

용액 캐스팅으로 제조한 PANI-DBSA/HIPS 블렌드에서 분산성 및 모폴로지가 기계적 특성과 전기전도도에 미치는 영향

이종혁 · 최선웅* · 김은옥†

수원대학교 화학과, *한남대학교 신소재공학과

(2011년 4월 5일 접수, 2011년 5월 4일 수정, 2011년 5월 14일 채택)

Influence of Polymer Morphology and Dispersibility on Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Solution-cast PANI-DBSA/HIPS Blends

JongHyeok Lee, Sunwoong Choi*, and Eunok Kim†

Department of Chemistry, The University of Suwon, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

(Received April 5, 2011; Revised May 4, 2011; Accepted May 14, 2011)

초록: 전도성고분자 polyaniline (PANI)의 구조 변화없이 전기전도도를 띠면서 가공성과 기계적 특성을 증가시키는 연구를 수행하였다. 기능성 산으로 도핑된 PANI-DBSA는 유화 중합하였고, dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)는 계면활성제와 도펀트 역할을 동시에 하도록 하였다. 이어서 PANI-DBSA를 high impact polystyrene (HIPS)와 용액 캐스팅하여 블렌드 필름을 제조하였다. UV-vis, FTIR/ATR 분광법으로 블렌드 구조와 전기적 특성을 확인하였다. PANI-DBSA/HIPS 블렌드에 관한 연구는 분산성과 모폴로지 변화에 따른 기계적인 특성과 전기적 특성 확인에 중점을 두고 진행하였다. 전기전도도는 PANI-DBSA 함량 증가에 따라 상승하였고, 9 wt% 정도로 낮은 함량에서도 3.5×10^{-4} S/cm로 급격하게 상승하였다. 전도성고분자 블렌드에서 연속적인 고분자 망상구조 형성이 percolation과 전기전도도에 밀접한 연관성이 있었다.

Abstract: A study has been done to enhance the mechanical properties and processability of electrically conductive polyaniline (PANI) without the polymer's structural alternation. Functionalized acid doped PANI (PANI-DBSA) was prepared by an emulsion polymerization, and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) played both roles of surfactant and dopant. Also, PANI-DBSA was solution cast blended with high impact polystyrene (HIPS) to produce PANI-DBSA/HIPS blend film. The structure and electrical properties of the conducting polymer blends were observed through UV-vis and FTIR/ATR spectroscopy. A study of the blend was carried by focusing on observation of mechanical and electrical properties based on dispersibility and changes in polymer morphology. The conductivity of the blends was increased by increasing the content of PANI-DBSA, and the sudden increase of conductivity to 3.5×10^{-4} S/cm was observed even under a low content of 9 wt%. There was a strong association of continuous network formation with percolation and conductivity in the conducting polymer blends.

Keywords: PANI-DBSA/HIPS blend, emulsion polymerization, dispersibility, morphology, electrical conductivity.

서 론

전도성고분자는 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성 등과 고분자의 뛰어난 기계적 특성을 동시에 갖는 소재이다.¹⁻⁴ 전도성고분자 중에서 polyaniline (PANI)은 합성이 용이하고, 대기 안정성이 우수하며, 도핑/탈도핑 공정이 비교적 간단하다는 장점을 지니고 있다.^{1,5-7}

PANI는 산화상태에 따라 leucoemeraldine base, emeraldine base,

permigraniline base 등 다양하게 구분지어지며,⁸ 이중 중간 산화상태인 절연체 emeraldine base (PANI-EB)를 산으로 도핑하면 전도성 emeraldine salt (PANI-ES)가 된다. PANI-ES는 강한 분자간 상호작용으로 강성(stiffness)을 띠고, 일반적인 유기용매에 불용 및 불용을 나타낸다. 그러므로 일반적으로 PANI-EB 상태에서 가공 후, 재도핑하여 PANI-ES 상태로 변환한다.⁹ 또한 PANI-ES는 기계적 및 가공 등이 취약하여 상업적 활용에 많은 제약을 받고 있으므로 가공성을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 예를 들면 도펀트로 기능성 양성자 산(functionalized protonic acid)을 사용하여 중합

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: eokim@suwon.ac.kr

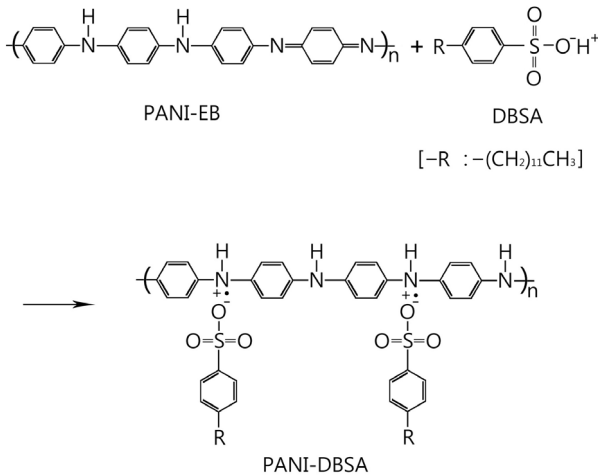


Figure 1. Mechanism of PANI doping with DBSA.

하거나,^{10,11} 벤젠고리에 치환기를 붙이거나,¹² 가공성이 우수한 상용고분자와 블렌딩^{13,14} 또는 복합화하는 방법 등이 있다.^{15,16}

Y. Cao 등은 PANI를 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), camphorsulfonic acid (CSA) 등과 같은 기능성 양성자 산으로 도핑하면 비극성 용매 혹은 약한 극성 용매에서 용해도가 증가하여 가공성이 향상된다고 하였다.¹⁷ 이러한 기능성 양성자 산은 $\text{H}^+(\text{M}-\text{R})$ 로 나타내어지며, H^+M^- 는 sulfonic acid, R은 organic group을 의미한다. SO_3^- 는 PANI의 imine nitrogen과 반응하여 PANI-EB를 PANI-ES로 바꾼다. (M^- -R)은 상대 이온(counter-ion) 역할을 하며, R은 유기 용매에 대한 용해도와 상용고분자와의 상용성(compatibility)을 개선한다.¹⁷⁻¹⁹

Figure 1은 PANI-DBSA 도핑 메커니즘을 나타낸 것이다. PANI-DBSA는 DBSA가 가진 dodecylbenzene functional group의 긴 알킬사슬로 인해 용해도가 커지며, 스테린 계열의 고분자와 같이 유사한 분자구조를 가진 상용고분자와 우수한 상용성을 보인다.^{17,20}

고강도 폴리스티렌(HIPS)은 폴리스티렌(PS)내에 고무상 입자인 폴리부타디엔(PB)과 공중합체되거나 블렌딩된 고분자이다. HIPS의 고무상 PB는 PS의 취성(brittleness)을 보완하며, 내충격성과 신장률(elongation)을 증가시킨다.^{21,22} 그러므로 상용고분자인 HIPS는 PS의 알킬 사슬과 방향족 고리로 인해, PANI-DBSA와 블렌딩할 때 상용성이 높을 것으로 예상된다.^{17,20}

전도성고분자 블렌드의 전기전도도와 percolation threshold는 모폴로지에 큰 영향을 받는다.²³ 전도성고분자의 분자량, 형태, 분산성은 상용고분자내에 전도성 망상구조 형성에 중요한 요인이 되며, 특히 형태는 percolation threshold에 크게 영향을 미친다. 상용고분자 내 전도성고분자가 균일하게 분산될 때 전도경로(conducting path)가 보다 용이하게 형성되며, 섬유상(fibrillar)일수록 구형(spherical)보다 전도경로의 상호연결성이 증가하여 낮은 함량에서 percolation threshold 현상이 나타날 수 있다.^{24,25}

본 연구에서는 PANI-DBSA 함량을 변화시키면서 블렌드의 모폴로지, 분산성, 기계적 특성 및 전기전도도 변화를 관찰하였으며, 특히 모폴로지와 분산성이 기계적 특성과 전기전도도에 미치는 영향을 확인하였다.

실 험

시약. Aniline 단량체(Duksan Pure Chemical, 99%)는 정제하였고, HIPS resin(Korea Kumho Petrochemical HI425E), DBSA (Duksan Pure Chemical), ammonium persulfate (APS, Duksan Pure Chemical), xylene (Duksan Pure Chemical), ethylene glycol (Duksan Pure Chemical), *N*-methylpyrrolidone (NMP, Duksan Pure Chemical), ZnO (Aldrich Chemical)는 정제과정 없이 사용하였다.

PANI-DBSA 유화중합. 0.1 mol aniline과 0.2 mol DBSA를 400 mL H_2O 와 200 mL xylene이 혼합된 용액에 첨가하였다. 이 용액을 0 °C에서 30분간 교반하고, 50 mL H_2O 에 0.08 mol APS를 용해시킨 수용액을 적하하였다. 전체 유화 중합과정은 0 °C에서 15시간 진행되었고, 중합 과정에서 용액이 우윳빛에서 암록색으로 변하였다. 중합 완료 후, 용액은 PANI-DBSA가 용해되어 있는 xylene 상과 무색 투명한 액상으로 분리되었다. PANI-DBSA와 잔여 APS, H_2O 등 불순물이 존재하는 emulsion을 깨기 위하여, PANI-DBSA가 녹아있는 유기 용매층에 ethylene glycol을 첨가하였다. 이어서 상층액을 분리하여 xylene에 용해된 PANI-DBSA 용액을 얻었다.^{26,27} PANI-DBSA 용액을 다양한 함량으로 HIPS와 블렌딩하여, PANI-DBSA/HIPS 블렌드 용액을 제조하였다. 가소제로 5 wt%의 NMP를 첨가한 후, 유리 살레 위에 캐스팅하여 PANI-DBSA/HIPS 필름을 제조하였다.²⁸

측정 및 분석. Fourier transform infrared (FTIR) 분석은 attenuated total reflection (ATR) single reflection accessory를 장착한 Jasco FTIR/ATR 4100 spectrometer를 사용했다. 시료를 xylene에 용해하여 reflectance mode로 4000~400 cm^{-1} 영역을 100회 주사하였으며, 바탕 spectrum은 xylene이다. UV-vis는 SHIMADZU UV-3101PC spectrometer를 사용하였다.

전기전도도는 필름을 5 cm×0.5 cm로 자른 후, Keithley 237 source measurement unit를 사용하여 4단자법으로²⁰ 측정하였다. 각각 필름은 6회 측정되었으며, 그 평균값을 구하였다.

Transmission electron microscopy (TEM)는 400 mesh copper grid 위에 희석한 시료용액을 코팅하여, 상온에서 4일간 건조 후 Tecnai G220 S-Twin로 구동전압 100 kV에서 관찰하였다.

Scanning electron microscopy (SEM)는 액체 질소 내에서 시료를 절단 후, 그 파단면을 Dongil-SHIMADZU SS-550을 사용하여 구동전압 15 kV에서 관찰하였다. 이때 시료는 carbon 테잎 위에 고정해 놓았으며, 20~30 nm 두께의 gold layer를 코팅하였다. 시료의 기계적 특성은 ASTM D 638-04 standard 방법으로 Shimadzu AG-5000G universal testing machine (UTM)으로 측정하기 위해, 2 mm 두께 시료를 304 stainless steel로 제작된 template-die를 사용하여 dogbone 형태로 제작하였다. 모든 시료는 측정 전 24시간 23 °C, 상대습도 50%에서 보존하였다. UTM test mode는 5 mm/min의 constant crosshead speed로 신장되었다. 각 시료의 인장강도(tensile strength)와 신장률은 5회 측정 후 평균치와 표준편차를 구했다.

결과 및 토론

Figure 2(a)는 PANI-DBSA의 FTIR/ATR 분석결과이다. 3000

~3300 cm⁻¹ 영역의 피크는 PANI-DBSA의 N-H 신축진동, 1560 cm⁻¹는 nitrogen quinoid ring (N=Q=N), 1480 cm⁻¹는 benzenoid ring (N-B-N)을 포함하는 것을 의미한다. 1150 cm⁻¹ 피크는 전자 밴드(electronic band) 또는 도핑에 의해 비편재화(delocalized)된 quinone ring의 C-N을 나타내며, 전기전도도와 연관된다.²⁹⁻³¹ Figure 2(c)는 HIPS의 FTIR/ATR 결과이다. 2900~3100 cm⁻¹ 피크는 C-H 신축진동, 1650과 1480 cm⁻¹ 피크는 aromatic ring의 C=C, 1600 cm⁻¹ 피크는 C=C 신축진동, 900~1000 cm⁻¹ 피크는 =C-H를 각각 나타낸다.

Figure 3(a)는 PANI-DBSA의 UV-vis 스펙트럼이다. 325~360 nm 피크는 PANI-DBSA에서 benzenoid 구조의 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 전이에 의해 나타나며, 400~430 nm 피크는 polaron $\rightarrow \pi^*$ band 전이에 의한 것이다. 770~830 nm 피크는 $\pi \rightarrow$ polaron band 전이이며, delocalized polaron을 나타낸 것이다.^{32,33} 400~430 nm와 770~830 nm 피크는 도핑 정도 및 polaron과 연관되며, 도핑 정도가 증가하면 피크들의 세기가 증가한다.^{34,35}

Figure 3(c)에서 HIPS의 UV-vis 스펙트럼은 특징적인 피크가 나

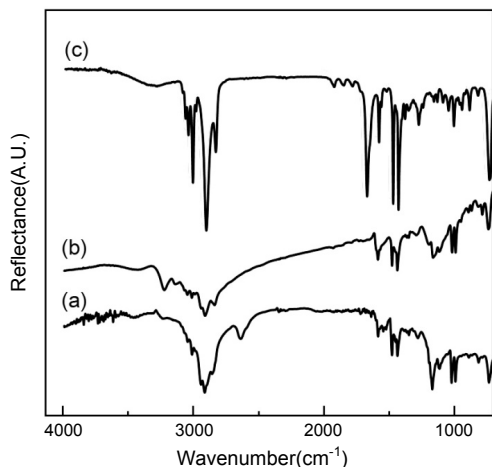


Figure 2. FTIR/ATR spectra of (a) PANI-DBSA; (b) PANI-DBSA/HIPS; (c) HIPS.

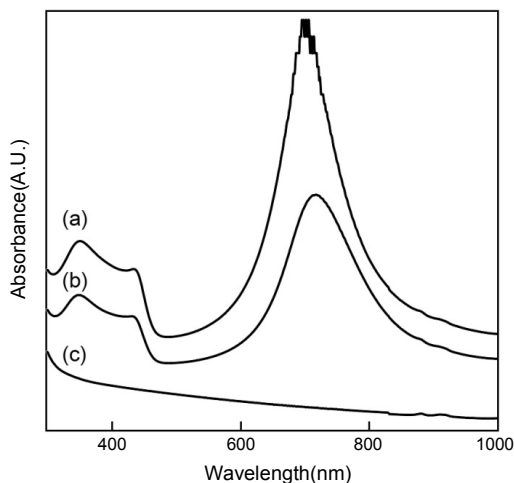


Figure 3. UV-vis spectra for (a) PANI-DBSA; (b) PANI-DBSA/HIPS; (c) HIPS.

타나지 않으며, 이는 HIPS에서 전기전도도 특성을 나타내는 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 전이가 일어나지 않는다는 것을 의미한다.

Figure 2(b)와 3(b)는 블렌드의 FTIR/ATR과 UV-vis 결과를 나타낸 것이다. PANI-DBSA를 HIPS와 블렌드함에 따라 PANI-DBSA의 특성은 점차 감소하였으나, PANI-DBSA의 전기적 특성을 나타내는 피크들은 여전히 확인되었다. 이로써 PANI-DBSA/HIPS는 전기적 특성을 보일 것으로 생각되어진다.

블렌드에서 PANI-DBSA의 분산성과 모폴로지는 전기전도도와 percolation threshold에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³⁶

Figure 4는 PANI-DBSA/HIPS 블렌드의 TEM 이미지이다. 약 1 μ m의 커다란 구형입자는 HIPS내의 PB이며, 0.1 μ m 이하의 작은 입자는 PANI-DBSA이다.

Figure 5는 블렌드의 SEM 이미지로서, PANI-DBSA 함량을 점차 증가시키면서 파단면을 관찰한 것이다. Figure 5(a), 5(b)는 각각 HIPS와 PANI-DBSA로서 비교적 규칙적이고 매끄러운 표면을 보인다. 반면에 Figure 5(c), (d)는 PANI-DBSA 함량이 증가할수록 모폴로지가 보다 거칠고 부분적으로 연신된 fibrillating 구조로 변화하는 것을 확인하였다. 블렌드의 TEM과 SEM 이미지에서, PANI-DBSA 입자는 HIPS내에서 분산성이 우수하며, 상분리는 일어나지 않은 것으로 관찰되었다. Silverstein 등의³⁷ 연구에 따르면 도펀트로 사용된 DBSA가 PANI를 둘러싸면서 HIPS와의 상용성과 입체 안정화(steric stabilization)를 증가시킨다. 또한 PANI-DBSA와 PS계열 고분자들간의 유사한 용해도 파라미터로 인한 높은 상용성으로 PANI-DBSA 입자는 HIPS내에서 분산성이 우수하였다. 이러한 특성은 HIPS내에서 PANI-DBSA의 망상구조 형성에 기여하였다.³⁶⁻³⁹ 또한 Zilberman 등의³⁶ 연구에서는 PANI-DBSA가 짧고 미세한 fibrillar 구조일 때, 전도경로 형성이 용이하였다.

Figures 4와 5에서 나타난 블렌드의 분산성과 모폴로지 관찰에 근거

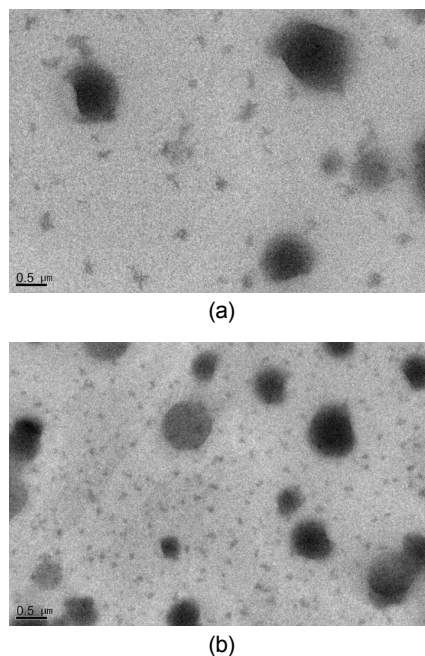


Figure 4. TEM images of (a) PANI-DBSA(9 wt%)/HIPS; (b) PANI-DBSA(47 wt%)/HIPS.

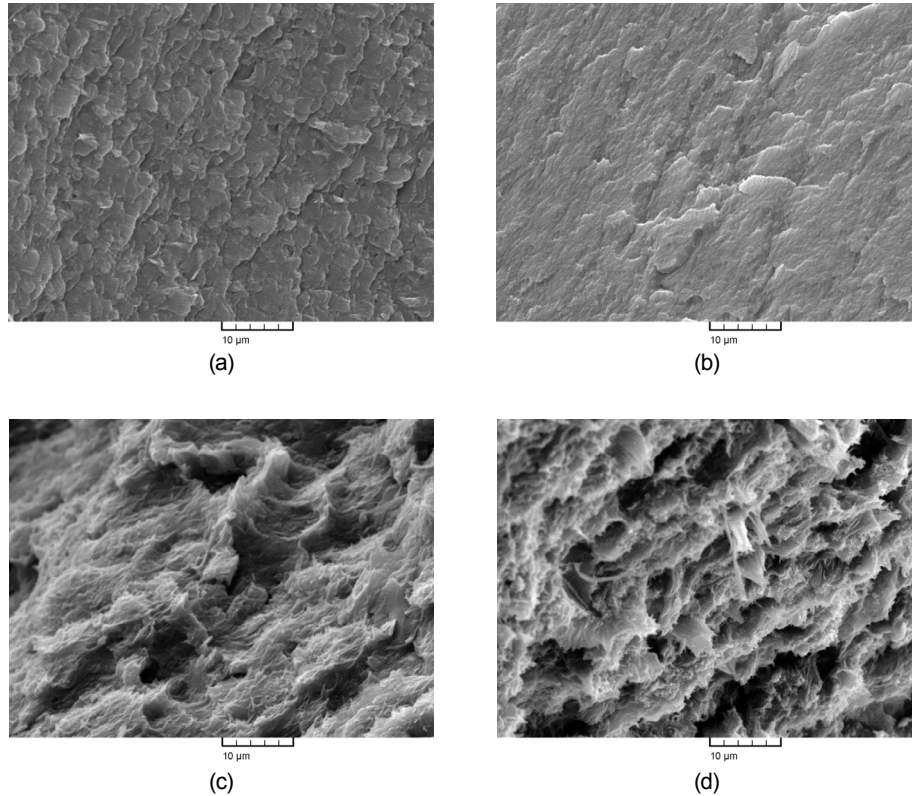


Figure 5. SEM fractographs of (a) HIPS; (b) PANI-DBSA; (c) PANI-DBSA(9 wt%)/HIPS; (d) PANI-DBSA(47 wt%)/HIPS.

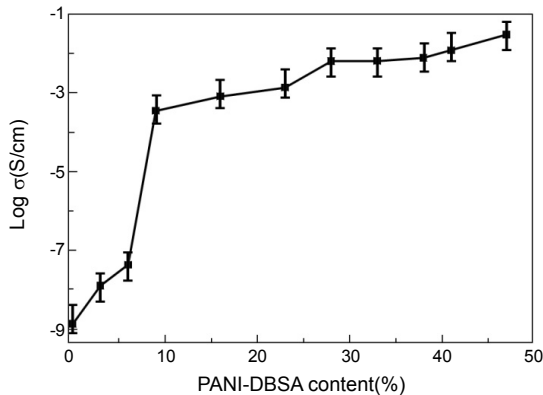


Figure 6. Electrical conductivity versus content of PANI-DBSA in the blend with HIPS.

하여 PANI-DBSA 함량이 낮은 블렌드에서 전도경로가 연결되어 percolation threshold 현상이 일어날 것으로 보인다.

Figure 6은 PANI-DBSA 함량에 따른 블렌드의 전기전도도 변화이다. 부도체인 HIPS에²⁰ 3부터 47 wt%까지 PANI-DBSA 함량이 증가하면서, 전기전도도가 증가하였다. 특히 PANI-DBSA 함량이 6 wt%에서부터 percolation threshold 현상이 일어났으며, percolation threshold 이하에서는 HIPS 내에서 PANI-DBSA의 전도경로가 잘 형성되지 않아 delocalized carrier의 이동이 원활하지 못함으로써 낮은 전기전도도를 보였다. 9 wt% 이상에서는 PANI-DBSA 입자의 망상구조가 형성됨으로써 delocalized carrier 이동이 원활해져 전기전도

도가 급격하게 4 order 이상 증가하였다.

또한 Figures 4와 5에서 나타난 바와 같이, HIPS 내에 PANI-DBSA가 섬유상으로 고루 분산되어 있기 때문에 PANI-DBSA 함량이 낮더라도 전도경로의 상호연결이 원활하게 이루어진 것이다.

PANI-DBSA 함량에 따른 블렌드의 인장강도와 신장률의 거동을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에서 인장강도는 PANI-DBSA 함량이 증가함에 따라 약 12 MPa(pure HIPS)에서 5 MPa(47 wt% PANI)까지 감소하였으며, 이와는 반대로 Figure 7(b)에 나타낸 신장률은 PANI-DBSA 함량에 비례하여 약 7%에서 13%까지 증가하였다. 이와 같은 거동은 Figure 4에서 보여주는 것과 같이 PANI-DBSA 함량증가에 따라 HIPS 내에서 PB 사이에 고르게 분포된 PANI-DBSA 입자농도가 증가하면서, 블렌드의 신장률 증가와 이에 따른 인장강도 감소가 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 거동의 증거로부터 Figure 5에서와 같이 PANI-DBSA 함량증가로 인해 파단표면의 거칠기(roughness)가 증가하였고, 이는 고분자소재가 보다 연성(ductility)으로 바뀌면서 관찰되는 전형적인 파단면 모폴로지라고 할 수 있다.

결론

기능성 양성자 산 DBSA를 계면활성제와 도펀트로 활용하여, 유화중합으로 PANI-DBSA를 합성하였다. 그리고 전도성고분자 PANI의 가공성과 기계적 특성을 향상하기 위하여 PANI-DBSA와 상용성이 우수한 HIPS를 용액 캐스팅하여 PANI-DBSA/HIPS 필름을 제조하였으며, 블렌드의 분산성과 모폴로지가 기계적 특성과 전기전도도에 미

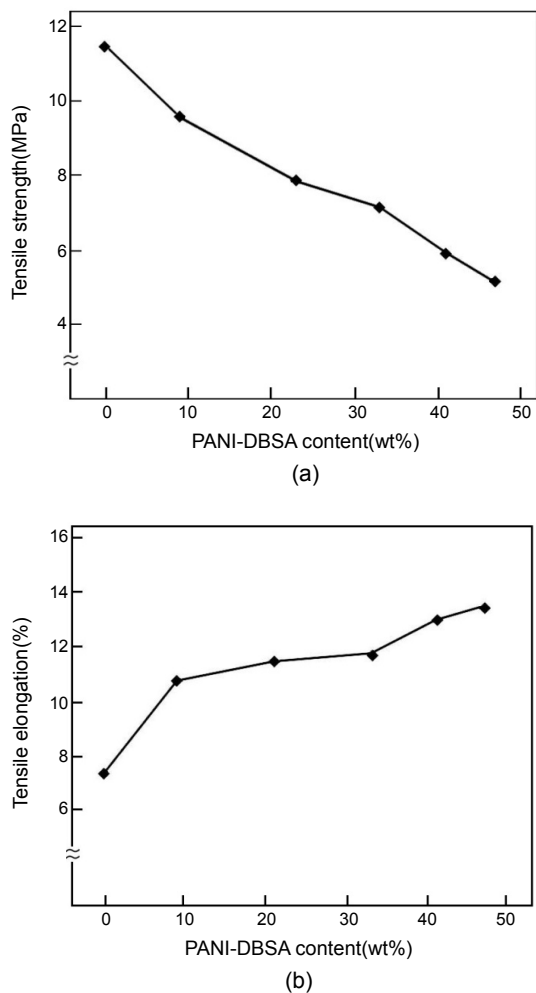


Figure 7. (a) Tensile strength; (b) tensile elongation of PANI-DBSA/HIPS as a function of PANI-DBSA content.

치는 영향을 관찰하였다. UV-vis와 FTIR/ATR을 사용하여 블렌드에서 전기전도도와 연관된 피크가 존재하는 것을 확인하였다. 또한 TEM과 SEM 이미지에서 PANI-DBSA가 HIPS 내에 고루 분산되었고, 모폴로지가 부분적으로 섬유상 전도경로가 형성되는 것으로 생각된다. PANI-DBSA 함량이 3에서 47 wt%까지 증가할 때, 전기전도도가 1.33×10^{-9} 에서 3.0×10^{-2} S/cm까지 상승하였고, percolation threshold는 6~9 wt% 사이에서 나타났다. PANI-DBSA 함량이 증가함에 따라, 블렌드의 인장강도는 감소하는 반면, 신장률은 증가하는 경향이 나타났다.

참 고 문 헌

1. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986.
2. S. Ray, A. J. Easteal, R. P. Cooney, and N. R. Edmonds, *Mat. Chem. Phys.*, **113**, 829 (2009).
3. S. K. Singh, R. K. Gupta, and R. A. Singh, *Synth. Met.*, **159**, 2478 (2009).
4. C. C. Liu, B. Y. Lu, J. Yan, J. K. Xu, R. R. Yue, Z. J. Zhu, S. Y. Zhou, X. J. Hu, Z. Zhang, and P. Chen, *Synth. Met.*, **160**,

- 2481 (2009).
5. H. W. Rhee and C. Y. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **2**, 149 (1991).
6. R. K. Paul, C. K. S. Pillai, and B. R. Mattes, *Synth. Met.*, **27**, 114 (2000).
7. M. T. Nguyen, P. Kasai, J. L. Miller, and A. F. Diaz, *Macromolecules*, **27**, 3625 (1994).
8. J. C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
9. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, D. J. Pine, and Y. Cao, *Synth. Met.*, **74**, 81 (1995).
10. D. C. Trivedi and S. K. Dhawan, *Synth. Met.*, **58**, 309 (1993).
11. B. Sanjai, A. Raghunathan, T. S. Natarajan, G. Rangarajan, S. Thomas, P. V. Prabhakaran, and S. Venkatachalam, *Phys. Rev. B*, **55**, 10734 (1997).
12. D. Maccines and L. B. Funt, *Synth. Met.*, **25**, 235 (1988).
13. M. Morita and I. Hashida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1073 (1990).
14. E. Dallas, *J. Mater. Sci.*, **27**, 453 (1992).
15. V. E. Bondarenko, T. S. Zhuravleva, O. N. Efimov, and G. V. Nikolaeva, *Synth. Met.*, **102**, 1228 (1999).
16. P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, and S. K. De, *Synth. Met.*, **122**, 455 (2001).
17. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
18. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **57**, 3514 (1993).
19. C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **53**, 293 (1993).
20. W. J. Kim, T. Y. Kim, J. W. Ko, Y. S. Kim, C. M. Park, and K. S. Suh, *Trans. KIEE*, **53C**, 305 (2004).
21. H. G. Jeoung, D. W. Chung, K. H. Ahn, S. J. Lee, and S. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **25**, 744 (2001).
22. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2173 (1995).
23. M. Kryszewski, *Synth. Met.*, **45**, 289 (1991).
24. X. H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa, S. Nakagawa, and M. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3597 (1994).
25. R. M. Scarisbrick, *J. Phys. D*, **6**, 2098 (1973).
26. E. Ruckenstein and Y. Sun, *Synth. Met.*, **74**, 107 (1995).
27. S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 783 (2009).
28. A. G. MacDiarmid, Y. Min, J. M. Wiesinger, E. J. Oh, E. M. Scherr, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **55**, 753 (1993).
29. W. R. Salaneck, B. Liedberg, O. Inganäs, R. Erlandsson, I. Lundström, A. G. MacDiarmid, M. Halpern, and N. L. D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 191 (1985).
30. J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, *Synth. Met.*, **24**, 231 (1988).
31. E. Ruckenstein and S. Yang, *Synth. Met.*, **53**, 283 (1993).
32. Y. P. Mamunya, Y. V. Muzychenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, and M. Shut, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 90 (2002).
33. Y. Xia, J. M. Wiesinger, and A. G. MacDiarmid, *Chem. Mater.*, **7**, 443 (1995).
34. B. J. Kim, S. G. Oh, M. G. Han, and S. S. Im, *Synth. Met.*, **122**, 297 (2001).
35. M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, and S. S. Im, *Synth. Met.*, **126**, 53 (2002).
36. M. Zilberman, G. I. Titelman, A. Siegmann, Y. Haba, M. Narkis, and D. Alperstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 243 (1997).
37. Y. Roichman, M. S. Silverstein, A. Siegmann, and M. Narkis, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38**, 145 (1999).
38. X. H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa, S. Nakagawa, and M. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3597 (1994).
39. R. M. Scarisbrick, *J. Phys. D*, **66** 2098 (1973).