

# 실리콘계 유-무기 하이브리드 물질의 제조에 대한 일반적인 고찰

유복렬 · 정동의

## 1. 서론

규소 원소는 지각을 구성하는 원소 중 27.7%(무게%)를 차지하고, 산소 다음으로 많은 원소이다.<sup>1</sup> 우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 흙, 모래, 규석 등의 주성분으로서 실리카, 실리케이트와 같은 규소산화물 형태로 존재한다. 이들은 실록산(Si-O-Si) 결합을 주골격으로 한 망상(network) 구조로 되어 있고, 표면에 많은 실란올(Si-OH)기를 포함하고 있다. 실란올은 규소 원소에 수산(-OH)기를 갖고 있는 것을 말하며, 다양한 화학종의 친수성 기능기들과 수소결합을 형성할 수 있다. 따라서, 실란올은 소재화학 분야뿐만 아니라 생화학적 측면에서도 중요한 역할을<sup>2</sup> 하고 있다. 그리고, 특정 화학종들과 공유결합이 가능하기 때문에 새로운 하이브리드 소재(무기-무기물 혼성체, 무기-유기물 혼성체) 합성에도 중요한 역할을 한다. 대표적인 예로 합성고무와 무기물(실리카)을 복합화시킴으로써 여러 가지 기계적 강도와 물리, 화학적 성질을 개선할 수 있는 것으로 알려져 있다. 유기-무기 복합 소재의 제조 방법으로는 블렌딩(blending) 법, 졸-겔(sol-gel) 법, *in-situ* 고분자 반응법이 있다. 특히, 유-무기 하이브리드 소재 개발에서 무기물 입자 표면 개질을 거쳐 유기고분자와 친화성과 반응성을 증가시키는 것이 중요하다.<sup>3</sup> 다른 방법으로는 분자 구조 단위에서 잘 제어되어 있는 유기실리콘(silicone)을 사용하는 것이다. 이것은 실리카의 실록산(Si-O-Si) 망상구조 일부를 유기기로 치환시킨 구조로서, 무기물의 장점을 유지하면서 유기고분자의 가공 특성을 겸비한 이상적인 유-무기 하이브리드 소재이다. 이 소재는 내열성, 내한성, 내후성, 내산성, 내마모성, 내절연성, 친환경, 생체친화성 등 무기물의 장점과 가공 특성도 우수하나, 제품 가격이 비싼 단점이 있다. 따라서, 비교적 가격이 저렴하면서 물성이 우수한 새로운 무기물(실리카)-유기 고분자 하이브리드 소재개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 유-무기 하이브리드 복합소재는 개별 소재의 우수한 특성을 동시에 공유함으로써 개별 소재의 단점을 보완할 수 있는 특징이 있다. 따라서, 유-무기 하이브리드 소재는 개별 소재가 가지는 물성의 한계를 극복할 수 있는 차세대 신소재라고 할 수 있다.<sup>4</sup> 본고에서는 실리콘계 유-무기 하이브리드 소재의 제조 및 응용 분야를 중심으로 기술하고자 한다.<sup>5</sup>

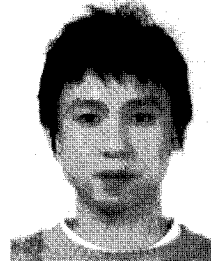
## 2. 실란 커플링제의 가수분해 및 축합 생성물의 특성<sup>6</sup>

실란올(Si-OH)은 유기-무기물 하이브리드화 반응에서 중요한 역할을 하는 기능기이다. 특히, 실리카 소재 및 실란 커플링제에서 친수 기능성과 반응성 기능기로서 작용한다. 실란올의 종류는 크게 4 종류[실란올( $R_3SiOH$ ), 실란디올( $R_2Si(OH)_2$ ), 실란트라이올( $RSi(OH)_3$ ), 실란테트라올( $Si(OH)_4$ )]로 구분할 수 있다. 이들의 반응성은 규소 원소에 치환된 수산기(-OH)기의 수가 증가될수록 커진다. 실란올은 실란 커플링제 [ $R_{4-n}SiX_n$  (X=할로젠, 알콕시기;  $n=1-4$ )]를 극성 용매에 아주 묽은 상태로 녹인 후, 수용액에서 가수분해 반응시키면 생성시킬 수 있다.<sup>6-8</sup> 일반적으로 실란폴리올( $R_{4-n}Si(OH)_n$ ;  $n=2-4$ )의 경우는 불안정하여 쉽게 탈수 축합반응이 일어나면서 실록산고분자로 전환된다. **Scheme 1**에서 실란 커플링제로부터 실란올의 생성반응과 자기-축합 반응을 통해서 생성되는 실록산의 구조 및 특성을 화학식으로 표시하였다. 실리콘 소재의 특성은 4 종류의 규소분자 구조단위( $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO$ ,  $RSiO_{3/2}$ ,  $SiO_2$ )의 조합에 따라 달라진다. 우선, 1관능기를 갖고 있는  $R_3SiOH$ 는 자기-축합 반응 시에 가장 간단한 구조의 디실록



유복렬

1982 한양대학교 공업화학(공학사)  
1985 KAIST 화학과 무기화학(이학석사)  
1991 KAIST 화학과 무기화학(이학박사)  
1993~1994 Univ. of Pennsylvania, Post-Doc.  
1985~ 현재 KIST 나노재료연구센터 책임연구원

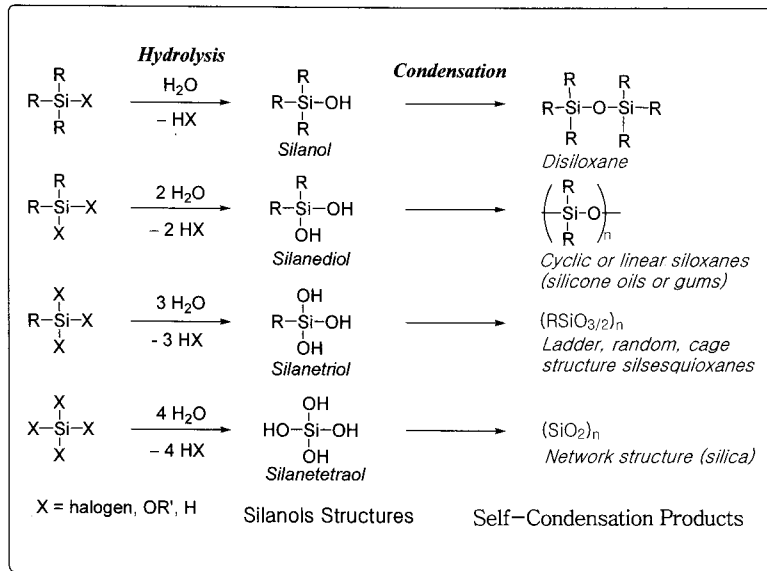


정동의

2004 상명대학교 화학과(이학사)  
2007 상명대학교 화학과 무기화학(이학석사)  
2008~ 고려대학교 화학과 무기화학 박사과정  
현재

### Recent Progress in the Development of Si-Based Materials for Organic-Inorganic Hybrid System

KIST 나노재료연구센터 (Bok Ryul Yoo and Dong Eui Jung, Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science & Technology, P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: bryoo@kist.re.kr



**Scheme 1.** The structures of silanols and their self-condensation products.

산이 생성된다. R=Me인 경우, 무기물 입자의 표면 개질제(소수성 부여)로 사용된다. 반면에 2관능기를 갖고 있는 R<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>는 선형 및 환형 실록산 고분자를 형성한다. 이것은 분자량 크기에 따라 실리콘 오일부터 실리콘 검(silicone gum)의 특성을 갖는다. 3관능형인 RSi(OH)<sub>3</sub>는 유기기(R)가 입체장애가 큰 치환기일 경우 안전한 화합물로 얻을 수 있으나,<sup>9,10</sup> 일반적인 유기기(R=메틸, 페닐, 비닐 등)인 경우는 축합 반응이 일어나면서 망상구조의 실리콘수지로 전환된다. 대표적인 실리콘수지의 망상구조 형태를 살펴보면 입방(cube)형, 새집(cage)형, 사다리(ladder)형, 무규칙성(random)의 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 등이 있다(Scheme 2).<sup>7,8</sup> 4관능형인 Si(OH)<sub>4</sub>는 4개의 관능기가 결합에 참여하고, 매우 불안정하여 반응 제어가 불가능하다. 즉, 가수분해 즉시 축합반응이 일어나면서 망상구조의 실리카로 전환된다. 이러한 실리카는 표면에 많은 실란올 관능기를 갖고 있기 때문에 이를 제어하고 응용하는 기술개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>2-4,11,12</sup>

상기 기술된 유기실란올들은 유기실란 커플링제를 가수분해할 때 생성되고, 무기물 입자의 표면 개질 반응에서 중요한 역할을 한다. 따라서, 유-무기 복합화 기술에서 유기실란올의 제조 및 안정화, 그리고 이들을 이용한 무기물 표면의 기능 부여 및 제어가 핵심기술에 속한다.

### 3. 실리카 입자의 종류 및 응용

실리카 종류는 제조 방법에 따라 다양한 제품이 나오고 있다. 규석 분쇄로 얻은 저급 실리카 입자부터 화학반응을 통해 제조된 고순도 실리카까지 다양한 기능성 제품이 판매되고 있다. 고순도 실리카는 실란 전구체를 사용하여 가수분해 및 축합 반응을 통해서 얻어진다. 고순도 실리카는 첨단 산업(특히 IT분야)에서 핵심소재로 사용되고 있다. 실리카 제품은 흡드 실리카, 침강형 실리카, 콜로이드형 실리카, 실리카 겔, 실리카 졸 등으로 형태에 따라 분류된다. 특히 건식법으로 제조된 고순도 흡드 실리카(fumed silica)는 입자 크기가 작고, 표면적이 큰 것이 특징이다. 실리카 입자 자체는 친수 기능성기를 갖고 있어 친수성 실리카로 분리되나,<sup>12</sup> 표면 처리를 거쳐 다양한 소수성 및 반응

성 실리카 입자가 생산되고 있다. 이러한 기능성 실리카는 첨단산업에서 핵심소재로 사용되고 있고, 시장 규모도 크고 제품 종류도 다양하다. 반면에 습식법으로 제조된 고순도 실리카는 균일한 입자 및 기공 분포도를 갖는 장점이 있으나, 시장규모가 작은 단점이 있다. 현재 대표적인 단분산 실리카 나노 입자를 제조하는 방법은 졸-겔법과 마이크로에멀전(microemulsion)법이 있다. 먼저 졸-겔법은 1968년 Stöber에 의해 연구되었으며, TEOS(tetraethylorthosilicate)를 전구체로 하여 간편한 방법(알코올-암모니아 수용액에서 가수분해/축합 반응)으로 구형의 단분산 나노입자를 합성하는데 성공하였다.<sup>13</sup> 1990년 이후에는 Osseo-Asare가 polyoxyethylene nonylphenyl ether (NP-5)를 사용해 리버스 마이크로에멀전을 형성 후, TEOS를 첨가하여 단분산된 나노실리카 제조에 성공하였다.<sup>14</sup> 하지만, 고분자/실리카 소재 제조시 단분산 나노실리카 입자도 표면에 존재하는 실란올기에 의해 응집이 생기며, 심지어 고분자와 실리카간에 상호작용이 전혀 없는 경우는 서로간의 상이 분리되어지기도 한다. 결국 유-무기 하이브리드 소재에서는 각 소재간에 상호작용에 의해 제조된 소재의 성질이 좌우 되는 경향이 있다.<sup>15</sup> 이에 유기 고분자 매트릭스 내에 다양한 나노실리카 입자의 균등 분산을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>12</sup> 특히, 친수성 실리카를 소수성 유기고분자 매트릭스에 균일하게 분산시키기 위해서 화학적, 물리적인 방법으로 실리카의 표면을 개질하여 고분자와 친화력 부여기술 개발이 필요하다.<sup>16</sup>

### 4. 실리카 표면 개질

유-무기 하이브리드화 소재는 각기 다른 소재의 우수한 성질을 조합해서 서로의 장점을 공유하여 소재의 특성을 개선하는데 그 목적이 있다. 유-무기 하이브리드 소재를 제조하기 위해서는 두 상이 최대한 균일하게 혼합되어야 한다. 무기물 중에서 대표적인 실리카는 표면에 있는 실란올(Si-OH)기 때문에 친수성을 띤다. 따라서, 유기 고분자가 친수성기[하이드록실기(-OH), 카복실기(-COOH), 아미노기(-NH<sub>2</sub>) 등]를 갖고 있는 경우는 실리카의 실란올과 수소결합을 통해서 두 소

재간에 결합력이 향상되고 분산이 용이하지만, 상업적으로 이용되는 많은 유기 고분자는 소수성을 가지므로, 실리카와 상호작용이 적어 친화성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 실리카를 화학적, 물리적으로 표면 개질을 하게 된다. 이를 통해 블렌딩법이나 *in situ* 고분자화 반응에서 유기 단량체와 실리카의 분산 능력을 향상시켜 균일한 유-무기 하이브리드 소재 제조에 기여하게 된다.

#### 4.1 화학적 표면 개질

실리카와 표면 개질제의 강한 상호작용에 의해 실리카 표면이 개질되는 경우를 말한다. 대표적인 것이 실란 커플링제이며, 일반적으로  $\text{RSi-X}$ 의 분자구조를 가진다. X는 주로 가수분해와 축합이 가능한 알콕시기(-OR) 혹은 클로린기(-Cl)이며, R은 유기 고분자와 상호작용이 가능한 유기기이다. X는 가수분해를 통하여 실란올(-OH)기가 되고, 실리카 표면의 또 다른 실란올(-OH)기와 축합을 통하여 표면을 개질하게 된다. 결국 실란 커플링제는 수분과 만나서 가수분해되고 실리카의 표면에서 축합반응을 통해 유기고분자와 중합이 가능한 작용기를 부여하는 역할을 한다(그림 1).

표면 개질의 방법은 전통적인 블렌딩법과 *in situ* 법이 사용된다. 일반적으로 표면 개질제와 실리카를 유기 고분자 혹은 단량체에 동시에 혼합하는 방식이 많이 쓰인다. 이것은 *in situ* 개질법이라 하기도 한다.<sup>17,18</sup> 또 다른 방법은 실리카를 실란 커플링제를 사용하여 표면 개질시킨 후,

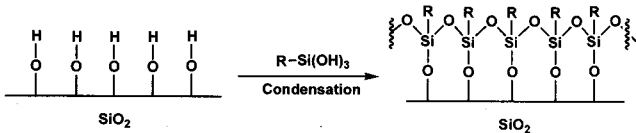


그림 1. 실란 커플링제의 실란올과 실리카 표면의 실란올과 축합반응.

표 1. 유기트리알콕시실란[RSi(OR)<sub>3</sub>] 커플링제의 종류

화합물 명칭	약자	화학 구조
(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane	APTMS	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-aminopropyltriethoxysilane	APTES	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-aminopropyltrimethoxysilane	(APTMS)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-glycidoxypropyltrimethoxysilane	GOPTMS	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-isocyanatopropyltriethoxysilane	ICPTES	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-methacryloxypropyltrimethoxysilane	MPTMS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-mercaptopropyltriethoxysilane	MPTES	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3-mercaptopropyltrimethoxysilane	MPTMS	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
methyltriethoxysilane	MTES	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
methyltrimethoxysilane	MTMS	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
vinyltriethoxysilane	VTES	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

표 2. 유기트리알콕시실란[RSiMe(OR)<sub>2</sub>] 커플링제의 종류

화합물 명칭	약자	화학 구조
(3-acryloxypropyl)methyldimethoxysilane	APMDMOS	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{MeSi}(\text{OCH}_3)_2$
(3-aminopropyl)methyldiethoxysilane	APMDES	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{MeSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
dimethyldiethoxysilane	DMDMS	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane	GOPMDMS	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OCH}_3)_2$
3-isocyanatopropylmethyldiethoxysilane	ICPDES	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
methacryloxymethyldiethoxysilane	MMDDES	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
3-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane	MPTMS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
3-mercaptopropylmethyldiethoxysilane	MPMDES	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
vinylmethyldiethoxysilane	VMDES	$\text{CH}_2=\text{CHMeSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

유기 고분자나 단량체를 혼합하는 방법이 있다.<sup>19-21</sup> 전자의 경우는 경제적이며, 간편한 방법이다. 반면에 원하는 정도의 균일한 실리카-유기 고분자 복합소재를 얻기 어려운 단점이 있다. 후자의 대표적인 것이 스프레이 방식이다. 스프레이 방식은 실란 커플링제를 알콜에 묽혀 실리카에 스프레이한 뒤, 상온에서 말리고, 고온에서 굳히는 방법이다. 실란 커플링제는 상온에서 가수분해된 뒤, 고온에서 실리카의 실란올기와 축합반응을 통해 표면을 개질한다. 이렇게 표면 개질된 실리카는 고무 매트릭스에 우수한 분산 능력을 가진다고 알려져 있다.<sup>21</sup> 실리카의 표면 개질은 유기 고분자/실리카 소재를 제조하는 공정에 있어서, 실리카의 유기 고분자에 대한 분산력을 향상시키는 것이 주된 목적이라 할 수 있다. 실란 커플링제는 알콕시계와 염소계로 나눌 수 있다. 일반적으로 산업계에서는 알콕시계 커플링제, 특히 인체에 해가 적은 에톡시실란계가 주류를 이루고 있다. 염소계 커플링제는 반응성은 좋으나 HCl을 부산물로 발생하여 설비 부식, 환경 오염을 시킬뿐만 아니라 가수분해 공정을 제어하기 어려운 단점이 있다. 실리카-유기 고분자 하이브리드화에 사용되는 유기알콕시실란 커플링제를 표 1~3에서 보여주고 있다.

무기물 표면 개질제는 표 1에서 요약된 트리알콕시실란계가 가장 폭넓게 사용되고 있다. 그리고, 표 2의 디알콕시실란은 선형 구조의 실록산의 원료로서 복합소재 내에서 오일 특성을 향상시키고, 표 3의 비스실릴 커플링제는 복합소재의 세라믹 특성을 높여준다. 특히 현재 SBR(styrene butadiene rubber)-실리카 복합화에서 비스 알콕시실릴계 커플링제인, 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]테트라실릴드(TESPT)가 가장 좋은 성능을 나타내는 것으로 보고되었다.<sup>22</sup> 반면에 TESPT의 경우 S-S결합이 열에 비교적 약하여 공정 중 비가역적 열분해 반응으로 황 냄새가 심하게 나는 단점이 있다. 그 밖에 무

**표 3.** 비스(트리알콕시실릴)계 $[(R'O)_3SiC_3H_6-X-C_3H_6Si(OR')_3]$  커플링제

화학명	약자	화학 구조
bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide	TESPT	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]amine	TESPA	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]ethane	BTSE	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$

기물 입자와 반응성이 큰 유기염화실란들도 표면 개질제로 폭 넓게 사용된다. 이와 같이 복합소재 개발에서 다양한 실란 커플링제 개발 연구도 활발하게 이루어지고 있다.<sup>23</sup> 1999년에는 일본의 Yoshinaga는 유기 고분자를 분자 내에 가지고 있는 실란 커플링제인 P(MA-St)를 개발하였다.<sup>24</sup> 하지만, 실란 커플링제의 큰 단점은 고가이며, 수분에 약하여 보관상 문제가 있다는 것으로 알려져 있다.

#### 4.2 물리적 표면 개질

주로 계면 활성제나 거대 분자구조를 가지는 유기물을 실리카 표면에 흡착시키는 것을 말한다. 먼저 계면 활성제의 경우, 전기적 상호작용에 의해 실리카에 흡착되어지고 표면에 존재하게 되는 계면 활성제가 고분자 매트릭스와 실리카의 물리적 상호작용을 하게 된다. 대표적인 예는 CTAB(ceyltrimethylammonium bromide)이다.<sup>25</sup> 이것은 실리카와의 전기적 상호작용을 통해 표면에 존재하게 되고, 이를 이용해 고분자와의 상호작용이 증대된다. 또한, CTAB과 나노실리카의 상호작용을 이용한 약물전달체(DDS) 연구도 활발히 이루어지고 있다. Vellet-Regis는 CTAB과 실리카를 기반으로 하여 SBA-15와 MCM-48을 개발하였으며,<sup>26</sup> 2007년에는 우리나라의 연구진이 Stöber 법으로 단일 분산된 나노실리카를 제조하고, 여기에 TEOS와 CTAB을 이용해 표면을 개질 후 CTAB을 제거하는 방법으로 균일한 메조 사이즈 다공성 나노 실리카 제조에 성공하였다.<sup>27</sup> 최근에는 약물전달체로서 속이 비어있는 메조 사이즈 다공성 나노실리카(hollow mesoporous silica nanoparticle)에 대한 연구 결과도 발표되었다.<sup>28</sup> 또한, 스테아르산(stearic acid)을 이용한 나노 실리카의 물리적 표면 개질도 보고되었으며, 블렌딩법에 의해 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)과 하이브리드 후 기계적 성질이 향상된 소재를 얻었다.<sup>29</sup> 이밖에 거대 분자구조를 가지는 마크로 단량체를 흡착시키는 경우가 있다. 이 경우는 실리카 소수성을 증진시키는 효과가 있다. 예를 들어 oxyethylene을 가지는 마크로 단량체를 실리카에 흡착시키는 방법으로 표면 개질을 시행할 수 있다. 이는 에틸렌 옥시기가 친수성 성질을 가지기 때문에 실리카 표면과 수소결합을 통한 상호 작용이 가능하기 때문이다.<sup>30,31</sup>

### 5. 유·무기 복합화 기술 동향

무기물(실리카)-유기고분자 하이브리드 소재를 제조하는 방법은 블렌딩법과 졸-겔법, *in situ* 고분자화 반응이 알려져 있다.<sup>5</sup> 가장 일반적인 블렌딩법은 실리카 입자와 유기고분자를 단순히 혼합하는 방법이다. 이 방법은 친수성 실리카 입자와 소수성 유기고분자의 상호작용이 약하기 때문에 균일한 혼합이 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 무기물 입자의 표면을 실란 개질제로 처리하여 유기고분자와 친화성을 향상시키기도 한다. 그리고, 반응기 속에서 전구체의 가수분해와 축합반응을 통해 무기물(실리카) 입자 제조, 분산, 가교를 통해 유-무기 하이브리드 소재를 얻을 수 있는 졸-겔 법이 있다. 졸-겔 법은 다시 크게 두 가지로 나뉘는데, 첫 번째는 한 반응제 내

에서 실리카와 유기고분자를 공존시켜면서 균일하게 혼합하는 방법이고, 두 번째는 반응성 유기기를 갖고 있는 유기실란을 커플링제로 사용하여 무기물 입자와 유기고분자를 공유결합을 통해 분자구조 제어를 통해 하이브리드화하는 방법이 있다. 전자는 공정이 간단하고 대량 생산이 용이하지만 모든 고분자에 적용이 불가능하다는 단점을 갖고 있다. 후자는 전자의 단점을 해결하기 위한 방법으로, 통상적으로 실란 커플링제가 사용되어 실리카의 응집을 막고, 고무가 가지고 있는 긴 유기사슬과 상호작용을 증가시켜 유기고분자와 실리카의 균일 분산을 향상시킨다.<sup>11-13</sup> 그리고, *in situ* 고분자화 반응은 실리카에 중합이 가능한 단량체를 분산시킨 후 중합시키는 방법이다. 유-무기 복합화 기술 분야는 국내 출연(연) 및 대학에서도 이 분야의 기술개발이 비교적 활발히 진행되고 있다.

#### 5.1 블렌딩법

가장 단순하고 전통적인 방법으로 유기 고분자와 실리카를 균일하게 혼합하여 유기 고분자 매트릭스에 실리카를 분산시키는 방법이다. 이 방법은 친수성 실리카 입자와 소수성 유기고분자의 상호작용이 약하기 때문에 균일한 혼합이 어려운 단점이 있다. 블렌딩법은 멜트 블렌딩(melt blending)법과 용액 블렌딩(solution blending)법, 에멀전 블렌딩(emulsion blending)법 등으로 크게 나뉜다. 멜트 블렌딩법은 가장 보편적인 방법으로 유기 고분자에 실리카를 넣고 기계적인 혼합을 통해 고분자/실리카 소재를 얻을 수 있는 방법으로 공정상 효율적이고, 주위의 영향을 거의 받지 않는 장점을 가지고 있다.<sup>32</sup> 하지만, 이 방법은 실리카 입자간의 응집력 때문에 고무 매트릭스에 실리카를 균일하게 혼합하는데 어려움이 있으며 결국 물성이 기대치에 못 미치는 결과를 가져왔다.<sup>33</sup> 이로 인해 고분자/나노 실리카 소재에 대한 멜트 블렌딩법의 문제점을 해결하고자 2000년대 초반부터 많은 연구가 진행되었다. 2000년에는 irradiation grafting method를 통해 나노 실리카를 PP와 혼합 후 빛을 조사하여 서로 응집된 실리카를 분산시키는 방법이 발표되었으며, 또한 스테아르산이나 CTAB에 의한 표면 개질을 통해 유기 고분자에 대한 실리카의 분산 능력을 향상시킨 후 혼합하는 방법이 발표되었다.<sup>34-36</sup> 용액 블렌딩법은 기존의 멜트 블렌딩법의 단점을 극복하기 위해 유기 고분자와 실리카가 서로 같이 잘 분산되는 용매를 사용하여 균일한 유-무기 소재를 합성할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 용매에 대한 비용과 이를 회수하기 위한 비용이 드는 문제점이 있다.<sup>32,37</sup> 개략적인 방법은 실리카를 용매에 녹아 있는 폴리머 용액에 첨가하고, 균일하게 혼합한 뒤, 용매를 제거하는 방법이다. 이러한 간편한 방법의 대표적인 예는 라텍스(Latex)/실리카 필름이다(그림 2).<sup>38-41</sup> 에멀전 블렌딩법은 실리카를 고분자 에멀전에 첨가 후, 유희방지제를 첨가하고, 침전을 통해 고분자/실리카 소재를 얻게 된다. 용액 블렌딩법과 에멀전 블렌딩법에서도 유기상과 무기상이 서로 각기 응집되는 경향이 있다. 이를 개선하고자 실리카의 표면을 개질하기 위해 실란 커플링제를 주로 사용한다.

예를 들어 실리카와 상호작용이 약한 폴리스티렌의 경우 반응의 진행과 함께 폴리스티렌이 서로 응집되어 버린다. 또한, 실리카는 많은 양의 실란올기를 가지고 있어 친수성 성질을 가진다. 이 수산기는 수소결합

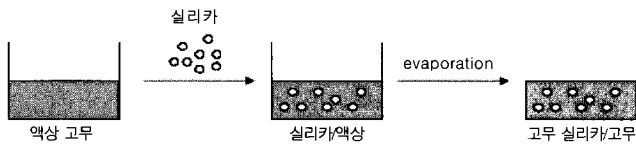


그림 2. 액상 블렌딩법.

을 형성하고 결과적으로는 서로 응집되는 현상이 나타난다.

### 5.2 졸-겔법

졸-겔법은 전구체의 가수분해, 축합반응과 동시에 유기 고분자나 단량체를 첨가하여 하이브리드 소재를 제조하는 법이다. 이 방법의 가장 큰 장점은 반응 조건이 평이하다는 것이다. 즉, 대부분의 졸-겔법은 비교적 낮은 온도와 압력에서 이루어진다. 졸-겔법은 산 또는 염기 촉매 하에서 전구체의 가수분해 후 축합반응과 함께 유기 고분자를 첨가하여 하이브리드 소재를 만들게 된다.<sup>42,43</sup> 이때 유기 고분자와 실리카가 상호작용이 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우가 있다. 우선 실리카와 수소 결합 등의 상호작용이 있는 유기 고분자의 경우를 살펴보면, 실리카 합성과 유기 고분자를 혼합시킴으로써 원하는 성질의 실리카를 합성할 수 있다. 대표적인 예는 콘택트렌즈 소재로 쓰이는 poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)/실리카 소재이다.<sup>44</sup> 이 소재는 TEOS와 메탄올 용매에 녹인 PHEMA를 산 촉매 하에서 졸-겔법에 의해 PHEMA/나노 실리카 하이브리드 소재를 합성한다. 이 소재는 더 부드러운 표면과 높은 투명도, 열적 안정성을 가진다고 보고되었다.<sup>44</sup> 그리고, 실리카와 수소결합을 가질 수 있는 고분자는 poly(vinyl acetate) (PVA),<sup>45</sup> polyurethane (PU)<sup>46</sup> polydimethylsiloxane (PDMS)<sup>47</sup> 등이 있으며 이들은 TEOS를 이용한 졸-겔법에 의해 고분자/실리카 소재가 합성되었으며, 기계적 성질이 향상되었다고 보고하였다. 졸-겔법에 있어서 실리카와 상호작용이 적거나 없는 유기 고분자나 단량체를 사용할 경우, 유기 분자와 실리카는 각기 응집되는 경향에 의해 실리카와 유기 분자가 균일하게 혼합되지 못한다. 이를 해결하고자 실란 커플링제가 사용되어 진다. 대표적인 예가 PI의 경우이며, 유-무기 하이브리드 소재에서 널리 연구되고 있는 소재 중 하나이다.<sup>48,49</sup> PI/실리카 하이브리드 소재는 내열성 및 전기적 성질이 우수하고 유연성을 가지며, 무기 재료에 높은 밀착성을 갖는다. 이것은 유연성을 가지는 프린트 기판 재료 및 전선피복 재료로도 사용이 가능하다. 또한, 은 도금 시에 사용되는 에폭시 수지를 대체하는 코팅제로도 사용될 수 있다. 2007년에는 일본 아라가와 화학공업사가 상업화를 시작하였다. PI/실리카 하이브리드 소재의 합성방법은 먼저 poly(amic acid) (PAA)의 합성에서 시작된다. PAA는 디카르복시산의 무수물과 디아민의 반응으로 제조할 수 있다. 우선 디카르복시산 무수물 단량체를 살펴보면 BTDA(benzophenone tetracarboxylic dianhydride),<sup>50</sup> 6FDA(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride),<sup>51</sup> ODPA(4,4'-oxydiphthalic anhydride),<sup>52</sup> PMDA(pyromellitic dianhydride)<sup>53</sup> 등이 있고 디아민류는 BD(benzidine), DDDM or MMDA(4,4' diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane), DHTM(4,4'-diamino-4"-hydroxytriphenylmethane), DAT(2,3-diaminotoluene), HAPP(1,3-bis(4-aminophenoxy)-2-propanol), MPA(*m*-phenylene diamine), ODA(4,4'-oxydianiline), OT(*o*-tolidine), PPA(*p*-phenylene diamine) 등이 사용된다. 이들 조합에 의하여 다양한 종류가 제조될 수 있다. 이들 단량체로 PI를 합성하며, TEOS를 전구체로 함께 사용해 PI/실리카

를 제조하게 된다. 하지만, PI와 실리카는 상호작용이 약하여 균일하게 혼합되지 못하므로 실란 커플링제를 사용하게 된다. PI/실리카 제조의 방법을 살펴보면, 실란 커플링제와 디무수물을 반응시켜 트리알콕시 실란기를 가지는 단량체를 합성 후, TEOS와 함께 졸-겔법을 시행하는 것이다.<sup>54</sup> 그러나, 트리알콕시실란은 공중합 고분자화 반응 전에 혼입하게 되면 매우 불안정한 문제가 있다. 두 번째 방법은, PAA 상태의 유기 고분자에 실란 커플링제를 혼입하여준 뒤, TEOS와 졸-겔 반응을 시행하는 방법이다. 이때 주로 사용되는 커플링제는 아미노 실란(APTMS 혹은 APTES)이나 글리독시실란 커플링제(GOTMS) 등이며, 이는 실리카와 고분자의 상호작용을 증진시키는 역할을 한다.<sup>55,56</sup> 세 번째 방법은, 용매에 녹인 PI와 TEOS, 실란 커플링제를 함께 넣어주고 산 촉매 하에서 졸-겔법을 시행하는 것이다.

### 5.3 In situ 법

*In situ* 법은 취급이 용이하고, 공정 속도가 빠르고, 제품의 성능이 우수한 장점이 있다. 일반적인 *in situ* 방법은 3단계 연속 공정으로 이루어 진다. 1) 커플링제를 이용한 무기물 입자의 화학적인 표면 처리, 2) 개질 무기물 입자를 유기 단량체 속에 분산, 3) 벌크 또는 용액상 고분자 반응을 거친다. 이 공정에서 가장 중요한 요소는 개질된 무기물 입자의 유기물 단량체 속에서 분산성과 접착 능력이다. 1998년 Ou와 공동연구자는 PA6/실리카 입자의 *in situ* 고분자 반응을 보고하였다.<sup>57</sup> 실리카 입자와  $\epsilon$ -카프로아미드의 현탁액을 질소 분위기하에서 고온 반응시키면 PA6 매트릭스에 실리카가 균등 분산된 복합체가 합성되었다. 이와 같은 방법으로 제조된 유-무기 복합체 중에서 PET/실리카는 결정성을 향상시켰고,<sup>58</sup> PMMA/실리카 복합 소재는 모듈러스가 향상되었다.<sup>59</sup> 에폭시/실리카 복합체는 내열성, 내수성, 내화학성, 다양한 기질에 대한 접착성 등이 우수하였다. 이 복합체 제조에 사용된 에폭시 화합물은 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A),<sup>60-62</sup> TGDDM(tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane),<sup>63</sup> phosphorus-containing epoxy resin<sup>64</sup> 등이 있다. 그리고 경화제로는 DDS(4,4'-diamino diphenylsulfone), DDM(4,4'-diamino diphenylmethane), HMPA(hexahydro-4-methylphthalic anhydride), DEP(diethylphosphite) 등이 사용되었다.

UV 또는 전자빔(electron beam)을<sup>65,66</sup> 이용한 고분자-나노복합체 제조에 적용된 예가 보고되어 있다. 전형적인 광고분자 반응에 적용되는 유기고분자는 아크릴 고분자, 에폭시-아크릴 고분자, 에폭시 수지 등이 있다. 예를 들면, 실란 커플링제로 처리된 나노실리카-광경화형 아크릴계의 복합체 필름은 스크래치 및 내마모성이 향상된다는 결과가 보고되었다.<sup>67</sup> UV경화를 통해서 제조된 나노 실리카 embedded 열가소성 에폭시-아크릴 고분자는 인장강도, 영률, 열안정성이 향상되었다.<sup>68</sup> 그 밖에 알콕시실란기를 갖고 있는 비스-아크릴 단량체를 수용액에서 가수분해 축합 반응과 광반응을 시키면 부피 팽창률이 작은 복합체를 제조할 수 있다고 알려져 있다.<sup>69</sup> UV 경화형 화합물 중에서 HDDA(1,6-hexanediol diacrylate), TMPTA(trimethylolpropane triacrylate), EA(epoxy acrylate), HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5</sup> 무기물 입자와 유기 고분자의 하이브리드화에서 두 계면 사이의 결합을 강화하기 위한 방법으로 표면-개시 고분자 반응이 이용될 수 있다. 이 방법은 무기물 입자 표면에 개시제를 결합시켜 고분자 브러시(polymer brush) 또는 hairy 형태의 나노 입자를 제조할 수 있다. 이 반응 개시 방법은 라디칼, 음이온, 양이온, 리빙 음이온, 고리 개환 metathesis 등

의 반응 메커니즘을 수반한다.<sup>5,69</sup>

## 6. 결론

유-무기 하이브리드 복합체 개발에서 실리콘-기반 소재의 종류, 특징과 역할을 기술하였다. 그리고, 이들을 이용한 유기 고분자와 무기물의 하이브리드 소재 개발분야에서 국내·외 연구동향을 살펴보았다. 특히, 나노 단위구조 제어를 통한 유-무기 하이브리드 복합소재 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 본 기술개발 분야는 이종 소재간 하이브리드화 복합분야로서 보다 효과적인 성과를 얻기 위해서는 유기물과 무기물 소재 분야의 전문가가 함께 참여하는 다학제간 공동연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. R. R. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Son, New York, p. 3770 (1994).
2. (a) E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982. (b) B. Arkels, *Chemtech*, **7**, 766 (1977).
3. S. Minakata and M. Komatsu, *Chem. Rev.*, **109**, 711 (2009).
4. S. H. Lim, J. Y. Chang, M. J. Han, S. M. Hong, M. K. Um, and S. H. Hwang, *Polymer Science and Technology*, **19**, 530 (2008).
5. Z. Hua, W. Shishan, and S. Jian, *Chem. Rev.*, **108**, 3893 (2008).
6. 유복남, 정일남, *공업화학전망*, **6**, 23 (2003).
7. P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.*, **42**, 147 (1995).
8. R. Murugaval, A. Voigt, M. G. Walawakar, and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **99**, 2205 (1996).
9. J. H. Kim, J. S. Han, W. C. Lim, and B. R. Yoo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 480 (2007).
10. J. H. Kim, J. S. Han, M. E. Lee, D. H. Moon, M. S. Lah, and B. R. Yoo, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4677 (2005).
11. P. Mele, S. Mareau, D. Brown, Y. de Puydt, and N. D. Alberola, *Polymer*, **43**, 5577 (2002).
12. (a) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979. (b) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, 1978.
13. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
14. K. Osseo-Asare and F. Arriagada, *J. Colloid Surf.*, **50**, 321 (1990).
15. L. S. Schadler, S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, S. L. Lewis, and S. E. Harton, *MRS Bull.*, **32**, 335 (2007).
16. E. F. Vansant, P. Van Der Voorst, and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
17. S. S. Choi, I. S. Kim, and C. S. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2753 (2007).
18. J. L. Valentin, P. Posadas, A. Marcos-Fernandez, L. Ibarra, and A. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3222 (2006).
19. R. Y. Hong, H. P. Fu, Y. J. Zhng, L. Liu, J. Wang, H. Z. Li, and Y. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2176 (2007).
20. Y. Taniguchi, K. Shirai, H. Saitoh, T. Yamauchi, and N. Tsubokawa, *Polymer*, **46**, 2541 (2005).
21. X. Liu and S. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3038 (2008).
22. Y. P. Wu, Q. S. Zhao, S. H. Zhao, and L. Q. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 112 (2008).
23. J. van O. Wim, D. Zhu, V. Palanivel, J. A. Lamar, and M. Stacy, *Silicon Chemistry*, **3**, 11 (2005).
24. K. Yoshinaga, J. Shimada, H. Nishida, and M. Komatsu, *Colloid Interface Sci.*, **214**, 180 (1999).
25. T. M. Wu and M. S. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2058 (2005).
26. M. Vellet-Regi, F. Balas, and D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7548 (2007).
27. S. B. Yoon, Y. J. Kim, J. H. Kim, Y. J. Park, K. R. Yoon, S. K. Park, and J. S. Yu, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1758 (2007).
28. J. Y. Kim, H. S. Kim, N. Y. Lee, T. H. Kim, H. S. Kim, T. K. Yu, I. C. Song, W. K. Moon, and T. G. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8438 (2008).
29. S. H. Ahn, S. H. Kim, and S. G. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 812 (2004).
30. S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. E. Mingotaud, Duguet, and E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.*, **14**, 2354 (2002).
31. S. C. Reculosa, A. Poncet-Legr, D. E. Perro, E. Bourgeat-Lami, S. Mingotaud, and S. Ravaine, *Chem. Mater.*, **17**, 3338 (2005).
32. (a) M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and K. Friedrich, in *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, vol 2, pp113 (2003). (b) J. A. Lee, M. Kontopoulou, and J. S. Parent, *Polymer*, **46**, 5040 (2005). (c) M. Tanahashi, M. Hirose, J. C. Lee, and K. Takedu, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 981 (2006).
33. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, *Polymer*, **42**, 167 (2001).
34. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1159 (2000).
35. S. H. Kim, S. H. Ahn, and T. Hiri, *Polymer*, **44**, 5625 (2003).
36. T. M. Wu and M. S. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2058 (2005).
37. L. S. Schadler, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
38. N. Naderi, N. Sharifi-Sanjani, B. Khayyat-Naderi, and R. Faridi-Majidi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2943 (2006).
39. J. Oberdisse, A. Harrak, G. Carrot, J. Jestin, and F. Boue, *Polymer*, **46**, 6695 (2005).
40. J. Oberdisse, P. Hine, and W. Pyckhout-Hintzen, *Soft Materials*, **3**, 476 (2007).
41. J. Oberdisse, *Macromolecules*, **35**, 9441 (2002).
42. H. H. Huang, B. Orler, and G. L. Wikes, *Polym. Bull.*, **14**, 557 (1985).
43. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 681 (1999).
44. S. L. Huang, W. K. Chin, and W. P. Yang, *Polymer*, **46**, 1865 (2005).
45. A. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, and A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5233 (2005).
46. S. M. Lai, C. K. Wang, and H. F. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**,

- 1316 (2005).
47. D. Fragiadakis and P. Pissis, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 4344 (2007).
  48. Z. Ahmad and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **13**, 3320 (2001).
  49. S. Saeed and Z. J. Ahmad, *Macromol. Sci. Part A*, **46**, 152 (2009).
  50. J. Liu, Y. Gao, F. D. Wang, D. C. Li, and J. Xu, *J. Mater. Sci.*, **37**, 3085 (2002).
  51. C. T. Yen, W. C. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *Polymer*, **44**, 7079 (2003).
  52. (a) G. H. Hsiue, J. K. Chen, and Y. L. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1609 (2000). (b) Y. Huang and Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2210 (2003).
  53. B. K. Chen, T. M. Chiu, and S. Y. Tsay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 382 (2004). (b) P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, and L. Mascia, *Polymer*, **45**, 1697 (2004).
  54. S. Al-Kandary, A. M. Ali, and Z. Ahmad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2521 (2005).
  55. C. C. Chang and W. C. Chen, *Chem. Mater.*, **14**, 4242 (2002).
  56. P. Musto, L. Mascia, G. Mensitieri, and G. Ragosta, *Polymer*, **46**, 4492 (2005).
  57. Y. C. Ou, F. Yang, and Z. Z. Yu, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 789 (1998).
  58. W. T. Liu, X. Y. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zheng, and Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1229 (2004).
  59. T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, W. H. Awad, and J. R. Shields, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2072 (2003).
  60. P. Rosso and L. Ye, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 121 (2007).
  61. P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, and S. Sprenger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1849 (2006). (b) B. B. Johnsen, A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C Taylor, and S. Sprenger, *Polymer*, **48**, 530 (2007).
  62. M. Ghaemy, S. M. A. Nasab, and M. Barghamadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3855 (2007). (b) M. Preghenella, A. Pegoretti, and C. Migliaresi, *Polymer*, **46**, 12065 (2005).
  63. Y. L. Liu, S. H. Hsu, W. L. Wei, and R. J. Jeng, *Polymer*, **44**, 5159 (2003).
  64. G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, and L. Mascia, *Polymer*, **46**, 10506 (2005).
  65. (a) F. Bauer and R. Mehnert, *J. Polym. Res.*, **12**, 483 (2005). (b) F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H. J. Gla"sel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, and C. Peuker, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2654 (2000). (c) F. Bauer, V. Sauerland, H. Ernst, H. J. Gla"sel, S. Naumov, and R. Mehnert, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 375 (2003).
  66. C. G. Chen and D. P. Anderson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2132 (2007).
  67. H. J. Gla"sel, F. Bauer, H. Ernst, M. Findeisen, E. Hartmann, H. Langguth, R. Mehnert, and R. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2765 (2000). (b) F. Bauer and R. Mehnert, *J. Polym. Res.*, **12**, 483 (2005).
  68. (a) G. C. Xu, A. Y. Li, L. D. Zhang, X. Y. Yu, T. Xie, and G. S. Wu, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **23**, 1365 (2004). (b) G. C. Xu, A. Y. Li, L. D. Zhang, G. S. Wu, X. Y. Yuan, and T. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 837 (2003).
  69. (a) R. C. Advincula, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, J. I. Kroschwitz, Editor, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, Vol. 11, p. 114 (2004). (b) R. C. Advincula, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **24**, 343 (2003).