

반응성 유기화 점토를 이용한 내충격성 폴리스티렌 나노복합재료의 합성 및 물성

황성준 · 정대원 · 이성재[†]

수원대학교 신소재공학과

(2008년 2월 22일 접수, 2008년 3월 24일 수정, 2008년 4월 28일 채택)

Synthesis and Properties of High Impact Polystyrene Nanocomposites Based upon Organoclay Having Reactive Group

Sung Jung Hwang, Dae-won Chung, Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received February 22, 2008; Revised March 24, 2008; Accepted April 28, 2008)

초록 : 직접 중합법으로 내충격성 폴리스티렌(HIPS)과 유기화 점토로 구성된 나노복합재료를 합성하여 점토 첨가에 따른 물성을 조사하였다. 반응성 작용기를 갖는 유기화 점토인 vinylbenzyltrimethyl clay (VBC)와 octadecylvinylbenzyltrimethyl clay (ODVC)를 sodium montmorillonite와 계면활성제인 vinylbenzyltrimethyl ammonium chloride (VBTMAC)와 octadecylvinylbenzyltrimethyl ammonium bromide (ODVBDAB)의 이온교환으로 각각 제조하였고 상용화된 유기화 점토인 Cloisite[®] 10A (C10A)를 비교를 위해 사용하였다. ODVC로 제조한 나노복합재료의 경우 X-선 회절(XRD) 피크가 사라진 것으로 보아 실리케이트 층이 박리된 것을 알 수 있었고, C10A로 제조한 나노복합재료의 경우 XRD 피크의 각도가 작은 쪽으로 이동하는 것으로 보아 실리케이트 층에 고분자 사슬이 층간 삽입된 것을 알 수 있었다. 저장탄성률과 복소점도로 나타낸 유변물성은 유기화 점토의 함량이 증가할수록 증가하였다.

Abstract : High impact polystyrene (HIPS) nanocomposites with organically modified montmorillonite (organoclay) via *in situ* polymerization were synthesized, and the effects of organoclay incorporation on material properties were investigated. Organoclays having a reactive group, vinylbenzyltrimethyl clay (VBC) and octadecylvinylbenzyltrimethyl clay (ODVC), were prepared by the ion-exchange reactions of sodium montmorillonite with vinylbenzyltrimethyl ammonium chloride (VBTMAC) and octadecylvinylbenzyltrimethyl ammonium bromide (ODVBDAB), respectively, and a commercial organoclay, Cloisite[®] 10A (C10A), was used for comparison. It was confirmed that the X-ray diffraction (XRD) peak of the nanocomposites prepared by ODVC disappeared, which indicates the exfoliation of silicate layers. On the contrary, the XRD peak of the nanocomposites prepared by C10A shifted to lower angle, indicative of the intercalation of polymer chains into silicate layers. Rheological properties such as storage modulus and complex viscosity increased with increasing organoclay.

Keywords : high impact polystyrene, nanocomposites, organoclay, montmorillonite.

서 론

고분자/점토 나노복합재료는 고분자 매트릭스에 무기물인 점토를 나노 규모(100 nm 이하)로 분산시켜 얻는 복합재료를 말한다. 이러한 고분자 나노복합재료는 자동차, 전자통신, 화학, 건설소비재 등 여러 분야에서 활용될 수 있는데 이는 매트릭스 고분자에 비해 향상된 물성을 나타내기 때문이다.¹ 수 마이크로미터 이상 크기의 무기 충전제가 고분자 매질에 도입된 기존의 고분자 복합재료와는 달리, 이러한 나노복합재료는 나노 쉬트(sheet) 각각을 고분자 매트릭스에 균질하게 분산시킬 경우 매우 적은 함량만으로도 고분자 수지의 물성대비

기계적 물성, 내열성, 전기적 특성, 기체차단성 등 다양한 물성 향상을 달성할 수 있다.²⁻¹⁰

고분자/점토 나노복합재료 제조에 사용되는 충전제로는 몬모릴로나이트(MMT)가 가장 활발히 사용되고 있다. MMT는 smectite 계열에 속하는 층상광물로 층간에는 Ca, Mg, Na, K 등의 양이온으로 채워져 있고 쉬트의 말단에는 -OH 그룹이 존재하는 친수성 구조를 가지고 있기 때문에 친유성 특성을 가지는 고분자가 실리케이트 층간에 쉽게 삽입(intercalation)되지 않는다. 따라서 층상 점토광물을 유기화 점토로 개질한 후 나노복합재료에 활용하고 있다.¹¹ MMT는 A 수준의 매우 작은 층간 간격을 유지하고 있으므로 유기성분의 층간 침투를 용이하게 하기 위하여 계면활성제를 사용하는데, 양이온 성격의 머리부분은 점토 표면에 존재하는 금속 양이온을 교환하는 역할을

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

하며 친유성의 꼬리부분은 유기물과의 상호작용을 증대시키고 실리케이트 층간 간격을 크게 한다.^{12,13} 지금까지 층상 점토광물을 이용한 고분자 나노복합재료의 경우 Toyota 자동차에서 1987년 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시켜 층간거리가 100 Å 정도까지 증가한 박리(exfoliation) 현상을 발표하였으며, 1997년에는 컴파운드 방법으로 폴리프로필렌 박리형 나노복합재료 제조법을 발표하였다.¹⁴ 또한 미국 Montel사와 GM 자동차는 폴리프로필렌 나노복합재료를 이용하여 자동차 외문을 제작하였고, Triton system 사는 폴리에스터 나노복합재료를 이용하여 식품용기 및 PET 병을 제작한 것으로 발표한 바 있다.¹⁵

폴리스티렌/점토 나노복합재료에 대한 연구는 다양하게 진행되어 왔다. Kato 등은¹⁶ 이온교환한 유기화 점토의 실리케이트 층간에 폴리스티렌 사슬이 삽입되는 것을 보고한 바 있으며, Alkelah와 Moet,¹⁷ Akelah 등¹⁸ 및 Fu와 Qutubuddin은¹⁹ 반응성 작용기를 지닌 유기화 점토를 이용하여 박리형 폴리스티렌 나노복합재료를 합성하였다. 한편, Giannelis 등은 새로운 melt blending 방법으로 친유성 MMT에 삽입된 폴리스티렌 나노복합재료를 제조하였다.²⁰ 하지만 폴리스티렌/점토 나노복합재료는 취약한 충격물성이 여전히 약점으로 남아 있다. 이러한 폴리스티렌의 취약한 물성을 보완하기 위한 고무강화 고분자 재료로 내충격성 폴리스티렌(HIPS)이 대표적인데 HIPS의 중합에 유기화 점토를 도입하여 제조한 나노복합재료에 대한 연구는 매우 제한적이다.^{21,22}

본 연구에서는 직접 중합법으로 HIPS/유기화 점토 나노복합재료를 합성하고 모폴로지 및 물성을 고찰하였다. 유기화 점토는 친수성 MMT를 반응성 작용기를 지닌 계면활성제로 이온교환하여 제조하였다. 합성한 나노복합재료는 실리케이트 층의 층간 삽입 또는 박리 정도 및 모폴로지를 확인한 다음 유연물성을 분석하였고 기존의 HIPS 및 상용화된 유기화 점토로 제조한 나노복합재료와 비교하여 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 모든 실험에서 스티렌 단량체는 표준방법으로 감압 증류하여 정제한 후 사용하였고, 고무는 Aldrich사의 36% cis, 55% trans, 9% vinyl로 구성된 Mw 420000 g/mol의 폴리부타디엔(PB)을, 중합개시제로는 메탄올로 재결정화시킨 AIBN을 사용하였다. 유기화 점토를 제조하기 위해 사용한 원료 점토로는 Southern Clay Products사의 Cloisite® Na⁺(Na-MMT)를 사용하였다. 반응성 작용기를 갖는 짧은 사슬의 계면활성제는 Aldrich사의 vinylbenzyltrimethyl ammonium chloride(VBTMAC)를 사용하였고, 긴 알킬 사슬의 계면활성제인 octadecylvinylbenzyltrimethyl ammonium bromide(ODVBDAB)는 합성하여 사용하였다. Figure 1(a)에는 VBTMAC를, Figure 1(b)에는 ODVBDAB를 각각 나타내었다. 이 계면활성제를 Na-MMT와 이온교환반응시켜 반응성 작용기를 갖는 유기화 점토인 vinylbenzyltrimethyl clay(VBC) 및 octadecylvinylbenzyltrimethyl ammonium bromide(ODVBDAB)를 제조하였다. Figure 1(c)는 상용화된 유기화 점토인 Southern Clay Products사의 Cloisite® 10A(C10A)에 사용된 유기화 계면활성제의 구조를 나타낸 것이다. 그 밖의 시약들은 Aldrich사의 시약급을 사용하였다. Table 1은 본

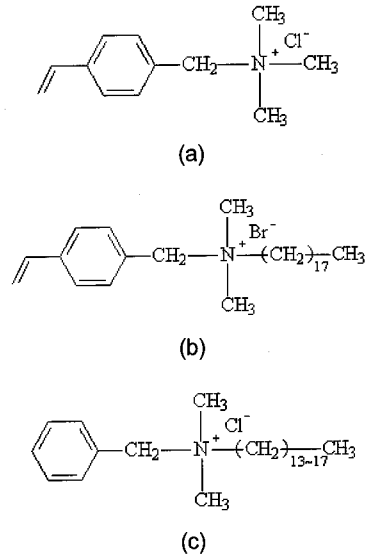


Figure 1. Three types of organically modified surfactants: (a) VBTMAC, (b) ODVBDAB, and (c) benzyltrimethyl ammonium chloride salt.

Table 1. Summary of Main Materials Used in This Study

Material	Abbr.	Properties	Supplier
Styrene	SM	Mw=104.14 g/mol	Duksan Pharm
Polybutadiene	PB	Mw=420000 g/mol	Aldrich Chemical
Organoclay	C10A	MMT modified with hydrogenated tallow ammonium salts	Southern Clay Products
Organoclay	VBC	MMT modified with VBTMAC	Laboratory prepared
Organoclay	ODVC	MMT modified with ODVBDAB	Laboratory prepared

연구에서 사용한 주된 원료 물질을 나타낸다.

ODVBDAB의 합성. 환류관이 부착된 3구 플라스크에 1-bromo-octadecane 37.3 g (112 mmol), *N,N*-dimethylvinylbenzylamine 9.5 g (70 mmol) 및 acetonitrile과 1,4-dioxane의 1 : 1 혼합 용매 100 mL를 첨가하여 80 °C에서 교반해주면서, thin layer chromatography (TLC)를 측정하여 반응의 경과를 확인하였다. 반응 20시간 후에 TLC에서 *N,N*-dimethylvinylbenzylamine이 완전히 사라지는 것을 확인하고 1.8 L의 헥산에 침전시킨 후, 여과를 통해 회수한 침전물을 40 °C에서 진공 건조하여 28.9 g(수율: 88.2%)의 ODVBDAB을 얻었다. 생성물의 용점은 90~92 °C이었고, CDCl₃를 용매로 ¹H-NMR을 측정하여 구조를 확인하였다.

유기화 점토의 제조. 반응성 작용기를 갖는 유기화 점토인 ODVC는 수용액에서 Na-MMT의 갤러리에 존재하는 Na⁺와 ODVBDAB의 유기화 암모늄과의 양이온 교환반응으로 제조하였다. 증류수와 메탄올이 2 : 1인 혼합 용매 100 mL에 ODVBDAB (Mw: 494.66 g/mol) 7.05 g을 용해시킨 다음 이를 Na-MMT(CEC of 95 mEq/100 g) 10 g을 분산시킨 400 mL 수용액에 서서히 부가해 20 °C에서 3시간 동안 300 rpm의 교반속도를 유지하며 반응시켰다. 이

은교환된 유기화 점토는 아스피레이터로 여과시킨 후 메탄올 3회, 증류수 3회 이상의 세척과 여과 과정을 반복하였다. Br⁻ 이온의 잔존 여부는 0.1 N AgNO₃ 용액으로 확인하였다. 세척된 유기화 점토는 상온에서 진공건조시킨 다음 막자사발로 분말로 만들고 표준체로 걸러 100 μm 이하 크기의 입자만을 취해 나노복합재료의 합성에 사용하였다. VBC의 경우는 증류수를 용매로 사용하여 ODVC를 제조한 것과 동일한 과정을 거쳐 제조하였다.

나노복합재료의 합성. 먼저 정제된 스티렌에 건조시킨 유기화 점토를 스티렌 기준으로 0~3 wt%로 달리하여 넣고 자력교반기로 2시간 가량 분산시킨 다음 잘게 자른 5 wt%의 PB를 부가하여 12시간 용해시켜 원료용액을 준비하였다. 이 용액을 세 구멍 뚜껑으로 조합된 500 mL Pirex 중합반응기에 넣고 0.1 mol%의 AIBN을 첨가하여 중합을 개시하였다. 각 구멍으로는 기계식 교반기의 임펠러, 응축기를 부착하고 질소를 주입하였다. 중합 온도는 70 °C로 유지하였으며 100 rpm의 교반속도로 6시간 동안 예비중합(prepolymerization) 반응을 실시하였다. 예비중합 반응이 끝난 후에는 교반을 중단하고 주중합(main polymerization) 반응을 더 진행하여 총 48시간 동안 중합하여 HIPS/유기화 점토 나노복합재료를 합성하였다.

분석 및 물성 측정. HIPS/유기화 점토 나노복합재료의 실리케이트 층간의 간격 변화는 X-선으로 CuKα radiation(λ=1.542 Å)을 적용하는 XRD(D/MAX 2C, Rigaku)를 사용하여 회절각 2θ를 1~10° 또는 2~10° 범위에서 측정하였다. 유기화 점토의 유기물 함량을 비교하기 위해 측정된 열적 물성은 TGA(STA 409, Netzsch)를 사용하여 상온에서 900 °C까지 20 °C/min의 승온실험으로 평가하였다. 중합한 나노복합재료의 모폴로지, 분산 고무상의 크기 및 안정성, 층상 실리케이트의 매트릭스 내 분산정도는 TEM(JEM-2000EX2, Jeol)으로 조사하였다. 합성한 나노복합재료의 유변학적 물성은 레오미터(MCR 300, Physica)를 사용하여 진동전단(oscillatory shear) 양식으로 230 °C에서 3%의 변형률을 부과하여 측정하였다.

결과 및 토론

합성한 ODVBDB의 구조는 ¹H-NMR 측정을 통하여 확인하였다. 각 프로톤의 chemical shift 값은 Figure 2에 나타난 바와 같

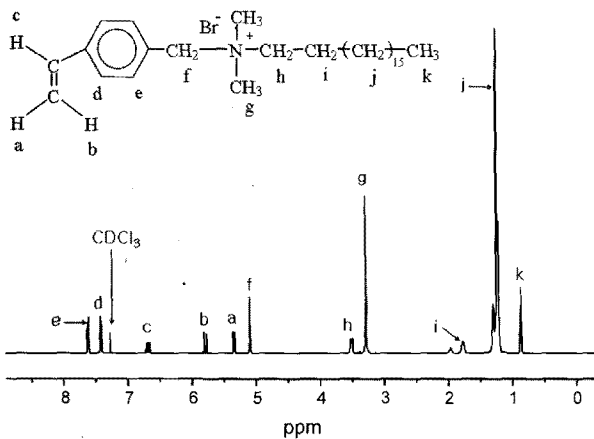


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of ODVBDB(in CDCl₃).

이 해석되었으며, 적분비 또한 이론치와 일치하였다. 제조한 유기화 점토 VBC와 ODVC의 유기물 함량은 TGA를 이용한 열적 물성을 분석하여 상용화된 점토인 Na-MMT 및 C10A와 상대적으로 비교하여 평가하였다. Figure 3은 Na-MMT, C10A, VBC, ODVC의 900 °C까지 연소시 잔존질량(% weight remaining on ignition)을 나타낸 것이다. 이를 수분 및 유기물의 손실량으로 비교해 보면 Na-MMT 7%, VBC 16%, ODVC 32%, C10A 37%이다. Southern Clay Products 사에서는 Na-MMT 7%, C10A 39%로 제시하고 있으므로 VBC와 ODVC의 상대적인 유기물 함량 자료로 삼을 수 있을 것으로 판단된다. C10A의 경우 modifier concentration이 125 mEq/100 g이므로 ODVC의 경우 이 보다는 유기물 함량이 다소 적을 것으로 예상된다.

사용한 유기화 점토의 종류에 따른 XRD 특성은 Figure 4에 나타나 있다. 유기화 처리를 하지 않은 Na-MMT는 12.16 Å에서 특성 피크가 나타나는 반면 이를 유기화 처리한 ODVC는 21.7 Å에서, C10A는 19.2 Å에서, VBC는 14.48 Å에서 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 유기화 처리에 따른 층간 거리의 증가를 확인할 수 있었다.

세 종류의 유기화 점토 중에서 ODVC를 0.5~3 wt%까지 첨가하

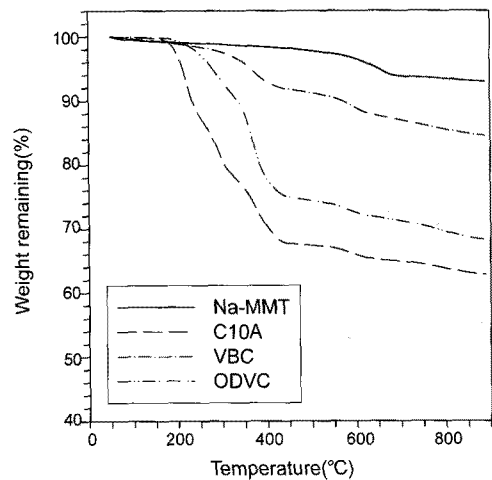


Figure 3. TGA thermograms of Na-MMT, C10A, VBC and ODVC.

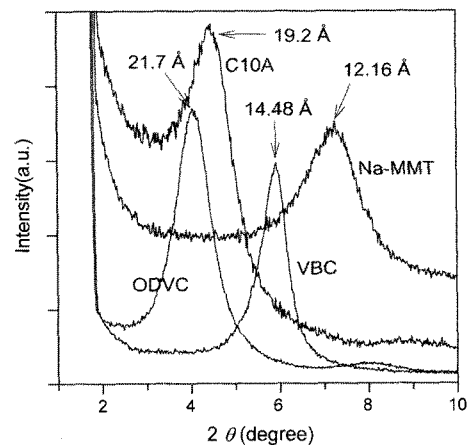


Figure 4. XRD patterns of Na-MMT, C10A, VBC and ODVC.

여 중합한 HIPS/ODVC 나노복합재료의 XRD 특성 피크를 Figure 5에 나타내었다. ODVC 함량 3% 첨가까지는 농도에 상관없이 나노복합재료에는 유기화 점토 ODVC의 특성 피크가 사라졌음을 확인할 수 있다. 다양한 유기화 점토를 1 wt% 첨가하여 중합한 나노복합재료의 XRD 결과를 Figure 6에 나타내었다. HIPS/C10A 나노복합재료의 경우 C10A의 층상 실리케이트 내로 폴리스티렌 및 PB 사슬이 삽입되어 층상 간격이 19.2에서 36.7 Å로 증가한 것이 확인된다. HIPS/ODVC의 경우 가 1° 이상에서는 어떠한 피크도 나타나지 않지 않는 것으로 보아 박리된 구조, 아니면 적어도 층상 간격이 80 Å 이상으로 벌어진 구조라는 것으로 추론할 수 있다. HIPS/VBC 나노복합재료의 경우에도 반응성 작용기의 존재로 실리케이트 층이 일부 박리된 것으로 추측되지만 긴 알킬 사슬의 부재로 인한 분산성의 문제로 VBC의 피크가 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다.

폴리스티렌 매트릭스 내에 존재하는 실리케이트 층의 분산정도를 파악하기 위하여 전자현미경(TEM)으로 모폴로지를 관찰하였다. Figure 7은 ODVC 1 wt% 및 3 wt%를 함유하고 있는 HIPS 나노복

합재료의 TEM 사진이다. 사진에서 긴 띠로 나타난 어두운 선이 실리케이트 나노층(nanolayers)이며 밝은 부분이 폴리스티렌 상이다. 폴리스티렌 상내에 실리케이트 층이 넓은 간격으로 고루 퍼져 있는 것이 확인된다. 부분적으로 겹쳐진 실리케이트 층상이 존재할 수는 있겠지만 분산되지 않은 점토 tactoids는 발견되지 않는다. 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있을 경우 실리케이트 층의 두께는 약 10 Å로 알려져 있으므로,²³ TEM 사진 분석 결과를 Figures 5와 6의 XRD 결과와 함께 종합적으로 판단해 보면 HIPS/ODVC 나노복합재료는 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 개별로 분산되어 있는 박리형 고분자 나노복합재료임이 확인된다. 이는 실리케이트 층 사이에 스티렌이 침투한 다음 실리케이트 표면에 결합되어 있는(end-tethered) 유기 사슬 중의 vinyl 작용기가 라디칼 중합반응에 참여하여 PS사슬이 생성되고 계속 성장하면서 실리케이트 층을 벌여지게 하여 실리케이트 층간의 인력을 감소시키고 교반에 의한 전단력(shear force)에 의해 박리되는 것으로 해석된다.

Figure 8은 ODVC 1% 첨가에 따른 모폴로지, 고무 분산상의 크기 및 분산정도를 나타낸 것으로 고무상 입자의 분포 및 형상이 비교적 고르게 나타난 것을 확인할 수 있다. 특히 고무상 내의 폴리스티렌 상(occluded particles)이 점토를 첨가하지 않은 순수 HIPS의 경우처럼 뚜렷이 관찰되는 것은 주목할만한 결과이다. 층상 삽입된 HIPS 나노복합재료의 경우 고무입자의 형상이 불규칙적이고 고무상 내의 폴리스티렌 상도 불분명하며 입도분포의 폭도 넓게 나타나는데 비해,²¹ ODVC 나노복합재료의 경우 미세하게 박리된 실리케이트 층으로 인해 상대적으로 균일한 교반과 안정한 상역전(phase inversion)을 달

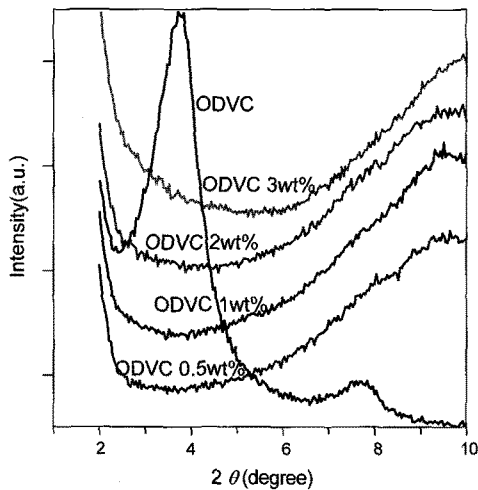


Figure 5. XRD patterns of ODVC and HIPS/ODVC nanocomposites.

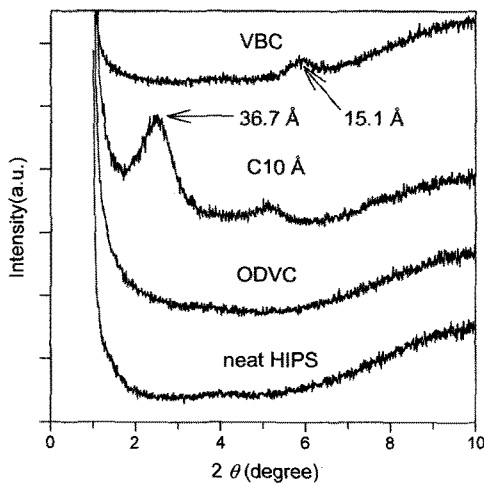
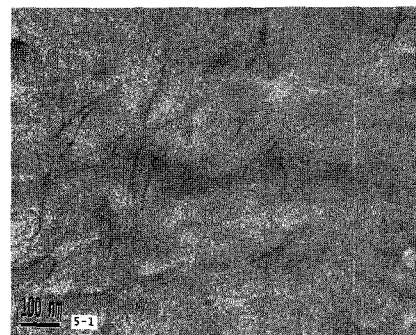
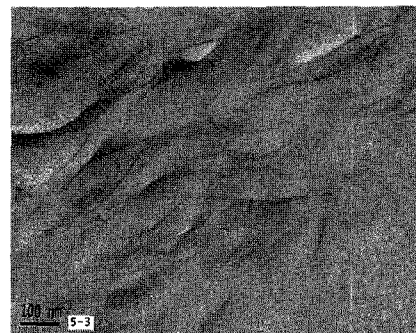


Figure 6. XRD patterns of neat HIPS and HIPS nanocomposites with ODVC, C10A and VBC (organoclay 1%).



(a)



(b)

Figure 7. TEM micrographs of HIPS/ODVC nanocomposites showing the dispersion of silicate layers: (a) ODVC 1% and (b) ODVC 3%.

성할 수 있기 때문으로 추론된다.

Figure 9는 다양한 유기화 점토를 1 wt%로 첨가하여 합성한 나노복합재료의 주파수에 따른 저장탄성률과 복소점도의 거동을 보여주고 있다. 소량의 유기화 점토의 첨가에도 나노복합재료의 저장탄성률

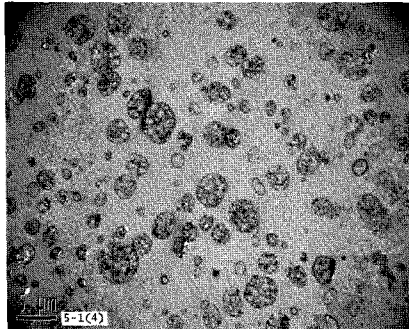


Figure 8. TEM micrograph of an HIPS/ODVC 1% nanocomposite showing the morphology of rubber-phase particles.

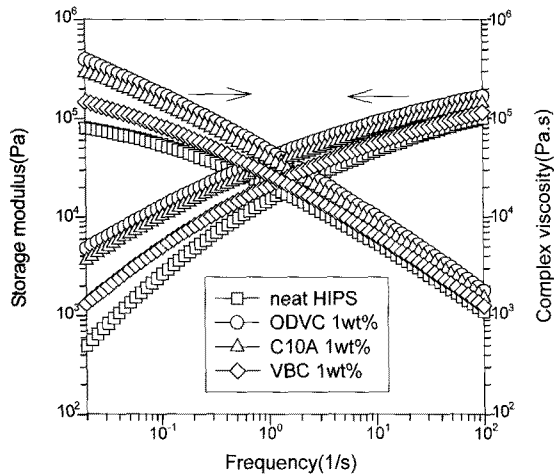


Figure 9. Rheological properties of neat HIPS and HIPS nanocomposites with ODVC, C10A and VBC (organoclay 1%).

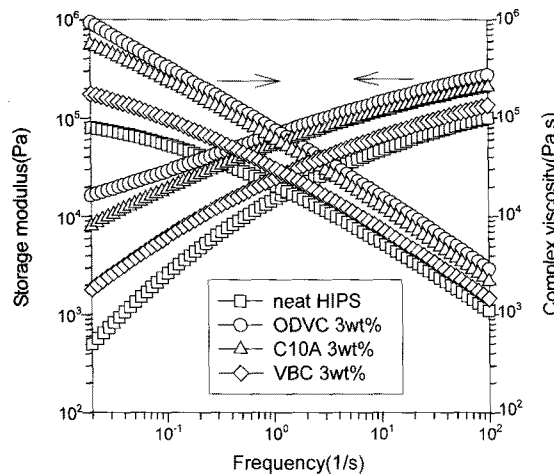


Figure 10. Rheological properties of neat HIPS and HIPS nanocomposites with ODVC, C10A and VBC (organoclay 3%).

과 복소점도가 상당히 증가했는데 이는 유기화 점토가 고분자 매트릭스 내에서 나노 규모의 보강제 역할을 하기 때문이다.²⁴ VBC를 첨가했을 때 증가 폭이 작은 것은 Figure 6에서 고찰했듯이 불충분한 친유성으로 인해 스티렌에 분산되지 못한 입자가 존재하는 것에 기인한다. 따라서 나노 충전제의 효과를 달성하지 못하고 마이크로 충전제 첨가에 의한 효과가 동시에 나타나기 때문이다. Figure 10은 유기화 점토를 3 wt% 첨가했을 때의 결과로 ODVC의 경우 실리케이트가 박리되어 형상비(aspect ratio)가 큰 충전제를 도입한 효과를 나타내기 때문에 뚜렷한 증가를 보여주고 있다. 특히, 저주파수 영역에서 저장탄성률은 순수 HIPS에 비해 40배 정도 증가하였고 기울기가 완만해져 있다. 이는 고분자 사슬과 실리케이트 층 사이에 상호 작용이 존재하여 나노복합재료의 미세구조가 용융체와 유사한(melt-like) 구조에서 망상체와 유사한(network-like) 구조로 변화하고 있는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 형상비가 큰 나노 입자가 도입됨에 따라 나노복합재료의 유변물성은 액체와 유사한(liquid-like) 거동에서 점차적으로 고체와 유사한(solid-like) 거동으로 바뀌고 있음을 알 수 있다.

결론

대표적인 고무강화 플라스틱인 HIPS에 다양한 유기화 점토를 첨가하여 HIPS/유기화 점토 나노복합재료를 합성하고 물성을 분석하였다. 반응성 작용기를 갖는 유기화 점토인 ODVC는 계면활성제를 제조한 다음 Na-MMT와 양이온 교환반응을 통해 제조하였다. XRD 분석 결과 HIPS/C10A 나노복합재료의 경우 C10A의 특성 피크가 낮은 각도로 이동된 것에 반해, HIPS/ODVC의 경우 ODVC의 특성 피크가 사라졌음을 확인하였다. 또한 HIPS/ODVC 나노복합재료의 모폴로지를 관찰한 결과 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 잘 분산되어 있는 구조를 보여 주었다. XRD와 TEM 분석을 종합해 보면 HIPS/ODVC 나노복합재료는 실리케이트 층이 박리된 구조를 갖는 재료로 판단할 수 있다. 이는 실리케이트 층의 vinyl 작용기가 전단력이 부과된 상태에서 중합반응에 참여하는 것에 기인하는 것으로 해석된다. VBC의 경우에도 반응성 작용기의 존재로 박리효과를 나타내는 것으로 판단되나 불충분한 분산성으로 나노구조 달성에 한계가 있었다. HIPS/유기화 점토 나노복합재료의 저장탄성률 및 복소점도는 점토 함량이 증가할수록 증가하였는데, 특히 ODVC 나노복합재료의 저주파수 영역에서의 유변물성 증가는 주목할만하다. 이는 형상비가 큰 나노 입자가 도입됨에 따라 나노복합재료의 미세구조가 용융체 구조에서 망상체 구조로 변화하고 있는 것으로 해석할 수 있다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(KOSEF)에서 지정한 우수연구센터(ERC)인 유변공정연구센터(Applied Rheology Center)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. S. Qutubuddin and X. Fu, *Nano-Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2002.
2. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi,

- and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
3. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
 4. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
 5. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
 6. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *J. Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
 7. Y. C. Ke, C. F. Long, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1339 (1999).
 8. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
 9. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
 10. L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, and F. Giardelli, *Polymer*, **35**, 3296 (1994).
 11. G. Christidis and P. W. Scott, *Industrial Minerals*, **311**, 51 (1993).
 12. V. V. Ginzburg and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **32**, 5681 (1999).
 13. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2114 (1995).
 14. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
 15. Y. K. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *Ceramist*, **9**, 33 (2006).
 16. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1781 (1997).
 17. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
 18. A. Akelah, A. Rehab, T. Agag, and M. Betiha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3797 (2007).
 19. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42**, 807 (2001).
 20. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
 21. K. Y. Kim, H. J. Lim, S. M. Park, and S. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **27**, 377 (2003).
 22. P. Uthirakumar, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, and Y. S. Lee, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1582 (2005).
 23. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).
 24. C. I. Park, W. M. Choi, M. K. Kim, and O. O. Park, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **42**, 1685 (2004).