분자 미세입자의 내부까지 고르게 분산되어 있는 안정적인 복합체 형태의 PMMA/은 미세입자를 제조하기 위해서는 은 나노입자와 단량체와의 친화성을 높이기 위해 은 나노입자를 개질할 필요성을 느끼게 되었다. 본 연구에서는 저온 개시제를 이용한 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 현탁 중합시 은 나노입자의 표면 상태가 중합 거동 및 형태에 미치는 영향을 살펴보았다.

### 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. Sigma-Aldrich에서 구입한 MMA는 NaHSO<sub>3</sub> 수용액에서 세척 후, 무수의 CaCl<sub>2</sub>로 처리하고 감압증류에 의해 정제하여 사용하였고 개시제로 사용된 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN) 은 메탄올에서 2번 재결정하여 사용하였다. 현탁제로는 수평균 분자량 127000, 비누화도 88%의 Aldrich사의 PVA를 시판품 그대로 사용하였다. 15~30 nm의 입자크기를 가지는 은 나노수용액은 Miji Tech.에서 구입하여 사용하였다. 계면활성제로 사용된 Hypermer B246SF (poly(ethylene glycol) dipolyhydroxystearate)는 Uniquema사에서 구입하였고, 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였다.

**고분자 중합반응.** PMMA/은 미세입자를 제조하기 위하여 현탁중

합법이 사용되었다. 중합은 냉각기가 갖추어진 250 mL 3구 플라스크에서 수행되었으며, 먼저 질소 기류 하에서 지속적인 교반으로 현탁제를 완전히 녹인 후 상온으로 냉각시켰다. 고정된 중합온도에서 단량체 MMA, 은나노 수용액, 그리고 개시제 ADMVN, 계면활성제를 질소 기류 하에서 소정 시간동안 반응한 뒤, 반응액을 1일간 냉장보관하여 원형입자상의 중합체를 석출시켰다. 이를 유리 필터로 여과하고 여과물을 온수로 수차례 세척과 여과를 반복하여 잔류 단량체와 현탁제를 제거한 뒤 진공 하에서 건조시켰다. 전환율 계산의 경우, 은의 무게는 사용된 은 나노입자들의 전체 무게가 고분자 무게의 0.5% 이하이므로 무시되었다. 전환율은 3번 측정하여 평균값으로 정하였다. 중합의 자세한 조건은 Table 1에 명시되었다.

**특성분석.** PMMA/은 미세입자의 평균입자크기, 크기분포 그리고 표면 관찰은 Hitachi S-570 scanning electron microscope(SEM)을 사용하여 이루어졌고, 평균 크기와 크기 분포를 얻기 위하여, 5개의 SEM 사진들과 200개 이상의 입자들을 SEM과 연결된 컴퓨터에 의하여 수집되어졌으며, 컴퓨터로 데이터의 통계학적 분석이 이루어졌다. 또한, 미세입자가 안정적인 복합체 형태를 형성하였는지 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD) (Regaku D/Max)를 이용하여 조사하였다.

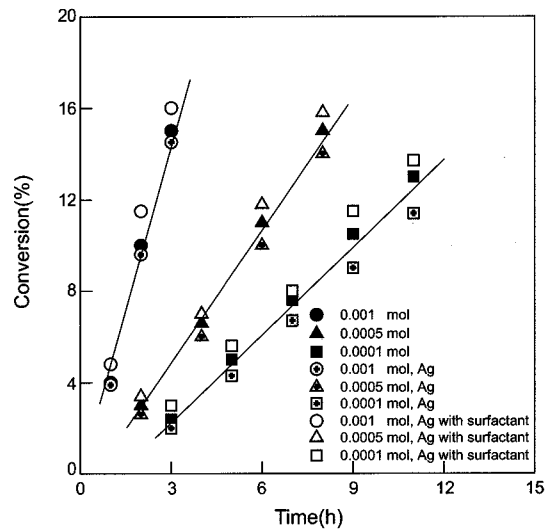
### 결과 및 토론

본 연구자는 최근에 은 나노입자의 존재하에서 다양한 단량체를 사용하여 현탁중합을 진행한 바가 있다. 특히, 사용된 은 나노입자들이 물에 분산된 상태였기 때문에 상대적으로 친수성을 띠으로써 단량체와 잘 섞이지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 안정적인 나노복합 미세입자를 제조하기 위해 계면활성제를 이용하여 은 나노입자의 표면을 개질하여 현탁중합을 실시하였다.

Figure 1은 1.5 g/dL의 현탁제를 사용하여 ADMVN을 개시제로 30 °C에서 중합한 경우, 다양한 개시제 농도에 따른 약 16%내의 초

**Table 1. Reaction Conditions for the Suspension Polymerization**

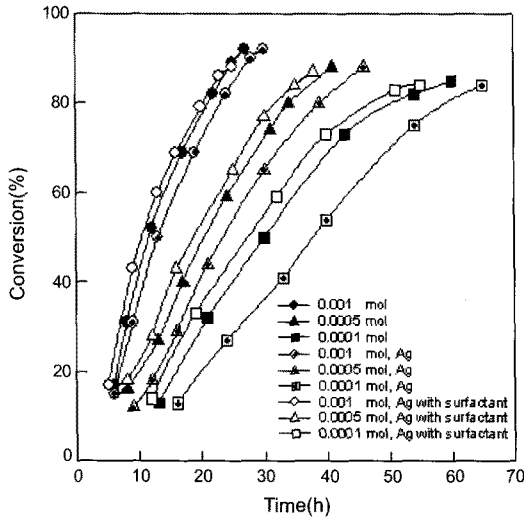
Type of initiator	ADMVN
Type of suspending agent	PVA
Initiator concentration	10 <sup>-4</sup> , 5×10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-3</sup> mol/(mol of MMA)
Suspending agent concentration	1.5, 5.0, 9.0 g/(dL of water)
MMA/water	0.5 L/L
rpm	300
Temperature	30, 40, 50 °C
Silver nanoparticles solution	5 wt% of MMA
Surfactant concentration	5 wt% of MMA



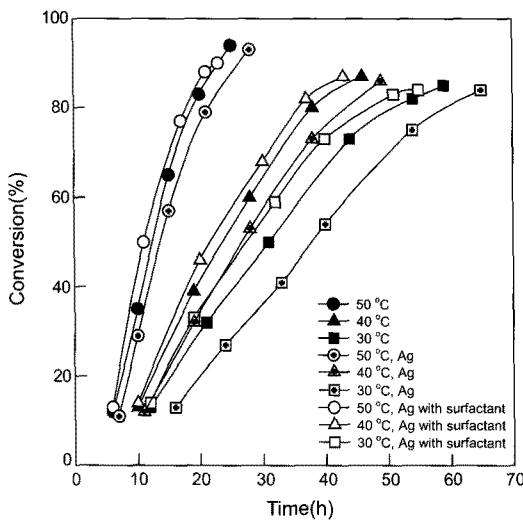
**Figure 1.** Initial conversion of MMA into PMMA or PMMA/silver suspension polymerized using different ADMVN concentrations at 30 °C with polymerization time (suspending agent concentration: 1.5 g/dL of water).

기 전환율과 시간의 관계를 나타내었다. 계면활성제로 개질되지 않은 은 나노입자들만 첨가된 경우, 순수한 MMA 중합거동에 비하여 초기 전환율이 약간 낮아지는 반면, 계면활성제를 이용하여 은 나노입자들의 표면이 개질된 경우 순수한 MMA의 중합거동에 비하여 초기 전환율이 약간 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 중합 속도는 개시제의 효율 및 농도가 증가하면 증가한다. Figure 1에서도 개시제의 농도가 증가하면 중합속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 다양한 개시제 농도에 따른 전환율과 시간의 관계를 나타내었다. Figure 1에서 언급한 바와 같이 개시제 농도가 증가할수



**Figure 2.** Effect of surfactant on conversion of MMA into PMMA/silver suspension polymerized using different ADMVN concentrations with polymerization time at 40 °C (suspending agent concentration 1.5 g/dL of water, MMA/water of 0.5 L/L, and agitation speed of 300 rpm).



**Figure 3.** Effect of surfactant on conversion of MMA into PMMA/silver suspension polymerized using different polymerization temperatures with polymerization time (suspending agent concentration 1.5 g/dL of water, MMA/water of 0.5 L/L, and agitation speed of 300 rpm).

록 중합속도가 상승하고 있다. 또한, 전반적으로 계면활성제를 이용하여 표면이 개질된 은 나노입자들의 존재하에서 MMA가 중합된 경우 순수한 MMA의 중합거동에 비하여 약간 높은 중합속도를 보였다.

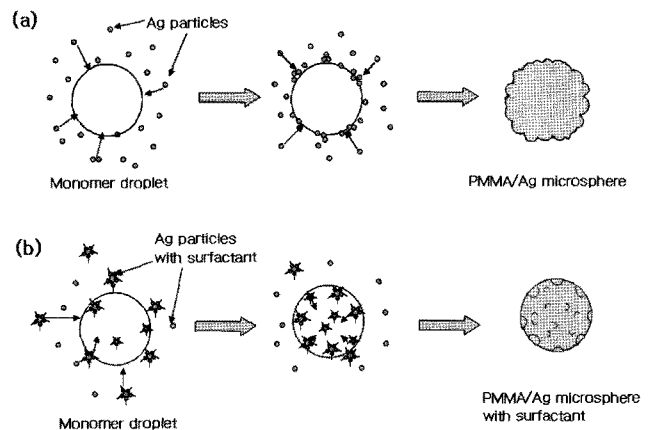
특히, 개시제의 농도에 관계없이 모두 85% 이상의 높은 전환율을 보여주었다.

개시제의 농도를 0.0001 mol로 일정하게 하여 얻은 전환율과 반응시간과의 관계를 중합온도를 파라미터로 하여 Figure 3에 나타냈다. 중합속도는 은 나노입자들의 존재 유무 그리고 계면활성제의 사용 유무에 관계없이 중합온도에 따라 증가하였다. 30 °C에서 전환율이 가장 천천히 증가하고 있음을 볼 수 있는데 이는 상대적으로 낮은 온도에서는 개시제의 분해속도가 낮아져서 이에 따른 중합속도의 하강을 수반하기 때문이다.<sup>24</sup> 비록 적은 양의 개시제를 사용하였지만 30 °C의 반응 온도에서도 85% 이상의 높은 전환율을 나타내었다.

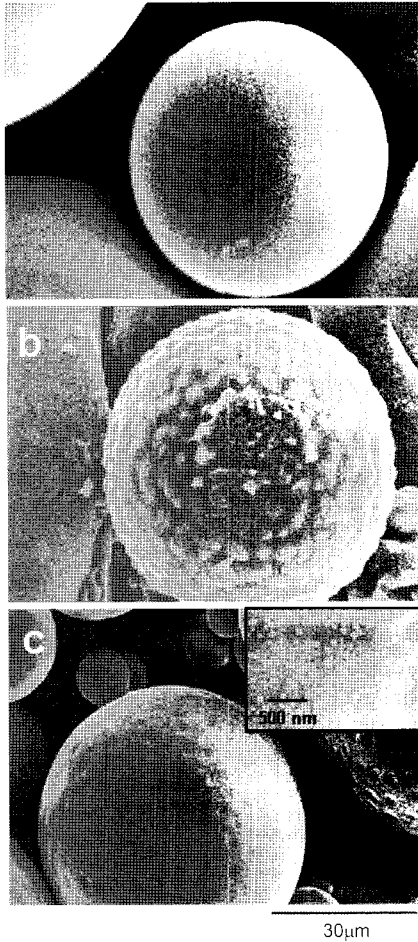
Figure 4는 현탁중합 시 개질되지 않은 친수계의 은 나노입자가 사용되는 경우 (a)와 계면활성제로 개질된 은 나노입자가 사용되는 경우 (b)에 은 나노입자들이 중합시 일어나는 반응을 도식화해 본 것이다.

앞에서 언급한 바와 같이 계면활성제로 표면이 개질되지 않은 은 나노입자들은 상대적으로 친수성임으로 현탁안정제가 녹아 있는 수계에 존재하면서 소수성의 단량체 입자방울의 표면에서만 주로 반응이 이루어진다고 생각된다. 이에 단량체의 입자방울은 고착되는 속도를 방해받아 중합속도 또한 순수한 MMA의 중합속도보다 느려진다고 추측된다. 반면, 계면활성제로 표면이 개질된 은 나노입자들의 경우는 은 나노입자들이 상대적으로 단량체와 친화도가 커짐으로 일부의 은 나노입자들을 제외하고는 단량체 입자방울과 잘 혼합되어 안정적인 복합체를 형성하여 중합이 진행되는 것으로 생각된다.

은 나노입자의 개질 유무와 관련하여 동일한 중합 조건에서 제조된 미세입자의 표면을 관찰하기 위해 SEM 분석을 진행하였다. Figure 5(a)는 MMA를 중합하여 얻은 PMMA 입자로서 매끄러운 표면을 가지고 있으나, Figure 5(b)와 (c)는 은 나노입자들과 함께 중합한 입자들로 그 형태가 흥미롭다. Figure 5(b)의 경우는 계면활성제를 사용하지 않고 친수성의 은 나노입자들을 그대로 사용하여 중합된 입자이다. 중합조건에 관계없이 결과물의 약 30~40% 정도만이 이러한 형태를 나타내었다. 이와 같이 입자 표면이 울퉁불퉁하게 된 것은 Figure 4의 도식에서 볼 수 있듯이 은 나노입자들이 단량체 방울 입자들과 균



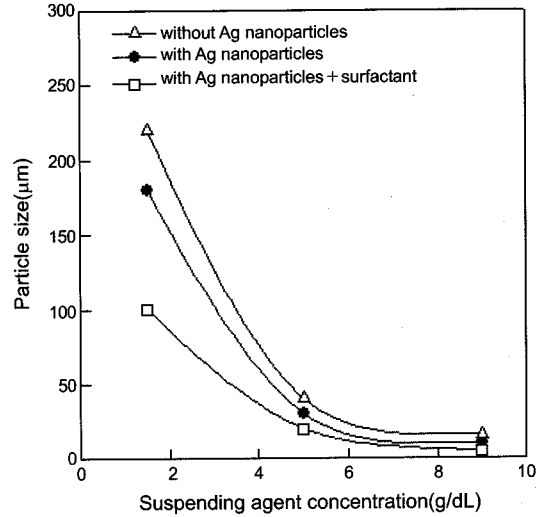
**Figure 4.** Schematics of suspension polymerization of MMA/silver: (a) without surfactant; (b) with surfactant.



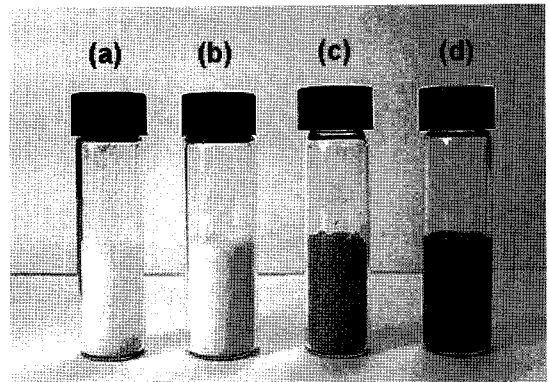
**Figure 5.** SEM photographs of (a) pure PMMA; (b) PMMA/ silver microspheres without surfactant; (c) PMMA/silver microspheres with surfactant; inset existence of silver nanoparticles in cross section of microsphere (ADMVN concentration of 0.0001 mol/mol of MMA, suspending agent concentration of 5.0 g/dL of water).

일하게 혼합되지 못하고 주로 표면에서만 반응이 일어났기 때문이라 추측된다.<sup>24-26</sup> Figure 5(c)는 계면활성제를 사용한 경우로, 모든 입자들이 사진과 같이 표면이 내부 쪽으로 약간씩 움푹 들어가 있다. 미세입자의 내부를 관찰한 결과는 나노입자들이 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이 같은 현상은 Figure 4의 도식에서 설명하였듯이 계면활성제로 개질된 은 나노입자들은 소수성의 단량체 내부까지 분산되어 혼합됨으로써, 중합 후 안정적인 PMMA/은 나노복합 미세입자를 형성하였다고 생각된다.

Figure 6은 현탁안정제의 농도에 따른 미세입자들의 평균입자 크기를 나타낸 것이다. 일반적으로 현탁안정제의 농도가 증가할수록 계면장력의 감소로 인하여 중합 후 생성된 입자들의 크기가 작아진다고 알려져 있다.<sup>27</sup> 본 연구에서도 현탁안정제의 농도가 증가할수록 입자 크기는 전반적으로 작아지는 경향을 보였다. 특히, 개질된 은 나노입자와 함께 중합된 경우에 가장 작은 입자 크기를 보였다. 현탁안정제의 농도가 상대적으로 낮은 1.5 g/dL의 농도에서 중합이 진행된 경우에는 은 나노입자의 사용 유무 및 개질 정도에 따라 중합 후 생성된



**Figure 6.** Effect of silver nanoparticles on the average particle size of PMMA/silver microspheres suspension polymerized using different concentrations of suspending agent (ADMVN concentration: 0.0001 mol/mol of MMA).

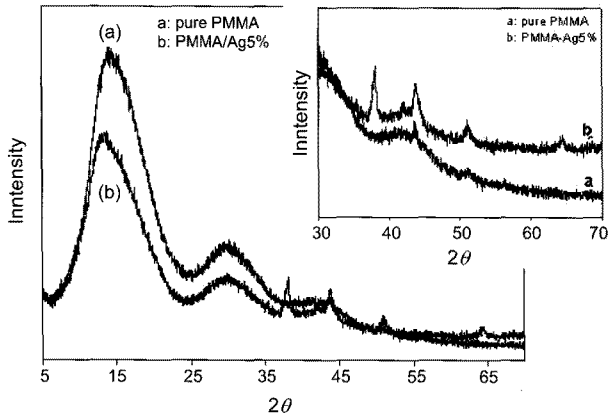


**Figure 7.** Photograph of (a) pure PMMA; (b) PMMA/silver 5% without surfactant; (c) PMMA/silver 5% with surfactant; (d) silver nanoparticles solution.

입자의 평균 크기가 크게 차이가 난 반면, 현탁안정제의 농도가 5.0 g/dL 이상의 고농도에서는 은 나노입자의 사용 유무 및 개질 정도에 따른 고분자 입자의 크기의 차가 크게 나지 않았다.

은 나노입자들과 같은 기능성을 가지는 무기입자를 이용하여 고분자 나노복합 미세입자를 제조할 경우, 사용된 무기물이 고분자와 얼마나 안정적으로 복합체 형태를 형성하는가 하는 문제가 있다. Figure 7은 본 연구에서 얻어진 미세입자들의 사진으로 그림에서도 쉽게 볼 수 있듯이 (b)의 개질되지 않은 은 나노입자를 이용하여 제조된 미세입자들은 (a)의 순수한 PMMA 중합체와 거의 비슷한 하얀색을 띠는 반면, (c)의 계면활성제를 사용하여 은 나노입자의 표면이 개질된 후 중합된 미세입자들은 본 연구에서 사용된 은 나노입자 수용액 (d)의 색과 거의 동일한 색을 띠고 있다. 이로써 계면활성제를 사용한 경우, MMA 단량체는 은 나노입자와 좀 더 혼합이 잘 되어 안정적인 PMMA/은 복합체를 형성하였다는 것으로 생각할 수 있었다.

중합 후 얻어진 고분자 입자들이 은 나노입자들과 안정적으로 복합



**Figure 8.** XRD patterns of PMMA and PMMA/silver with surfactant: (a) pure PMMA; (b) PMMA/silver 5% with surfactant.

체 형성을 하였는지 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Figure 8 은 순수한 PMMA 입자와 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합된 PMMA/은 입자의 XRD 분석 결과이다. 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합된 입자의 경우,  $2\theta$ 가  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $52^\circ$  및  $64^\circ$  근처에서 특징 피크를 나타내며 은 나노입자 고유의 피크를 잘 보여줌으로써 고분자와 사용된 은 나노입자들이 안정적으로 복합체 형태를 형성하였음을 확인할 수 있었다.<sup>28</sup>

Figure 8에는 나타나지 않았지만, 개질되지 않은 은 나노입자를 이용하여 제조된 PMMA/은 입자들의 경우는 X-선 회절 분석을 통한 분석에서 은 나노입자들의 특징 피크가 나타나지 않았다. 이는 은 나노입자들로 인하여 비록 중합체 입자들의 표면 형태가 다소 바뀌긴 하였지만, 고분자와 안정적으로 복합체를 형성하지 못한 것으로 판단된다.

### 결론

본 연구에서는 은 나노입자들의 존재 유무 및 계면활성제의 사용 유무에 관계없이 중합온도에 따라 85% 이상의 고수율의 고분자 미세입자를 제조할 수 있었다. 특히, 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합을 진행한 경우 중합속도가 약간 증가하였다. 은 나노입자 수용액을 고분자 내부에 고르게 분산시켜 안정적인 나노복합체를 형성하기 위해서는 친수성을 가지는 은 나노입자의 개질이 필요함을 알 수 있었다. 또한, XRD 분석에서 개질된 은 나노입자를 이용하여 제조된 PMMA/은 미세입자들은 은 나노입자들이 가지는 특징피크들이 나타나는 것을 확인함으로써 항균효과를 나타내는 은 나노입자들과 고분자가 안정적으로 복합체를 형성한 것으로 판단되었다. 현재 은 나노입자의 농도 및 계면활성제의 농도에 따른 고분자 미세입자의 형태 변화와 항균 결과 도출은 연구중에 있다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

### 참고 문헌

1. H. W. Coover and J. M. McIntyre, Jr., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, John Wiley and Sons, New York, Vol 1, p 234 (1985).
2. O. Nuyken and G. Lettermann, in *Handbook of Polymer Synthesis*, H. R. Kricheldorf, Editor, Marcel Dekker, New York, Part A, p 223 (1992).
3. K. H. Kim, W. H. Jo, J. Y. Jho, M. S. Lee, and G. T. Lim, *Fiber Polym.*, **4**, 97 (2003).
4. H. W. Cho, S. H. Lee, J. H. So, H. Y. Jaung, and K. J. Yoon, *Fiber Polym.*, **5**, 239 (2004).
5. J. Charnley, *J. Bone, J. Surg.*, **42B**, 28 (1960).
6. J. L. Luna-Xavier, E. Bourgeat-Lami, and A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 947 (2001).
7. J. Lee and M. Sena, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 76 (1995).
8. M. S. Fleming, T. K. Mandal, and D. R. Walt, *Chem. Mater.*, **13**, 2210 (2001).
9. F. Tiarks, K. Landfester, and M. Antonietti, *Langmuir*, **17**, 5775 (2001).
10. B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **38**, 4419 (2000).
11. G. C. Carotenuto, Y. S. Her, and E. Matijevic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2929 (1996).
12. M. Lira-Cantú and P. Gómez-Romero, *Chem. Mater.*, **10**, 698 (1998).
13. Y. Wang and N. Herron, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 71 (1992).
14. R. K. Hailstone, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4414 (1995).
15. T. Sun and K. Seff, *Chem. Rev.*, **94**, 857 (1994).
16. H. Tada, K. Teranishi, Y. Inubushi, and S. Ito, *Langmuir*, **16**, 3304 (2000).
17. U. Nickel, A. zu Castell, K. Pöpl, and S. Schneider, *Langmuir*, **16**, 9087 (2000).
18. T. Pal, *J. Chem. Educ.*, **71**, 679 (1994).
19. Y. Iwata, *Zeolite News Lett.*, **13**, 8 (1996).
20. A. Oya, *J. Antibac. Antifungal. Agents (Jpn)*, **24**, 429 (1996).
21. J. S. Lim, E. H. Son, S. J. Hwang, and S. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **29**, 350 (2005).
22. G. M. Yang and D. J. Chung, *Polymer (Korea)*, **27**, 493 (2003).
23. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids Surf.*, **161**, 259 (2000).
24. J. H. Yeum, S. Qunhui, and Y. Deng, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 78 (2005).
25. J. H. Yeum and Y. Deng, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 1172 (2005).
26. J. H. Yeum, H. D. Ghim, and Y. Deng, *Fiber Polym.*, **6**, 277 (2005).
27. T. Vermeulen, G. M. Williams, and G. E. Langlois, *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 85 (1955).
28. C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig, and G. von Plessen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 011923 (2006).