그래핀과 실세스키옥세인을 포함한 팔라듐 나노입자와의 나노복합체 제조

임정혁* · 고일웅* · 김기영**† · 김경민*†

*한국교통대학교 나노고분자공학과, **한국생산기술연구원 바이오나노섬유융합연구그룹
(2012년 4월 11일 접수, 2012년 4월 18일 수정, 2012년 4월 18일 채택)

Fabrication of Hybrid Nanocomposites of PAA-grafted Graphene and Pd Nanoparticles having POSS (Pd-POSS)

Jung-Hyurk Lim*, Yi-Woong Ko*, Ki-Young Kim**,†, and Kyung-Min Kim*,†

*Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

**Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

(Received April 11, 2012; Revised April 18, 2012; Accepted April 18, 2012)

초록: 케이지 구조의 POSS-NH₃⁺를 이용하여 팔라듐 입자들의 자기 조직화로 인한 구조가 제어된 Pd-POSS 나노입자를 제조하였다. 또한 흑연을 강산과 산화제를 이용하여 산화된 그래핀 옥사이드(GO)를 합성한 후 얻어진 GO와 NaBH₄와의 반응을 통하여 그래핀을 제조하였다. 합성된 그래핀과 acrylic acid와 라디칼 중합 반응을 통하여 그래핀 표면에 poly(acrylic acid)(PAA)가 결합된 PAA-grafted graphene을 얻었다. Pd-POSS와 PAA-grafted graphene을 이용한 나노복합체는 POSS-NH₃⁺로 인하여 양전하를 띠는 Pd-POSS 나노입자와 PAA로 인하여 음전하를 띠는 PAA-grafted graphene와의 정전기적 인력을 이용하여 제조하였다. Pd-POSS 나노입자가 PAA로 치환된 그래핀 표면에 정전기적 인력으로 결합되어 있고, 나노복합체의 열적 안정성은 PAA와 PAA-grafted graphene 보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 제조된 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 나노복합체의 구조 및 형태와 열적 안정성은 FE-SEM, AFM, TEM, EDX, FTIR과 TGA를 통하여 분석하였다.

Abstract: The palladium nanoparticles were self-assembled to make Pd-POSS using POSS-NH₃⁺ (polyhedral oligomeric silsesquioxane) as a crosslinker. Graphene oxide (GO) was produced by the reaction of graphite under a strong acid and oxidizer and poly(acrylic acid) (PAA) was covalently grafted on the surface of graphene to make PAA-grafted graphene through the radical polymerization of acrylic acid and GO along with a reduction process under NaBH₄. The nanocomposites of Pd-POSS and PAA-grafted graphene were fabricated via ionic interactions between positively charged Pd-POSS and negatively charged PAA-grafted graphene. Pd-POSS nanoparticles were attached to the surface of PAA-grafted graphene through ionic interactions. The thermal stability of Pd-POSS/PAA-grafted graphene was higher than that of PAA and PAA-grafted graphene. The composition, structure, surface morphology, and thermal stability of the Pd-POSS/PAA-grafted graphene were studied by FE-SEM, AFM, TEM, FTIR, and TGA.

Keywords: graphene oxide, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), ionic interactions, hybrid nanocomposites.

서론

20세기 후반부터 시작된 새롭고 다양한 탄소 동소체 발견들이 기초, 응용 연구분야에서 많은 관심을 받고 있다. 흑연(graphite)으로부터 플러렌(C₆₀)과 탄소나노튜브 그리고 그래핀의 성공적인 분리로 탄소로만 구성된 물질을 이용하여 다차원 공간에서 전자 및 다양한 입자들의 화학적, 물리적인 성

질을 연구하고 이들을 이용한 연구가 폭발적으로 증가하면서 새로운 소재에 대한 관심이 급증하고 있는 추세이다.¹ 이러한 탄소 동소체 중의 하나인 그래핀(graphene)은 흑연을 구성하는 원자 하나 두께의 2차원 단위체로 구성되어 있다. 이러한 그래핀을 물리적 또는 화학적인 방법으로 박리(exfoliation)하려는 시도가 있어 왔으나 층간 van der Waals 작용 때문에 많은 박리에너지가 필요하여 어려움이 있어 왔다. 이러한 그래핀을 영국 Geim 연구팀에서 흑연으로부터 스킵티에프를 사용하여 처음 만들었으며, 그래핀이 탄소 육각형 고리 형태의 단일 평면 원자층으로 구성되어 있다고 밝혔다.²⁻⁶

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kmkim@cjnu.ac.kr; kkim@kitech.re.kr

그래핀 분리법이 알려진 후 수많은 물리학 연구가 뒤따르며 그래핀만의 독특한 현상들과 몇 가지 뛰어난 물리적 특성을 밝혀냈다. 그 중 하나는 상온에서의 뛰어난 전기 전도성을 가지고 있어 고속 트랜지스터 소자로 응용되는 구리와 실리콘을 대체할 수 있는 유망 물질로 많은 연구가 진행 중이다. 또한 그래핀 소재는 구조적으로 헬륨 원자조차 투과할 수 없는 완벽한 결정성을 가지고 있으며, 지금까지 나노 소재로 각광받고 있는 탄소나노튜브와 같은 기계적 물성을 지니고 있어 나노 복합소재로의 활용도 기대되고 있다. 그 밖의 그래핀이 가지는 광학적 투명성과 신축성은 미래 투명전극 재료로서의 잠재력을 가지며, 에너지 저장물질, 센서, 고분자 복합체 등 많은 응용분야에서 나노 소재로 가능성을 인정받고 있다.⁷⁻¹³

케이지 구조를 가지고 있는 실세스키옥세인(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)은 안쪽부분은 실리카와 바깥부분은 유기 관능기로 되어 있는 그 자체가 유기-무기 혼성물질로 바깥부분을 화학적 반응에 의해 쉽게 다양한 기능성기를 도입할 수 있어 공중합 및 그래프트 반응 또는 블렌드를 통해 유기-무기 고분자 나노 복합재료, 금속 나노입자(nanoparticles)제조 및 자기조직화(self-assembly)가 가능한 기능성 고분자 복합재료를 제조할 수 있다.¹⁴⁻¹⁹ 또한 고분자 내에 POSS 유도체를 도입하거나 분산시켜 사용온도 증가, 산화 억제, 표면 경도, 기계적 물성 등의 고분자 물성을 개선시키고 가연성 및 점성도 낮아진다. 이러한 POSS를 이용한 고분자 복합재료는 절연성과 기계적특성이 우수하여 감광제 보호막, 반도체의 저유전 박막, 광섬유 보호 코팅제, 가스 분리막 등의 다양한 분야에 응용되고 있다.²⁰⁻²³

본 연구에서는 흑연을 산화시켜 graphene oxide(GO)을 제조한 후 GO를 환원시켜 박리된 그래핀을 제조하였다. 제조된 그래핀 표면에 고분자를 도입한 후 POSS를 포함한 팔라듐 나노입자와의 이온결합을 통하여 그래핀 표면에 자기 조직화된 팔라듐 나노입자가 결합된 유기-무기 나노 고분자 복

합체를 제조하였다. 즉, 그래핀의 표면에 라디칼 중합을 통하여 poly(acrylic acid)(PAA)를 중합시켜 PAA-grafted graphene을 제조한 후 8개의 유기 관능기를 갖고 있는 POSS를 금속 나노입자인 팔라듐의 링커로 이용해 금속 나노입자가 구형의 집합체로 조직화되도록 하였고, 얻어진 Pd-POSS 나노입자를 이온결합을 통하여 그래핀의 표면에 Pd-POSS 나노입자를 결합시킨 새로운 그래핀과 나노입자의 복합체인 Pd-POSS/PAA-grafted graphene을 제조하였다. 이렇게 제조한 나노복합체의 열적 안정성은 고분자 PAA와 PAA-grafted graphene보다 매우 우수하였다. POSS로 자기 조직화된 팔라듐 금속 나노입자와 표면이 고분자로 치환된 그래핀과의 물리적인 결합에 의한 복합화를 통하여 새롭고 열적 성질이 우수한 그래핀과 금속나노입자의 복합체는 다양한 응용분야에의 적용이 기대된다.

실 험

재료. 흑연(Bay carbon 사)은 화학적으로 박리하는 방법 중에 가장 많이 사용되는 Hummers방법을 이용하여 graphene oxide(GO)를 제조하였다. 메탄올은 calcium sulfate를 이용하여 질소 기류 하에서 정제하였다. 3-Aminopropyltriethoxysilane, palladium(II) acetate, acrylic acid는 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 진한 염산 등의 용매와 그 밖의 시약은 특별한 정제 없이 1급 시약을 사용하였다.

분석. 합성된 물질들의 구조는 FTIR(FTS-6000, BIO-RAD)을 사용하여 분석하였다. 합성된 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 나노복합체의 열적 안정성은 TGA(TGA S-1000, SCINCO)(승온 속도 10 °C/min)를 사용하여 질소기류 하에서 측정하였고, POSS를 포함한 금속 나노입자와 PAA-grafted graphene 및 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 나노복합체의 모폴로지는 SEM(JSM-6700/LV, JEOL), AFM(XE-1000, PARK SYSTEMS)와 TEM(JEM-1011, JEOL)분석을 통하여 확인하였다.

Scheme 1. Preparation of PAA-grafted graphene.

Graphene Oxide(GO)와 환원된 그래핀의 합성. 그래핀(2 g)을 500 mL 플라스크에 넣고 sulfuric acid(50 mL)를 넣어준 후 ice bath에서 10분간 방치한다. 그 혼합용액을 교반하면서 급격히 온도가 증가하는 것을 막기 위하여 천천히 potassium permanganate(KMnO_4)(6 g)를 소량씩 넣어준다. 그 후 35 °C에서 2시간 반응시킨 후 증류수(92 mL)를 넣고 15분간 더 반응시킨다. 그리고 다시 증류수(280 mL)와 hydrogen peroxide(H_2O_2)(10 mL)를 넣고 10분간 반응시킨 후 다시 증류수(900 mL)와 HCl(100 mL)를 넣어주고 30분을 반응시킨 후에 pH 7이 될 때까지 증류수로 세척하여 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 GO(30 mg)를 250 mL 플라스크에 넣고 DMF(45 mL)와 물(5 mL)를 첨가한 후에 30분간 sonication을 하여 용액에 잘 분산시킨 후에 sodium borohydride(NaBH_4)(0.0248 g)을 넣고 80 °C에서 4시간 반응 하여 환원된 GO, 그래핀을 얻을 수 있었다.

PAA-grafted Graphene의 합성. 위에서 얻은 그래핀에 acrylic acid(10 mL)와 물(40 mL)을 넣은 후 30분간 질소 기류 하에서 교반한 후 물(80 mL)에 녹아있는 ammonium persulfate($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)(100 mg)을 넣은 후에 60 °C에서 48시간 반응시킨다. 반응한 혼합액을 냉각한 후 물(200 mL)로 물게 한 후 1시간 동안 sonication을 하여 분산시킨 다음에 원심분리기를 이용하여 PAA-grafted graphene을 얻었다.²⁴

실세스키옥세인(POSS)을 포함하는 팔라듐 나노입자(Pd-POSS)의 제조. 실세스키옥세인을 포함하는 팔라듐 나노입자 제조는 이전에 보고된 문헌방법을 참고하였다.²⁵ 메탄올(3.6 L) 내에서 amino-propyltriethoxysilane(150 mL, 0.627 mol)과 진한 염산(200 mL)을 25 °C에서 6주간 반응시킨 후 얻은 고체를 재결정화하여 순수한 하얀색 POSS- NH_3^+ 를 제조하였다. 이렇게 얻어진 POSS- NH_3^+ (10 mg)를 메탄올(50 mL)이 들어있는 100 mL 플라스크에 palladium(II) acetate(20 mg)

와 같이 넣고 실온에서 72시간 교반하여 POSS을 포함하는 팔라듐 나노입자(Pd-POSS)를 제조하였다. 혼합용액은 반응시간이 증가함에 따라 팔라듐 이온의 환원에 의하여 노란색에서 검은색으로 변화하였다. 얻어진 Pd-POSS의 나노입자 크기는 SEM으로 확인 결과 40-80 nm의 구형의 형태로 확인되었다.

Pd-POSS/PAA-grafted Graphene의 합성. PAA-grafted graphene을 sonication하여 메탄올에 균일하게 분산시킨 후 제조한 Pd-POSS 금속 나노입자를 첨가하여 24시간 동안 반응시키고 세척 후에 원심분리기를 이용하여 Pd-POSS/PAA-grafted graphene가 검은색 침전물로 얻어지는 것을 확인할 수 있었다(Scheme 2).

결과 및 토론

흑연은 탄소-탄소 원자들로 이루어진 판상 구조이며 여러 층이 π - π 결합에 의하여 겹겹이 쌓여 있어 물리적으로 박리하는 것은 불가능하여 화학적 산화 반응을 통하여 GO를 얻었다. 얻은 GO와 NaBH_4 와의 환원반응을 통하여 환원된 GO인 그래핀을 얻을 수 있었다. 얻어진 그래핀의 두께와 모폴로지를 확인하기 위하여 AFM을 통하여 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 샘플을 만들기 위하여 Si-wafer를 chloroform용액에 담겨 ultrasonicator를 이용하여 세척하고 피라나 용액으로 다시 세척한 뒤 플라즈마로 표면처리 후 다시 아민기로 표면을 처리한 후 Si-wafer를 그래핀 용액에 담겨서 AFM을 측정하였다. Figure 1에서와 같이 그래핀의 면적은 약 1 μm 의 크기를 보이며 두께는 약 0.6 nm를 나타내었다. 이렇게 나노사이프로 박리된 그래핀의 표면에 acrylic acid의 라디칼 중합을 통하여 PAA가 그래핀 표면에 공유결합된 PAA-grafted graphene을 제조하였다(Scheme 1). PAA-grafted graphene은

Scheme 2. Fabrication of Pd-POSS/PAA-grafted graphene via ionic interactions.

Figure 1. AFM images of graphene on Si-wafer.

Figure 2. FTIR spectra of (a) GO; (b) PAA-grafted graphene with KBr.

그래핀에 공유결합된 PAA로 인하여 응집이나 침전 없이 물과 메탄올에 분산이 잘 되었다. PAA-grafted graphene의 구조는 Figure 2의 FTIR을 통해서 측정하였다.

Figure 2(a)의 GO에서는 $3500\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ 에서 broad한 O-

H 피크가 나타났으며 1600 cm^{-1} 에서 C=C 피크와 1712 cm^{-1} 에서 C=O 피크를 확인하였다. GO 표면에 PAA를 관능화한 PAA-grafted graphene의 경우에는 O-H 피크가 GO에 비해 낮은 흡수율을 보이며 2960 cm^{-1} 에서 C-H 알킬그룹 피크를 확인하였다. 이것으로부터 라디칼 중합을 통하여 PAA가 성공적으로 그래핀 표면에 결합된 것을 확인할 수 있었다.

Pd-POSS/PAA-grafted graphene을 얻기 위하여 Pd-POSS 나노입자가 형성된 용액에 PAA-grafted graphene를 첨가한 후 상온에서 교반하였다. Pd-POSS 나노입자는 메탄올 용액 하에서 수 개월이 지난 후에도 침전물이 생성되지 않고 안정된 상태로 분산되고, PAA-grafted graphene 또한 메탄올에 대한 용해도가 우수하다. 그러나 Pd-POSS 나노입자가 형성된 메탄올 용액에 PAA-grafted graphene를 첨가한 후 시간이 지남에 따라 침전물이 생성되는 것을 확인하였다. 이것은 Pd-POSS 나노입자들과 PAA-grafted graphene 사이에서 이온결합을 통하여 PAA-grafted graphene 표면에 Pd-POSS 나노입자가 결합하여 용해도가 저하되는 것으로 판단된다. Pd-POSS 나노입자들이 PAA-grafted graphene 표면에 결합하여 Pd-POSS/PAA-grafted graphene가 된 것을 확인하기 위하여 SEM과 TEM을 이용하여 그 구조 및 형태를 분석하였다 (Figures 3 and 4).

Figure 3(a)의 이미지를 보면 그래핀 표면에 중합된 PAA가 결합하여 뭉쳐져 연결되어 있는 형태를 띠고 있다. 또한 메탄올에 용해시킨 Pd-POSS 용액을 Si-wafer에 떨어뜨린 후 상온에서 용매를 증발시킨 후 SEM을 측정해본 결과 Pd-POSS 나노입자 크기는 약 $40\sim 80\text{ nm}$ 의 직경을 보이는 구형의 형태로 확인되었다(Figure 3(b)). Figure 3(c)에서 Pd-POSS/PAA-grafted graphene의 이미지를 보면 Pd-POSS 나노입자들이 PAA-grafted graphene 표면에 결합하여 연결된 형태를 볼 수 있다. 따라서 Pd-POSS 나노입자가 PAA-grafted graphene 표면에 이온결합을 통하여 결합한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이온결합은 기존에 우리가 발표한 PAA와 Pd-POSS 사이의 이온결합을 통한 고분자 나노복합체에서도 확인할 수 있었다.²⁵

Figure 3. FE-SEM images of (a) PAA-grafted graphene; (b) Pd-POSS nanoparticles; (c) Pd-POSS/PAA-grafted graphene.

Figure 4. FE-TEM images of Pd-POSS/PAA-grafted graphene.

Pd-POSS/PAA-grafted graphene의 구조와 형태를 좀 더 명확하게 관찰하기 위하여 FE-TEM을 이용하여 확인하였다 (Figure 4). SEM의 이미지와 마찬가지로 Pd-POSS 나노입자들이 PAA-grafted graphene의 표면에 결합되어 있는 것을 확인하였고 Pd-POSS 나노입자의 크기도 결합하기 전에 제조된 Pd-POSS 나노입자의 크기와 일치하는 것을 확인하였다.

PAA-grafted graphene와 Pd-POSS 나노입자 그리고 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 구조를 분석하고자 FTIR을 측정하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. PAA-grafted graphene는 1261 cm^{-1} (C-O peak), 1600 cm^{-1} 에서 (C=C peak), 1712 cm^{-1} (C=O peak), 그리고 $2400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (O-H peak)에서 특정 피크가 나타나는 것을 Figure 5(a)에서 나타내었다. Figure 5(b)는 Pd-POSS 나노입자의 측정결과로 1110 cm^{-1} (Si-O-Si peak), 1116 cm^{-1} (N-H peak), 그리고 $2700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (NH_3^+ peak)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5(c)는 Pd-POSS/PAA-grafted graphene의 측정결과로 Pd-POSS 나노입자에서 보여지는 Si-O-Si 피크와 N-H 피크가 나타나며 또한 PAA-grafted graphene에서 보여지는 C=O 피크와 O-H 피크가 나타나는 것으로 보아 Pd-POSS/PAA-grafted graphene가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 6은 TGA를 이용하여 순수한 PAA 고분자와 PAA-grafted graphene 그리고 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 열적 안정성을 측정하였다. 순수한 PAA는 600°C 에서 완전히 열분해가 일어나는 것을 확인하였다. PAA-grafted graphene은 8% 정도의 잔류량을 보이고 PAA보다 열적 안정성이 우수하였다. Pd-POSS/PAA-grafted graphene은 열적으로 안정하고 우수한 팔라듐 금속입자와 실리카로 이루어진 POSS의 영향 및 그래핀의 영향으로 열적 안정성이 비약적으로 향상된 것을 확인하였다. 즉, 유기고분자 PAA의 10% 초기분해 온도가 112°C 인 반면에 Pd-POSS/PAA-grafted graphene은 219°C 로 PAA에 비하여 107°C 가 증가한 것을 볼 수 있었다. 또한 800°C 에서 41%의 잔류량을 보이는데 이것은 팔라듐 금속입자와 POSS로 인한 실리카가 분해되지 않고 남아있는 것으로 판단된다.

Figure 5. FTIR spectra of (a) PAA-grafted graphene; (b) Pd-POSS; (c) Pd-POSS/PAA-grafted graphene with KBr.

Figure 6. TGA thermograms of (a) PAA; (b) PAA-grafted graphene; (c) Pd-POSS/PAA-grafted graphene.

결론

40-80 nm 크기의 Pd-POSS 금속 나노입자와 라디칼 중합을 통하여 그래핀 표면을 PAA로 관능화시킨 PAA-grafted graphene와의 이온결합을 통하여 새로운 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 나노복합체를 제조하였다. 즉, PAA-grafted graphene 표면에 Pd-POSS 나노입자들이 이온결합으로 인하여 분산되어 있는 것을 FTIR, FE-SEM, FE-TEM을 통하여 구조 및 형태를 분석하였다. 또한 TGA 측정으로부터 열적으로 안정한 Pd 금속입자와 POSS의 영향으로 Pd-POSS/PAA-grafted graphene 나노복합체의 열적 안정성이 순수한 고분자

PAA와 PAA로 관능화된 PAA-grafted graphene에 비하여 매우 우수한 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업과 2012년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Novoselov, *Science*, **306**, 666 (2004).
2. Z. Yanwu, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).
3. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2009).
4. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
5. H. He, J. Klinowski, M. Foster, and A. Lert, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53 (1998).
6. S. Stankovich, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
7. S. Stankovich, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
8. I. K. Moon, J. H. LEE, R. S. Ruoff, and H. Y. Lee, *Nat. Commun.*, **1**, 73 (2010).
9. L. Dan, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
10. S. Park, *Chem. Mater.*, **20**, 6592 (2008).
11. S. Park, J. An, and I. Jung, *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009).
12. R. Muszynski, B. Seger, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5263 (2008).
13. K. M. Kim, D. K. Keum, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **36**, 867 (2003).
14. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1384 (2003).
15. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1306 (2003).
16. K. M. Kim, K. Adachi, and Y. Chujo, *Polymer*, **43**, 1171 (2002).
17. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4035 (2001).
18. K. Naka, H. Itoh, and Y. Chujo, *Nano Lett.*, **2**, 1183 (2002).
19. S. Luecke and K. Stoppek-Langner, *Appl. Surf. Sci.*, **144**, 713 (1999).
20. G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. U. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **11**, 123 (2001).
21. B. X. Fu, L. Yang, R. H. Somani, and S. X. Zong, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2727 (2001).
22. B. X. Fu, M. Y. Gelfer, B. S. Hsiao, S. Phillips, B. Viers, and R. Blansky, *Polymer*, **44**, 1499 (2003).
23. M. Joshi and B. S. Butola, *Polymer*, **45**, 4953 (2004).
24. J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Shi, and M. Ye, *Langmuir*, **25**, 6122 (2009).
25. J. H. Jeon, J. H. Lim, Y. Chujo, and K. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **33**, 615 (2009).