



سنترز و خواص نوری اپال‌های پلیمری دارای ساختار هسته-پوسته نانومتری

مهری شقاقی^۱، علی‌اکبر یوسفی^{۲*}، ملیحه پیشوایی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی پلاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵-۱۱۵

۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۱ تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق بلورهای فوتونی پلیمری با ساختار تراکمی هگزاگونال تهیه و بررسی شدند. ابتدا امولسیون تک پخش و دارای ساختار هسته-پوسته با هسته پلی‌استایرنی شبکه‌ای و پوسته کوپلیمر بوتیل و متیل متاکریلات، سنتز شد. درصد جامد نهایی نمونه ۳۲٪ و درصد تبدیل کلی واکنش پلیمریزاسیون ۹۸٪ بود. سپس لاتکس به دست آمده توسط متانول منعقد، صاف و سپس خشک شد. پس از خشک شدن کامل، نمونه‌ها توسط دستگاه پرس داغ به صورت فیلم‌هایی به ضخامت ۱ میلی‌متر درآورده شد. در این روش که در واقع فرآیندی برای نظم دادن آرایش ذرات است، پوسته نرم ذرات لاتکس کمک به جریان یافتن مذاب گونه آنها می‌نماید و هسته‌ها در بستر الاستومری خود با ساختار هگزاگونال شکل می‌گیرند. در نمودارهای طیف‌سنجی تفاوت طول موج‌های انعکاسی قبل و پس از پرس نمونه‌ها، نشان دهنده مرتب شدن ساختارهای فیزیکی ذرات بعد از پرس کردن لاتکس خشک شده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بلورهای فوتونی، هسته - پوسته نانومتری، پلیمریزاسیون امولسیونی، ضریب شکست، ذرات تک پخش.

Synthesis and Optical Properties of Polymeric Opals with Nanometric Core-Shell Structure

M. Shaghghi¹, A.A. Yousefi^{2*}, M. Pishvaei¹

¹ Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Plastic Processing & Engineering, Iran Polymers and Petrochemicals Institute, P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran

Received: 23-10-2010

Accepted: 20-06-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

In this research, polymeric photonic crystals with fcc packing structure were prepared and studied. Firstly, monodispersed colloidal spheres with core-shell structure were synthesized; they consisted of a polystyrene (PS) core and a copolymer shell of butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). The sample with total solid content of 32% was obtained and total conversion of polymerization was about 98 %. Then, the latex was coagulated in methanol, filtered and dried. After complete drying, the samples were hot pressed to make thin films of one millimeter thickness. In this crystallization procedure, the soft shells of latex spheres permit melt-like flow and the cores were organized to fcc packing structure in the elastomeric matrix. Uv spectrometer measurement showed two different refracted picks before and after press proving ordered structure of particles after hot press molding of dried latex. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 165-170 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Photonic crystal, Nanometric Core-Shell, Emulsion polymerization, Refractive index, Monodispersed particles.

۱- مقدمه

بلورهای فتونی ساختارهای فیزیکی ساخته شده از مواد آلی یا معدنی هستند که دارای نوار گاف^۱ هستند و به دلیل داشتن ساختارهای تناوبی از ثابت‌های دوقطبی در فضا قادر هستند بر چگونگی انتشار امواج الکترومغناطیس در محیط این مواد اثر بگذارند [۱]. بلورهای فتونی به صورت مستقل برای اولین بار در ۱۹۸۷ توسط یابلونویچ [۲] و جان [۳] معرفی شدند. از آن تاریخ تاکنون کاربردهای بسیار متنوعی برای ساختارهای فتونی توسعه داده شده است. به دلیل وجود نوار گاف فتونی، بلورهای فتونی ابزارهای بسیار خوبی برای محدود نمودن، کنترل و هدایت فتون‌ها در فضای بعدی می‌باشند [۱]. هر سه نمونه یاد شده اهمیت فناوریانه داشته و کاربردهایی در صنایع مختلف مانند پوشش، چاپ، نساجی، محیط زیست و غیره دارند. روش‌های مختلف شیمیایی در تولید ذرات کروی کلوییدی دارای قطبیت با اندازه‌های یکسان ابداع شده اند [۴] که متداول‌ترین آنها روش رسوبدهی کنترل شده اکسیدهای معدنی [۵] و پلیمریزاسیون امولسیون [۶] لاتکس‌های پلیمری می‌باشد. لایه‌های نازک ساخته شده از کره‌های کلوییدی هم اندازه پس از حذف آب و خشک شدن به دلیل جمع شدن فیلم، ترک‌هایی بر روی آنها ایجاد می‌شود که باعث افت خواص مکانیکی و نوری آنها می‌شود [۷]. در سال‌های اخیر برای رفع این نقیصه ذرات هسته-پوسته‌ای (الاستومری) به روش امولسیون تهیه شده است. این دسته از بلورهای فتونی پس از خشک شدن فیلم‌های انعطاف‌پذیر و قابل شکل‌دهی در حالت مذاب را تشکیل می‌دهند که آرایش فضایی منظمی دارند [۸]. مزایای این روش تولید فیلم‌های فتونی دارای ساختار سه‌بعدی عبارتند از:

۱. قابلیت تولید فیلم‌های به نازکی ۱ mm

۲. خواص نوری و مکانیکی مناسب و عدم ترک خوردگی فیلم‌های تهیه شده پس از خشک شدن

۳. عدم محدودیت در تولید قطعات بزرگ و امکان تولید انبوه

در این مقاله روش تولید ساختارهای اپالی به روش پلیمریزاسیون امولسیونی با ساختار هسته پوسته که هسته آن از پلی‌استایرن شبکه شده تشکیل شده و پوسته آن از منومرهای اکریلی دارای دمای انتقال شیشه‌ای نزدیک دمای محیط گزارش می‌شود که پلیمر حاصل دارای قابلیت قالب‌گیری در حالت مذاب می‌باشد. ورقه‌های چند میلی‌متری از پلیمر حاصل به روش قالب‌گیری به کمک پرس داغ تهیه شد و خواص نوری آنها مطالعه شد. در همین راستا همکاران ما با چیدمان لایه‌های مختلفی از این دسته مواد با کمک دستگاه نشان‌دهنده لوله‌ای، نظم ساختاری و خواص رنگی ویژه ارائه نموده‌اند [۹]. بررسی‌های مطالعاتی نشان داد سنتز و مطالعه خواص نوری ذاتی این مواد و ساختارها در کشور بررسی نشده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مونومرهای استفاده شده و دستورالعمل تهیه در جدول ۱ آورده شده‌اند. مونومرهای اکریلی به صورت سخاوتمندانه توسط شرکت سیماب رزین (نوع صنعتی) در اختیار این پژوهش قرار داده شد و منومر استایرن و مواد شبکه‌ای کننده و آغازگرهای پلیمریزاسیون از شرکت مرک خریداری شد. امولسیفایرها و بافر نیز از نوع صنعتی بوده و آب مقطر در آزمایشگاه تهیه شد.

1- Band gap

جدول ۱: مقادیر مواد اولیه مورد مصرف در سنتز نمونه PC3

مرحله دوم (پوسته)	مرحله اول (رشد هسته)	مرحله هسته‌گذاری	مواد (گرم)
-	۸۶,۴	۳,۶	استایرن
-	۹,۶	۰,۴	بوتان دی ال دی اکریلات (شبکه‌کننده)
۰,۳۳	۰,۴۵	۰,۰۷۵	دودسیل سولفات
-	-	۰,۰۵	دی تیونیت سدیم
۰,۵	۰,۹۵	۰,۲۵	پرسولفات پتاسیم
-	۰,۱	-	بی کربنات سدیم
۱,۳	-	-	اسید اکریلیک
۸۴,۴	-	-	متیل متاکریلات
۴۴,۴	-	-	بوتیل اکریلات
۱۲۰	۱۳۰	۲۳۷	آب مقطر
۷۲۰	-	-	مجموع

۲-۲- روش کار

برای تهیه پلیمر ابتدا سیستم خنک‌کن، دماسنج، ورودی نیتروژن و هم‌زن روی راکتور شیشه‌ای ۱ لیتری سوار شدند. در مرحله اول (هسته‌گذاری)، مقدار مشخص از سدیم دودسیل سولفات (SDS) طبق جدول ۱، همراه با مقدار آب مقطر لازم به داخل راکتور منتقل شد. شیر جریان نیتروژن، جهت گاززدایی راکتور، باز و تنظیم شد. سپس مخلوط واکنش با سرعت ثابت ۳۵۰ rpm هم‌زده شد. جهت حذف اکسیژن از محیط واکنش به مدت ۱۵ دقیقه جریان نیتروژن به داخل راکتور وارد شد و سپس تحت جریان ازت دمای راکتور در 50°C تنظیم شد. بخشی از منومر استایرن (مقدار لازم برای تشکیل هسته) به همراه شروع کننده‌های این مرحله و شبکه‌کننده پس از رسیدن دمای راکتور به 50°C به داخل راکتور اضافه شد. سپس دمای راکتور به 75°C رسانیده شد. در مرحله بعد بوتان دی ال دی اکریلات به عنوان شبکه‌کننده به راکتور اضافه و سپس شروع کننده‌هایی که پیش از این توزین و در آب مقطر حل شده بود به داخل راکتور اضافه شد. برای تکمیل واکنش هسته‌گذاری به مدت ۱۵ دقیقه واکنش ادامه داده شد. در طی همین فرصت سوسپانسیون مرحله رشد هسته طبق جدول ۱ آماده و در طی ۵ دقیقه به کمک هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق هم‌گن شد. پس از این، مقدار شروع کننده این مرحله و بافر به مخلوط واکنش اضافه شد. سوسپانسیون آماده شده، در این مرحله توسط یک پمپ پریستالتیک با سرعت ۱۰ rpm (برابر ۰٫۹۲ g/s) در طی ۲۷۰ دقیقه به داخل راکتور تزریق شد. یک ساعت پس از اتمام سوسپانسیون، شیر نیتروژن بسته شد و یک ساعت بعد سامانه گرمایش خاموش شد تا مخلوط واکنش تحت هم‌زدن خنک شوند. پس از خنک شدن، مخلوط حاصل جهت محاسبه درصد تبدیل توزین و گزارش شد. در مرحله دوم (پوسته)، همان راکتور مرحله اول آماده و امولسیون سنتر شده مرحله اول وارد راکتور و سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت نیتروژن همراه با هم‌زدن دما به 75°C رسانیده شد. سپس شروع کننده به راکتور اضافه و پس از آن سوسپانسیون مرحله دوم مطابق جدول ۱ با سرعت ۱۰ rpm در طی مدت ۲۴۰ دقیقه به داخل راکتور تزریق شد. پس از اتمام، دوباره مواد سرد و توزین شد. درصد تبدیل در مرحله اول ۹۸٪ و در مرحله دوم ۹۹٪ تعیین شد. توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه Malvern Mastersize 2000 اندازه‌گیری شد. آزمون DSC با استفاده از Pyris 6 از شرکت Perkin-Elmer با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با استفاده از LEO, model 1455VP تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM با استفاده از میکروسکوپ شرکت Philips مدل CM200 تهیه شدند. اندازه‌گیری‌های انعکاس نور از سطح نمونه در زوایای مختلف ۲۰، ۴۵، ۷۵ و ۱۱۰ درجه با استفاده از اسپکترومتر Specord, Model 250-222P168 در محدوده طول موج ۳۵۰ تا ۷۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

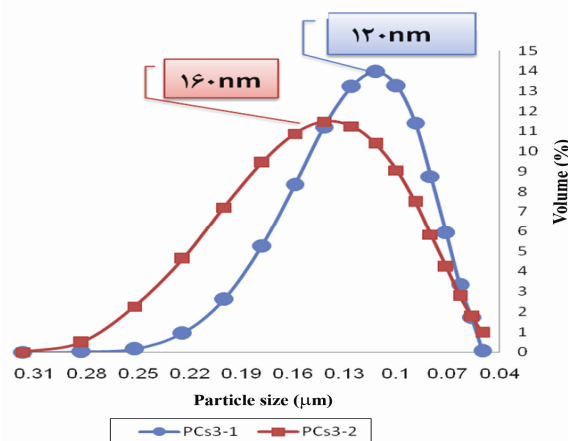
۳- نتایج و بحث

ریخت‌شناسی، اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود توزیع اندازه ذرات تقریباً باریک بوده و شکل زنگوله‌ای دارد. چنین توزیعی از اندازه ذرات را می‌توان تک اندازه^۱ فرض کرد. قابل توجه این است که این تک اندازه بودن در مراحل مختلف سنتر باقی می‌ماند. مشاهدات میکروسکوپی الکترونی کاملاً این نوع توزیع را تأیید می‌کند (شکل ۲). در شکل ۱ توزیع اندازه ذرات نمونه PC3 (فرمولاسیون در جدول ۱) به صورت توزیع‌های باریک مشاهده شد. در این شکل توزیع اندازه ذرات در مرحله اول ۱۲۰ نانومتر و در مرحله دوم یا مرحله آخر (مرحله تشکیل پوسته) ۱۶۰ نانومتر گزارش شد. در این نمونه از هسته استایرن و پوسته کوپلیمر (۶۶:۳۴) از مونومرهای متاکریلات و بوتیل اکریلات استفاده شد. در شکل ۲ تصویر SEM ذرات نمونه PC3 در مرحله اول سنتر نشان داده شده است که ذرات به صورت تک اندازه با اندازه ذرات در مرحله اول حدود ۱۲۰ نانومتر می‌باشند. تصویر SEM کاملاً در توافق با اندازه ذرات نمونه PC3 نشان داده شده در شکل ۱ می‌باشد.

هدف اصلی این مطالعه ساخت ذرات هسته-پوسته تک اندازه می‌باشد. برای اثبات تشکیل ساختار هسته-پوسته، آزمون DSC بر روی این ذرات انجام شد. مشاهده یک Tg مجزا برای هر لایه نشان می‌دهد که ساختار هسته پوسته تشکیل شده است. برای تأیید بیشتر در مورد تشکیل ساختار هسته پوسته از تصاویر TEM نیز می‌توان استفاده کرد.

نمونه سنتر شده سه دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) مستقل را به ترتیب در حوالی 12°C ، 94°C و 131°C نشان می‌دهد. این مشاهدات به وضوح وجود سه لایه مختلف را در نمونه سنتر شده اثبات می‌نماید. بر طبق شکل ۲ و جدول ۱ در لایه آخر نمونه PC3 از کوپلیمری از



شکل ۱: توزیع اندازه ذرات دو نمونه از PC3.

1- Mono-disperse

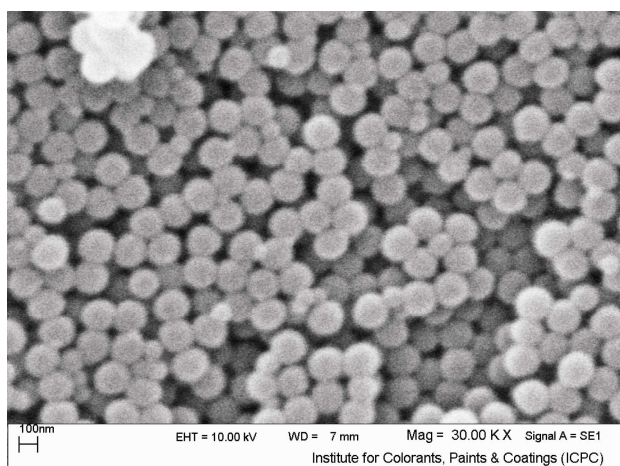
خواص نوری اثر خواهد گذاشت. رابطه‌های ۲ و ۳ را در رابطه ۱ جاگذاری می‌کنیم. در رابطه ۱ به جای مقدار ضریب شکست هسته (پلی‌استایرن) ضریب شکست مؤثر n_{eff} که از رابطه ۲ به دست می‌آید وارد می‌شود. رابطه کلی ۴ شکل اصلاح شده رابطه ۱ می‌باشد. در رابطه ۲، ϕ کسر حجمی، n_{sh} ضریب شکست پوسته (بستر) و n_{core} ضریب شکست هسته (مرکز) هستند.

$$n\lambda_{max} = 2nd \sin\theta \quad (1)$$

$$n_{eff} = \sqrt{(1-\phi)n_{sh}^2 + \phi n_{core}^2} \quad (2)$$

$$d = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}r \quad (3)$$

$$n\lambda = 2n_{eff}d \sin\theta \quad (4)$$



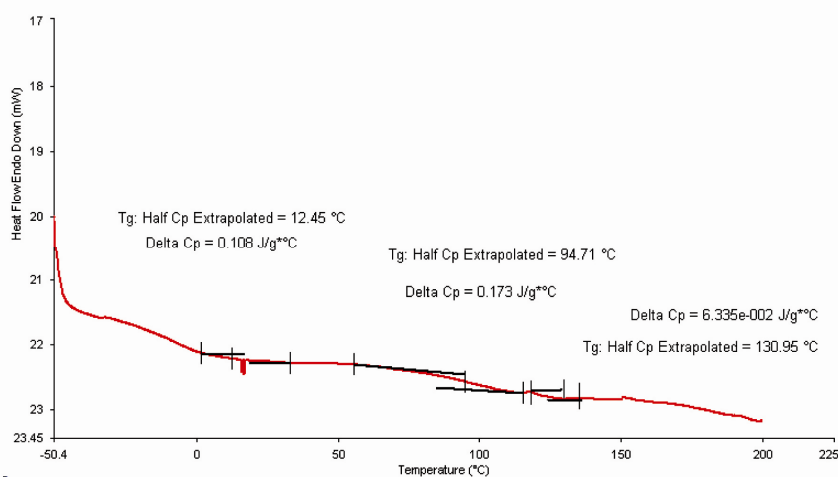
شکل ۲: تصویر ذرات نمونه PC₃ (اندازه ذرات حدود ۱۲۰ نانومتر).

بوتیل و متیل متاکریلات (نسبت ۳۴:۶۶) وجود دارد. با استفاده از فرمول Fox در مورد دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها پوسته $12,45^\circ\text{C}$ و هسته لایه میانی 131°C می‌باشد که این مسئله توسط گرمانگاشت DSC (شکل ۳) تأیید می‌شود. در این شکل سه ناحیه شکست مشاهده می‌شود. هسته و لایه میانی به دلیل شبکه‌ای شدن، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری از هموپلیمرهای خود (پلی‌استایرن و پلی‌متیل متاکریلات $T_g \sim 105^\circ\text{C}$) دارند. ناحیه سوم شکست اتصال بین لایه میانی و پوسته است که در این نقطه T_g برابر $94,71^\circ\text{C}$ می‌باشد.

در شکل ۲ وجود ذرات کروی هم‌اندازه نشان داده و اثبات شد. با توجه به داده‌های DSC و اثبات غیر مستقیم جهت رویت و اثبات مستقیم تشکیل ساختار هسته پوسته چند لایه از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از ذرات سنتز شده نشان داده شده است و تشکیل لایه‌های مختلف در ساختار هسته-پوسته را اثبات می‌نماید. شکل ۴-الف نشان می‌دهد که ذره‌ای با اندازه در حدود ۴۰ نانومتر و شکل ۴-ب ذرات با اندازه ۳۰ نانومتر را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها تشکیل لایه‌های مختلف کاملاً مشهود بوده و تشکیل ساختار هسته-پوسته بخوبی رویت و اثبات می‌شود.

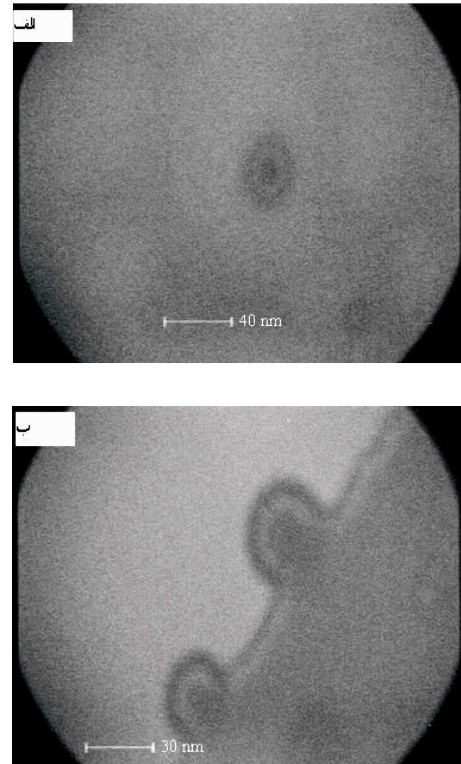
خواص نوری

جهت تشخیص رنگ مواد از قانون براگ (رابطه ۱) استفاده می‌شود. این قانون برای نمونه‌های پلیمری باید به صورت زیر اصلاح شود. با توجه به اینکه فاصله صفحات (d) به جای هوا از مواد پلیمری با ضریب شکست ۱,۴۸ اشغال شده است، این اختلاف ضریب شکست روی



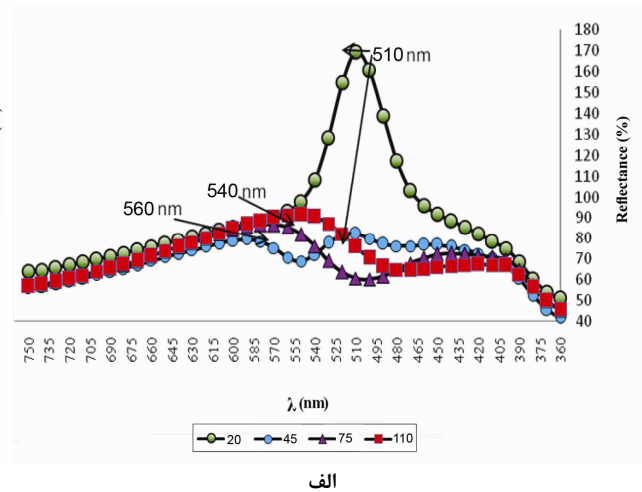
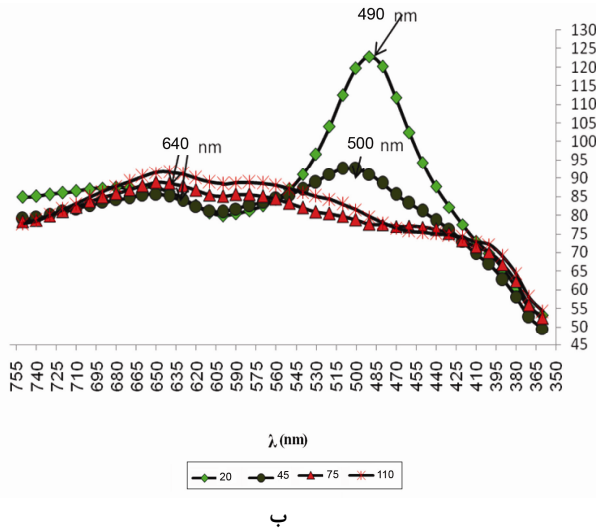
شکل ۳: نمودار گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی PC₃.

اگر ضریب شکست هسته برابر با ۱.۵۷ باشد (طبق رابطه ۲) و سطح اپال صاف و توسط پلیمری با ضریب شکست ۱.۴۸ احاطه شده باشد، طبق رابطه ۴ طول موج بیشینه ۴۱۲ nm بازتاب و در زاویه عمود به رنگ بنفش دیده خواهد شد. در شکل ۵-الف (نمونه پرس‌نشده) طول موج‌های گزارش شده بالاتر از طول موج بیشینه می‌باشد. این به علت ساختار غیر هگزاگونال (non-fcc) اپال می‌باشد. به دلیل انعطاف‌پذیری و قابلیت نرم‌شدن در دماهای متوسط مانند ۱۵۰ °C این نمونه قابلیت قالب‌گیری دارد. از این‌رو، جهت تولید نمونه‌های دارای سطوح صاف و شکل معین می‌توان از انواع روش‌های شکل‌دهی مواد پلیمری مانند قالب‌گیری پرس گرم، اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی استفاده کرد. به همین دلیل نمونه‌های ورقه‌ای از کوپلیمر سنتر شده توسط قالب‌گیری با پرس گرم ساخته شده و خواص نوری آنها مطالعه شد. در شکل ۵-ب (نمونه پرس‌شده) پس از پرس یک جابجایی آبی^۱ در اثر تبدیل ساختار به fcc و hcp ملاحظه می‌شود. دلیل جابجایی طول موج بازتاب شده به سمت آبی کاهش فاصله صفحات در ساختار بلور فوتونی می‌باشد.



شکل ۴: تصویر TEM ساختار هسته پوسته ذرات سنتر شده.

1- blue shift

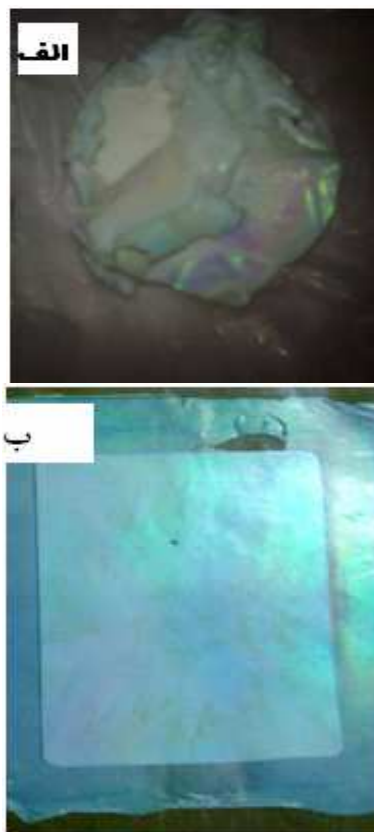


شکل ۵: نمودار طیف‌سنجی انعکاسی نمونه PC₃ قبل (الف) و بعد (ب) از پرس شدن.

نمونه قبل از پرس شدن طبق شکل ۵-الف و شکل ۶-الف محدوده آبی تا قرمز را نشان می‌دهد، ولی پس از پرس شدن، محدوده آبی، سبز و زرد را بازتاب می‌نماید (شکل‌های ۵-ب و ۶-ب). علت این تنوع رنگ تولید ساختارهای دیگری غیر از ساختار بلوری fcc می‌باشد [۱۰، ۱۱]. مشاهده طول موج‌ها بلندتر از طول موج بیشینه حالت fcc نشان می‌دهد که علاوه بر ساختار fcc ساختار hcp نیز تشکیل می‌شود. هر دو ساختار یاد شده دارای کاربرد فتونیک می‌باشند. علاوه بر خواص نوری نشان داده شده ملاحظه می‌شود که نمونه سنتز شده دارای سطوح صاف و بدون ترک می‌باشد (شکل ۶-ب).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش روش تهیه نمونه‌ای از اپال مصنوعی پلیمری به روش پلیمریزاسیون افزایشی مرحله‌ای گزارش شد. ماده سنتز شده به علت انعطاف‌پذیر بودن و قابلیت نرم‌شدن می‌تواند به روش‌های مختلف مانند قالب‌گیری فشاری، قالب‌گیری تزریقی و اکستروژن شکل‌دهی شود. فیلم‌های تهیه شده بدون استفاده از رنگدانه با ضخامت‌های مختلف و با اندازه دلخواه با سرعت بالا تهیه شده و از خود چندرنگی نشان می‌دهند. علت این چندرنگی به تولید چند ساختار بلوری فتونی مختلف fcc و hcp نسبت داده شد. پس از انجام عملیات پرس گرم به همین دلیل یک جابجایی آبی در رنگ نمونه پرس شده تشخیص داده شد. ورق‌های اپال مصنوعی تهیه شده بدون ترک بوده و با انعکاس خوب خواص اپالی بسیار جذابی نشان دادند.



شکل ۶: تصویر نمونه قبل (الف) و پس از پرس (ب).

۵- مراجع

1. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, Monodispersed colloidal spheres: Old material with new applications. *Adv. Mater.* 12(2000), 693-713.
2. E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* 58(1987), 2059-2062.
3. S. John, Strong localization of photons in certain disordered dielectric super lattices. *Phys. Rev. Lett.* 58(1987), 2486-2489.
4. P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li, D. Zhang, Synthetic SiO₂ opals. *Adv. Mater.* 13(2001), 437- 441.
5. S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki, T. Hirai, Imaging by polystyrene latex particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 144(1991), 538-547.
6. Y. Xia, J. Tien, D. Qin, G. M. Whitesides, Non-photolithographic methods for fabrication of elastomeric stamps for use in microcontact printing. *Langmuir.* 12(1996), 4033-4038.
7. T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer.* 44(2003), 7625-7634.
8. T. Ruhl, G. P. Hellmann, Colloidal crystal in latex films: Rubbery opals. *Macromol. Chem. Phys.* 202(2001), 3502-3505.
9. M. Shamshiri, A. A. Yousefi, F. Ameri, Preparation and Characterization of Multi-layer Structures of Polymeric Colloid Nano-particles. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 69-75.
10. T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann, Large area monodomain order in colloidal crystals. *Macromol. Chem. Phys.* 205(2004), 1385-1393.
11. T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann, Colloidal crystals from core-shell latex spheres by compression molding. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 129(2004), 82-87.