

용매의 반복 방향성 결정화를 통해 제작된 새로운 다공성재료

김현진 · 이종휘[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부

(2014년 7월 8일 접수, 2014년 7월 29일 수정, 2014년 7월 30일 채택)

Novel Porous Materials Prepared by Repeated Directional Crystallization of Solvent

Hyun Jin Kim and Jonghwi Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heukseok-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received July 8, 2014; Revised July 29, 2014; Accepted July 30, 2014)

초록: 본 연구에서는 디메틸실록산과 벤젠으로 구성된 단량체 용액에 방향성 결정화를 두 차례 진행하여 새로운 기공 구조를 제작하였다. 우선 첫 번째 용매의 방향성 결정화를 통해 벌집 형태의 기공 구조를 제작하였다. 상기 용액을 다시 담지한 뒤, 다시 방향성 결정화를 진행하게 되면 벌집 형태의 기공 구조 내에 또 다른 기공 구조가 혼재되어 있는 새로운 구조를 얻을 수 있었다. 반복된 방향성 결정화로 제조된 다공성 소재는, 한번의 방향성 결정화로 제조된 소재보다 압입탄성계수와 압입경도가 높았으며, 높은 농도의 용액으로 두 번째 방향성 결정화가 진행된 경우에 최대 증가치(압입탄성계수: 2140% 증가, 압입경도: 2330% 증가)를 얻을 수 있었다. 반면, 두 번째 방향성 결정화가 진행된 경우, 첫 번째 방향성 결정화만 진행된 경우보다 기공률과 접촉각은 감소하였으며, 높은 농도의 용액으로 두 번째 방향성 결정화가 진행된 경우 이들 물성의 최대 감소(기공률: 21% 감소, 접촉각: 36% 감소)를 관찰할 수 있었다.

Abstract: Herein, novel porous structures were fabricated from monomer solutions of dimethylsiloxane and benzene by directional crystallization in twice. First, a honeycomb-like structure was fabricated by 1st directional crystallization of solvent. By infiltration of the solution and subsequent 2nd directional crystallization, novel structures of different pores in the honeycomb-like structure were fabricated. The porous materials prepared by the repeated directional crystallization have higher indentation modulus and hardness than those of the samples prepared by single directional crystallization. When a higher solution concentration was used in 2nd directional crystallization, the maximum increase (indentation modulus: 2140% increase, indentation hardness: 2330% increase) was obtained. On the other hand, porosity and contact angle were lower in the samples from 2nd directional crystallization than those from 1st directional crystallization. A large decrease was observed, when a relatively high concentration was used in 2nd directional crystallization (porosity: 21% decrease, contact angle: 36% decrease).

Keywords: porous materials, polydimethylsiloxane, melt crystallization, directional freezing, ice templating.

서 론

폴리디메틸실록산(PDMS)은 유연성, 절연 강도, 기체 침투력, 압축력과 같은 측면에서 우수한 성질을 나타내고, 온도에 따른 기계적 물성의 변화 폭이 좁아 다양한 온도 범위에서 사용 가능하며, 낮은 화학 반응성 및 무독성을 나타내는 점에서 최신 연구 동향에 빠질 수 없는 고분자로 자리잡게 되었다.¹⁻³ 특히 다공성 구조로 제조될 경우 낮은 탄성 계수를 지니며 기계적 변형에 hysteresis가 적어 고감도를 요구하는

측각 센서 분야에 널리 연구되고 있다.^{4,7}

본 연구에서는 이러한 폴리디메틸실록산에 방향성 결정화(directional crystallization, DC)를 적용하여 기공 구조를 제작하고 그에 따른 다양한 기계적 물성을 분석하는 연구를 진행하였다. 대표적으로 고분자의 기공 구조를 제작하는 방법인 발포와는⁸⁻¹⁰ 달리 방향성 결정화는^{11,12} 기공 구조를 규칙적으로 정렬할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 결정화 시 인위적으로 형성시키는 온도 구배에 따라 단차원 혹은 고차원의 결정 성장을 유도할 수 있고, 이 결정을 동결 건조나 에칭과 같은 공정을 통해 제거함으로써 정렬된 기공 구조를 제작할 수 있다. 특히 본 연구에서는 위와 같은 방향성 결정화를 두 번 진행하였다. 즉 첫 번째 방향성 결정화를 통해 제작한 기공

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leex303@gmail.com

구조 내에서 다시 한번 방향성 결정화를 진행하여, 기공 구조 내에 또 다른 형태의 기공 구조가 혼재되어 있는 새로운 구조를 연구하였다. 또한 두 번째 방향성 결정화가 기계적 물성에 미치는 영향, 더 나아가 두 번째 방향성 결정화 시에 사용한 고분자 용액의 농도가 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 압입탄성계수, 압입경도, 기공률 및 접촉각을 측정하였다.

실 험

시약. 에폭사이드가 기능기로 부착된 폴리디메틸실록산(PDMS)의 단량체인 UV 9300과 광가교제인 UV 9300C는 Momentive(300 cstks, at 25 °C, Korea)에서, 벤젠(99.5%)은 삼진화학(Korea)에서, 에천트로 사용된 아세토니트릴(HPCL grade)은 J.T. Baker(USA)에서 구입하였다.

1차 방향성 결정화. UV 9300과 UV 9300C를 혼합(100:5 질량비)한 뒤, 이를 벤젠에 녹여 5 wt%의 용액 3 g을 제작한다. 위 용액을 지름 5.7 cm의 알루미늄 접시(D57-100, Korea Ace Scientific, Korea) 안에 붓고, 이를 액체 질소 위에 올려 놓는다. 이 때 액체 질소의 높이를 조절하여 동결 속도를 조절할 수 있는데, 이 경우에는 -8 °C/s의 속도로 동결을 진행하였다. 동결이 완료된 샘플을 곧바로 -14 °C의 냉동실 안으로 옮긴 뒤, UV 램프를 사용하여 광가교를 5시간 동안 진행하였다.¹³ 이 때 샘플과 UV 램프간의 간격은 15 cm이며, UV의 파장대는 365 nm이다. 광가교가 완료된 샘플을 -18 °C의 아세토니트릴에 24시간 동안 담가 벤젠 결정을 제거한다.¹⁴ 위 에칭 과정을 모두 마친 샘플을 상온에서 건조시켜 최종 샘플을 제작하였다. 이 샘플을 ‘DC1’이라 명명하였다.

2차 방향성 결정화. UV 9300과 UV 9300C를 혼합(100:5 질량비)한 뒤, 이를 벤젠에 녹여 5, 10 wt%의 용액을 각각 제작한다. 위 두 용액에 1차 방향성 결정화를 통해 제작한 DC1을 1시간 동안 담가 놓는다. 용액을 흡수하여 팽윤된¹⁵ DC1을 두께 16 μm의 알루미늄 호일을 이용하여 액체 질소 위에 올려 놓고 -14 °C/s의 속도로 동결을 진행하였으며, 1차 방향성 결정화와 마찬가지로 동결이 완료된 샘플을 곧바로 -14 °C의 냉동실 안으로 옮긴 뒤, UV 램프를 사용하여 광가교를 5시간 동안 진행하였다. 또한 광가교가 완료된 샘플을 -18 °C의 아세토니트릴에 24시간 동안 담가 벤젠 결정을 제거한 뒤, 상온에서 건조시켰다. 2차 방향성 결정화 시, 5 wt%의 용액을 사용하여 제작한 샘플을 ‘DC2(5)’, 10 wt%의 용액을 사용하여 제작한 샘플을 ‘DC2(10)’이라 명명하였다.

모폴로지 분석. DC1, DC2(5), DC2(10)의 표면 및 단면 구조를 분석하기 위하여 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, S-3400N, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 분석 시, 가속 전압은 5 kV로 가하였으며, 최종 샘플에 carbon coater (Hitachi, Japan)를 사용하여 백금 코팅을 15 kV에서 120초간

진행하였다.

압입탄성계수(Indentation Modulus)와 압입경도(Indentation Hardness) 측정. 지름 2 mm의 구형팁(알루미늄)이 일정한 속도로 샘플을 압축하고, 그 때 가해지는 하중을 전자저울(A&D Company, Japan)이 측정할 수 있도록 장치를 설계하여 압축률 대비 하중을 분석하였다(Daihan-Science, Korea). 이때 압축속도는 스테이지 모터(P&I Micro, Germany)를 사용하여 제어하였고, 본 연구에서는 1.667 mm/s의 속도로 샘플을 압축하였다. 위와 같은 분석은 각 샘플 당 5 차례씩 진행되었다. 그리고 압입탄성계수는 Oliver-Pharr 모델을¹⁶⁻²⁰ 이용하여 계산하였다. 압입탄성계수, E_r 은 식 (1)에서도 살펴볼 수 있듯이 elastic contact stiffness, S 와 projected area of contact, A 와 관련이 있다.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (1)$$

이 때 면적 A 는 식 (3)으로 표현되는 반지름 a 의 값으로 산출될 수 있다.

$$A = \pi a^2 \quad (2)$$

$$a = \sqrt{2h_c R - h_c^2} \quad (3)$$

R 은 구형팁의 반지름 1 mm를, h_c 는 접촉 깊이를 나타낸다. 또한 접촉 깊이 h_c 는 식 (4)와 같이 산출될 수 있다.

$$h_c = h_{\text{Max}} - \varepsilon \frac{P_{\text{Max}}}{S} \quad (4)$$

이 때 h_{Max} 는 구형팁으로 인하여 압축된 깊이의 최대값을, P_{Max} 는 압축 시 가해진 하중의 최대값을, ε 은 구형팁의 기하학적 구조에 따른 상수 값을 나타낸다. 본 연구에서는 구형에 해당하는 값인 0.75를 사용하였다. 또한 압입경도(H)는 식 (5)와 같이 P_{Max} 와 S 로 산출될 수 있다.

$$H = \frac{P_{\text{Max}}}{S} \quad (5)$$

기공률 측정. 샘플의 기공률을 측정하기 위하여 각 샘플의 무게를 잰 뒤, 이를 에탄올에 담가 놓았다. 24시간이 지난 후, 에탄올에 의해 젖은 샘플의 무게를 잰다. 위 두 경우의 무게차를 이용하여, 기공 안에 스며들어난 에탄올의 무게를 산출한 뒤, 식 (6)을 이용하여 기공률을 계산하였다.²¹

$$P = \frac{\frac{M_E}{\rho_E}}{\frac{M_P}{\rho_P} + \frac{M_E}{\rho_E}} \quad (6)$$

이 때 M_n 와 M_w 는 샘플에 스며들어난 에탄올의 무게, 에탄올에 담가 놓기 전의 샘플 무게를 각각 나타내며, ρ_n 는 에탄올의 밀도인 0.789 g/cm^3 , ρ_p 는 UV9300의 밀도인 0.99 g/cm^3 를 나타낸다.

접촉각 측정. 샘플 표면의 접촉각을 측정하기 위하여 Phoenix 450 접촉각 분석 장비(surface electro optics, Gyeonggi-do, Korea)를 사용하였다. 위의 장치를 사용하여 얻은 이미지를 Image J software(national institutes of health, Bethesda, MD, USA)로 분석하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 물 한 방울($10.7 \mu\text{L}$)을 떨어뜨려 측정하였고, 각 샘플 당 5 차례씩 진행하였다.

결과 및 토론

용매의 방향성 결정화를 통해 제작된 기공 구조. 방향성 결정화는 온도 구배가 단방향으로 형성되어 용매 결정의 성장이 단방향으로 진행되는 결정화 과정을 일컫는다. 본 연구에서도 액체 질소의 차가운 온도를 용액의 밑 부분에만 가하여 온도의 수직적 구배를 형성하였다. 위와 같은 온도 구배로 인하여 벤젠 결정이 수직으로 성장하였고 동시에 폴리디메틸실록산의 단량체는 결정의 가장자리로 밀려나게 되었다. 이와 같은 과정을 Figure 1에 나타내었다.

이러한 방향성 결정화가 진행된 샘플에 광가교와 에칭 과정을 가함으로써 DC1이 제작되었고, Figure 2의 (a), (b)와 같이 벌집 형태의 기공을 가진 구조가 형성되었다. 이 때, 기공은 벤젠 결정이 제거됨으로써 형성된 부분이므로 기공의 형태와 벤젠 결정의 형태는 일치함을 알 수 있다. 벤젠 결정의 수직적 실린더형 성장은 Figure 3의 (a), (b)를 통하여 확인할 수 있다.

이렇게 형성된 기공 구조를 폴리디메틸실록산 단량체 용액에 담가 팽윤시킨 후, 다시 한번 방향성 결정화를 진행하였다. 특히 두 번째 방향성 결정화의 경우, 첫 번째 방향성 결정화보다 많은 양의 액체 질소를 사용하여 동결 속도를 높여 주었다. 위와 같은 동결 속도는 Figure 4의 그래프로 확인할 수 있다. 그래프의 실선은 첫 번째 방향성 결정화의 냉각 시

간에 따른 온도 변화를 나타낸 것이다. 1초에서부터 1분까지의 기울기가 $-8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 으로 이 값은 첫 번째 방향성 결정화의 동결 속도이다. 마찬가지로 그래프의 점선은 두 번째 방향성 결정화의 냉각 시간에 따른 온도 변화이며, 1초에서 1분까지의 기울기가 $-14 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 으로 이를 두 번째 방향성 결정화의 동결 속도로 볼 수 있다. 동결 속도가 빠른 경우 핵 생성 과정이 결정 성장 과정보다 우세하게 진행되므로 상대적으로 작은 크기의 결정을 얻게 된다. 즉 상대적으로 작은 크기의 기공을 얻게 되는데 이러한 현상은 본 연구 결과에서도 관찰할 수 있다.

첫 번째 방향성 결정화보다 두 번째 방향성 결정화의 동결 속도가 빨랐기에 Figure 2의 (c)-(f), Figure 3의 (c)-(f)와 같이 DC1의 기공 구조 내에 또 다른 형태의 작은 기공 구조가 형성된 것을 관찰할 수 있다. 특히 Figure 2의 (c), (d)인 DC2(5)의 구조에서는 첫 번째 결정화로 생성된 기공 내에 작은 크기의 기공이 형성된 것을 더욱 명확하게 확인할 수 있다. 더 나아가 DC2(10)의 경우, 첫 번째 결정화 시 사용된 단량체 용액(5 wt%)보다 높은 농도의 단량체 용액(10 wt%)을 사용했기 때문에 두 번째 결정화로 형성된 기공 구조의 크기가 DC2(5)의 경우보다 작음을 Figure 3의 (d)와 (f)를 통하여 확인할 수 있다. 또한 높아진 용액 농도로 인하여 DC2(10)의 표면 기공 구조는 대다수가 막혀 있는 형태임을 Figure 2의 (e)와 (f)를 통하여 확인할 수 있다. 위와 같은 기공 크기의 변

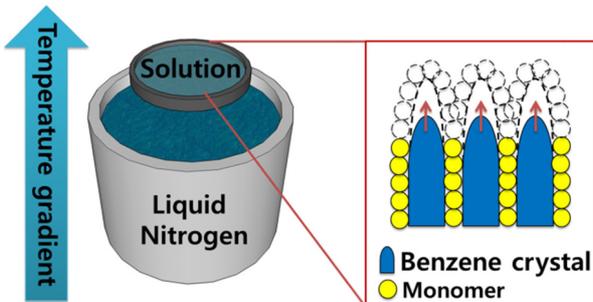


Figure 1. Schematic diagram of directional crystallization.

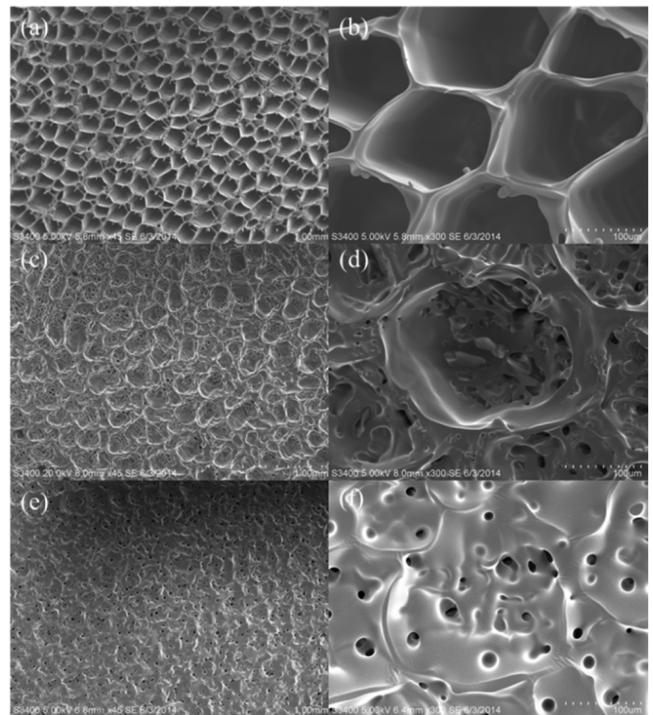


Figure 2. SEM images of surfaces of porous materials: (a, b) DC1; (c, d) DC2(5); (e, f) DC2(10).

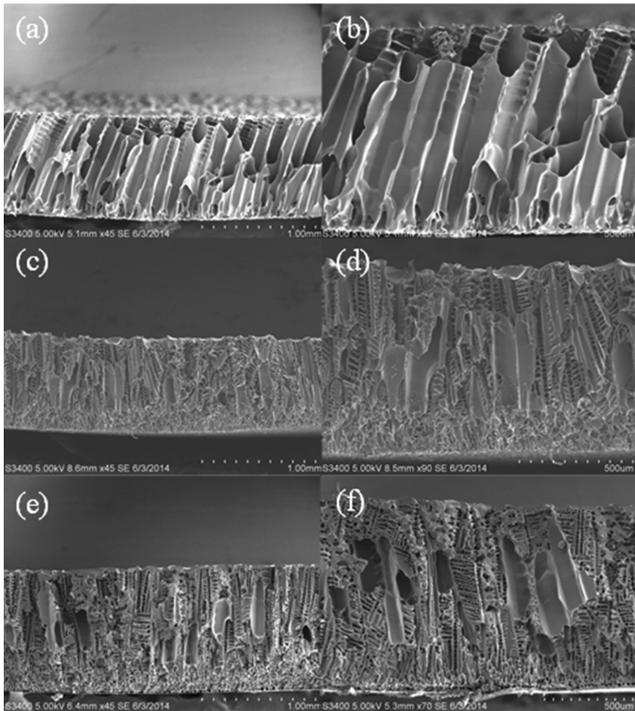


Figure 3. SEM images of cross sections of porous materials: (a, b) DC1; (c, d) DC2(5); (e, f) DC2(10).

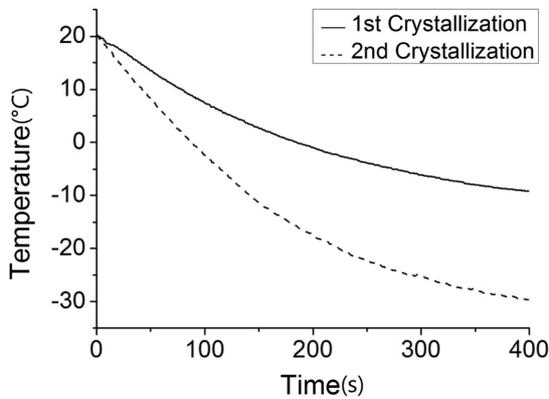


Figure 4. Cooling rate of directional crystallization: solid line-1st crystallization, dashed line-2nd crystallization.

화를 Figure 3의 SEM 이미지를 통해 수치화하였다. DC1은 $128 \pm 28 \mu\text{m}$, DC2(5)는 $59 \pm 55 \mu\text{m}$, DC2(10)는 $24 \pm 20 \mu\text{m}$ 이다. 이처럼 용액의 농도가 높아질수록 기공의 크기가 작아지는, 즉 결정의 크기가 작아지는 원인은 벤젠에 녹아 있는 단량체가 벤젠 결정이 성장하는데 방해가 되는 요소이기 때문이다.

압입경도와 압입탄성계수 분석. 압입법을 통해 얻은 압축률 대 하중의 값을 그래프로 나타내었다(Figure 5). 그래프는 압축을 가할 때의 곡선과 압축을 제거할 때의 곡선으로 구성되어 있으며, 첫 번째 방향성 결정화로만 제작된 DC1보다는

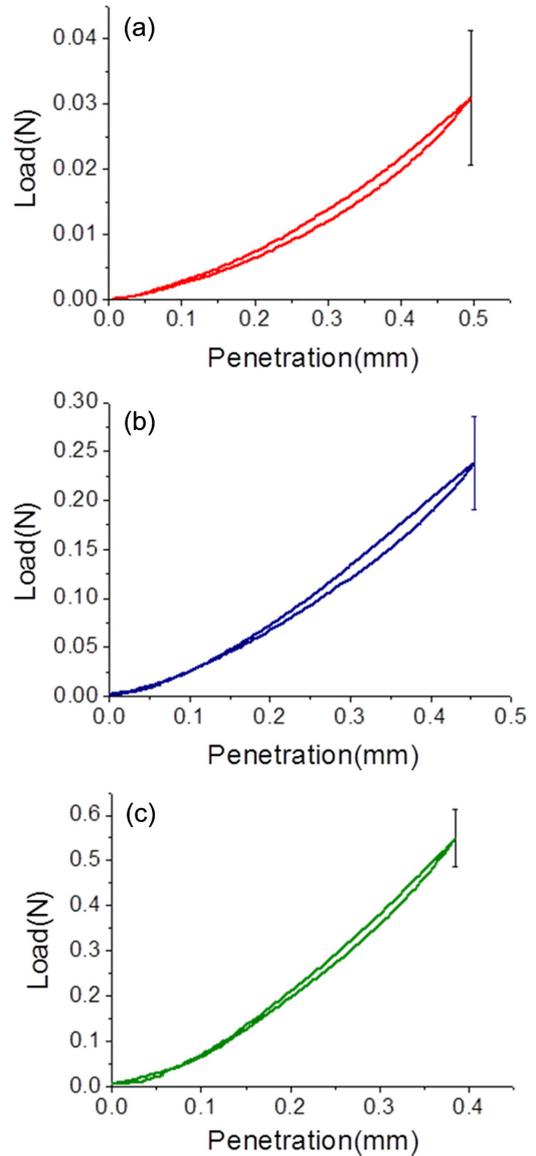


Figure 5. Load vs. penetration curves of (a) DC1; (b) DC2(5); (c) DC2(10) (average curves from five repeated tests for each sample).

두 번째 방향성 결정화까지 진행된 DC2(5), DC2(10)이 압축률 대 하중 값이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 높은 농도의 용액으로 두 번째 방향성 결정화가 진행된 DC2(10)이 DC2(5)보다 압축률 대 하중 값이 큰 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 기계적 물성을 구체적으로 해석하기 위하여 그래프의 최대 하중 값과 압축 제거 시 곡선의 최대값에서부터의 기울기를 이용하여 압입탄성계수와 압입경도를 계산해 보았다(Table 1). 그 결과 DC1보다는 DC2(5)가 압입탄성계수는 736%, 압입경도는 737% 증가하였음을 알 수 있었으며, DC2(5)보다는 DC2(10)이 압입탄성계수 167%, 압입경도 190%가 증가하였음을 확인할 수 있었다. 또한 DC1보다는 DC2(10)

Table 1. Indentation Modulus and Hardness of Porous Materials

	Indentation modulus (MPa)	Indentation hardness (MPa)
DC1	0.091±0.03	0.019±0.006
DC2(5)	0.761±0.162	0.159±0.043
DC2(10)	2.036±0.515	0.461±0.055

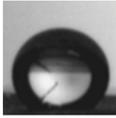
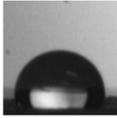
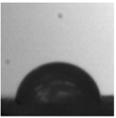
이 압입탄성계수는 2140%, 압입경도는 2330%가 증가하였음을 알 수 있다. 이처럼 두 번째 방향성 결정화로 인해 압입탄성계수와 압입경도가 증가하고 더 나아가 높은 농도의 용액으로 두 번째 방향성 결정화가 진행되면 압입탄성계수와 압입경도가 더욱 증가함을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 압입에 의한 변형에 DC2(10)의 경우 기공벽이 더 두꺼워 더 많이 저항할 수 있는 것을 보여준다. 또한 큰 기공내부에 작은 기공들이 도입되었을 경우(DC2) 이러한 작은 기공들의 구조가 압입 변형에 더 큰 저항을 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 메커니즘은 향후 우수한 성능의 박막형 폼을 제조하는데 유용한 기초 원리를 제공한다.

기공률과 접촉각 분석. 각 샘플을 24시간 동안 에탄올에 담가 놓게 되면 에탄올의 흡수에 의하여 샘플이 팽윤되고 무게 또한 증가한다. 흡수된 에탄올의 무게를 측정하여 부피로 환산하고 이를 기공의 부피로 대체하였다. 그 후 샘플의 부피 대 기공의 부피를 계산하여 기공률을 측정하였다. Table 2를 보면, 첫 번째 방향성 결정화만으로 제작된 DC1의 경우 0.93의 기공률을 나타내었다. 이는 전체 용액 대 용질의 질량비가 5 wt%인 용액을 사용한 것을 감안했을 때 가교되지 않은 단량체가 에칭 과정에서 제거되었음을 추측할 수 있다. 또한 DC1에 두 번째 결정화를 진행시킨 DC2(5)와 DC2(10)은 DC1보다 각각 13, 21%의 기공률 감소를 보였다. 이는 기공내에 또 다른 기공 구조를 형성하기 위하여 추가적으로 폴리디메틸실록산이 삽입된 결과라 할 수 있다.

또한 각 샘플 표면의 접촉각을 측정해 본 결과 방향성 결정화 횟수가 많을수록 용액의 농도가 높을수록 더 낮은 접촉각이 형성되었음을 Table 2를 통해 확인할 수 있다. 이는 각 샘플 표면의 구조적인 측면과 관련지어 해석할 수 있는데, Figure 2의 (b), (d), (f)를 보면 표면에 드러나 있는 기공의 부피가 (b)의 경우에 가장 크고, (f)의 경우에 가장 작음을 확인할 수 있다. 이와 같은 기공의 부피는 접촉각에 영향을 끼치게 되는데 이는 Cassie-Baxter 모델에서²² 살펴 볼 수 있다. 이 모델에 따르면 기공 구조 내에 갇혀 있는 공기로 인해 물방울이 표면에 완전히 흡수하지 못하고 낮은 접촉 면적을 가지게 된다. 따라서 기공의 부피가 커질수록 갇혀 있는 공기의 양이 많아지게 되고, 이로 인해 접촉각이 증가함을 예측할 수 있다. Cassie-Baxter 모델 이외에도 Wenzel 모델을²² 이용하여 기공의 부피와 접촉각의 연관성을 해석할 수 있다. 하

Table 2. Porosity and Contact Angle of Porous Materials

	DC1	DC2(5)	DC2(10)
Porosity	0.930	0.810	0.737
Contact angle (°)	 146±1	 114±5	 93±4

지만, 이 모델은 액체가 샘플 표면에 완전히 접촉하여 단일상을 가진다고 가정하기 때문에, 물에 의한 젖음이 잘 일어나지 않는 PDMS에는 적용하기 어렵다고 판단하였다. 따라서 Cassie-Baxter 모델만을 사용하여 결과를 예측해 보았고, 본 연구에서는 예상과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 기공의 부피가 가장 큰 Figure 2(b)는 가장 큰 접촉각인 146±1°을 나타냈고, 기공의 부피가 가장 작은 Figure 2(f)는 가장 작은 접촉각인 93±4°를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 폴리디메틸실록산에 방향성 결정화를 적용하여 기공 구조를 제작하였으며, 이와 같이 제작된 기공 구조 내에 두 번째 방향성 결정화를 진행하여 기공 구조 내에 또 다른 형태의 기공 구조가 혼재되어 있는 새로운 구조를 제시하였다. 두 번째 방향성 결정화로 인하여 구조의 압입탄성계수와 압입경도가 증가하였고 기공률과 접촉각은 감소하였다. 더 나아가 첫 번째 방향성 결정화 시보다 높은 농도의 용액을 사용하여 두 번째 방향성 결정화를 진행하였을 때 위에 제시한 물성들의 변화폭이 더욱 증가함을 관찰할 수 있었다. 이처럼 방향성 결정화의 횟수, 동결 속도 및 용액의 농도에 따라 다양한 기공 구조가 형성되고 그에 따른 기계적 물성 또한 다양하게 나타남을 입증하였다. 본 연구로 고분자의 기공 구조에 따른 폭 넓은 적용 분야를 제안할 수 있을 것이라 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012-014107 & Engineering Research Center of Excellence Program NRF-2014-009799). HJK는 2013년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. C. Litters, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, *J. Micromech. Microeng.*, **7**, 145 (1997).
2. D. Kang, I. Kuk, C. Jung, I. Hwang, J. Choi, Y. Nho, S. Mun, and

- Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **35**, 157 (2011).
3. I. Hong and S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 42 (2013).
4. C. Pang, G. Lee, T. Kim, S. M. Kim, H. N. Kim, S. Ahn, and K. Suh, *Nature Materials*, **11**, 795 (2012).
5. X. Liu, Y. Zhu, M. W. Nomani, X. Wen, T. Hsia, and G. Koley, *J. Micromech. Microeng.*, **23**, 025022 (2013).
6. S. C. B. Mannsfeld, B. C. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, and W. Bao, *Nature Materials*, **9**, 859 (2010).
7. D. Lee and Y. Choi, *Microelectron. Eng.*, **85**, 1054 (2008).
8. W. S. Baek and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 528 (2001).
9. V. Ghaffarian, S. M. Mousavi, M. Bahreini, and H. Jalaei, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1359 (2014).
10. W. I. Kim, C. J. Kim, D. Y. Kim, O. K. Kwon, and O. H. Kwon, *Polymer(Korea)*, **34**, 442 (2010).
11. R. Okaji, K. Taki, S. Nagamine, and M. Ohshima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 526 (2013).
12. H. Lee and J. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1183 (2015).
13. M. Barrow and H. Zhang, *Soft Matter*, **9**, 2723 (2013).
14. L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, and P. A. Jacobs, *J. Membr. Sci.*, **278**, 199 (2006).
15. K. Halake, M. Birajdar, B. S. Kim, H. Bae, C. C. Lee, Y. J. Kim, S. Kim, H. J. Kim, S. Ahn, S. Y. An, and J. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3913 (2014).
16. E. G. Herbert, G. M. Pharr, W. C. Oliver, B. N. Lucas, and J. L. Hay, *Thin Solid Films*, **398**, 331 (2001).
17. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **19**, 3 (2004).
18. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
19. H. H. K. Xu, D. T. Smith, G. E. Schumacher, F. C. Eichmiller, and J. M. Antonucci, *Dent. Mater.*, **16**, 248 (2000).
20. S. Gupta, F. Carrillo, C. Li, L. Pruitt, and C. Puttlitz, *Mater. Lett.*, **61**, 448 (2007).
21. L. Jheng, S. L. Hsu, T. Tsai, and W. J. Chang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4225 (2014).
22. H. S. Lim, *KIC News*, **15**, 11 (2012).