

고내상 에멀션 중합에 의해 제조된 열린 기공을 갖는 고강도 고분자/점토 나노복합 발포체

송인희 · 김병철 · 이성재[†]

수원대학교 신소재공학과

(2008년 1월 2일 접수, 2008년 2월 10일 채택)

Reinforced Polymer/Clay Nanocomposite Foams with Open Cell Prepared via High Internal Phase Emulsion Polymerization

In Hee Song, Byung Chul Kim, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received January 2, 2008; Accepted February 10, 2008)

초록 : 무기 점도증진제를 도입한 고내상 에멀션 중합법에 의해 고강도의 열린 기공을 갖는 미세구조 발포체를 제조하였다. 오일상 점도증진제로 유기화 점토를 사용하였고 수용상 점도증진제로는 무처리된 친수성 점토인 천연 몬모릴로나이트를 사용하였다. 고내상 에멀션의 유변물성은 오일상 점도증진제의 농도와 교반속도가 증가할수록 증가하였는데 이는 연속상 점도와 분산상 점도간의 경쟁과 전단력의 증가를 반영하여 액적의 크기를 감소시켰기 때문이었다. 점도증진제 농도에 따른 액적의 크기 변화는 캐필러리 수와 점도비 사이의 무차원 해석으로 설명할 수 있었다. 고내상 에멀션을 중합하여 제조한 발포체를 대상으로 파괴 강도 및 압축 탄성률로 표현되는 압축 물성을 측정하여 비교하였다. 본 연구에서 제조한 미세기공 발포체 중에서 반응성 작용기를 지닌 유기화 점토를 도입한 발포체의 경우 우수한 압축 물성을 보여 주었다. 이는 유기화 점토가 폴리스티렌 매트릭스 내에 박리된 형태로 존재하여 나노복합 발포체를 이루기 때문으로 사료된다.

Abstract : Reinforced open cell microstructured foams were prepared by the polymerization of high internal phase emulsions incorporating inorganic thickeners. Organoclays were used as oil phase thickener, and sodium montmorillonite was used as aqueous phase thickener. Rheological properties of emulsions increased as oil phase thickener concentration and agitation speed increased, due to the reduced drop size reflecting both competition between continuous and dispersed phase viscosities and increase of shear force. Drop size variation with thickener concentration could be explained by a dimensional analysis between capillary number and viscosity ratio. Upon the foams polymerized by the emulsions, compression properties, such as crush strength and Young's modulus were measured and compared. Among the microcellular foams, the foam incorporated with an organoclay having reactive group showed outstanding properties. It is speculated that the exfoliated silicate layers inside polystyrene matrix, resulting in nanocomposite foam, are the main reason why this foam has enhanced properties.

Keywords : foam, high internal phase emulsion, organoclay, nanocomposite, open cell.

서 론

고내상 에멀션(high internal phase emulsion: HIPE)이란 분산된 액적(droplet)이 최대 충전 부피분율(maximum packing volume fraction)보다 더 많은 부피분율을 차지하는 에멀션을 일컫는 용어이다.¹ 이 경우에는 분산 액적이 서로 닿아 구형을 유지할 수 없게 되어 다면체 구조로 되고 맞닿은 경계면이 점차 얇아진 후 파괴되어 액적이 상호 연결된 열린 액적(open droplet) 구조를 형성하여 최종적으로

로 이연속상(bicontinuous) 구조의 에멀션이 된다. 두 상 중에서 한 상을 중합 등의 방법으로 고체화시키고 나머지 한 상을 제거하게 되면 열린 기공(open cell)의 미세구조 발포체를 얻을 수 있다.

열린 기공 미세구조 발포체는 단열재, 흡수재, 고분자 분리막, 촉매 담체(supports for catalysis), 이온교환수지(ion exchange modules), 조직공학용 스캐폴드(scaffolds in tissue engineering), 약물전달용(controlled release of drugs) 재료로의 활용 가능성이 높으므로 가능한 한 기공의 크기를 작게 하여 표면적을 증가시키는 것이 중요하다. 일반적인 발포체의 경우 고분자 용융체에 가스를 주입하거나 내부에서 가스를 발생시켜 제조하는데, 이 경우 기공의 크기가 수백 μm 정

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

도이고 비등방적 구조를 지니므로 상기 언급한 용도 중에서 단열재 및 흡수제 이외의 용도로는 사용이 거의 불가능하여 고부가가치를 부여하기 어렵다. 이에 비해 HIPE 중합법을 이용한 미세구조 발포체의 경우는 상역전(phase inversion)을 수반하는 유화중합을 통해서 기공의 크기가 수 μm 정도의 미세한 구조까지도 제조할 수 있으므로 표면적을 극대화시킬 수 있다. 이 발포체는 높은 공극률(porosity)을 지니고 있으므로 저밀도의 발포체 구조를 가능하게 하며 임의의 형상으로 성형이 가능하므로 제품의 크기에 영향을 받지 않으며 발포 매체로 유기용매가 아닌 물을 이용하므로 VOC(volatile organic compounds)를 배출하지 않아 환경친화적 측면에서도 이점이 있다.

HIPE 방법으로 균일한 크기를 갖는 열린 기공 미세구조 발포체 개발에 대한 연구는 1982년 Unilever 사에서 시작되었다.² HIPE에 대한 학문적 접근은 Williams 등에 의해 시도되었는데, 그들은 기공 구조와 기공 크기에 영향을 미치는 요인에 대해 연구하였다.^{3,4} 90년대 이후의 연구는 주로 영국의 연구진이 주도하고 있는데, Sherrington 등은 HIPE 중합으로 제조한 발포체를 연속적인 화학공정에 사용하는 방법과 화학적으로 개질하여 기능성을 부여하는 방법을 연구하였다.¹⁵ 이 이외에도 HIPE 발포체를 분리막으로 사용하기 위하여 친수성 작용기를 부여한 후 분리막의 제조, 설계, 사용방법 및 효율에 대한 연구,^{6,7} 수분 흡수특성에 대한 연구 등이⁸ 진행되어 왔다. 최근의 연구 경향은 보다 기능성을 부여하는 방향으로 진행되고 있고, 그 중에서도 발포체의 열적 특성을 향상시키거나 난연성을 부여하는 연구와^{9,10} 초미세 유체로 고내상 에멀션을 제조하여 에멀션 template 용도로 활용하는 연구가¹¹ 활발히 진행되고 있다. 또한 조직공학 분야에서 생체재료(biomaterials) 개발에 응용되고 있는데 골아세포(osteoblast) 성장을 위한 3차원 스케폴드에 적합한 물질로 최근 폭 발적으로 연구가 이어지고 있다.¹²⁻¹⁴ 세포 배양시 일반적 방법인 2차원적 디쉬(Petri dish) 혹은 조직배양 플라스크(tissue culture flask)에서 수행한 것과 비교해 볼 때 3차원 다공질 스케폴드(3-D porous scaffold)에서는 신경돌기(neurite)의 성장속도가 탁월한 것으로 알려져 있다.¹²

본 연구에서는 HIPE의 액적 크기 제어와 발포체의 압축 물성 향상에 목적을 두고 교반속도 및 연속상과 분산상의 점도를 조절하여 에멀션을 제조한 다음 이를 중합시켜 열린 기공 미세구조 발포체를 제조하였다. 저밀도 발포체의 경우 기계적 물성이 확보되어야 하므로 층간삽입(intercalation) 및 박리(exfoliation)를 달성할 수 있도록 유기화 점토(organoclay) 또는 반응성 유기화 점토(reactive organoclay)를 도입하여 열린 기공의 미세구조 고분자/점토 나노복합 발포체를 제조하였고 발포체의 물성을 평가하였다.

실 험

재료 및 시약. 모든 실험에 앞서 스티렌 단량체(SM)는 감압증류하여 정제하였고 divinylbenzene(DVB)은 10% NaOH 수용액 및 증류수로 정제한 후 사용하였다. 계면활성제로는 HLB 값이 4.3인 비이온성 계면활성제 sorbitan monooleate(SMO)을 Aldrich 사로부터 구입하였으며, water는 증류수를, 반응개시제로는 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. 수용상 점도증진제(thickener)로는 Southern Clay Products사의 sodium montmorillonite(Na^+

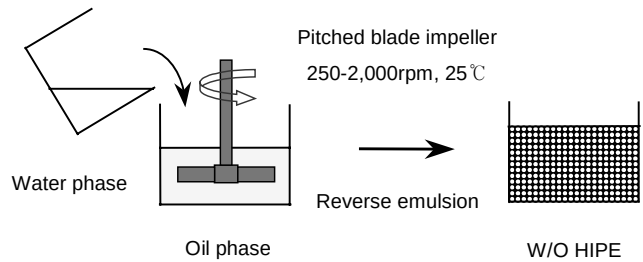


Figure 1. Schematic diagram for preparing water-in-oil type high internal phase emulsion.

MMT)를, 오일상 점도증진제로는 Southern Clay Products 사의 Cloisite 10A(C10A)와 실험실에서 합성한 계면활성제를 상기 Na^+ MMT에 이온교환반응시켜 얻은 반응성 작용기를 갖는 유기화 점토인 dimethyl octadecyl vinylbenzyl clay(ODVC)를 사용하였다. HIPE 제조를 위한 교반기는 50~2000 rpm까지 교반속도 설정이 가능하고 토크의 변화를 측정할 수 있는 기계식 교반기를 사용하였고, 임펠러는 4장의 경사진 블레이드로 구성된 터빈을 사용하였다.

에멀션 제조 및 중합. 고내상 에멀션을 형성시키기 위해, 오일상으로 SM과 DVB에 계면활성제 SMO를 혼합시키고 수용상으로 증류수와 KPS를 혼합시켰다. 오일상 점도증진제를 포함한 SM 11.2 g과 DVB 3.8 g을 합쳐 오일상은 총 15.0 g으로 구성되며 수용상은 수용상 점도증진제를 포함한 증류수 150 g으로 구성된다. 모든 실험에서 계면활성제와 반응개시제의 양은 각각 3.43 g과 0.2 g으로 고정시켰다. 미세상 에멀션 형성은 주어진 교반속도 하에서 혼합된 오일상에 수용상을 한 방울씩 연속투여 방식(dropwise feeding)을 사용하여 혼합과 동시에 W/O(water-in-oil) 미세상을 형성시키면서 총 30분간 교반하였다. 기술한 HIPE를 제조하기 위한 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

상역전이 이루어진 HIPE 조성물을 밀봉한 후 오븐에서 60 °C로 유지하면서 48시간 중합하였다. 중합이 완료된 후에는 개봉한 중합체를 65 °C의 대류 오븐에서 2일간 1차 건조시킨 후, 같은 온도의 진공 오븐에서 단계적으로 감압시켜 가며 미세하게 잔류되어 있는 수분을 건조시켜 최종적인 미세구조 발포체를 얻었다.

물성 측정 및 표면분석. 오일상 및 수용상의 점도, HIPE의 유변물성은 Physica사의 유변물성측정기(MCR 300)를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 제조한 HIPE를 중합하여 얻은 발포체의 형태 및 기공 크기는 SEM(scanning electron microscope: Jeol SEM 5200)으로 관찰하였다. 또한 발포체의 파괴 강도(crush strength)와 압축탄성률(compression modulus)을 측정하기 위하여 UTM(universal testing machine: Lloyd LR 50K)을 사용하여 압축시험을 실시하였다. 압축시험용 샘플은 각 변의 길이가 15 mm인 정육면체 형상으로 제작한 후 밀도를 계산한 다음 시험하였다. 압축시험은 샘플이 최대 90%의 압축변형이 일어날 때까지 0.127 cm/min의 속도로 압축하여 파괴강도 및 압축탄성률을 평가하였다.

결과 및 토론

발포체의 형상 및 미세구조는 구성된 에멀션의 물성과 밀접한 관

계가 있으므로 에멀션의 유변물성을 측정하여 해석하였다. Figure 2는 ODVC를 점도증진제로 사용한 에멀션의 부과한 응력에 따른 점도 변화를 나타낸 것으로 ODVC 농도가 증가할수록, 교반속도가 빠를수록 에멀션의 점도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 부과한 응력이 증가할수록 처음에는 에멀션의 점도가 일정한 creep 거동을 보여주다가 항복응력(yield stress)이상의 응력이 부과되면 에멀션이 파괴되어 유동성이 급격히 증가하는 양상을 보여주고 있다. ODVC 농도의 영향에 비해 교반속도의 영향은 상대적으로 항복응력의 차이가 뚜렷하지 않으나 항복응력 이후의 전체적인 점도는 교반속도가 빠를수록 증가하는 경향은 뚜렷하다. 이는 오일상의 점도증진제 농도가 증가할수록, 교반속도가 빠를수록 수용상 액적의 크기가 작아져 에멀션의 분산안정성이 증가하는 것에 기인하는데, 이는 고내상 에멀션의 분산상 파괴분율이 일정한 경우 항복응력과 저장탄성률은 분산 액적의 크기에 반비례한다는 Princen과 Kiss의 결과와도 일치한다.¹⁵

C10A를 오일상 점도증진제로 사용한 경우는 ODVC의 결과와 유

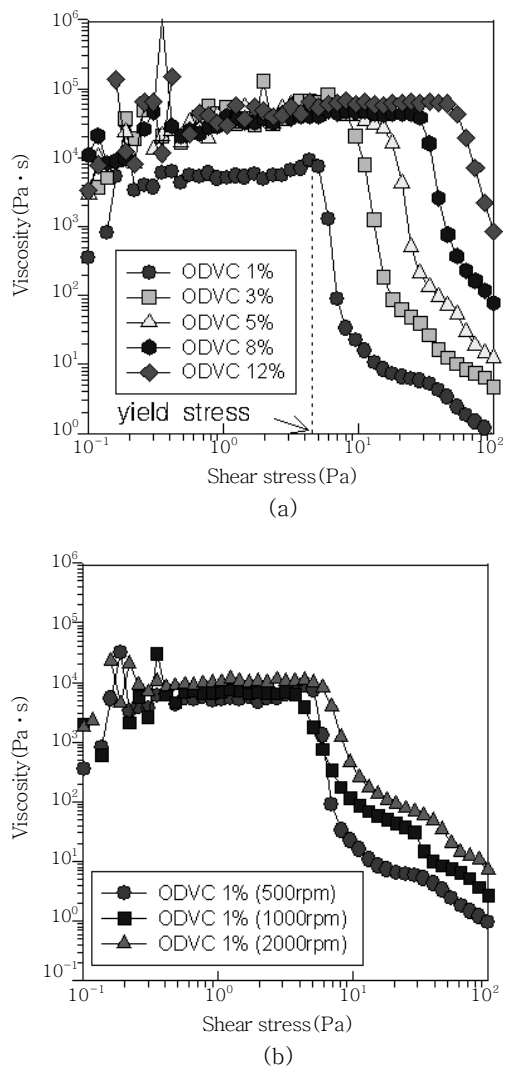


Figure 2. Shear viscosity behavior of HIPEs as a function of shear stress: (a) effect of ODVC concentration and (b) effect of agitation speed.

사한 결과를 보이지만 Na⁺ MMT를 수용상의 점도증진제로 사용한 경우는 다소 다른 경향을 보여 주는데 이는 연속상 및 분산상의 점도 증가가 에멀션의 점도 변화에 미치는 영향이 다르기 때문이다.

점도증진제가 오일상에 첨가될수록 액적 크기가 작아지는 경향은 Figure 3에 나타난 임계 캐필러리 수(critical capillary number)와 연속상 점도에 대한 분산상 점도의 비로 정의되는 점도비(viscosity ratio)와의 관계로부터 설명할 수 있다. 임계 캐필러리 수는 액적 파괴가 일어날 수 있는 캐필러리 수를 표현한 것으로 다음과 같이 정의된다.

$$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (1)$$

여기서 μ_c 는 연속상의 점도, $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, R 은 액적의 반경, σ 는 계면장력을 의미한다. 2차원 신장유동(2-D elongational flow)의 경우에는 점도비에 상관없이 유동의 강도가 충분히 큰 경우, 즉, 계산한 캐필러리 수가 임계 캐필러리 수보다 큰 경우에는 액적이 깨질 수 있음을 예측할 수 있으나, 단순 전단유동(simple shear flow)에서 점도비가 4 이상인 경우에는 유동의 강도가 아무리 강해도 액적을 깰 수 없음을 알 수 있다. 점도증진제가 첨가되지 않은 경우, SM과 DVB로 이루어진 연속상인 오일상의 점도는 $0.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이고 증류수로 이루어진 분산상인 수용상의 점도는 $0.98 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이므로 이 경우 점도비는 대략 1 부근이다. 여기에 오일상 점도증진제를 첨가하면 점도비는 1보다 작은 값을 갖게 되어 교반, 즉, 전단력에 의해 액적을 깰 수 있으나, 수용상 점도증진제를 첨가하면 점도비가 1보다 크게 되어 전단력을 증가시켜도 액적을 깨뜨리기 매우 어렵게 된다. 이는 본 연구에서 사용된 water-in-oil 에멀션에 있어서는 오일상의 점도를 증가시키는 경우가 보다 미세한 액적을 얻을 수 있고, 이는 결국 보다 미세한 기공의 발포체를 얻을 수 있음을 의미한다.

Figure 4는 점도비와 액적 크기와의 관계를 분석하기 위하여 점도증진제 농도에 따른 연속상 및 분산상 각 상의 점도를 측정된 결과이다. 그래프에서 전단속도가 20 s^{-1} 보다 작고 점도가 $10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 보

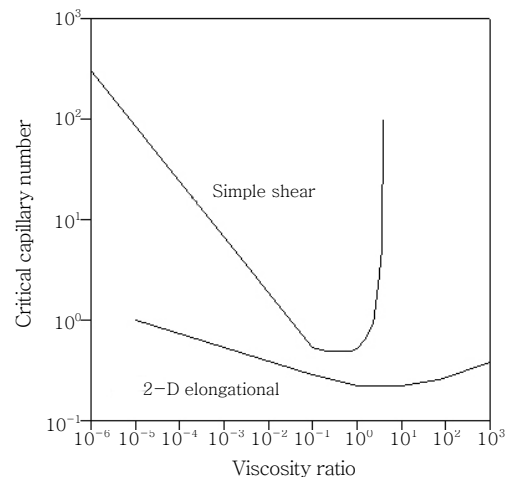


Figure 3. Critical capillary number for drop breakup as a function of viscosity ratio.¹⁶

다 작은 경우에 나타나고 있는 데이터의 비정상적인 요동(fluctuation)은 유변물성 측정기의 측정범위를 벗어나기 때문에 생기는 현상으로 용액이 나타내는 물리적인 현상은 아니다. 오일상의 점도는 ODVC 농도 증가에 따라 점도 증가와 함께 전단담화(shear thinning) 거동이 뚜렷해진다. 한편 수용상의 점도는 Na^+ MMT 농도를 증가시켜도 점도 증가가 뚜렷하지 않고 전단속도에 관계없이 점도가 일정한 뉴턴(Newtonian) 거동을 보여주고 있다. 이는 소량의 ODVC 농도 변화

와 교반속도 변화로 연속상의 점도를 쉽게 조절할 수 있어, 즉, 액적의 크기 조절이 용이해져, 본 연구에서는 ODVC를 사용하는 것이 Na^+ MMT를 사용하는 것보다 미세한 액적을 얻을 뿐만 아니라 액적 크기 제어에도 유리함을 알 수 있다.

오일상의 ODVC 농도를 1%로 고정시키고 교반속도를 달리하며 HIPE를 제조한 다음 이를 중합하여 얻은 발포체의 SEM 사진을 Figure 5에 나타내었다. 교반속도가 2배씩 증가함에 따라 기공의 크

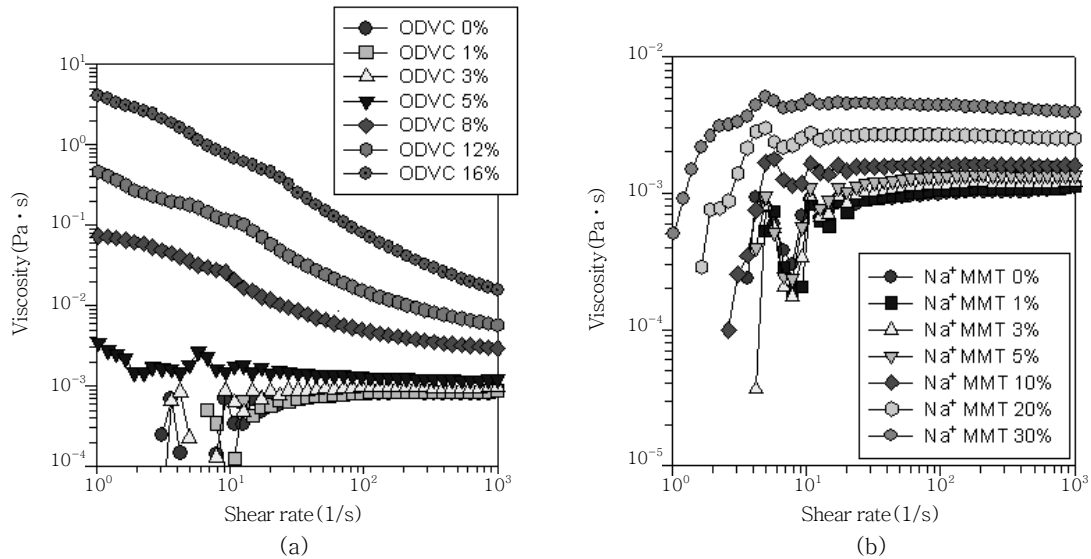


Figure 4. Shear viscosity behavior of clay-dispersed phase as a function of shear rate for various clay concentration: (a) oil phase containing ODVC and (b) aqueous phase containing Na^+ MMT.

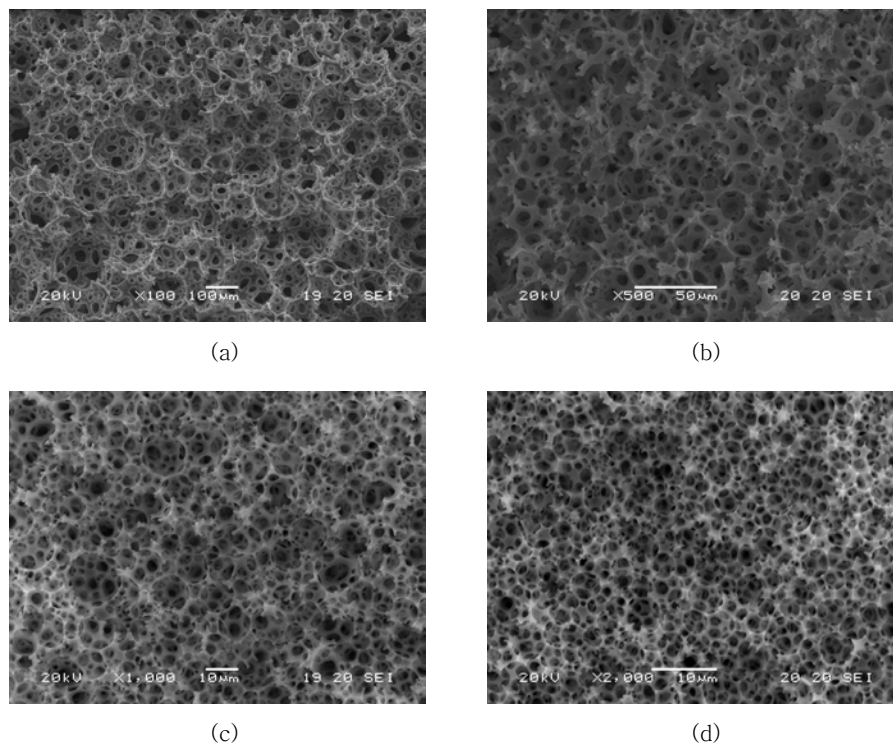


Figure 5. SEM micrographs of microcellular foams prepared at ODVC 1% showing the effect of agitation speed: (a) 250 rpm(bar: 100 μm), (b) 500 rpm(bar: 50 μm), (c) 1000 rpm (bar: 10 μm), and (d) 2000 rpm(bar: 10 μm).

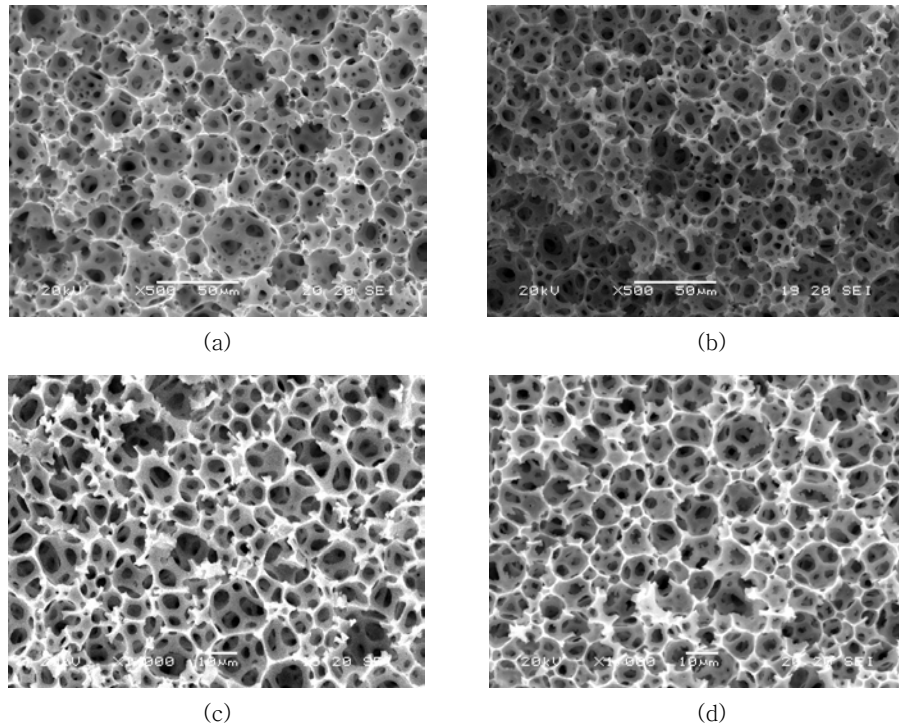


Figure 6. SEM micrographs of microcellular foams prepared at 500 rpm showing the effect of thickener concentration: (a) ODVC 0% (bar: 50 μm), (b) ODVC 5% (bar: 50 μm), (c) ODVC 12% (bar: 10 μm), and (d) ODVC 16% (bar: 10 μm).

기는 대략 100, 30, 10, 3 μm 로 1/3배씩 감소하였고 보다 구형에 가까운 형상을 보이고 있다. 이는 액적 크기가 작아짐에 따라 표면장력이 커지고 액적의 분산안정성이 증가함을 의미한다.

동일한 교반속도에서 ODVC 농도를 달리하며 HIPE를 제조하고 중합한 발포체의 사진을 Figure 6에 나타내었다. 오일상 점도증진제의 농도가 증가함에 따라 기공의 크기가 작아지는데 이는 연속상 점도 이외의 다른 변수가 동일한 경우 식 (1)과 Figure 3으로 예측한 결과와 일치한다.

오일상 점도증진제로 C10A를 사용한 경우에도 농도 증가에 따라 기공의 크기가 감소하는 ODVC와 유사한 경향을 나타내었다. 하지만 수용상 점도증진제 Na^+ MMT를 사용한 경우에는 농도 증가에 따라 기공의 크기가 약간 증가하는 반대의 경향을 보였는데 이는 Figure 3의 점도비 1을 기준으로 점도비가 약간 증가할 경우 액적의 크기가 증가하는 경향과도 정성적으로 일치하고 있다. 한편, 본 연구와는 상이 반대로 구성된 oil-in-water 계에서 에멀션 중합으로 폴리스티렌(PS)을 제조할 때 수용상에 Na^+ MMT를 첨가하면 층간삽입(intercalation) 구조의 PS/ Na^+ MMT 나노복합재료가 생성되므로 Na^+ MMT를 수용상 점도증진제로 사용할 경우에는 이 가능성도 고려하여야 할 것이다.¹⁷

제조한 발포체의 압축 물성을 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 수용상 점도증진제는 농도가 증가함에 따라 기공의 크기가 커지므로 압축 물성 평가는 오일상 점도증진제를 첨가한 경우만 대상으로 하였다. 유기화 점토를 첨가함에 따라 파괴강도와 압축탄성률이 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있는데 C10A의 경우 1% 농도인 경우 최대치를 보이고 이후 점차 감소하는 결과를 보이는 반면

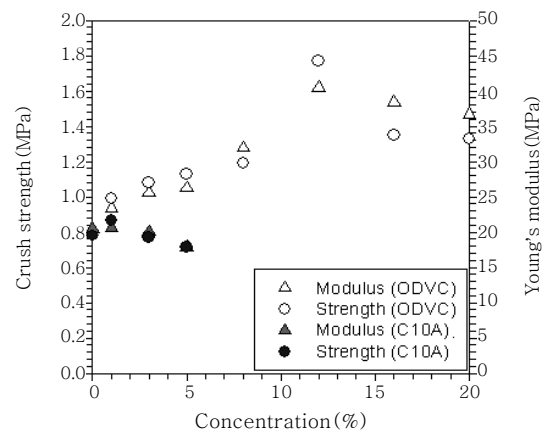


Figure 7. Crush strength and Young's modulus as a function of clay concentration.

ODVC 경우에는 농도 12% 전후까지 계속 증가한 후 감소하는 결과를 나타내어 두 유기화 점토가 발포체의 물성에 미치는 영향에서 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 이는 발포체의 미세구조 차이로 설명이 가능하였다.

Figure 8은 본 연구에서 사용한 점토의 X선 회절(XRD)의 각도에 따른 회절강도를 나타낸 것으로 C10A와 ODVC를 비교해 볼 때 피크를 보여주는 각도를 Bragg의 법칙에 적용해 보면 ODVC의 실리케이트 층간 간격이 약간 넓지만 큰 차이는 없음을 알 수 있다.

PS와 PS/유기화 점토 나노복합재료의 XRD 분석 결과가 Figure 9에 나타나 있다. PS의 XRD 그래프를 기준으로 평가해 보면 C10A

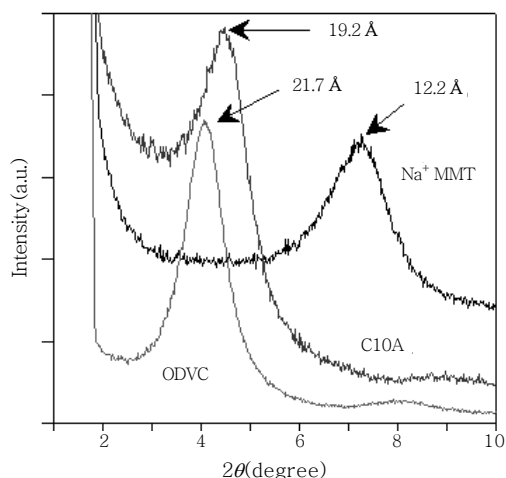


Figure 8. XRD patterns of Na⁺ MMT, C10A, and ODVC.

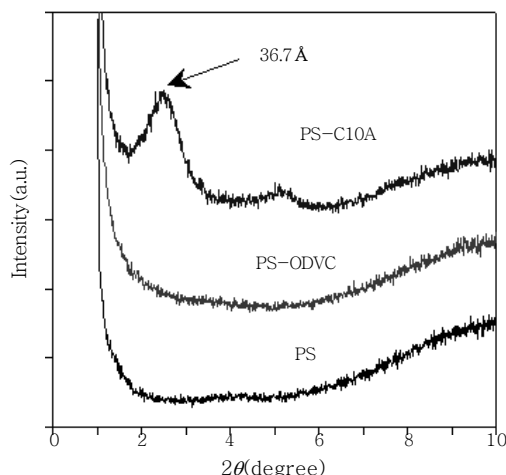


Figure 9. XRD patterns of PS polymer, PS-C10A, and PS-ODVC nanocomposites.

1% 사용한 경우에는 여전히 C10A 점토의 피크가 존재하고 있지만 ODVC 1%를 사용한 경우에는 ODVC 점토의 피크가 사라졌음을 알 수 있다. 이는 중합 후 PS 매트릭스 내에 존재하는 실리케이트 층상 구조의 차이에 기인한다. C10A의 경우 PS 사슬이 실리케이트 층 사이로 삽입되어 층간 간격이 넓어진 층간삽입 구조를 이루는데 반해 ODVC의 경우 반응성 작용기인 vinyl 기가 중합에 참여하여 SM이 직접 실리케이트 층에 그래프트되어 각 층이 낱알이 박리된 구조가 되기 때문이다. 이 경우 일반적인 복합재료와는 차별되는 실질적 의미의 나노복합에 의한 상승효과를 볼 수 있기 때문에 C10A의 경우에 비해 탁월한 물성 향상을 구현할 수 있었다.

결 론

점토를 함유한 고내상 에멀션을 중합하여 열린 기공의 고분자/점토 나노복합 발포체를 제조하였다. 오일상 점도증진제로는 C10A와

ODVC를 사용하였고 수용상 점도증진제로는 Na⁺ MMT를 사용하였다. 발포체의 기공 크기는 에멀션의 액적 크기와 동등하므로 에멀션의 유변물성을 측정하여 기공의 크기를 예측할 수 있었다. 교반속도가 증가하거나 오일상의 점도가 증가할 때 항복응력, 전단탄성률의 증가로 액적의 크기가 감소함을 알 수 있었고, 수용상의 점도가 증가할 경우는 반대 결과를 나타내었다. 제조한 발포체의 압축 물성을 평가한 결과, 오일상 점도증진제로 유기화 점토를 사용한 경우 ODVC의 경우가 C10A에 비해 훨씬 우수한 물성 향상을 얻을 수 있었다. 이는 반응성 작용기가 부착된 유기화 점토에 기인하는 것으로 제조된 발포체는 개별 실리케이트 층이 박리된 구조를 나타내어 나노복합 발포체를 달성할 수 있기 때문으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단의 지역대학우수과학자지원사업(KRF-2007-521-D00149)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. N. R. Cameron and D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 163 (1996).
2. D. Barby and Z. Haq, European Patent 0,060,138 (1982).
3. J. M. Williams and D. A. Wroblewski, *Langmuir*, **4**, 656 (1988).
4. J. M. Williams, A. J. Gray, and M. H. Wilkerson, *Langmuir*, **6**, 437 (1990).
5. D. C. Sherrington, *Chem. Commun.*, 2275 (1998).
6. Z. Bhungara, *Filtration & Separation*, March, 245 (1995).
7. R. J. Wakeman, Z. G. Bhungara, and G. Akay, *Chem. Eng. J.*, **70**, 133 (1998).
8. A. Y. Sergienko, H. Tai, M. Narkis, and M. S. Silverstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2018 (2002).
9. M. A. Hoisington, J. R. Duke, and P. G. Apen, *Polymer*, **38**, 3347 (1997).
10. H. Tai, A. Sergienko, and M. S. Silverstein, *Polymer*, **42**, 4473 (2001).
11. R. Butler, C. M. Davies, and A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, **13**, 1459 (2001).
12. G. Akay, M. A. Birch, and M. A. Bokhari, *Biomaterials*, **25**, 3991 (2004).
13. M. W. Hayman, K. H. Smith, N. R. Cameron, and S. A. Przyborski, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **62**, 231 (2005).
14. M. A. Bokhari, G. Akay, S. Zhang, and M. A. Birch, *Biomaterials*, **26**, 5198 (2005).
15. H. M. Princen and A. D. Kiss, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 176 (1989).
16. H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225 (1982).
17. T. H. Kim, L. W. Jang, D. C. Lee, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191 (2002).