

## PCL-MMT 나노복합재료의 기계적 성질과 생분해에 관한 연구 A Study on the Mechanical Properties and Biodegradation of PCL-MMT Nanocomposite

최현국\*, 이영세\*\*, 박재경\*\*\*  
Hyun-Kuk Choi\*, Young-Sei Lee\*\*, Jae-Kyeong Park\*\*\*

### <Abstract>

PCL were intercalated into organically modified MMT (PCL-MMT) at 80°C for 4hrs to prepare the PCL-MMT nanocomposite. PCL-MMT and PCL were mixed mechanically with two-roll mill at 150 °C for 15mins. From the results of XRD and TEM, it were found that PCL-MMT nanocomposite were prepared. And mechanical properties and biodegradation of nanocomposite have been investigated by tensile meter and biodegradability analysis experiment. Because of MMT dispersed homogeneously in PCL matrix, the Young's modulus of the nanocomposite was found to be excellent. But the tensile strength and elongation were decreased as increase of MMT. And MMT dispersed in PCL matrix was almost not affected on the biodegradation of PCL.

*Key words* : montmorillonite, poly( $\epsilon$ -caprolactone), intercalation, nanocomposite, biodegradation

### 1. 서 론

최근에 고분자를 clay의 층간에 삽입시킨 고분자-clay 복합재료에 관하여 많이 보고되고<sup>1-3)</sup> 있다. 특히, nylon 6 매트릭스에 실리케이 트 층이 개별적으로 완전히 분산되어 있는 nylon 6-clay 나노복합재료는 높은 인장강도, 높은 열변형 온도(high distortion temperature) 그리고 낮은 water absorption등의 물리적 성

질이 우수하다고 보고하고 있어,<sup>4,5)</sup> 고분자의 물리적 성질을 개선하기 위하여 고분자-clay 나노복합재료의 제조에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.

생분해성 재료(biodegradable material)는 환경친화적인 재료의 응용분야와 의료생체용 응용분야(biomedical application)등에 많은 주목을 받고 있는데, 생분해성 재료로서 요구되는 주요 물성은 열적성질(thermal property), 기계

\* 정희원, 상주대학교 응용화학공학부 교수, 工博  
E-mail : [hkchoi@sangju.ac.kr](mailto:hkchoi@sangju.ac.kr)  
Tel. : 011-510-5332

\*\* 정희원, 상주대학교 응용화학공학부 부교수, 工博

\*\*\* 정희원, 상주대학교 응용화학공학부 부교수, 工博

\* Professor, School of Applied Chemical Engineering, Sangju National University

\*\* Associate professor, School of Applied Chemical Engineering, Sangju National University

\*\*\* Associate professor, School of Applied Chemical Engineering, Sangju National University

적성질(mechanical property)과 생분해도(biodegradation rate) 등이다.<sup>6)</sup> 이들 재료 중 생체적합성 성질(biocompatibility property), 생분해성 성질(biodegradability property), 기계적 성질(mechanical property)이 우수하고 유기체(organism)에 독성이 없는 지방족 polyester가 의료분야에서 합성 고분자 생체재료로서 많이 사용되고 있으나,<sup>7)</sup> 많은 분야에 적용되려면 보다 우수한 기계적 강도를 지닌 고분자가 요구되고 있다.

Poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL)는 생분해성 고분자로 가장 많이 사용되고 있는 고분자 중 하나이다. 그러나 PCL은 polyvinylchloride, acrylonitrile-butadiene-styrene의 공중합체(copolymer)등과의 상용성(miscibility)은 우수하지만 유리전이 온도가 낮고 녹는점이 낮기<sup>8)</sup> 때문에 향후 잠재적인 용도개발에 많은 제한을 받고 있다. 이를 해결하기 위한 연구로서는 서로 다른 성질을 가진 단량체를 공중합하여 생분해도를 유지하면서 기계적 강도를 개선하려고 하고 있는데,<sup>7)</sup> 공중합체를 합성할 경우 고분자 분자량 조절과 공중합체의 조성이 매우 중요한 요소가 된다. 뿐만 아니라 clay와 같은 환경친화적인 첨가제를 소량으로 사용하여 PCL의 기계적 성질을 개선할 수 있다면 많은 분야에 응용될 수 있기 때문에 PCL-clay 나노복합재료 제조에 관하여 최근에 많이 보고되고 있다. 이들 나노복합재료를 제조하는 방법으로 친유성으로 개질된 silicate에 단량체인  $\epsilon$ -caprolactone을 삽입한 후 단량체를 중합하여 제조하는 방법<sup>9,10)</sup>이 있으나, 실리케이트의 층간에서 단량체를 중합할 경우 PCL의 분자량이 적고 특수한 계와 조건하에서만 반응이 진행되기 때문에 앞으로 개선해야할 많은 문제점이 있다. 그리고 PCL 고분자를 실리케이트 층간에 직접삽입시키는 용융삽입법<sup>11,12)</sup> 있는데, 본 연구실에서도 이미 PCL-clay 나노복합재료 제조에 관하여 보고한 바 있다.

즉, Na<sup>+</sup>-MMT(sodium montmorillonite)를 도데실아민(dodecylamine)으로 개질하여 PCL을 용융삽입시켜, 이것을 PCL과 기계적으로 혼합하여 실리케이트 층이 단일 층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료를 제조하였다.<sup>11)</sup> 보고에 의하면 제조된 PCL-MMT 나노복합재료는 순수한 PCL에 비하여 PCL의 녹는점이 증

가하였을 뿐만 아니라 결정화도도 증가하였다. 그리고 고분자의 결정과정을 관찰한 결과 결정화온도가 상승하였음을 보고하고 있으나, 아직까지 PCL-MMT 나노복합재료에 대한 기계적 특성과 생분해에 관한 보고는 거의 없다. 이에 본 연구에서는 이미 보고된 방법으로부터 PCL-clay 나노복합재료를 제조하여, 나노복합재료의 기계적 특성과 생분해도에 관하여 연구하고자 한다. 즉, clay로부터 제조된 박리형 PCL-clay 나노복합재료의 clay의 양에 의한 PCL의 기계적 특성을 조사하며, 나노복합재료의 생분해도를 관찰하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 재료

Na<sup>+</sup>-MMT는 Kunipia F(일본 Kunimino사 제품)를 전보<sup>11)</sup>의 방법으로 정제하여 사용하였다. 도데실암모늄 브로마이드(dodecylammonium bromide)와 Ba(OH)<sub>2</sub>는 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였으며, cellulose는 SIGMA사의 SIGMACELL(TLC grade, particle size < 2  $\mu$ m)를 사용하였다. 그리고 나노복합재료를 제조하기 위하여 용융삽입에 사용한 PCL은 Aldrich사의 분자량이 10,000을 사용하였으며, 혼합기로 혼합한 PCL은 Tone사의 P-787인 분자량 80,000을 사용하였다.

### 2.2 나노복합재료 제조

전보의<sup>11)</sup> 방법으로 나노복합재료를 제조하였는데 간단하게 정리하면 다음과 같다. Na<sup>+</sup>-MMT 3g과 도데실암모늄 브로마이드 0.67g을 75 $^{\circ}$ C에서 24시간동안 반응시킨 후 원심 분리하여 도데실암모늄이온이 삽입된 MMT(DA-MMT)를 얻고, 미반응물을 세척한 후, 입자의 크기가 53 $\mu$ m 이하만 사용하였다. 이렇게 제조된 DA-MMT와 분자량이 10,000인 PCL을 혼합하여 80 $^{\circ}$ C의 오븐 속에 4시간 동안 두어 PCL을 DA-MMT의 층상에 직접 삽입하여 PCL-MMT를 제조하였다. PCL의 매트릭스에 실리케이트 층이 나노크기로 분산되어 있는 PCL/clay 나노복합재료를 얻기 위하여 PCL-MMT와 분자량이 80,000인 PCL을 150 $^{\circ}$ C에서 15분간 혼합기(Bench Kneader, PBV-03, Trie Shokai Co.)로 혼합하였다.

### 2.3 생분해도 측정

생분해도 측정장치는 ASTM D5338-92를 바탕으로 장치를 구성하였고 Fig. 1은 장치의 개략도이다. 항온실 밖에서 공기 압축기로 공기를 배관 장치를 통해 항온실 안으로 일정하게 공급하였다. 항온실 내의 온도는 시작해서 처음 하루 동안은 35℃(±2℃)로 유지하였고 그 다음 4일간(2일째부터 5일째까지)은 58℃(±2℃), 28일째까지는 50℃(±2℃), 그리고 나머지 기간 동안에(29일째부터 45일째까지)는 35℃(±2℃)를 유지하였다. 항온실 내에서 시료가 접종물(inoculum)인 퇴비와 섞여서 분해 반응을 하도록 하였다. 공기는 주반응기로 유입되기 전에 pre-conditioner인 0.024N Ba(OH)<sub>2</sub> 수용액을 통과하여 반응기로 공급하였다. 반응기를 빠져나온 공기를 CO<sub>2</sub> 분석기(SIEMENS, ULTRAMAT 21)를 이용하여 배출공기중의 이산화탄소량을 측정하였고 공기 유량과 온도를 wet gas meter(SHINAGAWA SEIKI Co., W-NK-1A)로 측정하였다.

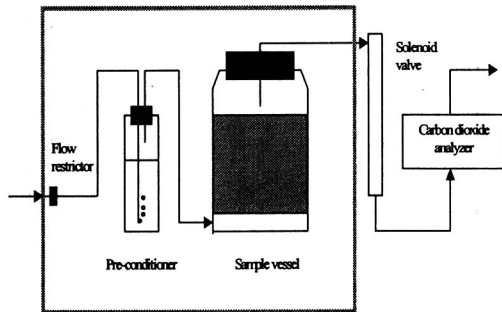


Fig. 1. Apparatus of biodegradability analysis for material: ASTM D 5338-92.

반응기는 총 18개의 자체 제작한 유리기구를 사용하였고 한 시료당 3개의 반응기를 사용하여 그 평균값을 구하였다. 총 4개의 시료를 실험하였고 시료를 넣지 않고 접종물만 넣은 blank와 reference 물질로 cellulose가 사용되었다. 시료의 형태는 cellulose는 분말 그대로 사용하였고 나머지는 1 cm × 1 cm의 정사각형 모양으로 절단하여 실험하였다. 접종물은 각 반응기당 습기준으로 300 g씩 사용하였고 시료의 양은 반응기당 30 g이었다. 그리고, 각 반응기는 교반을 용이하게 하기 위해서 약 3/4 정도만 채웠다. Table 1에 실험 조건을 정리하

였다. 본 실험에서는 유기물질이 함유하고 있는 탄소량을 이론적으로 계산한 다음 호기성 조건하에서 생분해되어 방출되는 이산화탄소량을 측정함으로써 분해되는 정도를 알 수 있게 하는 방법을 이용하였다. 각 반응기 안에 있는 접종물에서 발생하는 이산화탄소의 양은 일정하다고 가정하고 각 반응기에서 발생하는 이산화탄소의 양에서 blank에서 발생하는 이산화탄소량을 빼서 각 시료당 이산화탄소의 방출량을 계산하였다. 생분해도는 발생한 CO<sub>2</sub>량을 시료의 이론 전 CO<sub>2</sub> 발생량에 대한 백분율로 구하였다. 아래의 식은 이론 탄소량과 생분해도를 계산하는 식이고 Table 2는 각 시료에 대한 이론 탄소량이다.

Table 1. Condition for Biodegradability Analysis Experiment.

Temperature	1st day : 35℃(±2℃) 2nd day~5th day : 58℃(±2℃) 6th day~28th day : 50℃(±2℃) 29th day~45th day : 35℃(±2℃)
Air Supply	Approximately enough to make one or two bubbles per second in pre-conditioner solution
Period	45 days
Agitation	Shake the vessel every 5 days
Method for Analysis of Evolved CO <sub>2</sub> Concentration	Stoichiometric calculation using CO <sub>2</sub> analyzer

Table 2. Test Materials and Theoretical Carbon Weights for Experiment

Test Number	Test material	Weight (g)	Theoretical carbon weight of test material(g)
# 1 (Blank)	-	-	-
# 2 (Reference)	Cellulose	30	13.2
# 3	PMMT1*	30	18.7
# 4	PMMT3	30	18.4
# 5	PMMT5	30	18.0
# 6	PMMT7	30	17.6

\*PMMT1 : nanocomposite contained 1 wt% MMT

$$C_{Th} = M_t \times C_t$$

여기서, C<sub>Th</sub>는 이론 탄소량 (g), M<sub>t</sub>는 시료의 양 (g) 그리고 C<sub>t</sub>는 시료중 탄소의 무게 분율을 나타낸다.

$$D_t = \frac{(C)_t - (C)_b}{C_{Th}} \times 100$$

여기서,  $D_t$ 는 생분해도 (%),  $(C)_t$ 는 시료에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소농도 그리고  $(C)_b$ 는 blank에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소농도를 나타낸다.

### 2.4 기계적 물성

PCL과 PCL/MMT 블렌드의 기계적 물성을 측정하기 위해서 KS 규격 2호형으로 제작된 시편제조기(국내제작)을 이용하여 시편을 제작하였다. TESTOMETRIC사의 인장시험기(MATERIAL TESTING MACHINE MICRO 350)을 사용하여 인장속도 50mm/min으로 측정하였고 6개의 값을 평균하였다.

### 2.5 분석

X-선 회절패턴은 Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었으며 TEM용 사진은 가속전압 75 kV가 인가된 TEM(Hitachi, H-600)으로부터 얻었다. 혼합에 사용한 혼합기는 Bench Kneader(Model PBV-03, Trie Shokai Co.)로 two-roll mill이다.

### 3. 결과 및 고찰

Na<sup>+</sup>-MMT를 수용액에 분산시켜 도데실암모늄브로마이드와 반응하여 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림 (a)는 Na<sup>+</sup>-MMT의 결과로서 실리케이트 층과 층사이의 간격(d-spacing)이 약 12.5 Å( $2\theta = 7.06^\circ$ )임을 알 수 있다. 그러나 그림 (b)에서 보는 것과 같이 Na<sup>+</sup>-MMT에 도데실암모늄브로마이드와 반응시킨 결(DA-MMT)과 실리케이트의 층과 층사이의 간격이 약 18 Å( $2\theta = 4.92^\circ$ )로서 Na<sup>+</sup>-MMT의 층간간격 보다 약 5.5 Å이 증가하였음을 알 수 있다. 이것은 실리케이트의 층사이에 도데실암모늄 이온이 삽입되면서 실리케이트의 층간 간격이 늘어났으며, 이것으로부터 Na<sup>+</sup>-MMT의 내부가 유기암모늄으로 치환되어 MMT의 내부가 친유성으로 개질 되었음을 알 수 있다. 그리고 그림(c)는 DA-MMT에 대하

여 25 wt%의 PCL를 용융삽입한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT에 PCL를 용융삽입한 결과(PCL-MMT) MMT의 층간거리가 24.5 Å으로서 DA-MMT에 비하여 약 6.5 Å이 증가하였음을 알 수 있다. 일반적으로 고분자/clay 나노복합재료를 제조하기 위해서는 알킬 암모늄 이온과 Na<sup>+</sup>-MMT를 반응하여 MMT를 개질하는데, 현재까지 MMT의 개질에 관한 연구로서는 Na<sup>+</sup>-MMT와 알킬암모늄 이온을 반응하여 개질하며, 알킬 암모늄 이온에서 알킬기의 체인 길이가 증가함에 따라 개질된 MMT의 층간간격이 증가한다고 보고된다는 보고<sup>13,14</sup>와 같이 일치하는 것으로서 고분자인 PCL이 MMT의 층간에서 차지하는 부피가 도데실암모늄이온이 차지하는 부피보다 크기 때문이다. 그러나 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료는 아님을 알 수 있다.

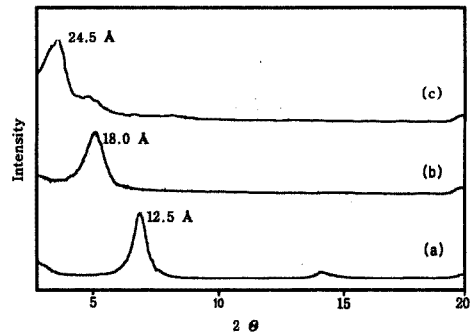


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) Na<sup>+</sup>-MMT, (b) DA-MMT, and (c) PCL-MMT.

PCL 매트릭스에 나노크기의 실리케이트 층이 분산되어 있는 PCL/clay 나노복합재료를 제조하기 위하여 PCL-MMT(2wt%)와 분자량이 80,000인 PCL를 혼합기로 혼합하였다. 그 결과를 XRD로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT(2 wt%)를 PCL과 혼합하였을 경우 MMT의 층간 간격이 26.5 Å( $2\theta = 3.33^\circ$ )로서 DA-MMT의 층간 간격 18 Å( $2\theta = 4.92^\circ$ ) 보다 8.5 Å이 증가하였음을 보여주고 있으나, DA-MMT의 실리케이트 층이 단일층으로 완전히 분리되지 않았음을 보여주고 있다. 그러나 PCL-MMT를 PCL과 혼합하였을 경우 그림에서 보는 것

과 같이 DA-MMT의 특성피크를 관찰할 수 없었다. 이것은 실리케이트 층과 층 사이가 PCL에 의하여 100 Å 이상으로 분리되었기 때문에 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이것으로부터 PCL이 용융 삽입된 PCL-MMT를 PCL과 혼합하였을 경우 PCL/clay 나노복합재료를 제조할 수 있었다.

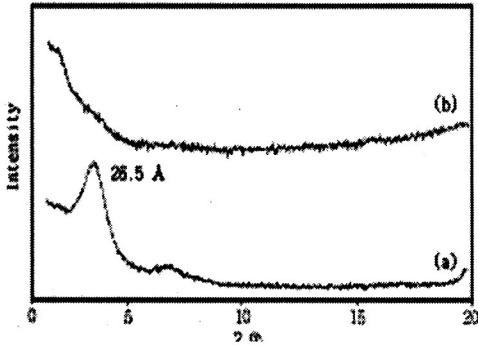


Fig. 3. X-ray diffraction of the mechanical mixing of (a) PCL/DA-MMT and (b) PCL/PCL-MMT.

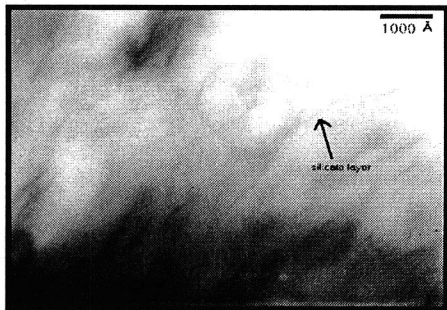


Fig. 4. TEM of nanocomposite formed by the mechanical mixing PCL with PCL-MMT(x 100,000).

다음은 PCL에 대하여 2 wt%의 MMT로 제조된 나노복합재료를 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 검은 부분이 실리케이트 층으로서 PCL의 매트릭스에 단일 층으로 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. Table 3은 PCL과 PCL-MMT 블렌드의 조성에 따른 기계적 물성을 나타내었다. MMT가 첨가제 역할을 하는 PCL-MMT 블렌드에서 MMT의 양이 증가할수록 인장강도와 신장율은 감소하였으나 탄성율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 다른 무기물 첨가제가 첨가된 블렌드의 기계적 물성과 유사한 경향을 보인다. 그러나, 탄성율이 MMT가 증가함에 따라 38 % 정도 증가한

반면 인장강도와 신장율은 각각 18 % 그리고 16 % 정도 감소하는 결과를 나타내었는데 이는 다른 무기물 첨가제가 첨가된 블렌드에 비해 탄성율의 증가에 따른 인장강도와 신장율의 감소가 비교적 적은 편이라고 할 수 있다.

Table 3. Tensile Properties of PCL/MMT composite Films

Blends	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Young's modulus (MPa)
PCL	31.8	1101	163
PMMT1	33	1120	173
PMMT3	31.6	970	194
PMMT5	28.4	1010	187
PMMT7	26.1	930	225

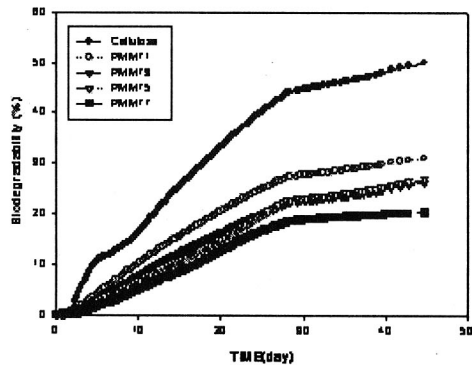


Fig. 5. Biodegradation of films under controlled aerobic composition conditions.

그리고 생분해도 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 45일간의 생분해도는 PMMT1, PMMT3, PMMT5, PMMT7이 각각 약 31 %, 26 %, 27 %, 20 %였다. Fig. 2에서 보면 알 수 있듯이 MMT의 양이 증가할수록 생분해도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 PCL과 MMT를 블렌딩하여 만든 나노복합재료에서 PCL 매트릭스 내에 나노스케일로 잘 분산된 MMT의 층간구조에 삽입된 PCL의 양이 증가하기 때문이다. 즉, PCL-MMT 블렌드에서 MMT의 양이 증가할수록 MMT의 층간구조로 삽입된 PCL의 양이 증가하고 이 삽입된 PCL은 생분해가 되지 않는 MMT로 인해서 미생물의 접근이 방해받기 때문에 미생물에 의한 분해가 어렵게 되므로 MMT의 양이 증가할수록 PCL-MMT 블렌드의 생분해도가 감소하게 되는 것이다. 그리고, PMMT1과 PMMT3, PMM

T5와의 생분해도 차이와 PMMT3, PMMT5와 PMMT7과의 차이는 5~6 %로 비교적 적게 나타났지만 PMMT1과 PMMT7과의 차이는 약 11 %로 상대적으로 크게 나타났다. 그러나, 전체적으로는 MMT의 양이 PCL-MMT 블렌드의 생분해도에 미치는 영향은 비교적 적다고 할 수 있겠고 특히 PMMT3과 PMMT5의 생분해도 차이는 거의 없으므로 PCL-MMT 블렌드에서 MMT의 양이 3 %에서 5 %까지는 MMT의 양이 PCL-MMT 블렌드의 생분해도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한, 모든 시료에 대해서 생분해 실험을 시작해서 28일째까지의 생분해도 그래프의 기울기와 28일째부터 45일째까지의 기울기가 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 시작해서 28일째까지는 각 시료의 생분해도가 비교적 일정하게 증가하다가 28일째를 기점으로 그 증가폭이 크게 감소하는데 이는 ASTM D5338-92의 온도 profile상 28일째까지는 58°C(±2°C) 혹은 50°C(±2°C)로 비교적 고온을 유지하여 미생물의 활동이 활발하지만 28일째 이후로는 35°C(±2°C)로 curing과 유사한 상태로 유지되어 미생물의 활동이 상대적으로 활발하지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

용융삼입법으로 PCL-MMT 복합재료를 제조하여 관찰한 결과 MMT의 층이 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료가 제조되었음을 확인 할 수 있었다. 그리고 MMT 양을 변수로 하여 박리형 나노복합재료를 제조하여 PCL의 기계적 성질을 관찰한 결과 MMT의 양이 증가함에 따라 인장강도와 신장율은 감소하였으나, 다른 무기물 첨가제가 첨가된 블렌드에 비해 탄성율의 증가에 따른 인장강도와 신장율의 감소가 비교적 적었다. 그리고 생분해도를 관찰한 결과 MMT의 양이 PCL-MMT 블렌드의 생분해도에 미치는 영향은 비교적 적었다. 따라서 PCL-MMT나노복합재료는 생분해도를 유지하면서 PCL의 탄성율을 증가시켜 주기 때문에 생분해성 재료로 많은 응용이 가능하리라 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 상주대학교 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- 1) A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kosima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, pp. 45-50, 1990.
- 2) E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **1**, pp. 29-35, 1996.
- 3) R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, pp. 2628-2638, 1996.
- 4) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukuhima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, pp. 1185-1189, 1993.
- 5) K. A. Carrado, and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, pp. 1440-1445, 1998.
- 6) S. G. Lyu, D. Y. Park, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **25**, pp. 421-426, 2001.
- 7) N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogiwara, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **35**, pp. 389-396, 1997.
- 8) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **5**, pp. 1174-1178, 1993.
- 9) P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. chem.*, **33**, pp. 1047-1057, 1995.
- 10) S. G. Lyu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, **23**, pp. 884-891, 1999.
- 11) H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, **23**, pp. 456-462, 1999.
- 12) S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, pp. 29-33, 2000.
- 13) R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, pp. 1728-1734, 1996.
- 14) C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **24**, pp. 228-236, 2000.

(2004년 10월22일 접수, 2005년 2월15일 채택)