

혼성복합재료의 계면 특성 분석

하 창 식 · 안 기 열 · 조 원 제

Characterization of Interface in Hybrid Composites

Chang-Sik Ha, Ki Youl Ahn, and Won-Jei Cho

ABSTRACT

In this article, the characterization of the interface of hybrid composites was discussed. Interfacial interaction in organic/inorganic hybrid composites, especially silica-containing hybrids can be characterized by fluorescence spectroscopy, small angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and ^{29}Si NMR spectroscopy measurements

1. 서 론

현재 연구가 활발하게 진행되고 있는 복합재료의 연구에서 유기물의 장점과 무기물의 장점을 조합한 새로운 재료인 유기/무기 혼성복합재료를 만드는 데 많은 노력이 기울여지고 있다. 특히 유기 고분자는 가볍고, 유연하며, 가공성이 우수한 반면에, 세라믹은 상대적으로 유기물보다 내열성, 단성, 표면경도, 투명성이 우수하기 때문에, 이들을 조합하여 새로운 재료를 만드는 것은 여러 면에서 유용하다고 볼 수 있다.

유기물과 무기물을 조합하여 복합재료를 만들 때, 예전에는 유기고분자재료에 무기물 filler를 첨가해서 기계적 강도나 열 안정성 등을 향상시켰다. 이러한 재료를 제1세대 복합재료라고 부른다. 유기-무기 재료를 분자분산 수준에서 복합화한 것을 제2세대 복합재료라고 할 수 있다.^[1] 또한 제2세대 복합재료 중에서도 유기성분과 무기성분 사이의 계면 특성에 의해 세분하여 분류하고 있는데 하나는 유기성분과 무기성분 사이에 공유

결합이 없는 것이고, 다른 하나는 유기와 무기성분 사이에 강한 화학결합, 즉 공유결합으로 연결된 것을 말한다.^[2] 기존의 세라믹 공정은 높은 온도에서 소결하는 공정이 있으므로 유기/무기 복합재료를 만드는 데 부적합하나, 이러한 단점을 보완하기 위해 상대적으로 낮은 온도에서 공정이 가능한 sol-gel 법^[3]을 이용하여 유기/무기 혼성복합재료를 제조할 수 있다. 이 sol-gel 법은 무기 전구체(inorganic precursor)의 가수분해와 축합반응으로 이루어진다.^[3] 이러한 유기물과 무기물을 조합하여 만든 유기/무기 혼성복합재료를 만드는 시도 중의 하나로서 복합재료의 분산상(domain)의 크기를 nm 수준 또는 분자레벨에서 제어해서 재료에 고기능성을 부여하는 방법이 있는데, 이때 폴리머에 금속이나 세라믹스 등을 첨가해서 유기-무기 하이브리드(hybrid)를 얻는 것이 신기술로 주목받고 있다.^[1]

졸-겔 공정에 의해 얻어지는 하이브리드의 분산상의 크기는 일반적으로 nm 수준이거나 분자 레벨이므로, 계면 접착력이 커서 morphology가 미

• 2000년 6월 20일 접수(received)

• 부산대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea).

세하고, 따라서 투명하고 다양한 성능을 갖는 소재가 얻어진다.^[1]

유기-무기 고분자 하이브리드는 투명성이 우수하고, 내마모성이 좋으며, 유연하다. 따라서 광학소재, 도료 및 코팅, 전자 재료, 산소 차단막, 생체 적합성 소재, 다공질체 등 관련 특성에 따라 여러 분야에서 사용될 수 있다.^{[1], [4]}

현재 여러 선진국에서 연구되고 있는 하이브리드는 매우 종류가 다양하지만, 그중에서 강력한 수소결합을 할 수 있는 유기고분자와 실리카의 전구체(precursor)를 사용하는 경우에 특별한 다른 전처리가 필요 없이 쉽게 유기고분자/실리카 하이브리드를 만들 수 있어 주목된다. 이러한 하이브리드에 이용되고 있는 유기고분자로는 poly(methyl methacrylate)(PMMA),^[5-6] poly(vinyl acetate)(PVA),^[7] poly(oxazoline)(POZO)^[8-9] 등이 있다.

그리고 내열성이 우수한 폴리이미드(polyimide)를 이용한 폴리이미드-실리카 하이브리드^[10-11]는 전자재료 및 항공재료 용도로 개발되고 있고 또한, Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-실리카 하이브리드^[5-6]는 주로 광도파로 및 기타 광학재료의 용도로 개발되어지고 있다.

특히 유기-무기 하이브리드의 제조에 있어서 유기성분/무기성분 사이의 계면(interface)은 하이브리드의 최종 물성에 지대한 영향을 주기 때문에 이에 대한 연구가 아주 중요하다고 볼 수 있다. 본 총설에서는 하이브리드의 계면 연구 중 유기-무기 혼성복합재료의 계면 특성을 어떻게 분석하는가에 대해 최근 문헌들을 중심으로 간략히 다루고자 한다.

일반적으로 계면이란 두 상이 접촉하고 있는 면을 지칭하지만, 그 경계 부근에는 양쪽 상과는 다른 구조 및 성질을 가진 계면 층 또는 계면 영역이 존재한다. 두 재료간의 상호작용의 양과 질은 계면의 결합강도에 크게 기여한다. 공유결합이 질적으로는 가장 강하고, 수소결합, van der waals 결합의 순서로 약해지지만 계면 결합의 세기는 결합의 질과 결합 점의 밀도에 의해 정해진다.^[12] 계면의 구조나 성질은 각종 분석기법으로 조사하고 있는데 본 총설에서는 그중에 하이브리드의 계면, 특히 계면에서의 상호작용해석에 유용한 분석 방법에 대해 소개하고자 한다.

2. 형광분석기

(Fluorescence Spectroscopy)

형광분석기는 고체고분자의 동적 성질과 구조를 조사하는 데 매우 유용하고 X-ray 분석을 보완해준다.^[13-18]

또한 형광분석기가 고분자 블렌드의 계면 상호작용이나 상용성을 조사하는 데 유용함^[19]에도 불구하고 유기/무기 혼성복합체의 형광분석 연구가 거의 없었는데 Leezenberg나 Frank^[14]가 처음으로 유기/무기 혼성복합재료에서 형광분석기를 사용하였다.

이 후, Ha 등^[20]은 dianhydride는 biphenyl-tetracarboximide(BPDA)로 같으나 diamine 종류가 다른 phenylenediamine(PDA) 및 oxydiphenyldiamine(ODA) 두 가지 종류의 폴리이미드(PI)와 실리카(Si)의 유기/무기 혼성복합재료의 계면 연구에서 무기 입자와 고분자 매트릭스 사이의 계면에서의 상호작용을 형광분석기로 연구하였다. Figure 1^[20]은 350 nm에서 여기된 BPDA-PDA PI와 BPDA-ODA PI 필름의 발광 피크이다. 폭 넓은 발광 피크가 각각 542, 571 nm에서 나타난다.

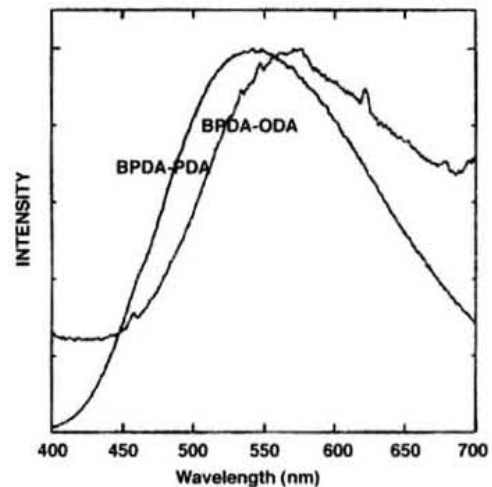


Figure 1. Emission spectra of the BPDA-PDA and ODA PI films, which were excited at 350 nm.^[20]

Figures 2, 3^[20]은 각각 실리카의 전구체로 사용한 tetraethoxysilane(TEOS) 함량에 따른 BPDA-PDA poly(amic acid)(PAA)/TEOS 용액, BPDA-ODA PAA/TEOS 용액, 스핀코팅된 PAA/TEOS 필름, PI/Si 필름의 발광 피크에 대한 파장을 나타내고 있다. 이 그림에서 BPDA-PDA PAA/TEOS와 BPDA-ODA PAA/TEOS 용액의 발광 피크는 각각 480, 400 nm에서의 여기된 파장으로 얻어졌다. BPDA-PDA와 BPDA-ODA 두 계 모두 스핀코팅된 PAA/TEOS 필름과 비교해서 PI/Si 필름의 발광 피크가 장파장으로 이동되는 것은 흔히 볼 수 있는 결과이다; 이는 열적 이미드화 동안 PAA/TEOS가 PI/Si 필름으로 변화되는 과정에서 시스템의 분자 패킹과 배향에서의 변화가 일어나기 때문이다. 장파장으로의 이동은 페닐기(전자 주개)와 이미드(전자 받개) 사이에 분자간 혹은 분자 내 전하이동 착체(charge-transfer complex) 형성 때문이라고 보고되었다.^{[14-16],[18]} 그러나 두 그림에서 분명한 차이는 있다. 주된 차이는

다음과 같이 설명된다.

- (1) BPDA-PDA와 BPDA-PDA/TEOS 용액에서, 스핀코팅된 PAA나 PAA/TEOS 필름과 비교해서 발광파장이 장파장으로 크게 이동되었다(50-70 nm까지). 반면에, BPDA-ODA PAA와 BPDA-ODA PAA/TEOS 용액과 열적 이미드화되기 전의 스핀코팅된 PAA/TEOS 필름은 거의 같은 파장에서 발광 피크가 나타난다.
- (2) 실리카 함량이 증가함에 따라 BPDA-PDA PAA 용액에서, 발광 피크의 파장은 감소하나 스핀코팅된 BPDA-PDA PAA/TEOS와 PI/Si 필름에서는 증가되었다. 반면에 BPDA-ODA PAA 용액에서는, 용액에서나 스핀코팅된 PAA 필름에서나 PI 필름에서나, 즉 시료 상태에 관계없이 TEOS가 증가하여도 변화가 없었다. Figures 2와 3^[20]은 실리카와 BPDA-PDA 혹은 BPDA-ODA 사이의 계면 상호작용이 폴리이미드/실리카 혼성복합재료에서 차이가 있음을 나타내고 있다.

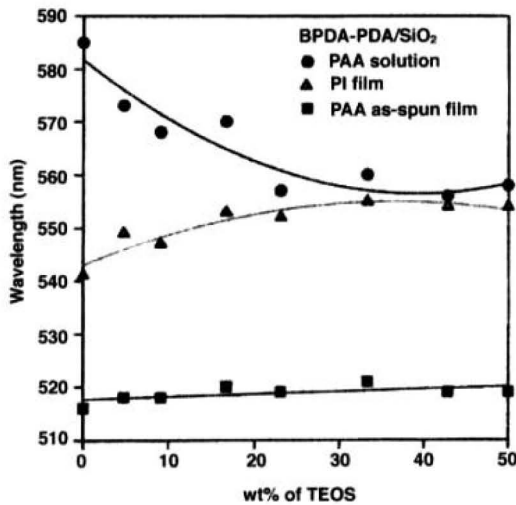


Figure 2. Wavelength of emission peak of BPDA-PDA PAA/TEOS solution, PAA/TEOS as-spun film, or in PI/Si film states as a function of TEOS content. The emission peaks of BPDA-PDA PAA/TEOS solutions were obtained with the excitation Wavelength of 480 nm.^[20]

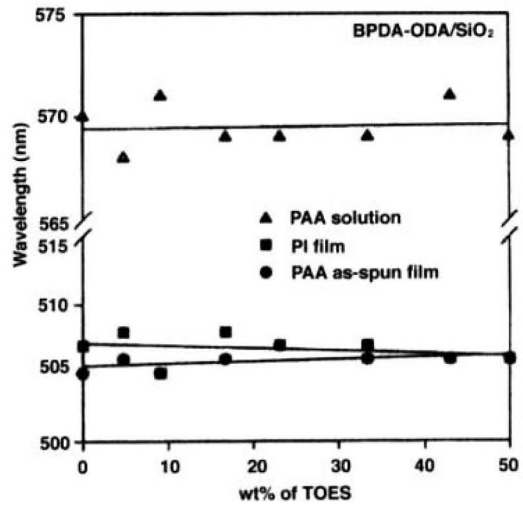


Figure 3. Wavelength of emission peak of BPDA-ODA PAA/TEOS solution, PAA/TEOS as-spun film, or in PI/Si film states as a function of TEOS content. The emission peaks of BPDA-PDA PAA/TEOS solutions were obtained with the excitation Wavelength of 400 nm.^[20]

더구나 시료 상태에 따라 상호작용이 다르게 나타났다.^[20]

3. 소각 X선 산란

(Small Angle X-ray Scattering: SAXS)

SAXS는 재료의 미세구조뿐만 아니라 계면 상호작용을 조사하는 데 유용한 방법이며 많이 사용되고 있다. 특히 유기-무기 혼성복합재료의 계면 성질을 연구한 대표적인 예로 R. Jerome 등^[21]이 poly-caprolactone(PCL)-silica 혼성복합재료의 상 구조를 분석하기 위해 SAXS 분석을 한 것을 들 수 있다. Figures 4와 5^[21]에 전형적인 SAXS 분석에서 산란벡터(s)에 대한 산란강도(I)를 나타내었는데 산란벡터는 $2\sin\theta/\lambda$ 로 정의되며 θ 는 내부 산란 각이고 λ 는 X-ray 빛의 파장이다. 산란 곡선에서 power law를 분석하면 PCL-silica 계면에 대한 정보를 얻을 수 있다.

fractal 구조에서 SAXS 강도 $I(s)$ 는 다음의 power law을 따른다.^[10]

$$\text{Mass fractal } I(s) \sim s^{-D_m}, \quad 1 < D_m < 3$$

$$\text{Surface fractal } I(s) \sim s^{-(6-D_s)}, \quad 3 < 6-D_s < 4$$

여기서 D_m 은 mass fractal dimension, D_s 는 surface fractal dimension이다.

H_2O : TEOS의 몰 비가 일정할 때 HCl : TEOS의 몰 비의 영향을 나타낸 Figure 4A^[21]를 보면 최대 산란이 관찰된다.

이 계에서 '상관 길이(correlation length)' (ξ)는 전자밀도에서의 주기적 변동과 관계 있는데 PCL과 silica 사이의 아주 작은 상 분리와 일치한다. 이 '상관 길이'가 최대값일 때 산란 파라미터 s 의 역수로서 계산된다. 역으로 말하자면 fractal dimension(D)는 산란 그래프의 기울기로 계산된다. Figures 4, 5 B^[21]의 모든 값을 Table 1^[21]에 나타내었다.

이 연구에서 제조된 PCL-silica 혼성물질의 중량 조성은 50 w%이다. PCL과 silica 상의 이중

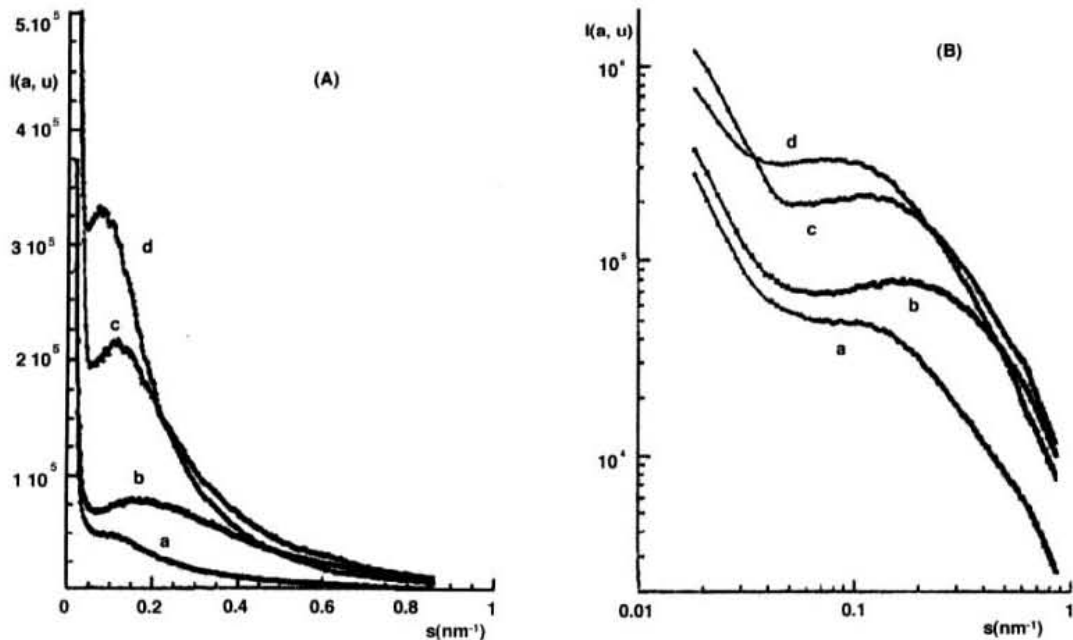


Figure 4. (A) SAXS profiles for hybrid materials prepared from 80 wt%. 20 wt%, -hydroxy PCL($M_n = 2000$), and various acid contents: HCl:TEOS(mol:mol) = 0.05(a), 0.10(b), 0.20(c) and 0.50(d). (B) Log-log plots of the SAXS intensity versus the scattering vectors for the same samples.^[21]

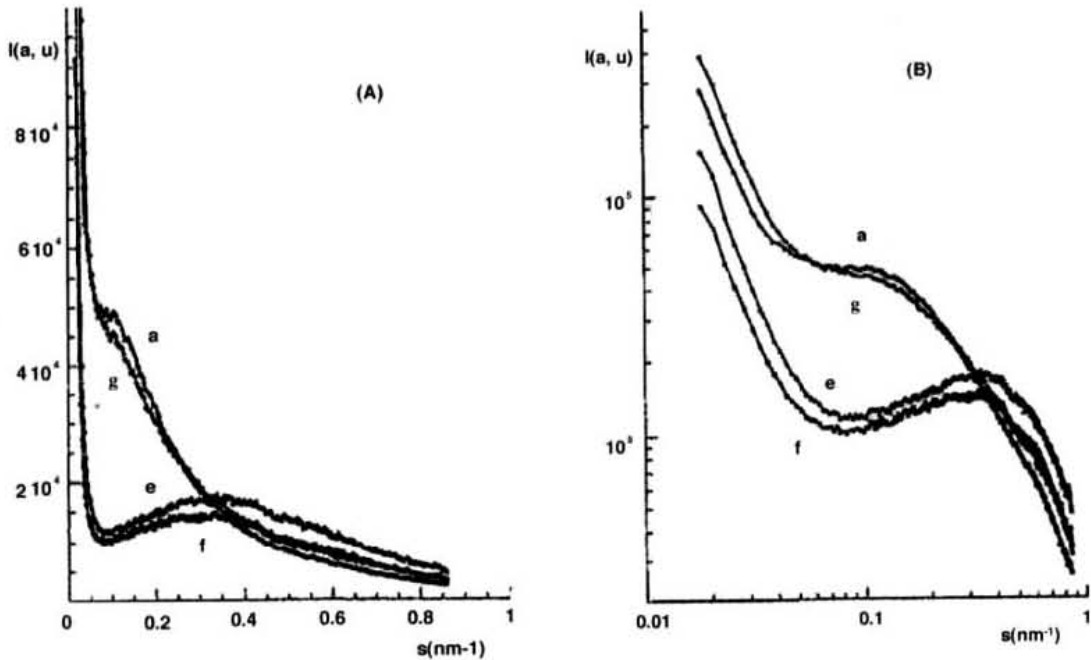


Figure 5. (A) SAXS profiles for hybrid materials prepared from 80 wt%. 20 wt%, -hydroxy PCL(Mn = 2000), and various water contents: H₂O:TEOS = 1.0(a), 0.50(f), 0.25(e), (B) Log-log plots of the SAXS intensity versus the scattering vectors for the same samples.^[21]

연속 구조(co-continuous structure)가 이 조성 범위에서 보고되었다.^[23] 구성 성분 사이의 평균거리는 수 나노미터이고, HCl : TEOS 비가 아주 낮은 경우를 제외하고는 산의 양에 따라 증가한다.

TEOS의 가수분해와 축합에 기초한 일반적인 졸-겔 법에서 '고분자량' 실리콘 알콕사이드는 묽은 산 용액에서 반응이 제한된 cluster-cluster 응집 형태(reaction-limited cluster-cluster aggregation-RLCCA)로 성장될 수 있다.^{[3], [24-25]} 어떤 상간의 충돌로 공유결합을 형성하는 데는 효과적

이지 않다. Fractal dimension(D)은 RLCCA 메커니즘에 대하여는 약 2.0-2.1이다. 실리콘 알콕사이드 clusters가 처음 반응에 중요성을 둔다면 소위 확산이 제한된 cluster-cluster 응집 형태(diffusion-limited cluster-cluster aggregation- DLCCA)^{[3], [24]}라 불리는데 D = 1.8인 약간 더 열린 구조가 된다. TEOS-PCL의 경우에 TEOS 축합은 또한 묽은 산 용액에서 일어나고 두 응집모델(즉, RLCCA와 DLCCA)로 예상된 값들 사이의 fractal dimension 중간체는 일치한다.

Table 1. PCL-Silica 혼성복합재료에 대한 상관길이(ξ)와 fractal dimension(D)^[20]

시료	a	b	c	d	e	f	g
HCl : TEOS (mol. ratio)	0.05	0.10	0.20	0.50	0.05	0.05	0.05
H ₂ O : TEOS (mol. ratio)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.25	0.50	2.0
ξ (nm)	9.5	5.9	8.3	12.5	2.9	3.3	8.3
D	1.6	1.6	1.8	2.0	-	-	1.4

모든 분석된 시료의 제한된 기울기는 분명히 2.0 보다 작다. 이는 계면 구조가 산의 양에 관계없이 mass fractal임을 의미하고 이중 연속 상 구조와 일치한다. 또한 산의 양이 증가하면 fractal dimension이 증가함을 나타내며(Table 1)^[21] 이는 산의 양이 감소될 때 더 열린 구조가 형성된다는 것을 말해 준다. PCL과 silica 사이의 수소결합은 상 분리에 대한 지연효과를 가지고^[23] 무기성분의 응집을 막아 준다. 이는 산 분위기에서 알짜 TEOS에 대해 기대했던 것보다 더 작은 fractal dimension으로 설명될 수 있다.

한편, HCl : TEOS의 몰 비가 일정할 때 H₂O : TEOS의 몰 비가 다양하게 제조된 PCL-silica 혼성물질의 SAXS 그래프에서도 최대 산란이 관찰된다(Figure 5(A)).^[21] Figure 5(A)^[21]는 전자 밀도변화가 H₂O : TEOS 몰 비와 같이 감소한다. Table 1^[21]에 나타난 바와 같이 ξ 는 H₂O : TEOS 몰 비가 0.25에서 2.0으로 상승할 때 최대값을 지난다. 또한 fractal dimension은 power law $I(s) \sim s^{-D}$ 이 큰 범위에서 보이지 않는 시료 e, f를 제외하고 Figure 5(B)^[21]로 계산된다. 시료 a와 g의 계면 구조는 비록 HCl : TEOS 비가 0.05로 일정하고 H₂O : TEOS 비가 아주 높은 2.0인 경우에는 더 열린 구조가 형성될지라도 mass fractal($1 < D < 3$)이고, 연속하는 두 상의 모폴러지는 변화 없다.

이상에서 PCL/SiO₂ 하이브리드의 계면 구조는 mass fractal이고 산의 양이 더 작거나 물의 양이 더 커짐에 따라 더 열린 구조를 가진다는 것을 알 수 있다.

Ha 등도 SAXS를 이용하여 폴리이미드/실리카 혼성복합재료의 미세구조와 계면을 연구하였는데, SAXS로 분산상인 실리카의 크기가 nm인 나노복합재료의 형성을 밝힐 수 있었다.^[27]

4. 전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 및 원자력간 현미경(Atomic Force Microscopy; AFM)

일반적으로 복합재료의 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 쉽게 관찰된다. Figure 6^[26]은 TEOS가 30 wt% 함유된 PI/실리카 혼성복합재료의 SEM 사진이다.

여기에서 실리카 입자들이 구형임을 알 수 있고, 실리카 입자의 평균지름이 submicrocomposite 나 나노복합재료라고 불리는 약 0.5 μm 이하 정도이었다. 실리카 입자의 평균지름크기가 폴리이미드 매트릭스에 TEOS 함량이 30 wt%일 때까지 나노복합재료가 얻어질 수 있다. SEM 사진은 폴리이미드 매트릭스에 있는 실리카입자 상태를 직접 볼 수 있지만 제한된 해상도 때문에 특히 나노복합재료에서는 계면 상호작용에 대한 정보를 줄 수 없다. 이럴 경우 투과 전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)도 계면의 구조에 대한 정보를 줄 수 있는 중요한 도구가 된다. 한편 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy; AFM) 또한 폴리이미드/실리카 혼성 복합재료의 계면 상호작용을 확인하는 데 유용하다.^[27-28] Figure 7^[27]은 TEOS가 30 wt% 함유된 폴리이미드/실리카 혼성복합재료의 AFM 사진이다. 이차원(2D) 그림에서는 분명한 상들이 관찰될 수 없었고, 실리카입자의 크기는 수 나노미터 이하였다. 필름 표면을 더 면밀히 조사하기 위하여 2D 상의 중심부분을 3차원(3D) 그림으로 확인하였다. 3D 그림은 마치 입자가 추출된 것처럼 구멍으로 보였다. 3D 그림에서 어두운 입자 같은 도메인은 입자가 아니고 아마도 구멍일 것이다. 필름 표면에서의 입자의 추출은 열적 이미드화 반응 동안 발생되었다. Figure 6^[26]에서 밝은 부분의 도메인은 실리카입자가 필름 표면에 박혀 있음을 나타내고 있다. 3D 그림은 폴리이미드 매트릭스에 실리카입자가 박혀 있음을 나타내고 있다. 3D 그림은 폴리이미드 매트릭스에 실리카입자가 박혀 있음을 나타내고 있다.

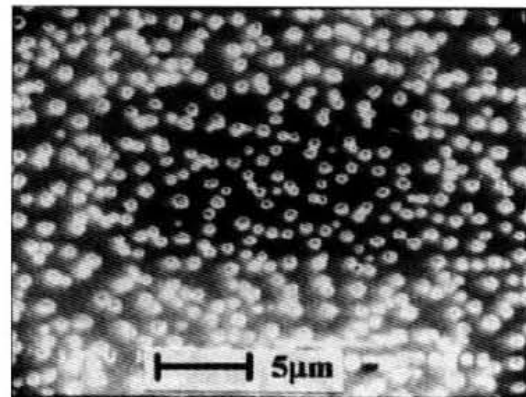


Figure 6. SEM micrography of Polyimide/silica hybrid composite film with 30 wt% TEOS loading.^[26]



Figure 7. AFM image of the polyimide/silica hybrid composite film with 30 wt% TEOS loading.^[27]

트릭스에 붙어 있는 도메인이 1.2 μm-600 nm임을 보여 준다.

위상 기하학적으로 분석하면 폴리이미드와 실리카 사이에 화학적 결합은 없지만 강한 계면 상호작용이 존재함을 나타낸다.^[26] 따라서 AFM은 폴리이미드/실리카 혼성복합재료의 미세구조뿐만 아니라 계면 상호작용을 특징지우는 아주 유용한 도구이다.

5. ²⁹Si NMR spectroscopy

실리카를 함유하거나 성분 중에서 실리콘기를 갖는 하이브리드에서 ²⁹Si NMR 분광기는 계면에서의 화학적 상호작용을 알 수 있게 해 준다. Guermeur 등^[29]이 연구한 Siloxane과 zirconium oxopolymer domain에 대한 계면 연구^[18]를 보면 polysiloxane과 metal-O 도메인 사이에 존재하는 상호작용은 이온공유결합인 Si-O-Zr 결합, 수소결합, van der waals 인력이다.

세 가지 종류의 상호작용은 다양한 비율에 관계 없이 겔에서 공통적으로 존재한다. Zirconium 양이 증가할수록 강한 상호작용(이온공유결합과 수소결합)은 증가하였다.

Acetylacetone 같은 β-Diketons은 전이금속 알콕사이드의 좋은 착체형성물질로 알려져 있다. Siloxane-zirconium oxo 올리고머에 결합된 줄에 acetylacetone을 첨가하면 Si-O-Zr 결합의 깨짐이 ²⁹Si NMR로 확인된다(Figure 8).^[29] Figure 8^[29]에서 B1은 propanol에 70 wt%의 Zr(OPrⁿ)₄이 5.5 g 함유된 것을 의미한다.

팽윤된 하이브리드 시료에서 zirconium oxo 줄로 만들어진 화학적 가교된 도메인의 표면에 위치한 Zr 원자의 착체화가 또한 일어난다. Si-O-Zr 결합의 깨짐을 이끄는 이 착체화 반응은 벌크 시료의 용해에 대한 추진력인 것 같다.

또한, M. R. Turner 등^[30]도 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (-MPS)/ZrO₂ 계에 대해서 ²⁹Si NMR을 이용해서 유기 산란 분자들과 ZrO₂ powder 표면 사이의 상호작용을 연구하였다. Si-O-Si 결합을 따르는 -MPS 분자들의 내부 결합은 ZrO₂ powder 표면과 결합된 (-MPS)/ZrO₂ 계가 Zr-O-Si로 이루어짐을 나타내었다.

이상에서 ²⁹Si NMR의 측정은 유기성분과 전이금속의 결합상태를 알 수 있는 유용한 도구임을 알 수 있다.

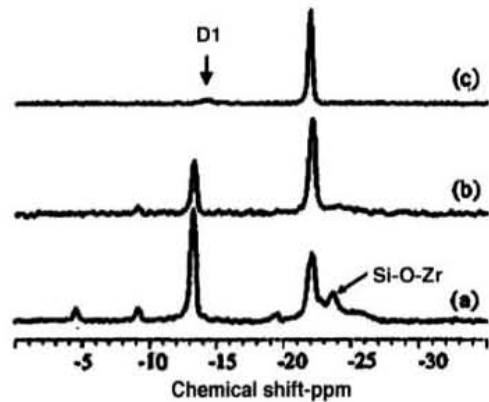


Figure 8. ²⁹Si NMR spectra of (a) the B1 sol after addition of acetylacetone and (c) the B1 xerogel dissolved in acetylacetone and tetrahydrofuran.^[29]

6. 결론

이상에서 유기-무기 혼성복합재료의 계면에 대한 정보를 줄 수 있는 실험적 방법에 대해 살펴 보았다. 종종 유기-무기 혼성복합재료의 특성은 재료의 계면 성질로 결정되어지고, 각각의 성분들 사이에 특별한 상호작용은 도메인 크기, 표면적, 유리전이온도, 굴절률 같은 성질에 아주 큰 영향을 끼친다. 최근의 혼성복합재료 연구에서는 유기

성분과 무기성분 사이의 계면 특성은 중요한 연구 분야 중의 하나이다.

수많은 유기-무기 혼성복합재료가 지속적으로 개발되어지고 있는 하이브리드 시대가 도래하고 있는 지금 유기-무기 성분 사이의 계면의 중요성은 날로 커지고 있으며 더욱더 많은 연구가 필요할 것으로 기대된다. 아무쪼록 본 총설이 여러분의 혼성복합재료의 계면 연구에 작은 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. 박정옥, *고분자과학과 기술*, 8, 3, 261 (1997).
2. P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 6(4), 511 (1996).
3. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, San Diego, Academic Press, New York (1990).
4. "Organic-Inorganic Polymer Hybrids (Update-1)," Kansai Research Institute, Nov. (1996).
5. Z. J. Hou, L. Y. Liu, L. Xu, Z. L. Xu, W. C. Wang, F. M. Li, M. X. Ye, and L. Xu, *Chem. Mater.*, 11, 11, 3177 (1999).
6. T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *J. Polym. Sci.*, 38, 11, 1972 (2000).
7. R. Tamaki and Y. Chujo, *Appl. Organometal. Chem.*, 12, 10, 755 (1998).
8. Y. Chujo, E. Ihara, H. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, 22, 2040 (1989).
9. Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, and T. Saegusa, *Polym. Prepr.*, 31, 59. (1990).
10. C. Yan and I. D. Jude, *Chem. Mater.*, 11, 1218 (1999).
11. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, 24(1), 107 (1992).
12. 김상훈, 김수용, *고분자 과학과 기술*, 9, 5, 370 (1998).
13. P. B. Leexenberg and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, 7, 1784 (1995).
14. (a) M. Hasegawa, M. Kochi, A. Mita, and R. Yokota, *Eur. Polym. J.*, 25 (4), 349 (1989). (b) M. Hasegawa, M. Kochi, A. Mita, and R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, 27, 26 (1989). (c) M. Hasegawa, A. Arai, I. Mita, and R. Yokota, *Polym. J.*, 22 (10), 875 (1990). (d) M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Tokota, and I. Mita, *Polym. J.*, 23 (2), 45 (1991). (e) M. Hasegawa, M. Ishii, and Y. Shindo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 827 (1998).
15. (a) J. M. Salley and C. W. Frank, *Polym. Prepr.*, 33 (2), 878 (1992). (b) D. A. Hoffmann, H. Ansari, and C. W. Frank, *MRS Symp. Proc.*, 227, 131 (1991). (c) E. D. Wachsman, P. S. Martin, and C. W. Frank, *ACS Symp. Ser.*, 407, 26 (1989). (d) E. D. Wachman and C. W. Frank, *Polymer*, 29, 1191 (1988). (e) W. C. Tao and C. W. Frank, *Polymer*, 37, 4969 (1996).
16. P. S. Martin, E. D. Wachsman, and C. W. Frank, *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*; C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath, Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 371 (1989).
17. H. W. Huang and K. Horie, *Trends Polym. Sci.*, 5 (12), 407 (1997).
18. J. M. Salley and C. W. Frank, *Charge Transfer in Aromatic Polyimides*; M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Eds.; Dekker: New York, 279 (1996).
19. (a) H. Morawetz and F. Amrani, *Macromolecules*, 11, 281 (1978). (b) S. N. Semerak and C. W. Frank, *Macromolecules*, 14, 443 (1981). (c) R. Gelles and C. W. Frank, *Macromolecules*, 15, 747 (1982). (d) M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota, *Polymer*, 32 (17), 3225 (1991).
20. C. S. Ha, H. D. Park, and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, 12, 839 (2000).
21. D. Tian, S. Blacher, and R. Jerome, *Polymer*, 40, 951 (1999).
22. J. E. Martin and A. J. Hurd, *J. Appl. Cryst.*, 39, 237 (1987).
23. D. Tian, S. Blacher, P. Dubois, and R. Jerome, *Polymer*, 39, 855 (1998).
24. P. Meakin *P. Ann. Rev. Phys. Chem.*, 39, 237 (1988).
25. D. W. Schaefer, J. E. Martin, and K. D.

- Keefer, In: Bocarra N, Keefer KD, eds. *Physics of Finely Divided Matter*, Springer-Verlag, Berlin, 31 (1986).
26. C. S. Ha and W. J. Cho, *Polym. Adv. Technol*, 11, 145(2000).
27. Y. Kim, W. J. Cho, C. S. Ha, M. Ree, T. H. Chang, *Polym. Int.*, 43, 129 (1997).
28. W. K. Lee, W. J. Cho and C. S. Ha, *Polym. Sci. Technol.(Korea)*, 9(2), 153 (1998).
29. C. Guermeur, J. Lambard, J. F. Gerard, and C. Sanchez. *J. Mater. Chem.*, 9, 769 (1999).
30. M. R. Jurner, E. Duguet, and Labrugere, *Surf. and Interf. Anal.*, 25, 917 (1997).