

## 형상비가 다른 탄소나노섬유/에폭시 복합재료의 자체 감지능 및 계면특성

장정훈 · 김평기 · 김성주 · 왕작가 · 박종만<sup>†</sup> · 윤동진<sup>1</sup>

경상대학교 나노·신소재공학부/고분자공학전공, 공학연구원, <sup>1</sup>한국표준과학연구원 스마트측측그룹  
(2007년 11월 20일 접수, 2007년 12월 28일 채택)

## Self-Sensing and Interfacial Property of Carbon Nanofiber/Epoxy Composites with Different Aspect Ratios

Jung-Hoon Jang, Pyung-Gee Kim, Sung-Ju Kim, Zuo-Jia Wang, Joun-Man Park<sup>†</sup>, and Dong-Jin Yoon<sup>1</sup>

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

<sup>1</sup>Smart Measurement Group, Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 20, 2007; Accepted December 28, 2007)

**요약:** 두 형상비가 다른 탄소나노섬유(CNF) 에폭시 복합재료의 자체 감지능과 계면특성을 전기-미세역학적 시험법을 이용하여 조사하였다. CNF/에폭시 복합재료의 부피 저항은 CNF 부피분율이 증가될수록 전기적 접촉의 증가로 인해 감소하였다. CNF/에폭시 복합재료의 분산도는 부피저항의 변동계수(COV) 값을 계산하여 간접적으로 평가하였다. 형상비가 큰 A타입에서는 B타입에 비해 좋은 자체 감지능을 확인하였으며, 형상비가 작은 B타입에서는 부피분율 2% 이상에서는 자체 감지능을 거의 보여주지 못하였다. 이것은 두 타입의 분산도와 형상비의 차이에 의한 결과를 나타내었다. 형상비가 작은 B타입의 겉보기 강성도는 배양을 하면서 큰 표면적을 가지기 때문에 A타입보다 크게 나타났다. 열역학적 접착일은 겉보기 강성도와 상호 일치하는 결과를 보여주었다.

**Abstract:** Self-sensing was evaluated for carbon nanofiber (CNF)/epoxy composites with two different aspect ratios via electro-micromechanical technique and wettability test. Volumetric electrical resistance was measured to evaluate the comparative dispersion degree indirectly and it decreased due to the increase of electric contacts with increasing CNF concentration. The dispersion degree was evaluated indirectly by calculating coefficient of variation (COV) of volumetric electrical resistance. The CNF type A with a high aspect ratio showed better self-sensing than the case of CNF type B with a short aspect ratio. The CNF type B/epoxy composite showed little self-sensing at a concentration higher than 2 vol% probably due to poor dispersion. The apparent modulus of CNF type B was higher than that of CNF type A due to the orientation effect and the high surface area. The thermodynamic work of adhesion was consistent with the result of apparent modulus.

**Keywords:** Carbon nanofiber, aspect ratio, interface evaluation, self-sensing, electro-micromechanical test

### 1. 서 론

최근, 탄소나노섬유(CNF) 강화 고분자 기지재 복합재와 같은 carbon nano materials (CNMs)는 특별한 기계적 물성과 전기적 물성으로 인해 연구와 산업 분야에서 관심을 가지고 있다. CNMs/고분자 복합재료들은 낮은 CNM 강화 농도와 관계된 높은 강도와 강성도, 그리고 좋은 전기 전도도를 가지고 있다[1,2]. CNF는

높은 탄성계수, 큰 형상비, 큰 표면적과 좋은 열적, 그리고 전기적 물성으로 인해 고분자 복합재료를 활성화시킨다. CNF 복합재료는 분산도, 배향, 계면접합력, 섬유종류, 및 첨가량등에 크게 의존하고 있다. 이중 CNF의 분산도는 전기적, 기계적 물성을 조절하는 가장 중요한 요인 중의 하나로 잘 알려져 있다. CNF의 형상비는 퍼코레이션(percolation) 농도에 크게 의존하고 있다[3]. CNF는 복합재료의 물성강화를 위해 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산이 이루어져야 한다. CNF의 분산도는 CNF의 형상비인 섬유길이에 의해서

<sup>†</sup>Corresponding author: e-mail: jmpark@gnu.ac.kr

분산도의 차이를 확인할 수 있다[5].

전기미세역학적 실험법은 전도성 섬유가 자체 센서와 동시에 강화섬유로 활용가능하기 때문에 손상감지, 계면물성 평가와 비파괴 거동을 위한 경제적인 비파괴평가 방법과 같은 연구에 사용되었다[6]. 전도성을 가지지 못하는 에폭시 기지 내 탄소섬유의 미세 파괴는 센서로 사용된 탄소섬유에 발생하는 첫 파단 이후 감지할 수 없다. 그 반면에, CNF가 분산된 전기전도성을 가지는 기지재에서는 기지재 변형에 의한 섬유 파단은 전기 저항 변화에 의해 감지가 가능하다[7,8]. 표면 에너지와 같은 열역학적 물성은 CNF의 낮은 부피분율과 물리적 크기 때문에 직접적인 측정은 어렵다. 접촉각 측정은 오랫동안 다양한 재료의 표면 특성을 연구하기 위해 사용되었다. 특히, 나노소재가 첨가된 고분자 기지의 표면에너지는 표면의 접착성, 젖음성과 흡착성 등의 조절에 의해 특성지어진다[9].

강하고 연속성 있는 계면접착은 기지재로부터 섬유까지 응력 전달에 영향을 줄 수 있다. 재료전체에 응력 전달이 전해지면 기계적 물성이 증가함을 나타낸다. 따라서 계면접착력의 증가는 재료의 기계적 물성을 증대시킨다. 많은 연구자들은 계면접착이 강화된 섬유와 기지재 내에 나타나 있는 활성화 그룹의 표면에 수산기 또는 카르복시기와 같은 화학적 결합을 사용하여 나노소재와 기지간의 계면접착력을 증가시켰다[10,11].

본 연구에서는 두 형상비가 다른 CNF가 첨가된 고분자복합재료의 전기적 감지능 물성을 전기적-미세역학시험법과 젖음성 평가를 통하여 상호 비교하였다.

## 2. 실험

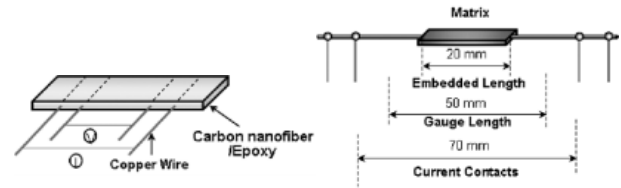
### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 CNF는 미국 Applied Science사로부터 제공 받았으며, 전기적 반응 감지센서와 강화제로 사용하였다. CNF A타입의 형상비와 직경은 각각 1000, 150 nm이고, 반면에 CNF B타입의 형상비와 직경은 100, 150 nm이다. 두 가지 타입의 CNF 평균 밀도는  $2 \text{ g/cm}^3$ 이다. 전도성 섬유로는 태광산업의 TZ 307 탄소섬유를 사용하였으며, 평균 직경은  $8 \mu\text{m}$ 이다. 기지재로는 국도화학의 YD-128 에폭시 수지를 사용하였고, 경화제로는 아민타입의 제파민(Jeffamine) D-400, D-2000 (Huntsman Petrochemical Co.)을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 시편제조

CNF와 에폭시는 초음파세척기(Crest Ultrasonic Co.)를 사용하여 분산을 진행하였으며 분산용매로는 에탄올



**Figure 1.** Electrical resistivity measurement for: (a) volumetric resistivity (b) apparent modulus under uniform cyclic loading test.

을 사용하였다. CNF와 에폭시는 각각 에탄올 내에서 2시간 동안 초음파세척기를 사용하여 분산을 진행하였다. 각각 분산되어 있는 CNF와 에폭시를 혼합하여 초음파 세척기를 사용하여 15시간 이상 분산을 진행하였다. 초음파 처리 후  $70^\circ\text{C}$  진공오븐에서 용매를 증발시켰다. 구리선과 실버페스터(Electron Microscopy Sciences, 미국)는 전기적 접촉을 위해 사용하였다. CNF/에폭시 복합재료는  $80^\circ\text{C}$ 에서 2시간 선 경화된 후에  $120^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 후 경화를 진행하였다.

#### 2.2.2. 전기 저항 측정

CNF/에폭시 복합재료의 전기 저항은 4단자법(four-point probe)을 사용해서 측정하였다. 전기적 접지는 구리선과 실버 페스터를 사용하여 일정한 간격으로 형성하였다. 전기적 부피저항도는 전기적 부피 저항의 측정으로 구할 수 있고,  $A_v$ 는 CNF/에폭시 복합재료의 교차된 단면의 면적이고  $L_{ec}$ 는 구리선에 의한 연결된 시편의 길이이다. 전기적 부피저항과 저항 사이의 관계는 다음식과 같다.

$$\rho_v = \left( \frac{A_v}{L_{ec}} \right) \times R_v \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (1)$$

접촉저항,  $\rho_c$ 는 식과 같다.

$$\rho_c = A_c \times R_c \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (2)$$

$A_c$ 와  $R_c$ 는 각각 전기 접촉 면적과 저항이다.

Figure 1은 부피 저항의 시편과 반복 하중 실험 시편을 보여준다. 부피 저항은 분산도와 관련된 분산도를 간접적으로 나타낸다. 반복하중 실험은 5회의 반복하중이 적용되는 동안에, 전기 저항의 변화를 응력/변형률의 변화와 동시에 측정하였다. 시험 속도와 로드 셀은 각각  $0.5 \text{ mm/min}$ 와  $100 \text{ N}$ 이다. 겉보기 강성도는 동일한 반복 하중 실험에 의해 간접적으로 기지재에 함침된 탄소나노섬유의 계면 접착력과 탄성계수 정보를 제공한다.

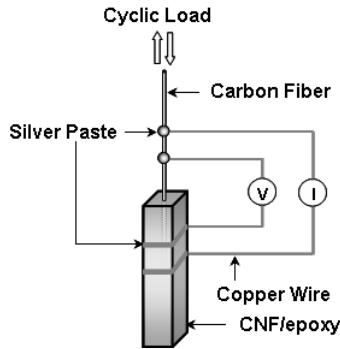


Figure 2. Electrical contact resistivity using electro-pullout test.

Figure 2는 탄소 섬유 감지와 접착 저항도를 측정함으로써 CNF/에폭시 복합재료의 감지능을 측정하고, 반복 하중 하에서 CNF와 에폭시 기지재 계면에서의 전기적 전도성의 변화를 측정하였다.

### 2.2.3. 젖음성과 표면에너지 측정

순수한 에폭시와 서로 다른 형상비를 가지는 CNF/에폭시 복합재료의 동적 접촉각은 Wilhelmy plate 시험법을 사용하여 측정하였다(Sigma 70, KSV Co., Finland). 네 가지 함침 용매는 물, 폼아마이드, 에틸렌 글리콜, 다이아이오도메탄(diiodomethane)을 사용하였으며, 동적 접촉각, 도너(donor)와 억셉트(acceptor)의 조성들, 극성(polar) 그리고 분산 자유 에너지(dispersive free energy) 항을 측정하였다. Wilhelmy plate 시험을 위한 기본적인 식은

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos \theta - F_b \quad (3)$$

위 식의 계산은 접촉일의 수식화된 Young-Dupre 식을 따랐다. 접촉일인  $W_a$ 는 다음 식으로 주어진다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2 \left[ (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4)$$

고체표면에너지의 고찰을 위해 일반적으로 사용된 접근방법은 강화재 표면과 기지재 사이의 접촉일에 영향을 주는 분산(dispersive)과 극성(polar) 구성요소의 합으로 표시할 수 있다. 표면 자유에너지의 극성과 분산성을 측정하기 위해 Owens-Wendt식은 다음과 같이 표현된다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

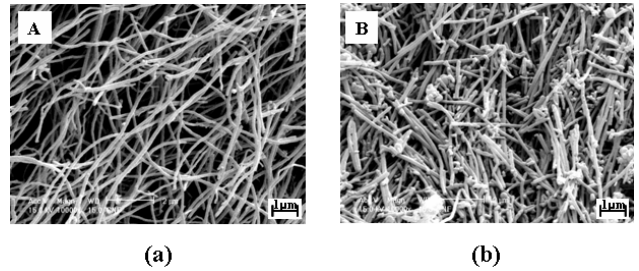


Figure 3. FE-SEM photos of two different aspect ratios of CNF: (a) Type A and (b) Type B.

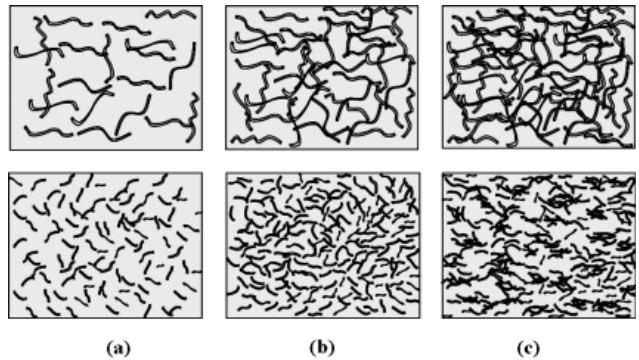


Figure 4. Schematic plot of CNF type A (upper) and type B (below) with increasing CNF concentrations: (a) 0.5 vol%; (b) 2 vol%; and (c) 3 vol%.

$\gamma_L$ ,  $\gamma_L^d$ 와  $\gamma_L^p$  값들은 실험에 사용되는 액체들에 대해서 잘 알려져 있고,  $\gamma_S^p$ 와  $\gamma_S^d$ 는 접촉각 측정을 통해 계산되어지며 강화재와 기지재 양쪽의 분산성과 산-염기 성분이 결정된다. (5)식을 따라 계면에서 사용된 탄소 섬유(F)와 CNF가 함침된 에폭시 기지재(M) 사이의  $W_a$ 를 계산하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. CNF/에폭시 복합재료의 형상비 차이와 부피저항

형상비(길이/직경)의 차이는 에폭시 내에서의 서로 다른 분산 상태를 야기하며, 또한 전기적, 기계적 물성에 영향을 줄 수 있다. A타입과 B타입의 형상비는 각각 1000 : 100이다. 형상비와 CNF 부피분율이 다르다면 이에 따른 기계적, 전기적 특성 차이로 인한 자체-감지능의 차이를 유발하게 될 것이다.

Figure 3은 본 실험에 사용된 두 가지 타입의 CNF를 전자현미경(FE-SEM)을 통해 관찰한 것이다. CNF A타입이 B타입보다 동일한 직경이지만 섬유의 길이가 더 긴 것을 볼 수 있다.

Figure 4의 개략도에서 형상비가 큰 CNF A타입에서 부피분율이 증가될수록 퍼코레이션 이론에 따라 전기

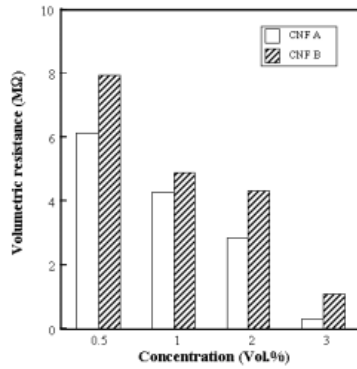


Figure 5. Volumetric resistance versus concentration.

적 접촉가능성이 증가함을 알 수 있다. CNF B타입은 부피분율이 증가함에 따라 짧은 형상비를 갖는 섬유들이 대체로 배양될 것으로 예상된다. 하지만, 섬유들간의 상호 응집이 이루어질 수 있어서 균질분산도가 감소함에 따라, CNF간의 전기적 접촉가능성은 오히려 감소될 수 있을 것이다.

Figure 5은 4단자법(four points probe)을 통해 측정된 CNF/에폭시 복합재료의 부피 저항 측정 결과를 보여준다. 부피저항은 분산도를 간접적으로 확인할 수 있는 방법이다. CNF B타입의 저항은 CNF A타입의 저항값보다 크게 나타났다. 이것은 큰 형상비를 가지는 CNF A타입의 경우 CNF 간에 접촉이 쉽지만 작은 형상비를 가지는 B타입의 경우 배양에 의해 전기적 접촉이 어려우며 섬유 부피분율이 증가함에 따라 섬유간의 응집이 발생하기 때문이다. 부피 저항은 부피분율이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 부피분율이 증가함에 따라 CNF의 전기적 접촉이 높아지므로 전기 전도성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 CNF 타입별 부피분율이 증가함에 따라 부피저항의 표준편차(SD)와 변동계수(COV)의 변화를 나타낸 그래프이다. 부피분율이 증가할수록 표준편차는 감소하였다. 이는 부피분율이 증가함에 따라 감소되는 부피저항에서 보듯이 부피저항이 전체적으로 감소되면서 전기적 접촉이 많아짐에 따라 표준편차도 역시 감소되는 것이다. 변동계수의 경우 A타입은 감소하였으나 B타입은 증가하였다. 변동계수(즉, 표준편차/평균  $\times 100$ )는 평균값에 따른 표준편차를 보여주는 값으로 부피저항을 통한 분산도 측정에서 보다 효과적인 값이라고 판단된다. CNF B타입에서 부피분율이 증가됨에 따라 엉킴에 의해 고른 분산을 이루지 못함을 간접적으로 알 수 있었다.

### 3.2. CNF/에폭시 복합재료의 접촉저항

CNF/에폭시 복합재료의 접촉저항은 에폭시에 포함되어 있는 CNF의 형상비와 부피분율에 의존한다.

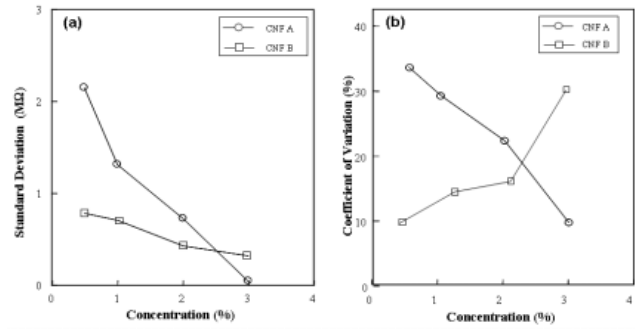


Figure 6. The change of standard deviation and coefficient of variation for CNF A and B: (a) standard deviation (SD); (b) coefficient of variation (COV).

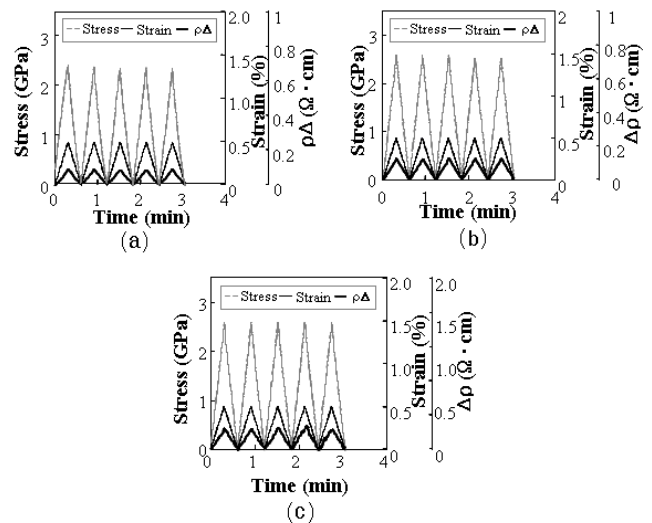


Figure 7. The change in the contact resistivity between carbon fiber and CNF A type/epoxy composites at three concentrations: (a) 0.5 vol%; (b) 2 vol%; and (c) 3 vol%.

Figure 7은 CNF의 부피분율이 증가함에 따라 CNF A타입/에폭시 복합재료에 동일한 인장하중이 작용과 완화가 반복되었을 때의 결과를 나타낸 것이다. 각 부피분율 별로 모두 5번의 인장하중이 작용/완화가 반복되었을 때 전기 저항도의 변화 감지가 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

CNF A타입은 부피분율이 증가함에 따라 인장에 의해 CNF/에폭시 복합재료에 가해지는 응력 값이 증가하였다. CNF A타입은 세 가지 섬유 부피분율에서 자체 감지도는 전반적으로 우수한 것으로 판단할 수 있다.

Figure 8은 CNF의 부피분율이 증가함에 따라 CNF B타입/에폭시 복합재료에 동일한 인장하중이 작용/완화 되었을 때의 결과를 나타낸 것이다. 형상비가 큰 A타입과는 다르게, 섬유부피분율 2% 이상에서는 반복적인 인장하중에 대한 접촉저항의 변화를 볼 수 없었다. 또한, 저항 값의 노이즈가 커짐으로 인해, CNF A

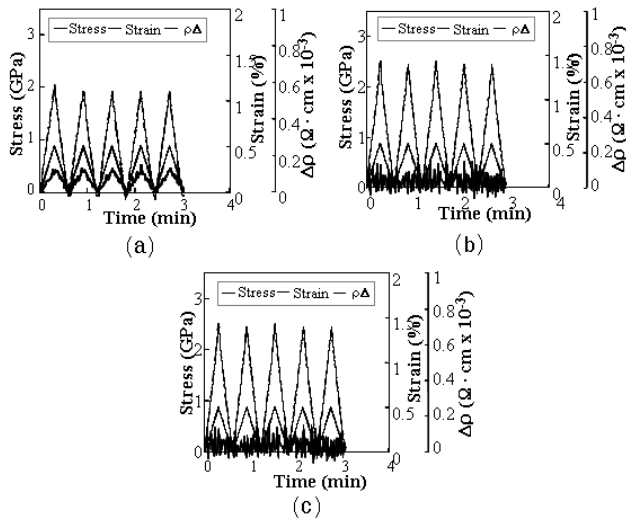


Figure 8. The change in the contact resistivity between carbon fiber and CNF B type/epoxy composite at three concentrations: (a) 0.5 vol%; (b) 2 vol%; and (c) 3 vol%.

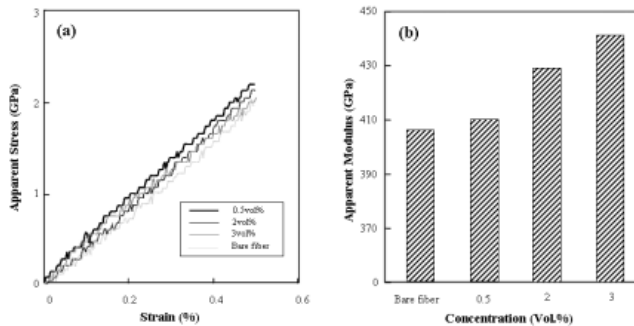


Figure 9. Comparison of (a) apparent stress and (b) their apparent modulus of CNF A type with different concentrations.

타입보다 낮은 자체 감지도를 나타낸다. CNF B타입 역시 부피분율이 증가함에 따라 최대 응력 값이 증가하였다.

### 3.3. CNF/에폭시 복합재료의 결보기 강성도 비교

CNF 강화 에폭시 복합재료의 응력 전달 메커니즘을 분석하기 위해 CNF/에폭시 복합재료의 결보기 강성도를 반복 인장하중 실험에 의해 측정하였다. 이는 CNF가 함침된 지지재의 강성도뿐만 아니라, 섬유와 지지재 간의 계면 결합력에 대한 중요한 정보를 가지고 있다. 결보기 강성도는 CNF로 내장된 에폭시 강화된 단섬유 복합재료 내에서 센서인 탄소 섬유 자체의 강성도를 의미한다.

Figure 9는 CNF A타입의 반복적인 인장하중 실험에서 측정된 결보기 응력과 결보기 강성도 결과를 나타내었다. 결보기 응력과 결보기 강성도는 탄소섬유/에

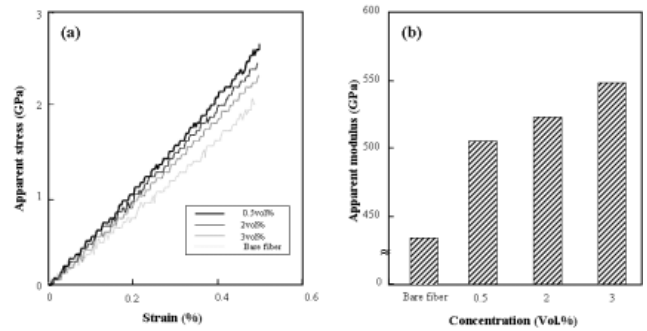


Figure 10. Comparison of (a) apparent stress and (b) their apparent modulus of CNF B type with different concentrations.

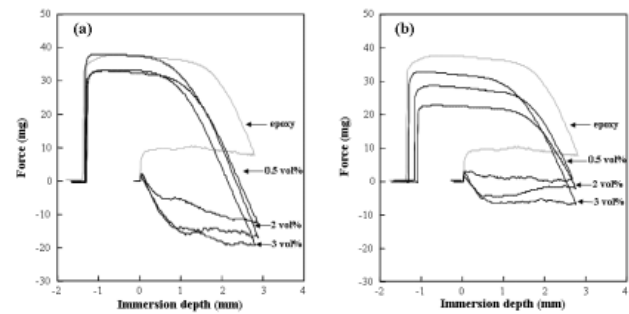


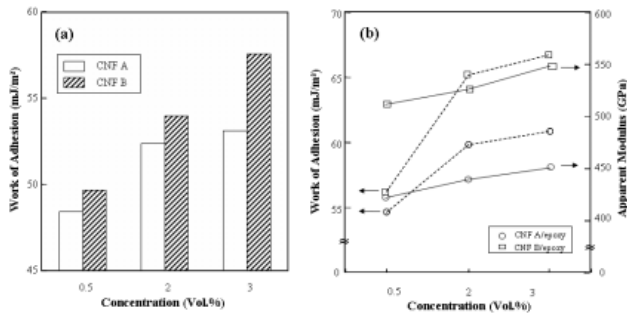
Figure 11. Comparison of dynamic contact angle of CNF/epoxy composite with different aspect ratio and different concentrations in water: (a) CNF A type; and (b) CNF B type.

폭시 복합재의 결보기 응력과 비교해서 에폭시에 CNF가 함침된 복합재료의 부피분율이 증가됨에 따라 증가됨을 확인하였다.

Figure 10은 탄소나노파이버 B타입의 반복 하중 실험에서 결보기 응력과 결보기 강성도의 측정을 결과를 나타내었다. 결보기 응력은 CNF A타입에 비해 결보기 응력 값이 크게 증가함을 알 수 있었다. CNF 부피분율이 증가됨에 따라 CNF/에폭시 복합재료의 결보기 강성도와 비교하여 결보기 강성도가 증가됨을 확인하였다. 이는 형상비가 작은 B타입의 CNF가 배양 효과로 인해 A타입보다 큰 계면 표면적을 가지기 때문에 결보기 강성도의 증가를 나타내었다.

### 3.4. CNF/에폭시 복합재료의 표면에너지 비교

Figure 11은 물에서 측정된 두 타입의 CNF/에폭시 복합재료의 동적 접촉각 측정 결과를 나타내었다. CNF B타입보다 A타입에서 소수성이 크게 나타났으며, 각 타입에서 CNF의 부피분율이 증가될수록 소수성이 증가됨을 보여주었다. CNF A타입에서 더욱 큰 소수성을 나타내는 것은 큰 형상비로 인해 복합재료 표면에 소수성인 CNF가 노출되기 쉽기 때문인 것으



**Figure 12.** Relationship between (a) the work of adhesion; and (b) the apparent modulus as a function of concentration.

로 생각된다.

Figure 12는 CNF A와 B타입에 대한 접착일과 겔보기 강성도 사이의 형상비와 농도의 상호 관계를 나타내었다. 접착일은 동적 접촉각 측정을 통하여 구한 값이다. 섬유 부피 분율이 증가할수록 접착일은 증가하였다. 접착일과 겔보기 강성도는 A타입보다 B타입에서 높게 나타났다. 좋은 배향성을 가진 CNF B타입은 겔보기 강성도를 증가시켰다. 접착일은 겔보기 강성도와 동일한 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

CNF의 부피분율 첨가에 따른 두 형상비가 다른 CNF/에폭시 복합재료의 자체 감지능을 평가하였다. 에폭시 내의 CNF의 분산도는 부피저항을 측정함으로써 간접적으로 확인하였다. CNF의 부피분율이 증가됨에 따라 부피저항과 이에 따른 표준편차 값이 감소하였다. CNF B타입은 형상비가 짧기 때문에 무질서한 분산이 이루어져 변동계수가 증가하였다. 이는 짧은 형상비에 의해 퍼코레이션 구조를 형성하기 힘들며 섬유들 간의 엉킴이 예상되기 때문이다. 형상비가 클 때 전기적 접촉이 더 좋은 것을 보여주었다. CNF/에폭시 복합재료의 접촉저항 측정 결과 CNF A타입이 B타입보다 감지도가 좋게 나타났다. B타입은 섬유부피분율 2% 이상에서는 접촉저항 측정이 거의 이루어지지 않았다. 이것은 큰 농도에서는 배양보다는 오히려 짧은 형상비를 가지는 B타입이 섬유간의 응집으로 인한 전기적 접촉이 감소되기 때문으로 생각된다. 섬유 부피 분율이 증가할수록 최대 응력 값은 증가하였다. 섬유 부피분율이 증가할수록 CNF/에폭시 복합재료의 겔보기 강성도는 증가하였다. CNF B타입의 겔보기

강성도가 A타입보다 크게 나타났다. 이것은 형상비가 짧은 B타입이 배양이 되므로 계면 표면적을 증가시켜 계면결합력을 증가시키기 때문이다. 섬유 부피분율이 증가할수록 접착일은 크게 나타났다. 형상비가 작은 B타입의 CNF/에폭시 복합재료의 접착일이 크게 나타났다. 이것은 겔보기 강성도의 결과와 상호 일치함을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 표준 과학연구소의 연학과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 본 연구자 중 장정훈은 ‘2단계 BK21’의 지원에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. M. Park, D. S. Kim, S. J. Kim, P. G. Kim, D. J. Yoon, and K. Lawrence DeVries, *Compos. Part B*, **38**, pp. 847~861 (2007).
2. O. Lourie and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, pp. 975~977 (1999).
3. S. Tsantalis, P. Karapappas, and A. Vavouliotis, P. Tsotra, *Compos. Part. A*, **38**(4), pp. 1076~1081 (2006).
4. F. Pervin, Y. Zhou, V. K. Rangari, and S. Jeelani, *Mater. Sci. Eng.*, **405**, pp. 46~253 (2005).
5. S. M. Rhodes, B. Higgins, Y. Xu, and W. J. Brittain, *Polymer*, **48**(6), pp. 1500~1509 (2007).
6. J. M. Park, S. J. Kim, D. J. Yoon, G. Hansen, and K. Lawrence DeVries, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, pp. 2121~2134 (2007)
7. S. Wang, S. I. Lee, D. D. L. Chung, J. M. Park, *Comp. Interf.*, **8**(6), pp. 435~441 (2001).
8. J. M. Park, S. I. Lee, and J. H. Choi, *Compos. Sci. Technol.*, **65**(2), pp. 571~580 (2005).
9. A. Karim, T. M. Slaweki, S. K. Kumar, J. F. Douglas, S. K. Satija, C. C. Han, T. P. Russell, Y. Liu, R. Overney, J. Sokolov, and M. H. Rafailovich, *Macromolecules*, **31**(1), pp. 857~862 (1998).
10. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Coll. Interf. Sci.*, **237**, pp. 91~97 (2001).
11. L. Jin, F. Qun, W. H. Chen, K. B. Huang, and C. Y. Ling, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **16**, pp. 457~461 (2006).