

폴리(에틸 아크릴레이트-co-t-부틸 아크릴레이트)/실리카 나노복합체 특성에 대한 계면 개질의 효과

진선욱 · 한건욱 · 김형일[†]

충남대학교 공업화학과

(2004년 7월 7일 접수, 2004년 11월 4일 채택)

Effect of Interfacial Modification on the Characteristics of Poly(ethyl acrylate-co-t-butyl acrylate)/Silica Nanocomposites

Seon-Wuk Jin, Keunok Han Yu, and Hyung-II Kim[†]

Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University

220 Gung-dong, Yuseong, Daejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : hikim@cnu.ac.kr

(Received July 7, 2004; accepted November 4, 2004)

초록 : 계면간 상호작용이 약한 폴리(에틸 아크릴레이트-co-t-부틸 아크릴레이트) (PEB) 에멀션 고분자를 사용한 나노복합체 혼합용액에서는 pH변화에 따라 고분자 입자들과 실리카 나노입자들의 분포 형태가 결정되었다. 이러한 나노복합체는 실리카 입자의 응집이 심하였고 불규칙적인 분산성을 나타내었다. 메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 (MPS)를 사용하여 개질한 용액 중합 고분자나 실리카 나노입자를 사용한 나노복합체에서는 계면간 강한 상호작용으로 인하여 실리카 나노입자가 미세하게 분산되었고 코어-셸 형태학적 특성을 나타냈다. 계면을 MPS로 개질한 나노복합체에서는 강한 수소 결합 상호작용이 존재하는 것을 적외선 분광계로 확인하였다. 강한 계면 상호작용을 갖는 나노복합체는 고분자 사슬의 유리 전이 온도가 증가하였고 ΔC_p 는 감소하였으며 열분해 온도는 상승되었다.

ABSTRACT : The distribution of particles, in the mixture of poly(ethyl acrylate-co-t-butyl acrylate) (PEB) emulsion polymer and silica nanoparticles, was determined mainly depending on the pH of the mixture. The weak interfacial interaction was responsible for the severe coagulation of silica particles and the irregular dispersion for these nanocomposites. Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) was used to modify both the polymer and the silica. The nanocomposites which were prepared with these modified components had finer dispersion of silica nanoparticles and core-shell morphology due to the strong interfacial interaction. The strong hydrogen bonds were identified for these nanocomposites with FT-IR. The nanocomposites having strong interfacial interaction showed the increased glass transition temperature, the decreased ΔC_p , and the increased decomposition temperature of the polymer chains.

Keywords : nanocomposite, interface, modification, silica, core-shell.

1. 서론

고분자 나노복합체가 우수한 성질을 나타내기 위해서는 무기 충전재가 작은 크기와 균일한 분포로 고분자 매트릭스 안에 균일하게 분포되어야 한다.^{1,5} 이러한 나노복합체에 대해 최근 많은 관심을 끌고 있는 분야로는 나노구조의 제어에 따라 독특한 기계적, 광학적, 자성적인 성질을 발현시키고자 하는 것들이 있다. 따라서, 고분자 매트릭스

내에 나노 크기의 소재를 결합시켜 특정 분야에 적용하려는 연구들이 무기 콜로이드/고분자 나노복합체,^{6,7} 층간 삽입된 클레이/고분자 나노복합체 등에^{8,9} 활발히 진행되고 있다. 이러한 나노복합체의 특성을 결정하는 요인은 조성, 구성 성분의 성질, 미세 구조, 상호작용 등 크게 네 가지로 분류된다. 이 중에서 가장 중요한 요인 중 하나는 입자와 입자 혹은 입자와 매트릭스간의 상호작용이다.¹⁰ 일반적으로 입자와 입자간의 친화성 상호작용이 증

가함에 따라 나노복합체의 물성은 저하하는 반면 입자와 매트릭스간의 친화성 상호작용이 증가함에 따라 향상된 물성을 보인다. 입자의 크기가 작아짐에 따라 서로 응집 되려는 성질이 강해지기 때문에 나노복합체를 제조할 때 물성의 저하를 유발하게 될 입자와 입자간의 상호작용을 제어하는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다.¹¹ 그러므로, 입자간의 인력을 최소화하고 입자와 매트릭스간의 인력을 효율적으로 증가시키는 방법이 필요하다. 매트릭스와 입자간의 인력을 증가시키기 위해서는 이들 계면의 성질을 제어하는 방법이 필요하다. 계면에서의 상호작용에 따라 계면의 성질을 제어하면서 유기/무기 나노복합체를 제조하는 방법으로는 계면 공유 결합이 존재하는 나노복합체,¹² 계면 수소 결합이 존재하는 나노복합체,¹³ 계면 반데르 발스 힘만이 존재하는 나노복합체 등이¹⁴ 있다.

본 연구에서는 실리카 나노입자의 표면을 유기화 개질하여 고분자 매트릭스와 강한 친화성 상호작용을 가질 수 있는 나노복합체를 제조하였고, 이와 함께 실리카 나노입자와의 친화성이 향상되도록 고분자 사슬을 개질하여 입자 계면에서 입자간의 척력이 크게 발휘되어 입자 응집을 최소화시킨 나노복합체를 제조하였다. 이와 같이 서로 다른 방법으로 개질된 유기/무기 계면이 실리카 나노복합체에서 입자의 미세 분산과 그에 따른 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

재료. 단량체인 에틸 아크릴레이트 (EA)와 *t*-부틸 아크릴레이트 (BA)는 NaOH 수용액과 2차 증류수로 세척한 후 감압 증류하여 사용하였다. 무기물로는 분산매가 물인 구형의 콜로이드 실리카를 사용하였다. 그 입자 크기는 10~20 nm인 것을 투과전자현미경 (TEM)을 사용하여 확인하였다. 개시제는 두 종류를 사용하였다. 레독스 개시제인 포타슘 퍼설피이트 (KPS)와 소듐 하이드로젠 설페이트 (SHS)를 에멀션 중합에 사용하였고, 벤조일 퍼록사이드 (BPO)는 용액 중합에 사용하였다. 에멀션 중합의 분산매로는 탈이온수를 사용하였고 용액 중합의 용매로는 테트라하이드로퓨란 (THF)을 사용하였다. 계면활성제로는 소듐 도데실 설페이트 (SDS)와 Tween-80을 사용하였다. 계면 개질제로는 메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 (MPS)를 사용하였다.

유기 고분자의 제조. 유화 중합을 위하여 500 mL 초자 반응기에 탈이온수, 계면활성제, 레독스 개시제를 넣고 교반하면서 질소 분위기하에서 온도를 50 °C로 일정하게 유지시킨 후 단량체 에멀션을 일정한 속도로 2시간 동안 적 가하였다. 반응물의 조성은 EA/BA/SDS/Tween 80/PPS/

SHS/water = 6/14/0.04/0.04/0.08/0.08/79.76 (wt%)로 하였다. 기계식 교반기를 사용하여 200 rpm의 속도로 교반하면서 3시간 동안 추가 반응시켜 입자 크기가 200~300 nm인 에멀션 고분자를 제조하였고 이때 전환율은 98% 이상이 었다.

용액 중합을 위하여 THF에 EA, BA, MPS를 넣고 자력 교반기로 교반하여 용해시킨 후 질소 분위기하에서 온도를 70 °C로 일정하게 유지하였다. 개시제인 BPO를 첨가한 후 10시간 동안 중합하여 콜로이드 실리카와의 반응성을 갖는 메톡시 실란기를 포함하고 있는 개질 고분자를 용액 중합법으로 제조하였다. 반응물의 조성은 EA/BA/BPO/THF = 6/14/0.2/79.8 (wt%)로 하였고 MPS를 사용하는 경우에는 MPS가 1.1~2.5 wt%의 조성이 되도록 하였다.

실리카 나노입자의 표면 개질. 에탄올과 산성 콜로이드 실리카 (pH=4)를 혼합한 후 80 °C의 온도로 유지한 채 적절량의 MPS를 부가하여 24시간 동안 반응시켜 실리카 나노입자의 표면을 유기화 개질하였다.

나노복합체의 제조. 유기 고분자를 별도로 용액 중합으로 제조한 경우에는 고분자 용액과 콜로이드 실리카를 혼합하여 나노복합체 용액을 제조하였고 이러한 용액을 캐스팅한 후 건조시켜 나노복합체를 필름 형상으로 제조하였다. 에멀션 고분자를 사용한 경우에는 염기성인 콜로이드 실리카를 사용하였다. 반면 MPS로 개질된 고분자의 경우에는 산성인 콜로이드 실리카를 이용하였다. 표면이 MPS로 개질된 콜로이드 실리카를 사용한 경우에는 표면 개질된 콜로이드 실리카를 EA, BA와 함께 70 °C에서 용액 중합법으로 10시간 동안 함께 공중합하여 나노복합체를 제조하였다. 제조된 나노복합체들의 조성을 Table 1에 나타 내었다.

측정. 제조된 모든 나노복합체 혼합용액의 고형분은

Table 1. Composition of the Polymer/Silica Nanocomposites

Sample ^a	Silica (wt%)	MPS (mol%)	Preparation
EP-S(0)	0	0	Emulsion polymer
EP-S(10)	10	0	Emulsion polymer
EP-S(20)	20	0	Emulsion polymer
PM(3)-S(0)	0	2.5	Modified polymer with MPS
PM(6)-S(0)	0	6.3	Modified polymer with MPS
PM(3)-S(10)	10	2.5	Modified polymer with MPS
PM(6)-S(20)	20	6.3	Modified polymer with MPS
P-M(3)S(10)	10	2.5	Modified silica with MPS
P-M(6)S(20)	20	6.3	Modified silica with MPS

^aP, PM, P, MS, and S stand for emulsion polymer, modified polymer, PEB, modified silica, and silica, respectively. The number in the parenthesis shows the composition of the corresponding component.

20 wt%가 되도록 조정하였다. 나노복합체 혼합 용액을 테프론 접시에 얇게 도포하고 건조 오븐에서 1차 건조한 후 진공 오븐에서 60 °C의 온도로 1주일간 추가 건조시켜 투명한 필름을 얻었다. 개질된 콜로이드 실리카의 유기물 구조를 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 제조된 나노복합체 용액의 제타 전위 측정을 위하여 zeta-potential analyzer (Otasuka Electronics, ELS-8000)을 사용하였다. 시료를 3차 증류수에 희석하여 초음파 처리 후 측정하였다. 열적 특성을 파악하기 위하여 시차 주사열량계 (DSC) (TA Instruments, DSC 2010)와 열무게 분석기 (TGA) (TA Instruments, TGA 2050)를 사용하였다. DSC는 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min로 -20~80 °C 범위에서 측정하였다. TGA는 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min로 상온에서 700 °C까지 측정하였다. 나노복합체에서 실리카 나노입자의 분산구조를 파악하기 위해 투과 전자 현미경 (TEM) (Jeol, JEM100CX)을 사용하였고, ATR-IR을 이용하여 나노복합체에서 유기물과 무기물간의 상호작용을 분석하였다.

3. 결과 및 토론

나노복합체 혼합 용액상의 거동. 에멀션 고분자와 콜로이드 실리카의 나노복합체 혼합 용액에 대해서 pH 변화에 따른 제타 포텐셜의 특성을 Figure 1에 나타내었다. 나노복합체가 산성 조건에서는 실리카 나노입자와 유사한 입자 거동을 보이는 반면 염기성 조건에서는 에멀션 고분자 입자와 유사한 거동을 보였다. 이는 pH 변화에 따라 나노복합체 구성 성분간의 분산 특성이 매우 다르다는 것을 암시하는 것이다.¹⁴ 이를 확인하기 위해서 나노복합체 혼합 용액을 희석한 후 TEM용 구리 grid상에 코팅하여 입자의 형태를 조사하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 산

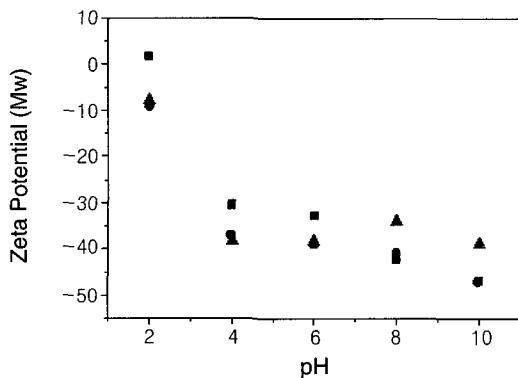


Figure 1. Zeta potentials of nanocomposite and its components as a function of pH. ● : EP-S(20), ■ : EP-S(0), and ▲ : colloidal silica.

성 조건에서는 실리카 나노입자가 에멀션 고분자 입자 주위를 둘러싸고 있는 형태를 취해 콜로이드 실리카와 같은 입자 표면 거동을 보이는 반면 염기성 조건에서는 에멀션 고분자의 입자 표면 거동과 유사한 특성을 보여 pH 변화에 따라 상이한 입자 거동이 나타남을 알 수 있었다.

또한 용액 중합 고분자와 콜로이드 실리카 나노복합체 혼합 용액의 입자 형태학적 특성을 같은 방법으로 조사하여 Figure 2에 함께 나타내었다. 두 종류 시료 모두 MPS와의 반응을 통해 화학적 개질을 한 것으로 실리카와 고분자 계면 간에 비교적 강한 상호작용이 나타나는 경우이다. 두 시료 모두 실리카 입자가 10~20 nm의 크기로 유사한 분산 특성을 유지하고 있다. 이는 계면 개질에 의해 실리카 입자의 표면이 고분자와 용이하게 결합하고 있고 따라서 입자간의 입체적 장애로 인하여 입자의 응집이 크게 방해받았기 때문이다. 이중 P-M(3)S(10)은 특이하게도 실리카 입자를 고분자가 감싸고 있는 코어-셸 형태를 갖고 있다. 이는 MPS로 실리카 입자를 개질하므로써 표면에 도입된 탄소 이중결합이 아크릴레이트 단량체들과의 용액 중합 과정에 참여하여 실리카 입자 표면으로의 고분자 형성을 효과적으로 유도하였고 따라서 캡슐 형태의 코어-셸 형태를 나타낼 수 있었던 것으로 판단된다. 이에 반해, PM(3)-S(10)의 경우는 MPS로 개질된 고분자가 에멀션 고분자보다는 실리카 표면과 훨씬 큰 친화성을 나

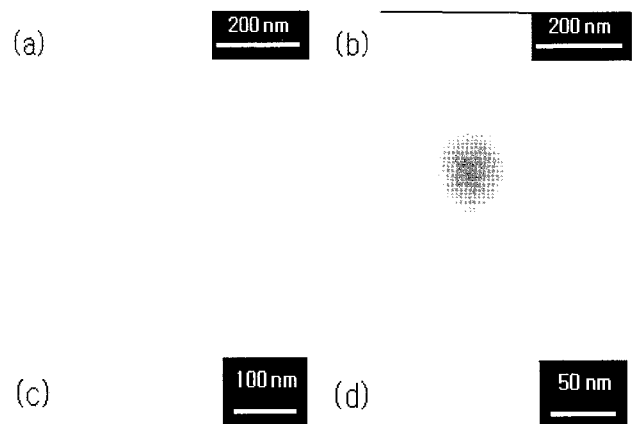


Figure 2. TEM micrographs of nanocomposite solutions. (a) EP-S(10) (pH = 2), (b) EP-S(10) (pH = 10), (c) PM(3)-S(10), and (d) P-M(3)S(10).

타내지만 실리카 표면에 고분자가 직접 형성되는 P-M(3)S(10)의 경우보다는 덜 효과적으로 실리카 입자를 둘러싸게 되어 입자 분산성은 우수하나 코어-셸 형태를 나타내지는 못한 것으로 보였다.

Figure 3에 나타낸 바와 같이 MPS로 개질된 실리카 표면에 도입된 유기 관능기들을 FT-IR을 이용하여 확인하였

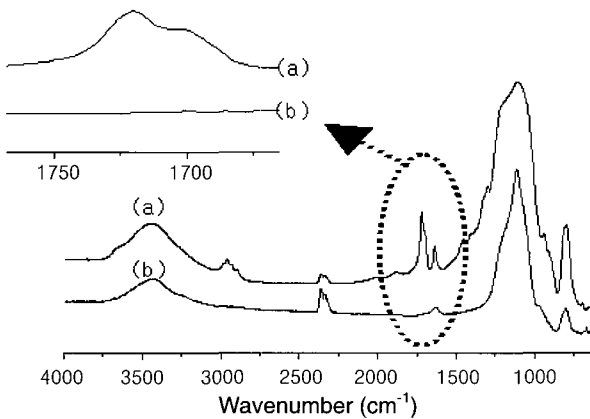


Figure 3. FT-IR spectra of silica modified with MPS. (a) MPS-modified silica and (b) colloidal silica.

다. 2971과 2900 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 와 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 를 확인할 수 있었으며, 1730 cm^{-1} 에서 전형적인 C=O 피이크가 나타났다. 1641 cm^{-1} 에서 나타난 피이크는 C=C에 대한 것이며, 3300~3700 cm^{-1} 에서 강하고 넓은 영역은 Si-OH 피이크이고, 1260 cm^{-1} 에서의 피이크는 $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ 에 의한 것이다.¹⁵ 카보닐기 피이크의 일부가 1700 cm^{-1} 쪽으로 이동된 것은 개질 반응으로 도입된 카보닐기와 실리카 -OH가 상호간에 작용하는 수소 결합에 의한 것으로 실리카 표면이 MPS로 개질되었음을 나타내준다.¹⁶

나노복합체 필름상의 거동. 나노복합체 혼합 용액을 캐스팅하여 건조한 후 얻은 투명한 나노복합체 필름상에서 실리카 입자들의 분산 특성을 TEM으로 조사하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 유기/무기 계면의 친화성이 낮은 에멀션 고분자를 사용한 나노복합체의 경우에는 실리카 입자들의 응집이 크게 일어나 실리카 입자 영역의 크기가 증가하고 또한 불규칙적인 분산 상태를 나타내었고 실리카의 함량이 증가할수록 분산성이 더욱 악화되었다. 반면 MPS로 고분자 또는 실리카를 개질하여 유기/무기 계면의 친화성을 향상시킨 나노복합체의 경우는 훨씬 미세하고 균일한 분산 상태를 나타내었으며 실리카 함량을 증가시켜도 균일한 분산 상태를 유지하였다. 특히 실리카 표

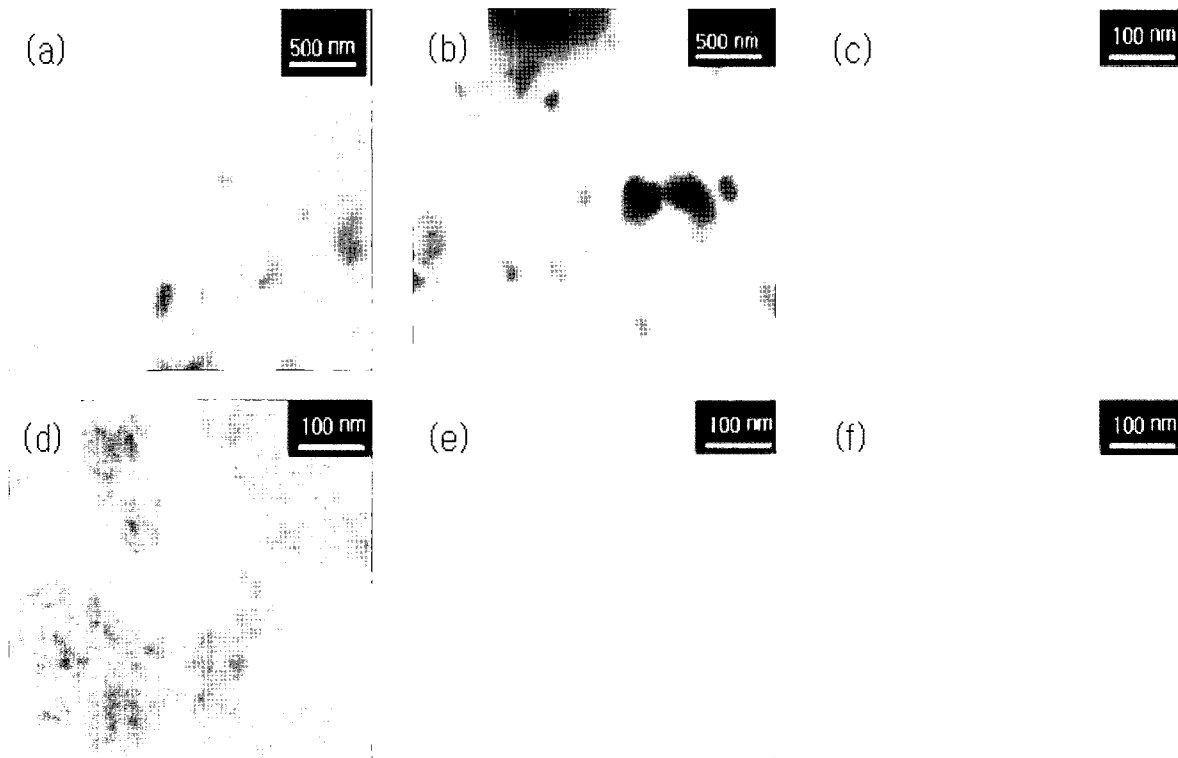


Figure 4. TEM micrographs of nanocomposite films. (a) EP-S(10), (b) EP-S(20), (c) PM(3)-S(10), (d) PM(6)-S(20), (e) P-M(3)S(10), and (f) P-M(6)S(20).

면이 MPS로 개질된 나노복합체의 경우는 입자 사이의 효과적인 입체적 장애로 인하여 실리카 입자간의 간격이 일정하면서 미세 분산성도 더 우수함을 알 수 있었다.

Figure 5에 나노복합체 필름의 ATR-IR 스펙트라를 나타내었다. 본 연구에 사용하였던 나노복합체의 경우 아크릴레이트 고분자 매트릭스의 카보닐 영역은 실리카 표면과의 분자간 상호작용이 형성된 정도를 파악해 볼 수 있는 영역이다. 하지만 세 종류 나노복합체 모두 유사한 IR 스펙트라를 보여주었다. 따라서 나노복합체의 IR 스펙트라에서 각각의 고분자 매트릭스의 IR 스펙트라를 빼준 subtractive spectra를¹⁷ 사용하여 카보닐 영역의 차이를 자세

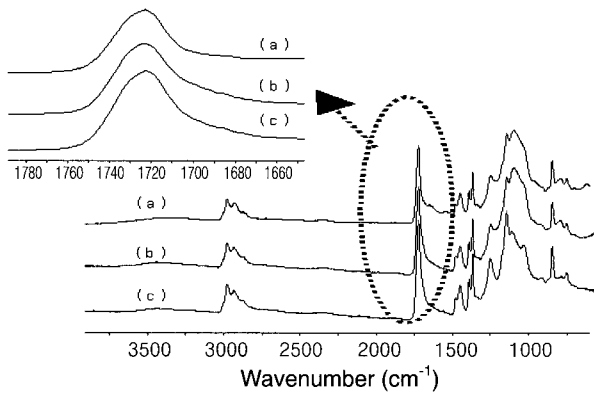


Figure 5. ATR-IR spectra of nanocomposites. (a) EP-S(20), (b) PM(6)-S(20), and (c) P-M(6)S(20).

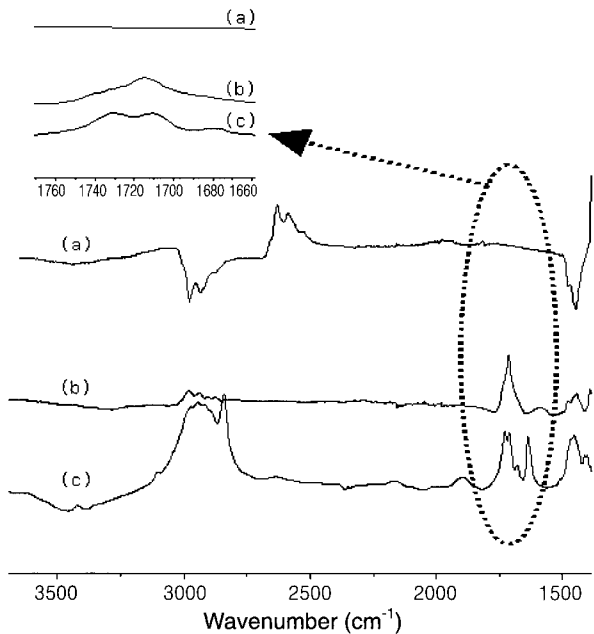


Figure 6. ATR-IR subtractive spectra of nanocomposites, (a) EP-S(20), (b) PM(6)-S(20), and (c) P-M(6)S(20).

히 조사하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 에멀션 고분자를 사용한 나노복합체의 경우는 subtractive spectra가 실리카의 IR 스펙트라와 매우 유사하여 카보닐 영역에 남아 있는 피이크가 없고 따라서 고분자 매트릭스와 실리카 계면간에 상호작용이 거의 없음을 알 수 있다. 반면 MPS로 개질된 고분자를 사용한 나노복합체의 경우는 1713 cm⁻¹에 수소 결합된 카보닐 피이크가 남아 있고, MPS로 개질된 실리카를 사용한 나노복합체의 경우는 1702 cm⁻¹에 수소 결합된 카보닐 피이크가 남아 있는 것이 확인되었다. 따라서 MPS로 고분자나 실리카를 개질한 나노복합체의 경우는 계면에 강한 상호작용이 나타남을 확인할 수 있었다.¹⁸

나노복합체를 구성하고 있는 성분들 사이의 강한 상호작용에 의해 매트릭스 고분자 사슬의 거동이 어떻게 영향을 받는지 확인하기 위해서 DSC를 이용하여 유리 전이 온도 (T_g) 영역을 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 에멀션 고분자를 사용한 나노복합체의 경우는 T_g 영역에서의 변화가 거의 나타나지 않았다. 하지만 MPS로 고분자나 실리카를 개질한 나노복합체의 경우 고분자 사슬의 T_g 는 증가한 반면 유리 전이 영역의 ΔC_p 는 감소하였다. 이와 같이 계면이 개질되어 실리카 입자가 미세하고 균일하게 분산되어 있는 나노복합체는 강한 계면 접착력으로 인하여 고분자 사슬의 사슬 운동이 제약을 받아 마치 가교된 구조의 고분자 사슬을 나타내는 거동과 유사한 특성을 나타내는 것으로 판단된다.¹⁹

나노복합체의 열안정성. TGA를 이용하여 나노복합체들의 열적 안정성을 비교하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 폴리 (에틸 아크릴레이트-co-t-부틸 아크릴레이트) (PEB)의 열분해는 300 °C 및 400 °C 부근에서 2단계로 진행되었다. 에멀션 고분자를 사용한 나노복합체에서는 유기 고분자의 열분해 특성이 PEB와 거의 유사함을 알 수 있었다. 하지만 MPS를 사용하여 고분자나 실리카의 계면을 개질시킨 나노복합체에서는 첫번째 단계의 열분해 거동은 PEB와 거의 비슷하였지만 두번째 단계의 열분해는 25 °C 이상 상승된 온도에서 진행되었다. 이는

Table 2. Variation in T_g and ΔC_p for the Various Nanocomposites

Sample	T_g (°C) (mid point)	$\Delta C_p \times 10^3$ (J/g)
EP-S(0)	26.5	3.0
EP-S(20)	26.7	2.9
PM(6)-S(0)	16	3.0
PM(6)-S(20)	23.8	1.0
P-M(6)S(0)	20	3.0
P-M(6)S(20)	26.5	1.0

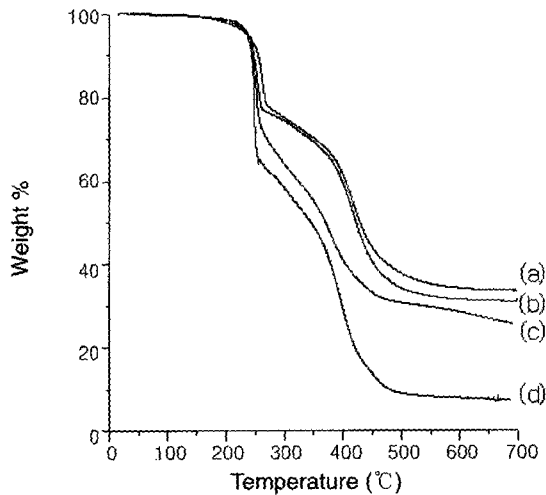


Figure 7. Thermal degradation curves of nanocomposites. (a) P-M(6)S(20), (b) PM(6)-S(20), (c) EP-S(20), and (d) PEB.

고분자 사슬과 실리카 입자 사이의 계면 반응에 따른 강한 계면 접착력에 의해 고분자 사슬의 열분해 거동이 큰 영향을 받은 것으로 해석되었다.^{15,20,21} 따라서 나노복합체의 실리카 입자가 유기 고분자의 열적 안정성을 향상시키도록 하기 위해서는 강한 계면 접착력을 나타낼 수 있도록 계면을 개질하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

4. 결론

에멀션 고분자와 실리카의 나노복합체 혼합 용액은 pH 변화에 따라 분산특성이 크게 영향을 받았다. 산성 조건에서는 실리카 나노입자가 에멀션 고분자 입자 주위를 둘러싸고 있는 형태를 나타내는 반면 염기성 조건에서는 에멀션 고분자의 입자 표면과 무관한 거동을 보였다.

MPS와의 반응을 통해 화학적 개질을 한 고분자와 실리카를 사용한 나노복합체에서는 계면간에 비교적 강한 상호작용이 나타났고 또한 계면 개질에 의한 실리카 입자간의 입체적 장애로 인하여 입자의 응집이 크게 방해받아 실리카 입자가 10~20 nm의 크기로 미세하고 균일하게 분산된 특성을 나타내었다. MPS로 입자 표면을 개질한 실리카를 사용한 경우는 표면에 도입된 탄소 이중결합이 아크릴레이트 단량체들과의 용액 중합 과정에서 실리카 입자 표면으로의 고분자 형성을 효과적으로 유도하여 실리카 입자를 고분자가 감싸고 있는 코어-셸 형태를 나타내었다.

MPS로 개질된 고분자를 사용한 나노복합체와 MPS로 표면 개질된 실리카를 사용한 나노복합체의 경우는 각각 1713 cm^{-1} 과 1702 cm^{-1} 에 수소 결합된 카보닐 피이크가 남

아 있는 것을 확인하여 이러한 나노복합체의 경우는 계면에 강한 상호작용이 나타났음을 알 수 있었다.

에멀션 고분자를 사용한 나노복합체의 경우는 T_g 영역에서의 변화가 거의 나타나지 않았지만 MPS로 고분자나 실리카를 개질한 나노복합체의 경우 고분자 사슬의 T_g 가 증가하고 유리 전이 영역의 ΔC_p 가 감소하였다. 이와 같이 강한 계면 상호작용을 갖는 나노복합체는 계면 접착력으로 인하여 고분자 사슬의 사슬 운동이 제약을 받아 마치 가교된 구조의 고분자 사슬이 나타내는 거동과 유사한 특성을 나타내었다. 이러한 강한 계면 접착력은 고분자 사슬의 열분해 거동에도 큰 영향을 주어 열분해가 25 °C 이상 상승된 온도에서 진행되었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구 (R05-2004-000-11623-0)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. Dagani, *Chem. Eng. News*, **77**, 25 (1999).
2. J. C. Kim, G. H. Park, S. J. Suh, Y. K. Lee, S. J. Lee, and J. D. Nam, *Polymer (Korea)*, **26**, 367 (2002).
3. J. H. Kang, S. G. Lyu, H. K. Choi, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **25**, 414 (2001).
4. S. J. Park, D. I. Seo, J. R. Lee, and D. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **25**, 587 (2001).
5. S. J. Park, K. S. Cho, and M. Zaborski, *Polymer (Korea)*, **26**, 445 (2002).
6. P. Hajji, L. David, F. Gerard, J. P. Pascault, and G. Vigier, *J. Polym. Sci.: Part B; Polym. Phys.*, **37**, 3172 (1999).
7. Y. Y. Yun, C. Y. Chen, and W. C. Chen, *Polymer*, **44**, 593 (2003).
8. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
9. C. R. Lee, K. J. Ihn, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **27**, 392 (2003).
10. B. Pukanszky and E. Fekete, *Adv. Polym. Sci.*, **139**, 109 (1999).
11. M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and K. Friedrich, "Processing and Properties of Nonlayered Nanoparticle Reinforced Thermoplastic Composites", in *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, H. S. Nalwa, Editor, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Vol 2, p 113 (2003).
12. T. H. Mourey, S. M. Miller, J. A. Wesson, T. E. Long, and L. W. Kelts, *Macromolecules*, **25**, 45 (1992).
13. A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Chem. Mater.*, **6**, 913 (1994).
14. M. J. Percy, C. Barthet, and J. C. Lobb, *Langmuir*, **16**, 6913 (2000).
15. X. Ji and Q. Hu, *Chem. Mater.*, **15**, 3656 (2003).
16. W. Posthumus and R. van der Linde, *J. Colloid Interface Sci.*,

- 269, 109 (2004).
17. Z. H. Huang and K. Y. Qiu, *Polymer*, **38**, 521 (1996).
 18. H. Sakai and Y. Imamura, *Chem. Soc. Japan*, **53**, 1749 (1980).
 19. K. Moller, J. Tamazawa, and W. T. Ford, *Chem. Mater.*, **10**, 1841 (1998).
 20. G. T. Lu and Y. Huang, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2305 (2002).
 21. L. J. Kim, H. G. Yoon, S. S. Lee, and J. Kim, *Polymer (Korea)*, **28**, 391 (2004).