

점토의 분산성이 PP/점토 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향

박수진[†] · 전병렬 · 송시용 · 최길영 · 이종문*
 한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 고분자공학과
 (2003년 6월 5일 접수, 2003년 9월 3일 채택)

Effects of Dispersivity of Clay on Thermal Stabilities of PP/Clay Nanocomposites

Soo-Jin Park[†], Byung-Ryul Jun, Si-Yong Song,
 Kil-Yeong Choi, and John-Moon Rhee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
 P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science and Technology,
 Chonbuk National University, Iga Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju 561-756, Korea

[†]e-mail : psjin@kriict.re.kr

(Received June 5, 2003; accepted September 3, 2003)

초록 : 표면처리된 몬모릴로나이트 (montmorillonite, MMT)가 PP 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 조사하였다. Na⁺-MMT는 dodecylammonium chloride를 이용하여 유기적으로 개질하였다. 비표면적 (S_{BET}), 평형확산압력 (π_e), 그리고 비극성 요소 (γ_s^L)를 포함하는 표면 특성은 N₂ 흡착을 이용하는 BET 방법을 이용하여 고찰하였다. 또한, 나노복합재료의 열안정성은 시차주사열량계 (DSC)와 열중량 분석기 (TGA)를 통해 알아보았다. 실험 결과, 오존처리된 dodecylammonium chloride (DA-MK (O₃))의 π_e 과 γ_s^L 는 1.7과 3.5 mJ/m²로 증가하였는데, 이는 미세기공이 증가하기 때문으로 판단된다. DSC 결과로부터, PP/DA-MK와 PP/DA-MK (O₃)의 용융 온도와 결정화 온도는 순수한 PP보다 더 높았는데, 이러한 결과는 나노크기의 DA-MK가 PP 결정화를 위한 핵생성 효과를 유도하기 때문으로 판단된다. 또한, PP/DA-MK (O₃) 나노복합재료의 열안정성은 64 kJ/mol 향상되었는데, 이는 PP 매트릭스 내 DA-MK (O₃)의 분산성 향상에 기인하는 것으로 판단된다.

ABSTRACT : The effect of ozone surface treatment of montmorillonite (MMT) was investigated in thermal stabilities of polypropylene (PP) nanocomposites. Sodium montmorillonite (Na⁺-MMT) was organically modified with dodecylammonium chloride. The surface properties of MMT, including the specific surface area (S_{BET}), equilibrium spreading pressure (π_e), and London dispersive component (γ_s^L), were studied by the BET method with N₂ adsorption. Also, the thermal stabilities of the nanocomposites were investigated in DSC and TGA. As experimental results, π_e and γ_s^L of the ozonized dodecylammonium chloride (DA-MK (O₃)) were increased in about 1.7 and 3.5 mJ/m², resulting from the increasing of the micropores. From the DSC results, it was found that the melting temperature and crystallization temperature of PP/DA-MK and PP/DA-MK (O₃) were higher than those of pure PP. These results were explained that dodecylammonium chloride of nano-scale led to a nucleation effect for PP crystallization. Also, it was found that E_t of the PP/DA-MK (O₃) nanocomposites was increased within about 64 kJ/mol. These results were probably explained by the improvement of dispersivity of DA-MK (O₃) in a PP matrix.

Keywords : montmorillonite, polypropylene, nanocomposites, ozone treatment, thermal stabilities.

1. 서론

고분자 물질이 산업 분야와 일상 생활 속에 도입된 이

후 고분자 재료의 용도 확장과 성능 향상을 위해 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 유/무기 충전재를 고분자에 충전시키는 복합재료에 이르기까지 많은 노

력이 이루어져 왔다.^{1,2}

최근, 복합재료는 나노기술을 이용하여 무기물의 일종인 점토를 고분자에 충전시키는 연구가 진행되고 있다.^{3,4} 일반적으로 나노복합재료는 나노크기의 점토를 고분자 매트릭스에 완전히 분산시켜 범용성 수지의 낮은 물성을 엔지니어링 플라스틱 수준까지 증가시키고자 하는 개념에서 시작되었다. 따라서 미세한 나노크기를 가지는 나노복합재료는 마이크로 단위인 기존의 유사 재료와 비교해서 우수한 열안정성, 기계적 성질 및 난연성을 가진다.^{5,7} 연구 초기에는 층상 무기물인 몬토릴로 나이트 (monmorillonite, MMT)의 층간에 나일론 저분자량 단량체 일부를 삽입시킨 후, 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나,⁸ 최근에는 열경화성 고분자,⁹ 열가소성 고분자¹⁰ 및 고무¹¹ 등에 이르기까지 연구 영역이 확대되고 있다. 고분자 나노복합재료 제조에 널리 사용되는 MMT는 친수성이 크므로 고분자 기지재와 친화성이 작기 때문에 친화성을 높이고 층상 분리가 잘 되도록 하기 위해 MMT가 갖고 있는 Na⁺를 친유성기로 치환시키는 개질 과정을 거친 후 단량체 또는 고분자와 혼합하여 나노복합재료를 제조하고 있다.

유기적으로 개질된 층상 규산염으로 일컬어지는 OLS (organically-modified layered silicate) 형태의 점토를 열가소성 수지 내에 나노크기로 균일하게 분산되면 이른바 열가소성 나노복합재료 (thermoplastic nanocomposite)가 형성된다. 열가소성 나노복합재료를 형성하는 방법은 크게 중합과정에 점토를 투입하는 중합형 (polymerization) 과¹² 기존의 압출기 등을 이용하여 용융 상태에서 혼련시켜 형성하는 용융삽입형 (melt intercalation)으로¹³ 나누어 볼 수 있는데, 방법론적인 측면에서 용융삽입형의 경우가 중합형보다 다양한 물성 조절이 용이할 뿐만 아니라, 압출기나 intensive mixer 등의 기존 가공 설비에 적용이 가능하며, 용매가 사용되지 않기 때문에 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 고분자 매트릭스에 나노크기로 무기질을 충전시켜 제조할 경우 매트릭스와 충전제 사이의 결합력은 입자의 크기, 비표면적, 분산 정도, 그리고 입자구조 등과 같은 표면의 물리적 성질이나 각각의 계면 활성화에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 매트릭스와 충전제 사이의 계면에서 작용하는 분자간 결합정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다고 할 수 있다.^{14,15}

복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위한 방법으로 열적, 화학적, 전기화학적, 표면 코팅 (무기질 또는 유기질 코팅), 플라즈마 및 오존처리가 있으며,¹⁶⁻¹⁹ 특히 건식방법 중의 하나인 오존처리는 플라즈마, 코로

나 방전, 감마선 조사 등과 비교해서 비용이 적게 들고, 다루기가 쉬워 연속 공정에 유리하다는 장점을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 Na⁺-MMT를 dodecylamine으로 양이온 교환시킨 후, 이를 오존처리하여 MMT의 표면 특성 변화가 PP/MMT 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

시료. 본 실험에서 사용한 폴리프로필렌 (polypropylene, PP)은 호남석유화학 (J-150)에서 제공받아 사용하였으며, 용융지수 (ASTM D-1238 기준)는 1 g/min이었고, 밀도 (ASTM D-1505 기준)는 0.9 g/cm³이었다. 층상 광물로 사용된 Na⁺-montmorillonite (이하 Na⁺-MMT)는 Southern Clay사의 Closite series를 사용하였고, 양이온 교환능 (cation exchange capacity, CEC)은 154 meq/100g이었다. 또한, 실리케이트를 양이온 교환시키기 위해 사용한 dodecylamine은 Junsei Chem. Co.에서 구입하여 사용하였다.

Dodecylammonium chloride의 합성 및 오존처리. Dodecylammonium chloride는 dodecylamine 19.64 g을 80 °C, 200 mL의 물에 녹이고, 여기에 진한 염산 8.8 mL를 첨가하여 합성하였다. 또한, 80 °C, 800 mL의 물에 40 g의 Na⁺-MMT를 분산시켜 현탁액을 제조하였다. 이 두 용액을 혼합하여 1시간 동안 800 rpm으로 교반시킨 후 원심분리기를 이용하여 분리하였으며, 분리된 MMT를 800 mL의 뜨거운 물에 넣고, 1시간 동안 교반시킨 후, 다시 원심 분리기로 분리하여 dodecylammonium 이온이 치환된 MMT (이하 DA-MK)를 얻었다. 이 과정을 반복하여 남아 있는 아민과 염소 이온을 완전히 제거하고, 열풍식 건조 오븐에서 충분히 건조시킨 다음, freezer mill로 미세하게 분쇄하여 실험에 사용하였다.

본 실험에 사용된 오존 발생 장치는 공기를 원료로 하는 무성방전법으로²⁰ 오존을 발생시키는 오조니아사의 LAB 2B를 이용하였고, 이때 오존 발생량과 농도는 각각 8 g/hr과 8 mg/L로 유지하여 30분간 처리하였다.

흡착 및 기공 특성. 각 시료들을 573 K에서 잔류압력을 10⁻³ torr 이하로 유지하며 약 5~6시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics)을 이용하여 77 K에서 상대 압력 (P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다. BET 식과²¹ t - plot²²를 이용하여 측정된 비표면적 (S_{BET})과 BET 상수 (C_{BET})를 이용하여 평형확산압력 (π_c)과 표면자유에너지의 비극성 요소 (γ_s^L)를 계산하였다.

열적 특성. 2 phr의 DA-MK와 오존처리된 DA-MK (이하 DA-MK (O₃))를 각각 PP와 200 °C, 100 rpm으로 6분 동안 brabender (brabender instruments plastic-corder)를 이용하여 혼합하고, 170 °C에서 15분 동안 열간 가압 성형기 (Carver Laboratory Press Model 2518)를 이용하여 시편을 제조하였다.

시편의 용융 온도와 결정화 온도를 알아보기 위하여 시차주사열량계 (DSC, Perkin Elmer DSC-6)를 이용하였으며, 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 30 °C에서 200 °C까지 승온한 후, 다시 50 °C/min의 냉각속도로 30 °C까지 냉각하여 측정하였다.

또한, 나노복합재료의 초기 열분해 온도 (IDT)와 분해 활성화 에너지 (*E*) 값과 같은 열안정성 인자를 고찰하기 위해 열중량 분석기 (du Pont, TGA-2950)를 이용하였으며, 이때 질소 분위기 하에서 30 °C부터 850 °C까지 10 °C/min의 승온 속도를 유지하며 분석하였다.

3. 결과 및 토론

흡착 및 기공 특성. DA-MK와 DA-MK (O₃)의 기공 구조 변화를 살펴보기 위해 10⁻⁶~10⁰ torr의 상대 압력에서 N₂ 흡착량을 측정하여 비표면적 (*S*_{BET}), BET 상수 (*C*_{BET}), 그리고 기공 크기 (*R*_p)를 알아보았다.

Figure 1은 DA-MK의 흡·탈착 등온 곡선을 나타낸 것으로, 이 곡선은 IUPAC에서 정한 분류 형태 중 전형적인 Type II 형태를 이루고 있었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 DA-MK에 비해 DA-MK (O₃)가 낮은 상대 압력에서 흡착량이 높은 것을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 오존처리로 인해 미세 기공이 발달하기 때문으로 판단되며, 탈착 등온 곡선에서 나타나는 이력현상 (hys-

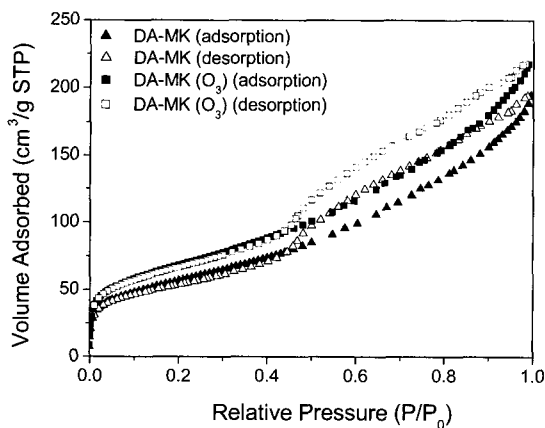


Figure 1. Adsorption/desorption behaviors of N₂ gas at 77 K on the clay studied.

teresis)은 몬모릴로나이트 자체가 가지고 있는 좁은 메조 기공에 의한 것으로 판단된다.

오존처리로 인한 미세 기공의 변화는 Horvath-Kawazoe 방법을²³ 이용하여 상세히 고찰하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2는 2~12 Å사이에서의 미세 기공 분포를 나타낸 것으로, 이때 (a)는 각 기공 크기에 따른 기공 부피를 나타낸 것이고, (b)는 기공 부피의 축적량을 나타낸 것이다. 그 결과, DA-MK (O₃)의 경우 3~5 Å 사이에서 기공 부피가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이러한 기공 부피 증가는 축적량의 증가에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다. 즉, DA-MK (O₃)는 오존처리로 인해 3~5 Å 사이의 미세 기공이 발달되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 1을 이용하여 *S*_{BET}, *C*_{BET}, 그리고 *R*_p를 구하여 Table 1에 나타내었다. *C*_{BET}와 *a*₀는 식 (1)에 나타낸 BET 식으로부터 계산할 수 있다.

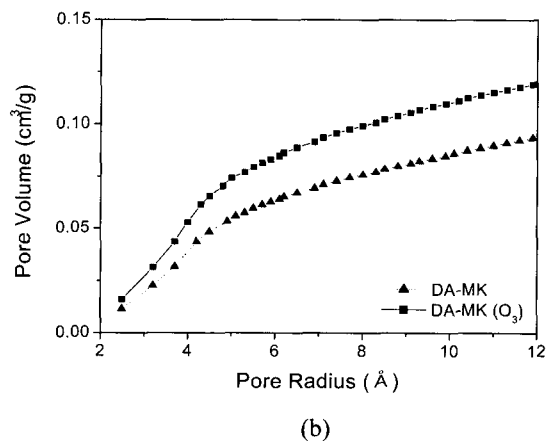
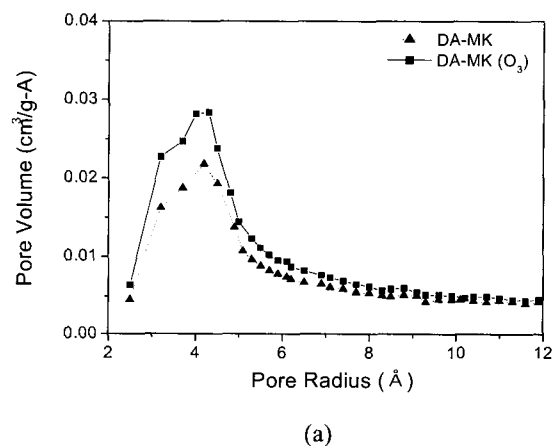


Figure 2. Horvath-Kawazoe pore volume plots of the clay studied, (a) differential pore volume and (b) cumulative pore volume.

Table 1. Adsorption Values, Equilibrium Pressure (π_e), and London Dispersive Component of Surface Free Energy (γ_s^L) of the Clay Studied

	S_{BET}^a (m^2/g)	C_{BET}^b	R_p^c (\AA)	π_e^d (mJ/m^2)	$\gamma_s^L e$ (mJ/m^2)
DA-MK	204	128	66	10.4	23.5
DA-MK (O_3)	224	242	61	12.7	27.0
Percent variation($\%$) ^f	9.80	89.1	-7.6	22.1	14.9

^aSpecific surface area from BET-method by $N_2/77$ K adsorption.

^bBET constant.

^cAverage pore diameter from empirical equation of $R_p = 4V_T/S_{BET}$.

^dEquilibrium spreading pressure.

^eLondon dispersive component of surface free energy.

^fPercent variation=(DA-MK (O_3) - DA-MK) / DA-MK \times 100.

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{C_{BET}a_0} + \frac{(C_{BET}-1)P/P_0}{C_{BET}a_0} \quad (1)$$

이때, a 는 상대압력 P/P_0 에 따른 흡착량을, a_0 는 단분자 층의 흡착량을 나타낸다. $(P/P_0) / a(1-P/P_0)$ vs. P/P_0 의 범위는 0.05에서부터 0.25까지 하였으며, r 값이 0.999 이상에서 구하였다.

그 결과, 오존처리된 S_{BET} 를 204에서 224 m^2/g 으로 약 10% 증가시켰고, C_{BET} 는 128에서 242로 약 90% 증가되었다. 반면에, R_p 는 66 \AA 에서 61 \AA 로 약 7.5% 감소시킴을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 오존처리로 인해 미세 기공이 발달하게 되면서 S_{BET} 는 증가하면서, R_p 는 감소한 것으로 관찰된다.

평형확산압력과 표면 자유 에너지. N_2 흡착을 통해 얻은 S_{BET} 과 C_{BET} 를 이용하여 Gibbs 방정식으로부터 평형확산압력 (π_e)을 계산할 수 있다.²⁴

$$-\Delta G_A(N_2) = RT \int_0^1 \frac{a}{a_0} d(\ln P/P_0) \quad (2)$$

$$= N_A a_{N_2} \pi_e \quad (3)$$

이때, R 과 T 는 각각 기체상수와 절대온도를 나타내며, N_A 와 a_{N_2} 는 각각 Avogadro 수와 흡착된 질소의 단면적을 나타낸다. π_e 는 식 (2)과 (3)을 이용하여 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\pi_e = \frac{RT}{N_A a_{N_2} a_0} \int_0^1 a d(\ln P/P_0) \quad (4)$$

또한, 식 (4)에서 계산한 π_e 를 이용하여 식 (5)에 나타낸 바와 같이 표면 자유 에너지의 비극성 요소 (γ_s^L)를 구할 수 있다.^{24,25}

$$\gamma_s^L = \frac{(\pi_e + 2\gamma_{N_2}^L)^2}{4\gamma_{N_2}^L} \quad (5)$$

이때, $\gamma_{N_2}^L = \gamma_{N_2} = 10.5$ mJ/m^2 이다.

계산된 π_e 와 γ_s^L 는 Table 1에 정리하였다. 그 결과, π_e 값은 각각 10.4와 12.7 mJ/m^2 으로 약 22% 정도 증가하였고, γ_s^L 은 23.5에서 27.0 mJ/m^2 으로 약 15% 증가함을 알 수 있었다. 식 (4)에서 나타낸 바와 같이 흡착 평가에서 중요한 인자인 S_{BET} 은 물리적 결합력의 γ_s^L 과 관련이 있으며, 따라서 오존처리로 인해 미세 기공이 발달하면서 증가된 S_{BET} 의 증가는 결과적으로 γ_s^L 값을 향상시키는 것을 알 수 있었다.

열안정성. Figure 3은 순수한 PP와 나노 복합재료의 용융점과 용융열을 관찰하기 위해 10 $^\circ C/min$ 의 승온 속도로 DSC로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그 결과, 순수한 PP의 용융점은 152.7 $^\circ C$ 였으며, PP/DA-MK와 PP/DA-MK (O_3)의 용융점은 각각 155.7 $^\circ C$ 와 157.9 $^\circ C$ 로 증가함을 알 수 있었다. 순수한 PP의 용융열은 84.4 J/g이었고, PP/DA-MK와 PP/DA-MK (O_3)는 각각 95.0 J/g과 96.3 J/g으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PP의 결정화도가 증가하였음을 알 수 있는 결과로, 결정화 온도를 알아보기 위해 냉각 속도를 50 $^\circ C/min$ 로 하여 DSC를 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 PP의 결정화 온도는 108.0 $^\circ C$ 이었고, PP/DA-MK와 PP/DA-MK (O_3)의 결정화 온도는 각각 109.5 $^\circ C$ 와 110.9 $^\circ C$ 임을 알 수 있었다. 이러한 결정화 온도의 증가는 순수한 PP 속에 나노크기로 분산되

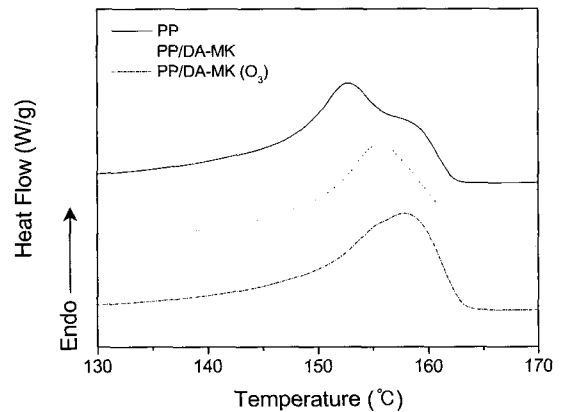


Figure 3. DSC of the PP/clay nanocomposites studied.

어 있는 DA-MK가 핵제로서 작용하기 때문으로 판단된다. 또한, PP < PP/DA-MK < PP/DA-MK (O₃)의 순으로 발열 전이 폭이 더 좁아지는 것을 알 수 있는데, 이는 결정화 속도가 증가하는 현상으로 실리케이트 충전재의 핵제 역할로 인하여 더 많은 핵생성이 유도되기 때문으로 판단된다.

DA-MK와 DA-MK (O₃)를 충전시킨 PP 나노복합재료의 열안정성은 TGA를 통해 얻은 초기 열분해 온도 (IDT)와 분해 활성화 에너지 (E_t)를 이용하여 고찰하였다. E_t는 Horowitz-Metzger의 적분방법으로 TGA 곡선으로부터 계산할 수 있다.²⁶

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = E_t \theta / RT_{\max}^2 \quad (6)$$

여기서, α는 분해율, θ = T - T_{max}, T_{max}는 최고 분해 속도에서의 온도, 그리고 R은 기체상수 값이다.

Figure 5는 DA-MK와 DA-MK (O₃)가 충전된 PP 나노

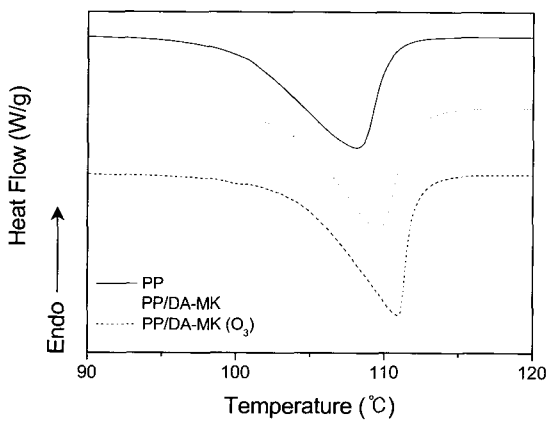


Figure 4. Crystallization temperature of the PP/clay nanocomposites studied.

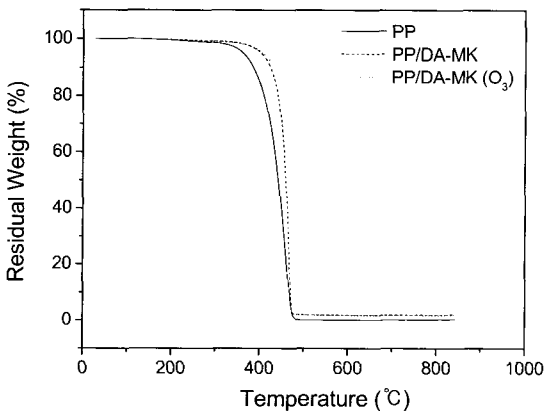


Figure 5. TGA curves of PP/clay nanocomposites.

복합재료의 TGA 결과를 나타낸 것이다. DA-MK를 충전시킬 경우 열 분해 후 잔여량이 2% 정도로 일정한 것을 알 수 있는데, 이는 DA-MK와 DA-MK (O₃) 모두 충전된 양이 동일하기 때문에 PP가 분해된 후 남아있는 양이 일정한 것으로 판단된다.

Figure 5의 열분석도에서 구한 IDT와 식 (6)을 이용하여 구한 ln [ln(1-α)⁻¹] 대 θ 그래프 (Figure 6)에서 계산된 E_t 값을 Table 2에 정리하였다. 그 결과, PP보다 PP/DA-MK가 더 우수한 IDT와 E_t 값을 가지는 것을 알 수 있었는데, 이는 DA-MK 자체가 높은 열안정성을 가지고 있고, 고분자 사슬사이에 DA-MK가 들어가면서 고분자의 유동성을 저하시키기 때문으로 판단된다. DA-MK (O₃)가 DA-MK보다 우수한 IDT와 E_t 값을 가진 것은 DA-MK를 오존처리하면 미세기공이 발달하면서 S_{BET}와 γ_S^L가 증가하여 DA-MK (O₃)가 PP 매트릭스 내에 충전될 때 분산성이 향상되기 때문으로 판단된다.

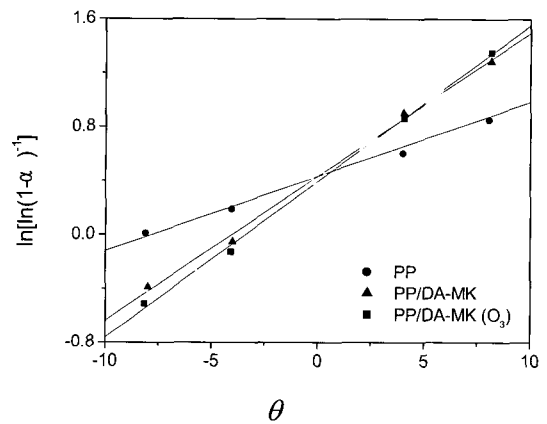


Figure 6. Plots of ln[ln(1-α)⁻¹] vs θ for PP/clay nanocomposites.

Table 2. Initial Decomposition Temperature (IDT) and Decomposition Activation Energies (E_t) of the PP/Clay Nanocomposites

	IDT (°C)	ln[ln(1-α) ⁻¹]	θ(T - T _{max})	E _t /RT _{max} ²	E _t /(kJ/mol)
PP	362	0.0108	-8.1	0.0520	232
		0.1901	-4.1		
		0.6049	4.0		
		0.9853	8.0		
PP/DA-MK	400	-0.3893	-8.0	0.1067	486
		-0.0509	-4.0		
		0.9041	4.0		
		1.2861	8.1		
PP/DA-MK (O ₃)	407	-0.5121	-8.2	0.1158	542
		-0.1263	-4.1		
		0.8647	4.0		
		1.3534	8.1		

4. 결론

본 연구에서는 층상 구조를 이루는 층상 실리케이트를 양이온 교환하고, 이를 오존처리하여 이에 따른 표면 특성 변화가 PP/MMT 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실험 결과, DA-MK에 비해 DA-MK (O₃)의 N₂ 흡착량, S_{BET}, 그리고 C_{BET}는 증가한 반면, R_p는 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, Gibbs 방정식을 이용하여 구한 γ_s^L 값은 S_{BET}가 증가하면서 증가하였는데, 이러한 결과는 약 3~5 Å 크기의 미세 기공이 오존처리로 인해 증가하는 것을 알 수 있었다.

DSC를 통해 알아본 용융 온도와 결정화 온도는 PP < PP/DA-MK < PP/DA-MK (O₃) 순으로 증가되는 것을 알 수 있었는데, 이는 나노크기로 분산되어 있는 DA-MK가 핵제 역할을 하여 더 많은 핵생성이 유도되기 때문임을 알 수 있었다.

DA-MK를 오존처리하여 PP 매트릭스에 충전시키면 PP 나노복합재료의 IDT와 E_g는 증가하였는데, 이 결과로부터 열안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PP 매트릭스에 열에 강한 DA-MK가 충전되고, 또한, 오존처리로 인해 미세 기공이 발달하면서 γ_s^L가 증가한 DA-MK (O₃)가 DA-MK보다 PP 매트릭스 내에서 분산성이 향상되기 때문으로 판단된다.

References

1. C. E. Knox, *Handbook of Composites*, G. Lubin, Editor, van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
2. M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1992.
3. C. Zilig, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
4. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and L.M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
5. S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **251**, 160 (2002).

6. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
7. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 249, (2002).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
9. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
10. N. Salahuddin and M. Shehata, *Polymer*, **42**, 8379 (2001).
11. A. Alelah, N. S. Ei-deen, A. Hiltner, E. Baer, and A. Moet, *Mater. Lett.*, **22**, 97 (1995).
12. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
13. L. Liu, Z. Qi, and X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133 (1999).
14. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interf. Sci.*, **206**, 29 (1998).
15. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**, 1677 (2000).
16. C. D. Rio, M. C. Ojeda, and J. L. Acosta, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1687 (2000).
17. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
18. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **244**, 336 (2001).
19. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, *Carbon*, **36**, 1337 (1998).
20. U. Kogelschatz and B. Eliasson, *Handbook of Electrostatic Processes: Ozone Generation and Applications*, chap. 26, Marcel Dekker, New York, 1995.
21. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
22. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
23. S. U. Rege and R. T. Yang, *AIChE. J.*, **46**, 734 (2000).
24. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **232**, 311 (2000).
25. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd Edition, Marcel Dekker, New York, 1997.
26. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).