

論文

오존처리가 몬모릴로나이트의 표면특성 및 몬모릴로나이트/폴리프로필렌
나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향박수진^{*,†}, 진성열^{*}, 이재락^{*}**Influence of Ozone Treatment on the Surface Characteristics of Montmorillonite and
the Thermal Stability of Montmorillonite/Polypropylene Nanocomposites**Soo-Jin Park^{*,†}, Sung-Yeol Jin^{*}, and Jae-Rock Lee^{*}

ABSTRACT

In this work, the effect of ozone treatment of montmorillonite (MMT) on the surface characteristics of montmorillonite and the thermal stability of MMT/polypropylene (PP) nanocomposites was investigated. The surface properties of MMT were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Also, the thermal stability of nanocomposites was investigated in thermogravimetric analysis (TGA). As a result, it was found that the silicate interlayers of the organically modified MMT (D-MMT) were increased by about 11 Å, as compared with the MMT. Also, FT-IR showed that a new peaks at 2800~2900 cm⁻¹ appeared due to the CH₂ mode in the D-MMT. The ozone treatment of the MMT led to an increase of SiO or SiO₂ groups on MMT surfaces, resulting in increasing the oxygen-containing functional groups on MMT. The ozonized MMT had higher thermal stability than that of untreated nanocomposites. This was due to the improvement of interfacial bonding strengths, resulting from the acid-base interfacial interactions between PP and MMT.

초 록

본 연구에서는 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)의 오존처리가 몬모릴로나이트의 표면특성과 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. MMT의 표면 특성은 XRD, FT-IR 그리고 XPS를 통해 관찰하였고, 나노복합재료의 열안정성은 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 조사하였다. 실험 결과, 실리케이트의 층간 간격은 유기적으로 개질된 MMT(D-MMT)가 개질되지 않은 MMT에 비해 약 11 Å 증가한 것을 알 수 있었고, FT-IR 결과로부터 D-MMT의 경우 2800-2900 cm⁻¹ 부근에서 CH₂의 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 오존처리는 MMT 표면에 Si-O와 SiO₂ 관능기를 증가시켰는데, 이는 산소를 포함하는 관능기들이 발달하기 때문으로 판단된다. 오존처리된 MMT가 도입된 나노복합재료에서 열안정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 PP와 MMT 사이의 산-염기 계면 상호작용으로부터 계면 결합력이 향상되었기 때문으로 판단된다.

Key Word: 표면특성(surface characteristics), 오존처리(ozone treatment), 열안정성(thermal stability), 나노복합재료(nano-composite)

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

1. 서론

고분자 나노복합재료는 나노 크기의 무기입자를 고분자 매트릭스에 분산시켜 제조한 소재로 기존의 고분자 소재에 비해 강도 및 물성, 내마모성, 내충격성, 내화학성, 내열성, 난연성 등에서 향상된 물성을 나타낸다. 활석, 탄산칼슘 및 점토 광물 등과 같은 다양한 무기재료가 고분자 매트릭스의 강화제나 충전제로 사용되고 있으며, 이러한 무기재료들의 중형비, 매트릭스 내의 분산 정도 및 충전제와 매트릭스 계면에서의 접착력 등이 고분자 소재의 물성 향상에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[1-5].

일반적으로 나노복합재료는 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposite)와 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)로 분류할 수 있는데, 박리형 나노복합재료는 실리케이트의 층상구조가 붕괴되어 실리케이트의 층이 단일층으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 복합재료를 말하고, 삽입형 나노복합재료는 실리케이트 층상구조를 유지하면서 실리케이트 층간에 고분자가 삽입되어 있는 복합재료를 말한다[6]. 앞선 연구에 따르면 nylon-6, epoxy, polystyrene, polyimide, polyurethane, poly(ϵ -caprolactone), poly(ethylene oxide) 등의 매트릭스에 5 wt% 미만의 clay를 충전한 후 나노복합재료를 제조하여, 기계적 물성, 열안정성, 치수안정성 그리고 난연성 등과 같은 다양한 물성을 향상시킨 결과가 보고되고 있다[7-13].

고분자 매트릭스에 나노 크기로 무기질을 충전시켜 제조할 경우 매트릭스와 충전제 사이의 결합력은 입자의 크기, 비표면적, 입자 구조 및 불포화 원자가나 말단기 종류 등과 같은 표면의 물리적 성질이나 각각의 계면 활성에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다[14]. 이에 따라 여러 연구자들에 의하여 충전제를 열적, 화학적, 전기화학적, 플라즈마, 키퍼링제 표면처리 및 오존처리 등을 통해 계면의 관능기를 증가시켜 계면 결합력을 증대시킴으로써 고분자의 물성을 향상시키려는 연구가 보고되어 왔다[15-20]. 특히 오존 처리는 플라즈마, 코로나 방전, 감마선 조사 등과 비교해서 비용이 적게 들고, 다루기가 쉬우며 연속 공정에 유리하다는 장점이 있다.

한편, 층상구조를 이루는 실리케이트를 이온 교환시켜 층간에 유기 고분자를 삽입하는 연구는 많이 진행되고 있지만, 실리케이트를 표면 개질시켜 유기 고분자와의 결합력을 향상시키는 연구는 아직 미흡한 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 양이온 교환된 MMT를 오존처리하여 표면 개질된 MMT가 PP 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에서 사용한 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 호남 석유화학 (J-150)에서 제공받아 사용하였으며, 용융지수 (ASTM D-1238 기준)는 10.0 g/10분이었고, 밀도(ASTM D-1505 기준)는 0.9 g/cm³이었다. 순수 PP는 maleic anhydride (MA) 5 phr과 dicumyl peroxide (DCP, initiator) 0.1 phr을 이용하여 개질 후 실험에 사용하였으며 (이하 MPP), 순수 PP의 개질은 FT-IR을 통해 고찰하였다. 충전제로 사용된 montmorillonite (MMT)는 Southern Clay사의 Closite series를 사용하였고, 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)은 154 meq/100g 이다. 또한, 실리케이트를 양이온 교환시키기 위해 유기화제로 dodecylamine을 사용하였다.

2.2 D-MMT의 합성 및 오존처리

Dodecylammonium chloride는 dodecylamine 19.64 g을 80℃, 200 ml의 물에 녹이고, 여기에 진한 염산 8.8 ml를 첨가하여 합성하였다. 또한, 80℃, 800 ml의 물에 40 g의 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 D-MMT)를 얻었다. 이 과정을 반복하여 남아 있는 아민과 염소 이온을 완전히 제거하고, 열풍식 건조 오븐에서 충분히 건조시킨 다음, freezer mill로 미세하게 분쇄하여 실험에 이용하였다.

오존처리는 순수한 산소가스를 사용하여 상온에서 오존을 발생시켜 처리하였다. 실험에 사용된 오존 발생 장치는 무성방전법[21]에 이용하는 오조니아사의 LAB 2B를 이용하였다. 이때 오존 발생량은 8 g/hr, 오존의 농도는 8 mg/l로 하여 처리하였다.

2.3 나노복합재료의 제조

2 phr의 MMT, D-MMT 그리고 오존처리한 MMT(이하 OD-MMT)를 MPP와 200℃, 100 rpm으로 6분 동안 brabender (Brabender instruments plastic-corder)를 이용하여 혼합하고, 170℃에서 15분 동안 열간 가압 성형기(Carver laboratory press model 2518)를 이용하여 시편을 제조하였다.

2.4 MMT의 표면특성과 표면자유에너지

MMT의 표면특성은 X-선 회절 패턴(Rigaku model D/Max-III B)을 이용하여 관찰하였고, 이때 X-ray source는 CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm)를 사용하였다. 또한 FT-IR (Digilab FTS-165 spectrometer)와 XPS (LAB MK-II; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. 이때 FT-IR은 KRS-5 reflection element가 부착된 것을 이용해서 wavenumber 400

~ 4000cm⁻¹의 범위에서 스펙트럼을 분석하였으며, XPS 분석에서 X-ray source는 MgK α을 사용하였고, chamber 내의 압력은 10⁻⁹ ~ 10⁻¹ torr로 조절하였다.

MA로 개질된 MPP의 표면자유에너지는 열간 가압 성형기를 이용하여 필름 형태로 제작한 후 접촉각 측정을 통하여 확인하였다. 본 실험에서는 sessile drop 방법 (SEO 300A)를 이용하여 20±1 °C의 온도 조건에서 측정하였다. 접촉각의 측정은 복합재료 시편의 고유특성인 모세관 현상에 따른 기공내의 흡수현상이 일어나기 전에 젖음액을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5 sec 이내에 측정하였으며, 각각 10회 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

2.5 열적특성

나노복합재료의 열안정성을 알아보기 위해 열중량 분석기 (Du Pont, TGA-2950)를 이용하여 질소 분위기 하에서 30 °C부터 850 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하며 분석하였다. 이때 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, IDT)와 분해 활성화 에너지(decomposition activation energy, E_a) 값을 이용하여 열안정성에 대해 조사하였다. E_a는 Horowitz-Metzger의 적분방법으로 TGA 곡선으로부터 계산할 수 있다[22].

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

여기서, α는 분해율(decomposed fraction), θ = T - T_{max}, T_{max}는 최고 분해 속도에서의 온도 그리고 R은 기체상수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 특성

순수 PP의 MA에 의한 개질 여부를 살펴보기 위해 FT-IR 측정을 실시하였고, Fig. 1에 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, MPP의 경우는 1600 ~ 1800 cm⁻¹ 범위에서 M.A의 특성 피크인 C=O 피크가 생성된 것을 관찰할 수 있었고, 반면에 PP의 경우는 C=O 피크의 존재를 확인할 수 없었다. 이 결과, MPP는 M.A의 특성 관능기가 잘 grafting 되었음을 알 수 있었다.

X-선 회절분석은 물질 내부의 미세구조를 확인할 수 있는 분석으로 회절빔의 적도 또는 자외선으로부터 기울어진 정도에 따라 분자 배향에 관한 정보와 회절빔 중심에서부터 거리를 통해 분자의 배치에 관한 사항 중 분자 또는 분자간 평균거리를 알 수 있다. 특히, 하나 이상의 회절점들의 상관관계를 통해 분자 결정구조에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 반경 방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기도 계산할 수 있다[23].

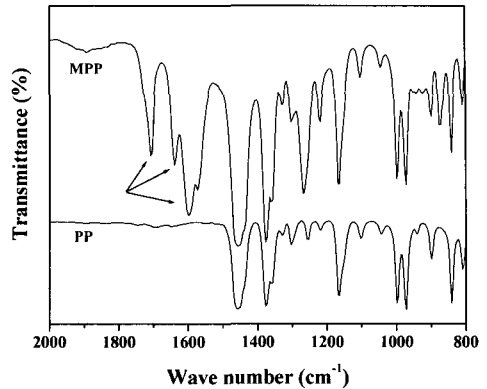


Fig. 1 FT-IR spectra of PP and MPP.

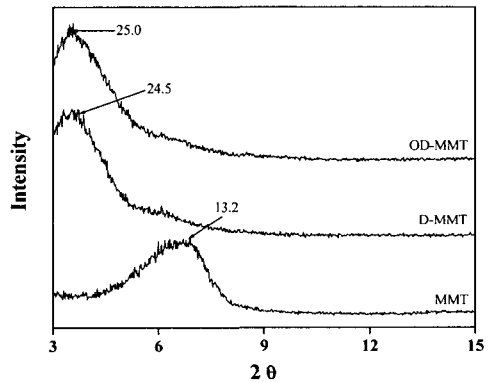


Fig. 2 XRD of MMT, D-MMT, and OD-MMT.

본 실험에서 층상화합물의 층간거리 (d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 본질적인 조건을 나타내는 Bragg's law를 이용하여 구하였다. Fig. 2는 MMT와 D-MMT 그리고 OD-MMT의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 실험 결과 MMT의 층간거리는 13.2 Å (2θ = 6.64)이었고, D-MMT와 OD-MMT의 층간거리는 24.5 Å (2θ = 3.59)와 25 Å (2θ = 3.51)로 관찰되었다. 이 결과로부터 D-MMT가 순수 MMT보다 약 11Å정도 층간이 증가되었음을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 실리케이트 층간에 dodecylammonium 이온이 성공적으로 삽입되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 MMT와 D-MMT 그리고 OD-MMT의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. 이 결과 모든 MMT의 경우 3500 cm⁻¹에서 -OH group의 전형적인 피크와 1050 cm⁻¹, 800 cm⁻¹에서 각각 Si-OH와 Si-O-Si의 특성 피크를 관찰할 수 있었으며, 특히 D-MMT의 경우 2800 cm⁻¹ ~ 2950 cm⁻¹ 사이에서 새로운 피크가 생겨난 것을 확인할 수 있었다. 즉, 2925 cm⁻¹에서 ν_{as}(CH₃)가, 2850 cm⁻¹에서 ν_s(CH₂)를 볼 수 있으며, 이 결과로부터 dodecyl-ammonium 이온이 MMT 층간에

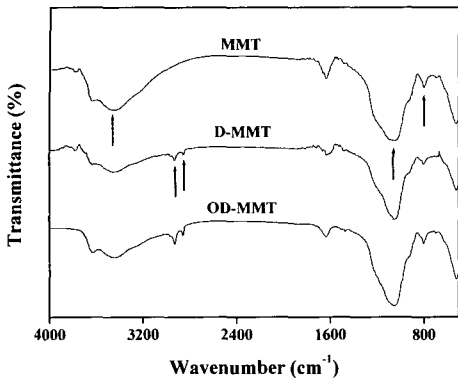


Fig. 3 IR spectra of MMT, D-MMT, and OD-MMT.

존재함을 알 수 있었다. 또한 OD-MMT의 경우 -OH, Si-OH 그리고 Si-O-Si groups의 세기가 MMT나 D-MMT에 비해 커지는 것을 알 수 있었는데, 이는 오존처리에 의해 OD-MMT 표면의 산소함량이 증가했기 때문으로 판단되며, 이러한 결과는 XPS 결과를 통해서 구체적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 오존처리에 따른 MMT의 표면변화를 나타낸 XPS 분석이다. 분석 결과, 결합 에너지 532 eV, 284 eV 및 102 eV에서 각각 산소, 탄소, 규소 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 미처리한 MMT에 비해 오존처리된 OD-MMT는 산소 피크의 세기가 증가한 반면에 탄소 피크는 감소하는 것을 알 수 있었다.

Table 1은 오존처리 결과 산소함량의 증가를 O_{1s}/C_{1s}와 O_{1s}/Si_{2p}로 나타낸 것이다. 이때 OD-MMT가 미처리된 MMT에 비해 O_{1s}/C_{1s}와 O_{1s}/Si_{2p}가 약간씩 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 오존처리로 인한 산소 관능기의 증가에 기인하는 것으로 관찰된다.

상세한 MMT 표면의 작용기를 분석하기 위해 XPS O_{1s} core level scan spectra로 각각의 기질을 비교 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 결합에너지 532 eV와 532.7 eV에서 각각 Si-O와 SiO₂ groups을 MMT 표면에서 확인할 수 있었고[24], 오존처리된 MMT인 (c)의 Si-O와 SiO₂ groups이 미처리한 (a)와 (b) 보다 더 높은 값을 가졌으며, 이는 오존처리된 MMT 표면의 산소함량이 증가했기 때문으로 판단된다[25].

3.2 표면자유에너지

Table 2에 maleic anhydride로 개질된 MPP의 표면자유에너지 변화를 나타내었다. MPP의 표면자유에너지 (γ_s)와 분산력 (γ_s^L)은 순수 PP와 비교하여 증가한 반면에, 극성요소 (γ_s^{SP})는 약간 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한 극성요소 중 electro-acceptor (γ_s⁺, acid)가 감소하고 electro-donor (γ_s⁻, base)가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이를 통해 개질된 MPP의 표면에 염기성 관능기가 발달하였음을 확인할 수 있었다.

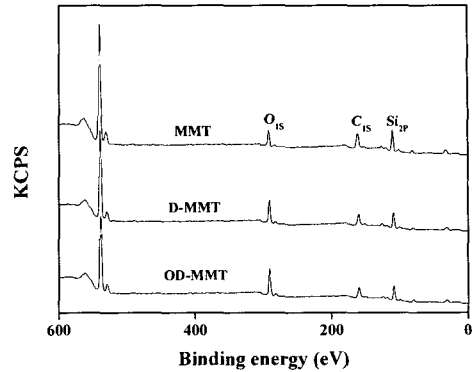


Fig. 4 XPS survey spectra of the MMT.

Table 1 Results of the O_{1s}/C_{1s} and the O_{1s}/Si_{2p} Ratio of the MMT with and without Ozone Treatments.

	MMT	D-MMT	OD-MMT
O _{1s} /C _{1s} ratio [%]	1.29	1.32	1.41
O _{1s} /Si _{2p} ratio [%]	11.51	11.50	11.68

Table 2 Surface Free Energies of the PP and MPP [mJm⁻²]

	γ _s	γ _s ^L	γ _s ^{SP}	γ _s ⁺	γ _s ⁻
PP	33.0	26.9	6.1	1.3	7.27
MPP	36.5	30.7	5.8	0.6	14.3

3.3 열안정성

MMT, D-MMT 그리고 OD-MMT를 충전시킨 PP 나노복합재료의 열안정성은 TGA를 통해 얻은 IDT와 E₁₀를 이용하여 고찰하였다. E₁₀는 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때 고분자 분자간의 결합이 분해되는데 요구되는 에너지 값이다. 이 값은 ln[ln(1-α)-1] 대 θ 그래프에서 회기 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데, 이 기울기 값이 클수록 높은 E₁₀를 가지며 열 분해 진행 속도가 늦어진다고 할 수 있다. 따라서 이 값이 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 할 수 있다.

Fig. 6은 PP 나노복합재료의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 이 결과에서 MMT를 충전시킨 경우 열분해 후 잔류량이 2% 정도로 일정하고, IDT가 MPP<MPP/MMT<MPP/D-MMT<MPP/OD-MMT 순으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이 IDT 결과를 Table 3에 정리하였다. MMT가 충전된 나노복합재료의 열분해 후 잔류량이 2%로 일정한 것은 PP가 모두 분해된 후 남아있는 MMT의 함량이 서로 비슷하기 때문으로 판단되며, D-MMT의 IDT 값이 높은 것은 dodecylammonium 이온으로 양이온 교환되면서 MMT의 층간이 팽윤 되면서 D-MMT 층간에 PP가 쉽게 삽입되기 때문으로 판단되어 진다. 또한, OD-MMT가 오존처리 전의

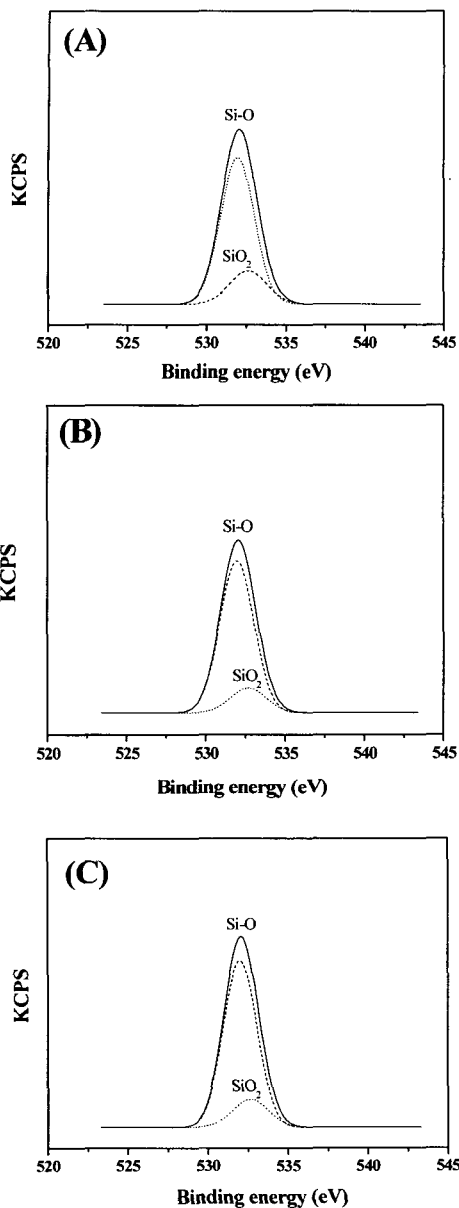


Fig. 5 High resolution O_{1s} XPS spectra of the MMT studied: (a) MMT, (b) D-MMT, and (c) OD-MMT.

MMT에 비해 우수한 IDT 값을 나타내었는데, 일반적으로 PP는 극성 관능기가 거의 없지만, Vallon 등[26]은 약간의 전자 주개 (γ) 영역이 존재하여 약한 염기성 고분자로 보고하고 있다. 본 실험에서도 Table 2에 나타난 바와 같이 MPP의 경우 염기성 관능기가 발달하였음을 확인할 수 있었다. 따라서, 오존처리로 인한 산소함량의 증가는 MMT의 산성

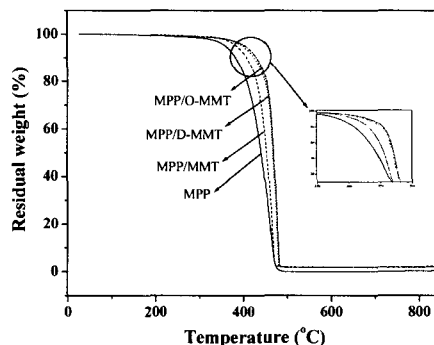


Fig. 6 TGA thermograms of the MMT.

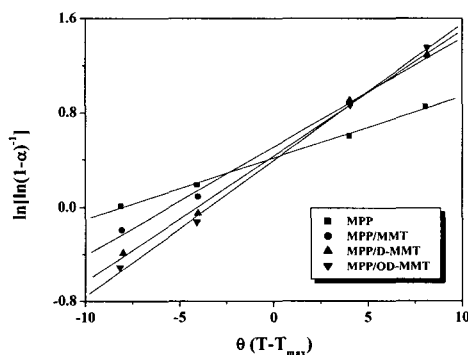


Fig. 7 Plot of $\ln[\ln(1-\alpha)-1]$ vs. θ for PP nanocomposites.

Table 3 Initial Decomposition Temperature (IDT) and Decomposition Activation Energies (E_i) of the PP Nanocomposites

	IDT (°C)	E_i / RT_{max}^2	E_i (kJ/mol)
MPP	364	0.056	237
MPP/MMT	390	0.095	423
MPP/D-MMT	401	0.108	497
MPP/OD-MMT	407	0.116	542

관능기를 증가 시켜 미처리한 MMT에 비해 MPP와 계면에서의 산-염기 상호작용으로 계면 결합력이 향상되어 높은 IDT를 나타내는 것으로 판단된다.

이러한 결과는 E_i 에서도 확인할 수 있었는데, Fig. 7은 Fig. 6의 열분석도를 통해 식 (1)을 이용하여 구한 $\ln[\ln(1-\alpha)-1]$ 대 θ 그래프를 나타낸 것이다. 여기서 구한 직선의 기울기 (E_i/RT_{max}^2)를 이용하여 계산한 E_i 값을 Table 3에 정리하였다. 이 결과 $\ln[\ln(1-\alpha)-1]$ 대 θ 그래프에서 나타난 회귀 직선의 기울기 또한 MPP < MPP/MMT < MPP/D-MMT < MPP/OD-MMT 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 유기 개질과 오존처리는 높은 분해 활성화 에너지를 가지며 열 분해 진행 속도가 늦어지는 것을 알 수 있었고, 열안정

성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 논의한 바와 같이 MMT의 유기 개질은 MPP의 층간 삽입을 용이하게 하고, MMT의 오존처리는 MPP와 MMT 사이의 산-염기 상호작용에 기인하여 열안정성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

층상 구조를 갖는 MMT를 양이온 교환하고, 이를 오존 처리하여 이에 따른 표면 구조 변화가 개질된 폴리프로필렌 나노복합재료의 표면특성과 열안정성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과, 양이온 교환된 D-MMT는 MMT에 비해 층간이 팽윤되어 MPP가 쉽게 층간에 삽입되는 것을 확인할 수 있었고, OD-MMT가 미처리된 MMT에 비해 O_{1s}/C_{1s} 와 O_{1s}/Si_{2p} 가 약간씩 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이를 통해 산성 관능기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 OD-MMT를 충전시킨 나노복합재료의 열안정성이 우수하였는데, 이는 산성 관능기가 증가한 MMT와 maleic anhydride로 개질되어 염기성 관능기가 발달된 MPP 사이의 계면에서의 산-염기 상호작용을 통해 계면 결합력이 향상되기 때문으로 판단된다.

참고문헌

- 1) E. K. G. Theng, "Formation and properties of clay-polymer composites," Elsevier, New York, 1979.
- 2) S. Díez-Gutiérrez, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. De Saja, and J. I. Velasco, "Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites," *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5345.
- 3) A. Larena and M. A. Villar, "Optical properties of $CaCO_3$ -filled poly(ethylene-co-vinyl acetate) films," *Opt. Mater.*, Vol. 17, 2001, pp. 437.
- 4) X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure" *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 1303.
- 5) X. Li, T. K. Kang, W. J. Cho, J. K. Lee, and C. S. Ha, "Preparation and characterization of poly(butylene-terephthalate)/organoclay nanocomposites," *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 22, 2001, pp. 1306.
- 6) M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng. R, Reports*, Vol. 28, 2000, pp. 1.
- 7) J. W. Cho and D. R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding," *Polymer*, Vol. 42, 2001, p. 1083.
- 8) S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, "Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 251, 2002, pp. 160.
- 9) C. R. Tseng, J. Y. Wu, H. Y. Lee, and F. C. Chang, "Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocomposites," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 10063.
- 10) T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, "Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 3399.
- 11) T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites," *Polymer*, Vol. 41, 2001, pp. 1345.
- 12) G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 64, 1997, pp. 2211.
- 13) N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly (ethylene oxide)-clay mineral blends," *Polymer*, Vol. 38, 1997, pp. 5115.
- 14) S. J. Park, "Interfacial forces and fields: theory and applications," ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 15) C. D. Rio, M. C. Ojeda, and J. L. Acosta, "Carbon black effect on the microstructure of incompatible polymer blends," *Eur. Polym. J.*, Vol. 36, 2000, pp. 1687.
- 16) S. J. Park and J. S. Kim, "Role of chemically modified carbon black surfaces in enhancing interfacial adhesion between carbon black and rubber in a composite system," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 232, 2000, pp. 311.
- 17) C. A. Frysz and D. D. L. Chung, "Electrochemical behavior of porous carbons," *Carbon*, Vol. 35, 1997, pp. 1111.
- 18) N. S. Ahmadi, M. M. Chehimi, F. A. Khonsari, N. F. Belkacemi, J. Amouroux, and M. Delamar, "A physicochemical study of oxygen plasma-modified polypropylene," *Colloid Surf.*, Vol. 105, 1995, pp. 277.
- 19) S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, "Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites," *J. Adhes. Sci. Technol.*, Vol. 14, 2002, pp. 1677.

- 20) X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, "Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement," *Carbon*, Vol. 36, 1998, pp. 1337.
- 21) U. Kogelschatz and B. Eliasson, "Handbook of electrostatic processes: ozone generation and applications," chap. 26, *Marcel Dekker*, New York, 1995.
- 22) H. H. Horowitz and G. Metzger, "A new analysis of thermogravimetric traces," *Anal. Chem.*, Vol. 35, 1963, pp. 1464.
- 23) M. J. Buerger, "Crystal structure analysis," *chap. 1. John Wiley*, New York, 1960.
- 24) T. L. Barr, S. Seal, H. He, and J. Klinowski, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite," *Vacuum*, Vol. 46, 1995, pp. 1391.
- 25) S. J. Park, K. S. Cho, and S. K. Rue, "Filler-elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites," *Carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 1437.
- 26) S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drévilon, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, and F. Poncin-Epaillard, "Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment," *Thin Solid Films*, Vol. 68, 1996, pp. 290.