

## Melt Intercalation 방법에 의한 Poly(ethylene oxide)/ 몬모릴로나이트 나노복합재료 제조

최현국\* · 박영혜\*\* · 유성구 · 김봉식 · 서길수<sup>†</sup>

영남대학교 공과대학 화공학부 및 고분자 소재 연구 센터, \*상주대학교 화학공학과, \*\*영남이공대학 화학공학과  
(1998년 12월 29일 접수)

## The Preparation of Poly(ethylene oxide)/ Montmorillonite Nanocomposites through Melt Intercalation

H. K. Choi\*, Y. H. Park\*\*, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Research Center for Polymer Materials,  
Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

\*\*Department of Chem. Indus., Yeungnam College of Science & Technology, Taegu 705-037, Korea

<sup>†</sup>e-mail : gssur@ymucc.yeungnam.ac.kr

(Received December 29, 1998)

**요 약:** Polyethylene oxide (PEO)를 용융삽입법 (melt intercalation)으로 sodium montmorillonite ( $\text{Na}^+$ -MMT)에 삽입하였다. 제조된 복합재료 (polymer/silicate composite)를 X-선 회절 (XRD)로 분석한 결과 실리케이트의 층과 층간 간격이 증가하였음을 확인하였다. 그러나 PEO의 분자량과 양에 따른 실리케이트 층간의 간격에 미치는 영향은 없었으나, 시차주사열량계 (DSC)로 복합재료를 조사한 결과 가열시간이 증가함에 따라 PEO의 삽입현상이 일어남을 확인하였으며 PEO의 흡열피크의 면적은 줄어들었다. 이번 연구에서  $\text{Na}^+$ -MMT에 삽입된 PEO의 배열형태는 나선형 형태임을 확인하였으며, XRD와 투과전자현미경 (TEM)으로 연구한 결과 실리케이트는 10-13겹으로 뭉쳐서 PEO의 매트릭스에 분산되어 있음을 확인하였다.

**ABSTRACT:** We have studied the melt intercalation of polyethylene oxide (PEO) into sodium montmorillonite ( $\text{Na}^+$ -MMT), a layered silicate. X-ray diffraction (XRD) experiments on polymer/silicate composite samples demonstrated that the intercalation of polymer chains lead to increase in the spacing between silicate layers. But the molecular weight and amounts of PEO have no effect on the d-spacing values between silicate layers. As the intercalation reaction proceed, in the study of differential scanning calorimetry (DSC), more PEO chains were intercalated and the area of the endotherm corresponding to the crystalline PEO was reduced. In this study, the PEO chain conformations which were intercalated into  $\text{Na}^+$ -MMT were the helical structures. From the study of XRD and transmission electron microscopy (TEM), we found that the 10-13 multilayer silicates were dispersed in PEO matrix.

**Keywords:** sodium montmorillonite, polyethylene oxide, intercalation, composite, nanocomposite.

## 서 론

나노복합재료 (nanocomposite)는 나노크기의 무기 입자를 유기 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 고분자의 물성을 크게 향상시키는 재료로서 최근에 기능성 재료로서의 응용이 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있는데, 특히 여기에 사용되는 무기입자는 층간 광물이 주로 사용된다. 이들 무기 광물 중 clay는 자연에 풍부하고 기계적 강도가 높기 때문에 고분자 나노복합재료에 많이 사용된다.<sup>1-11</sup>

일반적으로 나노복합재료를 제조하는 방법으로서 우선 층상 광물인 몬모릴로나이트 (montmorillonite, 이하 MMT)의 층간에 있는 양이온과 유기 암모늄염과 이온교환 반응을 시켜, 실리케이트 층간에 유기 암모늄 이온을 intercalation시켜 친수성 경향의 광물을 친유성으로 바꾼 후, 단량체나 올리고머를 먼저 삽입시킨 후 중합시켜 나노복합재료를 제조한다. 이러한 방법으로서 제조된 복합재료로서 nylon 6-clay의 복합재료가 보고되고 있는데, nylon 6의 매트릭스에 실리케이트 층이 독립적으로 잘 분산되어 있으며, 이 복합재료는 여러 가지의 물리적 성질이 우수하다고 보고하고 있다.<sup>12,13</sup> 이미 본 연구실에서도 MMT 내부를 스테아릴아민으로 치환시킨 후, 에폭시를 삽입하여 경화반응을 시켜 MMT-에폭시 나노복합재료를 제조하여 실리케이트의 각 층이 에폭시 매트릭스에 잘 분산되어 있음을 보고하였다.<sup>1</sup> 그러나 이와 같은 방법은 특수한 계와 조건하에서만 반응이 진행되며, 용액법은 무기물 내에 원하는 고분자가 삽입되기보다는 유기 용매나 물과 같은 작은 분자의 삽입이 일어나기 쉽다는 단점이 있다.

그리고 고분자를 층상물질 내부에 직접 삽입시켜 나노복합재료를 제조하는 방법으로서 고분자와 층상물질을 혼합기로부터 혼합하여 제조하는 방법과 고분자와 층상물질을 상온에서 혼합한 후, 이것을 압축하여 pellet을 만들어 고분자의 유리전이온도 이상에서 고분자를 층상물질 사이로 삽입하는 melt intercalation법이 있다. 우선 전자의 방법으로서 MMT-polypropylene (PP) 복합재료를 제조하여 그 결과를 보고되고 있는데,<sup>14</sup> 이의 결과에서 MMT 내부는 친유성이기 때문에 MMT의 내부를 maleic anhydride가 치환된 PP 올리고머 (PP-MA)로 치환시켰을 경우

가 보다 쉽게 실리케이트의 층사이로 PP의 삽입이 용이하였으며, MMT의 층과 층사이의 간격이 많이 분리된다고 보고하고 있다. 그러나 PP-MA를 사용하지 않을 경우에는 복합재료를 제조할 수 없다고 보고하고 있다. 또한, 후자의 방법으로 제조된 복합재료 제조에 관한 보고는 층상물질에 폴리스티렌을 삽입하여 제조한 나노복합재료 외에는 거의 발표되지 않고 있으나, 현재 고분자를 직접 삽입시킬 수 있다는 장점 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, MMT를 유기화시켜 여기에 PEG 고분자를 직접 삽입하여 나노복합재료의 제조에 관한 보고가 그 예이다.<sup>18</sup> 이에 본 연구는 polyethylene oxide (이하 PEO)-clay 나노복합재료를 PEO와 MMT를 상온에서 혼합하여 가압하에서 pellet를 만든 후 PEO를 MMT 내부에 직접 삽입시키는 방법에 관하여 연구하였다. 특히, MMT의 층간에 몇 가지 분자량이 다른 PEO를 삽입시켜 나노복합재료를 제조하였고, sodium montmorillonite (이하  $\text{Na}^+$ -MMT)에 삽입된 PEO 고분자의 배열형태를 FT-IR로 연구하였으며, 또한 PEO를  $\text{Na}^+$ -MMT에 melt intercalation시킨 후, X-선 회절 (이하 XRD)과 투과전자현미경 (이하 TEM)을 이용하여 층간 구조를 확인하였다. 그리고 이렇게 제조된 복합재료의 열적성질을 TGA와 DSC로부터 조사하였다.

## 실 험

**재 료.**  $\text{Na}^+$ -MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사)를 정제하여 사용하였다. 즉 먼저  $\text{Na}^+$ -MMT 10.0 g을 3차 탈이온 증류수에 분산시켜, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반하여 원심분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수체척과 원심분리 (속도: 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된  $\text{Na}^+$ -MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 이것의 양이온교환능 (cationic exchange capacity ; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. 본 연구에서 사용된 모든 PEO를 포함한 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제없이 사용하였다.

나노복합재료의 합성. 일정양의  $\text{Na}^+$ -MMT와 분

자량이 각각 100000, 300000, 600000 그리고 1000000 g/mol인 PEO를 일정 양으로 혼합, 상온에서 약 1분간 2000 psi 압력으로 눌러 pellet을 만든 후, 80 °C의 오븐 속에 두어 PEO를 Na<sup>+</sup>-MMT의 층상에 직접 삽입하여 나노복합재료를 제조하였다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절패턴을 얻었으며 TEM용 사진은 가속 전압 75 kV가 인가된 TEM (Hitachi, H-600)으로부터 얻었고 주사전자현미경 사진은 field emission source가 부착된 SEM (Hitachi, S-4100)을 이용하여 통상의 방법으로 얻었다. DSC 분석용 나노복합재료 (2.0-2.5 mg)를 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소 (50 mL/분)하에서 DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 승온속도 10 °C/min으로 올리면서 분석하였고 보정은 Indium (m.p : 156.6 °C,  $H_m$  : 28.42 J/g)을 사용하였다. 그리고 열안정성은 승온온도 20 °C/min으로 하여 TGA (Polymer Laboratories, TGA 1500)로부터 관찰하였다. FT-IR은 JASCO/IR 300E로 분석하였다.

결과 및 고찰

분자량이 100000 g/mol과 1000000 g/mol의 PEO를 Na<sup>+</sup>-MMT에 대하여 25 wt%를 혼합하여 80 °C상태에서 PEO가 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입되는 과정을 시간에 따라 XRD로 관찰하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PEO와 Na<sup>+</sup>-MMT를 상온에서 단순히 가압하여 pellet으로 만든 상태에서는 그림에서 보는 것과 같이 Na<sup>+</sup>-MMT의 특성피크인  $2\theta = 7.16^\circ$  ( $d=12.33$  Å)와 결정성 PEO의 특성피크인  $2\theta = 19.68^\circ$  ( $d=4.51$  Å),  $23.28^\circ$  ( $d=3.82$  Å) 그리고  $28.44^\circ$  ( $d=3.14$  Å)가 각각 관찰됨을 알 수 있다. 따라서 이것은 두 물질이 서로 섞여져 있음을 알 수 있다. 그러나 80 °C 상태에서 시간이 증가함에 따라 그림에서 보는 것과 같이 Na<sup>+</sup>-MMT의 특성피크 ( $d=12.33$  Å)와 결정성 PEO의 특성피크의 강도는 줄어들음을 알 수 있으며, 또한 PEO가 삽입되어 실리 게이트의 층간이 넓어져 생긴 새로운 특성피크인  $2\theta = 4.84^\circ$  ( $d=18.24$  Å)와  $2\theta = 9.64^\circ$  ( $d=9.17$  Å)

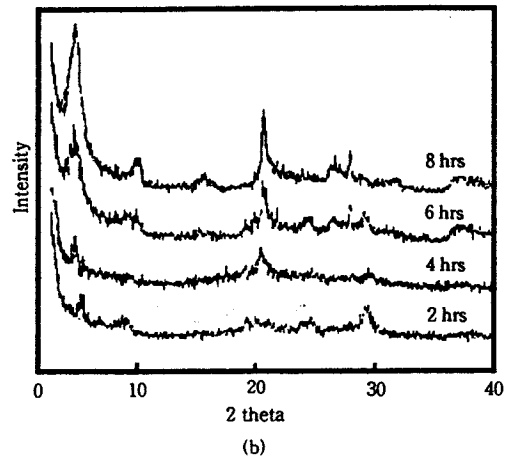
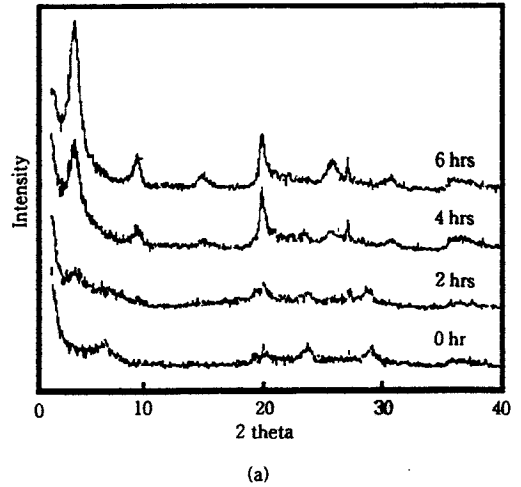
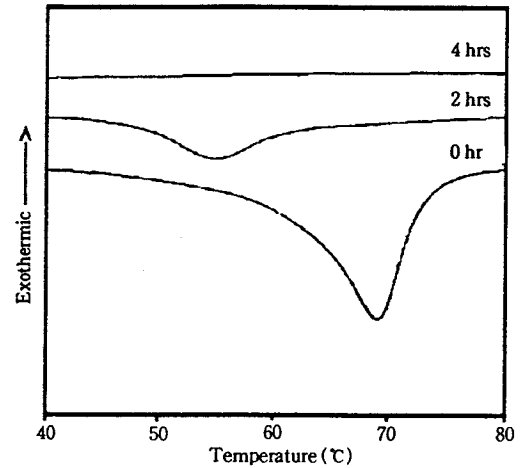


Figure 1. X-ray diffraction for PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite for different molecular weight of PEO; (a) 100000 g/mol and (b) 1000000 g/mol.

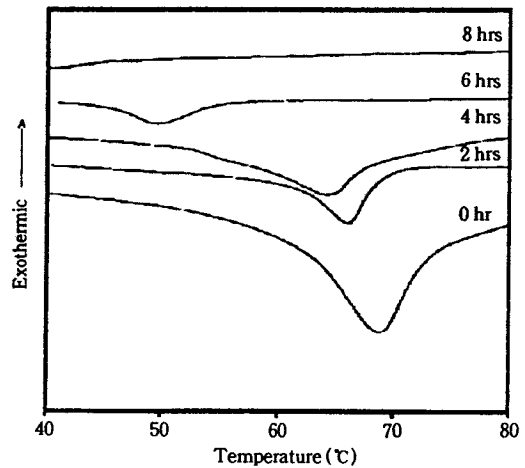
가 관찰되었다. 따라서 시간이 증가함에 따라서 PEO가 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입이 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 PEO가 완전히 삽입하는데 걸리는 시간은 PEO의 분자량에 영향이 있음을 알 수 있다. 즉, 그림 (a)에는 PEO의 분자량이 100000 g/mol인 경우로서 그림에서 보는 것과 같이 2시간 후에는  $2\theta = 7.16^\circ$ 와  $2\theta = 4.84^\circ$ 에서 피크가 각각 나타남을 알 수 있다. 이것은 PEO가 아직 삽입되지 않은 부분 ( $2\theta = 7.16^\circ$  ( $d=12.33$  Å))과 PEO가 삽입되어 Na<sup>+</sup>-MMT의 층간간격이 늘어난 부분 ( $2\theta = 4.84^\circ$

( $d=18.24 \text{ \AA}$ )이 공존함을 알 수 있다. 그리고 4시간 후에는  $2\theta=4.84^\circ$  피크의 강도는 증가하는 반면에  $2\theta=7.16^\circ$ 의 피크는 사라지며  $2\theta=9.64^\circ$ 와  $2\theta=15.04^\circ$ 에서 새로운 피크가 관찰되었다. 그리고 4시간 후에는 새롭게 생성된 피크의 강도는 증가하였으나 더 이상의 시간에 대한 특성피크의 변화는 없었다. 따라서 분자량이 100000 g/mol PEO가 완전히 삽입되는데 걸리는 시간은 4시간임을 알 수 있었다. 그러나 PEO의 분자량이 1000000g/mol인 경우는 그림 (b)에서 보는 것과 같이 PEO가 완전히 삽입되는데 걸리는 시간이 6시간임을 알 수 있으며, 이로서 분자량이 증가함에 따라 완전히 삽입하는데 걸리는 시간이 증가함을 알 수 있다. 그러나 분자량이 100000 g/mol과 1000000 g/mol을 완전히 삽입시킨 복합재료의  $d$ 값이 각각 18.24  $\text{\AA}$ 과 18.09  $\text{\AA}$ 으로서 최대로 분리된 실리케이트의 층간 거리는 분자량에 의한 영향은 없음을 알 수 있다.

Fig. 2는 공기분위기 하에서 복합재료를 DSC로 관찰한 결과를 나타내었다. 우선 그림 (a)는 PEO의 분자량이 100000 g/mol인 경우로서 그림에서 보는 것과 같이 삽입시간 초기에는 PEO의 녹는점이 약  $69^\circ\text{C}$ 에서 선명하게 관찰되었으며, 2시간 후에는 PEO의 녹는점은 약  $54^\circ\text{C}$ 로 감소하다가 4시간 후에는 PEO의 녹는점이 사라졌다. 이상의 결과로부터 시간이 증가함에 따라 PEO의 삽입이 되는데 4시간 전에는 삽입된 PEO와 미삽입된 PEO가 공존하며, 4시간 후에는 완전히 삽입되어서 PEO의 녹는점이 사라짐을 알 수 있다. 이것은 앞의 XRD 결과와 잘 일치함을 보여주며, 삽입시간이 0시간에서 2시간으로 증가함에 따라 PEO의 흡열피크의 면적이 각각 5.37 cal/g에서 1.34 cal/g으로 감소함을 알 수 있다. 이것은 미삽입된 PEO만 녹는점이 관찰되기 때문에 삽입시간이 증가함에 따라 흡열피크의 단면적이 감소함을 알 수 있다. 그림 (b)는 분자량이 1000000 g/mol인 경우로서 (a)의 경우와 비슷하게 삽입 시간이 증가함에 따라 PEO의 녹는점과 흡열피크의 면적이 감소하다가, 8시간이 경과한 후에 PEO가 완전히 삽입되어 PEO의 녹는점이 사라졌는데 이것은 (a)의 경우보다 PEO가 완전히 삽입하는데 걸리는 시간이 길어짐을 알 수 있다. 그리고 약  $45^\circ\text{C}$  부근에서 약간의 경시변화를 관찰할 수 있는 것은  $\text{Na}^+$ -MMT의



(a)



(b)

Figure 2. Differential scanning calorimetry for PEO/ $\text{Na}^+$ -MMT composite at different reaction time; (a) 100000 g/mol and (b) 1000000 g/mol.

층과 층사이에 삽입되지 않은 미량의 PEO가 존재하기 때문이다.

Fig. 3은 공기 중에서 복합재료를  $25\text{-}500^\circ\text{C}$ 까지 열안정성을 TGA로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 시간이 증가함에 따라 복합재료의 열안정성이 증가함을 알 수 있다.  $\text{Na}^+$ -MMT에 미삽입된 PEO만 분해되기 때문에 PEO의 열분해가 일어나기 시작하는 약  $200^\circ\text{C}$  근방에서는 시간에 따라서 PEO의 무게감량비가 많은 차이가 있음을 알

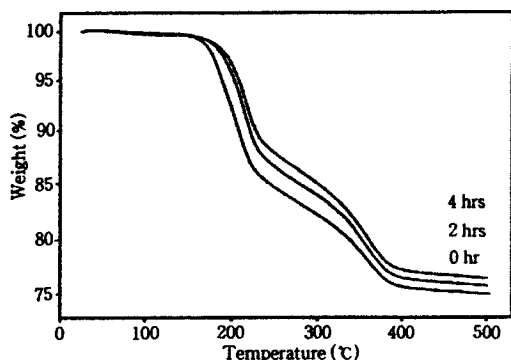


Figure 3. Thermogravimetric analysis for PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite at different reaction time.

수 있다. 따라서 실리케이트 층안에 있는 PEO의 열안정성이 삽입되지 않은 PEO의 열안정성 보다 우수함을 알 수 있다.

그리고 PEO의 양에 따른 실리케이트의 층간 거리에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 분자량 100000 g/mol의 PEO를 각각 10, 20, 25 그리고 30 wt%를 Na<sup>+</sup>-MMT에 혼합하여 80 °C에서 6시간 동안 가열한 후 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PEO가 완전히 삽입한 후의 실리케이트 층간의 간격은 PEO의 양에 상관없이 약 18.24 Å 으로서 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 2θ=14.8° (d=5.98 Å)의 피크강도는 PEO의 양이 증가함에 따라 증가하였다.

Fig. 5는 순수한 PEO와 나노복합재료를 FT-IR로 분석한 결과를 나타내었다. 일반적으로 순수한 PEO의 C-H 신축밴드는 (a)에서 보는 것과 같이 약 2888 cm<sup>-1</sup>에서 관찰할 수가 있다. 그러나 그림 (b)에서 보는 것과 같이 PEO를 삽입하였을 경우에는 약 2888 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었던 특성밴드가 2920 cm<sup>-1</sup>와 2880 cm<sup>-1</sup>로 나누어져 관찰됨을 알 수 있는데 이것은 PEO가 clay에 삽입되었을 경우 나타나는 다른 문헌과 잘 일치함을 알 수 있다.<sup>15</sup> 한편 실리케이트 층에 삽입된 PEO 고분자의 배열형태는 순수한 PEO와 PEO/금속염 복합체 (PEO/metal salt complexes)를 IR로 비교 연구한 결과에 의하면 복합재료의 형태에 따라 고분자 사슬형태가 다르다고 보고하고 있다.<sup>15-17</sup> 즉, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-기의 CH<sub>2</sub> 변형밴드에는 트란스와 고쉬 형태가 있는데 이것은 PEO/알칼리

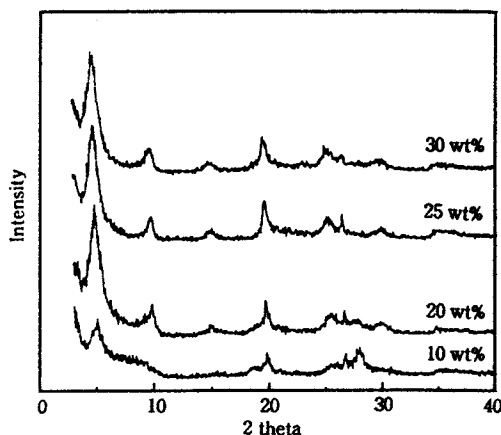


Figure 4. X-ray diffraction for PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite with various PEO contents.

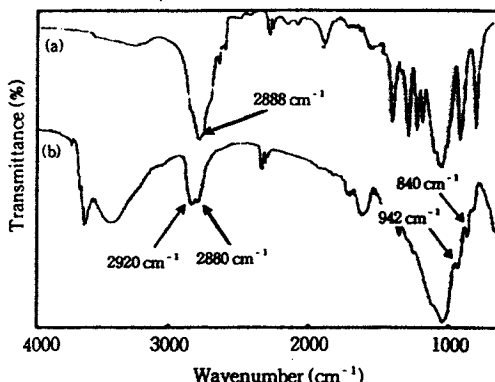
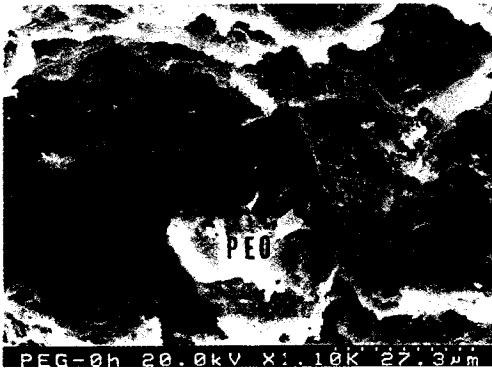


Figure 5. FT-IR for (a) PEO and (b) PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite.

금속염 복합체의 경우에서 관찰되는 나선형 구조와 PEO/Hg염 복합체의 경우에서 관찰되는 판상 지그재그 형태로 서술할 수 있다.<sup>15</sup> 일반적으로 판상 지그재그 형태의 PEO의 특성밴드는 약 1326 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는데 이것은 트란스 형태에서의 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-기의 CH<sub>2</sub> 진동밴드와 일치한다고 보고하고 있다.<sup>15</sup> 즉, 용융된 PEO의 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-기에서 CH<sub>2</sub>의 앞뒤 흔들림 진동과 꼬임 진동의 조합으로 약 1326 cm<sup>-1</sup>에서 특성밴드가 나타나는데, 일반적으로 대부분 고쉬 형태인 고체상태의 PEO에서는 이 특성밴드가 관찰되지 않기 때문에<sup>18</sup> 이 특성밴드가 관찰되면 PEO는 트란스 형태임을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 결과에서 복합재료의 FT-IR로 분석한 결과 1326 cm<sup>-1</sup>에서



(a)



(b)

**Figure 6.** SEM for PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite samples at different reaction time ; (a) 0 hr and (b) 6 hrs.

의 특성밴드가 관찰되지 않기 때문에 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입된 PEO의 배열형태는 고취임을 알 수 있다. 또한 PEO가 삽입된 복합재료에 있어서 CH<sub>2</sub>의 rocking의 특성밴드가 850 cm<sup>-1</sup>과 945 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되면 삽입된 PEO의 고분자 배열형태가 나선 구조로 보고되고 있는데,<sup>15</sup> 본 연구에서 복합재료의 결과에서는 847 cm<sup>-1</sup>와 942 cm<sup>-1</sup> 근방에서 특성밴드가 관찰됨으로서 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입된 PEO 고분자 사슬의 형태는 고취 형태의 나선 구조임을 알 수 있다.

PEO를 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입하기 위하여 열을 가하기 전과 6시간 후의 시료를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림 (a)는 25 wt%의 PEO 입자와 Na<sup>+</sup>-MMT를 혼합한 후, 가압하에서 pellet을 만들어 가열하기 전의 표면을 관찰한 결과로서 PEO의 입자가 물리적인 힘에 의하여 Na<sup>+</sup>-MMT에



1250 Å

**Figure 7.** TEM for PEO/Na<sup>+</sup>-MMT composite.

눌려져 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 80 °C의 온도 속에서 6시간 후에는 그림 (b)에서와 같이 PEO 입자는 관찰할 수가 없으며, 단지 Na<sup>+</sup>-MMT 표면에 구멍을 관찰할 수가 있다. 이것은 PEO가 Na<sup>+</sup>-MMT의 층과 층사이에 삽입되었기 때문에 나타난 현상이다.

Fig. 7은 분자량이 100000 g/mol인 PEO 25 wt%를 Na<sup>+</sup>-MMT에 4시간 동안 삽입한 나노복합재료를 TEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에서 검은 부분은 실리케이트 층으로, 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있을 경우 실리케이트 층의 두께는 약 10 Å으로 보고되고<sup>19</sup> 있는 점을 감안한다면 비록 단일층으로 완전히 분산되어 있지는 않았지만 실리케이트의 층이 고분자 매트릭스에 몇 개의 겹으로 분산되어 있음을 알 수 있다. 그림에서 보는 것과 같이 실리케이트 층의 두께가 약 250-375 Å으로서 XRD의 결과에서 실리케이트 층과 층사이의 *d*값이 18.24 Å 그리고 실리케이트 층의 두께를 10 Å으로 하여 계산하면 본 실험에서는 실리케이트 층이 약 10-13겹으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있음을 알 수 있다.

## 결론

용융법으로 PEO를 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입시켜 나노복합재료를 쉽게 제조할 수가 있었다. 제조된 복합재료의 열적성질을 TGA로부터 분석한 결과 우수하였

으며, PEO가 Na<sup>+</sup>-MMT에 완전히 삽입되면 삽입된 PEO의 녹는점은 관찰되지 않았으며, 투과전자현미경으로 나노복합재료를 관찰한 결과 약 10-13겹으로 PEO의 매트릭스에 분산되었음을 확인하였다. PEO가 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입되는 과정에서 PEO의 분자량에 따라 완전히 삽입되는데 걸리는 시간은 다소 차이가 있었으며, 분자량이 적을수록 삽입이 용이하였다. 그러나 완전히 삽입된 후 실리케이트 층간 간격은 분자량과 PEO의 양에 상관없이 약 18.24 Å으로서 일정하였다. 그리고 Na<sup>+</sup>-MMT에 삽입된 PEO의 배열 형태를 FT-IR로 관찰한 결과 나사선 형태로 삽입되었음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Ryew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
2. T. Lan and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
3. P. D. Kaviratna, T. Lan, and T. Pinnavaia, *Polymer Preprints*, **35**, 788 (1994).
4. M. S. Wang and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
5. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
6. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
7. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
8. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
9. G. S. Sur, J. G. Ryu, and S. G. Lyu, *Polymer Abstract (Korea)*, **22**, 2, 139 (1997).
10. J. G. Ryu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer Abstract (Korea)*, **23**, 1, 180 (1998).
11. J. G. Ryu, G. R. Park, C. U. Lee, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Applied Chemistry(Korea)*, **2**(1), 137 (1998).
12. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kosima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990).
13. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
14. S. G. Lyu, Y. H. Park, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **26**, 155 (1998).
15. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
16. Y. Takahashi, L. Sumita, and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2113 (1973).
17. B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Schriver, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 493 (1981).
18. J. J. Tunney and C. Detellier, *Chem. Mater.*, **8**, 927 (1996).
19. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).