

다중벽 탄소나노튜브 결합 관능기에 따른 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)와의 계면 특성 변화

홍소현 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2017년 7월 25일 접수, 2017년 8월 19일 수정, 2017년 8월 19일 채택)

Changes in the Interfacial Properties between Poly(butylene terephthalate) and Multi-walled Carbon Nanotubes Bonded with Various Functional Groups

So Hyun Hong and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul, 06974, Korea

(Received July 25, 2017; Revised August 19, 2017; Accepted August 19, 2017)

초 록: 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)와 카복실산, 아실 클로라이드, 에틸 아민 등의 관능기가 결합된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 복합체를 제조하고 이들의 특성을 분석하였다. PBT와 관능기가 결합된 MWCNT간의 계면 접착 에너지를 일반 드랍 형태 분석법과 결합된 drop-on-fiber법을 사용하여 산출하였다. PBT와 화학 처리 전의 MWCNT간의 계면 접착 에너지보다 PBT와 관능기가 결합된 MWCNT들이 높은 계면 접착 에너지를 나타내었다. 특히 PBT와 관능기가 결합된 MWCNT간의 계면 접착 에너지들 중에서는 에틸 아민을 포함한 MWCNT가 PBT와 가장 높은 계면 접착 에너지를 나타내었다. 높은 계면 접착 에너지를 갖는 복합체가 PBT 매트릭스 내에서 보다 향상된 MWCNT 분산성을 나타내었다. 또 에틸 아민 관능기가 포함된 MWCNT와 PBT의 복합체가 화학처리 전 MWCNT를 갖는 복합체에 비해 향상된 기계적 강도와 계면 접착성을 나타내었다.

Abstract: The composites of poly(butylene terephthalate) (PBT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) functionalized with carboxylic acid, acyl chloride and ethyl amine were prepared and their properties were characterized. The interfacial adhesion energies between PBT and functionalized MWCNTs were estimated with a drop-on-fiber method combined with a generalized droplet shape analysis method. The interfacial adhesion energies between PBT and functionalized MWCNTs were higher than that between PBT and pristine MWCNT. Among the functionalized MWCNTs, MWCNT containing ethyl amine exhibited the highest interfacial adhesion energy with PBT. When dispersion of MWCNTs in the PBT matrix was examined, composites having high interfacial adhesion energy exhibited better dispersion. PBT composite containing MWCNT functionalized with ethyl amine also exhibited greater adhesion at the interface and reinforcement than that containing pristine MWCNT.

Keywords: poly(butylene terephthalate), multi-walled carbon nanotubes, functionalization, composite, interfacial adhesion.

서 론

탄소나노튜브(CNT)는 각 개별 CNT가 예외적으로 갖고 있는 높은 기계적, 전기적, 열적 특성으로 인해 연구와 산업 분야에서 높은 관심을 받아오고 있다.¹⁻³ CNT의 이런 탁월한 특성으로 인해 고분자 복합체 제조에 매우 유용한 충전제로 간주되어 오고 있다.^{4,7} 그러나 CNT가 갖고 있는 비활성 특성

으로 인해 탁월한 특성의 발현이 가능한 고분자 복합체 제조에는 한계가 있다. CNT는 CNT 상호간의 상호작용과 높은 종횡비로 인한 얽힘으로 집합체를 고분자 매트릭스 내에서 형성한다. 따라서 탁월한 특성의 발현이 가능한 고분자와 CNT 복합체 제조를 위해서는 고분자 매트릭스 내에서 CNT의 균일한 분산과 고분자와 CNT간에 우수한 계면 접착의 확보가 필요하다.^{3,7}

폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)는 높은 기계적 강도와 내화학성으로 자동차, 전자 부품 등의 다양한 분야 소재로 활용되고 있다.^{8,9} PBT의 기계적 강도와 내열성을 보강하여 보다 넓은 PBT의 응용 분야를 확보하기 위해 유리섬유, 칼슘

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cckim@cau.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

카보네이트, 탈크 등의 마이크론 필러를 도입한 복합체가 개발되어 사용되고 있다.⁸ 나노 필러의 경우 마이크론 필러에 비해 소량의 필러 도입으로 고분자 복합체의 물성을 크게 향상시킬 수 있다는 기대로 PBT와 CNT의 복합체에 대한 연구가 진행되어 오고 있다.¹⁰⁻¹³ 고분자 복합체에서 나노 필러의 특성 발현을 위해서는 나노 필러의 균일한 분산과 고분자와 나노 필러간의 우수한 계면 접착이 요구된다. PBT 매트릭스 내에서 CNT의 균일한 분산과 PBT와 CNT간의 우수한 계면 접착을 달성하기 위해 CNT 표면에 작용기를 도입하는 연구가 진행되었다.¹¹⁻¹³ 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)에 디부틸 틴옥사이드, 카복실릭 에시드 등의 관능기를 도입해 화학 처리 전의 MWCNT와 PBT 복합체보다 우수한 분산성과 기계적 강도를 갖는 복합체를 제조하였다.

본 연구에서는 MWCNT 표면에 다양한 관능기가 도입된 MWCNT를 제조하고, 이를 사용하여 PBT 복합체를 제조하였다. 표면에 형성된 관능기의 변화가 PBT와의 계면 접착 에너지 변화, PBT 매트릭스 내에서의 MWCNT의 분산성 변화, PBT 복합체의 기계적 강도에 미치는 영향을 실험하였다.

실 험

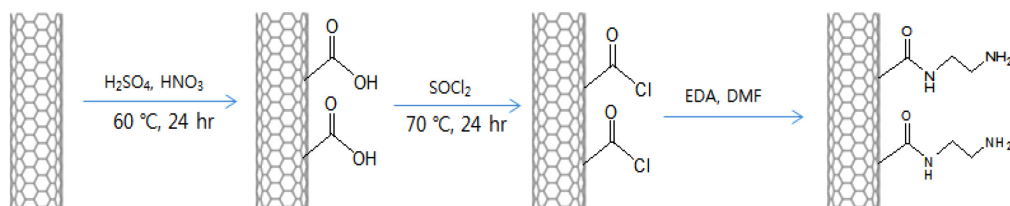
재료. PBT 소재로는 LG화학에서 상업적으로 생산되는 LUPOX G-1000S를 사용하였다. LG화학에 의하면 이 PBT의 수평균 분자량과 질량평균 분자량은 각각 14500, 39000 g/mol이다. MWCNT는 진공 증착법으로 제조된 JEO의 JC-170을 사용하였고 이의 평균 직경과 길이는 각 12 nm와 17 μ m이다. MWCNT의 산처리를 위한 질산(HPLC grade)과 황산(HPLC grade), MWCNT 표면에 아실클로라이드 형성을 위한 싸이오닐 클로라이드(SOCl_2), 아민기 도입을 위한 에틸디아민(EDA)들은 Aldrich Chemicals로부터 구입해 사용하였다. PBT의 용매로 사용한 hexafluoro isopropanol(HFIP) 역시 Aldrich Chemicals로부터 구입하였다. PBT는 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 본 연구를 위해 다양한 관능기가 결합된 MWCNT를 제조하였다. MWCNT에 카복실산, 아실클로라이드, EDA를 공유 결합시키는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 황산(98 vol%)과 질산(70 vol%)의 혼합 용액에 (200 mL, 황산/질산 부피 혼합비=3/2) MWCNT(1.0 g)를 분

산시킨 후 60 °C에서 24시간 반응시켰다. 형성된 반응물을 증류수(1000 mL)로 희석시킨 후 나일론 필터를 사용하여 MWCNT를 회수하였다. 회수한 MWCNT를 증류수(200 mL $\times$ 5회)로 세척한 후 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 카복실산이 결합된 MWCNT(MWCNT-COOH)를 제조하였다. 아실 클로라이드가 결합된 MWCNT를 제조하기 위해서 MWCNT-COOH를 SOCl_2 (200 mL) 용액에 분산시킨 후 70 °C에서 24시간 반응을 진행하였다. 진공 여과를 통해 MWCNT를 회수한 후 테트라하드로푸란(200 mL $\times$ 3회)과 에탄올(200 mL $\times$ 3회)로 세척하여 미반응 SOCl_2 를 제거한 후 80 °C 진공 오븐에서 24시간 건조하여 아실 클로라이드가 결합된 MWCNT(MWCNT-COCl)를 제조하였다. 아민 말단기를 갖는 MWCNT는 MWCNT-COCl과 EDA의 반응을 통해 제조하였다. 이를 위해 MWCNT-COCl을 EDA(200 mL) 용액에 분산시킨 후 90 °C에서 24시간 반응을 진행하였다. 진공 여과를 통해 MWCNT를 회수한 후 증류수(200 mL $\times$ 5회)로 세척하고 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 아민 말단기를 갖는 MWCNT(MWCNT-NH₂)를 제조하였다. MWCNT 표면에 형성된 관능기의 구조는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Microtech, ESCA2000, UK)를 사용하여 확인하였다. XPS 스펙트럼에서 결합 에너지는 284.5 eV의 탄소(C1s)를 기준으로 보정되었다.

관능기가 결합된 MWCNT와 PBT간의 계면 접착 에너지는 drop-on-fiber법을 이용하여 산출하였다.¹⁴⁻¹⁸ MWCNT에 실린더 형태의 droplet을 형성시키는 과정과 이로부터 계면 접착 에너지를 구하는 방법은 결과 및 토론 부분에 기술하였다. MWCNT의 표면에 형성된 드랍 형상 관찰을 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Sigma, Carl Zeiss)를 사용하였다.

MWCNT를 포함하는 PBT 복합체는 이축 압출기(BA-11, L/D 비=40, Bau Tech.)를 사용하여 용융 혼합으로 제조하였다. 이축 압출기의 공급 구역 온도는 230 °C, 용융 구역과 혼합 구역 온도는 270 °C로 고정하였다. 인장강도 측정을 위한 시편은 270 °C, 20 MPa 하에서 압축 성형에 의해 제조되었다. 제조된 시편들은 공기 순환 오븐에서 80 °C로 24시간 건조 후 사용하였다. 인장 시험을 위한 시편들은 ASTM D-412 규격에 의해 제작되었다. 인장 시험은 만능시험기(UTM, UTM-301, R&B Corp)를 사용하여 크로스 헤드 속도 5 mm/min로



Scheme 1. Synthetic route for the preparation of the functionalized MWCNTs.

진행하였다.

MWCNT 표면에 형성된 관능기 변화에 따른 MWCNT의 PBT 복합체 내에서 분산성 변화를 실험하는 시료들은 용매 캐스팅법으로 제조되었다. HFIP(50 mL) 용매에 PBT(0.5 g)를 녹인 용액에 MWCNT(PBT의 1 wt%)를 첨가하여 소니케이트 내에서 분산시켰다. 분산 용액을 대기 중에 1시간 방치한 후 유리판 위에 캐스팅하였다. 80 °C 오븐에서 24시간 동안 대부분의 용매를 증발 필름의 제조하고 이의 구조를 image analyzer로 관찰하였다.

결과 및 토론

관능기가 결합된 MWCNT 제조. 반응을 통해 카복실산, 아실 클로라이드, 아민 말단기를 갖는 MWCNT의 형성을 XPS 분석을 통해 확인하였다. Figure 1과 Table 1에는 반응 전의 MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-COCl, MWCNT-NH₂의 광역 XPS 스펙트럼과 각 MWCNT에 포함된 원소들의 구성비를 나타내었다. 반응 전 MWCNT와 MWCNT-COOH의 스펙트럼에서는 C1s 피크와 O1s 피크가 관찰되었다. MWCNT-COCl의 스펙트럼에서는 C1s 피크와 O1s 피크 외에 아실 클로라이드에 의한 Cl2p 피크가 관찰되었고 MWCNT-NH₂의 스펙트럼에서는 아미드기와 아민 말단기에 의한 N1s 피크가 관찰되었다.

Table 1. Atomic Compositions of Pristine MWCNT and the Functionalized MWCNTs (mol%)

	C1s	O1s	Cl2p	N1s
pristine MWCNT	94.9	5.1	-	-
MWCNT-COOH	84.4	15.6	-	-
MWCNT-COCl	85.1	11.7	3.2	-
MWCNT-NH ₂	84.8	12.8	-	2.4

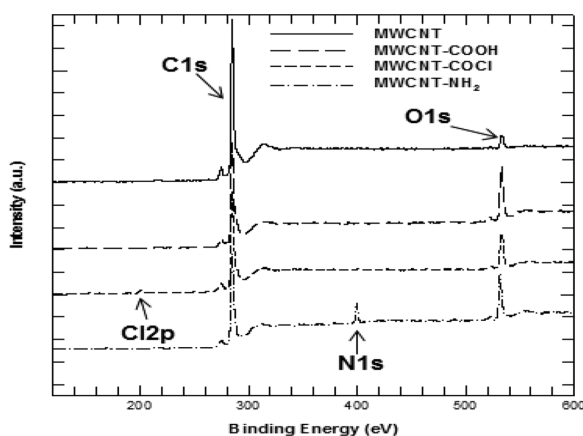


Figure 1. XPS wide scan spectra of pristine MWCNT and the functionalized MWCNTs.

Figure 2에는 반응 전 MWCNT와 MWCNT-COOH의 C1s 피크를 각 구성 성분에 의한 피크로 분리한 결과와 MWCNT-COCl의 Cl2p 피크와 MWCNT-NH₂의 N1s 피크를 각 구성 성분에 의한 피크로 분리한 결과를 나타내었다. 반응 전 MWCNT의 C1s 피크는 세 개의 바인딩 에너지 즉 284.6 (-C=C- 혹은 -C-C-), 286.0(-C-O-), 287.2 eV(>C=O)로 분리되었고, MWCNT-COOH의 C1s 피크는 네 개의 바인딩 에너지 즉 284.6(-C=C- 혹은 -C-C-), 286.0(-C-O-), 287.2(>C=O) and 289.0 eV(-COOH)로 분리되었다. 이 결과는 MWCNT를 산 처리함으로써 나타나는 MWCNT의 산소 함량 증가가 MWCNT 표면에 카복실산 형성에 기인함을 나타낸다. MWCNT-COCl의 Cl2p 피크는 두 개의 바인딩 에너지 즉 Cl2p^{1/2}에 해당하는 200.3 eV와 Cl2p^{3/2}에 해당하는 201.9 eV로 분리되는데 이는 클로린이 C-Cl 결합 형태로 존재하고 있음을 나타낸다. 이 결과로부터 MWCNT-COOH와 싸이오닐 클로라이드가 반응하여 MWCNT 표면에 아실 클로라이드가 형성되었음을 확인하였다. MWCNT-NH₂의 N1s 피크에서는 세 개의 바인딩 에너지 즉, 아민 말단기에 의한 398.5 eV, 아미드기에 의한 400.0 eV 이차 아민에 의한 401.4 eV이 관찰되었다. 또 MWCNT-COCl 스펙트럼에서 관찰되는 Cl2p 피크가 MWCNT-NH₂의 스펙트럼에서는 관찰되지 않았다. 이 결과는 MWCNT-COCl이 EDA 한 쪽 말단의 아민기와 반응하여 아미드기를 형성하여 MWCNT-NH₂가 형성되었음을 나타낸다.

PBT와 MWCNT간의 계면 접촉 에너지. PBT와 반응 전 MWCNT 혹은 관능기가 결합된 MWCNT간의 계면 접촉 에너지는 drop-on-fiber법을 이용하여 계산하였다.¹⁴⁻¹⁸ 이 방법은 fiber에 형성된 드랍의 크기가 매우 작아 드랍의 중량 효과를 무시할 수 있을 때 사용된다. Figure 3에 나타난 것과 같이 MWCNT 표면에 실린더 형태의 PBT 드랍을 형성시킨 후 이를 일반 드랍 형태 분석법(generalized droplet shape analysis method)을 사용하여 형태를 분석해 PBT와 MWCNT간의 접촉각을 구하였다.^{14,15} Young 식에 의하면 고체-액체간의 계면 접촉에너지는 식 (1)과 같이 주어진다.¹⁹

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

여기에서, W_a 는 계면 접촉 에너지, γ_L 은 PBT의 표면 에너지(46 mJ/m²),²⁰ θ 는 PBT와 MWCNT간의 접촉각을 나타낸다. Figure 3의 PBT 드랍을 MWCNT 표면에 형성시키기 위해 PBT(25 mg)를 녹인 HFIP(50 mL) 용액에 MWCNT(25 mg)를 분산시킨 후 핵산 비용매에 침전시켜 MWCNT 표면에 PBT 응집체를 형성시켰다. PBT가 침전된 MWCNT를 270 °C에서 1시간 열처리하여 MWCNT 표면에 드랍을 형성시킨 후 이를 30 °C 냉각하였다. Figure 3(a)의 반응 전 MWCNT에 형성된 PBT 드랍을 일반 드랍 형태 분석법으로 계산하여 구한 반응 전 MWCNT와 PBT간의 접촉각은 41.8°였다. 식

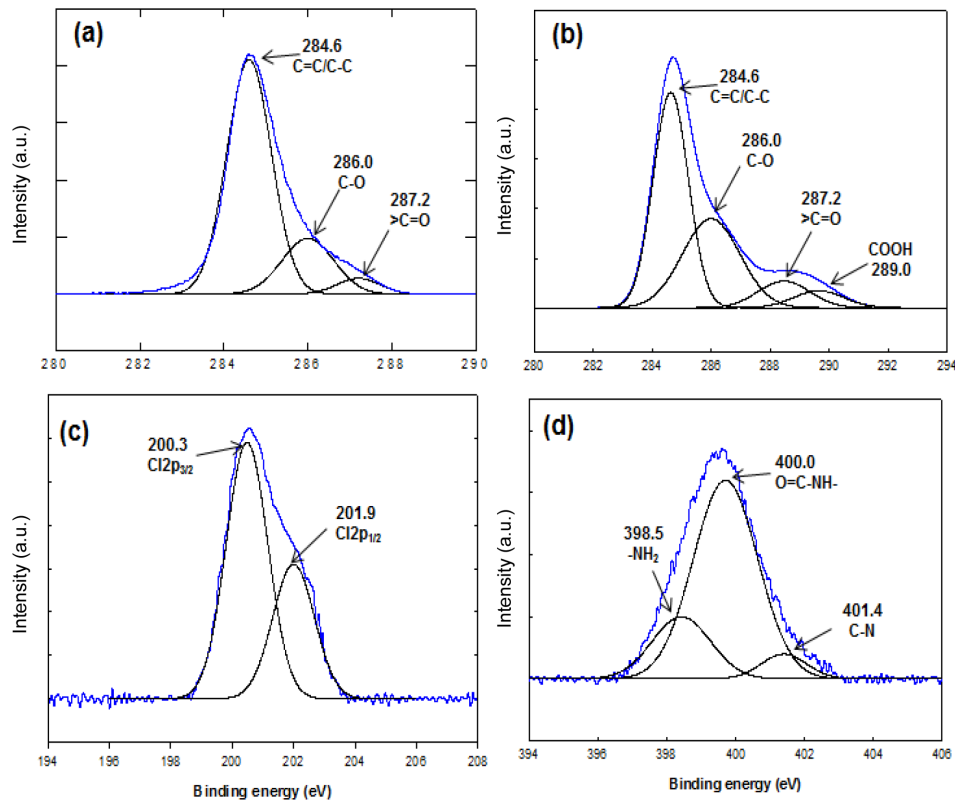


Figure 2. XPS scan spectra of MWCNT: (a) C1s curve fitting for pristine MWCNT; (b) C1s curve fitting for MWCNT-COOH; (c) Cl2p curve fitting for MWCNT-COCl; (d) N1s curve fitting for MWCNT-NH₂.

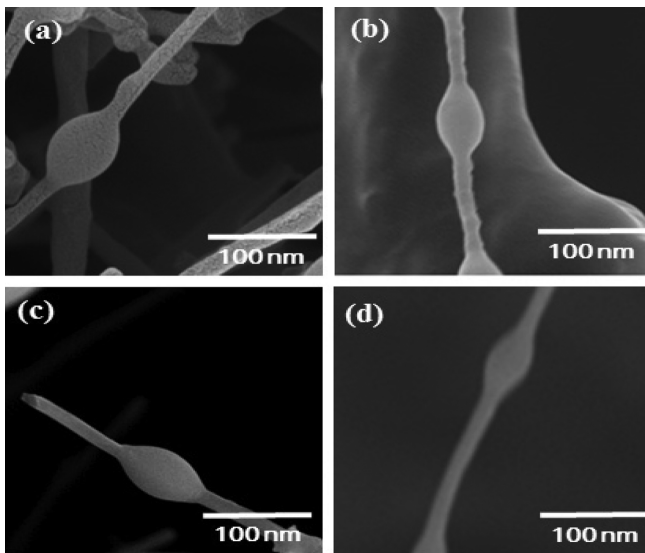


Figure 3. FE-SEM images of PBT droplets on (a) pristine MWCNT; (b) MWCNT-COOH; (c) MWCNT-COCl; (d) MWCNT-NH₂.

(1)을 이용하여 계산한 PBT와 반응 전 MWCNT간의 계면 접촉 에너지는 80.3 mJ/m²이었다.

관능기가 결합된 MWCNT와 PBT간의 접촉각 역시 Figure 3으로부터 같은 방법으로 계산하였다. 계산된 PBT/MWCNT-COOH, PBT/MWCNT-COCl, PBT/MWCNT-NH₂의 계면 접촉각은 각각 25.5°, 34.2°, 16.1°였다. 이 결과는 PBT와 MWCNT간의 계면 접촉 에너지가 반응 전 MWCNT < MWCNT-COCl < MWCNT-COOH < MWCNT-NH₂ 순으로 증가함을 나타낸다. 이 결과는 MWCNT에 관능기를 도입함으로써 PBT와의 계면 접촉이 향상됨을 나타낸다. 향상된 계면 접촉력은 MWCNT에 도입된 카복실산, 아실 클로라이드, 아민 말단기와 PBT 반복 단위에 포함된 에스터기간의 수소 결합에 기인한 것으로 사료된다.

PBT/MWCNT 복합체 특성. PBT와 MWCNT간의 계면 특성이 향상되면 복합체에서 MWCNT의 분산성과 기계적 물성 향상을 기대할 수 있다. Figure 4에는 용매 캐스팅법으로 제조한 반응 전 MWCNT와 관능기가 도입된 MWCNT를 1 wt% 포함한 PBT 복합체 필름의 구조를 나타내었다. 반응 전 MWCNT를 포함한 복합체에서는 MWCNT간의 상호 작용에 의해 형성된 MWCNT의 응집체가 관찰되었다. 반면에, 관능기가 도입된 MWCNT 복합체 경우에는 도입된 관능기와 PBT와의 상호 작용에 의해 상용성이 향상되어 MWCNT의 분산성이 향상됨을 관찰할 수 있었다. MWCNT의 분산성 역시 반응

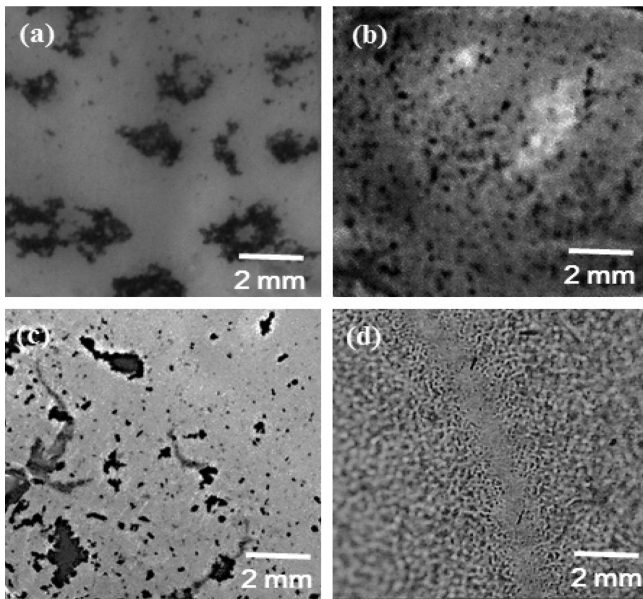


Figure 4. Images of PBT composite films prepared by solvent casting: (a) PBT/pristine MWCNT; (b) PBT/MWCNT-COOH; (c) PBT/MWCNT-COCl; (d) PBT/MWCNT-NH₂ composites.

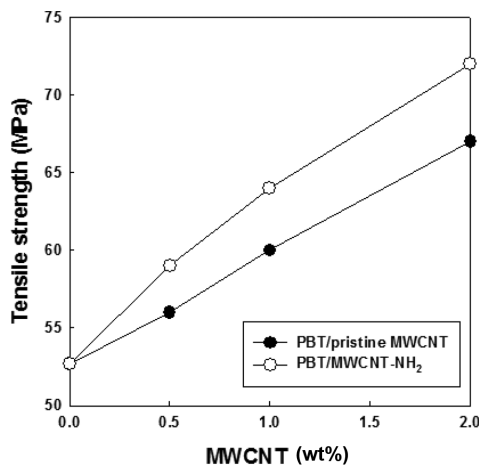


Figure 5. Changes in the tensile strength of the PBT/pristine MWCNT and PBT/MWCNT-NH₂ composites as a function of MWCNT content.

전 MWCNT < MWCNT-COCl < MWCNT-COOH < MWCNT-NH₂ 순으로 증가하였다. 이 결과는 PBT와 MWCNT간의 계면 접착력이 향상되면 이에 따라 분산성 역시도 향상됨을 나타낸다.

Figure 5에는 PBT/pristine MWCNT와 PBT/MWCNT-NH₂ 복합체에서 MWCNT 함량에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. 기대하는 것과 같이 인장강도는 MWCNT의 함량 증가에 따라 증가하였다. 일정 함량의 MWCNT를 포함한 복합체에서는 PBT/MWCNT-NH₂ 복합체가 PBT/pristine MWCNT 복합체에 비해 높은 인장강도를 나타내었다. 관찰된 복합체

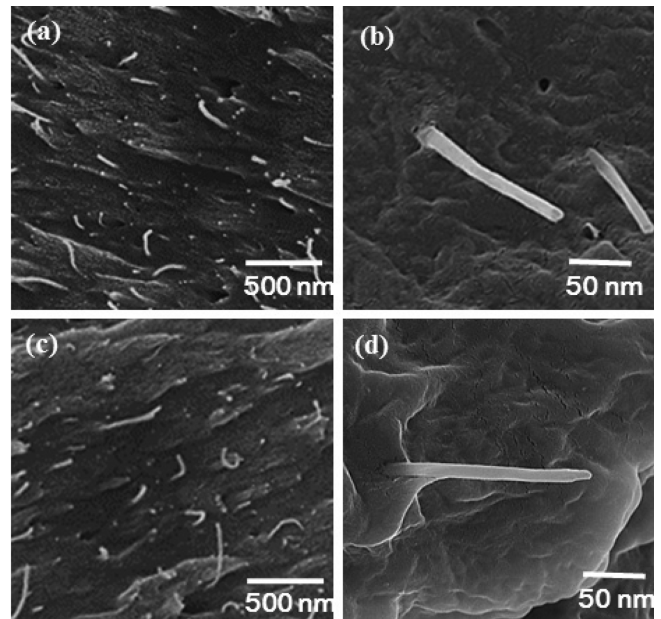


Figure 6. Cross sectional morphologies of (a) PBT/pristine MWCNTs; (b) PBT/pristine MWCNTs (at high magnification); (c) PBT/MWCNT-NH₂; (d) PBT/MWCNT-NH₂ (at high magnification) composites.

의 인장강도 변화는 PBT와 MWCNT 사이의 계면 접착력 변화로 설명될 수 있다. 반응 전 MWCNT에 비해 MWCNT-NH₂는 포함된 아민기에 의한 PBT의 에스테르기와 수소 결합으로 인해 PBT 매트릭스와 계면 접착이 향상되고, 이에 따라 PBT/MWCNT-NH₂ 복합체가 PBT/pristine MWCNT 복합체에 비해 높은 인장 강도를 나타내는 것으로 사료된다.

Figure 6에는 반응 전 MWCNT와 MWCNT-NH₂를 1 wt% 포함한 복합체의 파단면 구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 화학 처리 여부에 관계없이 MWCNT의 응집체 형성없이 PBT 매트릭스에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. Figure 4에 나타낸 것과 같이 전단 응력 가진 없는 용매 캐스팅법으로 복합체를 제조할 경우 MWCNT의 응집체가 형성된다. 그러나 용융 압출 시에는 복합체에 가해지는 전단 응력에 의해 MWCNT간의 얽힘이 해소되어 PBT 매트릭스에 MWCNT가 균일하게 분포된 것으로 사료된다. 파단 시 PBT/pristine MWCNT 복합체에서는 MWCNT가 PBT 매트릭스에서 탈락되는 현상이 관찰되는 반면, PBT/MWCNT-NH₂ 복합체에서는 MWCNT의 탈락이 거의 관찰되지 않았다. 이는 PBT와 MWCNT-NH₂간의 계면 접착력 향상에 기인한 것으로 사료된다. 이상의 결과를 종합하면 PBT에 적절한 관능기로 표면 처리된 MWCNT를 도입해 복합체를 제조할 경우 표면 처리 없이 MWCNT를 도입한 복합체보다 향상된 기계적 물성과 분산성을 갖는 복합체의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

결 론

우수한 기계적 물성을 갖는 PBT와 MWCNT 복합체를 개발하기 위하여 다양한 관능기가 결합된 MWCNT를 제조하였다. 반응을 통해 관능기가 결합된 MWCNT의 제조 여부는 XPS 분석을 통해 확인하였다. 다양한 관능기가 결합된 MWCNT들과 PBT간의 계면 접착 에너지는 일반 드랍 형태 분석법과 결합된 drop-on-fiber법을 사용하여 산출하였다. 반응 전과 관능기가 결합된 MWCNT들과 PBT간의 계면 접착 에너지는 반응 전 MWCNT<MWCNT-COCl<MWCNT-COOH<MWCNT-NH₂ 순으로 증가하였다. 계면 접착 에너지가 증가할수록 PBT 매트릭스 내에서 MWCNT의 분산성이 향상되었다. 용융 압출을 통해 제조한 PBT/pristine MWCNT 복합체와 PBT/MWCNT-NH₂ 복합체의 특성을 비교했을 때, 후자가 전자에 비해 향상된 계면 접착 특성과 높은 기계적 물성을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 중앙대학교 연구장학기금과 산업통상자원부의 WPM R&D 프로그램에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
3. B. Fiedeler and F. H. Gojny, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3115 (2006).
4. B. Krause, R. Boldt, L. Haußler, and P. Potschke, *Compos. Sci. Technol.*, **114**, 119 (2015).
5. K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L. A. Riddle, D. L. Carroll, and Y. P. Sun, *Nano Lett.*, **1**, 429 (2001).
6. S. Choi and Y. Jeong, *Polym. Korea*, **38**, 240 (2014).
7. K. M. Shin, C. U. Sim, J. S. Lee, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 524 (2017).
8. R. W. M. van Berkel, A. A. Edwin van Hartingsveldt, and C. L. van der Sluijs, "Polybutylene terephthalate", in *Handbook of Thermoplastics, Plastic Engineering*, O. Olabisi and K. Adewale, Editors, Marcel Dekker, New York, 1997, Chapter 20, p 41.
9. K. H. Lee, P. H. Huh, and B. K. Kim, *Polym. Korea*, **40**, 341 (2016).
10. J. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2589 (2009).
11. M. Kwiatkowska, G. Broza, K. Schulte, and Z. Roslaniec, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **12**, 154 (2006).
12. D. Wu, L. Wu, and M. Zhang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 2239 (2007).
13. F. Wu and G. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2929 (2010).
14. B. Song, A. Bismarck, R. Tahhan, and J. Springer, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 68 (1998).
15. A. V. Neimark, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **13**, 1137 (1999).
16. A. Milchev and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6852 (2002).
17. C. Bauer, S. Dietrich, and C. Shapes, *Phys. Rev. E*, **62**, 2428 (2000).
18. S. C. Roh, J. Kim, and C. K. Kim, *Carbon*, **60**, 317 (2013).
19. T. Young, *Philos. T. R. Soc. Lond.*, **95**, 65 (1805).
20. D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th ed., Elsevier, 2009, Chapter 7.