

폴리우레탄이 그래프트된 다중벽 탄소나노튜브가 포함된 폴리우레탄 복합소재의 특성

최은엽 · 김성원 · 이재영* · 하지훈* · 김창근†

중앙대학교 화학신소재공학부, *㈜한화

(2016년 11월 4일 접수, 2016년 12월 1일 수정, 2016년 12월 4일 채택)

Characteristics of Polyurethane Composites Containing Polyurethane Grafted Multi-walled Carbon Nanotubes

Eun Yeb Choi, Sung Won Kim, Jae Young Lee*, Ji Hoon Ha*, and Chang Keun Kim†

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

*264-36 Sanho-Daero, Gumi, Gyeongsangbuk-do 39370, Korea

(Received November 4, 2016; Revised December 1, 2016; Accepted December 4, 2016)

초록: 열가소성 폴리우레탄 탄성체(TPU)와 TPU가 그래프트된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 (TPU-g-MWCNT) 복합체를 제조하기 위해 TPU와 이소시아네이트기로 기능화된 MWCNT를 이축 압출기를 사용하여 용융 압출하였다. MWCNT에 형성된 이소시아네이트기와 TPU에 존재하는 수산화기가 용융 압출 동안 반응하여 TPU-g-MWCNT가 형성됨을 계면 접착 에너지 변화, 복합체의 기계적 물성 변화 등으로 확인하였다. TPU와 TPU-g-MWCNT 간의 계면 접착 에너지 값이 TPU와 화학 처리 전 MWCNT간의 값에 비해 높았다. 이 결과로 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체가 TPU/화학처리 전 MWCNT 복합체보다 향상된 MWCNT 분산과 계면 접착을 나타내었다. 일정한 MWCNT 함량에서 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체가 TPU/화학처리 전 MWCNT 복합체보다 높은 기계적 강도를 나타내었다.

Abstract: Thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) functionalized with isocyanate groups were melt mixed in a twin extruder to produce TPU composites containing TPU grafted MWCNTs (TPU-g-MWCNT) by reacting isocyanate groups on MWCNTs with the hydroxyl groups in TPU. Formation of TPU-g-MWCNTs by reactive extrusion was explored as were their resulting properties including interfacial adhesion energies between TPU and MWCNT and mechanical properties of TPU/MWCNT composites. The interfacial adhesion energy of the TPU/TPU-g-MWCNT composite was higher than that of the TPU/pristine MWCNT composite; a result, the TPU/TPU-g-MWCNT composite exhibited a higher level of dispersion of MWCNTs in the TPU matrix and better adhesion at the interface between TPU and MWCNTs than the TPU/pristine MWCNT composite. For a fixed MWCNT content in the composite, the mechanical strength of the TPU/TPU-g-MWCNT composite was higher than those of the corresponding TPU/pristine MWCNT composite.

Keywords: polyurethane, multi-walled carbon nanotube, surface modification, composite.

서 론

탄소나노튜브는 1991년에 처음 소개된 이후 탄소 나노튜브가 갖고 있는 탁월한 기계적 특성, 전기적 특성 열적 특성으로 인해 산업적 혹은 학문적으로 많은 관심을 받아오고 있다.¹⁻³ 탄소나노튜브의 이런 특성으로 인해 고분자 복합체에 우수한 기계적 물성과 전기 전도성을 부여할 수 있는 유망한

필러로 검토되어 오고 있다.³⁻⁵ 탄소나노튜브와 고분자 복합체 제조는 고분자 용액에 탄소나노튜브를 분산시킨 후 캐스팅하는 방법, 탄소나노튜브를 단량체에 분산시켜 중합하는 방법, 고분자와 탄소나노튜브를 용융 혼련하는 방법이 주로 사용되고 있다. 상업적으로 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 용융 혼련하는 방법이 선호되고 있다.

열가소성의 폴리우레탄 탄성체(폴리우레탄 혹은 TPU)의 반복단위는 이소시아네이트기를 포함한 단량체로부터 기인한 경질부와 폴리에탄올 단량체로부터 기인한 연질부로 구성되어 있다.^{6,7} 따라서 폴리우레탄 소재는 제조에 이용되는 경질부와 연질부 단량체들의 분자 구조를 조절함에 따라 다양한 물성

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

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

의 발현이 가능하다. 폴리우레탄 소재는 다양한 물성 발현은 물론 여타의 탄성 소재들에 비해 우수한 물성을 갖으며 전선 피복 및 섬유용, 건축용 소재뿐만 아니라 각종 호스, 신발, 코팅과 접착제 소재로 널리 사용되고 있다. 그러나 폴리우레탄의 낮은 기계적 강도와 열적 특성으로 인해 보다 넓은 응용에 제한을 받아오고 있다. 폴리우레탄의 이런 단점을 보완하기 위해 유리섬유, 크레이, 탈크, 실리카 입자 등의 무기 필러를 도입한 복합재료가 연구되었다.

고분자 복합체의 물성은 고분자 매트릭스 내에서의 필러의 분산과 배향은 물론 필러와 고분자간의 계면 접착의 정도에 영향을 받는다. 탄소나노튜브는 비활성 소재로 높은 형상비, 강한 반데르 발스 상호 인력으로 인해 쉽게 엉김 현상이 발생해 집합체를 이룬다. 특히 탄소나노튜브는 고분자와의 상호 작용이 거의 없어 고분자 매트릭스 내에서 우수한 분산과 계면 접착을 기대하기 어렵다.⁸⁻¹¹ 고분자와 필러간의 우수한 계면 접착은 필러의 우수한 분산을 보장한다. 따라서 고분자 복합체에서 탄소나노튜브가 효과적인 필러가 되기 위해서는 고분자와 탄소나노튜브간의 계면 접착을 향상시키는 것이 필수적으로 요구된다. 고분자와 탄소나노튜브간의 계면 접착력 향상을 위해서는 탄소나노튜브 표면에 유기 극성기를 도입하는 표면 처리 방법이 일반적으로 사용된다.⁹⁻¹⁴

본 연구에서는 탄소나노튜브가 소량 포함되어도 기계적 강도 향상을 기대할 수 있는 폴리우레탄 복합체를 제조하기 위해 폴리우레탄이 그래프트된 다중벽 탄소나노튜브(TPU-g-MWCNT)와 폴리우레탄 복합체를 반응 압출을 통해 제조하였다. 화학 처리를 통해 이소시아네이트 말단기를 갖는 유기체를 MWCNT(MWCNT-NCO) 표면에 도입하였다. 상업적으로 이용 가능한 폴리우레탄과 MWCNT-NCO를 이축 압출기를 사용하여 용융 혼련하여 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체를 제조하였다. 용융 혼련동안 폴리우레탄 말단에 존재하는 수산화기와 MWCNT에 존재하는 이소시아네이트 말단기간의 반응을 통해 TPU-g-MWCNT 형성을 기대할 수 있다. 반응 압출을 통한 TPU-g-MWCNT의 형성을 적외선 분광분석기(FTIR), 열중량 분석기(TGA), 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 확인하였다. 또 폴리우레탄과 MWCNT간의 계면 접착 에너지는 drop-on-fiber 법으로 정량화하였고^{15,16} MWCNT 함량 변화에 따른 복합체의 물성 변화를 실험하였다.

실 험

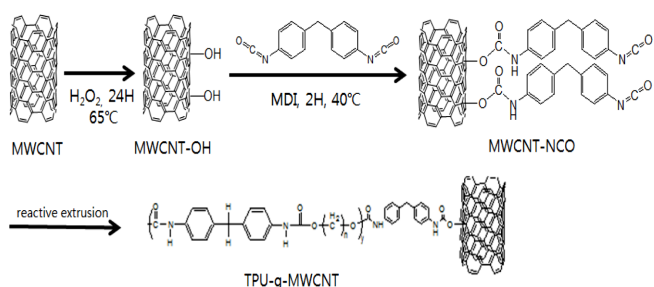
재료. 열가소성 폴리우레탄 소재로는 Lubrizol사에서 상업적으로 생산하는 Estane R-185A를 사용하였다. Estane R-185A의 수평균 분자량과 질량평균 분자량은 각각 175000, 337000 g/mol이며, 제조 시 2 mol의 4-4' diphenylenemethane diisocyanate(MDI)를 경질 세그먼트로 분자량 1000 g/mol의 polytetramethyleneglycol(PTMG)를 연질 세그먼트로 1 mol의

1,4-butanediol(BD)을 사슬 증량제로 사용하였다. MWCNT로는 화학 진공 증착법으로 제조된 한화나노텍의 CM-250을 사용하였고 이의 직경은 약 10-15 nm이며 평균 길이는 1.6 μm 이다. MWCNT 표면에 수산화기를 형성하기 위한 과산화수소(H_2O_2)와 수산화기와 반응하여 MWCNT 표면에 이소시아네이트 말단기를 형성하기 위한 MDI는 Aldrich Chemicals로부터 구입해 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. TPU-g-MWCNT를 형성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 진행하였다. MWCNT 표면에 수산화기를 형성시키기 위해 MWCNT(0.5 g)를 H_2O_2 (30 vol%) 수용액(300 mL)에 초음파를 가하여 분산시킨 후 65 °C에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 멤브레인 필터를 사용하여 회수된 MWCNT를(MWCNT-OH) 물로 세척한 후 30 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 제조된 MWCNT-OH를 반응물인 MDI(5 g)를 포함한 헥산 용액(500 mL)에 분산시킨 후 40 °C에서 2시간 반응시킨 후 멤브레인 필터를 사용해 회수하였다. 회수한 MWCNT를 80 °C 진공오븐에서 건조하여 최종적으로 이소시아네이트 말단기를 포함하는 MWCNT(MWCNT-NCO)를 제조하였다.

TPU/TPU-g-MWCNT 복합체는 TPU와 MWCNT-NCO로부터 이축 압출기(BA-11, L/D 비=40, Bau Tech.)를 사용하여 용융 압출로 제조하였다. 이축 압출기의 공급 구역 온도는 180 °C, 용융 구역과 혼합 구역 온도는 220 °C로 고정하였다. 용융 압출로 제조된 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체로부터 TPU-g-MWCNT를 회수하기 위해 복합체(3 g)를 TPU 용매인 tetrahydrofuran(THF, 100 mL)에 녹인 후 원심분리기를 사용하여 TPU-g-MWCNT를 회수하였다. THF에의 분산과 원심 분리 과정을 추가로 5회 시행하여 미반응 TPU를 완전히 제거하였다.

제조된 MWCNT-OH, MWCNT-NCO, TPU-g-MWCNT의 형성 여부는 FTIR(Magna 750, Nicolet, WI, USA), FE-SEM(model: Sigma, Carl Zeiss, Germany), TGA(TGA-2050, TA Instrument, USA)를 사용하여 확인하였다. 인장강도 측정을 위한 시편은 180 °C, 20 MPa 하에서 압축 성형에 의해 제조되었다. 제조된 시편들은 공기 순환 오븐에서 80 °C로 24시



Scheme 1. Synthetic route for TPU-g-MWCNT.

간 건조 후 사용하였다. 인장 시험을 위한 시편들은 ASTM D412 규격에 의해 제작되었다. 인장 시험은 만능시험기(UTM, UTM-301, R&B Corp)를 사용하여 크로스헤드 속도 500 mm/min로 진행하였다.

TPU와 MWCNT간의 계면 접착 에너지는 TPU와 MWCNT 사이의 접촉각을 구하여 계산하였다. 이를 위해 MWCNT에 대칭의 배럴 형태의 드랍을 형성시킨 후 이를 일반 드립 형태 분석법(generalized drop shape analysis method)으로 분석하여 MWCNT와 TPU간의 접촉각을 구하였다.^{15,16} MWCNT에 TPU 드랍을 형성시키기 위해 TPU(20 mg)를 포함한 THF(100 mL) 용액에 MWCNT(20 mg)를 분산시킨 후 메탄올 비용매로 사용하여 침전시켜 MWCNT 표면에 TPU 집합체를 형성시켰다. 이를 120 °C에서 5시간 동안 열처리하여 MWCNT에 TPU 드랍을 형성시켰다. MWCNT에 형성된 TPU 드랍의 형상을 FE-SEM으로 관찰하였다.

MWCNT 표면처리에 따른 TPU 복합체에서의 MWCNT 분산을 실험하기 위해 TPU(5 wt%)를 THF(100 mL)에 녹인 용액에 표면처리 전후의 MWCNT(TPU의 1 wt%)를 분산시켰다. 이 용액을 유리 평판에 캐스팅한 후 용매를 80 °C에서 24시간 동안 증발시켜 복합체 필름을 제조하였다.

결과 및 토론

TPU-g-MWCNT 특성. Figure 1에는 화학 처리 전 MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-NCO, TPU-g-MWCNT의 FTIR 결과를 나타내었다. MWCNT-NCO에서는 MWCNT-OH에서는 관찰되지 않는 MDI에서 기인한 메칠렌기에 의한 피크(2850-3000 cm^{-1}), 이소시아네이트기에 의한 피크(2280 cm^{-1}), MWCNT-OH의 수산화기와 MDI의 이소시아네이트기가 반응하여 형성된 에스터아마이드에 의한 피크(-NHCOO-, 1710 cm^{-1})가

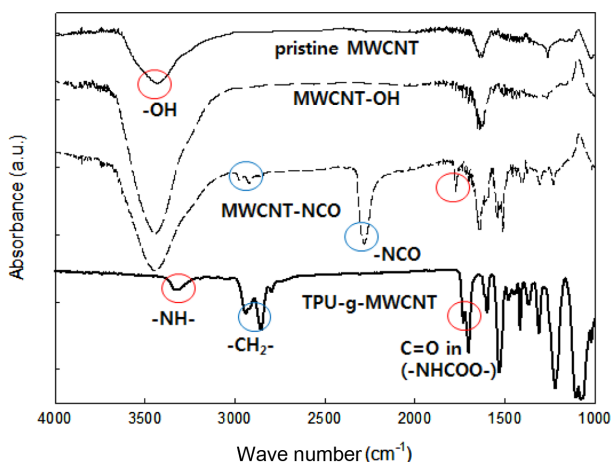


Figure 1. FTIR spectra of pristine MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-NCO, and TPU-g-MWCNT.

관찰되었다. TPU-g-MWCNT에서는 TPU에 포함된 secondary 아민기(-NH-)에 의한 피크(3550 cm^{-1}), 메칠렌기에 의한 피크(2850-3000 cm^{-1}), 에스터아마이드에 의한 피크(-NHCOO-, 1710 cm^{-1}) 등 TPU에서 관찰되는 모든 피크들이 관찰되었다. TPU-g-MWCNT에서 이소시아네이트기에 의한 피크가 관찰되지 않는데 이는 MDI의 이소시아네이트기와 TPU의 수산화기의 반응으로 인해 에스터아마이드가 형성된 것에 기인한다. MWCNT에 포함된 수산화기에 의한 피크가 TPU-g-MWCNT에서는 관찰되지 않았는데 이는 MWCNT가 그래프트된 TPU로 싸여져 있는 것에 의한 것으로 사료된다. 이들 결과는 MWCNT-NCO와 TPU가 용융 압출동안 반응하여 TPU-g-MWCNT가 형성되었음을 나타낸다.

Figure 2에는 제조된 복합체로부터 회수한 화학 처리 전 MWCNT와 TPU-g-MWCNT를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 처리 전 MWCNT는 평균 지름 15 nm를 갖고 있는 반면 TPU-g-MWCNT에서는 표면이 형성된 폴리우레탄으로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. Figure 3에는 처리 전 MWCNT, TPU, TPU-g-MWCNT를 TGA로 열 분석한 결과를 나타내었다. 처리 전 MWCNT는 600 °C까지 열분해가 관

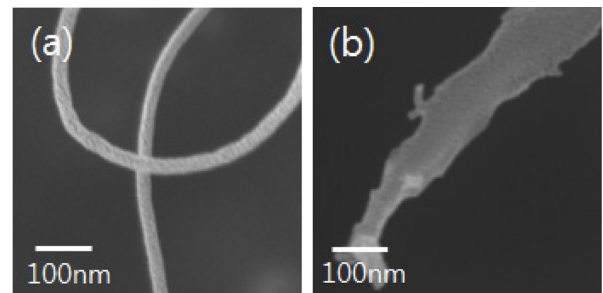


Figure 2. Photographs of (a) the pristine MWCNT; (b) TPU-g-MWCNT observed with FE-SEM.

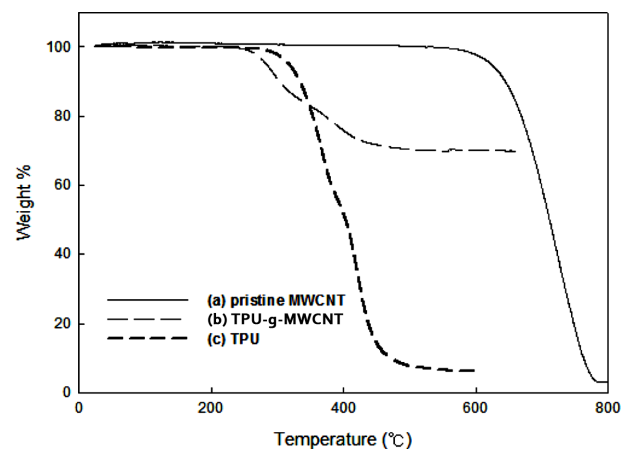


Figure 3. TGA thermograms of (a) the pristine MWCNT; (b) TPU-g-MWCNT; (c) TPU.

관찰되지 않았다. 반면에, TPU-g-MWCNT의 경우에는 TPU 열 분해가 진행되는 약 260-450 °C 범위에서 MWCNT에 그래프트된 TPU의 열분해에 의해 약 27 wt%의 무게 감소가 관찰되었다. 관찰된 이들 결과는 반응을 통해 MWCNT 표면에 폴리우레탄이 그래프트된 TPU-g-MWCNT가 형성되었음을 나타낸다.

TPU와 MWCNT간의 계면 접착 에너지. TPU와 MWCNT간의 계면 접착 에너지를 TPU와 MWCNT간의 접촉각으로부터 정량화하였다. TPU와 MWCNT간의 접촉각은 MWCNT에 대칭의 베렐 형태의 TPU 드랍을 형성시킨 후 이의 기하학적 형태를 일반 드립 형태 분석법으로 분석하여 구하였다. 이 방법은 MWCNT와 같이 지름이 매우 작은 실린더 형태의 나노 섬유에 적합한 방법으로 알려져 있다.¹⁶ Figure 4(a)에는 앞에서 언급한 것과 같이 화학 처리 전 MWCNT 표면에 TPU 집합체를 침전시킨 후 120 °C에서 5시간 동안 열처리하여 MWCNT에 형성된 TPU 드랍을 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 형성된 드랍의 기하학적 형태를 일반 드립 형태 분석법으로 분석한 결과 화학 처리 전 MWCNT와 TPU간의 접촉각은 21.5°였다. 접촉각으로부터 계면 접착 에너지를 구하는 Young의 식은 식 (1)로 주어진다.¹⁷

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

여기에서, γ_L 은 TPU의 표면에너지(39 mJ/m²)를¹⁸ θ 는 MWCNT와 TPU간의 접촉각을 나타낸다. 식 (1)을 통해 구한 MWCNT와 TPU간의 계면 접착 에너지는 75.3 mJ/m²이었다. Figure 4(b)에는 열처리 후 TPU-g-MWCNT에 형성된 TPU를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 이 경우에는 TPU 드랍이 형성되지 않았고 TPU-g-MWCNT가 TPU로 둘러 싸여져 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 TPU-g-MWCNT와 TPU간의 접촉각이 0°임을 나타내는 것으로 MWCNT와 TPU간에 최대 계면 접착 에너지(78 J/m²)를 갖고 있음을 알 수 있다. 결론적으로 TPU와 MWCNT-NCO를 반응 압출함으로써 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체가 형성되고 이 복합체가 MWCNT와 TPU간에 최대의 계면 접착을 갖는 것을 알 수

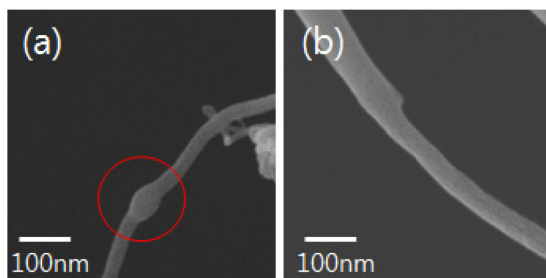


Figure 4. FE-SEM microphotos of (a) TPU droplet formed on pristine MWCNT; (b) TPU-g-MWCNT wrapped with TPU.

있었다.

TPU 복합체의 특성. Figure 5에는 TPU와 이의 복합체들의 인장강도의 변화를 100%, 300% 신율에서 TPU 함량에 따라 나타내었다. 기대하는 것과 같이 같은 신율에서의 인장강도는 MWCNT 함량 증가에 따라 증가하였다. 일정 함량의 MWCNT를 포함한 복합체에서 TPU/TPU-g-MWCNT가 화학 처리 전 MWCNT를 포함한 복합체보다 높은 인장강도를 나타내었다. 관찰된 복합체의 인장강도 변화는 폴리우레탄과 MWCNT간의 계면접착력과 분산의 변화로 설명될 수 있다. TPU/TPU-g-MWCNT 복합체에서는 매트릭스의 TPU와 MWCNT와 결합된 TPU간의 수소결합 외에 MWCNT에 그래프트된 TPU와 매트릭스 TPU간의 사슬 얽힘에 의한 계면 접착력 향상도 이루어지기 때문에 향상된 인장 강도를 나타내는 것으로 사료된다.

Figure 6에는 화학 처리 전 MWCNT와 TPU-g-MWCNT를

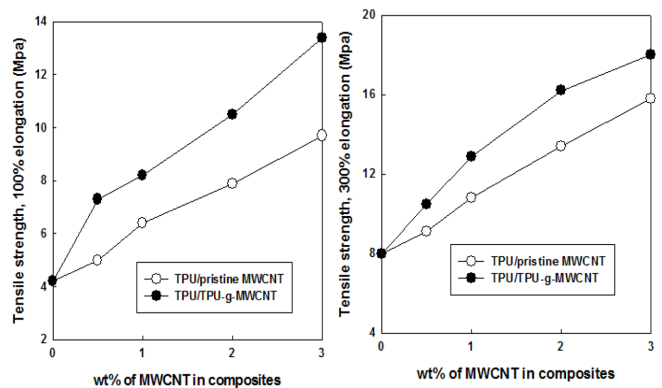


Figure 5. Tensile strengths of TPU and TPU composites containing various amounts of MWCNTs at 100% and 300% elongation.

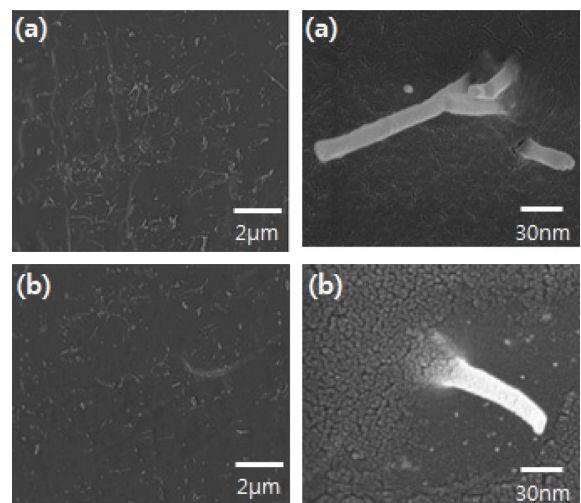


Figure 6. Cross-sectional microphotographs of TPU composites containing 1 wt% of (a) pristine MWCNT; (b) TPU-g-MWCNT.

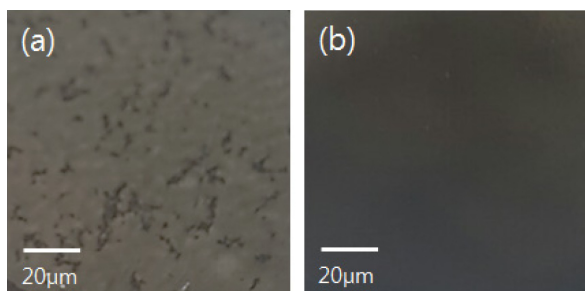


Figure 7. Microphotos of TPU/MWCNT composites prepared by solvent casting (a) TPU/pristine MWCNT; (b) TPU/TPU-g-MWCNT.

포함한 복합체의 파단 단면 구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 화학 처리 전 MWCNT를 포함한 복합체에서는 MWCNT와 TPU 계면에서 탈결합과 복합체 내에서 MWCNT의 집합체가 관찰되었다. 반면, TPU/TPU-g-MWCNT에서는 계면에서의 탈결합이 관찰되지 않았고 복합체 내에서 TPU-g-MWCNT가 집합체 형성없이 분산되어 있었다. 이상의 결과들을 조합하여 TPU에 TPU-g-MWCNT를 도입한 복합체는 화학 처리 전의 MWCNT를 포함한 복합체에 비해 계면 접착력이 향상되고 이에 따라 분산성 역시 향상되어 인장 강도 등의 기계적 강도가 상승됨을 알 수 있었다.

TPU-g-MWCNT 형성에 따른 TPU 복합체 내에서의 분산성 변화를 관찰하기 위해 화학 처리 전 MWCNT와 TPU-g-MWCNT를 포함하는 복합체를 용매 캐스팅으로 제조하여 MWCNT의 분산성을 관찰하였다. Figure 7에 나타난 것과 같이 화학 처리 전 MWCNT를 포함한 복합체에서는 MWCNT들의 집합체가 관찰된 반면 TPU-g-MWCNT를 포함한 복합체에서는 MWCNT가 집합체 형성없이 고르게 분포함을 확인할 수 있었다. 이 결과는 TPU와 MWCNT간의 계면 접착력을 향상시킴에 따라 TPU 내에서 MWCNT의 분산성도 향상됨을 나타낸다.

결론

TPU가 그래프트된 MWCNT를 포함하는 TPU 복합체가 TPU와 이소시아네이트기를 갖는 MWCNT를 반응 압출하여 제조하였다. TPU-g-MWCNT가 반응 압출 과정에서 MWCNT 표면에 존재하는 이소시아네이트와 TPU에 존재하는 수산화기의 형성됨을 FTIR, FE-SEM, TGA 분석을 통해 확인하였다. TPU와 화학 처리 전후의 MWCNT간의 계면 접착 에너지를 MWCNT에 베릴 형태의 드랍을 형성시켜 일반 드립 형

태 분석법으로 정량화하였다. TPU와 TPU-g-MWCNT 간의 계면 접착 에너지는 TPU와 화학 처리 전 MWCNT간의 값에 비해 높았을 뿐만 아니라 TPU와 MWCNT가 갖을 수 있는 최대값을 나타내었다. TPU/TPU-g-MWCNT 복합체가 TPU/화학 처리 전 MWCNT 복합체보다 향상된 MWCNT 분산과 계면 접착을 나타내었다. 이에 따라 일정한 MWCNT 함량에서 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체가 TPU/화학 처리 전 MWCNT 복합체보다 높은 기계적 강도를 나타내었다. 결론적으로 반응 압출을 통해 TPU/TPU-g-MWCNT 복합체를 제조함으로써 보다 향상된 기계적 물성과 계면 특성을 갖춘 TPU 복합체 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 (주) 한화 연구비 지원과 중앙대학교 연구년 연구비 지원에 의해 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. Sumio, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. E. W. Wong, *Science*, **277**, 1971 (1997).
3. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gunko, *Carbon*, **44**, 1624 (2006).
4. B. Fiedeler and F. H. Gojny, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3115 (2006).
5. X. Wang, Q. Jiang, W. Xu, W. Cai, Y. Inoue, and Y. Zhu, *Carbon*, **53**, 145 (2013).
6. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley & Sons, New York, 1986.
7. M. S. Jo, J. S. Choi, S. J. Lee, J. C. Goo, and Y. K. Lee, *Polym. Korea*, **34**, 104 (2010).
8. P. Potschke, T. D. Fomes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
9. W. S. Choi and S. H. Ryu, *Colloid Surf.*, **375**, 55 (2011).
10. A. Eitan, F. T. Fisher, R. Andrew, L. C. Brinson, and L. S. Schadler, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1162 (2006).
11. S. Maiti and B. B. Khatua, *Nanosci. Technol.*, **11**, 8613 (2011).
12. J. Guo, I. Y. Liu, R. Prada-Silvy, Y. Tan, S. Azad, and B. Krause, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **52**, 73 (2014).
13. S. C. Roh, E. Y. Choi, and C. K. Kim, *Polymer*, **55**, 1527 (2014).
14. Y. K. Cho and W. K. Lee, *Polym. Korea*, **40**, 439 (2016).
15. B. J. Carrol, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 488 (1976).
16. B. Song, A. Bismarck, R. Tahhan, and J. Springer, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 68 (1998).
17. T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **95**, 65 (1805).
18. H. J. Busscher, A. W. J. Van Pelt, H. P. De Jong, and J. Arends, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 23 (1983).