

# 연료전지용 양이온 전도성이 증가된 디페닐 단위를 갖는 블록공중합체 혼성막 제조 및 특성

김애란<sup>†</sup>

캔유택 연구개발센터

## Preparation and Characterization of Hybrid Membrane for Block Copolymer Containing Diphenyl Unit Increasing Cationic Conductivity for Fuel Cells

AE RHAN KIM<sup>†</sup>

R&D Center for CANUTECH, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
canutech@hanmail.net

Received 14 September, 2017

Revised 28 September, 2017

Accepted 30 October, 2017

**Abstract >>** Sulfonated fluorinated block copolymers having diphenyl units were mixed with the sulfonated cationic conductive polymers at an optimum mixing ratio to form hybrid membranes for fuel cells and their characteristics were studied. 2D and 3D AFM topology analysis confirmed that the number of hydrophilic units in the hybrid membrane was improved. Through the FE-SEM, the microstructure of the hybrid membrane implied hydrogen bonding and pi-pi interactions, and EDAX confirmed carbon, oxygen, sulfur, and fluorine. The thermogravimetric analysis showed that the hybrid membrane was thermally stable and the hydrophilicity of the hybrid membrane was increased by the contact angle of water droplets. As a result, it was confirmed that the cation conductivity increased by a factor of 1.8 times as the number of acidic domains in the hybrid film increased.

**Key words :** Fuel cell(연료전지), Hybrid membranes(혼성막), Block copolymer(공중합체), Polymer electrolyte membranes(고분자 전해질막), Cationic conductivity(양이온 전도성)

## 1. 서론

양성자 교환 멤브레인 연료전지(FEMFC)는 화석연료의 급격한 고갈로 인한 환경 문제를 완화할 수 있는 청정에너지 장치이다. 슬론화 불소화된 고분자 전해질들은 산화제와 자유라디칼에 대한 우

수한 저항성, 소수성 거동, 치수 안정성과 높은 기계적 강도와 같은 인상적인 성질들을 제공하는 동시에 합리적인 양성자 전도도를 나타낼 수 있다. 또한 사슬들의 불소화 네트워크는 전지저항이 거의 없으며 아주 내구성이 좋은 고분자전해질 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)를

제조하기 위해 나피온과 같은 바인더와 더불어 양성자 교환막(proton exchange membrane, PEM)의 적합성을 향상시키기 위해서 도움을 준다. 다양한 장기 안정성, 기계적 및 전기적 특성, 고효율을 갖는 저단가의 폴리케톤, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리(프탈라지논) 등이 연구되었다<sup>1-3)</sup>. 이러한 고분자막 대부분은 연료전지 성능뿐만 아니라 상당한 기계적 강도 및 양성자 전도도를 나타낸다. 그러나 여전히 그것들은 좋은 양성자 교환막의 필요조건들을 충족시키는데 부족하다. 반면 최근에, 고분자막 성능들은 더 좋은 양성자 전도도 및 열 기계적 성질을 얻기 위해서 혼성막, 가교결합막 또는 복합막으로 널리 조사되고 있다<sup>4-9)</sup>. 최근 열적 기계적 특성과 술폰화산 잔기들의 단위 부피비를 향상시키기 위해 술폰화된 PvdF-HFP를 술폰화된 PEEK로 혼합하는 혼성막의 특성을 가지는 연구를 발표하였다<sup>10)</sup>. 이는 20%의 술폰화된 PvdF-HFP를 사용하였을 때 혼성막이 더 높은 물함습률, 이온교환능력, 양성자 전도도 및 기계적 강도를 입증하는 연구이다. 또한 메쓰아클릴산 고분자 전해질 마이크로캡슐을 함유하는 술폰화된 PEEK 복합막과 그들이 이미다졸 이온성 액체가 스며드는 것을 입증하는 연구가 발표되었다<sup>11)</sup>. 이는 복합체 내에서 마이크로 캡슐들은 과도한 이온성 액체를 저장하기 위한 추가적인 공간을 제공하여 손쉬운 양성자 전도를 위해 확장된 네트워크의 생성을 이끌어 내는 연구이다. 결론적으로 고분자 혼성막은 유기영역 사이의 공동상승효과, 쉽고 균일한 혼성능력, 막을 형성하려는 경향이 높은 것으로 높이 평가되고 상당한 주목을 받았다.

본 연구에서, 양이온 전도성이 증가된 혼성막을 개발하기 위해 디페닐 단위를 갖는 술폰화된 친수성 고분자와 불소화 소수성 고분자로 이루어진 블록공중합체(DPSFBC)를 이용하였다<sup>12)</sup>. 여기에 술폰화폴리이씨이씨케톤(SPEEK)<sup>13)</sup>을 중량비에 따라 혼합비율을 최적화하여 혼성막 DPSFBC/SPEEK-x를 제작하여 이들의 특성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시 약

4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCPSBP), 4,4'-dihydroxybiphenyl (DHB), decafluorobiphenyl (DFBP), 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphenol (HFIP), chlorosulfonic acid (ClSO<sub>3</sub>H), N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), 톨루엔은 Sigma - Aldrich사에서 구입하였으며, 에틸 에테르(무수)는 Alfa Aesar Company로부터 구입하였다. 농축 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-95%)은 대한민국 대정 화학에서 구입한 것이다. 무수 탄산 칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)은 한국의 삼전화학으로부터 입수하였다. 디페닐 단위를 갖는 술폰화 불소화 블록공중합체(DPSFBC)<sup>12)</sup>와 술폰화 폴리이씨이씨케톤(SP-EEK)<sup>13)</sup>은 합성하여 사용하였다.

### 2.2 DPSFBC 막과 DPSFBC/SPEEK-x 혼성막 제조

친수성 올리고머는 sBCPSBP (2.50 g, 3.25 mmol)과 DHB (0.66 g, 3.57 mmol)를 용매 DMAc (10 mL)와 톨루엔(15 mL)에 녹였으며 염기는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.98 g, 7.15 mmol)을 사용하여 친핵성 방향족치환 반응으로 합성하였다. 소수성 올리고머는 HFIP (1.00 g, 2.97 mmol)와 DFBP (1.09 g, 3.26 mmol)를 용매 DMAc (10 mL)와 톨루엔(15 mL)에 녹였으며 염기는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.90 g, 6.52 mmol)을 사용하여 친핵성 방향족치환반응으로 합성하였다. 합성한 친수성 올리고머(0.54 g, 1.50×10<sup>-2</sup> mmol)와 소수성올리고(0.9 g, 1.50×10<sup>-2</sup> mmol)를 1:1의 몰 비율로 하여 용매 DMAc (10 mL)와 톨루엔(15 mL)에 녹였으며 염기는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.90 g, 6.52 mmol)을 사용하여 친핵성 방향족치환반응으로 디페닐 단위를 갖는 술폰화 불소화된 블록공중합체(DPSFBC)를 합성하였다<sup>12)</sup>. DP-SFBC 막은 DPSFBC 0.2 g, 3 중량% 용액을 형성하기 위해 DMF에 용해시킨 후 80°C에서 36시간 동안 교반한 후 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하여 90°C에서

15시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 얻었다. DPS-FBC/SPEEK-x 혼성막 제조는 다음과 같다. DPSFBC 막 0.2 g, 3 중량% 용액을 형성하기 위해 DMF에 용해하고, 이어서 중량비(5 wt%, 15 wt%)에 맞게 SPEEK를 각각 추가한 후 80°C에서 3일 동안 교반하였다. DPSFBC와 SPEEK의 혼성 용액을 깨끗한 유리 접시에 캐스팅하고, 80°C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하여 DPSFBC/SPEEK-5와 DPSFBC/SPEEK-15 혼성막들을 제조하였다. 제작한 DPS-FBC에 대한 SPEEK의 중량 혼성비율에 따라 DPS-FBC/SPEEK-5과 DPSFBC/SPEEK-15라 명명하였고, 각각의 혼성막은 지름이 12 cm이고 두께가 약 60-100 μm으로 투명하고 황갈색의 색상으로 얻었다. DPSFBC 막과 DPSFBC/SPEEK-x 혼성막 시료를 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 90°C에서 1시간 동안 담가 불순물을 제거하였다. 막 시료를 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 90°C에서 1시간 동안 담가 두어 나트륨형태를 산성기를 활성화한 후, 3차 증류수로 충분히 세척하고 필름을 80°C에서 12시간 동안 건조한 후 분석하였다.

### 2.3 측정

복합막의 표면 및 단면 모폴로지는 정량적 에너지 분산 X선(EDX) 스펙트럼 분석기와 함께 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) (SUPRA 40VP)을 이용하여 특성화하였다. 이 장비는 직접 및 교차 감지기로 구성되었다. 막 샘플의 표면 토포 그래프의 차이를 결정하기 위해 원자 현미경(AFM)을 사용하였다. 분석은 300 kHz 캔틸레버 주파수에서 접촉 모드로 수행되었다. 반경 20 nm, 스프링 상수 40 N/m의 초경량 안티몬 도핑 실리콘 팁을 측정에 사용하였다. 열 중량 분석기(TGA)를 사용하여 멤브레인의 열 안정성을 Q50 열 분석 시스템-TA Instruments에서 30°C에서 800°C로 질소가스 조건 하에서 5°C/min의 승온 속도로 측정하였고, 접촉각(contact angle)은 독일 Kruss GmbH의 DSA10을 사용하였고, 양이온 전도성(proton conductivity) 테스트는 Bakk-tech사의 4개의 프로브 Teflon 셀과

SCI-Tech사의 컴퓨터 프로그램 및 기기를 사용하여 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

DPSFBC은 DMAC, DMF, DMSO 및 NMP를 포함하는 비양성자성 용매에 녹았고, 물, 디클로메탄, 아세톤 및 테트라하이드로 푸란을 포함하는 양성자성 용매에는 녹지 않았다. DPSFBC에 술폰화가 잘된 SPEEK를 중량비에 따라 혼성함으로써 DPS-FBC/SPEEK-5와 DPSFBC/SPEEK-15 혼성막을 손쉬운 용액 주조방식에 의해 제조하였으며 구조와 가능한 상호작용은 Fig. 1로 나타내었다.

Fig. 2는 각 혼성막의 특성을 비교하기 위해, DPS-FBC 및 DPSFBC/SPEEK-5, DPSFBC/SPEEK-15, SPEEK 막들의 2D 및 3D AFM 토폴로지에 의해 나타내었다. 획득된 이미지를 각 막의 이미지 크기는 2×2 μm이고, 어두운 영역은 친수성 영역과 관련된 반면 밝은 영역은 소수성 영역과 연관되어 있다. SPEEK의 5-15 wt%를 혼합하자마자, 산성 그룹들의 수가 더 많아져서 소수성 도메인의 크기가 상당히 감소하였다. DPSFBC, DPSFBC/SPEEK-5, DPS-FBC/SPEEK-15, SPEEK막들에 대한 거칠기는 3D AFM 토폴로지(Fig. 2(e)-(h))에서 12.9, 10.2, 7.98 nm로 나타났고, 이에 반해 SPEEK는 1.12 nm를 나타남을 확인하였다. 3D AFM 토폴로지에서 거칠기 값이 감소함으로 혼성막에서 친수성 단위 수를 총체적으로 개선되었음을 확인하였다.

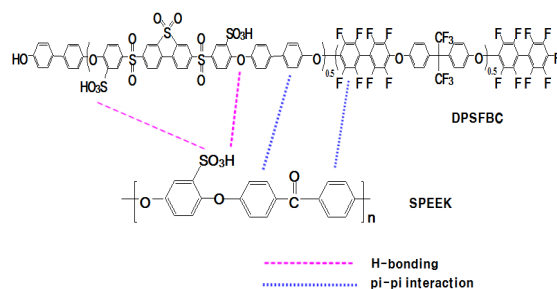
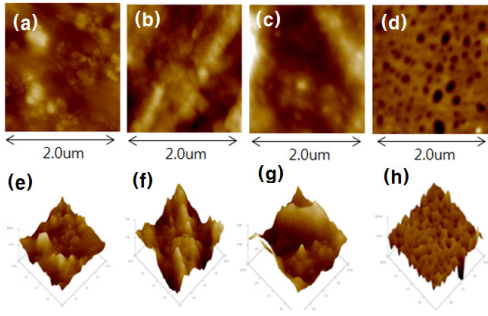
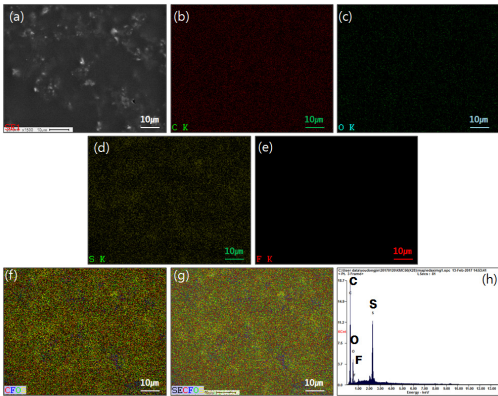


Fig. 1. Structure of possible interaction exerted between the DDPSFBC and SPEEK

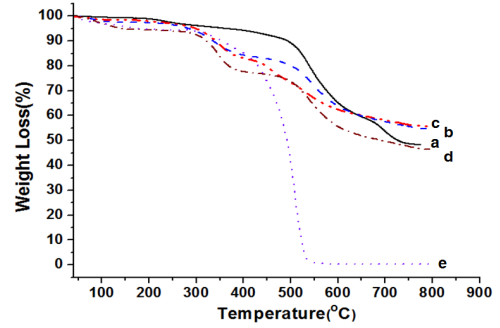


**Fig. 2.** 2D AFM topographies of membranes of (a) DPSFBC, (b) SFBC/SPEEK-5, (c) SFBC/SPEEK-15, (d) SPEEK; 3D AFM topographies of membranes of (e) DPSFBC, (f) SFBC/SPEEK-5, (g) SFBC/SPEEK-15, (h) SPEEK

Fig. 3(a)는 혼성막 DPSFBC/SPEEK-15의 FE-SEM 미세구조를 나타내었다. 멤브레인에서 어두운 영역들은 친수성 영역을 반영하는 반면에 밝은 영역들은 소수성 영역을 나타낸다. 서로 분리된 친수성 및 소수성 도메인들과 함께 평평하고 깨끗하게 상이 분리된 형태를 나타냈다. SPEEK의 15 wt%를 추가한 후에, 멤브레인에서 친수성 영역의 높은 농도 때문에 소수성 물질의 감소되었다. DPSFBC/SPEEK-15의 미세구조는 수소결합과  $\pi$ - $\pi$ 상호작용으로 친수성 영역이 서로 뭉쳐 있다. 해당 원소 매핑 (Fig. 3(b)-(g))과 에너지분산 X선 스펙트럼(EDX, Fig. 3(h))은 탄소, 산소, 황, 불소가 혼성막에 존재한다는 것을 확인하였다.



**Fig. 3.** FE-SEM image of (a) selected area of SFBC/SPEEK-15 membrane, (b-g) corresponding elemental mapping images SFBC/SPEEK-15 membrane, and (h) EDX analysis of SFBC/SPEEK-15 membrane



**Fig. 4.** TGA of membranes of (a) DPSFBC, (b) SFBC/SPEEK-5, (c) SFBC/SPEEK-15, (d) SPEEK, and (e) Nafion 117

Fig. 4은 제조된 멤브레인들의 TGA 그래프로 각 멤브레인들의 열중량분석을 보여준다. 그래프에서 나타내는 것처럼, DPSFBC, DPSFBC/SPEEK-5, DPSFBC/SPEEK-15, SPEEK은 유사한 종류의 3단계 무게손실을 나타내었다. 40-200°C에서는 물 분자의 탈착 때문인 것이고, 200-500°C에서는 SO<sub>3</sub>H 잔여물의 탈착 때문에 있는 것이며 이것은 공중합체의 술폰화를 나타낸다. 그리고 500°C에서는 고분자의 방향족 골격의 붕괴의 결과이다. SPEEK의 첨가와 더불어, 혼성막은 DPSFBC에 비해 지연된 무게손실을 드러냈다. 혼성막은 DPSFBC에 비해 지연된 무게손실을 드러냈다. 그리고 그것은 계면 상호작용을 통한 방향족 공중합체의 골격의 움직임을 방해함으로써 공중합체의 열적 안정성을 효과적으로 향상시킨다. 800°C의 온도에서, 무게 손실 후 남아있는 양이 DPSFBC 막은 48.17%인 반면, DPSFBC/SPEEK-5 및 SBC-50/SPEEK-15 혼성막 55.24%, 55.77%로 증가함을 확인하였다. Nafion-117 막은 400°C 이상에서 주 골격인 지방족 분해가 나타났으며, 방향족 골격을 갖는 SPEEK 막보다도 상대적으로 낮은 온도이다.

Fig. 5의 물방울의 접촉각 이미지는 고분자 전해질막 표면의 친수성을 특성을 확인하는 중요한 역할을 한다. 제작된 DPSFBC, DPSFBC/SPEEK-5, DPSFBC/SPEEK-15 대한 표면에서의 물방울 접촉각의 결과는 96.4°, 90.74°, 85.13°로 나타났다. 이 결과는 SPEEK 함량이 증가함에 따라 막의 친수성

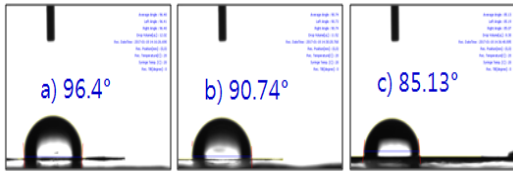


Fig. 5. Contact-angle images of membranes of (a)DPSFBC, (b)SFBC/SPEEK-5, (c)SFBC/SPEEK-15

이 증가함을 확인하였다.

Fig. 6은 DPSFBC 고분자막, DPSFBC/SPEEK-5, DPSFBC/SPEEK-15 혼성막에 대한 양이온 전도도 그래프이다. 양이온 전도도는 전해질 막을 2.5×0.5 cm로 만든 후 100% 가습 상황에서 30℃, 60℃ 및 90℃로 온도를 변화시키며 측정한다. 아래의 식을 이용하여 이온전도도를 얻었다. 여기서,  $\sigma$ 은 이온전도도를 나타내며, L은 측정 전극사이의 길이(cm), R은 저항( $\Omega$ ), W는 막의 너비(cm)이고, T는 두께(cm)를 나타낸다<sup>14-16</sup>.

$$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} = L / (R \times W \times T)$$

고분자전해질 연료전지막에서 양이온 이동은 연료전지의 효율성에 매우 영향을 주는 중요한 과정이다. DPSFBC 고분자막이 42 mS/cm 양이온 전도성을 나타낸 반면, DPSFBC/SPEEK-5와 DPSFBC/SPEEK-15 혼성막에 대한 양이온 전도성은 각각 58 mS/cm과 75 mS/cm였다.

증가된 양이온 전도성은 아주 많은 친수성 반복 단위체들의 원인이 되었다. SPEEK의 첨가가 설폰산 그룹의 다발 당 체적을 증가시키고 수소결합과 파이-파이 상호작용 연계를 확장시킴으로써 DPSFBC/SPEEK-15 혼성막에 대한 전도성을 더욱 증가시켰다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 디페닐 단위를 갖는 술폰화된 친수성 고분자와 불소화 소수성 고분자로 이루어진 블록공중합체인 DPSFBC를 이용하여 술폰화가 잘

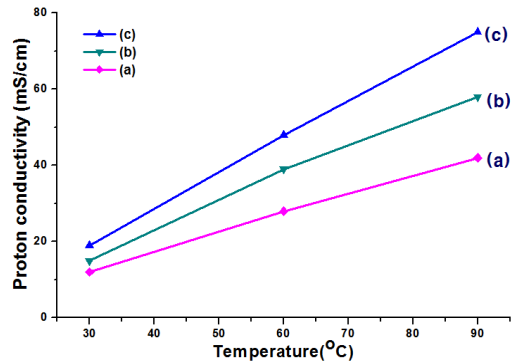


Fig. 6. Proton conductivity of membranes of (a)DPSFBC, (b)SFBC/SPEEK-5, (c)SFBC/SPEEK-15

된 SPEEK와 혼합비율을 최적화하여 혼성막 DPSFBC/SPEEK-x를 제작하여 그들의 향상된 특징을 연구하였다.

1) 2D 및 3D AFM 토폴로지에 의해 혼성막의 산성 그룹들의 수가 더 많아져서 친수성 영역의 크기가 증가하였으며, 3D AFM 토폴로지에서 거칠기 값이 감소함으로 혼성막에서 친수성 단위 수를 총체적으로 개선되었음을 확인하였다.

2) FE-SEM을 통해 혼성막의 미세구조는 수소결합과  $\pi$ - $\pi$  상호작용으로 친수성 영역이 서로 모아졌음을 암시하였으며, EDAX을 통해 탄소, 산소, 황, 불소가 존재한다는 것을 확인하였다.

3) 열중량분석을 통해 혼성막은 열적으로 안정하고 물방울의 접촉각으로 혼성막의 친수성이 증가함을 확인하였다.

4) 결과적으로 혼성막에서의 산성 영역의 수가 향상됨으로 양이온이 증가됨에 따라 양이온 전도성이 1.8배의 계수만큼 증가하였다는 것을 확인하였다.

#### 후 기

본 논문은 전북테크노파크의 출연금으로 수행한 “15년도 산학연 핵심기술개발사업(Grants No. 2015 0930-C1-033)”으로 수행되었다.

## References

1. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 234, 2004, pp. 75-81.
2. N. Cornet, G. Beaudoin, and G. Gebel, "Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 22-23, 2001, pp. 681-687.
3. G. Xiao, G. Sun, D. Yan, P. Zhu, and P. Tao, "Synthesis of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone)s by direct polymerization", *Polymer*, Vol. 43, 2002, pp. 5335-5339.
4. G. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, "High proton conductivity and low fuel crossover of poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylen-silica sulfuric acid composite membranes for direct methanol fuel cells", *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 11, 2011, pp. 896-902.
5. J. H. Won, H. J. Lee, K. S. Yoon, Y. T. Hong, and S. Y. Lee, "Sulfonated SBA-15 mesoporous silica-incorporated sulfonated poly(phenylsulfone) composite membranes for lowhumidity proton exchange membrane fuel cells: anomalous behavior of humidity-dependent proton conductivity", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 9202-9211.
6. M. Vinothkannan, R. Kannan, A. R. Kim, G. G. Kumar, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, "Facile enhancement in proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) using functionalized graphene oxidesynthesis, characterization and application towards proton exchange membrane fuel cells", *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 294, 2016, pp. 1197-1207.
7. G. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, and R. Elizabeth, "High ion and lower molecular transportation of the poly vinylidene fluoride-hexafluoropropylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell applications", *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 5922-5928.
8. A. H. N. Rao, S. Y. Nam, and T. H. Kim, "Crosslinked poly(arylene ether sulfone) block copolymers containing pendant imidazolium groups as both crosslinkage sites and hydroxide conductors for highly selective and stable membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 5919-5930.
9. M. Vinothkannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, "Ternary hybrid (SPEEK/SPVdF-HFP/GO) based membrane electrolyte for the applications of fuel cells: profile of improved mechanical strength, thermal stability and proton conductivity", *RSC. Adv.*, Vol. 6, 2016, pp. 108851-108863.
10. A. Bagheri, M. Javanbakht, H. Beydaghi, P. Salarizadeh, A. Shabanikiac, and H. S. Amoli, "Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene based blend roton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications", *RSC. Adv.*, Vol. 6, 2016, pp. 39500-39510.
11. H. Zhang, W. Wu, Y. Li, Y. Liu, J. Wang, B. Zhang, and J. Liu, "Polyelectrolyte microcapsules as ionic liquid reservoirs within ionomer membrane to confer high anhydrous proton conductivity", *J. power sources*, Vol. 279, 2015, pp. 667-677.
12. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Artificially designed, low humidifying organic-inorganic (SFBC-50/FSiO<sub>2</sub>) composite membrane for electrolyte applications of fuel cells", *Compos. B. Eng.*, Vol. 130, 2017, pp. 103-118.
13. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Sulfonated-fluorinated copolymer blending membranes containing SPEEK for use as the electrolyte in polymer electrolyte fuel cells (PEFC)", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 42, 2017, pp. 4349-4365.
14. R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, and G. L. Nelson, "Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, 2000, pp. 1677-1681.
15. M. Vinothkannan, A. R. Kim, G. G. Kumar, J. M. Yoon, and D. J. Yoo, "Toward improved mechanical strength, oxidative stability and proton conductivity of an aligned quadratic hybride(SPEEK/FPAPB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FGO) membrane for application in high temperature and low humidity fuel cells", *RSC. Adv.*, Vol. 7, 2017, pp. 39034-39048.
16. D. J. Yoo, S. H. Hyun, A. R. Kim, G. G. Kumar, and K. S. Nahm, "Novel sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing bisphenylsulfonyl biphenylmoiety: structural, thermal, electro-chemical and morphological characteristics", *Polym. Int.*, Vol. 60, 2011, pp. 80-92.