

CdS 나노입자를 삽입한 Poly(2-Acetamidoacrylic acid) 수화젤 복합체의 열적 특성에 관한 연구

박춘호 · 하은주 · 정종모* · 이장우† · 백현종†

부산대학교 고분자공학과, *(주)LG 화학 기술연구원 CRD 연구소
(2007년 12월 13일 접수, 2008년 9월 30일 수정, 2008년 10월 1일 채택)

Study on Thermal Properties of CdS - Embedded Poly(2-Acetamidoacrylic acid) Hydrogel Composite

Chun-Ho Park, Eun-Ju Ha, Jong-mo Jung*, Jang-Oo Lee†, and Hyun-jong Paik†

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*LG Chem. LTD. Research Park, CRD Research Institute, Daejeon 305-735, Korea

(Received December 13, 2007; Revised September 30, 2008; Accepted October 1, 2008)

초록: Poly(2-acetamidoacrylic acid) (PAAA) 수화젤 기관 내에 수용액상에서 이온교환에 의해 잘 분산된 CdS 나노입자를 응집이 없는 새로운 형태의 나노복합체로서 합성하였다. TEM 이미지분석을 통하여, CdS/PAAA 수화젤 복합체내에 분포되어 있는 CdS 나노입자의 평균 직경은 4.5 nm이며, 복합체의 형태는 6개월이 지나도 그대로 유지됨을 알았다. TGA와 EGA를 이용하여 복합재료의 열적 안정성이 약 100도 정도 상승하며, 건조젤 내의 CdS 입자의 함량이 70 wt% 이상이 됨을 확인할 수 있었으며 또한 각 온도에서 휘발 또는 분해된 기체를 통해 성분 물질을 확인하였다.

Abstract: We report the template-based synthesis of well-dispersed CdS nanoparticles (NPs) in the interior of poly(2-acetamidoacrylic acid) (PAAA) hydrogel as a novel type of nanocomposite without particle aggregation via ion exchange in an aqueous system. As revealed by the TEM image analysis, the mean crystallite diameter of CdS NPs embedded in hydrogel composite was 4.5 nm, and the composite did not suffer any observable change after 6 months. Desorption/decomposition of CdS/PAAA hydrogel composite was studied by evolved gas analysis-gas chromatography-mass spectrometry (EGA-GC-MS), and thermogravimetric analysis (TGA) methods. From the TGA data, the thermal stability of the composite system increased by ca. 100 °C and the content of CdS NPs in a dry composite gel was over 70 wt%. In addition, the chemical pathway was proposed for the entire decomposition process.

Keywords: CdS nanoparticles, poly(2-acetamide acrylic acid) hydrogels, thermal stability, evolved gas analysis (EGA).

서 론

나노 크기를 갖는 황화카드뮴(CdS)과 같은 metal chalcogenide 계 반도체는 좁은 밴드 갭, 뛰어난 화학적 안정성, 합성이 쉬운 점 등의 우수한 특성으로 인해¹⁻⁸ 최근 주목받고 있는 태양 전지(solar cell)와 광전기화학(photo-electrochemistry) 분야에 응용하기 위해 마이크로전자공학(microelectronics)에서부터 비선형 광학, 광전자공학(optoelectronics), 촉매반응(catalysis), 광학 창(optical windows)에 이르기까지 광범위하게 연구가 진행되고 있다.⁹⁻¹¹ 고분자 매트릭스에 나노입자를 삽입하는, 소위 “양자점(quantum dots)”은 가공하기 쉬운 형태로 얻어진다. 고분자 매트릭스에 균일하게 분포된 반도체

나노입자는 고유의 특별한 성질로 인해 잠재적인 응용성을 제공하고, 고분자는 나노입자에 높은 동력학적 안정성을 부여하며 좋은 기계적, 광학적 성질을 가지게 된다.¹²⁻¹⁷

고분자 수화젤(hydrogel)은 간단한 합성과 쉬운 관능기 도입의 이점을 가지고 있다.¹⁸⁻²⁰ 수화젤은 친수성 고분자의 고분자 사슬들이 서로 결합하여 3차원 망상구조를 만들어 물에 녹지 않고, 원래의 형태를 유지하면서 평형상태에 이를 때까지 물에서 팽윤하게 된다. 벌크 수화젤 내부에서 나노입자의 즉석 합성(*in-situ* template-based synthesis)은 기존의 나노복합체 합성을 하는 것과는 다른 접근 방법이다. 나노입자의 응집 없이 외부 자극에 반응하는 고분자 매트릭스에 블렌드나 물리적 결합이 아닌 화학적으로 균일하게 조절하는 것이다. 따라서, poly(2-acetamidoacrylic acid) (PAAA) 수화젤 매트릭스내에 응집 없이 잘 분산된 CdS 나노입자를 가진 나노복합체

†To whom correspondence should be addressed.
E-mails: leejo@pusan.ac.kr or hpaik@pusan.ac.kr

를 만들 수 있다.²¹ 현재 연구의 목적은 CdS/PAAA 수화젤 나노복합체의 열분해 특성을 조사하는 것이다. 특히 물질에서 발생된 기체의 성분과 양에 대해 상호 보완 적인 정보를 제공할 수 있는 coupling technique을 이용하면 분석시간을 줄일 수 있으며, 시료를 여러 다양한 조건하에서 여러 번 실험하는 번거로움을 줄일 수 있고, 훨씬 더 정확한 데이터를 얻을 수 있다.²²⁻²⁸

본 연구에서는 Evolved Gas Analysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (EGA-GC-MS), Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry (EGA-MS), Thermogravimetric Analysis (TGA)를 이용하여 PAAA 단독 및 CdS/PAAA 복합체 수화젤의 가열에 의한 온도 환경에 따른 또는 각 온도 구간에서의 발생된 기체의 성분과 양에 대한 열적 연구를 통한 열분해 과정을 조사하였다.

실 험

시료 및 재료. Cadmium perchlorate(Cd(ClO₄)₂ · 6H₂O, Aldrich), sodium sulfide(Na₂S · 9H₂O, 99.99%, J. T. Baker), potassium hydroxide(KOH, Daia-Koban's, 85%), potassium persulfate (KPS, 99%, Acros), pyruvic acid (98%, Acros), scussinamide (98%, Acros), acetamide (Junsei), benzene (99.5%, Junsei), DMSO (99%, Junsei)는 구입한 그대로 사용하였다. 사용된 물은 3차 증류수이다. 단량체인 2-acetamidoacrylic acid(AAA)는 pyruvic acid와 acetamide를, 가교제인 2, 2'-[(1, 4-dioxo-1, 4-butanediyl) diimino] bis(2-propenoic acid)는 pyruvic acid와 scussinamide를 benzene에서 환류에 의해 합성하였다.^{29,30}

CdS/PAAA 수화젤 나노복합체 제조. PAAA 수화젤은 이미 보고된 연구에 따라서 합성하였다(Figure 1).³⁰ 합성된 PAAA 수화젤(0.5 g, [COOH] ≅ 3.87 mM)은 3차 증류수 50 mL에 놓여지고 1.0 M KOH 수용액으로 원하는 pH로 조절한다. 0.1 M Cd(ClO₄)₂ 수용액은 가해지고 K⁺와 Cd²⁺의 이온교환을 위해 24시간 교반시킨

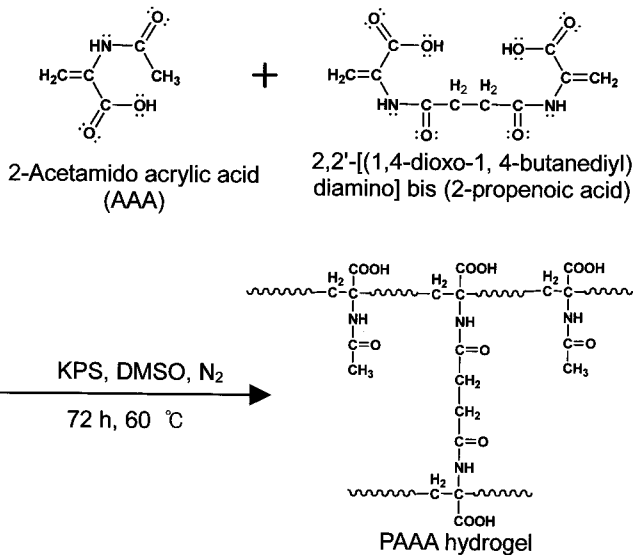


Figure 1. Scheme of the preparation of the crosslinked copolymer PAAA hydrogel.

다. 다음 단계로 0.1 M Na₂S 수용액을 천천히 가하면 투명한 노랑색 CdS/PAAA 수화젤이 된다(Figure 2).

측정.

투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM): TEM 이미지는 accelerating voltage of 200 kV를 가진 Jeol Ltd. model JEM-2010 transmission electron microscope를 이용하여 모폴로지와 나노입자의 분포를 측정하였다. 합성한 나노복합체는 파우더 상태로 3차 증류수에 분산되고 그 용액의 한 방울을 copper grid, Pelco NO. 160에 떨어뜨리고 건조 후에 TEM sample chamber 안으로 옮겨졌다.

열중량 분석(Thermogravimetry Analysis; TGA): TGA는 35~800 °C 범위에서 10 °C/min, N₂ 분위기하에서 TA 100으로 행해졌고, 그 데이터는 TA Instruments Universal Analysis 2000 software로 수집되고 분석되었다.

반응 가스 분석(Evolved Gas Analysis; EGA) 1: Thermal Desorption/Decomposition - Gas Chromatography - Mass Selective Detector(TD-GC-MSD): TGA 온도기록도(thermogram)에서 중량 감소가 일어나는 온도구간에서 방출되는 유기 기체를 저온에서 포집하여(cryo-trap) 이를 GC-MSD로 분리 검출하여 각 온도구간에서 방출되는 가스 성분을 분석하였다(EGA; TD-GC-MSD). 각 온도 구간은 50~150 °C, 150~250 °C, 250~500 °C, 500~750 °C 내 구간으로 하여 휘발 또는 분해물질을 포집하였다. 실험장치의 형태는 Figure 3과 같다. 실험조건은 pyrolyzer로 Frontier Lab Double Shot Pyrolyzer PY-2020ID를 사용하고, GC-MSD로 Agilent 6890N/5973N GC/MSD를 이용하여 행해졌다. Gas 분

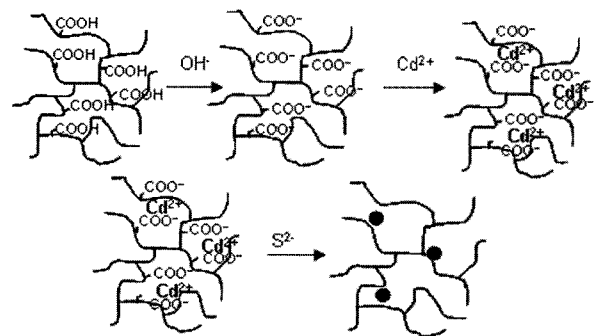


Figure 2. Schematic of PAAA hydrogel-based synthesis of CdS semiconductor NPs; ● indicates CdS nanoparticles.

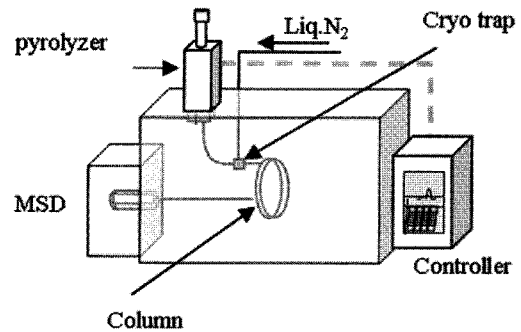


Figure 3. Equipment for TD-GC-MSD experiment.

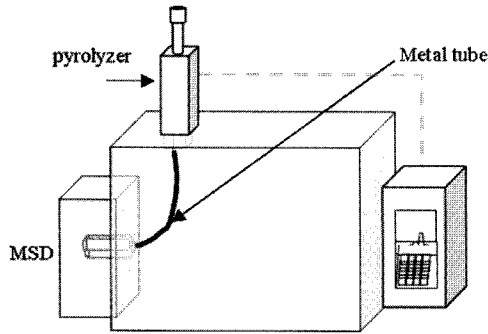


Figure 4. Equipment for TD-MSD experiment.

석(GC/MSD) 조건은 injector의 온도는 320 °C이고, 1.0 mL/min의 유속으로 운반기체인 헬륨을 흘려주었다. Oven의 온도는 50 °C에서 5분간 머물고 10 °C/min로 승온하면서 320 °C에서 15분간 머물게 하였다. Column은 UA5+(30 m×0.25 mm×0.25 μm FT, Fron. Lab)을 사용하였고, MSD Source 온도는 각각 230 °C, 150 °C이고, scan range는 20~500 amu이다.

반응 가스 분석(Evolved Gas Analysis: EGA) 2: Thermal Desorption/Decomposition - Mass Selective Detector(TD-MSD): 시료를 temperature programmable furnace(여기서는 pyrolyzer)에 넣고 승온하면 시료로부터 휘발 또는 분해되어 기체가 발생하는데 이를 Figure 4에서처럼 비활성 금속 튜브(deactivated metal tube)를 사용하여 직접 MSD로 연결하여 실시간으로 발생하는 기체의 상태를 체크하는 방법을 TD-MSD라 한다. 본 실험에서는 PAAA 및 CdS/PAAA를 pyrolyzer에 넣고 50 °C에서 10 °C/min으로 승온하여 750 °C까지 가열하면서 분해되는 기체 성분을 MSD로 실시간으로 관찰하였다.

TD-GC-MSD와 마찬가지로 장비는 pyrolyzer로 Frontier Lab Double Shot Pyrolyzer PY-2020iD를 사용하였고, GC-MSD로는 Agilent 6890N/5973N GC/MSD를 사용하였다. Pyrolyzer 온도 조건은 50 °C에서 750 °C까지 10 °C/min로 승온하고, 헬륨 기체를 20 mL/min의 유속으로 흘리면서 열분해하였다. Gas 분석(GC/MSD) 조건은 injector의 온도는 320 °C, 운반기체인 헬륨의 유속은 1.0 mL/min이고, oven의 온도는 50 °C에서 5분간 머물고 10 °C/min로 승온하면서 320 °C에서 15분간 머물게 하였다. Column은 deactivated metal tube(1.5 m×0.15 mm)이고, MSD Source 온도는 각각 230 °C, 150 °C이고, scan range는 20~500 amu이다.

결과 및 토론

투과 전자 현미경(TEM) 이미지에 의한 하이브리드 수화젤의 모폴로지. PAAA 수화젤 내에 반도체 나노입자의 나노 크기의 성장은 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy (TEM))에 의해 관찰된다. Figure 5는 CdS 나노입자가 삽입된 하이브리드 수화젤의 대표적인 TEM 이미지를 보여준다. 나노입자는 벌크 수화젤의 약간 어두운 배경에서 검은 점으로 나타난다. 평균 입자 크기는 약 4.5 nm이다. 합성된 하이브리드 수화젤은 그 자체 또는 파워더로 3차 증류수에서 6개월을 보관했으나 육안으로 CdS 입자가 빠져 나오

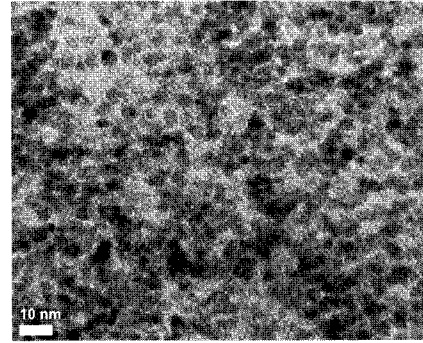


Figure 5. TEM image of CdS/PAAA hydrogel composite (Scale bars is 10 nm).

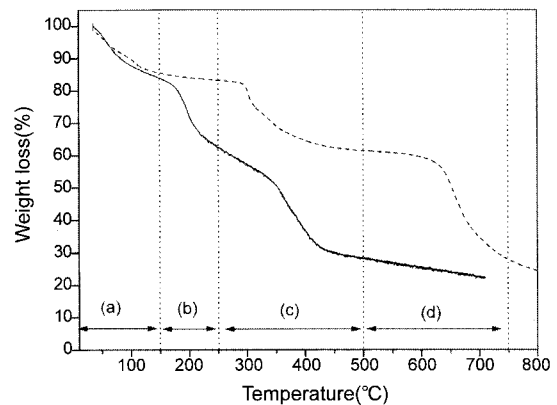


Figure 6. TGA thermograms of the PAAA hydrogel (solid line) and the CdS/PAAA hydrogel (dash line); (a), (b), (c), and (d) represent set-up of sample heating section.

Table 1. TGA Thermogram Pattern

Temp. (°C)	PAAA hydrogel	CdS/PAAA hydrogel
about 100	WL	WL
about 200	WL	No
200~370	continuous loss	No
about 300	No	WL
about 370	WL	continuous loss
about 650	No	WL

WL: Weight loss. No: No weight loss.

는 것을 볼 수 없었으며 6개월 후 찍은 TEM이미지도 수화젤 내부에 아직까지도 CdS가 빠져 나오지 않음을 보여준다.

열중량 분석(TGA). 합성한 PAAA matrix polymer(PAAA 수화젤)와 CdS를 PAAA 매트릭스에 분산시킨 나노입자(CdS/PAAA 수화젤)의 TGA thermogram은 Figure 6과 같다. 이 실험은 35 °C부터 분당 10 °C씩 승온하여 각각 700, 800 °C까지 측정하였다. 건조 CdS/PAAA 수화젤 속의 CdS 나노입자의 중량(W_{CdS})은 식 (1)을 이용하여 72%로 계산하였다.

$$W_{CdS}(\%) = W_{CdS} / (W_{CdS} + W_{PAAA}) \times 100 \quad (1)$$

W_{CdS} , W_{PAAA} 는 각각 CdS 나노입자의 중량감소율(60%), PAAA

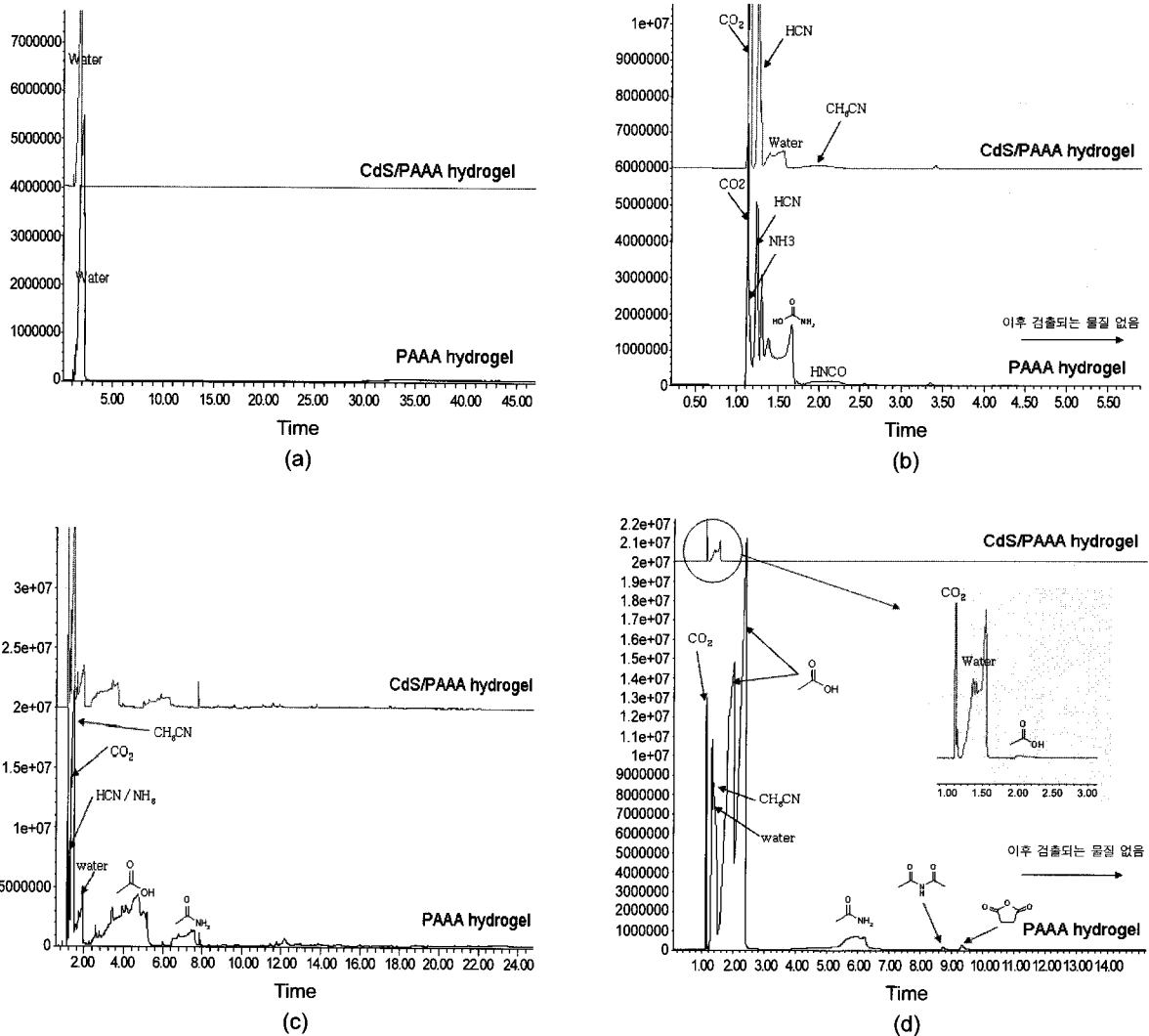


Figure 7. Analysis results of desorption or decomposition materials at each section (The temperature ranges of (a), (b), (c), and (d) are 50~150, 150~250, 250~500, and 500~750 °C, respectively).

수화젤의 중량감소율(23%)이다.

Figure 6의 TGA thermogram에서 PAAA 수화젤과 CdS/PAAA 수화젤은 약간 다른 분해 패턴을 보여주고 있는데 이를 정리하여 보면 Table 1과 같다.

반응 가스 분석(EGA). EGA 분석은 제조한 CdS 나노입자의 열 중량 감소 실험(thermogravimetry)에서 나타난 중량 감소에서 각 온도에서의 분해 물질, 특히 650 °C 부근의 고온에서 나타나는 중량 감소(weight loss)의 원인 물질을 파악할 수 있을 것이다. 이 실험에서는 각 온도 구간에서 휘발 또는 분해되어 방출되는 기체를 포집하여 일정온도 구간에서의 매트릭스 또는 나노입자의 분해 패턴을 알아보고 TGA와 동일한 온도 조건에서 가열하였을 때 일어나는 유기 물질의 분해 패턴을 알아보았다.

반응 가스 분석(EGA) 1: TD-GC-MSD. Figure 6의 각 온도구간에서 발생하는 기체성분의 분석 결과를 Figure 7에 비교하여 나타내었다. Figure 7(a)에서 보듯이 50~150 °C 온도구간에서는 물의 휘발이 대부분 일어났으며 두 시료 모두 ammonia의 휘발이 관

찰되나 그 양은 미미한 수준으로 나타났다.

Figure 7(b)에서는 150~250 °C 온도구간에서는 두 시료의 분해 물질간에 상당히 큰 차이가 발견된다. 분해 물질의 양에 있어 PAAA 시료의 경우에는 상당한 양이 분해되는 것으로 보이나 CdS/PAAA의 경우에는 휘발 또는 분해물질의 양이 극히 적은 양만 검출되었다. 또한 PAAA의 경우 AAA가 분해된 물질들이 많이 검출되며(CH₃CN, acetic acid, acetamide, acetamide dimer, succinic anhydride 등) CdS/PAAA의 경우 검출되는 물질이 거의 없고 계속 휘발되는 물이 주성분으로 검출되었다.

250~500 °C(Figure 7(c)) 온도구간에서는 두 시료 모두 비슷한 분해 패턴을 보여주며 분해되는 양도 비슷하게 나타난다. 검출되는 주요 물질은 Figure 8에서 보는 것과 같은 화학물질들이 대표적으로 검출되었다. Figure 7(d)에서 보듯이 500 °C 이상에서도 두 물질 모두 휘발되는 성분이 존재하는데 그 성분에 있어서는 다소 차이가 있다. PAAA 시료의 경우 실제로 TGA thermogram상에서는 분해되는 물질이 거의 없는 것으로 보이지만 소량이지만 잔류된 고분자 사

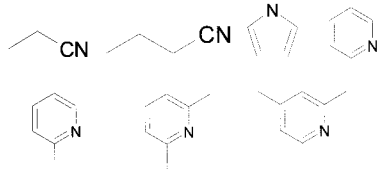


Figure 8. The detected materials at the temperature range of 250 to 500 °C.

슬이 이 온도구간에서 계속 분해가 일어나고 있는 것으로 보인다.

반응 가스 분석(EGA) 2: TD-MSD. Figure 9에 PAAA와 CdS/PAAA의 TD-MSD TIC(Total Ion Count)를 나타내었다. 선으로 표시된 부분은 TD-GC-MSD 실험에서 적용되었던 온도구간을 의미한다.

Figure 9의 TPD-MSD TIC는 휘발 또는 열분해되는 물질을 실시간으로 MSD로 관찰하는 그림으로 TIC의 count 값이 커진다는 것은 검출되는 물질이 증가하는 것을 의미하며 그만큼 열분해가 활발히 일어나고 있다는 것을 의미한다. 따라서, TPD-MSD TIC는 TGA thermogram을 온도로 미분한 곡선(dW/dT)과 같은 의미를 보여준다. 시료의 분해가 일어날 때 발생하는 기체는 그 종류가 워낙 다양하여 기체의 종류가 많지 않을 때는 가능하지만 여기서는 각 기체의 온도에 따른 방출 패턴을 관찰하는 것은 불가능하다. 다만 각 온도구간에서 방출되는 기체를 분석할 수는 있는데 이는 앞에서 이미 설명하였다.

Figure 9에서 보듯이 PAAA와 CdS/PAAA의 휘발 또는 분해 패턴은 Figure 6의 TGA thermogram과 동일한 패턴을 보여준다. 그림에서 보듯이 PAAA와 CdS/PAAA는 서로 다른 분해 패턴을 보여주는데 약 180 °C 부근에서 AAA 분해가 아주 활발히 일어나지만 CdS/PAAA의 분해는 적은 부분만 일어난다는 것을 알 수 있고, 250~500 °C 구간에서는 서로 분해되는 패턴이 다른데 PAAA 수화젤의 경우 400 °C 근처에서 두 가지 형태의 열분해가 연속적으로 일어나지만 CdS/PAAA 수화젤의 경우 300 °C 및 400 °C 부근에서 두 가지 형태의 열분해가 온도 차를 두고 일어나고 있다.

약 650 °C 이상의 온도에서는 CdS/PAAA 수화젤만 특별한 열분해가 일어나고 있으며 PAAA 수화젤의 경우는 주요 열분해 이후 잔류된 물질이 휘발 또는 분해가 일어나고 있으며 그 정도도 미미한 수준이다.

Figure 10(a)의 150~250 °C 온도구간에서는 PAAA hydrogel의 acetic acid 방출 패턴이 나타난다. Figure 10(b)에서 650 °C 이상에서는 CO₂와 HCN이 방출되는 것을 알 수 있으며 이는 Figure 7(d)에서의 결과와 일치한다. Figure 10(b)의 약 61분에서 보듯이 대부분이 CO₂였고 약간의 HCN 성분이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 금속 성분과 결합한 carboxylate(-COO-)일 것이다.

분해되어 생성되는 기체의 종류가 워낙 다양하여 각 기체 성분의 방출 패턴을 독립적으로 상태를 체크할 수는 없으나 주요 방출 가스인 물(18), 이산화탄소(44), HCN(27), CH₃CN(41), acetamide(59) 및 acetic acid(60)의 방출 패턴을 Figure 10에 나타내었다. 그러나, 방출되는 기체의 종류가 워낙 많고 각 물질간의 mass 값이 겹치는 부분이 많아 아주 정확한 정보를 제공해 주지는 못한다.

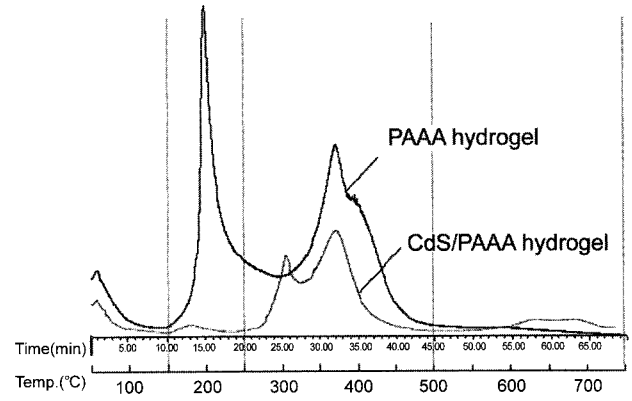


Figure 9. TD-MSD TIC of PAAA and CdS/PAAA.

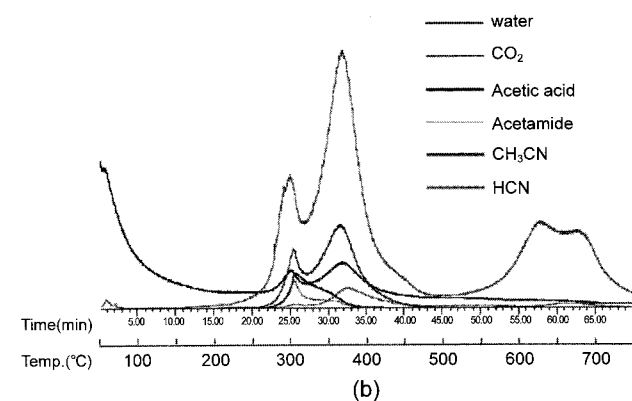
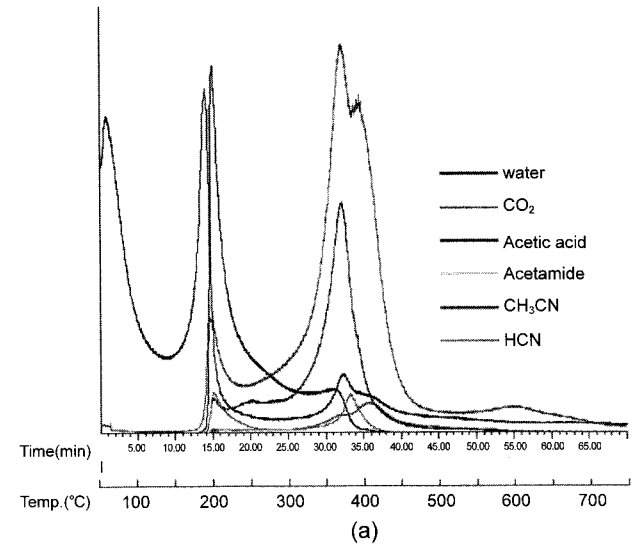


Figure 10. Patterns of main evolved gases when (a) PAAA hydrogel and (b) CdS/PAAA hydrogel composite were decomposed.

결론

PAAA 수화젤과 CdS/PAAA 수화젤의 TGA thermogram상의 중량 감소가 일어나는 부분에서의 성분을 반응가스분석(EGA)을 통해 가열 시 분해되어 방출되는 주요 가스 성분의 온도에 따른 방출 패

탄을 알아보았다. PAAA 수화젤과 CdS/PAAA 수화젤은 서로 다른 분해 패턴을 보여주었다. CdS/PAAA 수화젤의 650 °C 이상에서 방출되는 성분은 대부분 CO₂였으며 HCN이 소량 방출된다. CdS/PAAA의 650 °C 이상에서 일어나는 열분해는 금속과 결합한 COO⁻의 분해로 판단할 수 있다. 본 연구의 결과로 수화젤내에 나노입자의 삽입은 나노복합체의 열적 안정성에 크게 기여함을 알아볼 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. Trindade, P. O'Brien, and N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13**, 3843 (2001).
2. R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1086 (1983).
3. A. Henglein, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1215 (1984).
4. N. Herron, Y. Wang, and H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1322 (1990).
5. L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5649 (1987).
6. N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, and L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3393 (1986).
7. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988).
8. L. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555 (1986).
9. R. Tenne, V. M. Nabutovsky, E. Lifshitz, and A. F. Francis, *Solid State Commun.*, **82**, 651 (1992).
10. V. Ruxandra and S. Antohe, *J. Appl. Phys.*, **84**, 727 (1998).
11. B. Su and K. L. Choy, *Thin Solid Films*, **102**, 361 (2000).
12. C. Bai, Y. Fang, Y. Zhang, and B. Chen, *Langmuir*, **20**, 263 (2004).
13. D. Wu, X. Ge, Z. Zhang, M. Wang, and S. Zhang, *Langmuir*, **20**, 5192 (2004).
14. B. I. Lemon and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12886 (2000).
15. R. J. Scott, A. K. Datye, and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3708 (2003).
16. R. W. J. Scott, O. M. Wilson, S. K. Oh, E. A. Kenik, and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15583 (2004).
17. J. H. Youk, M. K. Park, J. Locklin, R. Advincula, J. C. Yang, and J. Mays, *Langmuir*, **18**, 2455 (2002).
18. M. Breulmann, H. Coelfen, H. P. Hentze, M. Antonietti, D. Walsh, and S. Mann, *Adv. Mater.*, **10**, 237 (1998).
19. E. Kroll, F. M. Winnik, and R. F. Ziolo, *Chem. Mater.*, **8**, 1594 (1996).
20. S. Xu, J. Zhang, C. Paquet, Y. Lin, and E. Kumacheva, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 468 (2003).
21. E. J. Ha, C. H. Park, H. j. Paik, and J. O. Lee, *Compos. Interfaces*, in Press (2008).
22. S. Materazzi and R. Curini, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **36**, 169 (2001).
23. M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, S. Dash, A. K. Tyagi, and B. Raj, *Bull. Mater. Sci.*, **26**, 449 (2003).
24. S. Dash, M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, B. Raj, S. Bera, and S. V. Narasimhan, *J. Nucl. Mater.*, **278**, 173 (2000).
25. S. Dash, M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, and B. Raj, *Thermochim. Acta*, **363**, 129 (2000).
26. S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, and B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, **295**, 281 (2001).
27. S. Dash, A. Singh, P. K. Ajikumar, H. Subramanian, M. Rajalakshmi, A. K. Tyagi, A. K. Arora, S. V. Narasimhan, and B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, **303**, 156 (2002).
28. E. K. Yu and O. C. Kim, *Kongop Hwahak*, **8**, 8 (1997).
29. R. S. Asquith, K. L. Gardner, and K. W. Yeung, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **16**, 3275 (1978).
30. H. Tanaka, T. Suzuka, K. Hada, and Y. Tezuka, *Polym. J. (Tokyo)*, **32**, 391 (2000).