

## Free Radical 중합에 의한 PEGMA/Na-MMT와 아크릴단량체의 합성 및 물성

주홍희<sup>1</sup> · 박찬영<sup>1†</sup> · 김태균<sup>2</sup> · 천제환<sup>3</sup> · 이원기<sup>1</sup> · 오상택<sup>3</sup><sup>1</sup>부경대학교 고분자공학과, <sup>2</sup>화승T&C 기술연구소, <sup>3</sup>한국신발피혁연구소  
(2010년 7월 24일 접수, 2010년 8월 30일 수정, 2010년 8월 30일 채택)

## Synthesis and Properties of PEGMA/Na-MMT with Acrylic Monomer by Free-Radical Polymerization

Hong Hee Joo<sup>1</sup>, Chan Young Park<sup>1†</sup>, Tae Kyoon Kim<sup>2</sup>, Jae Hwan Chun<sup>3</sup>, Won Kee Lee<sup>1</sup>, and Sang Taek Oh<sup>3</sup><sup>1</sup>Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea<sup>2</sup>Hwa Seung T&C Corp., R&D Center, Kyoungnam 626-220, Korea<sup>3</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Pusan 614-100, Korea

(Received July 24, 2010; Revised August 30, 2010; Accepted August 30, 2010)

**요 약:** PEGMA macromer를 Na-MMT에 삽입한 후 MMA 및 MA 단량체와의 공중합을 행하여 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA 나노복합재료를 합성하고 이의 특성결정을 행하였다. 제조된 나노복합재료를 XRD로 관찰한 결과, Na-MMT에 PEGMA를 삽입하였을 경우 Na-MMT 양이 증가함에 따라 Na-MMT의 실리케이트 층간거리는 증가하였다. DSC 측정으로부터 Na-MMT 첨가량이 늘어날수록 Tg는 높아지는 경향을 보였다. TGA 측정을 통하여 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA 나노복합재료는 순수한 PEGMA-co-MMA/MA보다 열안정성이 다소 향상됨을 확인하였다.

**Abstract:** Na-MMT intercalated with PEGMA macromer was prepared using an EtAc/acetone mixture (1/1 by volume) as a solvent. PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA nanocomposites was synthesized by copolymerizing intercalated compound with MMA and MA, and then characterization was performed. The results of X-ray diffraction (XRD) showed that in the case of Na-MMT intercalated with PEGMA macromer the d-spacings of silicate of Na-MMT increased with increasing of Na-MMT loading. As the Na-MMT loading increases Tg showed increasing trend through the DSC measurement. TGA result showed that thermal stability of PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA nanocomposites improved a little more than the pure PEGMA-co-MMA/MA.

**Keywords:** PEGMA, macromer, Na-MMT, intercalation, nanocomposite

## 1. 서 론

기계적 물성과 내열성 등에서 한계를 갖는 플라스틱의 결점을 극복하는 방안의 하나로 등장한 나노복합재료는 매트릭스에 유리 섬유나 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 무기충전제를 극소량 혼합하여 범용 소재 및 산업 소재로 널리 사용되고 있다. 또한 나노복합재료는 물성 및 성능의 획기적 개선, 재료의 내구성 향상에 따른 폐기물의 감소, 환경오염 방지 등으로 응용 범위를 넓혀가고 있다[1-3]. 나노복합재료는 층간 광물을 비롯한 나노크기의 무기입자를 유기 고분자 매트릭스

내에 분산시킴으로써 고분자나 기존의 복합재료보다 우수한 물성을 갖는 재료로 최근 기능성 재료로서 광범위한 연구가 수행되고 있다[4-7]. 특히 clay는 자연에 풍부하고 저렴한 가격, 우수한 기계적 성질 및 환경친화적이므로 널리 나노복합재료에 사용된다. 이밖에도 자연계에는 다양한 종류의 층상 구조를 갖는 무기화합물이 존재하며, 이 중에서 나노복합체 연구의 주된 대상으로 주목받는 것은 반응성이 다양하고 공간확장 능력이 큰 층상 실리케이트(phyllsilicate), 즉 clay 계열이다[8,9]. 층상 실리케이트 조성은 실리카 층(tetrahedral 구조)과 알루미늄 층(octahedral 구조)으로 이루어져 있는데 두 층 사이의 -OH 관능기의 축합반응을 거쳐서

<sup>†</sup>Corresponding author: Chan Young Park (parkcy@pknu.ac.kr)

**Table 1.** Radical copolymerization of PEGMA or PEGMA/Na-MMT, MMA, MA at 70°C in the presence of chain transfer agent

Experiment	Macromer		MMA (g)	MA (g)	Solvent	Chain transfer agent	Initiator
	PEGMA (g)	PEGMA/Na-MMT (g)			EtAc (ml)	DMC (g)	AIBN(g)
EXP-1	-	-	60	40	100	1.3	0.5
EXP-2	2	-	60	40	100	1.3	0.5
EXP-3	-	4.3 (1.0/2.3)	60	40	100	1.3	0.5
EXP-4	-	5.3 (2.0/2.8)	60	40	100	1.3	0.5
EXP-5	-	6.3 (3.0/3.3)	60	40	100	1.3	0.5

kaolinite구조가 생성된다. kaolinite는 Silica 층과 alumina 층이 1 : 1 비율이지만 실리케이트는 2 : 1 비율로 음전하량 정도에 따라 pyrophyllite-talc, smectite, vermiculite, illite, mica 등으로 분류된다[10,11].

나노복합재료는 반도체 산업, 식품, 의학, 통신 및 군사 분야 등의 분야에 광범위하게 이용되고 있다. 고분자/나노복합재료는 크게 삽입형(intercalated)과 박리형(exfoliated)으로 구분하는데 전자는 실리케이트 층상구조를 유지하면서 실리케이트 층간에 고분자가 삽입되는 형태인 반면에 후자는 실리케이트 층간 규칙성이 완전히 상실되어 실리케이트 단일층이 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 형태이다. 박리된 형태는 실리케이트와 고분자가 접촉할 확률이 높으므로 실리케이트 첨가량이 동일한 경우 삽입형에 비하여 박리형이 보다 더 우수한 기계적 강도, 내열성, 치수 안정성 및 물질 투과차단성을 갖는 것으로 알려져 있다[12-14]. 또한 박리형은 기존의 마이크로 크기의 충전제에 비하여 넓은 비표면적을 가지며 가시광선 영역의 파장(400~800 nm) 보다 작은 입자 크기를 가지므로 적은 양으로도 기계적 물성, 열적 물성 등의 향상 및 복합재료의 투명도에 큰 영향을 미치지 않는다[15,16].

본 연구에서는 PEGMA macromer 및 Na-MMT의 양을 달리하여 magnetic stirrer에서 24 h 교반하여 원심분리한 후 진공건조하여 PEGMA macromer가 삽입된 Na-MMT를 얻고나서 4구 flask에 EtAc, MMA, MA, PEGMA/Na-MMT, chain transfer로서 DMC, 개시제로는 AIBN을 가하여 70°C에서 반응시켜 PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 나노복합재료를 합성하였다. 그리고 PEGMA macromer와 Na-MMT의 양에 따른 PEGMA macromer 매트릭스 내에서 실리케이트 단일층의 분산 상태와 합성된 나노복합재료들의 물리적 성질과 열적 성질 등을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

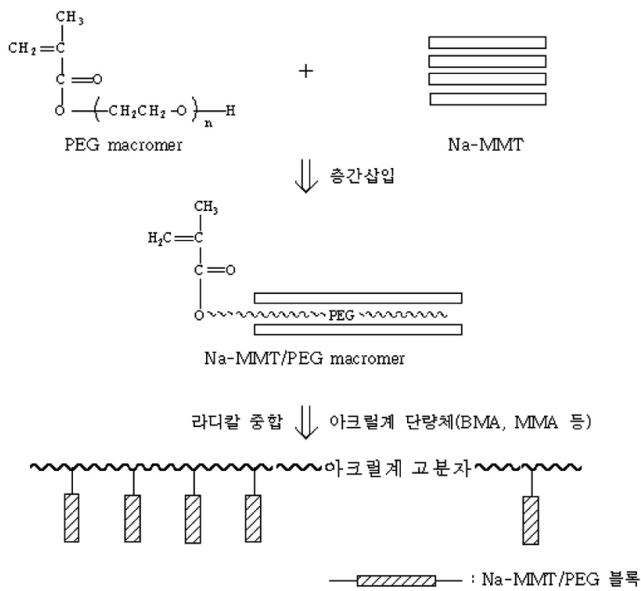
Na-MMT (Southern Clay)는 60°C에서 48 h 동안 진공 건조하여 사용하였다. 용매로 사용한 ethyl acetate (이하 EtAc)는 Junsei사의 시약을 사용하였다. methyl methacrylate (이하 MMA)는 Tokyo Kasei사로부터, methyl acrylate (이하 MA)는 Tokyo Kasei사로부터 공급받아 사용하였으며, poly(ethyleneglycol)methacrylate (이하 PEGMA, 4G)는 Aldrich사로부터 공급받아 사용하였다. Ethyl acetate (이하 EtAc)는 Junsei Chemicals로부터, acetone은 Junsei Chemicals로부터 공급받아 사용하였다. chain transfer agent로는 n-dodecyl mercaptan (이하 DMC, Aldrich), 개시제로는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chemicals)을 그대로 사용하였다.

### 2.2. PEGMA Macromer가 삽입된 Na-MMT 제조

먼저 250 ml 비이커 내에 EtAc/아세톤(= 1/1 부피비) 100 ml를 가한 후 진공 건조된 Na-MMT 7 g, PEGMA 3 g을 가하여 magnetic stirrer로 상온에서 24 h 교반하여 원심분리한 것을 EtAc와 아세톤으로 반복하여 세척한다. 이것을 진공건조기에서 25°C에서 48 h 동안 건조하여 intercalated compound인 PEGMA/Na-MMT을 제조하였다.

### 2.3. PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 공중합체 합성

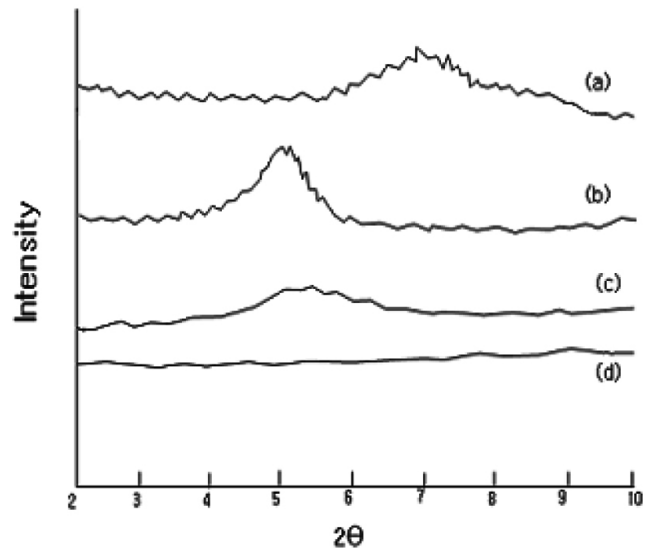
1,000 ml 4구 flask 내에 용매로서 EtAc를 넣고 PEG macromer로서 PEGMA 또는 PEGMA/Na-MMT를 가하여 상온에서 3 h 동안 잘 교반하여 분산시킨 후 단량체로서 MMA 및 MA, 사슬연장제로 DMC, 개시제 AIBN을 가하여 70°C에서 15 h 동안 radical 중합을 행하여 Na-MMT가 분산된 PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 공중합물을 얻었다. 이어서 공중합물을 유리판 위에 casting한 후 EtAc 및 잔류 단량체를 제거하기 위하여 90°C에서 감압 건조시켜서 PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 나노복합재료 필름을 얻었다. 공중합 반응조건은 Table 1에 나타내었다.



**Figure 1.** Schematic diagram of polymerization of PEGMA nanocomposite.

#### 2.4. 분석

X-선 회절패턴은  $\text{CuK}\alpha$  radiation이 부착된 PHILIPS X-선 회절분석기(X'PERT)를 이용하여  $\text{Na}^+$ -MMT의 구조적 특성과 복합재료내 분산된 nano-clay 층간 거리를 조사하였다. 이때 최대전압을 35 kV, tube current 20 mA로 하여 Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation을 이용하여  $\theta = 1\sim 10^\circ$  ( $2\theta$ ) 범위에서 회절 분석하였다. PEGMA/Na-MMT 및 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA 공중합체는 유리판 위에 필름으로 cast하여 X-선 회절패턴을 얻었다. 그리고 모노머로 사용된 MMA 및 MA, macromer로서 PEGMA 또는 PEGMA/Na-MMT, 그리고 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA copolymer의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR (JASCO/IR 300E)을 사용하였다. 또한, 나노복합체의 모폴로지는 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해서 액체 질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 금 코팅시킨 후 주사 전자현미경(scanning electron microscopy, Hitachi S-4100)을 이용하여 copolymer matrix 내에 존재하는 clay의 분산상태를 관찰하였다. 또한 DSC 분석은 TA Instruments사의 DSC-2010 열분석기를 이용하여 DSC 분석용 copolymer 및 nanocomposite를 먼저 알루미늄 시료 pan에 넣고 봉합한 후 질소(50 ml/min) 기류하, 온도 범위  $0\sim 150^\circ\text{C}$ 에서 승온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 유리전이온도( $T_g$ )를 측정하였다. 그리고 TGA (Polymer Laboratories, TGA 1500)를 사용하여 승온 온도  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 질소 기류하에서 열적 안정성을 관찰하였다.

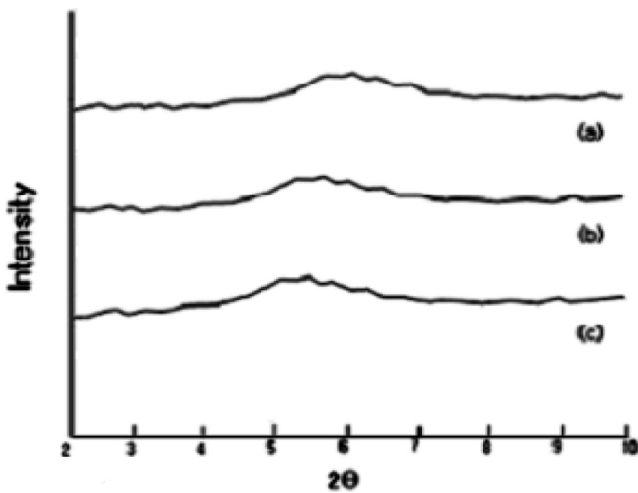


**Figure 2.** XRD patterns of (a) Na-MMT, (b) PEGMA/Na-MMT, (c) PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA nanocomposite, and (d) MMA-co-MA.

### 3. 결과 및 고찰

PEGMA가 삽입된 Na-MMT의 제조, PEGMA/(Na-MMT)와 MMA 및 MA 단량체와의 라디칼 공중합 과정을 Figure 1에 각각 나타내었다. 즉 EtAc/아세톤(= 1/1 부피비) 혼합용매에 진공 건조된 Na-MMT 및 PEGMA를 가하여 상온에서 magnetic stirrer로 교반 후 원심분리한 다음 진공건조하여 Na-MMT에 PEGMA macromer가 삽입된 PEGMA/Na-MMT을 제조하였다.

나노복합체의 층간 거리를 조사하기 위해 X-ray회절 분석기를 이용하여  $2\theta$ 는  $0\sim 10^\circ$ 까지 측정하였다. PEG segment는 Na-MMT의 gallery에 용이하게 삽입되며 삽입된 PEG/Na-MMT compound는 매우 안정하다는 사실이 보고되었다. 그 이유는 Na-MMT에 대하여 높은 친화력을 갖는 많은 유기화합물에 비하여 PEG segment가 훨씬 더 큰 친화력을 갖는 데 기인하고 있다[17,18]. 개질된 Na-MMT의 실리케이트 층간 거리를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. (a)는 Na-MMT로 실리케이트 층간 거리가  $12.2 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 7.2$ )임을 알 수 있다. 그러나 (b)는 PEGMA macromer가 삽입된 Na-MMT으로  $2\theta = 5.2$ 에서 peak를 갖는다. 이러한 결과는 PEGMA의 삽입으로 층간 거리  $d_{001}$ 가  $12.2 \text{ \AA}$ 에서  $17.0 \text{ \AA}$ 으로 증가한 것을 나타낸다. 즉 PEGMA/Na-MMT의 층간거리는 Na-MMT에 PEGMA 고분자 사슬이 침투됨에 따라 증가하였는데 이는 clay가 매트릭스 고분자사슬 사이로 층진되어 층간거리가 넓어지는 것으로 판단되었다. (c)는 PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 나노복합체로서 Na-MMT의 층간 거리가  $15.8 \text{ \AA}$ 으로 PEGMA



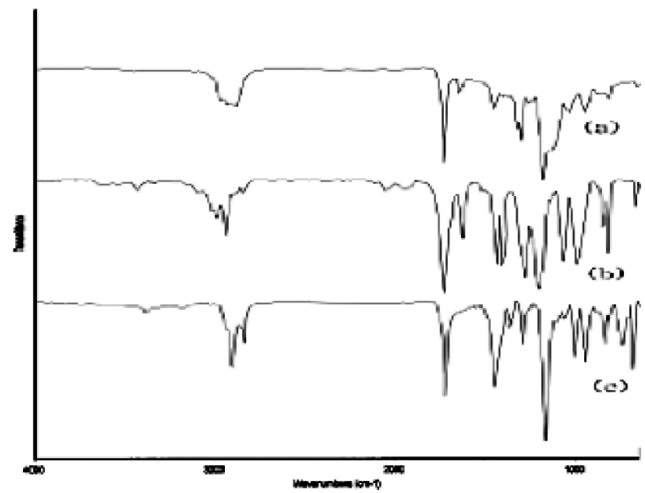
**Figure 3.** XRD patterns of PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA nanocomposites; (a) PEGMA/(Na-MMT)=1.0/2.3, (b) PEGMA/(Na-MMT)=2.0/2.8, and (c) PEGMA/(Na-MMT)=3.0/3.3.

macromer가 삽입된 Na-MMT의 층간거리보다 1.2 Å이 감소하였음을 보여주고 있다. 이는 친수성인 Na-MMT와 소수성인 MMA, MA 단량체와의 상용성이 나빠지기 때문에 Na-MMT에 삽입되는 PEGMA량이 상대적으로 감소한 데 기인하는 것으로 판단된다.

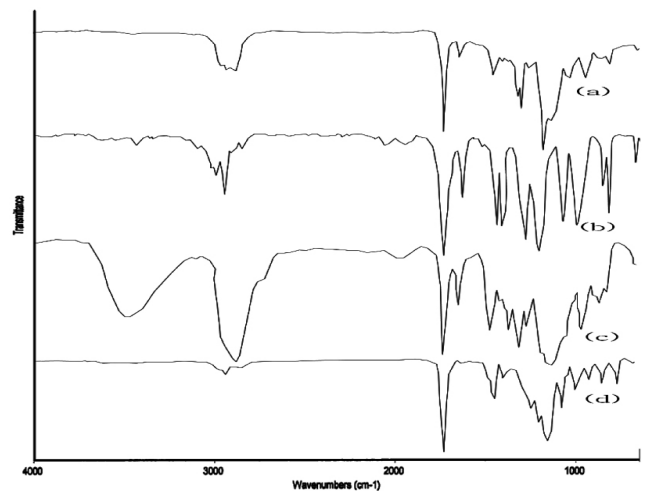
Na-MMT의 양을 달리하여 PEGMA macromer를 삽입시켜 24 h 교반 후 건조시킨 intercalated compound와 다른 아크릴계 단량체와의 공중합으로 얻은 PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA 나노복합체의 XRD 관찰 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 Na-MMT의 양이 증가함에 따라  $2\theta$  값은 감소하는 데 이것은 실리케이트의 층간거리가 증가함을 의미한다. 이와 같은 경향을 보이는 이유는 친수성인 Na-MMT 첨가량의 증가와 더불어 PEGMA와의 친화력이 증대하여 Na-MMT에 삽입되는 PEGMA 양이 증가함으로써 Na-MMT의 층간거리가 증가한 것으로 사료된다.

1,000 ml 4구 flask 내에 용매로서 EtAc를 넣고 단량체로서 MMA 및 MA, 사슬연장제로 DMC, 개시제 AIBN을 가하여 70°C에서 15 h 동안 radical 중합을 행하여 MMA-co-MA copolymer를 얻었으며 Figure 4에 FTIR 분석의 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 단량체인 (a)와 (b)에서는 1,636  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 불포화결합에 의한 C=C stretching peak가 관찰되나 반응의 결과 얻어진 (c) 그래프에서는 이와 같은 peak가 사라지게 되며 이로부터 중합이 행해졌음을 알 수 있다.

Figure 5는 용매로서 EtAc를 넣고 단량체로서 MMA 및 MA, macromer로는 PEGMA, 사슬연장제로는 DMC, 개시제 AIBN을 가하여 70°C에서 15 h 동안 radical 중합을 행한 결과 PEGMA-co-MMA/MA 공중합물을 얻은 후 이것에 대한 FTIR 그래프를 보여준다. (a), (b), (c)



**Figure 4.** FTIR spectra of acrylic monomers and copolymer; (a) MMA, (b) MA, and (c) MA-co-MMA.

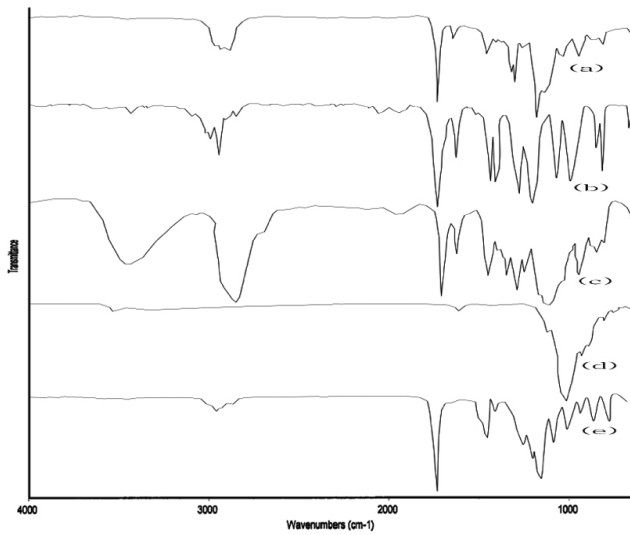


**Figure 5.** FTIR spectra of acrylic monomers, PEGMA macromer and PEGMA copolymer; (a) MMA, (b) MA, (c) PEGMA, and (d) PEGMA-co-MMA/MA.

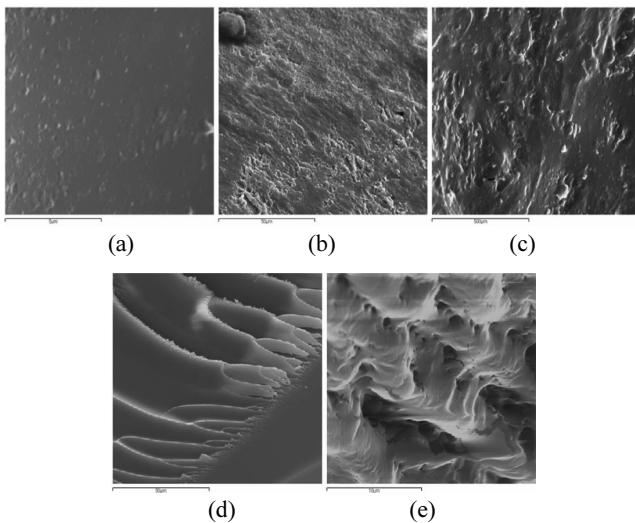
에서는 불포화결합에 의한 1,636  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=C stretching peak가 관찰되나 (d)에서는 peak가 사라지는 것으로 미루어 중합이 일어났음을 알 수 있다.

용매로서 EtAc, 단량체로서 MMA 및 MA, macromer로는 PEGMA/(Na-MMT), 사슬연장제로 DMC, 개시제 AIBN을 가하여 70°C에서 15 h 동안 radical 중합을 행하여 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA 나노복합체료를 얻은 후 이것에 대한 FTIR을 Figure 6에 나타내었으며 (e)의 경우는 Figure 5의 (d)와 거의 차이가 나지 않았다.

주사전자현미경(scanning electron microscopy)은 고분자 matrix 내에 존재하는 Na-MMT의 분산정도를 알아보는 데 유용하게 쓰일 수 있으므로 분산 형태를 확인하기 위해 Na-MMT를 함유한 필름형태의 나노복합체재료의

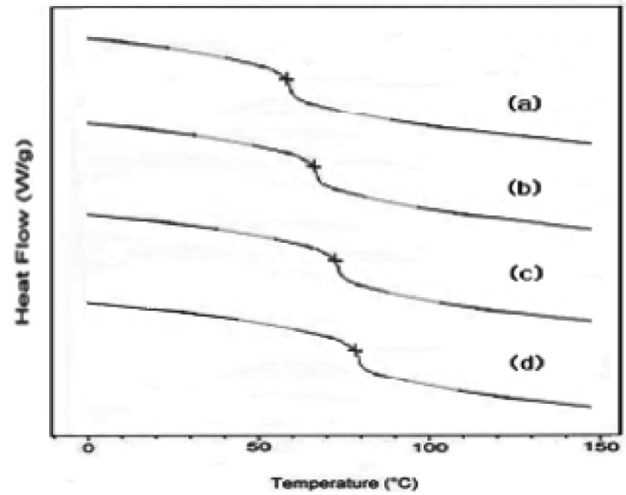


**Figure 6.** FTIR spectra of acrylic monomers, PEG macromer, Na-MMT and PEG nanocomposites; (a) MMA, (b) MA, (c) PEGMA, (d) Na-MMT, and (e) PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA nanocomposite.



**Figure 7.** SEM photographs of fractured surfaces of (a) MMA-co-MA, (b) PEGMA-co-MMA/MA, (c) PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA (PEGMA/Na-MMT = 1.0/2.3), (d) PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA (PEGMA/Na-MMT = 2.0/2.8), and (e) PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA (PEGMA/Na-MMT = 3.0/3.3).

시료를 액체질소에 약 3 min 정도 침지한 후에 파단한 단면의 필름의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 7에 나타내었다. 그림의 (c), (d), (e)에서 보여진 것처럼 Na-MMT의 함량이 증가하여도 표면에 엉킴현상이 나타나지 않았고 Na-MMT의 함량이 2.3 g의 경우 MMA-co-MA copolymer 또는 PEG macromer-co-MMA/MA의 파단면과 큰 차이를 보이지 않았으나 Na-MMT의 함량이 3.3, 4.3 g인 경우 파단면의 roughness는 다소 증가한 것처럼 보여

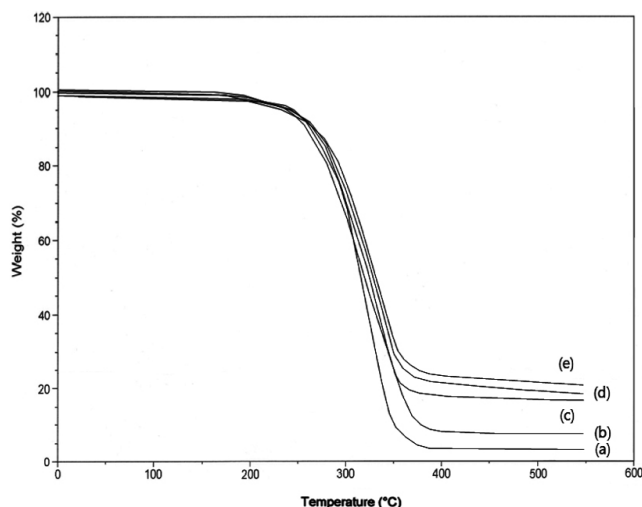


**Figure 8.** DSC curves of (a) MMA-co-MA, (b) PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA; PEGMA/(Na-MMT) = 1.0/2.3, (c) PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA; PEGMA/(Na-MMT) = 2.0/2.8, and (d) PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA; PEGMA/(Na-MMT) = 3.0/3.3.

지는데 이러한 경향을 보이는 것은 clay의 분산상태가 좋아진 데 기인한 것으로 여겨진다[14].

제조한 나노복합재료의 충전제 양에 따른 Tg 변화를 관찰하기 위하여 DSC 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타내었다. Figure 8은 Na-MMT 첨가량을 변화시켜 제조한 나노복합재료의 충전제 함량과 Tg의 변화관계를 나타낸 것으로 나노복합재료의 Tg는 Na-MMT 첨가량이 늘어날수록 증가하였는데 이러한 경향을 보이는 것은 고분자 사슬이 실리케이트 층간으로 삽입됨으로써 사슬의 유동성이 제한되었기 때문이라고 판단된다.

Figure 9에서 보여지는 것처럼 나노복합재료의 초기 열분해 온도는 MMA-co-MA 또는 PEGMA-co-MMA/MA copolymer보다 모두 높게 나타났으며, 완만한 기울기는 열분해속도가 늦추어짐을 의미한다. 즉 중량감소율이 적어지므로 열안정성이 증가하고 결과적으로 열적 성질이 개선됨을 알 수 있다. 이처럼 열분해속도가 늦추어지는 것은 matrix 내에 분산된 Na-MMT가 matrix 사슬 내에서 열을 흡수하여 사슬의 분해속도를 저하시킨 데 기인하는 것으로 판단된다. 또한 열중량 감소는 완전 열분해 온도에서 MMA-co-MA 또는 PEGMA-co-MMA/MA의 경우 약 97% 분해되었으나 복합 재료의 경우 약 80%의 열분해를 나타내는 것으로 미루어 열적 성질이 개선되었음을 알 수 있다. 나노복합재료의 열안정성이 향상되는 이유는 나노입자가 고분자 매트릭스 내에 분산되어 충전제와 매트릭스간의 상호인력 및 결합에 의한 계면결합력 향상에 기인한 것으로 판단된다. 그 밖에 Na-MMT의 첨가량이 증가함에 따라 열분해 후 잔여량이 늘어나는 것은 입자사이의 분자간 인력의 증



**Figure 9.** TGA curves for (a) MMA-co-MA, (b) PEGMA-co-MMA/MA, PEGMA/Na-MMT-co-MMA/MA nanocomposites; (c) PEGMA/Na-MMT = 1.0/2.3, (d) PEGMA/Na-MMT = 2.0/2.8, and (e) PEGMA/Na-MMT = 3.0/3.3.

대, Na-MMT와 PEGMA와의 친화력 및 상용성 증가에 따라 층간거리가 확대된 결과 매트릭스 내의 분산성이 증가하기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Na-MMT를 사용하여 PEGMA macromer가 intercalated 된 PEGMA/Na-MMT를 제조한 후 그것을 사용하여 PEGMA/(Na-MMT)-co-MMA/MA 나노복합재료를 합성하였다. XRD로 관찰한 결과, PEGMA/Na-MMT의 층간 거리는 Na-MMT에 PEGMA 고분자 사슬이 침투됨에 따라 증가하였는데 이는 clay가 매트릭스 고분자사슬 사이로 충전 되어 층간거리가 넓어지는 것으로 판단되었다. 그리고 Na-MMT의 첨가량이 증가함에 따라  $2\theta$  값은 감소하는데 이것은 실리케이트의 층간거리가 증가함을 의미한다. 고분자 사슬이 실리케이트 층간으로 삽입되어 사슬의 유동성이 제한됨으로써 Na-MMT 첨가량이 늘어날수록 나노복합재료의  $T_g$ 는 증가하는 경향을 보였다. 본 실험에서는 Na-MMT 첨가량이 증가함에 따라 입자사이의 분자간 인력의 증대, Na-MMT와 PEGMA와의 친화력 및 상용성이 증가하여 층간거리가 확대되어 열안정성이 증가하고 결과적으로 열적 성질이 개선됨을 알 수 있다. 하지만 Na-MMT에 비하여 PEGMA의 함량이 더 많이 증량되기 때문에 PEGMA의 증량으로 인한 분산성 향상 효과 또한 지배인자로 작용하여 층간거리와 분산성이 증가한 것으로 사료된다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 2009년 지식경제부의 산업원천기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, *Polyimides: Material chemistry and characterization*, Ed by C. Feger, Elsevier Sci., publisher B. V., **61**, Amsterdam (1989).
2. T. A. Gag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
3. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
4. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
5. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
6. Y. S. Kang, K. H. Kim, H. Lee, and H. H. Cho, *J. Korean Fiber Soc.*, **41**, 140 (2004).
7. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer (Korea)*, **26**, 381 (2002).
8. J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 1083 (2001).
9. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259 (1993).
10. K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).
11. S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 160 (2002).
12. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall (Editors), *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Ltd., New York (2000).
13. J. H. Shim, E. S. Kim, J. H. Joo, and J. S. Yoon, *J. of Applied Polym. Sci.*, **102**, 4983 (2007).
14. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Reports*, **28**, 1 (2000).
15. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
16. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
17. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
18. J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **5**, 835 (1993).