

초임계 이산화탄소를 이용한 Phenolic/Furfural계 유기 겔 입자의 합성 및 물성

이경남 · 이해준 · 김중현[†]

연세대학교 화학공학과

(1999년 8월 3일 접수)

Preparation and Characterization of Phenolic/ Furfural Organic Gel Microspheres in Supercritical CO₂

Kyung Nam Lee, Hae Joon Lee, and Jung Hyun Kim[†]

Nanosphere Process & Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei University,

134 Shinchon-dong, Sudaemoon-ku, Seoul 120-749, Korea

[†]e-mail: jayhkim@bubble.yonsei.ac.kr

(Received August 3, 1999)

요약: 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 하여 졸-에멀전-겔 방법에 의한 신합성 공정을 통해 1-6 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 페놀릭/퍼퍼랄 (phenolic/furfural, P/F) 겔 입자를 성공적으로 제조하였다. 이때 초임계 이산화탄소에 잘 녹는 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane), PDMS)은 초임계 이산화탄소에서 P/F 용액을 분산시키는 효과적인 안정제로 사용되었다. 입자 크기와 입자 크기 분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 고형분과 안정제 함량비를 변화시켜 실험한 결과, P/F 입자의 평균 입자 크기는 고형분의 함량비가 증가함에 따라 증가했으나, 안정제의 함량비에 따른 변화는 크지 않았다. 또한 P/F 겔 입자의 구조 및 열 안정성은 IR 분석과 TGA를 통해 확인하였다.

ABSTRACT: Phenolic/furfural (P/F) gel microspheres were successfully produced by new supercritical CO₂-based process. CO₂-soluble poly(dimethylsiloxane) (PDMS) was used as the stabilizer in this system. Spherical morphology of the gel microspheres was confirmed by scanning electron microscopy. Particle size and particle size distribution of P/F gel microspheres can be modified by variety of the solids content and the stabilizer content. The resultant P/F gel microspheres have average particle size in the range of 1-6 μm . The structure of P/F gel microspheres was revealed by thermogravimetric analysis and IR analysis.

Keywords: phenolic/furfural, gel microspheres, sol-emulsion-gel technique, particle size, supercritical CO₂.

서론

겔은 졸 상태에서 확장되는 3차원 연속상 구조를 갖는 물질로서 공유 결합, 이온 결합 및 사슬 얽힘에 의한 수소 결합 등의 복합 결합에 의해 형성되어진다.^{1,2} 겔은 넓은 응용범위를 갖는 물질로서, 예를 들면, 단백질 혼합물의 전기 영동 분야, 크로마토그래

피 패키징분야, 소프트 렌즈 분야 및 에어로겔의 중간체로 응용된다.³

무기 겔은 주된 구성원소가 Si로 원자 번호가 14이므로 최종 겔이 고밀도가 된다. 반면 유기 겔은 구조의 대부분을 구성하고 있는 탄소의 원자 번호가 6이며, 나머지 원소인 수소, 산소도 1과 8로 저밀도로 응용이 가능하다.⁴

이러한 유기 겔 제조에 대한 연구는 1984년 미국의 L.L.N.L (Lawrence Livermore National Laboratories)에서 시작되었다. 1989년 Pekala는 레소시놀/포름알데히드계 (resorcinol/formaldehyde, R/F), 멜라민/포름알데히드계 (melamine/formaldehyde, M/F)와 같은 다기능성 단량체를 이용하여 졸-겔 공정으로 모노리드 (monolith) 형태의 유기 겔을 합성하였다.³⁻⁵ 그러나 이러한 모노리드 형태의 겔 형성에는 비교적 긴 반응시간이 소요되고, 겔이 가지고 있는 취약한 물성 때문에 성형이 어려운 단점이 있다. 이러한 공정상의 단점을 보완하면서 다음과 같은 장점을 갖는 입자 형태로 제조하는 연구가 진행되고 있다. 유기 겔을 입자형태로 제조하면, 에너지 저장 응용분야에서 복합체 전극의 기계적 탄성을 증가시킬 수 있으며, 적절한 바인더를 사용함으로써 기존의 "AA", "C", "D" 셀들과 유사한 "jelly roll" 셀과 같은 저전압, 단일 셀로도 응용될 수 있다. 또한 공기에 과 및 의료용 응용 분야에서 이용될 수 있다. 공정 측면을 살펴보면, 회분식 공정에서 제조되는 모노리드 형태와 달리 입자 형태는 회분식 및 반연속식 공정을 통해 제조할 수 있어 실제 공정 적용에 유리하며, 흐름성이 우수하여 이송이 용이하다.⁶ 이러한 겔 입자는 졸-겔 공정에 의해 만들어진다.⁷ 졸-겔 공정을 이용한 겔 입자의 합성은 크게 4가지 방법으로 분류되어지고 있다. 첫째로는 모노리드 형태의 겔을 합성하여 밀링 (milling)을 통하여 제조하는 방법과 가수분해시 화학적인 방법으로 입자의 응집을 이용한 방법이 있으며, 에어로졸이나 유화법^{8,9} 또는 역상유화를 이용하여 입자를 생성하는 방법 등이 있다. 이러한 방법을 통하여 나노미터 크기에서 마이크로미터 크기의 입자가 합성된다. 1998년 본 연구팀에 의해 졸-에멀전-겔 방법에 의해 R/F 겔 입자를 제조하였다.⁶ 이러한 졸-에멀전-겔 공정의 주요 변수로는 단량체 용액의 종류, 분산상에 사용된 용매와 단량체의 비율, 반응속도 그리고 반응 용액의 pH 등이 있다. 특히 반응 용액의 pH 변화는 가수분해와 축중합 반응의 반응 속도를 변화시킬 수 있으며, 또한 반응 기구 조절도 가능하다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 사용하였다. 반응 연속상으로 초임계 이산화탄소를 이용하는 이유는 초임계 이산화탄소가 지니는 화

학적, 환경적 안정성이라고 할 수 있다. 또한 이산화탄소는 풍부한 공급원을 갖고 있다는 점이다. 초임계 이산화탄소는 안정성이나 경제성과 같은 장점뿐만 아니라 다음과 같은 기술적 가능성 내지 혁신성으로 인해 반응 연속상으로 이용될 때 유리하다. 첫째, 물이나 기타 유기용매가 특정 물질에 대하여 보이는 용해성은 계가 결정됨에 따라 고정되나 초임계 이산화탄소의 경우 온도, 압력에 따라 상당한 차이가 있다. 둘째, 임계조건 부근에서 약간의 압력이나 온도의 변화에 따라 유전상수와 같은 용매의 성질을 쉽게 조절할 수 있다. 셋째, 고분자가 초임계 이산화탄소에 의해 팽윤되는 성질을 이용하여 반응의 부산물이나 잔류 단량체, 촉매 등을 효과적으로 중합공정과 연속된 공정으로 제거할 수 있다. 또한 2차적으로 이러한 제거물들을 이산화탄소로부터 쉽게 분리할 수 있으므로써 친환경적 공정이 가능하다. 넷째, 축합 고분자 합성의 경우 축합 탈리체가 초임계 유체에 용해될 수 있다면, 일반적인 축합반응이 겔효과에 의해 복잡한 공정을 거쳐 중합되는 것과 달리 쉽고 경제적으로 고분자량의 축합 고분자를 제조할 수 있다.^{13,14}

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 한 졸-에멀전-겔 방법을 통한 입자 형태의 P/F 겔 입자를 합성하였으며, 제조된 P/F 입자의 크기와 입자 크기 분포에 대한 고형분과 안정제의 함량비의 영향에 대하여 연구하였다. 또한, TGA를 통한 열적 특성 분석과 FT-IR을 통한 구조 고찰도 함께 수행하였다.

실 험

실험 장치. 초임계 실험 장치를 Figure 1에 개략적으로 보였다. 본 실험에서 사용한 반응 장치에서는 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 사용하기 때문에 이산화탄소 용기에 사이펀 튜브를 장착하여 액체 이산화탄소가 분출되게 하였으며, 이를 냉각기에 통과시켜 완전히 액화시켜서 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압을 하여 고압 반응기에 액체 이산화탄소가 들어가도록 하였다. 고압 반응기는 압력이 4000 psi 까지 밀봉되는 채킷부분과 -20 °C 내지 200 °C 까지 온도를 제어할 수 있는 비례-적분-미분 제어기, 온도계, 가열기, 압력계, 안전 밸브 및 반응물을 교반할

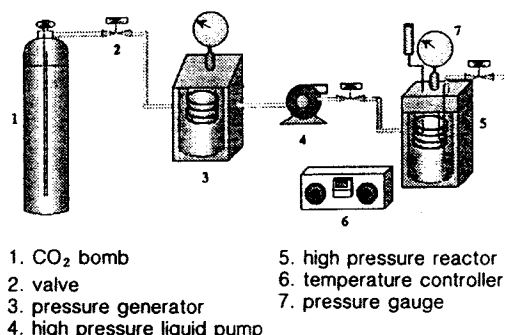


Figure 1. Schematic of experimental setup for synthesis of P/F gel microspheres.

수 있는 교반기와 이에 따르는 속도 조절기 및 속도를 측정하기 위한 회전 속도계가 부착되어 있다.

물 질. 단량체로는 Kangnam Chemical에서 생산된 페놀릭 노볼락 ($M_n=800$)과 Acros Organics에서 생산된 퍼퍼랄을 사용하였고, 산 촉매로는 Junsei Chemical에서 생산된 파라톨루엔술폰산 (*p*-toluenesulfonic acid) 및 인산 (phosphoric acid)을 사용하였으며, 그 중에서도 반응속도와 입경 조절에 유리한 파라톨루엔술폰산을 주로 사용하였다. 분산상의 총괄 농도를 조절하기 위해 Junsei Chemical에서 생산된 헵틸 알코올을 사용하였다. 반응 연속상으로 초임계 이산화탄소를 사용하였으며, 초임계 이산화탄소에서 P/F 용액 (페놀릭 노볼락, 퍼퍼랄, 파라톨루엔술폰산, 헵틸 알코올의 혼합물)을 분산시키기 위해 Dow Corning에서 생산된 폴리디메틸실록산 ($M_n=10000$, CO_2 -soluble)를 안정제로 사용하였다.¹⁵

P/F 겔 입자의 합성. 고형분과 안정제의 함량비를 변화시켜 이에 따른 입자 크기 및 형태의 변화를 보고자 하였으며, 중합 조건은 Table 1, 2에 나타내었다. P/F 용액을 스테인레스 스틸 반응기에 넣은 후 초임계 이산화탄소를 가압한 후, 1200 psi, 80 °C 조건하에서 24시간 동안 중합하였다. 이 때, 교반기는 6-blade 터빈형 교반기를 사용하여 300 rev/min의 속도로 교반하였다.

입자 크기와 크기 분포. P/F 겔 입자의 크기와 크기 분포는 주사 전자 현미경 (SEM, scanning electron microscopy, Hitachi, S-4200)을 이용하여 질 소분위기에서 측정하였다. 이때, 전하의 축적을 막기 위해서 금 코팅의 층 두께가 100에서 150 Å이 되도록 하였다.

Table 1. Recipe for P/F Gel Microspheres at Different Solids Content

components	solids content			
	10 wt%	15 wt%	20 wt%	30 wt%
phenolic novolac	1.52 g	2.27 g	3.03 g	4.53 g
furfural	1.52 g	2.27 g	3.03 g	4.53 g
<i>p</i> -toluenesulfonic acid ^a	0.31 g	0.46 g	0.61 g	0.93 g
heptyl alcohol	30 g	28.3 g	26.7 g	23.3 g
poly(dimethylsiloxane) ^b	6.67 g	6.67 g	6.67 g	6.67 g

^a 20 wt% based on phenolic novolac. ^b Poly(dimethylsiloxane): 20 wt% based on dispersion phase (phenolic novolac + furfural + *p*-toluenesulfonic acid + heptyl alcohol).

Table 2. Recipe for P/F Gel Microspheres^a at Different Stabilizer Content

components	stabilizer content		
	5 wt%	10 wt%	20 wt%
phenolic novolac	4.53 g	4.53 g	3.03 g
furfural	4.53 g	4.53 g	3.03 g
<i>p</i> -toluenesulfonic acid ^b	0.93 g	0.93 g	0.61 g
heptyl alcohol	23.3 g	23.3 g	26.7 g
poly(dimethylsiloxane)	1.66 g	3.33 g	6.67 g

^a 30 wt% solids content. ^b 20 wt% based on phenolic novolac.

록 하였다.

평균 입자 크기와 크기 분포는 Escan 4000 image analyzer를 이용하여 SEM micrograph를 통해 정량화하였다. 이 때 SEM image는 binary image로 변환하여, gray shades의 검출 단계에서 모든 입자들을 분리하여 관찰할 수 있도록 하였다. 또한, 컴퓨터를 통해 확장/침식 단계에서 각각의 입자를 eight different chords (또는 diameter)를 계산하여 평균 입자 크기 및 크기 분포를 구하였다.

P/F 겔 입자의 입자 크기 분포는 표준편차 (standard deviation, SD)와 coefficient of variation (CV) 방법으로 비교하였다. 이는 다음의 식에 의해 계산된다.¹⁶

$$CV (\%) = \frac{SD}{d_n} \times 100$$

여기서, d_n 은 수 평균 입자 크기를 나타낸다.

FT-IR 분석. P/F 겔 입자의 화학적 결합을 정성적으로 알아보고 반응이 완료되었나를 알아보기 위하여 FT-IR (ATI GENESIS SERIES FT-IR spec-

trophotometer)를 사용하여 흡수 스펙트럼을 조사하였다. P/F 겔 입자의 구조를 확인하기 위해 KBr 가루와 혼합하여 (KBr 100 mg + 시료 1 mg) 펠렛을 제작하여 이를 측정하였다. IR 스펙트럼은 64 scan을 이용하여 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 에서 얻었다.

열적 특성 분석. P/F 겔 입자의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA (thermal gravimetric analysis, Dupont 9900)를 사용하여, 승온속도 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 온도를 올려주며 질소 분위기에서 질량의 감소분을 측정하였다.

결과 및 고찰

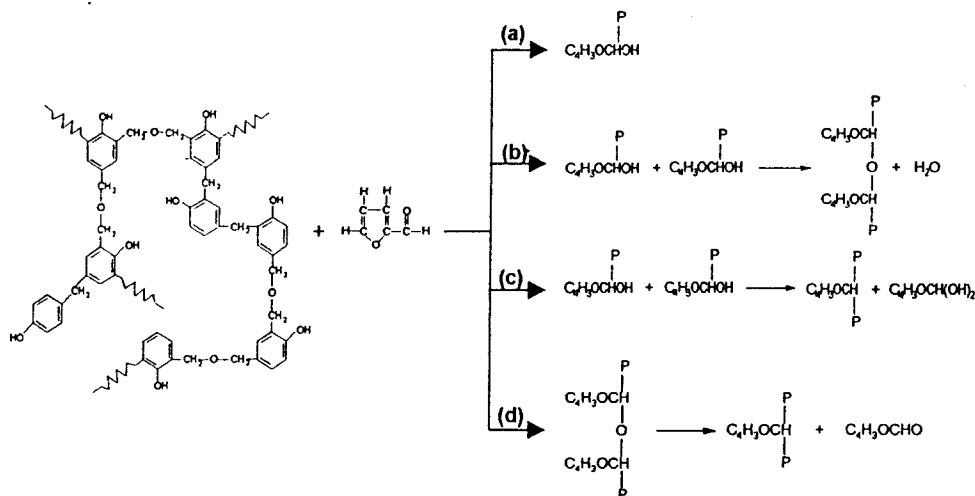
본 연구에서는 P/F 졸-에멀전-겔 반응에 기초한 새로운 유기 겔 제조 공정을 개발하였다. 유기 겔의 신합성 공정은 다음과 같은 많은 장점을 지닌다. 첫째, 신합성 공정은 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 사용함으로써 결과물의 세척과 용매를 제거할 필요성이 없다. 둘째, P/F 겔 입자는 공정 조절이 용이하고 응용분야가 광범위한 졸-에멀전-겔 방법에 의해 제조하였다. 셋째, P/F 겔 입자는 알코올 용액의 온도와 압력에 따라 용해도가 변하는 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 사용함으로써, 단순히 계의 온도와 압력을 변화시킴으로써 겔 입자를 에어로

겔 입자로 변화시킬 수 있다. Table 3에서 볼 수 있듯이, 본 연구의 신합성 공정과 기존의 R/F 겔 입자의 제조 공정은 많은 차이점을 갖는다.

페놀릭 노블락은 포름알데히드와 과량의 페놀을 산성 분위기하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있는 저분자량의 고분자이다. 이 다기능성 올리고머와 가교 결합된 겔을 형성하기 위해서는 부가 알데히드(본 실험에서는 퍼퍼알)와 반응하여야 한다. 본 연구에서 실시한 실험 조건하에서의 페놀릭 노블락과 퍼퍼알사

Table 3. Differences in the Process for Producing P/F Gel Microspheres and R/F Gel Microspheres

	R/F gel microspheres ⁶	P/F gel microspheres
type of polymerization	sol-emulsion-gel	sol-emulsion-gel
continuous phase	cyclohexane	supercritical CO ₂
stabilizer	Span 80 (W/O emulsifier)	poly(dimethyl-siloxane) (O/CO ₂ emulsifier)
solvent in gel	water	alcohol
route to aerogel (solvent exchange prior to supercritical drying)	needed	not needed



Scheme 1. Schematic diagram of the P/F gelation mechanism: (a) addition polymerization, (b), (c) condensation polymerization, and (d) disproportionation termination.

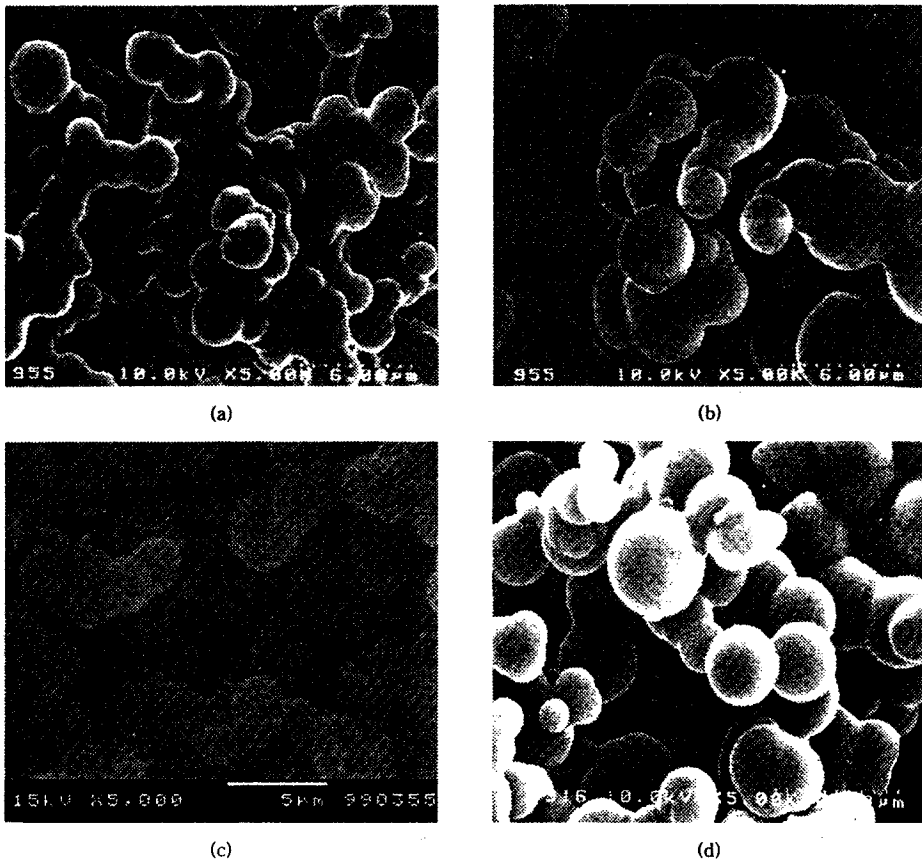


Figure 2. SEM micrographs of P/F gel microspheres at different solids content: (a) 10 wt%, (b) 15 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

이의 개략적인 반응 메커니즘을 Scheme 1에 나타내었다.

고형분 함량비의 영향. Figure 2는 고형분 함량비를 바꾸며 실험한 결과 얻어진 P/F 겔 입자의 SEM 사진이다. 그 결과 고형분의 함량비를 10 wt%에서 30 wt%의 범위에서 변화시켰을 때, P/F 겔 입자 형태의 변화는 관찰할 수 없었다. Figure 2, 3에서 볼 수 있듯이 고형분의 함량비를 증가시킴에 따라 입자 크기가 증가하였으며, 제조된 P/F 겔은 1 μm 에서 6 μm 의 범위의 입자 크기를 나타내었다. 고형분 함량비가 10 wt%일 때, 입자의 표면은 SEM 분석 실험시 전자 주사 빔에 의해 시료가 부분적으로 붕괴됨에 따라 생긴 dent 때문에 매끄럽지 않았다.

안정제 함량비의 영향. P/F 겔 입자에 미치는 안정제의 영향을 Figure 4, 5에서 나타내었다. 겔화

단계에서 안정제인 폴리디메틸실록산은 분산상과 연속상인 초임계 이산화탄소 사이의 계면장력을 낮게 하여 구형의 P/F 입자를 형성하였다. 폴리디메틸실록산이 없는 반응에서는 P/F 겔 입자가 형성되지 않았다. 폴리디메틸실록산의 함량비가 증가할수록, 안정한 P/F 겔 입자가 생성되었다. 그러나 Figure 5에서 볼 수 있듯이, 폴리디메틸실록산의 함량비를 변화시켜도 입자 크기와 입자 크기 분포는 변화가 없었다. 이 결과는 유화 시스템에서 얻을 수 있는 결과와 유사하다.⁶ 이 결과로부터 폴리디메틸실록산이 초임계 이산화탄소 내에서의 P/F 겔 입자를 안정화시키는 데는 효과적이나, 안정화를 위한 최소 함량 이상에서는 입자 크기 및 입경 분포에는 주요 변수가 아니라는 것을 확인할 수 있었다.

P/F 겔의 정성분석. Figure 6은 페놀릭 노블락 수

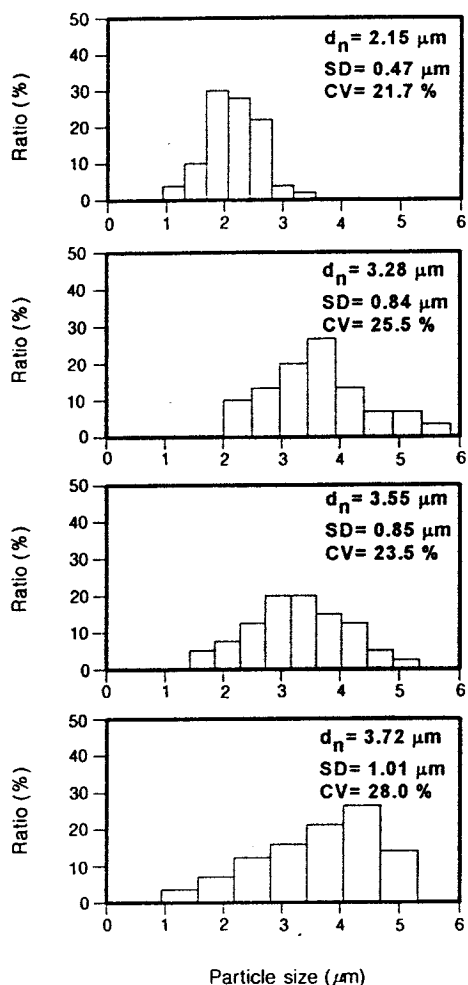
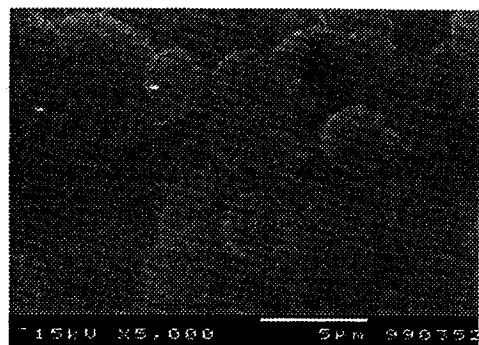
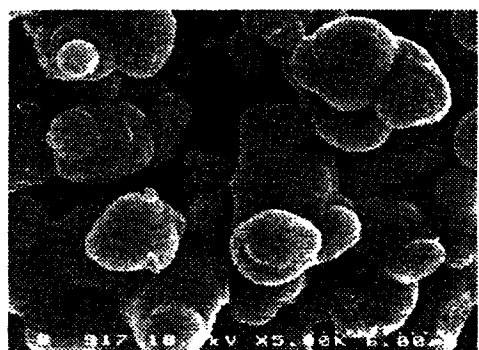


Figure 3. Average particle sizes and particle size distributions of P/F gel microspheres at different solids content: (a) 10 wt%, (b) 15 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

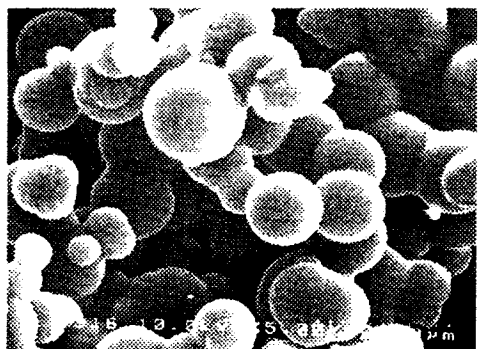
지와 제조된 P/F 겔 입자를 FT-IR을 이용하여 정성 분석한 결과이다. 2942, 2874, 1479 cm^{-1} 부근에서 나타나는 IR 흡수 밴드는 CH_2 신축과 scissor 진동과 연관되어 있으며, 825 cm^{-1} 의 IR 밴드는 방향족 고리의 분해와 관련되어 있다. 3700과 3382 cm^{-1} 인 IR 밴드는 OH 신축 진동의 특성을 보여준다. 1222와 1092 cm^{-1} 인 IR 밴드는 페놀 분자 사이에서 메틸렌 에테르 결합의 C-O-C 신축 진동의 특성을 나타낸다. 750 cm^{-1} 부근에서 나타나는 퍼퍼랄 피크가



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM micrographs of P/F gel microspheres at different stabilizer content: (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, and (c) 20 wt%.

형성되는 것으로 보아 반응이 완결되었음을 알 수 있었다.¹⁷

P/F 겔의 열적 특성. TGA는 분자의 열적 안정성의 정량화를 통해 고분자의 구조를 밝혀내는 중요한 분석 기법이다.^{18,19} TGA를 이용하여 분석한 유기 겔

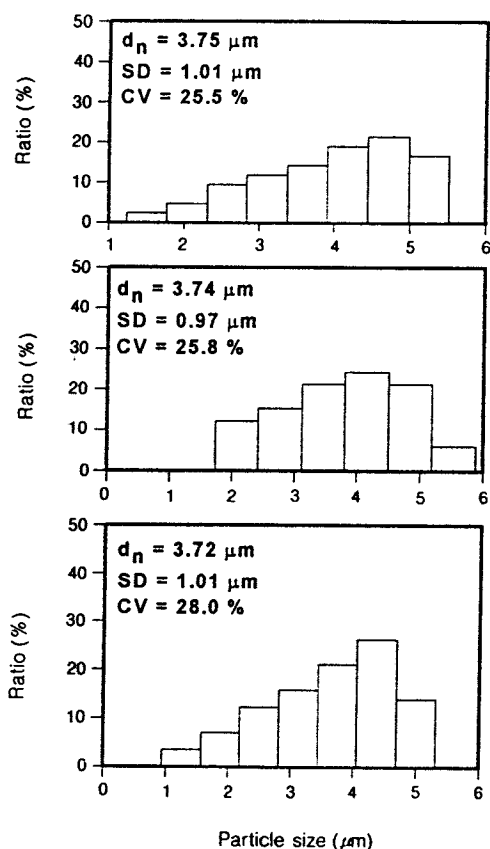


Figure 5. Average particle sizes and particle size distributions of P/F gel microspheres at different stabilizer content: (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, and (c) 20 wt%.

의 열적 특성을 Figure 7에 나타내었다. 약 320 °C 부근에서 급격히 중량 감소가 되는 것으로 보아 이 점에서 구조의 변형이 일어난다고 예상되었다. 이로써 유기 겔은 500 °C 이상에서도 무게의 변화를 크게 보이지 않는 무기 겔에 비하여 낮은 열적 특성을 가짐이 판명되었다. 또한 100 °C까지 온도를 올리는 동안에 무게 변화가 나타나는 것은 P/F 겔 표면에 흡착되었던 잔류 용매의 비등 때문이다. 700 °C 이상으로 가열하면 적은 양의 중량 손실이 일어나는데 이는 기상에서의 유기 잔류 물질의 제거가 원인이 되었다. 800 °C까지의 총 중량 손실은 75%이었다.

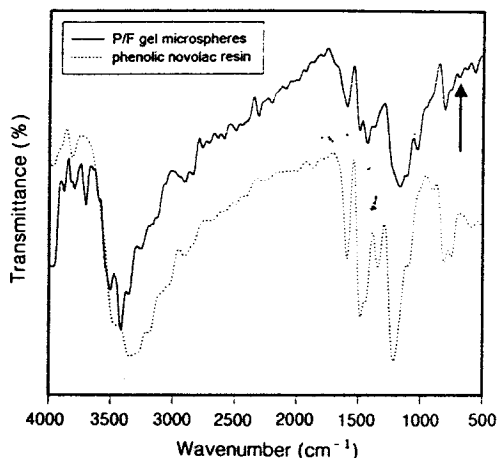


Figure 6. FT-IR spectra of phenolic novolac resin and P/F gel microspheres (↑ indicates furfural peak in 750 cm⁻¹).

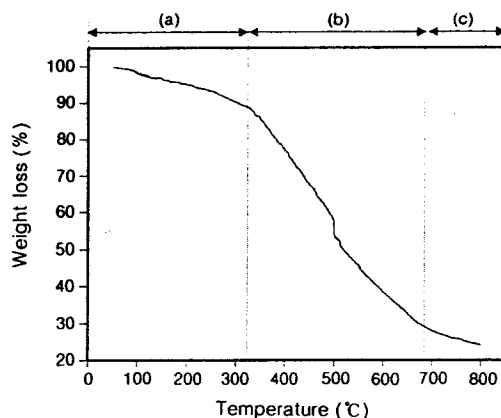


Figure 7. Thermogram of P/F gel microspheres.

결론

초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 이용한 졸-에멀전-겔 방법으로 P/F 겔 입자를 제조하는 신합성 공정을 통해 1-6 μm의 평균 입자 크기를 갖는 P/F 겔 입자를 성공적으로 제조하였다. 초임계 이산화탄소에 잘 녹는 폴리디메틸실록산은 초임계 이산화탄소 내에서 P/F 용액을 분산시키는 효과적인 안정제로 사용되었다. P/F 입자의 평균 입자 크기는 고형분의 함량비가 증가함에 따라 증가했으나, 안정제의 함량비에 따른 변화는 크지 않았다. TGA 분석 결과 P/

F 젤 입자의 구조는 주로 320 °C 부근에서 급격한 중량 감소를 보였다. 본 연구에서 개발한 신합성 공정은 다음과 같은 장점들을 갖고 있다. 1) 환경 친화적인 초임계 이산화탄소를 반응 연속상으로 이용한 반응이다. 2) 공정 조절이 용이하고 응용분야가 다양한 졸-에멀전-젤 방법과 같은 불균일계 중합기술에 의한 입자 형태의 고분자 제조 방법이다. 3) 초임계 이산화탄소의 성질을 이용하여, 계의 온도와 압력을 변화시킴으로써 단일 공정에서 중합 및 반응 부산물, 미반응 단량체, 촉매 등의 제거를 할 수 있다. 따라서 축합 중합 등의 불균일계 중합 시스템에 많이 응용될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부 국가지정 연구실 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Berghams, A. Donkers, L. Frenay, W. Stoks, F. E. DeSchryver, P. Moldenaers, and J. Mewis, *Polymer*, **28**, 97 (1987).
- E. Pine, W. Isayama, and H. Matsuda, *Macromolecules*, **6**, 888 (1973).
- R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221 (1989).
- R. W. Pekala, U. S. Patent 4,873,218 (1989).
- X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C. T. Alviso, and R. W. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 226 (1995).
- H. J. Lee, J. H. Song, and J. H. Kim, *Mater. Lett.*, **37**, 197 (1998).
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic press, Inc., San Diego, CA, 1990.
- M. Visca and E. Matijevic, *J. Coll. Interface Sci.*, **68**, 308 (1979).
- B. J. Ingebrethsen and E. Matijevic, *J. Aerosol Sci.*, **11**, 271 (1980).
- E. Ponthieu, E. Payen, and J. Grimblot, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 598 (1992).
- M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, D. Ganguli, S. V. Joshi, and M. P. Srivastava, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2803 (1993).
- M. Chatterjee, B. Siladitya, and D. Ganguli, *Mater. Lett.*, **25**, 261 (1995).
- D. A. Canelas and J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 103 (1997).
- K. N. Lee and J. H. Kim, *Chem. Ind. & Tech. (Korea)*, **16**, 352 (1998).
- K. A. Shaffer, T. A. Jones, D. A. Canelas, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **29**, 2704 (1996).
- Y. K. Ha, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Colloids Surf. A*, **145**, 281 (1998).
- K. Nakanishi and P. H. Solomon, "Infrared Adsorption Spectroscopy", 2nd ed., Holden-Day, Inc., San Francisco, CA, 1977.
- R. K. Samal, B. K. Senapati, and T. B. Behuray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 655 (1996).
- H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).