

유기 개질제의 종류와 혼합 시간에 따른 불포화 폴리에스터/ 몬모릴로나이트 나노복합체의 제조 및 특성

김호겸 · 이동호 · 서관호 · 김우식 · 박수영 · 민경은[†]

경북대학교 고분자공학과

(2003년 6월 20일 접수, 2003년 10월 28일 채택)

Effect of Organic Modifiers and Mixing Times on the Properties of Unsaturated Polyester/Montmorillonite Nanocomposite

Ho-Gyum Kim, Dong-Ho Lee, Kwan-Ho Seo, Woo-Sik Kim,
Soo-Young Park, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

[†]e-mail: minky@knu.ac.kr

(Received June 20, 2003; accepted October 28, 2003)

초록 : 서로 다른 종류의 유기 개질제가 층간에 삽입된 세 종류의 몬모릴로나이트 (MMT)를 사용하여 불포화 폴리에스터 (UP)/MMT 나노복합체를 제조하고 유기 개질제의 화학적 구조와 각 성분들의 최종 혼합시간이 최종 나노복합체의 형태구조와 각종 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 최종 혼합 시간은 MMT의 종류에 관계없이 나노복합체의 형태구조와 각종 물성에 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 확인되었으며, MMT의 유기 개질제에 두 개의 수산화기가 포함된 Cloisite 30B의 경우에는 나머지 두 종류의 MMT에 비해 형태구조나 고무 평탄 영역에서의 전단 모듈러스 및 굴곡강도 등은 우수한 것으로 나타났다. 하지만 인장 강도나 열분해 거동, 유리 전이 온도 등은 별다른 차이를 보이지 않았으며, 또한 MMT의 함량에 따른 각종 특성의 선형적인 증가도 관찰되지 않았다.

ABSTRACT : Unsaturated polyester (UP) nanocomposite with montmorillonite (MMT) which contains different types of organic modifiers for nano-filler have been prepared to investigate the effect of chemical structure of organic modifiers and mixing time of all components on properties of products. It was found that the morphology and various physical properties of UP/MMT nanocomposites were influenced by properties of organic modifiers of MMTs. It was also confirmed that the content of MMT does not significantly affect properties of UP/MMT nanocomposites.

Keywords : unsaturated polyester, nanocomposite, montmorillonite, organic modifiers, viscoelastic properties.

1. 서론

고분자 나노복합체는 나노미터 수준의 크기를 가진 점토 등의 무기 물질을 분산 상으로 기질 고분자에 균일 혼합시킨 것으로 일본 Toyota 연구팀이 처음 결과를 보고한 이래 지금까지도 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다.¹ 특히 고분자 나노복합체는 기존의 고분자 복합체보다 1/10 혹은 그 이상의 낮은 함량의 분산 상만으로도 더 우수한 강도와 치수 안정성, 기계적 특성 및 열 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 분산상의 매우 큰

표면적과 종횡 비에 기인하는 기존 고분자 복합체에서 볼 수 없었던 많은 독특한 특성을 갖는 것으로 확인되고 있다.²

점토는 보통 실리콘 분자로 구성된 4면체와 알루미늄 분자로 구성된 8면체가 두께 약 1 nm의 층 상 구조를 하고 있으며 동종 치환에 의해 각 층의 표면은 음이온을 띄고 있는 반면, 층 사이의 공간에는 양이온 원자가 존재하여 전체적으로는 하전의 균형을 띄고 있으나 이로 인해 유기 고분자의 층 간 삽입이 어렵기 때문에 보통 알킬 암모늄 이온과 같은 유기화제와 층 간 양이온

과의 이온 교환 반응을 통해 층 간으로의 고분자의 삽입을 용이하게 만든다.

나노복합체의 제조 방법은 크게 용융 혼합법과 *in situ* 삽입 중합법으로 크게 나뉘며 각 고분자 또는 단량체와 점토 간의 화학적 인력과 같은 상호관계를 미리 파악하여 적절한 방법을 사용하여야 한다. 이 때 점토의 기질 고분자 내에서의 분산 형태에 따라 최종 나노복합체는 ‘삽입형’과 ‘박리형’으로 구분되며 특히 점토의 각 층이 모두 단일 층으로 박리되어 불규칙하게 기질 고분자에 분산되는 ‘박리형’ 나노복합체가 아직 규칙적인 층상 구조를 유지하고 있는 ‘삽입형’ 나노복합체 보다 뛰어난 특성을 나타내기 때문에 여러 종류의 고분자를 이용한 ‘박리형’ 나노복합체를 제조하기 위한 노력이 이어지고 있다.³⁻⁵

대표적인 열경화성 수지인 불포화 폴리에스터 (UP)는 주쇄에 불포화기를 포함하고 있는 에스터 결합을 가진 고분자 화합물로서 스티렌 단량체와 같은 비닐계 단량체에 희석되어 있으며 역시 불포화기를 가진 스티렌 단량체와의 가교반응에 통해 열경화성 수지가 된다. 특히 UP는 낮은 점도와 뛰어난 열 안정성 및 화학적 저항성을 갖고 있어 복합재료의 기질 고분자로 많이 활용되고 있다.^{6,7}

현재까지 에폭시나 페놀 수지와 같은 다른 열경화성 수지의 경우 *in situ* 삽입 중합법을 이용하여 점토의 층간 경화속도를 외부보다 빨리 진행시켜 박리형의 형태 구조를 갖는 나노복합체를 제조하는 등 많은 연구가 진행되어 온 반면 UP의 나노복합체 제조에 관한 연구는 상대적으로 부족한 편이며 아직까지 나노복합체 제조를 위한 각 성분들의 최적의 혼합 조건이나 형태구조와 각종 물리적 특성간의 상호관계에 대해서는 현재까지도 정확하게 밝혀지지 않은 상태이다.^{8,9}

본 연구에서는 세 종류의 몬모릴로나이트 (MMT)를 분산상으로 UP에 첨가하여 나노복합체를 제조하는데 있어서 각 MMT의 층간에 존재하는 유기 개질제의 화학적 특성과 성분들의 혼합 조건, 그리고 MMT의 함량이 최종 나노복합체의 형태구조와 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

재료. UP수지는 직접 에스테르화법에 의해 합성하였으며 이때 무수 프탈산, 무수 말레산 그리고 프로필렌 글리콜을 공단량체로 사용하였다. 또한 스티렌 단량체를 희석제로 사용하였으며 고온 경화를 위한 라디칼 개시제로는 벤조일 퍼옥시드를 사용하였다.

대표적인 유기화 처리된 MMT인 Cloisite 30B, 20A 그리고 6A의 세 종류의 점토를 분산 상으로 사용하였다. 30B의 경우 층 간 유기 개질제로 methyl tallow bis-2-hydroxyethyl (MT2EtOH) 암모늄염이 사용되었으며 20A와 6A는 dimethyl dihydrogenated tallow (2M2HT) 암모늄염이 사용되었다.

합성. UP의 합성에 사용된 프로필렌 글리콜/무수 말레산/무수 프탈산의 몰 비는 각각 1 : 0.6 : 0.4이며 교반기, 온도계, 냉각기, 질소 도입관이 장치된 1000 mL 중합 반응기에 무수 말레산과 프로필렌 글리콜을 우선 넣은 다음 질소 분위기 하에서 약 80~100 °C 정도로 서서히 가열한 다음 약 1시간 30분 동안 온도를 160 °C 까지 올리면서 교반을 시작하였다. 이어서 2시간 동안 190 °C로 온도를 올리고 다시 약 4시간 동안 200 °C를 유지하면서 교반하였다. 중합의 진행 정도를 파악하기 위해 산가 (acid value)를 측정하여 그 값이 35 정도일 때 중합을 중지하였다. 산가란 수지 1 g 중에 포함된 카르복시기를 중화하는데 필요한 알칼리의 밀리그램 수를 의미하며 측정 방법은 ASTM D4662-87의 규정에 따라 행하였다. 우선 시료 2 g에 메탄올, 톨루엔 (30:70) 혼합액을 50 mL 가하여 충분히 시료를 용해시킨 다음, 0.1%의 티몰 블루와 페놀 레드로 구성된 혼합 지시약을 약 2~3 방울 가하고 0.1 N KOH의 알칼 혼합 용액으로 적정한 다음 아래 관계식을 이용하여 산가를 결정하였다.

$$\text{Acid value} = [(T-B) \times f \times 0.1 \times 56.11] / W^{10}$$

T : Milliliter of 0.1N-KOH solution required for the titration of sample and solvent

B : Milliliter of 0.1N-KOH solution required for the titration of solvent

f : Factor of 0.1N-KOH solution

W : Weight of sample in grams

나노복합체의 제조. 합성된 UP는 용융 상태에서 기계식 교반기를 이용하여 약 300 rpm의 회전 속도로 각기 다른 함량 비의 MMT와 혼합시켜 MMT의 층간에 먼저 삽입시킨 다음 30 wt%의 스티렌 단량체로 희석시켰다. 이 때 혼합 시간의 형태구조에 대한 영향을 관찰하기 위해 혼합 시간은 20분, 60분, 120분으로 각각 달리하여 혼합하였다. 스티렌은 UP와 혼합 시 열에 의한 중합이 일어나기 쉬우므로 반응 금지제로 히드로퀴논을 0.01 wt% 첨가하였다. 경화를 위한 반응 개시제로 BPO를 1 wt% 첨가하여 다시 약 300 rpm으로 30분간 혼합시킨 다음 실리콘 금형에 부어 80 °C에서 3시간

동안 경화시킨 후 다시 4시간 동안 120 °C에서 후 경화시켜 시편을 제조하였다.

분석. 합성된 UP의 분자량은 Waters사의 Alliance 2000 GPC로 확인하였으며 화학적 조성은 Bruker Advance Digital 400 ¹H NMR 분광기를 이용하여 측정하였다. 수지는 CDCl₃에 용해시킨 뒤 테트라메틸실란 (TMS)를 표준물질로 사용하여 측정하였다. MMT의 함량 및 분산 정도에 따른 나노복합체의 경화 거동은 전환율과 젤화 시간을 통해 확인하였다. 우선 전환율 (X)은 Perkin-Elmer DSC 7을 이용하여 경화 과정 중에 발생하는 열량을 통해 계산하였다. 이 때 시료의 무게는 10~20 mg 정도로 하였으며 승온 속도는 10 °C/min로 하여 80 °C에서 2시간 동안 등온 경화 시 발생하는 열량 (residual reactivity : ΔH_{res})과 상온에서 300 °C까지 비 등온 경화 시 발생하는 열량 (total heat of reaction : ΔH_t)을 아래 식에 대입하여 계산하였다.

$$X = (\Delta H_t - \Delta H_{res}) / \Delta H_t^{11}$$

젤화 시간 (gel time)을 측정하는 방법은 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 UDS-200 rheometer (Paar Physica Inc.)를 이용하여 80 °C 등온 경화 과정 중의 전단 저장 탄성 계수 (G')과 전단 손실 탄성 계수 (G'')가 교차하는 지점의 시간으로 하였다.¹²

나노복합체의 형태구조를 확인하기 위해서 Philips사의 X'pert-APD 단결정 X-선 회절 분석기와 TEM (Hitachi)을 이용하였다. XRD는 상온에서 2 θ scan을 1.2~10°로 하였으며 35 kV의 가속전압과 25 mA의 전류 조건하에서 X-ray source로 CuK α ($\lambda=1.54$ Å)를 사용하였다. 시편은 막대사발을 이용하여 분말상태로 만든 다음 시료 창에 이를 고정시키고 유리판으로 압력을 가하여 표면을 수평으로 만들어 관찰하였다. 이때 실리케이트 층 간 간격 d 는 Bragg's law를 통해 직접 계산하였다. TEM은 시편을 다이아몬드 칼로 약 70 nm 두께로 얇게 썬 뒤 염색하지 않고 관찰하였다.

나노복합체의 점탄성 거동은 젤화 시간과 마찬가지로 UDS-200 rheometer를 사용하여 상온에서 300 °C까지 진동수 1 Hz, 0.03% 변형율의 조건하에 비틀림 진동 모드에서 실행하였다. 이 때 G''/G' 으로 정의되는 $\tan\delta$ 피크의 최대치에서의 온도를 유리 전이 온도 (T_g)로 하였다.

기계적 특성은 크게 굴곡 탄성율과 인장 강도의 측정을 통해 확인 하였다. 우선 굴곡 탄성율은 ASTM D790에 따라 만능 시험기 (UTM, Instron Co., model 4465)를 이용하여 측정하였으며 동일 조건에서 5개의 시편을 5 mm/min의 파단 속도로 굴곡하여 산술 평균하였다. 인

장 강도 역시 ASTM D638 규격에 의해 만능 시험기를 사용하여 측정하였으며 인장 속도는 5 mm/min로 하여 동일 조건하에서 5개의 시편을 인장 하여 산술 평균하였다.

나노복합체의 열분해 거동을 관찰하기 위해 Du Pont TGA-951을 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 1000 °C까지 가열한 다음 분해 온도 및 잔존량을 확인하였다.

3. 결과 및 토론

경화 거동. 합성된 UP의 수평균 분자량 (M_n)과 중량 평균 분자량 (M_w)는 각각 800, 1700 g/mol로 나타났으며 NMR분석 결과 프로필렌 글리콜/무수 말레산/무수 프탈산의 상대적인 조성비는 각각 1: 0.5: 0.3으로 확인되었다. 각각의 MMT의 함량을 변화시키면서 혼합 시간이 20분일 때의 나노복합체의 경화 거동을 조사하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 사용된 MMT의 종류와 함량이 젤화 시간이나 전환율에 별다른 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있는데 다른 혼합 시간에서도 거의 동일한 결과가 얻어졌다. *in situ* 삽입 중합법으로 나노복합체를 제조할 경우에는 점토의 분산이 효과적으로 이루어지지 않게 되면 점토가 오히려 중합을 방해하여 분자량이 저하되거나 열경화성 수지의 경우 경화 거동에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹³ 따라서 본 실험의 결과는 MMT의 첨가량이 5 wt%까지는 삽입형 또는 박리형의 형태로 분산이 되었기 때문인 것으로 해석되었다.

Figure 1은 5 wt%의 동일한 함량의 서로 다른 종류의 MMT를 사용한 나노복합체의 최종 혼합 시간에 따른 형태구조의 변화를 XRD실험 결과를 통해 나타낸 것이다. 혼합 전 층 간 간격이 약 18.5 Å으로 가장 좁았던

Table 1. Curing Behaviors of UP/MMT Nanocomposites

MMT	content (wt%)	heat of reaction (J/g)		conversion (%)	gel time (min)
		ΔH_t	ΔH_{res}		
-	0	299.1	32.9	89	15.11
	1	276.1	35.9	87	15.79
	3	288.2	34.6	88	16.44
	5	289.1	43.4	85	15.89
20A	1	297.7	41.7	86	16.48
	3	288.6	43.3	85	15.17
	5	263.5	31.6	88	13.45
6A	1	265.2	37.1	86	16.73
	3	276.3	35.9	87	16.11
	5	277.6	35.1	88	16.65

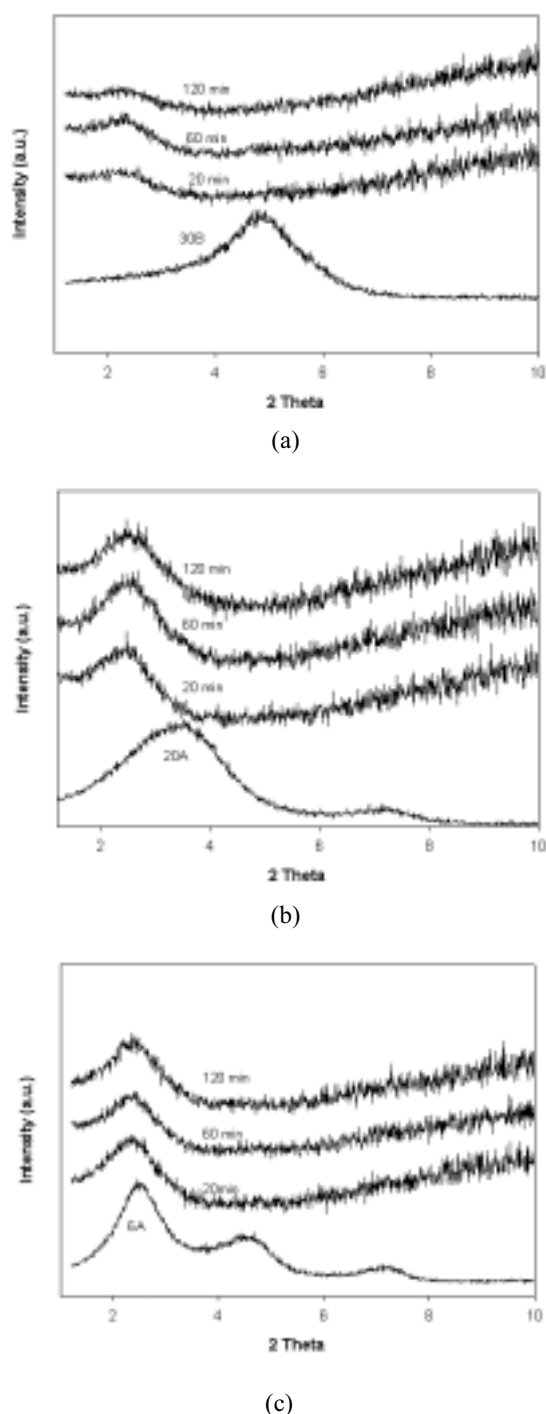


Figure 1. XRD patterns of UP/MMT nanocomposites with various mixing time. (a) 30B, (b) 20A, and (c) 6A.

30B의 경우 (001) 피크가 $2\theta = 2.3^\circ \sim 2.4^\circ$ 부근에서 약하게 나타나는 것으로 보아 35 Å 정도로 층 간 간격이 증가했음을 알 수 있다. 한편 층 간 간격이 35.1 Å으로 가장 넓었던 6A는 경화 후 1~2 Å 정도만 증가했음을

알 수 있으며 유기 개질제의 농도와 층 간 간격이 30B와 거의 동일하지만 유기 개질제의 화학적 구조가 다른 20A의 경우에는 나노복합체에 분산된 MMT의 층 간 간격이 거의 유사하다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 혼합 전 층 간 간격과 관계없이 나노복합체에서의 최종 층 간 간격이 세 종류 모두 거의 유사한 것으로 조사되었다. 또한 최종 혼합 시간 역시 MMT의 종류와 관계없이 모두 박리 정도에 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 확인되었다.

MMT 각 층들의 박리 정도 및 형태를 보다 정량적으로 확인하기 위해 동일한 120분의 혼합 시간에서 각각의 시편들의 TEM 촬영 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 세 나노복합체에 분산된 MMT는 여전히 규칙적인 결정 구조를 갖고 있는 삽입형 나노복합체에 가까운 것으로 추측되는데, 30B와 20A가 첨가된 나노복합체들의 경우 일부 박리 되어 불규칙적인 형태를 가지는 단일 층들이 곳곳에서 관찰되는 반면 6A를 첨가한 나노복합체는 상대적으로 나머지 두 계에 비해 박리된 단일 층들의 존재가 거의 없는 것으로 확인되었다. XRD 결과상에서 층 간 간격은 세 나노복합체 모두 거의 동일한 것으로 확인되었지만 TEM 촬영 결과로 판단할 때 30B를 사용한 나노복합체가 나머지 두 계에 비해 박리 정도가 보다 우수한 것은 MMT 층 내부에 존재하는 유기 개질제의 화학적 구조에 기인하는 것으로 추측된다. 즉 30B의 경우 유기 개질제에 결합된 수

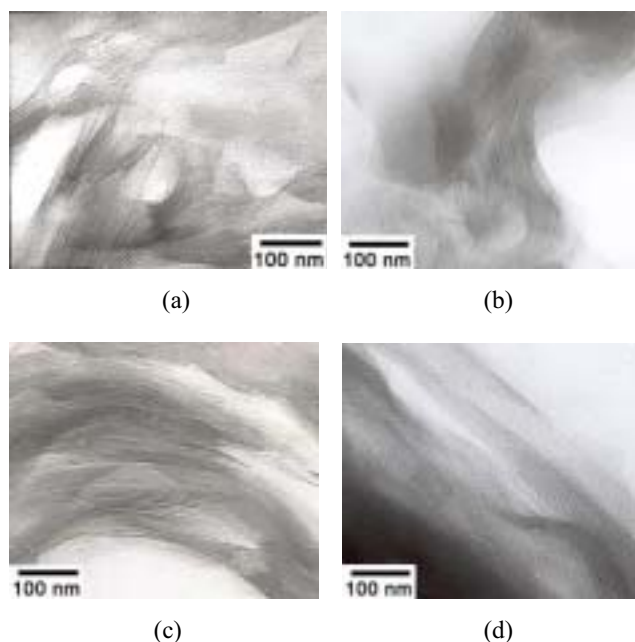


Figure 2. TEM images of UP/MMT nanocomposites. (a) UP/30B, (b) UP/20A, (c) UP/6A, and (d) 30B.

산기와 UP말단의 수산기 또는 카르복시기와 수소결합과 같은 화학적 결합을 통해 층 내부로의 삽입이 다른 두 MMT에 비해 다소 효과적으로 이루어진 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Vaia와 Hackett 등의 연구에서도 유사한 경향이 확인되었는데, MMT의 각 층 내부로의 UP의 삽입에 유기 개질제의 화학적 특성이 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.^{14,15}

SAN (Poly(styrene-co-acrylonitrile)) 공중합체에 의한 나노복합체의 연구에서도 아크릴로니트릴의 니트릴기와 30A 간의 수소결합에 의해 층 간 삽입이 촉진된다고 발표한 예가 있다.¹⁶

나노복합체의 점탄성 거동 역시 형태구조의 결과와 마찬가지로 혼합 시간에 따라 별다른 차이가 나타나지 않았다. Table 4는 온도에 따른 나노복합체의 전단 탄성율의 변화를 측정한 결과로 고무 평탄 영역으로 추정되는 약 270 °C 부근에서의 전단 저장 탄성율의 값을 정리한 것이다. 동일한 MMT 함량에서 혼합 시간은 탄성율에 별다른 영향을 주지 못하는 반면 함량에 따른 탄성율의 변화는 MMT의 종류에 따라 차이가 나타났는데 특히 30B를 사용한 나노복합체의 경우 MMT함량에 따른 탄성율의 증가가 확인되는 반면 나머지 두 MMT의 경우 함량에 따라 눈에 띄는 차이가 나타나지 않았다. 한편 유리 전이 온도의 경우 Figure 3의 $\tan\delta$ 거동에서 알 수 있듯이 피크의 위치를 통해 함량에 따른 유리 전이 온도의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 두 결과를 종합해 볼 때 나노복합체의 점탄성 거동은 대체로 형태구조와 상관관계가 있는 것으로 판단되는데 상대적으로 박리된 MMT의 단일 층들의 수가 많은 UP/30B 나노복합체의 점탄성 거동이 나머지 두 계에 비해 MMT 첨가에 의한 보강 효과가 좀더 뚜렷하게 나타난 것으로 생각된다.

Figure 4의 (a)와 (b)는 각각 서로 다른 종류의 MMT를 사용한 나노복합체의 함량에 따른 굴곡 탄성율과 인장 강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 MMT의 종류에 따른 기계적 물성의 차이는 점탄성 거동보다 더 뚜렷하게 나타났는데 특히 굴곡 탄성율의 경우 UP/30B 나노복합체는 MMT가 첨가되지 않은 순수 경화체에 비해 거의 2배 가까운 탄성율의 증가를 나타냈으며 인장 강도 역시 2배 이상 향상된 것을 알 수 있다. 또한 20A와 6A를 사용한 나노복합체와도 다소 차이를 나타내는 것으로 확인되었다. 굴곡 탄성율과 인장 강도의 증가는 정도가 높은 MMT의 첨가와 그 분산 정도에 기인하는 것으로 생각되며 특히 앞서 박리 정도에서 다소 차이를 나타냈던 UP/30B 나노복합체가 기계적 물성에서도 형태구조의 영향을 받는 것으

로 판단된다. 그러나 20A와 6A를 첨가한 나노복합체의 경우 MMT의 종류에 관계없이 함량이 증가할수록 물성이 오히려 감소하거나 별다른 차이를 나타내지 못하는 것은 형태구조 이외에도 MMT층 내부와 층 외부간의 가교도의 차이에서 비롯되는 것으로 추측된다. Bharadwaj 등은 UP에 Cloisite 30B를 첨가하여 부분적으

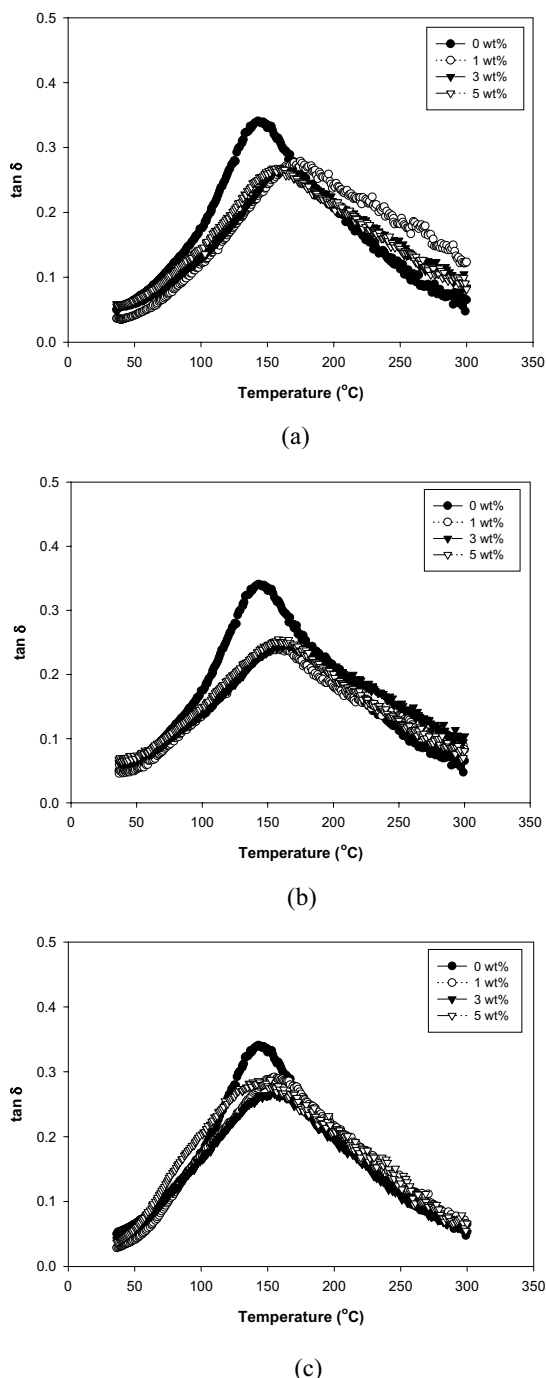
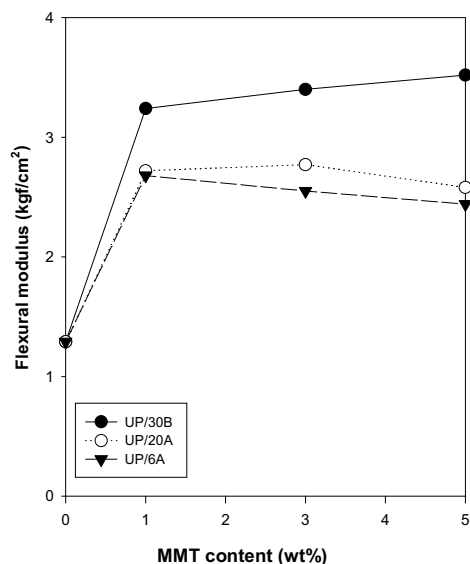
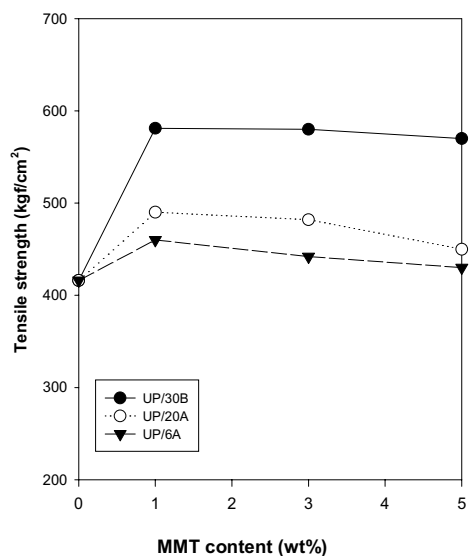


Figure 3. $\tan\delta$ of UP/MMT nanocomposites with various MMT content. (a) 30B, (b) 20A, and (c) 6A.



(a)



(b)

Figure 4. Mechanical properties of UP/MMT nanocomposite with various MMT contents. (a) flexural modulus and (b) tensile strength.

로 박리된 삽입형 형태구조의 나노복합체를 제조하였는데 MMT 함량에 관계없이 점탄성 거동과 기계적 물성의 저하가 확인되었으며 그 원인을 박리되지 못하고 층 간 간격만 증가한 MMT층 내부와 외부간의 가교도의 차이에서 비롯되는 것으로 추측했다.¹⁷ 즉 UP/MMT 나노복합체의 MMT층 내 외부의 가교도를 비슷한 수준으로 만들기 위해 추가적인 연구가 뒷받침되어야 할 것이다.

마지막으로 Figure 5는 UP/30B 나노복합체의 MMT함

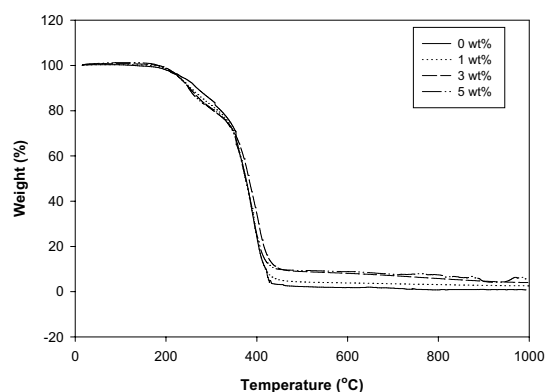


Figure 5. TGA thermograms of UP/30B nanocomposites with various MMT content..

량에 따른 열분해 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 약 240 °C에서 소폭의 질량의 감소가 나타나는 것은 MMT 층 내부의 유기 개질제의 분해에 기인하는 것으로 생각된다. MMT를 첨가하지 않은 순수 경화체와 비교할 때 열분해 거동은 별다른 차이를 나타내지 않았으며 약 800 °C 부근에서 나노복합체의 잔존량이 순수 경화체보다 다소 높게 나타난 것은 분해되지 않은 MMT의 존재에 의한 것으로 고찰된다.

4. 결론

본 실험에서는 대표적인 열경화성 수지인 UP에 여러 종류의 유기화 처리된 MMT를 첨가하여 나노복합체를 제조하고 혼합 시간과 MMT의 종류와 함량이 나노복합체의 형태구조와 각종 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 우선 성분들의 혼합 시간은 나노복합체의 형태구조와 점탄성 거동 등에 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 확인되었으나 MMT의 종류와 함량은 다소 관련이 있는 것으로 판단되었다. 특히 UP분자의 말단과 화학적 결합과 같이 친화력을 부여할 수 있는 유기 개질제의 특수한 관능기의 존재 여부는 MMT의 선정에 중요한 기준이 될 수 있을 것으로 생각되며 함량이 증가할수록 박리되지 못하고 층 간 간격만 증가한 MMT의 분을 역시 그만큼 많이 존재하게 되며 이것은 각종 물리적 특성에 불리하게 작용하는 것으로 확인되었다.

References

1. P. B. Messersmith and S. J. Stupp, *J. Mater. Res.*, **7**, 2599 (1992).

2. A. Okada and A. Usuki, *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
3. C. R. Lee, K. J. Ihn, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **27**, 392 (2003).
4. J. H. Kang, S. G. Lyu, H. K. Choi, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **25**, 414 (2001).
5. M. B. Ko, J. Kim, and C. R. Choe, *Korea Polym. J.*, **8**, 120 (2000).
6. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
7. W. Worthy, *Chem. Eng. News*, **7**, 25 (1987).
8. Lan. T and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
9. T. Massuam and T. J. Pinnavaia, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **520**, 223 (1998).
10. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
11. J. D. Nam and K. J. Ahn, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 459 (1995).
12. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., 3rd ed, p 519-537 (1980).
13. X. Kornman, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
14. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
15. E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7410 (1998).
16. K. M. Bae, *Polymer Bulletin*, **45**, 183 (2000).
17. R. K. Bharadwaj, A. R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, and A. K. Thomson, *Polymer*, **43**, 3699 (2002).