

항균성 PMMA 나노섬유 부직포의 제조

김창남 · 싱즐차이 · 백진영 · 배현수 · 강인규[†]

경북대학교 고분자공학과

(2009년 3월 20일 접수, 2009년 5월 26일 수정, 2009년 5월 26일 채택)

Preparation of Antibacterial Nanofibrous PMMA Nonwoven Fabrics

Chang-Nam Kim, Zhi-Cai Xing, Jin-Young Baek, Hyun-Su Bae, and Inn-Kyu Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University,

1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received March 20, 2009; Revised May 26, 2009; Accepted May 26, 2009)

초록: 본 연구에서는 PMMA의 전기 방사 조건을 자세히 조사하였다. 즉, DMF 및 THF를 용매로 하여 최적의 혼합 비 및 농도를 조사하였다. 또한, 은을 첨가했을 때 용액의 전도성 및 섬유 직경에 대해 검토하였고, 얻어진 나노섬유 부직포의 항균성을 조사하였다. 그 결과 DMF와 THF가 7 : 3이며 18 wt%일 때 섬유형성능이 우수하였고, 은을 1000 ppm 넣어 전기방사하였을 때 섬유 직경은 100–400 nm 이었다. 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과 은 나노입자는 섬유의 테두리에 분포되어 있었으며, 이들은 그램 양성균 및 그램 음성균에 대해 높은 항균성을 나타내었다.

Abstract: In this study, electrospinning conditions for PMMA were studied. Namely, the ratio of DMF and THF and its maximum concentration were examined. Conductivity of the polymer solution containing silver nanoparticles and its effect on fiber diameter were also studied. As the results, the maximum concentration for the electrospinning of PMMA was found at 18 wt%, and the ratio of DMF/THF was 7 : 3. The diameter of nanofibers obtained was 100–400 nm when the PMMA solution containing 1000 ppm silver was electrospun. It was found, from TEM results, that silver nanoparticles were distributed on the edge of fibers and the resulting nanofiber mats showed a good antibacterial activity.

Keywords: PMMA, nanofiber, silver nanoparticles, antibacterial activity.

서 론

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 메타크릴수지라고도 불리우며, 대표적인 열가소성 플라스틱 중의 하나이다. PMMA는 황산, 염산, 질산, 가성소다 등과 같은 무기 약품에는 강한 저항성을 가지고 있다. 그리고, 많은 플라스틱 중에서도 광학적 성질, 투명성, 투과성, 내후성이 매우 우수하다. 여기서 내후성은 장시간 옥외에서 사용하여도 자외선이나 비, 바람 등에 의한 열화가 적고 초기 물성을 잘 보존하는 특성을 말한다. 이러한 특성은 주위 환경의 영향을 많이 받는 에어 필터에 가장 필요한 요소이다.¹

항균 물질에는 매우 다양한 종류가 있으나 인체에 무해하고 휘발 또는 분해가 일어나지 않는 등 안정성이 뛰어나 광범위하게 응용될 수 있는 무기계 항균 물질이 최근 각광을 받고 있는데, 그 중에서도 은(silver)에 대한 관심과 연구가 급증하고 있다.^{2–4} 은은 예로부터 식기나 수저 등의 생활용품에 사용되는 등 인체에 유해한 다른 금속과는 달리 인체에 무해하고 항균성이 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다. 은 이온(Ag⁺)을 사용한 소독의 경우 수십 년 전부터 연구가

되어 왔으며^{5,6} 은 이온에 의한 미생물 불활성화 메커니즘은 효소(enzyme)의 -SH기와 은 이온이 세균의 세포질막(cytoplasmic membrane)에 있는 K⁺ 이온을 방출시킴으로써 세균을 불활성화시킨다고 알려져 있고, 은이 세균의 세포분열을 방해한다는 메커니즘 역시 제안되고 있다.⁷ 은 이온에 관한 연구는 이러한 메커니즘뿐만 아니라 과산화수소(H₂O₂)나 구리 이온과 같은 다른 항균 물질과의 시너지 효과 연구도⁸ 진행되고 있다. 그러나, 용액 상태에서만 존재할 수 있는 은 이온은 응용하는데 많은 제한이 있으므로, 최근에는 고체 상태로 사용이 가능한 나노크기 은 입자(Ag⁰)를 이용한 제품 개발 및 항균성 연구가 활발하다.

최근 전기방사법으로 만들어진 나노섬유 매트와 장점에 나노입자의 특성을 결합시켜 서로의 성능을 향상시키거나 완전히 새로운 기능의 소재를 만들고자 하는 연구가 보고되고 있다.^{9,10} 고분자 나노섬유에 나노입자를 생성시키는 방법으로는 나노입자의 전구체를 고분자 용액에 넣어 전기방사를 실시한 후 나노섬유에서 환원이나 열처리 등의 방법으로 나노입자를 생성시키는 방법과 표면에 코팅을 하는 방법¹¹ 그리고 미리 제조된 나노입자를 고분자용액에 넣어 전기방사를 실시하는 방법^{12–14} 들 수 있다. 표면에 코팅을 하는 방법은 섬유 표면을 알칼리 처리하여 조면화함으로써 수지 부착량을 증가시키는 기술이 활용되고 있으나 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ikkang@knu.ac.kr

방법은 강도 감소가 크고 폐수처리 문제가 발생한다. 또한, 섬유표면에 플라즈마를 이용하여 개질 후 항균제를 도입하는 방법도 있으나 이는 제조 공정이 복잡하다는 단점이 있다. Yang 등은¹⁵ 나노입자를 PAN에 안정화시켜 생성시킨 후 침전하여 은 나노입자를 함유하는 PAN을 제조한 후 이를 다시 녹여서 전기 방사하는 방식으로 은 나노입자를 함유하는 PAN 나노섬유 매트르 처음으로 제조하였다.

본 연구에서는 은나노입자를 함유하는 PMMA 나노섬유 부직포를 제조하고 그들의 특성 및 항균성을 조사하였다.

실 험

시약. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 LG MMA에서 공급받은 것으로 중량평균분자량 약 120,000인 것을 사용하였다. Ag suspension은 (주)Hunion에서 공급받아 사용하였다. 항균성 평가를 위해 사용된 미생물인 *Staphylococcus aureus*와 *Klebsiella pneumoniae*는 Korean Collection for Type Cultures(KCTC)에서 분주 받았으며, 배지의 제조에 사용한 Nutrient broth는 Sigma사의 제품을 사용하였다.

PMMA 용액의 점도측정. 6–26 wt%의 PMMA–DMF 용액을 만든 후 rheometer(LVDV II⁺, Brookfield)를 이용하여 25 °C에서 용액의 점도를 측정하였다.

나노섬유의 제조. DMF와 THF를 7:3으로 혼합하여 PMMA 및 은을 일정비로 혼합하여 전기방사하였다. 이때 방사 거리는 15 cm, 유체 주입 속도는 0.2 mL/h로 고정하였다.

나노섬유의 형태 및 미세구조 관찰. PMMA 및 PMMA/silver 나노섬유의 morphology는 전계형주사전자현미경(FE–SEM, S–4300 HITACHI)을 이용하여 관찰하였다. 섬유 직경 및 분포를 조사하기 위해 FE–SEM(S–4300, HITACHI, LTD)과 영상분석기(TDISE V3.1.73, TECHSAN Co., Ltd.)를 이용하였고, FE–SEM을 통해 얻어진 나노섬유의 사진 이미지를 영상분석기 프로그램을 이용하여 평균직경, 표준편차, 직경분포 등을 얻어 내었다.

전도도 측정. 은 나노입자의 첨가가 나노섬유의 제조에 미치는 영향을 조사하기 위해 conductivity meter(model 125 A+)를 이용하여 은 나노입자의 농도에 따른 전도도 변화를 측정하였다.

자외분광 측정. 나노섬유에 함유된 은나노의 양을 측정하기 위해 PMMA/Ag 용액의 UV스펙트럼을 조사하였다. 시료는 18 wt% PMMA 용액에 은 나노입자를 0, 300, 1000, 2000 ppm으로 혼합하여 준비하였다.

투과형 전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM). TEM을 이용하여 은 나노입자의 확인과 나노섬유 내의 분포를 확인하였다. 또한, 방사된 나노섬유를 초박절편기로 컷팅한 후, 나노섬유의 단면을 관찰하고 섬유 내에 분포되어 있는 은 나노입자를 확인하였다. 시료는 epoxy molding 후 컷팅하거나 grinding 하여 얻은 powder를 물에 분산시켜 카본 코팅된 300 mesh copper grids를 이용하여 나노섬유를 떠낸 후 TEM 관찰을 통해 나노섬유에 은 나노입자의 함유 여부를 확인하였다. TEM의 측정은 HR 모드로 가속 전압 120 kV, 격자 해상도 0.204 nm, 점 해상도 0.36 nm로 하여 실시하였다. EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 나노섬유 표면에 분포하는 은 나노입자를 조사하였다.

항균성 평가.

Growth Inhibition Test: 항균성 평가는 직물의 항균도 시험 방법인 KS K 0693 : 2001에 의거하여 나노섬유의 항균도를 평가하였다.^{16,17} 항균성의 평가를 위하여 PMMA, PMMA/silver 나노 방사 부직포를 전기방사법을 이용하여 제조한 것을 사용하였다. 제조된 부직포들은 실험에 사용되는 모든 실험 기구와 함께 autoclave에서 120 °C로 30분간 멸균하였고, 고압 증기 멸균 후 UV light 하에서 건조시킨 시료들을 1×1 cm의 크기로 잘라 0.4 g 준비하였다. 시험균주는 *Staphylococcus aureus*와 *Klebsiella pneumoniae*를 사용하였고, 보존 균주를 한천 배지에 이식하고 incubator에서 하루 동안 배양하였다. 배양된 균을 1백금이 취하여 액체 배지 20 mL에 이식한 후 shaking incubator에서 24시간 배양하였다.

24시간 배양된 균액을 0.5 mL 취하여 멸균수를 이용하여 200배 희석하였고, 이 희석균액을 멸균된 0.4 g의 나노섬유 부직포가 들어있는 vial에 각각 0.2 mL씩 접종하고 incubator에서 배양하였다. 이 때 vial 하나는 시료가 들어있지 않은 상태로 균액만 접종하여 control로 사용하였다. 18시간 동안 배양시킨 후, 각각의 vial에 중화용액 20 mL를 넣고 강하게 흔들어 시료에 붙은 균을 떼어내고 이 액을 1 mL씩 채취하여 생리식염수로 10배 희석 계열을 만들고, 한천 배지에 1 mL씩 접종하였다. 37 °C에서 24시간 배양한 후 생육한 colony수를 측정하고 희석배율을 곱하여 생균수를 산출하였다. 감균률의 산출식은 다음과 같다.

$$\text{Growth inhibition (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

이때 A는 control로 사용된 vial의 균액으로부터 구한 생균수이고, B는 시료가 들어있는 vial에서 구한 생균수이다.

Inhibition Zone Test: 시험균주는 *Staphylococcus aureus*와 *Klebsiella pneumoniae*를 사용한다. 보존 균주를 한천 배지에 이식하고 incubator에서 하루 동안 배양한다. 배양된 균을 1백금이 취하여 액체 배지 20 mL에 이식한 후 shaking incubator에서 24시간 배양한다. Shaking incubator에서 24시간 길러진 배양액을 고체 배지 위에 도말한다. 균이 배양된 고체 배지위에 준비된 시료를 지름이 1 cm 정도 되는 원형으로 잘라 얹어 둔다. 시료를 얹어둔 고체 배지를 incubator에서 24시간 동안 배양한다. 24시간 후 incubator에서 꺼낸 고체배지의 inhibition zone을 확인한다.

결과 및 토론

PMMA 용액의 점도 및 나노섬유. Rheometer를 이용하여 온도 25 °C에서 DMF 용매를 이용한 PMMA 용액의 점도를 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 나노섬유 형성을 알아보기 위한 선행조건이 점도 측정이기 때문에 PMMA의 농도를 6–26 wt%로 변화시켜 점도를 측정하였다. PMMA–DMF 용액은 농도가 약 18–20 wt% 부근 즉, 점도 값이 약 75 cPs인 지점에서 나노섬유가 잘 형성되는 것을 확인하였다. 이것은 각 용액에서 PMMA 사슬의 얽힘(entanglement)에 의한 급격한 점도변화에 기인한 것이며 전기방사 시 섬유화가 가능한 적정농도를 시사하는 것이다.¹⁸

농도에 따른 점도변화는 전기방사에 의해 얻어지는 섬유화에 중요한 영향을 준다. 점도가 높을 경우 표면장력의 극소화에 의한 유체의

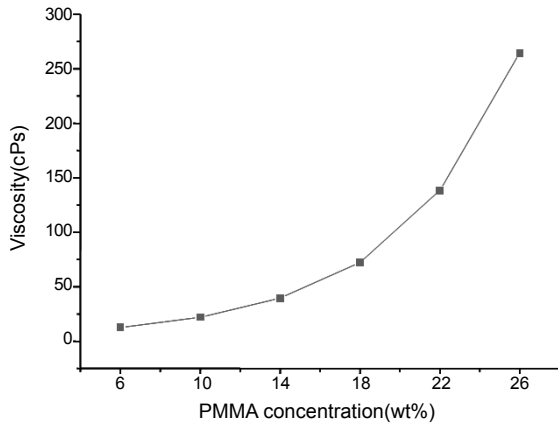


Figure 1. Viscosity of PMMA solutions dissolved in DMF as a function of solution concentration.

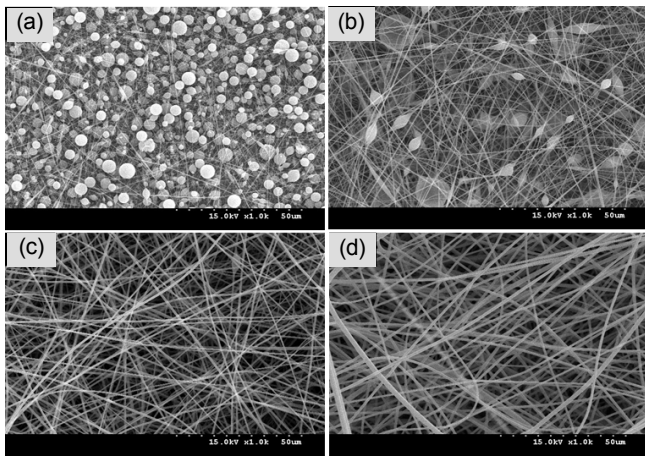


Figure 2. SEM micrographs of electrospun fibers obtained from PMMA with different concentration of DMF solution: (a) 10; (b) 14; (c) 18; (d) 22 wt% .

흐름성이 현저히 낮아져 분사가 어려워지고 또한 너무 낮을 경우는 고분자 사슬의 얽힘에 의한 섬유형성이 어려워 섬유화가 이루어지지 않는다. 점도가 낮을 경우 Figure 2의 (a) 10 wt%, (b) 14 wt%와 같이 bead와 섬유가 연속상의 형태로 축적되고 점도가 높을 경우 (c) 18 wt%, (d) 22 wt%에서 나타난 바와 같이 bead가 존재하지 않는 나노섬유가 얻어지는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 최적조건으로 (c) 18 wt%의 농도를 사용하여 나노섬유를 제조하였다.

전압이 섬유의 형태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PMMA/silver 혼합비, 농도, 방사거리, 유체주입속도 등을 일정하게 유지하고 전압만을 8–20 kV 범위내에서 변화시켜 나노섬유를 제조하였다. 그 결과 Figure 3에 나타내는 바와 같이 전압에 의한 섬유의 모폴로지 차이는 농도에 따른 차이만큼 크지는 않았다. 전압이 (a) 8 kV와 (b) 12 kV인 경우 섬유의 직경이 큰 것을 알 수 있으며, (c) 16 kV와 (d) 20 kV에서는 섬유의 직경이 (a)와 (b) 보다 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

PMMA를 DMF에 용해시켜 방사하였을 경우 섬유의 직경이 평균 500 nm 이상이었다. 따라서, 섬유의 제조에 많이 사용되고 있는 THF

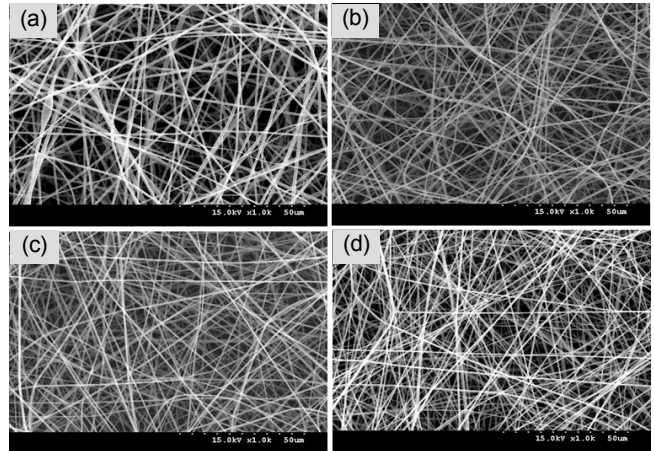


Figure 3. SEM micrographs of PMMA nanofibers mat obtained at different voltage: (a) 8; (b) 12; (c) 16; (d) 20 kV.

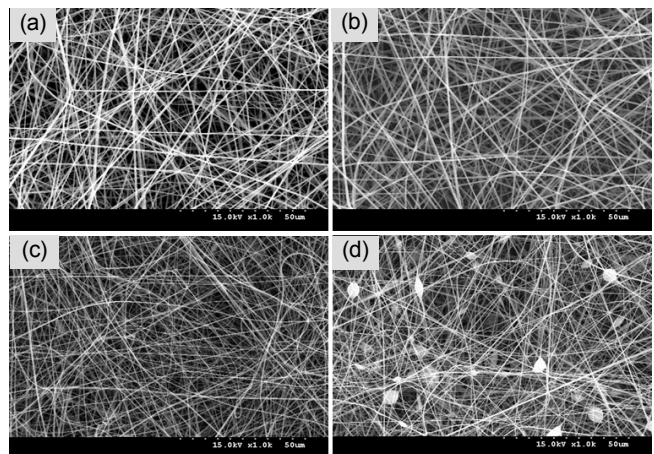


Figure 4. SEM micrographs of PMMA nanofibers obtained from different weight ratio of DMF and THF: (a) 10:0; (b) 9:1; (c) 7:3; (d) 5:5 (w/w%) at the concentration of 18 wt%.

를 혼합하여 전기방사하였다. Figure 4는 DMF와 THF를 (a) 10/0, (b) 9/1, (c) 7/3, (d) 5/5의 비율로 혼합하여 18 wt%의 농도로 맞추어 방사한 나노섬유를 나타내고 있다. Figure 4에서 알 수 있는 바와 같이 단일용액 (a)와 혼합용액 (b), (c) 모두 bead가 존재하지 않는 원통형의 깨끗한 형태를 갖는 섬유를 제조할 수 있었지만 (d)에서는 bead가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 섬유의 직경을 비교해 볼 때 DMF/THF를 7/3의 비율로 사용하여 얻은 (c)가 가장 가는 섬유를 형성하였다.

방사용액내의 은 나노입자 농도를 300–2000 ppm 범위에서 변화시켜 전기방사함으로써 항균성 나노섬유를 제조하고자 하였다. Conductivity meter를 이용하여 은을 함유하는 고분자용액의 전도도를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 그 결과 PMMA에 은 나노입자가 (a) 0, (b) 300, (c) 1000, (d) 2000 ppm로 증가함에 따라 전도도는 25에서 225 μ S로 증가하였다.

Hunion사의 은 콜로이드의 분석을 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼을 사용하였으며, UV-vis 흡광 스펙트럼을 이용하여 분석한 결과는

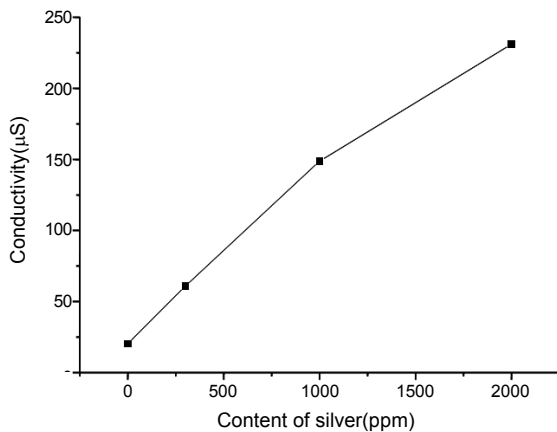


Figure 5. Electric conductivity of PMMA solution as a function of silver concentration: 18% PMMA, DMF/THF (7/3).

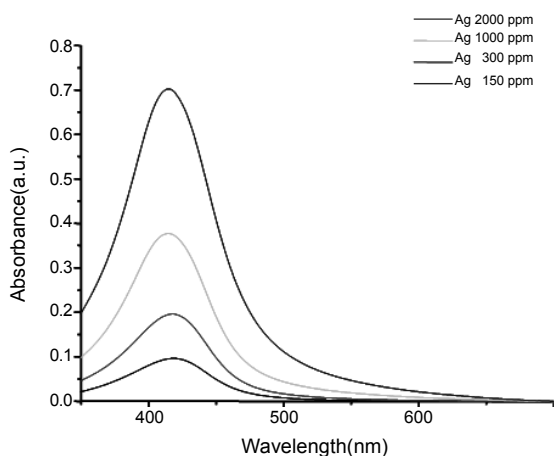


Figure 6. Changes in UV-Visible absorption spectra of silver nanoparticles in PMMA/silver solution.

Figure 6에 나타내었다. UV-vis를 이용하여 흡수피크를 측정한 결과 420 nm 부근에서 은 고유의 피크가 나타나는 것을 확인하였으며, UV-vis 흡광 스펙트럼으로 확인된 은 나노입자의 용액을 사용하여 나노섬유를 제조하였다.

전도도가 다른 고분자용액을 이용하여 전기방사한 후 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 전도도의 증가에 따라 은이 (a) 0 ppm 들어있는 나노섬유에 비해 (b) 300, (c) 1000, (d) 2000 ppm 들어 있는 나노섬유의 직경이 점점 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

은 나노입자의 농도를 1000 ppm로 맞추어 전기 방사한 서로 다른 100개의 섬유가닥을 표본으로 나노섬유의 사이즈를 측정하였으며, 나노섬유의 직경분포의 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그 결과 직경은 100–400 nm에 걸쳐 분포되었으며 평균직경은 300 nm를 나타내었다.

은을 함유하는 나노섬유의 특성. 은 나노입자의 농도를 1000 ppm으로 맞추어 나노섬유를 제조하고 TEM 측정을 통해 은 입자의 존재를 확인하였다(Figure 9). 투과전자현미경으로 PMMA/silver의 나노섬유를 확인한 결과 5–10 nm 크기의 은 나노입자가 PMMA 나노섬유 위에 수십 나노 간격으로 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 세

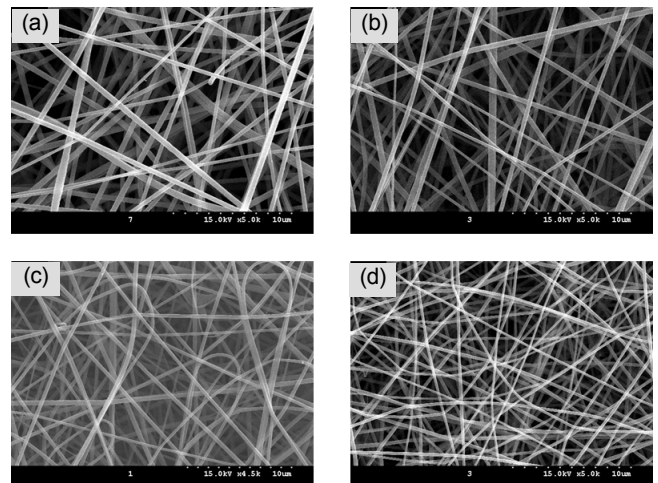


Figure 7. SEM micrographs of PMMA nanofibers obtained at different concentration of silver nanoparticles: (a) 0; (b) 300; (c) 1000; (d) 2000 ppm using the DMF/THF (7/3) as the solvent (18 wt% PMMA).

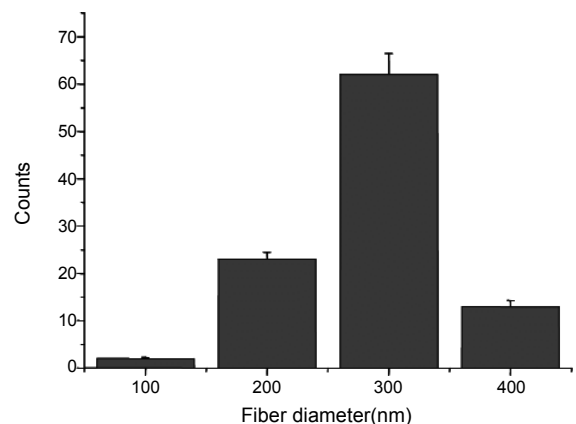


Figure 8. Diameter distribution of PMMA/silver (1000 ppm) nanofiber electrospun from 18 wt% PMMA solution.

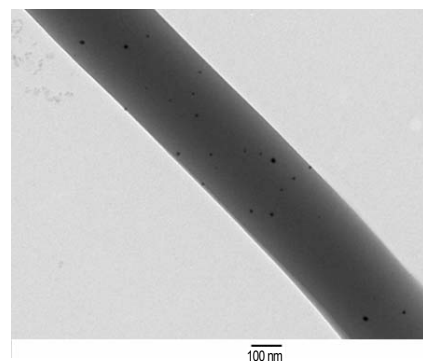


Figure 9. TEM view of PMMA nanofiber containing 1000 ppm silver.

균의 크기가 1 μm 내외이므로 은 나노입자의 분포도를 고려해 볼 때 본 연구에서 제조한 PMMA 나노섬유 부직포는 항균성을 가질 것으로 예측된다.

한편, ultramicrotome으로 나노섬유를 컷팅한 후 나노섬유의 단면

을 TEM으로 관찰하여 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그 결과는 나노입자가 PMMA 나노섬유의 테두리에 박혀 있음을 알 수 있었다. 이것은 섬유 형성 후는 나노입자가 migration에 의해 표면층으로 이동되었기 때문인 것으로 생각된다.

EDS는 주사전자현미경(SEM)에 부착되어 있는 원소 분석 장비이다. 이 장비를 이용하여 은 나노입자의 함유여부를 분석한 결과는 Figure 11에 나타내었다. EDS로 나노섬유의 표면을 분석한

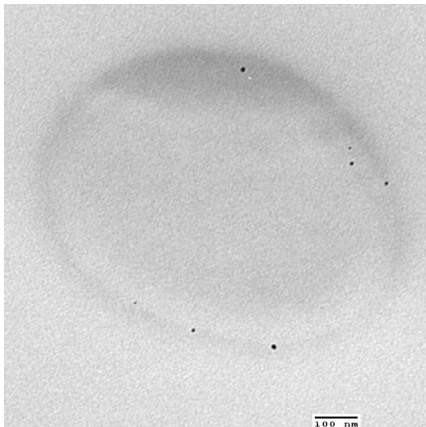


Figure 10. Cross section view of PMMA nanofiber containing 1000 ppm silver measured by TEM.

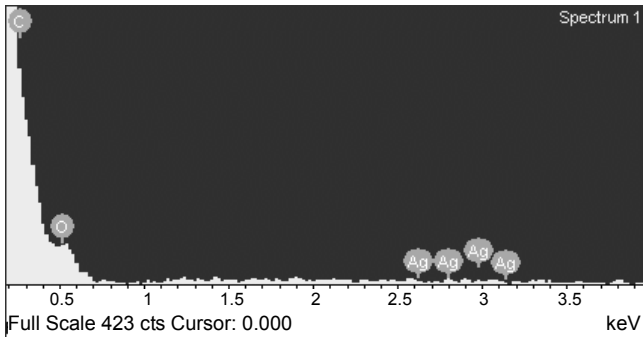


Figure 11. Energy dispersive spectroscopy of PMMA/silver nanofiber mats.

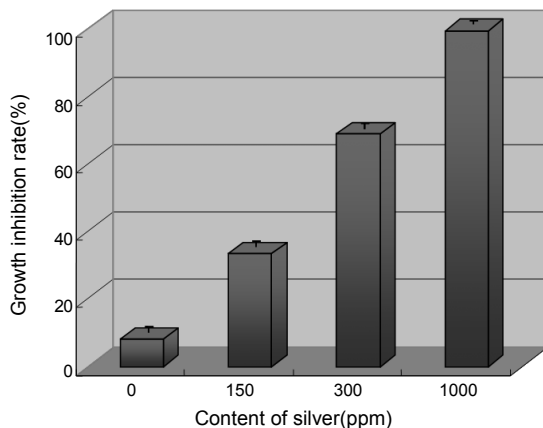


Figure 12. Growth inhibition rate of *Staphylococcus aureus* on electrospun PMMA nanofiber mats.

결과 PMMA/silver 나노섬유에서 은 나노입자가 PMMA 나노섬유 표면에 분포되어 있다는 것을 피크로 확인할 수 있었다.

나노섬유 부직포의 항균성. 전기 방사법을 이용하여 제조된 PMMA, PMMA/silver 나노섬유 부직포를 고압 증기 멸균하여 항균실험을 실시하였다. Figure 12는 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)에 대한 PMMA, PMMA/silver, 나노섬유 부직포의 항균성을 나타낸 결과이다. PMMA만을 방사한 나노섬유 부직포의 경우 약 10%로서 거의 항균성을 나타내지 않았다. 그러나, 은 나노입자를 첨가하게 되면 항균력이 증가하여 은 나노입자를 1000 ppm 첨가한 PMMA 나노섬유 부직포는 100%에 가까운 감균율을 보였다. PMMA, PMMA/silver 나노섬유 부직포의 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae*)에 대한 항균성은 Figure 13에 나타내었다. PMMA/silver 나노섬유의 폐렴균에 대한 항균성은 포도상구균에 대한 항균성 결과보다 약간 높았다. 결론적으로 은 나노입자를 PMMA와 혼합하여 전기 방사하였을 때 얻어진 나노섬유 부직포는 *Staphylococcus aureus* 및 *Klebsiella pneumoniae* 모두에 대해 높은 항균성을 보였다.

Figure 14(a)는 *Staphylococcus aureus*에 대한 PMMA, PMMA/silver 나노섬유 부직포의 inhibition zone을 나타낸 결과이다. PMMA만을 방사한 나노섬유 부직포에서는 inhibition zone이 형성되지 않았으나, 은 나노입자를 1000 ppm 함유한 PMMA 나노섬유 부직포에서 inhibition zone이 형성되었다. Figure 14(b)는 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 PMMA, PMMA/silver 나노섬유 부직포의 inhibition zone을 나타낸 결과이다. *Staphylococcus aureus*와 마찬가지로 PMMA 나노

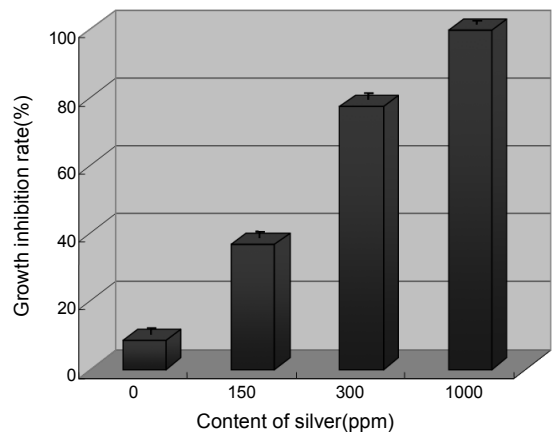


Figure 13. Growth inhibition rate of *Klebsiella pneumoniae* on electrospun silver nanofiber mats.

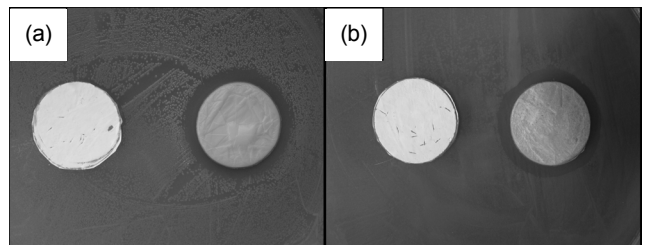


Figure 14. Effect of silver nanoparticles on the growth inhibition : (a) *Staphylococcus aureus*; (b) *Klebsiella pneumonia*.

섬유 부직포는 inhibition zone이 나타나지 않았으나, 은 나노입자를 1000 ppm 포함유하는 PMMA/silver 나노섬유 부직포는 inhibition zone을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 은 나노입자를 PMMA 나노섬유에 도입하고 그들의 특성과 항균성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. PMMA를 DMF/THF 혼합용매에 18 wt%로 녹여 전기방사하였을 때 얻어진 섬유의 직경은 200–400 nm 범위이었다. PMMA 나노섬유에서 은 나노입자는 섬유의 테두리 부분에 존재해 있음을 TEM으로 확인하였다. 직물의 항균성을 측정하기 위하여 *Staphylococcus aureus*와 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 감균율 측정과 inhibition zone test를 하였다. 감균율의 측정 결과 PMMA에 1000 ppm의 은 나노입자가 함유된 나노섬유는 100%에 가까운 항균능력을 보였다. Inhibition zone test에서는 PMMA에 1000 ppm의 은 나노입자를 함유되었을 때 inhibition zone이 형성되었다.

감사의 글: This research was financially supported by the Ministry of Education Science Technology (MEST) and Korea Industrial Technology Foundation (KOTEF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation and by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (MOEHRD, Basic Research Promotion Fund) (KRF-2007-211-D00031).

참 고 문 헌

1. M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, and B. Erman, *Polymer*, **43**, 3303 (2002).
2. S. K. Lim, S. K. Lee, S. H. Hwang, and H. Y. Kim, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1265 (2006).
3. J. X. Li, J. Wang, L. R. Shenm, Z. J. Xum, P. Li, G. J. Wan, and N. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 8155 (2007).
4. M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, *Biotechnol. Adv.*, **27**, 76 (2009).
5. W. C. Cecil, M. P. Charles, and W. K. Paul, *J. AWWA*, **54**, 208 (1962).
6. L. W. Richard, *J. AWWA*, **55**, 881 (1963).
7. B. T. Obert and P. G. Charles, *CRC Crit. Rev. Environ. Cont.*, **18**, 295 (1989).
8. R. Pedazhur, D. Katzenelson, N. Barnea, O. Lev, H. I. Shuval, B. Fattal, and S. Ulitzur, *Water Sci. Technol.*, **42**, 293 (2000).
9. X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, and Y. Wei, *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 1325, (2005).
10. S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, and Y. Cohen, *Langmuir*, **21**, 5600 (2005).
11. Q. F. Wei, H. Ye, D. Y. Hou, H. B. Wang, and W. D. Gao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2384 (2006).
12. X. Y. Xu, Q. B. Yang, Y. Z. Wang, H. J. Yu, X. S. Chen, and X. B. Jing, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2081 (2006).
13. W. K. Son, J. H. Youk, and W. H. Park, *Carbohydr. Polym.*, **65**, 430 (2006).
14. H. K. Lee, E. H. Jeong, C. K. Baek, and J. H. Youk, *Mater. Lett.*, **59**, 2977 (2005).
15. Q. B. Yang, D. M. Li, Y. L. Hong, Z. Y. Li, C. Wang, S. L. Qiu, and Y. Wei, *Synth. Met.*, **137**, 973 (2003).
16. C. H. Hong, H. S. Kim, H. H. Park, Y. H. Kim, S. B. Kim, and T. W. Hwang, *Polymer (Korea)*, **30**, 402 (2006).
17. S. J. Park, B. J. Kim, and J. M. Rhee, *Polymer (Korea)*, **27**, 235 (2003).
18. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1149 (2001).