

실세스키옥세인을 포함한 팔라듐 나노입자와 폴리아크릴산과의 이온결합에 의한 나노복합체 제조 및 특성평가

전종환 · 임정혁 · 주조 요시키* · 김경민†

충주대학교 나노고분자공학과, *교토대학교 고분자공학과

(2009년 8월 14일 접수, 2009년 8월 31일 수정, 2009년 9월 3일 채택)

Synthesis and Characterization of Hybrid Nanocomposites of Pd Nanoparticles Containing POSS(Pd-POSS) and Poly(acrylic acid) via Ionic Interactions

Jong-Hwan Jeon, Jung-Hyurk Lim, Yoshiki Chujo*, and Kyung-Min Kim†

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

*Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering,

Kyoto University, Katsura, Nishikyo-Ku, Kyoto 615-8510, Japan

(Received August 14, 2009; Revised August 31, 2009; Accepted September 3, 2009)

초록: Pd-POSS 나노입자는 palladium(II) acetate와 octa(3-aminopropyl) octasilsesquioxane octahydrochloride (POSS-NH₃⁺)를 메탄올 용매 하에 상온에서 제조하였다. POSS-NH₃⁺를 이용한 Pd-POSS 나노입자의 크기는 약 60-80 nm의 직경인 구형으로 관찰되었다. 반면에, POSS-NH₃⁺를 이용하지 않은 Pd 나노입자의 경우에는 4 nm 정도의 크기를 가진 것으로 확인되었다. Pd-POSS 나노입자와 poly(acrylic acid) (PAA)를 이용한 Pd-POSS/PAA 나노복합체는 양전하를 띠는 Pd-POSS 나노입자와 음전하를 띠는 PAA의 카르복실레이트 그룹의 정전기적 인력을 이용하여 제조하였다. Pd-POSS 나노입자는 유기고분자인 PAA에 의하여 일렬로 나열되어 있는 라인형태의 구조로 연결되었다. 즉, PAA를 cross-linker로 이용하여 Pd-POSS의 구조를 제어한 나노복합체를 합성하였다. Pd-POSS/PAA 나노복합체의 구조 및 형태와 열적 안정성은 FE-SEM, AFM, TEM, FT-IR과 TGA를 통하여 분석하였다.

Abstract: Pd-POSS nanoparticles were produced from the reaction of palladium(II) acetate and octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane octahydrochloride (POSS-NH₃⁺) in methanol at room temperature. Pd-POSS nanoparticles with a mean diameter of 60-80 nm were the highly ordered spherical aggregates. In contrast, Pd nanoparticles with a size of 4.0 nm were obtained when POSS-NH₃⁺ was not introduced. Pd-POSS/PAA nanocomposites of Pd-POSS nanoparticles and poly(acrylic acid) (PAA) were fabricated by utilizing ionic interactions between positively charged Pd-POSS nanoparticles and negatively charged carboxylate groups of PAA. PAA was used as a cross-linker for the preparation of hybrid nanocomposites with the controlled organized structures of Pd-POSS nanoparticles. That is, the self-organization of Pd-POSS nanoparticles was formed into the shape of continuous lines by using PAA as a cross-linker. The composition, structure, surface morphology, and thermal stability of the Pd-POSS/PAA nanocomposites were studied by FE-SEM, AFM, TEM, FT-IR, and TGA.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), poly(acrylic acid), hybrid nanocomposites, Pd nanoparticles.

서 론

기능성 유기-무기 나노복합체는 유기, 무기 성분의 특성뿐 아니라 나노레벨로 혼성화되어 생기는 특이한 성질을 동시에 보여준다. 유기 고분자는 높은 유연성과 유기관능기의 다양성, 그리고 필름형성이 용

이한 특성을 가지고 있다. 반면에, 무기물질은 우수한 인장강도와 가스차단성, 그리고 뛰어난 열적, 기계적 특성을 가지고 있다. 유기-무기 고분자 나노복합체는 유기고분자와 실리카 혹은 금속과 같은 무기물질을 나노수준으로 혼성화하는 것으로 고분자의 장점과 무기물질의 장점만을 결합한 새로운 우수한 특성을 나타내기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 즉, 나노레벨로 조절된 유기-무기 고분자 복합체는 고분자 혹은 무기물질이 각각 가지고 있는 특성과 전혀 다른 우수한 특

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kmkim@chungju.ac.kr

성 예를 들어 높은 난연성과 투명도 및 내구성 등을 나타낸다.

유기-무기 고분자 혼성재료를 만드는 방법 중에 졸-겔(sol-gel) 공정은 낮은 온도에서 메탈 알콕사이드(metal alkoxide)의 가수분해와 축합반응을 통해 무기 매트릭스를 형성할 수 있는 장점이 있기 때문에 유기-무기 혼성재료의 합성에 많이 이용되어 왔다.¹⁻⁶ 또한 졸-겔 반응은 낮은 점도의 용액에서 반응이 진행되므로 고분자가 용액에서 높은 균일성을 가지고 혼합될 수 있기 때문에 무기물질과의 혼합성(miscibility)을 향상시킬 수 있다. 유기 고분자와 무기물질과의 상분리를 막기 위하여 두 물질간에 물리적인 결합 혹은 화학적인 결합을 도입하여 나노레벨로 투명하고 균일한 유기-무기 고분자 나노복합체를 졸-겔 공정을 통해서 제조할 수 있다. 그러나, 기존의 졸-겔 방법의 문제점은 얻어진 무기 매트릭스의 구조가 불규칙하고,⁷ 구조제어가 어렵기 때문에 재료의 정확한 설계에 한계가 있다. 게다가 졸-겔 반응 중에 생성되는 알코올 또는 물의 제거로 인한 무기 매트릭스의 수축은 균일한 필름형성을 어렵게 만드는 단점으로 지적되어 왔다.⁸

Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)는 그 자체가 유기-무기 혼성물질로서 케이지의 안쪽부분은 실리카로 되어있고 바깥부분은 8개의 유기관능기로 둘러 싸여있는 독특한 구조를 지닌 화합물이다.⁹⁻¹¹ POSS는 1-3 nm 크기의 3차원 구조를 지닌 가장 작은 실리카 입자로 알려져 있다. 또한, POSS는 기존의 실리카, 필러와는 다르게 POSS의 바깥쪽에 붙어있는 유기관능기로 인하여 다양한 유기용매에 잘 녹을 뿐만 아니라 고분자, 생물학 계, 혹은 금속 표면과도 친화적으로 융합할 수 있다. POSS를 이용한 고분자 혼성재료의 성질은 POSS로 인한 내수성, 내후성, 내열성, 내부식성, 가스투과성, 절연성 등의 비약적인 향상을 가져온다. 이러한 POSS를 이용한 복합재료는 기존의 졸-겔 공정에서 문제가 된 무기 매트릭스의 수축과 일관된 만들어진 매트릭스의 용매에 대한 불용성으로 인한 가공성의 문제점을 극복할 수 있다. 따라서, POSS를 이용한 다양한 연구는 최근에 나노복합재료의 개발과 함께 많은 관심을 받고 있다.

본 연구에서는 8개의 암모늄 이온을 함유한 POSS-NH₃⁺를 합성하여 팔라듐 금속입자를 자기조직화(self-organization)하여 합성된 Pd-POSS와 폴리아크릴산(PAA)과의 물리적인 결합을 이용하여 금속 나노입자의 구조를 제어하는 연구를 수행하였다. 지금까지 연구되어 온 금속 나노입자에서는 주로 단단하거나 유연한 구조를 가진 이 작용성 링커를 이용하였으나 금속 나노입자 자기조직화를 제어하기가 힘들었다.^{12,13} 그러나, 우리는 8개의 유기관능기를 갖고 있는 POSS를 금속 나노입자인 팔라듐의 링커로 이용해 금속 나노입자가 구형의 집합체로 조직화되도록 하였고, 얻어진 Pd-POSS나노입자와 고분자인 PAA와의 이온결합을 이용한 혼성화로부터 Pd-POSS나노입자들이 라인형태로 연속적으로 이어져 있는, 즉 구조가 제어된 새로운 나노복합체를 제조하였다. 합성된 나노복합체의 열적 안정성은 고분자 PAA에 비하여 매우 우수하였다. POSS로 자기 조직화된 금속 나노입자와 그 금속 나노입자를 고분자와의 혼성화를 통하여 다시 한번 구조가 제어된 금속 나노입자를 함유한 나노복합체의 제조는 가스, 용액반응에 있어서 높은 효율의 금속촉매로의 응용이 가능하고, 화학적, 전기적, 광학적, 자기적인 장치로의 응용 가능성이 높다. 또한, 수소흡착성이 뛰어난 팔라듐 금속입자를 사용하였고, 수소를 저장할 수 있는 케이지(cage) 구조의 POSS를 사용하였으므로 수소저장 및 수소흡착 물질로의 응용이 가능하리라 판단된다.

실 험

재료. 메탄올은 calcium sulfate를 이용하여 질소 기류 하에서 정제하였다. 2,2'-Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 40 °C의 methanol에 녹여 재결정한 후 사용하였다. 3-Aminopropyltriethoxysilane, palladium(II) acetate, poly(acrylic acid)(PAA)(average $M_n=130000$)와 진한 염산 등의 용매와 시약은 특별한 정제 없이 1급 시약을 사용하였다.

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

Octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane octahydrochloride(POSS-NH₃⁺)의 합성. POSS-NH₃⁺는 이전에 보고된 문헌방법을¹⁴ 참고하여 합성하였다. 메탄올(3.6 L) 내에서 aminopropyltriethoxysilane(150 mL, 0.627 mol)과 진한 염산(200 mL)을 25 °C에서 6주간 반응시켜 미정질 고체 분말인 POSS-NH₃⁺(30%)를 얻었다. 이후, 고체 분말을 여과하고, 메탄올로 세정하고 건조한 후, 메탄올로부터 재결정화하여 순수한 하얀색 미정질 분말인 POSS-NH₃⁺를 합성하였다.

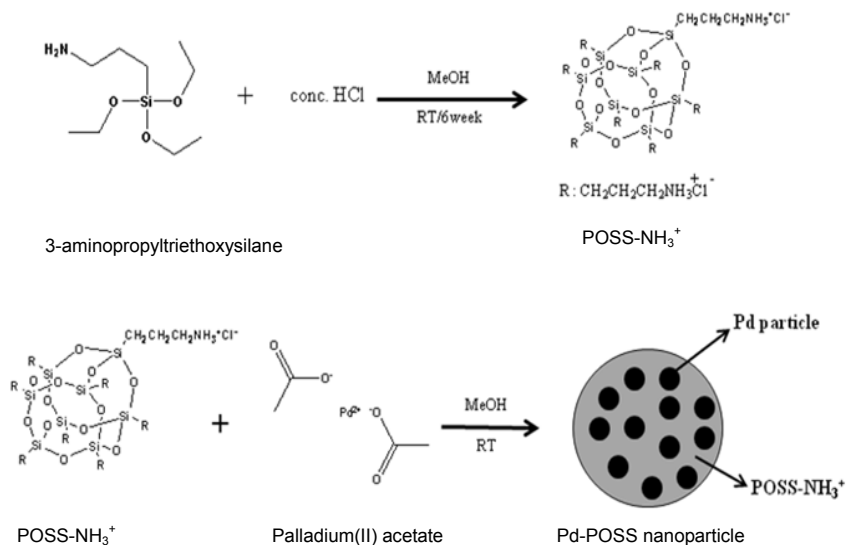
¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂SO, room temp.]: δ 8.25(s, NH₃, 24H), 2.75(t, CH₂NH₃, 16H), 1.71(m, SiCH₂, 16H), 0.71(t, SiCH₂, 16H), ²⁹Si-NMR [99.4 MHz, (CD₃)₂SO, room temp.]: δ -66.4(s). IR(KBr): 3190, 3023, 2903, 1579, 1506, 1215, 1138, 1110, 994, 923, 808, 706 cm⁻¹.

실세스키옥세인(POSS)을 포함하는 팔라듐 나노입자(Pd-POSS)의 제조. 실세스키옥세인을 포함하는 팔라듐 나노입자 제조는 이전에 보고된 문헌방법을 참고하였다.¹⁵ 메탄올(50 mL)이 들어있는 100 mL 1-구 플라스크에 POSS-NH₃⁺(10 mg)와 palladium(II) acetate(20 mg)를 넣고 실온에서 72시간 교반하여 실세스키옥세인을 포함하는 팔라듐 나노입자(Pd-POSS)를 제조하였다. 혼합용액은 반응시간이 증가함에 따라 팔라듐 이온의 환원에 의하여 노란색에서 검은색으로 변화하였다. Pd-POSS의 나노입자 크기는 60-80 nm의 구형의 형태로 확인되었다.

Pd-POSS/PAA 나노복합체의 제조. Pd-POSS 나노입자 혼합용액 50 mL에 고분자 PAA 양을 변화시키며 첨가하여 상온에서 24시간 혼합하여 교반하였다. 반응시간이 증가함에 따라 Pd-POSS/PAA 나노복합체가 생성되면서 침전물로 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

결과 및 토론

Pd-POSS/PAA 나노복합체를 합성하기 위하여 유기고분자 PAA와 혼성화가 가능한 무기물질로서 POSS-NH₃⁺를 포함하는 Pd-POSS 나노입자를 제조하였다. POSS 외곽에 8개의 암모늄 이온을 포함한 POSS-NH₃⁺는 3-aminopropyltriethoxysilane과



Scheme 1. Synthesis of POSS-NH_3^+ and Pd-POSS nanoparticles.

진한염산을 메탄올 용매 하에서 반응시켜 합성하였으며(Scheme 1), $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{29}\text{Si-NMR}$ 를 통하여 순수한 POSS-NH_3^+ 가 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 3-Aminopropyltriethoxysilane의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 볼 수 있었던 1.2와 3.8 ppm의 에톡시 그룹의 수소피크가 없어지는 것을 확인할 수 있었고, NH_2 피크가 NH_3^+ 로 변화함에 따라 2.0 ppm에서 8.25 ppm으로 피크의 위치가 이동하는 것을 확인할 수 있었다. $^{29}\text{Si-NMR}$ 에서는 -66.4 ppm에서 오직 한 개의 피크가 나타났고, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 보여진 특성피크들의 수소 적분비도 예상했던 구조와 잘 일치한 사실로부터 원하는 POSS-NH_3^+ 가 순수하게 얻어졌음을 알 수 있었다.

합성한 POSS-NH_3^+ 를 이용하여 구조가 제어된 Pd-POSS 나노입자를 제조하였다(Scheme 1). Pd-POSS 나노입자는 POSS-NH_3^+ 와 palladium acetate를 메탄올 용매 하에서 Pd 나노입자들의 자기조직화(self-organization)를 통하여 제조하였다. Palladium (II) acetate를 메탄올 용매에 용해시킨 후 POSS-NH_3^+ 를 넣고 상온에서 교반하면 반응시간이 증가함에 따라 Pd-POSS 나노입자의 생성에 따른 팔라듐 이온의 감소로부터 용액의 색상이 연노랑에서 검은색으로 변화하는 것을 확인하였다. Palladium (II) acetate를 메탄올에 용해시킨 용액(POSS-NH_3^+ 가 없는 경우)과 POSS-NH_3^+ 가 포함된 용액을 각각 Si-wafer에 떨어뜨린 후 상온에서 용매를 증발시킨 후 SEM과 AFM을 측정해본 결과 POSS-NH_3^+ 가 없는 경우에 Pd 나노입자는 약 4 nm의 직경을 보인 반면, POSS-NH_3^+ 를 넣어 준 경우의 Pd-POSS 나노입자는 약 60-80 nm의 직경을 보이는 구형의 형태로 확인되었다(Figure 1). 이렇게 POSS가 금속 나노입자를 구형의 집합체로 회합(assembly)시키는 이유는 3차원적으로 뻗어져 있는 8개의 유기관능기로 인한 POSS구조의 입체장에 때문에 POSS가 하나의 금속 나노입자에 다 같이 붙어 있을 수 없으며, 금속 나노입자를 형성하는데 template 작용을 하여 자기조직화를 안정하게 유지시킬 수 있고, 이작용성 링커와는 다르게 금속 나노입자와 POSS 사이의 킬레이트 효과로 인한 강한 결합으로 자기 조직화된 안정한 금속 나노입자 집합체를 형성하였다고 판단된다.

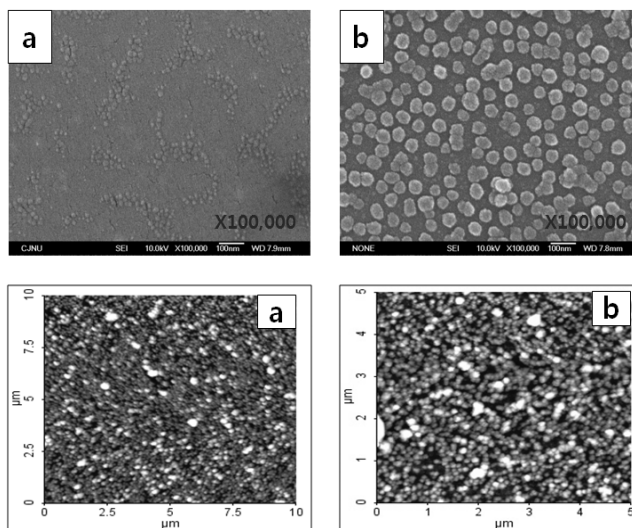
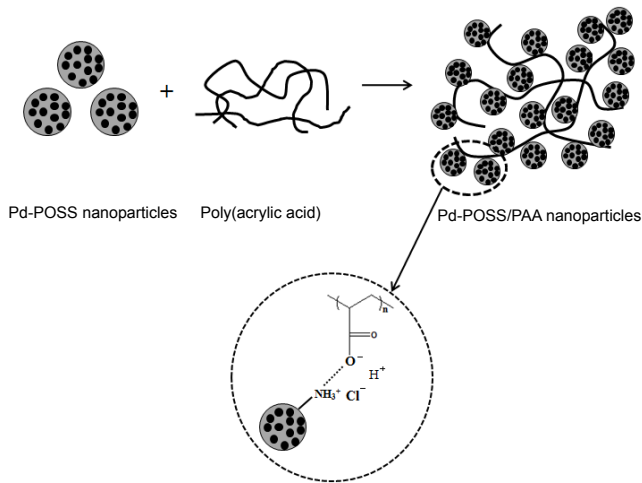


Figure 1. FE-SEM and AFM images of Pd nanoparticles (a); Pd-POSS nanoparticles (b).

Pd-POSS 나노입자가 형성된 메탄올 용액에 PAA를 첨가한 후 상온에서 교반하여 유-무기 복합체인 Pd-POSS/PAA 나노복합체를 제조하였다(Scheme 2). Pd-POSS 나노입자는 메탄올 용액 하에서 수 개월이 지난 후에도 침전물이 생성되지 않고 안정된 상태로 유지되며, PAA 또한 메탄올에 용해도가 우수하다. 하지만, Pd-POSS 나노입자가 생성된 메탄올 용액에 PAA를 첨가한 후 시간이 지남에 따라 침전물이 생성되는 것을 확인하였다. 이것은 PAA가 Pd-POSS 나노입자들 사이에서 이온결합을 통한 cross-linker로 작용하여 Pd-POSS 나노입자를 응집시켜 그 용해도를 저하시키는 것으로 판단된다. PAA가 Pd-POSS 나노입자들의 cross-linker로 작용하는 것을 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 그 형태를 분석하였다(Figure 2).

Table 1에서 보는 것과 같이 palladium (II) acetate와 POSS-NH_3^+ 의 도입량은 고정시킨 상태로 메탄올 용액하에 PAA의 도입량

을 변화시키며 Pd-POSS/PAA 나노복합체를 제조하였다. 20 mg의 PAA가 첨가된 Figure 2(a) 이미지를 보면 고분자인 PAA가 묻쳐있는 듯한 형태를 띠고 있다. 즉, PAA의 도입량이 많아 PAA가 cross-linker로 작용하여 Pd-POSS 나노입자와 이온결합을 통하여 Pd-POSS 나노입자의 구조를 제어하는 현상을 확인하기에는 미흡하였다. 하지만, 10 mg PAA를 첨가하였을 때에 Pd-POSS/PAA 나노복합체의 이미지를 보면 부분적으로 Pd-POSS 나노입



Scheme 2. Synthesis of Pd-POSS/PAA nanocomposites.

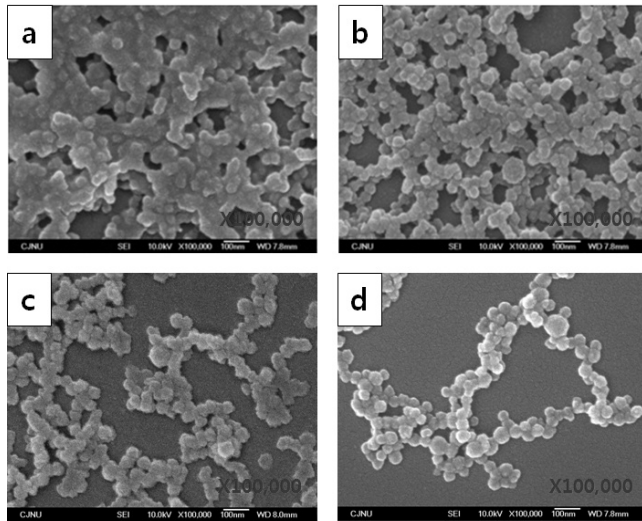


Figure 2. FE-SEM images of Pd-POSS/PAA nanocomposites: (a) Pd-POSS/PAA=1/1; (b) Pd-POSS/PAA=2/1; (c) Pd-POSS/PAA=4/1; (d) Pd-POSS/PAA=8/1.

Table 1. Preparation of Pd-POSS/PAA Nanocomposites

Run	Palladium(II) Acetate (mg)	POSS-NH ₃ ⁺ (mg)	Methanol (mL)	PAA (mg)
1	20	10	50	20
2	20	10	50	10
3	20	10	50	5
4	20	10	50	2.5

자가 PAA에 의하여 서로 연결된 형태를 볼 수 있다. Figure 2(c)를 보면 5 mg의 PAA를 첨가하였을 때에는 Pd-POSS 나노입자가 불규칙하게 분산되어 있지 않고 라인형태의 구조를 형성하며 연결되어 있는 것을 볼 수 있다. 마지막으로 2.5 mg PAA를 첨가하였을 때에는 라인형태의 구조가 좀 더 명확하고 선명하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Figure 2(d)). 따라서, PAA 도입량이 감소함에 따라 cross-linker인 PAA에 의하여 Pd-POSS 나노입자의 구조가 제어되는 것을 좀 더 분명히 확인할 수 있었다. Pd-POSS 나노입자가 고분자 PAA에 의하여 연결되어 라인형태의 구조를 형성하는 것을 TEM 측정을 통하여 좀더 면밀히 분석하였다(Figure 3).

TEM 측정 결과 Figure 2에서 보여준 구조가 제어된 구형의 Pd-POSS 나노입자가 나노복합체에서도 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 그 Pd-POSS 나노입자 안에는 팔라듐 금속입자인 dark spot이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 고배율로 확인해본 결과 Pd-POSS 나노입자와 입자가 서로 연결되어있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, PAA가 cross-linker 역할을 하여 Pd-POSS 나노입자를 라인형태의 구조로 서로 연결시켜준다는 것을 확인할 수 있었다(Figure 3).

Pd-POSS 나노입자, PAA, Pd-POSS/PAA 나노복합체의 구조를 분석하고자 FT-IR을 측정하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 Pd-POSS 나노입자의 측정결과로 1110 cm⁻¹ (Si-O-Si 피크), 1116 cm⁻¹ (N-H 피크), 그리고 2700-3300 cm⁻¹ (NH₃⁺ 피크)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PAA는 1261 cm⁻¹ (C-O 피크), 1712 cm⁻¹ (C=O 피크), 그리고 2400-3600 cm⁻¹ (O-H 피크)에서 특정 피크가 나타나는 것을 Figure 4(b)에서 나타내었다. Figure 4(c)는 Pd-POSS/PAA 나노복합체의 FT-IR 측정 결과로 Pd-POSS 나노입자에서 보여지

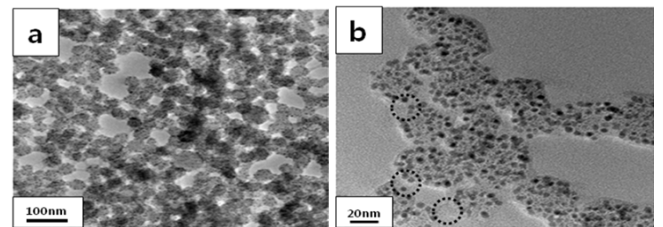


Figure 3. TEM images of Pd-POSS/PAA nanocomposites. (a) Pd-POSS/PAA=2/1; (b) Pd-POSS/PAA=4/1.

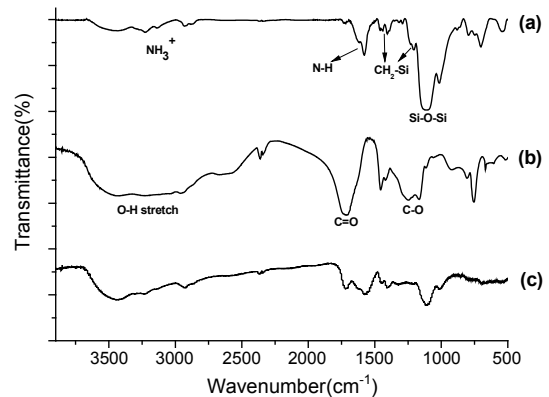


Figure 4. FT-IR spectra of Pd-POSS nanoparticles (a); PAA (b); Pd-POSS/PAA nanocomposites (c).

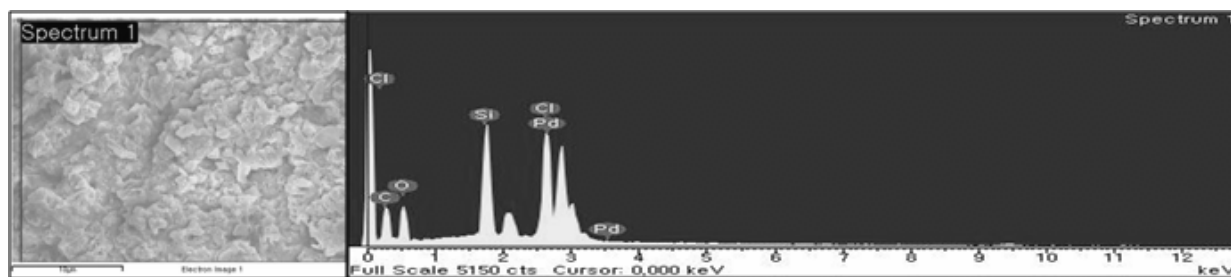


Figure 5. EDX spectra of Pd-POSS/PAA nanocomposites.

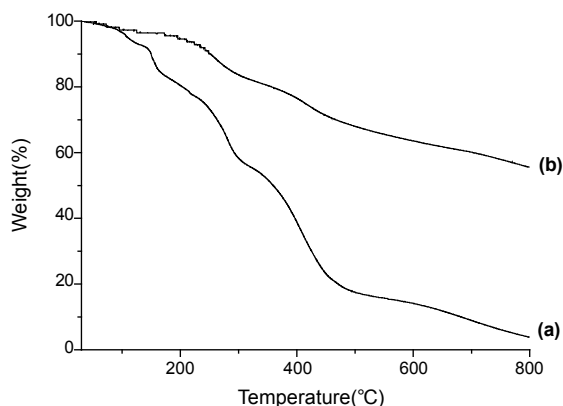


Figure 6. TGA thermograms of PAA (a); Pd-POSS/PAA nanocomposites (b).

는 Si-O-Si 피크와 N-H 피크가 나타나며 또한 PAA에서 보여지는 C=O 피크와 O-H 피크가 나타나는 것으로 보아 Pd-POSS/PAA 나노복합체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

또한, Pd-POSS/PAA 나노복합체의 구성원소를 확인하고자 카본 테이프에 Pd-POSS/PAA 나노복합체를 코팅하여 EDX를 측정하였다. Figure 5에서 보여지는 것처럼 Pd-POSS/PAA 나노복합체를 구성하고 있는 C, O, Pd, Si, Cl 원소 등이 모두 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

PAA와 Pd-POSS/PAA 나노복합체의 열적 안정성을 분석하고자 TGA를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 고분자인 PAA는 Pd-POSS/PAA 나노복합체에 비하여 낮은 온도에서 분해되기 시작하였다(Figure 6(a)). 그에 반해 Pd-POSS/PAA 나노복합체는 열적으로 안정하고 우수한 팔라듐 금속입자와 POSS의 영향으로 열적 안정성이 비약적으로 향상된 것을 볼 수 있다. 즉, 유기고분자 PAA의 10% 초기분해 온도가 149°C인 반면에 Pd-POSS/PAA 나노복합체는 252°C로 PAA에 비하여 무려 103°C가 증가한 것을 볼 수 있었다. 또한, 800°C에서 55.6%의 잔류량을 보이는데 이것은 팔라듐 금속입자와 POSS로 인한 실리카가 분해되지 않고 남아있는 것으로 판단된다.

결론

POSS-NH₃⁺를 이용하여 Pd 금속 나노입자가 서로 자기조직화(self-organization)된 60–80 nm 직경의 구형 나노입자를 제조

하였다. 이러한 Pd-POSS 금속 나노입자와 고분자 PAA와의 이온결합을 이용한 혼성화를 통하여 새로운 Pd-POSS/PAA 나노복합체를 합성하였다. 즉, PAA를 cross-linker로 사용하여 Pd-POSS 나노입자가 라인형태로 규칙적으로 연결되어 있는 구조가 제어된 나노복합체를 제조하는데 성공하였고, FT-IR, FE-SEM, TEM을 통하여 구조 및 형태를 분석하였다. TGA 측정으로부터 열적으로 안정한 Pd 금속입자와 POSS의 영향으로 Pd-POSS/PAA 나노복합체의 열적 안정성이 고분자 PAA에 비하여 매우 우수한 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받은 기본연구(2009-0072432)와 2008년도 충주대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. Adachi, A. K. Achimuthu, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **37**, 9793 (2004).
2. T. Ogoshi and Y. Chujo, *Macromolecules*, **36**, 654 (2003).
3. T. Ogoshi and Y. Chujo, *Macromolecules*, **37**, 5916 (2004).
4. T. Norisuye, M. S. Tamaki, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **32**, 1528 (1999).
5. H. Cheng, R. Tamaki, R. M. Laine, F. Babonneau, Y. Chujo, and D. R. Treadwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10063 (2000).
6. Y. Imai and Y. Chujo, *Macromolecules*, **33**, 3059 (2000).
7. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45 (1984).
8. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
9. T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **29**, 7302 (1996).
10. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
11. P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.*, **30**, 2707 (1991).
12. E. Adachi, *Langmuir*, **16**, 6460 (2000).
13. M. Brust, D. J. Schiffrin, D. Bethell, and C. J. Kiely, *Adv. Mater.*, **7**, 795 (1995).
14. F. J. Feher and K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, 323 (1998).
15. K. Naka, H. Itoh, and Y. Chujo, *Nano Lett.*, **2**, 1183 (2002).