

그라프트 중합에 의해 만들어진 폴리아크릴아마이드-실리카 나노 입자의 특성

민준호 · 민성기[†]

부경대학교 응용화학공학부
(2009년 9월 2일 접수, 2009년 11월 18일 채택)

The Characteristics of Poly(acrylamide)-SiO_x Nanoparticles Prepared by Graft-polymerization

Jun Ho Min and Seong Kee Min[†]

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received September 2, 2009; Accepted November 18, 2009)

γ -Methacryloxypropyl이 가진 기능성 그룹으로 silica nanoparticle의 유기변형은 silica의 표면개질로 성공적으로 준비했다. 또한 ethanol 용매에서 AAm을 사용하는 radical 침전중합을 통해서 polyacrylamide를 MPSN nanosphere에 'graft from' 방법으로 microsphere가 성공적으로 graft중합되었다. FTIR과 XPS는 ultra-fine silica particle의 표면에서 실리카 개질이 공유결합하는 것을 보여주며 SEM분석은 ultra-fine particle과 유기변형된 입자는 각각 25, 30, 35 nm의 크기로 응집작용을 효과적으로 막아주고 나누어줌을 증명할 수 있다는 것을 보여준다.

Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) was used for the surface modification of silica nanoparticles in the toluene dispersion system for 8 h (MPSN). Then, methacryloxypropyl-modified silica nanoparticles were successfully prepared by solution polymerization in the ethanol solution at 60 °C for 14 h with adding AIBN initiator. The modification of ultra-fine particles (SiO_x-PAA nanospheres) was investigated via EA, XPS, FTIR, TGA, SEM and TEM. The mean diameter of the bare silica nanoparticles, MPSN and SiO_x-PAA monodisperse nanoparticles was about 25, 30 and 35 nm, respectively.

Keywords: MPSN, MPTMS, nanospheres, monodisperse, graft

1. 서 론

Polymer microsphere를 만드는 방법은 용도에 따라 다르나 일반적으로 microsphere의 구성과 형태에 따라 화학적인 공정과 물리적인 공정으로 구별된다. 화학적인 공정은 microsphere 내에서 중합에 의해 이루어지고 물리적인 공정은 nonsolvent 상태에서 polymer의 분산에 의해 이루어진다. 나노크기를 가진 단분산 microsphere는 water-based emulsion, seeded suspension polymerization, nonaqueous dispersion polymerization, 그리고 precipitation polymerization 등의 화학적인 공정에 의해 만들어진다[1].

최근 유기물을 이용하여 고체표면의 특성을 조절하는 연구가 다양한 방법으로 연구되고 있는데 그 중 하나가 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer ; SAMs) 형성 기술[2-4]로서 무기물 지지체에 자기조립 단분자막을 공유결합으로 고정시키는 방법[5]과 polysiloxane 등을 제조하는 방법으로 organosilicon 유도체 단분자막의 silanol groups (-SiOH)과 Si-O-Si 결합력으로 연결된 자기조립체가 공유결합으로 고정되는 방법이 있다.

Silylation 반응은 크게 활성화된 Si-H 결합 사이에 다중결합 및

불포화 화합물이 삽입되는 double silylation 반응과 Si-H 사이에 다중결합이 삽입되는 hydrosilylation 반응이 있는데 일반적인 (R'O)₃SiR 형태의 silane coupling agents의 organosilyl 유도체에 의해 silanol 그룹에 붙어있는 활성수소원자의 치환에 의한 특성을 가진 것으로는 기능중심에 R· moiety를 포함한 유기분자가 있으며, 짧은 사슬로 형성되어 있는 alkoxy R'O 그룹이 있다. 보통 후자인 alkoxy R'O 그룹은 화학공정에서 기질의 표면에서 물의 수화작용에 의해 간단히 가수분해하거나 용매인 물에 퍼져 쉽게 가수분해한다. 각각의 적용하는 바에 따라 R· moiety에 원하는 기능기를 도입할 수 있다. 도입하는 방법에는 무기물 지지체에 공유 결합력으로 고정되는 자기조립 단분자막을 적용할 수 있다[5]. 특히 균일한 크기와 모양을 가진 것은 크로마토그래피의 분리매체로써 이용 가능한 기능성 지지체가 사용되고 있으며, 다른 영역에서도 많이 사용된다[6]. 또한, 표면에 고착된 최종 생산물은 액체 크로마토그래피의 고정상이나 고체상의 추출에 이용되고[7], chitosan-organosilane hybrids 제조시 효소 지지체[8]로 많이 사용되고 있다.

Polymer에 의한 무기 particle의 microsphere는 filler와 binder 사이의 용해성의 개선으로 화장품, 잉크, 페인트 분야 뿐 아니라 살충제와 의약품과 같은 서방형 제품을 생산하는 농업과 제약 산업, 접착, 직물, 광학, 전자분야에 중요한 역할을 하기 때문에 흥미 있는 연구 주제가

[†] 교신저자 (e-mail: minsk@pknu.ac.kr)

Table 1. The Properties of Silica Nanoparticles

Properties	Unit	Typical value
SiO ₂ content (based on ignited material)	wt%	≥ 99.8
Specific surface area (BET)	m ² /g	300 ± 30
Average primary particle size	nm	7
Moisture (2 h at 105 °C)	wt%	≤ 3
Ignition loss (2 h at 950 °C)	wt%	≤ 2
pH (5 wt% in water)		3.7~4.7

다[9-13]. 마이크로나 나노 사이즈의 silica[14-18], titanium dioxide [19-22], calcium carbonate[22,23], silver[24], gold[25]와 같은 다양한 무기 및 금속 particle을 포함한 다양하고 많은 연구가 발표되었다.

Polymer microsphere로써 silica를 이용하는 데는 간단한 자기조립에 의해 무기 nanoparticle을 캡슐화하는 방법이 있고, 무기 particle의 표면에서 polymer가 흡착되어 물리적인 캡슐화를 하는 방법이 있다. 다른 하나는, 무기 핵과 polymer shell사이 경계면에서 공유결합이 일어나는 화학적인 캡슐화이다. 무기 particle의 화학적인 캡슐화를 위한 일반적인 방법 중의 하나는 이종결합을 포함하는 emulsion 중합이다. 다른 하나는, 기능기를 가진 R· moiety에 원하는 고분자를 중합시켜 microsphere로 만드는 방법이다.

Microsphere가 만들어지는 침전중합 시스템을 보면[26-42], microsphere의 침전은 monomer의 초기농도와 solvent 또는 solvent 혼합물의 특징에 의존적이지만 가교제의 양에는 독립적인 것을 알 수 있다. 그 예로, Goh와 Stover[26]는 monomer의 초기농도와 solvent 혼합물의 특성을 바꾸는 중합생성물의 반응을 연구했다.

두 번째로 microsphere 생성은 중합온도에 의존적이다. 같은 초기 농도의 monomer에서 microsphere는 산화환원 개시제가 사용된다 할지라도 낮은 온도에서는 만들어지지 않는다[28].

Ni 등[43-45]은 에멀전 중합에서 입자 형성을 위한 minimonomer droplets particle formation mechanism이라 불리는 새로운 메커니즘을 제시했다. Nanoparticle의 표면 변화가 있는 기능성 silane은 ultra-fine particle의 표면 특징을 바꿀 수 있고, 응집작용으로부터 particle을 보호해주기 때문에 산업에 이용되는 가장 중요한 방법 중의 하나이다. 게다가, silica nanoparticle의 표면위로 이끌어 들이는 reacting site 같이 행동할 수 있게 한다. 그래서 다른 표면화학적, 물리적 성능을 가지는 silica nanoparticle을 쉽게 얻을 수 있고, 그들은 유행어의 첨가제와 유-무기 복합물질 같은 재료산업에서 중요한 역할을 한다.

본 연구는 silica nanoparticle 변형에 기능성 silane인, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS)를 사용하고 실리카 표면 개질은 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), elemental analysis (EA), thermal gravity analysis (TGA)로 특징을 알아냈다. 그리고 침전 중합법을 통해 γ-mercaptopropyl modified silical nanoparticles (MPSN)과 acrylamide monomer의 radical 중합으로 polymer microsphere로 중합시켜 그 특징을 알아보았다.

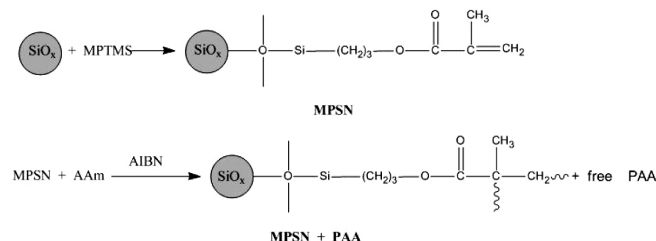
2. 실험

2.1. Materials and Reagents

Silica nanoparticle은 Nanotech ceramics사 제품이고, 그 특징은 Table 1과 같다. 이 특징은 Nanotech ceramics사에서 제공한 자료이다.

Table 2. Elemental Analysis

Atomic contents (%)	Bare silica	MPSN	MPSN + PAA
C	—	5.29	21.10
H	—	1.14	5.262
N	—	4.75	16.62



Scheme 1. The preparation procedures to MPSN + PAA.

이 silica를 110 °C에서 48 h 이상 진공건조시킨 후에 실험에 사용하였으며 2관능성 실란인(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)는 미국의 Aldrich사 시약으로 순도 95% 이상이며, 촉매로서 2,6-dimethylpyridine (Junsei), 용제로 toluene (Junsei), 중합 개시제로 α, α'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) (Junsei), monomer로 acrylamide (Wako pure), 중합 억제제로 hydroquinone (Kanto), 그리고 반응 추출용액으로 ethanol (SK)을 사용하였다.

2.2. Surface Modification of Silica

300 mL 플라스크에 2.0 g의 건조된 silica nanoparticle을 넣고 여기에 150 mL toluene, 20 mL (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)를 넣고 초음파를 60 min 동안 가하여 균일한 분산이 되도록 하였다. 여기에 중합억제제로 0.2 g hydroquinone을 넣고 촉매로 2,6-dimethylpyridine을 1~2방울 넣었다. 상온에서 자석교반기로 8 h 동안 교반한 후 반응이 끝나면 원심분리기에 넣고 6000 rpm으로 침전시킨 뒤에, 150 mL ethanol을 넣고 초음파를 30 min 동안 가했다. 그 뒤에 다시 6000 rpm에서 1 h 동안 원심분리시켰다. 이 과정을 세 번하고 나면 γ-mercaptopropyl modified silical nanoparticles (MPSN)을 얻고 실온에서 진공건조시켰다.

2.3. Grafted Polymerization in Ethanol

분리형4구 플라스크에 교반기, 콘덴서를 설치하고 질소가스를 도입하며 주사기를 통해 개시제를 주입했다. 질소가스는 온도를 올리기 전에 1 h 가량 반응물 속에 불어 넣었다. 준비된 γ-mercaptopropyl modified silical nanoparticles (MPSN) 2.0 g에 acrylamide monomer 7.0 g과 ethanol 100 mL를 가하고 중합개시제 AIBN용액(0.03 g/30 mL ethanol)을 주사기로 중합반응온도 60 °C 될 때까지 천천히 가하면서 60 °C에서 200 rpm의 속도로 14 h 중합시켰다. 중합이 끝나면, 미반응 monomer를 제거하기 위해 ethanol 100 mL를 가한 후 6000 rpm에서 60 min 동안 원심분리시켰다. 이 과정을 세 번 반복하고 나면 최종 생성물 MPSN+PAA를 실온에서 50 h 진공건조 시켰다. Scheme 1에 준비과정을 개략적으로 요약했다.

2.4. Analysis and Characterizations

X-ray photoelectron spectrometer (XPS)는 29.35 eV와 Mg Kα line excitation source의 다기능 Thermo VG Scientific Multi Lab 2000 X-ray

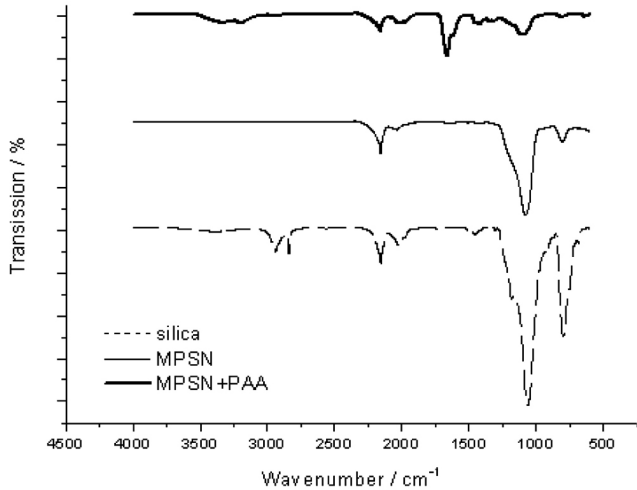


Figure 1. Infrared spectra of the bare silica nanoparticles, MPSN and MPSN + PAA.

photoelectron spectrometer을 사용하였다. C1s의 binding 에너지 (285.03 eV)를 기준으로 monochromator를 사용한 binding 에너지에 대한 분석의 해석은 대략 0.3 eV이다. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)는 Perkin Elmer spectrum GX FT-IR spectrometer을 사용했다. 유기 변형된 silica nanoparticle의 형태는 Hitachi S-2400 scanning electron microscope (SEM)를 사용해서 측정하였다. Reacting sites인 methacrylate 그룹은 C, N, H의 원소분석은 Macro and Micro Elemental Analyzer (EA)인 Elementar vario EL instrument로 측정하였으며, 원소분석 결과를 계산했다. 열중량 분석은 Perkin-Elmer TGA-7 system으로 측정했다.

3. 결과 및 고찰

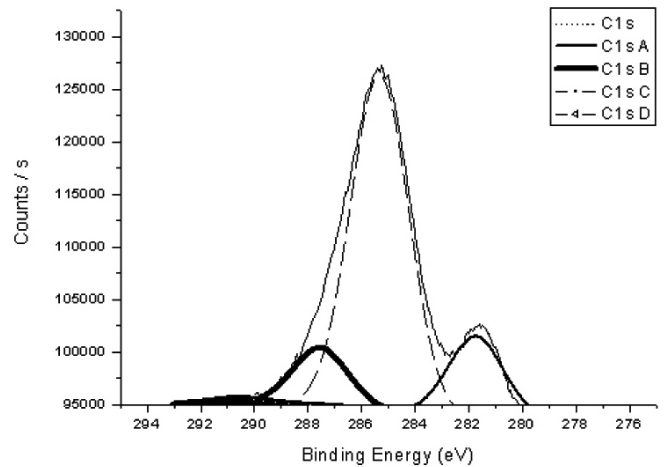
3.1. Elemental Analysis

본 연구에서 MPSN의 anchored functionality의 양은 0.98 mmol/g으로 C 원소분석 결과로 계산되었고, methoxyl 그룹은 완벽하게 가수분해 되고 공유결합을 통하여 silica nanoparticle의 표면에 고착되었다.

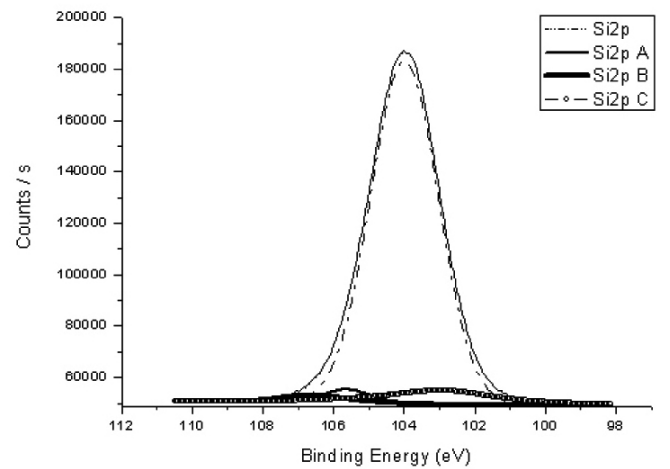
Bare SiO_x nanoparticle, MPSN와 MPSN+PAA의 nanosphere의 EA 결과는 Table 2에 나타내었다. 분석 결과를 계산하여 보면 MPSN에서 methacryloxypropyl 그룹의 함유량은 0.98 mmol/g이고, acrylamide monomer의 전환은 93%가 되는 것을 알 수 있다. 이것은 Scheme 1에서 보여주는 것처럼 MPSN+PAA nanosphere의 mechanism 정보와 일치함을 알 수 있다.

3.2. FT-IR Analysis

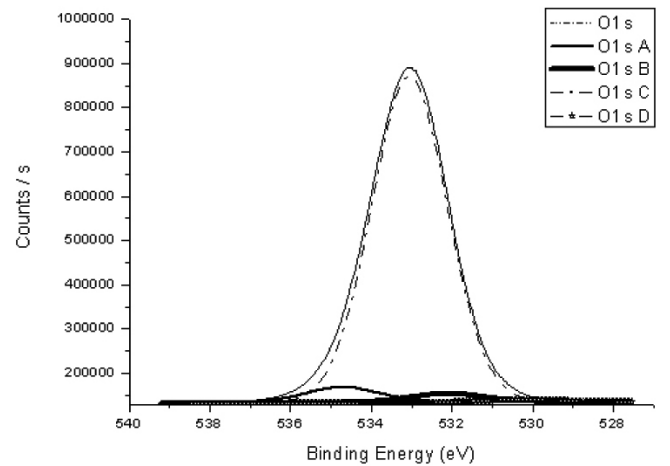
Infrared spectroscopy는 원래 silica nanoparticle에 결합되어 있는 silanol 그룹의 전체나 부분적인 손실 정보를 증명하고, 유기변형 silica nanoparticle의 표면에서 유기 그룹의 고정에 의한 효과를 명백하게 하기 위하여 사용했다. Figure 1에서 Si-O-Si는 1079 cm^{-1} 에서 관찰되었다. Silica 표면에서 말단 Si-OH 변형은 959 cm^{-1} 에서 나타나고 δ -Si-O는 464 cm^{-1} 에서 나타난다. MPSN에서 $(CH_2)_3$ 그룹은 1454 cm^{-1} 에 나타나고 C=C 그룹은 1627 cm^{-1} 에 C=O 그룹은 1710 cm^{-1} 에서 나타난다. Silica의 FTIR에서 801 cm^{-1} 에 나타나는 Si-O 그룹은 MPSN에서는 Si-C의 추가로 인해 peak가 줄어든다.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. XPS spectra of MPSN : (a) C1s, (b) Si2p, (c) O1s.

MPSN+PAA nanosphere의 FTIR spectrum을 보면 N-H 그룹은 1615 cm^{-1} , C=O 그룹은 1660 cm^{-1} , N-H 그룹은 2935 cm^{-1} 에서 나타나고, 지방족 C-H 그룹은 2940 cm^{-1} 에서 나타남을 알 수 있다. 이는 MPSN과 일치한다. 또한, 3197 cm^{-1} 에서 대칭 N-H 그룹 등을 보여 주고 있으며

Table 3. The Surface Compositional Data from XPS

Samples	XPS analysis (at%)			
	Si (2p)	O (1s)	C (1s)	N (1s)
bare silica	30.91 (103.37 eV)	44.70 (532.45 eV)	20.77 (284.75 eV)	-
MPSN	35.38 (110.50 eV)	52.66 (533.50 eV)	11.96 (286.02 eV)	-
MPSN+PAA	1.34 (104.15 eV)	23.22 (532.10 eV)	63.44 (285.03 eV)	12.00 (401.29 eV)

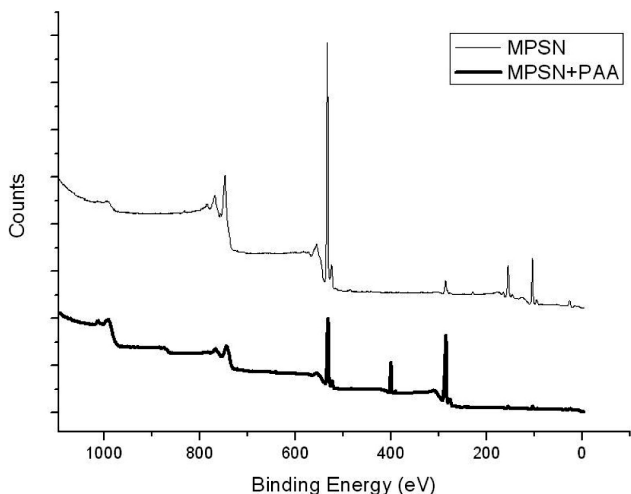


Figure 3. XPS survey scan of the MPSN and MPSN+PAA.

이것은 복합 microsphere가 설정된 방법으로 만들어진 것을 보여준다.

3.3. XPS Analysis

X-선은 고에너지 전자의 감속에 의해서 또는 원자 내부 궤도함수 전자가 전자전이 할 때 발생하는 짧은 파장의 전자기 복사선이다. 개개의 peak의 binding 에너지에서 XPS spectrum 변화는 특이한 화학물의 종류를 나타낼 수 있다. Binding 에너지에서 이러한 변화를 사용하기 위한 능력은 XPS가 요구되어지는 bonding 정보에서 산업적으로 적용을 하기 위해 필요한 유용한 분석 테크닉을 제공하는 것이다.

3.3.1. Bare Silica

순수한 silica의 XPS spectrum을 분석한 결과 C1s spectrum이 284.93 eV에서 Si2p spectrum이 103.70 eV에서 그리고, O1s spectrum이 532.73 eV에서 나타남을 보여준다. 이것을 Figure 2와 비교해 보면 silica와 silanol groups과의 반응성을 예측할 수 있다.

Figure 2에서 MPSN의 C1s, Si2p, O1s spectra는 carbon, silicon, oxygen의 화학결합상태와 기능성 그룹 양을 정하는 비율을 조사하기 위하여 분석한 것이다. Figure 2에서 보면 MPSN의 C1s는 네 가지 성분으로 분해할 수 있다. 첫 번째 281.73 eV는 지방성 환경에서 C-H, C-C, C=C와 같은 carbon에 의한 것이고, 두 번째 290.62 eV는 (C=O)-O-C에 의한 것이다. 세 번째 290.34 eV는 (C=O)-O-C에 의한 것이고 네 번째 287.52 eV는 C-Si 때문이라고 할 수 있다. Figure 3(b)를 보면 102.88 eV에 Si-O가 105.65 eV에는 Si-C가, 그리고 106.64 eV에 Si-C가 나타남을 알 수 있다. 그리고 Figure 3(c)를 보면 530.28 eV, 532.12 eV, 534.73 eV, 536.23 eV에서 각각 O-C, O=C, O-Si, C-O-Si가 나타난다. Carbon원소, carbon에 묶인 silicon 원자, carbon에 묶인 oxygen 원자의 추가적인 성분 특성의 존재는 propyl methacrylate

self-assembled monolayer가 silica nanoparticle의 표면에서 공유결합한 것을 나타낸다. 이 결과는 FTIR분석과 잘 일치하고 있다.

MPSN는 110.50 eV에서 Si (2p)가 533.50 eV에서 O (1s)가 286.02 eV에서 C (1s)가 나타남을 알 수 있다. MPSN+PAA에서는 104.15 eV에서 Si (2p)가 532.10 eV에서 O (1s)가 285.03 eV에서 C (1s)가 나타남을 알 수 있다. 또한, MPSN+PAA에서는 401.29 eV에서 N (1s)가 나타나는데, 이는 MPSN의 nanosphere와 MPSN+PAA의 graft 중합의 결과를 말해주고 있는 것이다.

MPSN과 MPSN+PAA nanosphere의 표면 구성 data는 XPS로 측정하여 Table 3에 요약했다. bare SiO_x nanoparticle의 표면에서 MPTMS의 self-assembly와 MPSN의 표면에서 acrylamide (AM)의 자유 radical 중합 이후에 bare SiO_x nanoparticle의 C, N, Si, O 함유량이 각각 20.77%, 0, 30.91%, 44.70%, MPSN의 C, N, Si, O 함유량이 각각 11.96%, 0, 35.38%, 52.66%에서 C와 N의 표면 원소 함유량은 63.44%와 12.00%로 증가했고 Si와 O는 1.34%와 23.22%로 감소했다. MPSN의 core-level spectra에서는 단지 O1s의 종류 SiO, C-O, O=C-O와 C1s의 종류 Si-C, C-H, C-C, C=C, C-O, O-C=O가 존재할 뿐이다. 그러나, O1s의 종류 N-C=O와 C1s의 종류 C-H, C-C, C=C, C-N, N-C=O는 MPSN+PAA microsphere의 core-level spectra에서만 나타난다. 그래서 O1s와 C1s의 binding energy의 5.6 eV와 4.0 eV 변화 또한, PAA를 가지는 MPSN+PAA의 microsphere에서만 찾을 수 있다.

3.4. Morphological Analysis

Scanning electron microscopy는 self-assembled monolayer를 가지는 유기 변형 silica nanoparticle의 형태분석과 bare nanoparticle의 이미지를 알기 위해 사용했다. Figure 5는 silica, MPSN과 MPSN+PAA를 보여준다. Figure 4(a)에서 보면 bare nanoparticle 지름은 약 25 nm이다. 이것은 Table 1에서 나타난 7 nm보다 컸는데, 이것은 아마도 stocking stage에서 응집작용 때문이다. 유기변형은 ultra-fine particle의 약한 응집작용을 파괴할 수 있고 유기용매에서 그들의 분산을 증명할 수 있다. 이것은 Figure 4(b), 4(c)에서 보여준다. Figure 4(a)는 bare silica이고 Figure 4(b)는 toluene 용매 속에서 30 min 동안 초음파로 강하게 분산시킨 것이며 Figure 4(c)는 물속에서 분산시킨 것이다. MPSN는 ethanol에서 나쁜 분산성을 가진다(Figure 4(d)). MPSN+PAA nanosphere (Figure 4(e))의 지름은 20~80 nm이다. 이것은 bare SiO_x nanoparticle의 7 nm보다 훨씬 크다. 이것은 또한 SiO_x nanoparticle이 graft되고 일부 acrylamide monomer가 단독으로 중합되어 MPSN+PAA의 표면에 흡착되어 PAA에 의해서 캡슐에 싸여지는 것을 보여준다. 이것은 아마도 Scheme 1에서 보여주는 것처럼, MPSN+PAA와 free PAA 사이에서 집합과 흡착 때문이라 생각된다. Electrophoretic Light Scattering Spectro photometer에 의한 particle size의 입도를 분석한 결과 MPSN의 경우는 평균 입경이 42 nm 정도이고 MPSN+PAA는 70 nm 정도로 SEM사진과 잘 일치하였다.

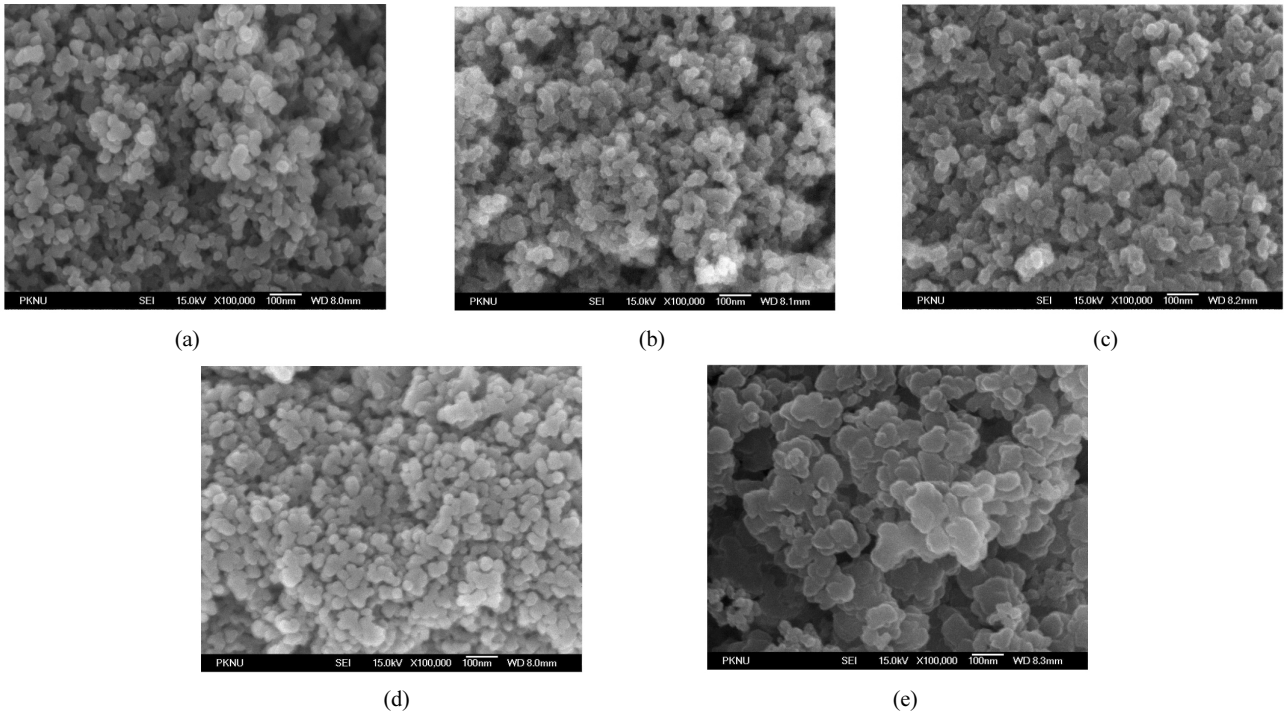


Figure 4. SEM images of silica nanoparticles : (a) bare silica, (b) bare silica in toluene 30 min, (c) bare silica in water 30 min, (d) MPSN and (e) MPSN + PAA.

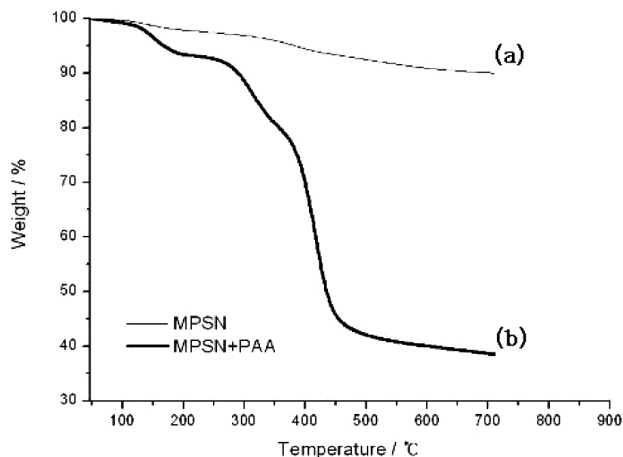


Figure 5. TGA curve of (a) MPSN and (b) MPSN + PAA.

3.5. Thermal Analysis

MPSN의 열적 안정성은 TGA분석으로 조사했다. 100 °C 이하에서 bare silica nanoparticle의 무게 감소는 공기로부터 흡착된 다른 가스의 탈착을 보여준다(Figure 5). 150 °C 이하에서 MPSN의 무게 감소도 있었으나(10 wt% 이내), 거의 모든 온도에서 안정하다. 그러나 MPSN과 acryl amide의 중합체인 MPSN+PAA의 경우는 150 °C 이하에서 중량 감소가 이루어지고 300 °C 이하에서 급격히 감소하는 것이 나타났다(60 wt% 이상). 이러한 이유는 graft된 acrylamide와 free PAA가 열분해에 의해 중량 감소가 일어나기 때문이다.

4. 결 론

γ -methacryloxypropyl이 가진 기능성 그룹으로 silica nanoparticle의 유기변형은 자기조립 과정으로 성공적으로 준비했다. 또한 ethanol 용매에서 AAm을 사용하는 radical 침전중합을 통해서 polyacrylamide를 MPSN nanosphere에 ‘graft from’ 방법으로 microsphere가 성공적으로 graft중합되었다. FTIR과 XPS는 ultra-fine silica particle의 표면에 self-assembled monolayer가 공유결합하는 것을 보여주며 SEM분석은 silica ultra-fine particle의 유기변형물이 물 또는 용매의 응집작용을 효과적으로 막아줌을 증명할 수 있다는 것을 보여준다. 이것은 윤활유와 유-무기 복합 재료와 같은 재료 산업에 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, In Emulsion polymerization and Emulsion polymer. Wiley, New York (1997).
2. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, 513 (1946).
3. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
4. R. G. Nuzzo and D. L. Allora, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
5. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
6. H. Ni and H. Kawaguchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2823 (2004).
7. M. Ho, M. Cai, and J. E. Pemberton, *Anal. Chem.*, **69**, 2613 (1997).
8. C. Airoidi and A. O. C. Jr. Monteiro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 797 (2000).

9. K. G. Das, *Controlled Release Technology, Bioengineering Aspects*, Wiley, New York (1983).
10. Y. Haga, S. Inoue, T. Sato, and R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.*, **139**, 49 (1986).
11. G. Mayes and K. Mosbach, *Trends Anal. Chem.*, **16**, 321 (1997).
12. B. Sellergren, C. Dauwe, and T. Schneider, *Macromolecules*, **30**, 2454 (1997).
13. M. Takenaga, Y. Serizawa, Y. Azechi, A. Ochiai, Y. Kosaka, R. Igarashi, and Y. Mizushima, *J. Control. Release*, **52**, 81 (1998).
14. C. Gauthier, G. Thollet, G. Vigier, E. Bourgeat-Lami, and A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 345 (2003).
15. G. Laruelle, J. Parvole, J. Francois, and L. Billon, *Polymer*, **45**, 5013 (2004).
16. I. Sondi, T. H. Fedynshyn, R. Sinta, and E. Matijevic, *Langmuir*, **16**, 9031 (2000).
17. Z. Z. Yang and D. Qiu, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 479 (2002).
18. S. W. Zhang, S. X. Zhou, Y. M. Weng, and L. M. Wu, *Langmuir*, **21**, 2124 (2008).
19. B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Macromol. Sym.*, **155**, 181 (2000).
20. D. G. Yu and J. H. An, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **237**, 87 (2004).
21. D. G. Yu, J. H. An, J. Y. Bae, S. Kim, Y. E. Lee, S. D. Alm, S. Y. Kang, and K. S. Suh, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **245**, 29 (2004).
22. S. D. Seul, S. R. Lee, and Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4063 (2004).
23. Y. Yang, X. Z. Kong, C. Y. Kan, and C. G. Sun, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 54 (1999).
24. L. Quaroni and G. Chunmanov, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10642 (1999).
25. J. H. Kim and T. R. Lee, *Chem. Mater.*, **16**, 3647 (2004).
26. E. C. C. Goh and H. D. H. Stover, *Macromolecules*, **35**, 9983 (2002).
27. J. Gao and B. Frisken, *Langmuir*, **19**, 5212 (2003).
28. J. Gao and B. Frisken, *Langmuir*, **19**, 5217 (2003).
29. D.-J. Gan and L. A. Lyon, *Macromolecules*, **35**, 9634 (2002).
30. C. D. Jones and L. A. Lyon, *Macromolecules*, **36**, 1988 (2003).
31. J. S. Downey, R. S. Frank, W.-H. Li, and H. D. H. Stover, *Macromolecules*, **32**, 2838 (1999).
32. W.-H. Li and H. D. H. Stover, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1543 (1998).
33. Y. Naka, I. Kaetsu, Y. Yamamoto, and K. Hayashi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1197 (1991).
34. Y. Naka and Y. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2149 (1992).
35. R. H. Pelton and P. Chibante, *Colloids Surf.*, **20**, 247 (1986).
36. H. Kawaguchi, M. Kawahara, N. Yaguchi, F. Hoshino, and Y. Ohtsuka, *Polym. J.*, **20**, 903 (1988).
37. H. Kawaguchi, Y. Yamada, S. Kataoka, Y. Morita, and Y. Ohtsuka, *Polym. J.*, **23**, 955 (1991).
38. Y. Kamijo, Preparation and Characterization of Hydrogel Microspheres. M. S. Thesis, Keio University, Yokohama, Japan (1995).
39. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2995 (1986).
40. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
41. Y. Chen and H. Yang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2765 (1992).
42. S. Kobayashi, H. Uyama, J. Y. Choi, and Y. Matsumoto, *Polym. Int.*, **30**, 265 (1993).
43. H.-M. Ni, Y.-Z. Du, G.-H. Ma, M. Nagai, and S. Omi, *Macromolecules*, **34**, 6577 (2001).
44. H.-M. Ni, G.-H. Ma, M. Nagai, and S. J. Omi, *Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2679 (2001).
45. H.-M. Ni, G.-H. Ma, M. Nagai, and S. J. Omi, *Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2692 (2001).