

유기화 몬모릴로나이트를 사용한 열방성 액정 고분자 나노 복합체의 물성 비교

하태영*** · 최지훈* · 장진해*†

*금오공과대학교 고분자공학과, **세양폴리머(주) 안성공장 기술연구소
(2017년 6월 11일 접수, 2017년 8월 3일 수정, 2017년 8월 14일 채택)

Comparison of the Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Nanocomposites with Organically Modified Montmorillonites

Tae-Young Ha***, Ji Hoon Choi*, and Jin-Hae Chang*†

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

**Seyang Polymer Co. Ltd., Tech Center/Anseong Plant, Anseong 17602, Korea

(Received June 11, 2017; Revised August 3, 2017; Accepted August 14, 2017)

초록: 4-(4-acetoxy-1,4-phenyleneoxytetramethyleneoxy)benzoic acid와 유기화 점토를 사용하여 *in-situ* 삽입 중합법(*in-situ* intercalation polymerization)을 통해 열방성 액정고분자(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP) 나노 복합체를 합성하였다. Ethyl-4-aminobenzoate(EAB) 암모늄 염 용액과 나트륨 양이온 몬모릴로나이트(Na^+ -MMT)와 양이온 교환 반응을 통해 유기화 점토(EAB-MMT)를 제조하였다. 유기화 점토인 EAB-MMT와 Cloisite® 30B를 이용하여 TLCP 복합체를 만들었으며, 두 가지 유기화 점토를 사용하여 만든 TLCP 나노 복합체의 열적 특성, 모폴로지 및 액정상을 서로 비교하였다. 단지 소량의 유기화 점토를 사용하여 TLCP 복합체의 열적 특성을 향상시켰으며, 낮은 유기화 점토 함량(1-9 wt%)을 넣은 TLCP가 순수한 TLCP보다 더 높은 유리 전이 온도(T_g), 녹음 전이 온도(T_m) 및 초기 열 분해 온도(T_D) 값을 보였다. 열적 특성에 관해서는 EAB-MMT가 Cloisite® 30B보다 더 효과적이었다. 고분자 사슬이 삽입된 점토는 넓은 각 X-선 회절도(X-ray diffraction, XRD)와 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 통해 관찰하였다.

Abstract: A thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) nanocomposite was synthesized via *in-situ* intercalation polymerization of 4-(4-acetoxy-1,4-phenyleneoxytetramethyleneoxy)benzoic acid, which was newly synthesized in the presence of organoclay. Organoclay was prepared by the cation exchange reaction of sodium-montmorillonite (Na^+ -MMT) with a solution of the ammonium salt of ethyl-4-aminobenzoate (EAB). Ethyl-4-aminobenzoate-montmorillonite (EAB-MMT) and Cloisite® 30B were used in the formation of TLCP hybrids. The thermal properties, morphologies, and liquid crystalline phases of TLCP hybrids with two different organoclays were compared. The addition of only a small amount of organoclay was sufficient to improve the thermal properties of the TLCP hybrids. Even polymers with low organoclay content (1-9 wt%) were found to exhibit much higher glass transition temperature (T_g), melt transition temperature (T_m), and initial decomposition temperature (T_D) values than those of pure TLCP. The addition of EAB-MMT was more effective than that of Cloisite® 30B in improving the thermal properties. The intercalation of the polymer chains in the clays was examined by wide-angle X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: thermotropic liquid crystalline polymer, organoclay, nanocomposite, thermal property, morphology.

서론

열방성 액정 고분자(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)에 대해서는 이미 오랫동안 많은 연구가 되어 왔고, 특히 내치수성, 고온에서의 열팽창성, 내열성 그리고 가공 시에

분자 배향성이 뛰어나 기계적인 성질 등이 다른 고분자에 비해 매우 우수한 물질로 알려져 있다.¹⁻³ 그럼에도 불구하고 TLCP는 한편으로 까다로운 가공과정, 높은 가공온도, 그리고 낮은 전단 성질 등의 단점도 가지고 있다.⁴ 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 또는 비페닐 구조 등을 가지는 직선형의 곧고 견고한(rigid-rod) 구조의 메소겐(mesogen)을 포함하는 전 방향족 열방성 액정 고분자(wholly aromatic TLCP)들은 매우 좋은 열적-기계적 성질을 가진다.⁵⁻⁷ 그러나 높은 녹는점은 가공을 어렵게 할 뿐 아니라, 일반적인 용매에도 잘 녹지 않는 단

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

점을 보여준다. 그러나 만약 강직한 주사슬에 유연한 알킬기를 도입하면, 녹음점을 낮출 수 있고, 중합체의 용해도도 증가시킬 뿐 아니라, 복합 재료로 사용 시에는 매트릭스 고분자와 첨가제의 상용성도 증가시켜 줄 수 있다.⁸⁻¹² 따라서 비록 물성이 약간 떨어지더라도 알킬기를 이용한 사슬의 분자간 인력을 이용하여 상용성을 증가시키면 많은 부분에서 용용성을 높일 수 있다.¹³

오래 전부터 TLCP의 물성을 증가시키기 위해 강화 섬유로서 엘라스토머나 광물질, 또는 유리 섬유 같은 충전제를 첨가하였다.^{14,15} 그러나 이런 충전제들은 섞임성(miscibility)이나 상용성(compatibility)이 불량하거나, 용융 상태에서 점도를 높이고, 강화 섬유들의 균일한 분산을 어렵게 할 뿐 아니라, 가공 장치의 마모현상을 초래하고 특히 용융 시 가공온도가 높아져서 열분해에 의한 예상치 못한 화학반응들을 수반하였다.¹⁶⁻¹⁸

층간 길이/넓이의 비(aspect ratio)가 대개 200-2000 정도인 점토(clay)는 친수성을 가지므로 친유성인 고분자에 대해 상용성이 없기 때문에, 점토에 적당한 유기화제를 사용하여 합성된 유기화된 점토(organoclay)는 나노미터(nm) 크기의 작은 입자상태로 고분자에 분산된다는 것이 이미 널리 알려져 있다. 이렇게 나노 크기로 매트릭스 고분자에 고루 분산이 되면 나노 크기로 얻어지는 복합재료의 여러 가지 성질을 증가시켜준다.¹⁹⁻²¹

유기화 점토를 이용하여 복합 재료를 합성하는 방법 중, *in-situ* 삽입(*in-situ* intercalation)법은 단순히 용매에 녹여 사용하는 용액 삽입(solution intercalation)법이나 녹음점 이상에서 용융시켜 얻는 용융 삽입(melt intercalation)법 등을 이용하는 것보다 보다 분산에 유리한 장점이 있으며, 특히 점토 층 사이에 존재하는 단량체가 점토 층 사이에서 고분자 반응을 일으키면서 팽창(swelling)하여 점토의 층간 간격(gallery)을 쉽게 벌려 점토가 박리(exfoliation)되어 보다 용이하게 나노 복합재료가 되게 한다.²²⁻²⁴ 그러나 한편으로는 점토에 의해 고분자 사슬의 성장이 제한을 받는 단점도 지적되고 있다.²⁵⁻²⁸

본 연구에서는 복합재료의 매트릭스로써 새롭게 합성한 TLCP를 사용하였으며, TLCP 주사슬에 알킬기로 이루어진 유연격자를 도입함으로써 용융점을 낮추고 동시에 가공성을 향상시키려 하였다. 나노 복합체 제조 방법으로는 이미 앞에서 설명한 여러가지 방법 중 *in-situ* 삽입 중합법을 이용하여 단량체를 유기화 점토 층간에 효과적으로 삽입시켜 분산성을 극대화하였고, 사용된 유기화 점토로는 나트륨 양이온 몬모릴로나이트(Na^+ -montmorillonite, Na^+ -MMT)와 에틸 4-아미노벤조에이트(ethyl 4-aminobenzoate: EAB)의 양이온 교환 반응을 통하여 합성한 EAB-MMT와 Southern Clay사에서 시판되는 Cloisite® 30B를 구매하여 각각 사용하였다.

TLCP 매트릭스 내에 유기화 점토를 첨가하여 나노 크기로 분산된 점토가 TLCP에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고 각각의 함량에 따른 열적 성질, 모폴로지 및 액정상이 어떻게

달라지는지 알아보려고 하였다. 또한 서로 다른 유기화 점토를 사용함으로써 유기화 점토의 구조에 따라 TLCP 매트릭스 내에서의 분산 정도와 그에 따른 물성 변화를 관찰하여 서로 비교해보고 유기화 점토를 이용한 TLCP 나노 복합체의 응용 가능성을 제시하고자 한다.

실 험

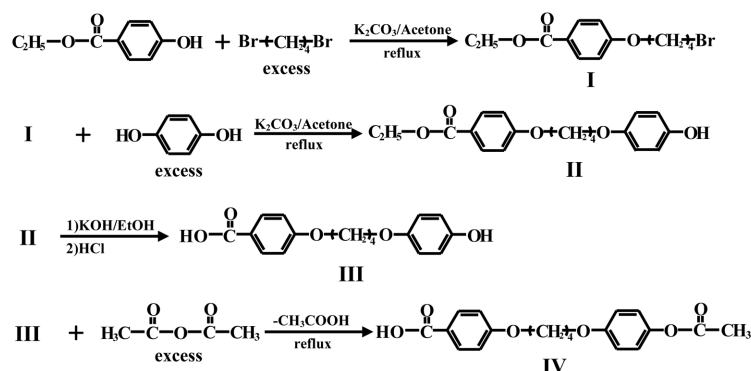
시약 및 재료. 본 연구에서 고분자 매트릭스인 새로운 TLCP를 합성하기 위해 사용한 단량체인 ethyl 4-hydroxybenzoate는 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서 구입하여 사용하였으며, 1,4-dibromobutane, hydroquinone, acetic anhydride는 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구입하였다. 촉매로 사용된 potassium carbonate anhydrous(K_2CO_3)와 염산(HCl)은 Junsei(Tokyo, Japan)사에서, sodium hydrosulfite($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)는 Sigma-Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서, potassium hydroxide(KOH)는 Daejung(Siheung, Korea)사에서 각각 구입하여 사용하였다. 용매인 아세톤과 에탄올은 Daejung(Siheung, Korea)사에서 구입하였다.

사용한 점토는 상품명으로 Kunipia-F라고 불리는 나트륨 양이온 몬모릴로나이트(Na^+ -montmorillonite, Na^+ -MMT)로서 Kunimine Ind. Co.로부터 구입하여 사용하였으며, 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)은 119 meq/100 g이었다.^{29,30} 그리고 Na^+ -MMT를 이온 교환반응을 통해 개질시키기 위해 사용된 유기화제인 ethyl 4-aminobenzoate는 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구입하였다. 또한 시중에 시판중인 유기화 점토로써 Cloisite® 30B는 Southern Clay(Gonzales, USA)사로부터 구매하여 사용하였으며, Cloisite® 30B의 양이온 교환능은 90 meq/100 g이었다.^{29,30}

유기화 점토의 구조를 Scheme 1에 나타내었다. EAB-MMT의 경우에는 TLCP 구조와 비슷한 유기화 부분을 도입함으로써 상용성을 증가시키려고 시도하였으며, Cloisite 30B의 경우에는 하이드록실(hydroxyl group)을 포함하는 에틸올기(ethylol group)로 TLCP의 카보닐기(carbonyl group)와의 수소결합(hydrogen bond)을 유도함으로써 분산성과 그에 따른 물성 증가를 보이려 시도하였다.

유기화 점토의 합성(EAB-MMT). 본 실험에서 사용된 두 가지 유기화 점토 중, EAB-MMT는 Na^+ -MMT와 ethyl 4-aminobenzoate의 양이온 교환 반응을 통하여 합성하였다. 합성 방법은 다음과 같다: 1 mL의 HCl을 50 mL 탈 이온수에 넣고 잘 교반시킨 후 이 용액에 ethyl 4-aminobenzoate 0.8 g을 용해시켜 80 °C로 유지하였다. 한편으로 Na^+ -MMT 2.909 g을 130 mL의 탈 이온수에 넣고 80 °C로 1시간 동안 격렬하게 교반시켜준 뒤 미리 준비한 ethyl 4-aminobenzoate 용액을 섞어 80 °C에서 3시간 동안 더 반응시켰다. 이렇게 합성된 유기화 점토(EAB-MMT)를 감압하여 거른 뒤 pH를 중성으로

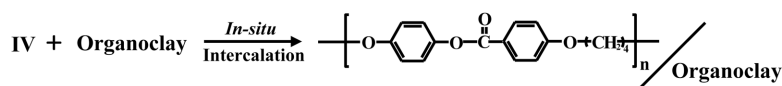
1) Synthesis of monomer



2) Organoclays



3) Synthesis of TLCP hybrid



Scheme 1. Synthetic routes for the TLCP hybrid.

만들기 위해 물로 세척하고 미반응한 ethyl 4-aminobenzoate를 제거하기 위해 에탄올로 세척하는 과정을 2~3번 반복하였다. 이 후 미반응한 Cl^- 이온이 있는지 확인하기 위해 0.1 mol AgNO_3 용액으로 적정하였다. 미반응 Cl^- 이온이 있을 경우에는 AgCl 의 하얀색 침전물이 생기지만 이를 관찰하지 못하였으므로 반응이 완결되었다 생각하여 고형분을 걸러서 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

단량체 합성. 단량체의 전체적인 합성 과정은 Scheme 1에 나타내었다.

Ethyl-4-(4-bromobutyleneoxy)benzoate 합성(I): Ethyl-*p*-hydroxybenzoate 15.00 g(9.03×10^{-2} mole)을 무수 아세톤에 녹인 후 1,4-dibromobutane 111 mL(7.22×10^{-1} mole)과 K_2CO_3 25.00 g(1.81×10^{-1} mole) 혼합물에 함께 녹였다. 이 용액은 24 시간 환류시키고 실온으로 식힌 후에 KBr 과 미반응 K_2CO_3 를 걸러 제거하였다. 그 후에 1,4-dibromobutane 상에 분리된 혼합물을 묶은 Na_2CO_3 수용액으로 여러 번 씻고 다시 물로 여러 번 다시 반복해서 씻었다. 과량 사용된 1,4-dibromobutane은 100 °C의 진공에서 제거하였고, 얻어진 오일형태의 생성물은 헥산(hexane)으로 재결정하였다. ^1H (dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)/TMS) δ (ppm) 1.3 (t, 1, $-\text{CH}_3$), 3.5 (t, 2, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.1 (t, 2, $-\text{CH}_2-$), 4.3 (q, 1, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$),

7.0과 8.0 (d, 2, $-\text{CO}-\text{ph}-\text{O}-$).

Ethyl-4-(4-hydroxy-1,4-phenyleneoxytetramethyleneoxy)benzoate 합성(II): 합성된 화합물 (I) 7.32 g(2.43×10^{-2} mole)을 무수 아세톤에 녹인 후 hydroquinone 21.36 g(1.94×10^{-1} mole), K_2CO_3 6.90 g(5.00×10^{-2} mole)과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2.50 g(1.44×10^{-2} mole)을 함께 녹였다. 이 용액은 8시간 환류시키고 증류수에 부어 얻은 침전물은 묶은 NaHCO_3 와 증류수로 여러 번 씻어 CHCl_3 로 재결정하였다. ^1H (dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)/TMS) δ (ppm) 1.3 (t, 1, $-\text{CH}_3$), 4.0과 4.1 (t, 2, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.2 (t, 2, $-\text{CH}_2-$), 4.3 (q, 1, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 6.8-7.0과 7.9 (d, 2, $-\text{CO}-\text{ph}-\text{O}-$, d, 2, $-\text{O}-\text{ph}-\text{O}-$), 8.9 (s, 1, $-\text{OH}$).

4-(4-Hydroxy-1,4-phenyleneoxytetramethyleneoxy)benzoic acid 합성(III): 앞서 얻은 생성물 (II) 18.17 g(5.50×10^{-2} mole)을 600 mL 에탄올에 녹인 후 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2.50 g(1.44×10^{-2} mole)을 넣는다. 이 용액은 8시간 환류시키고 실온에서 식힌 후에 감압하여 에탄올을 제거하고 증류수로 여러 번 씻어준다. 생성물은 묶은 HCl 로 산성화한 후 침전물을 걸러 얻은 후에 또 다시 증류수로 여러 번 씻고 물과 에탄올의 혼합용매로 재결정하였다. ^1H (dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)/TMS) δ (ppm) 1.8 (m, 2, $-\text{CH}_2-$), 3.9와 4.1 (t, 2, $-\text{CH}_2-$), 6.8-7.0과 7.9 (d, 2, $-\text{CO}-\text{ph}-\text{O}-$, d, 2, $-\text{O}-\text{ph}-\text{O}-$),

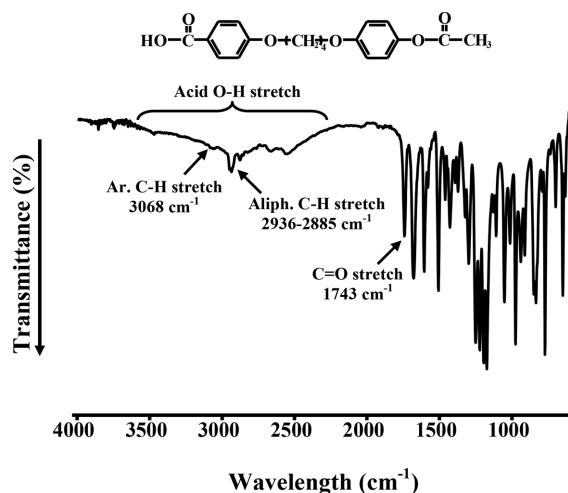


Figure 1. FTIR spectrum of ethyl-4-[4-(4-acetoxyphenoxy)butoxy] benzoic acid (IV).

8.9 (s, 1, -OH), 12.6 (s, 1, -CO-OH).

4-(4-Acetoxy-1,4-phenyleneoxytetramethyleneoxy) benzoic acid 합성(IV): 생성물(III)에 아세트 작용기를 만들기 위해 5 g의 생성물(III)을 과량의 무수 초산(acetic anhydride) 50 mL에 용해시킨 후 황산(H_2SO_4) 1~3방울을 떨어뜨려준다. 이 후 90 °C에서 8시간 동안 환류시키고 반응이 끝나면 상온으로 냉각시킨 뒤 증류수에 부어 침전물을 얻었다. 그리고 남아있는 acetic acid를 제거하고 pH를 중성으로 만들기 위해 여러 번 증류수로 세척한 뒤 80 °C에서 100 mL의 에탄올에 용해시키고 100 mL의 증류수를 부어 흰색의 침전물을 만들었다. 이 흰색의 침전물을 감압 여과하여 100 °C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후 에탄올로 재결정하였다. Figure 1과 2에 최종 생성물인 단량체(IV)의 IR 및 NMR의 결과를 보였다. 얻어진 단량체(IV)의 melting point는 195.5 °C이며, 수득률은 92%이었다.

나노 복합체 합성. 유기화 점토를 사용하여 얻은 모든 TLCP 나노복합체는 *in-situ* 삽입법을 이용하여 합성되었으며, 합성 과정을 역시 Scheme 1의 마지막에 나타내었다. 모든 합성 과정은 동일하므로 EAB-MMT 3 무게 퍼센트(wt%)를 사용하여 얻은 방법만을 예로 들겠다: 단량체(IV) 3 g과 유기화 점토인 EAB-MMT 0.0928 g을 중합관에 넣은 다음 균일한 질 소기류 하에서 1시간 동안 220 °C의 온도로 가열시켜 중합한다. 이 후 230 °C에서 45분, 240 °C에서 40분, 250 °C에서 40분 동안 용융 중합을 하며, 이 때 합성 과정에서 생성되는 acetic acid가 중합관에 설치된 비이커로 계속 한방울씩 떨어지는 것을 볼 수 있었으며 얻어진 acetic acid의 전체 양을 계산하여 중합반응 정도를 알 수 있었다. 끝으로 1 torr의 감압 조건 하에서 260 °C로 1시간 동안 중합하였고, 파우더 형태로 얻어진 생성물을 상온으로 냉각시키고 중합과정에서 생긴

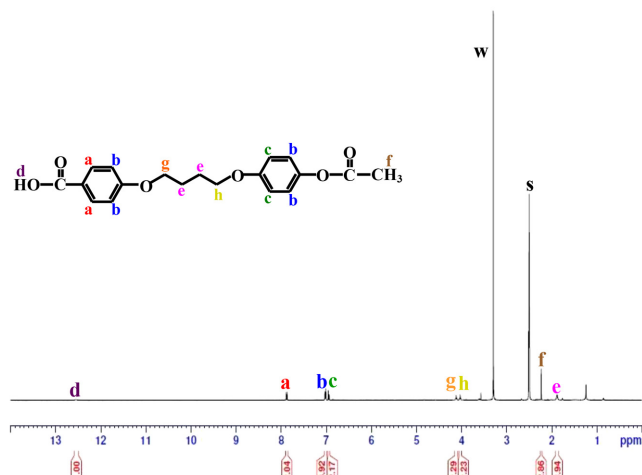


Figure 2. NMR spectrum of ethyl-4-[4-(4-acetoxyphenoxy)butoxy] benzoic acid (IV).

Table 1. Polymerization Conditions of TLCP Hybrids

Sample	Temperature (°C) / Time (min) / Pressure (torr)
TLCP hybrids	220/60/760→230/45/760→240/40/760→ 250/40/760→260/60/1

acetic acid와 미반응 단량체, 그리고 저분자량 생성물을 제거하기 위해 아세톤으로 48시간 동안 soxhlet하였다. 이 후 60 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 TLCP 나노 복합체를 얻었다. Table 1은 TLCP 나노 복합체의 중합 조건을 나타낸 것으로 비록 다양한 wt%의 유기화 점토를 함유한 TLCP 나노 복합체라도 합성 과정은 모두 동일하였다.

특성조사. 각 단계별로 합성된 각 생성물(I-IV)의 합성 여부를 알아보기 위해 감쇠 전반사-푸리에 변환 적외선 분광기(attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)(Bruker, Vertex 80v)와 핵자기 공명 분석기(nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)(Bruker, AVANCE III 400)를 이용하였으며, NMR 용매로는 dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)를 사용하였다. TLCP 매트릭스 내에 분산되어 있는 유기화 점토의 층간 거리를 확인하기 위해 측정된 넓은 각 X-선 회절분석기(wide angle X-ray diffractometer, XRD) (Rigaku, SWXD/X-MAX/2000PC)는 Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) 타겟을 사용하였으며, 측정 범위는 $2\theta=2-15^\circ$, 측정 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. 복합체 내의 유기화 점토의 나노 크기로 분산된 형태를 알아보기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)(JEOL, JEM 2100)을 사용하였다. TEM 샘플을 제작하기 위해 시편을 에폭시로 경화시킨 후 70 °C 오븐에서 24시간 동안 진공을 걸어준 뒤 초저온 초박 절편기(cryo-UM)(RMC, PTPC&CRX)로 초저온 처리(cryo)를 하여 유리 칼이 장착된 마이크로톰(microtome)을

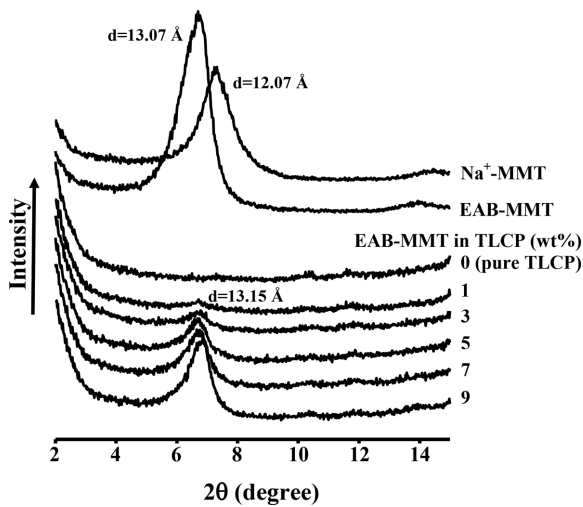


Figure 3. XRD patterns of Na⁺-MMT, EAB-MMT, TLCP, and their hybrids.

이용하여 형태의 변화 없이 두께가 90 nm인 시료를 절단하여 제조하였다. TEM 측정 시 사용된 가속전압은 120 kV이었다.

TLCP 나노 복합체의 열적 특성을 측정하기 위해 사용한 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (NETZSCH, 200F3) 및 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)(TA instrument, Q500)는 질소 분위기에서 20 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

TLCP 나노 복합체의 액정 거동을 관찰하기 위해 가열판(hot stage)(METTLER, FP82HT)이 부착된 편광현미경(polarization microscope)(ZEISS, Axioskop 40)을 사용하였으며, 가열판의 온도 조절은 중앙 처리기(METTLER, FP90)를 통해 240~350 °C의 범위에서 10 °C/min의 승온 및 냉각 속도로 측정하였다. 또한 250배의 배율에서 온도에 따라 가열 또는 냉각하는 과정에서 액정상이 어떻게 달라지는지도 관찰하였다.

결과 및 토론

단량체 합성 확인. Figure 1에 TLCP를 합성하기 위해 얻은 마지막 최종 단계의 단량체(IV)에서 카복실기의 존재를 확인할 수 있는 C=O 신축 피크가 1743 cm⁻¹에서 나타났으며, O-H 신축 피크는 3500-2400 cm⁻¹ 부근에서 넓게 관찰되었다. 그리고 지방족 C-H 신축 피크는 2934-2885 cm⁻¹, 방향족 C-H 신축 피크는 3068 cm⁻¹에서 각각 확인하였다.

단량체(IV)의 ¹H NMR 스펙트럼(Figure 2)에서는, 페닐기의 양성자 공명 피크는 7.9-6.9 ppm의 범위에서 각각 나타났고, 카복실기의 -OH 양성자 공명 피크는 12.6 ppm에서 관찰되었다. 알킬기의 양성자 공명 피크는 1.9-4.3 ppm 사이에서 모두 나타났으며, 각각의 피크의 적분 비 역시 일치함을 확인하였다.

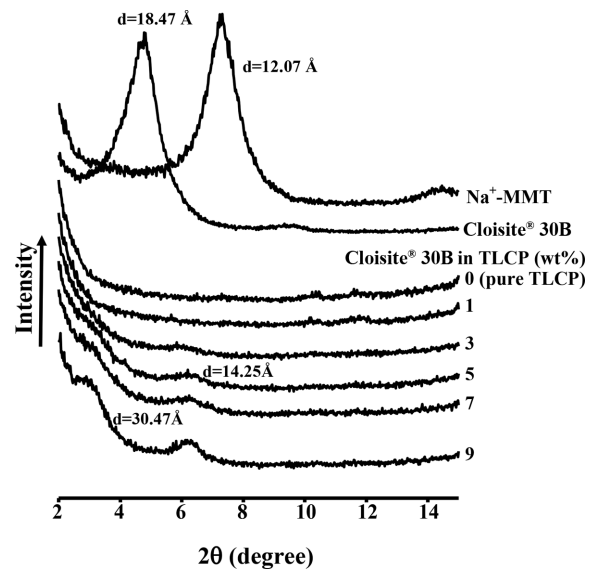


Figure 4. XRD patterns of Na⁺-MMT, Cloisite[®] 30B, TLCP, and their hybrids.

넓은 각 X선 회절 분석. 순수한 점토(pristine clay)인 Na⁺-MMT와 ethyl 4-aminobenzoate의 양이온 교환반응을 통해 개질한 EAB-MMT, 그리고 시중에서 시판중인 Cloisite[®] 30B의 X선 회절도(XRD) 결과와 각각의 유기화 점토가 함량별로 들어간 TLCP 나노 복합체에 대해 2θ 값이 2~15° 범위에서 얻은 XRD 결과를 Figure 3과 4에 각각 나타내었다. 순수한 점토인 Na⁺-MMT의 고유 피크는 2θ=7.32°($d=12.07$ Å)에서 나타났으며, 순수 점토를 유기화 반응시킨 EAB-MMT는 2θ=6.75°($d=13.07$ Å), Cloisite[®] 30B는 2θ=4.78°($d=18.47$ Å)에서 각각의 고유 특성 피크를 보였다. 점토를 유기화 처리함으로써 EAB-MMT가 Na⁺-MMT에 비해 층간 거리가 약 1 Å정도 증가하였지만, 상대적으로 Cloisite[®] 30B의 층간 거리가 EAB-MMT보다 약 5 Å 정도 더 넓은 것을 볼 수 있었다(Figure 4). 이 결과로, Cloisite[®] 30B의 구성 성분인 Tallow가 긴 알킬기를 가지고 있기 때문에 상대적으로 유기화 부분이 짧은 EAB-MMT보다 순수한 점토의 층간 거리를 상당히 벌려주어 더 넓은 층간 거리를 나타낸 것으로 보인다. 여기서 Tallow는 C-18이 약 65%, C-16이 약 30%, C-14가 약 5%로 이루어져 있는 물질이지만, 정확한 분자 구조는 알 수 없다. 이 결과로 순수한 점토에 유기화 부분을 개질시킴으로써 점토의 층간 거리를 넓혀주고 2θ 값이 낮은 쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있으며, 친수성을 나타내는 Na⁺-MMT에 친유성을 가지는 유기화 부분을 도입함으로써 친유성을 가지는 고분자와의 상용성도 어느 정도 증가하리라 예상해볼 수 있다.

Figure 3에서 EAB-MMT를 함량별로 넣은 TLCP 나노 복합체의 XRD 값을 보여주고 있다. 순수한 TLCP의 경우

$2\theta=2\sim 15^\circ$ 범위에서 아무런 특성 피크가 관찰되지 않았다. 하지만, EAB-MMT 1 wt% 이상에서 $2\theta=6.71^\circ$ ($d=13.15 \text{ \AA}$)에서 약한 세기의 피크가 관찰되었으며, 그 함량이 9 wt%까지 증가할수록 피크의 세기(intensity)가 더 증가하였다. 이 같은 현상은 유기화 점토의 함량이 증가할수록 서로 뭉침(agglomeration)현상이 발생하여 고분자 매트릭스 내에서 완전히 박리되지 못하고 삽입된 구조를 형성하기 때문에 해당 피크의 세기가 점점 증가하는 것으로 보인다. 더구나 EAB-MMT의 경우 층간 거리가 Na^+ -MMT에 비해 약 1 Å 정도 밖에 증가되지 않았기 때문에 고분자 매트릭스 내에서 완전히 박리되리라 예상하지는 않았다. 하지만, 이미 고분자가 된 TLCP를 다시 녹여 용융법으로 유기화 점토를 분산시킨 것이 아니라 TLCP가 만들어지기 전 단계 저분자량 단량체와 유기화 점토를 함께 넣어 *in-situ* 층간 중합법으로 나노 복합체를 제조하였기 때문에 어느 정도 분산이 되리라 예상하였으며, TLCP 구조와 유사한 유기화 부분을 도입함으로써 TLCP와의 상용성을 좀 더 극대화시키고자 하였다.

Figure 4에서도 Cloisite® 30B를 함량 별로 넣은 TLCP 나노 복합체의 XRD 값을 보여주고 있다. Cloisite® 30B의 함량이 1 wt%까지는 아무런 피크도 관찰되지 않았으며, 이 결과를 통해 1 wt% 함량에서는 유기화 점토가 TLCP 매트릭스 내에 완전히 박리되어 나노 크기로 분산되었을 것이라고 미루어 짐작할 수 있다. 하지만, Cloisite® 30B의 함량이 3 wt% 이상이 되었을 때 $2\theta=6.19^\circ$ ($d=14.25 \text{ \AA}$)에서 약한 세기의 피크가 나타난 것을 볼 수 있으며, 그 함량이 증가할수록 피크의 세기가 점점 증가하였다. 이는 이미 EAB-MMT에서 설명한 바와 같이 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 점토가 TLCP 매트릭스 내에서 잘 분산되지 못하고 서로 뭉쳐서 생긴 결과로 볼 수 있다. 그리고 Cloisite® 30B의 함량이 3 wt%부터 9 wt%로 증가할수록 작은 피크를 보이던 $2\theta=2.90^\circ$ ($d=30.47 \text{ \AA}$)가 점점 커짐을 볼 수 있었다. 비록 피크의 세기로만 본다면 유기화 점토의 증가에 따른 뭉침 현상이지만, 층간 간격이 매우 넓은 새로운 피크의 성장은 보다 박리가 쉽게 일어날 수 있는 가능성도 높여줄 수 있고 그에 따른 물성의 증가도 기대할 수 있었다. 이 결과는 이미 앞서 설명한대로 Cloisite® 30B 중 Tallow가 가지고 있는 긴 알킬기의 영향으로 판단된다. Figure 4에서 보이는 $2\theta=6.19^\circ$ ($d=14.25 \text{ \AA}$)와 $2\theta=2.90^\circ$ ($d=30.47 \text{ \AA}$)의 두 피크는 이차 질서(second order)의 관계를 가지는 특성 피크로 볼 수 있으며,³¹ 두 피크의 세기 또한 이미 설명한 대로 점토의 함량이 증가할수록 점토의 뭉침 현상이 발생하여 점점 증가하는 것을 볼 수 있다.^{32,33}

유기화 점토가 9 wt% 이상의 복합체를 얻어 그 결과를 조사하려 하였으나, 두 종류의 유기화 점토를 9 wt%보다 더 과량으로 넣게 되면 용융물의 점도가 급격히 상승하게 되고 용융물 안에서 점토끼리 뭉쳐 제대로 섞이지(mixing) 않아 중

합 반응이 다 끝나지 않았음에도 불구하고 딱딱하게 굳어버려 용융 중합을 할 수 없었다.

XRD는 나노 복합체에 분산되어 있는 점토의 층간 거리를 측정하는 가장 간단한 장치이지만, 층간 거리 값이 88 Å 이상이 된다면 측정하지 못하는 단점을 가지고 있다.³⁴ 그리고 일반적으로 점토의 뭉침 현상을 확인하는 데는 XRD가 많이 사용되나 좀 더 정확한 결과를 보기 위해서는 TEM을 사용하여 TLCP 내에 분산된 유기화 점토의 자세한 모폴로지를 관찰하고, 나아가 서로 다른 종류의 유기화 점토가 TLCP 매트릭스 내에서 어떻게 분산되어 있는지 다시 확인할 필요가 있다.³⁵

모폴로지. TEM을 이용하면 분산되어 있는 점토의 실제 층간 구조와 TLCP 매트릭스 내에서 나노 크기로 얼마나 잘 분산이 되어 있는지 정량적으로 알 수 있으며, XRD 결과 값과 상호 보완하여 나노 복합체의 정보를 정확히 알 수 있다.³¹ TLCP 매트릭스 내에 존재하는 두 가지 유기화 점토의 분산 형태를 관찰하기 위해 EAB-MMT와 Cloisite® 30B가 각각 3과 9 wt%가 포함된 복합체의 TEM 사진을 Figure 5과 Figure 6에 보였다. 각 사진에서 머리카락 모양의 검은 선을 볼 수 있는데, 이는 1 nm 두께의 점토 층을 나타내며, 그 사이의 공간은 점토 층 사이의 간격을 나타낸다. 또한 배율에 따라 화살표가 가리키는 부분을 확대하여 보다 자세한 분산상을 관찰하였다.

EAB-MMT의 경우 유기화 점토의 함량이 3 wt%(Figure 5(a))일 때 10 nm 이하의 두께로 매우 잘 분산된 것을 확인할 수 있었으며 확대하였을 때에는 머리카락같은 실 모양의 점토가 뚜렷하게 관찰되었지만, 9 wt%(Figure 5(b))로 함량이 증가되면 점토가 보다 더 뭉쳐진 형태를 볼 수 있다. 이는 앞선 Figure 3의 XRD 결과로도 확인할 수 있었다. 비록 유기화 점토가 3에서 9 wt%로 증가해서 뭉쳤다 할지라도, 전체적으로 볼 때 TLCP 매트릭스 내에서 점토가 평균 약 30 nm 이하의 두께로 잘 분산된 나노 크기의 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

Figure 6에서는 Cloisite® 30B의 함량에 따른 분산된 점토의 모폴로지를 보였다. TEM 사진을 통해 볼 때, 3 wt%(Figure 6(a)) 함량에서 평균적으로 뭉친 점토 입자의 크기는 평균 약 30 nm 이하의 두께로 분산된 상태를 볼 수 있으나, 많이 뭉친 점토 입자의 크기는 약 100 nm 이하의 두께를 보였다. 그리고 EAB-MMT의 경우와 마찬가지로 낮은 점토의 함량인 3 wt%보다 9 wt%(Figure 6(b))에서 더 많은 뭉침 현상이 관찰되었고, 이 결과는 Figure 4의 XRD 결과와도 일치하였다. 전체적으로 두 가지 유기화 점토의 TEM 결과로 보아 두 가지 복합체 모두 나노 크기로 점토가 잘 분산된 결과를 얻었으며, 특히 EAB-MMT 3 wt% 함량에서 10 nm 이하의 두께로 가장 잘 분산된 것을 볼 수 있었다. 이는 앞으로 논의할 열적 특성에 긍정적인 요인으로 작용하게 된다.

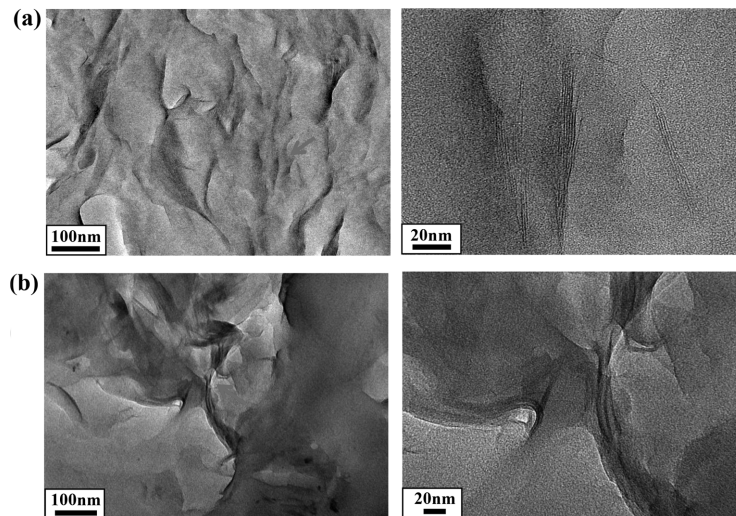


Figure 5. TEM micrographs of TLCP hybrids with EAB-MMT contents at different magnifications: (a) 3; (b) 9 wt% EAB-MMT.

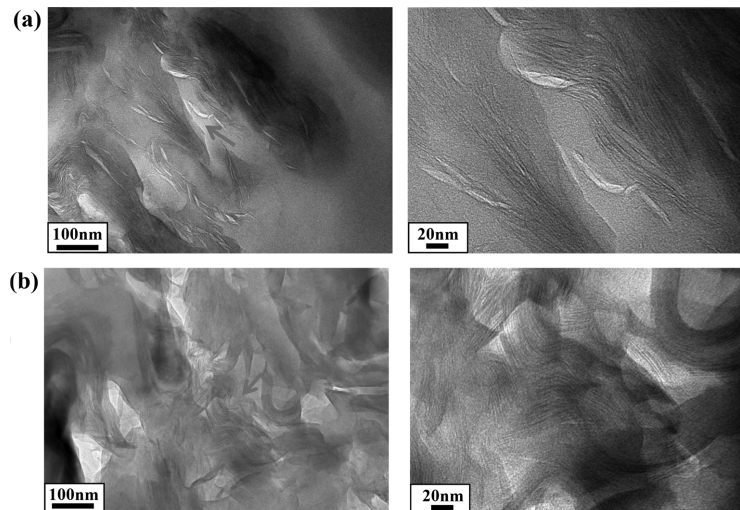


Figure 6. TEM micrographs of TLCP hybrids with Cloisite® 30B contents at different magnifications: (a) 3; (b) 9 wt% Cloisite® 30B.

열적 특성. Table 2에 두 가지 유기화 점토를 사용한 TLCP 나노 복합체의 DSC의 결과 값을 나타내었고, 그에 따른 열적 거동을 Figure 7와 Figure 8에 각각 나타내었다. 순수한 TLCP의 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g) 값은 105 °C이며, EAB-MMT의 함량이 1wt%에서는 변하지 않았지만, 점토를 3 wt%까지 증가시켰을 때 T_g 값이 113 °C로, 약 8 °C 가량 증가하였다. 이처럼 소량의 유기화 점토의 첨가로 인해 T_g 가 증가하는 이유는 고분자 매트릭스 내에 잘 분산된 단단한 판상 형태의 점토 층 사이에 고분자 사슬이 삽입됨에 따라 움직이는데 제한을 받고 결국 사슬의 세그멘탈 움직임(chain-segmental motion)이 방해받아서 T_g 가 증가되는 것으로 보인다.^{36,37} 그리고 그 이상 유기화 점토의 함량이 증가(5-9 wt%)하면 점토의 뭉침으로 인해 오히려 T_g 는 감소

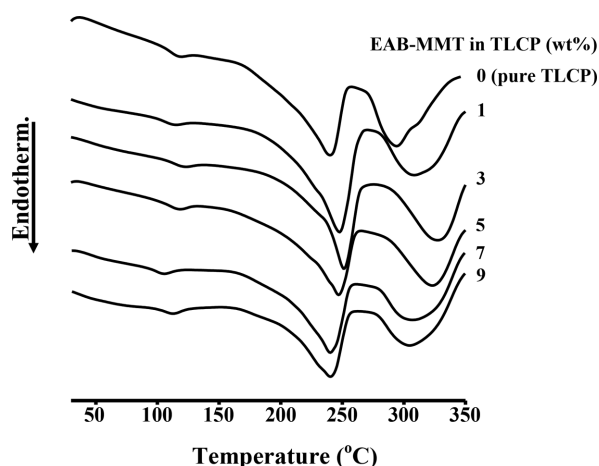
하였다. 이 결과는 이미 XRD와 TEM의 결과로도 설명이 가능하다.

Cloisite® 30B의 경우에는 유기화 점토의 함량을 1-9 wt% 까지 변화시켰지만 T_g 값은 105-108 °C로 거의 변화가 없었다. 이 결과는 상대적으로 Cloisite® 30B가 EAB-MMT에 비해 비록 점토의 층간 거리가 더 넓기 때문에 TLCP 매트릭스 내에 분산이 더 용이해 보이지만, 높은 함량으로 갈수록 TLCP의 분자 사슬의 움직임에는 큰 영향을 끼치지 못하는 것으로 판단된다. 또한 유기화 점토를 분산시켰을 때 EAB-MMT의 유기화 부분은 Cloisite® 30B에 비해 TLCP 구조와 더 유사하기 때문에 TLCP 분자 사슬과 유기화 점토 사이에 보다 나은 상호작용(interaction)으로 인해 더 증가한 T_g 값을 보인 것으로 생각된다.

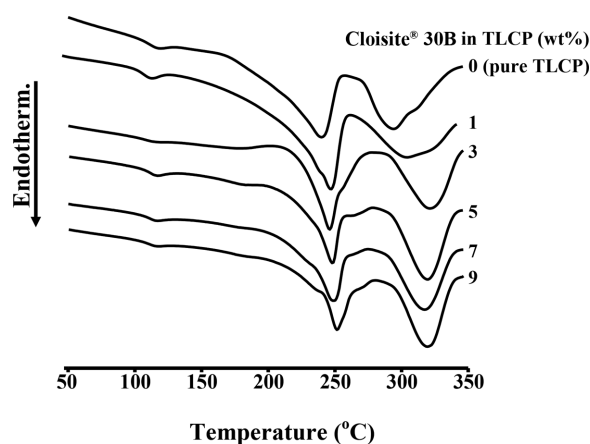
Table 2. General Properties of TLCP Hybrids with Various Organoclay Contents

Organoclay in TLCP (wt %)	EAB-MMT							Cloisite® 30B						
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_i (°C)	ΔT_{i-m}^a (°C)	$T_D^{i,b}$ (°C)	wt_R^{600c} (%)	LC phase	T_g (°C)	T_m (°C)	T_i (°C)	ΔT_{i-m} (°C)	T_D^i (°C)	wt_R^{600c} (%)	LC phase
0 (pure TLCP)	105	240	294	54	361	6	N ^d	105	240	294	54	361	6	N
1	104	249	308	59	367	18	N	107	250	309	59	368	6	N
3	113	255	328	73	380	20	N	106	249	321	72	352	7	N
5	108	250	321	71	361	23	N	106	248	317	69	349	11	N
7	98	240	307	67	349	22	N	107	249	317	68	346	15	N
9	100	240	305	65	345	22	N	106	249	316	67	348	22	N

^aTemperature range of liquid crystal phase. ^bAt a 5% initial weight-loss temperature. ^cWeight percent of residue at 600°C. ^dNematic.

**Figure 7.** DSC thermograms of TLCP hybrids with various EAB-MMT contents.

순수한 TLCP의 녹음 전이 온도(melt transition temperature, T_m)와 등방성 전이 온도(isotropic transition temperature, T_i) 값은 각각 240 °C 및 294 °C를 보였다. EAB-MMT의 TLCP 복합체 경우에는, 3 wt% 함량까지 넣었을 때 T_m 과 T_i 모두 증가한 것을 볼 수 있으며, 그 이상 함량에서는 T_g 의 경우와 마찬가지로 점점 감소하는 것을 볼 수 있었다. 예를 들어, EAB-MMT가 3 wt%가 첨가된 TLCP 복합체의 경우 T_m 과 T_i 가 각각 255 °C와 328 °C로, 순수한 TLCP에 비해 15 °C와 34 °C 가량 증가하였지만, 9 wt% 함량에서는 T_m 과 T_i 가 240 °C와 305 °C로 3 wt% 함량이 들어간 TLCP 복합체에 비해 각각 15 °C와 23 °C 가량 오히려 감소하였다. 이런 결과는 일반적으로 무기물질로 이루어진 점토 판상 자체가 높은 열 안정성을 가지고 있기 때문에 TLCP 내에 분산되어 있는 점토의 열 차폐 효과(heat insulation effect)로 인해 열 전달을 지연시켜 T_m 과 T_i 가 모두 증가된 것으로 보인다.³⁸ 하지만, 임계 농도 이상인 5 wt% 이상 함유된 경우에는 점토가 TLCP 복합체 내에 잘 분산이 되지 않고 서로 뭉쳐 상용성을 떨어뜨리고 열 차폐 효과를 감소시켜 열적 성질이 떨어지는 것으

**Figure 8.** DSC thermograms of TLCP hybrids with various Cloisite® 30B contents.

로 설명된다.^{39,40}

반면, Cloisite® 30B가 들어간 TLCP 복합체의 경우 1 wt% 함량까지 T_m 은 250 °C로 순수한 TLCP에 비해 10 °C 증가하였지만, 그 이후 9 wt%까지 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 이런 현상은 1 wt% 함량 이상에서는 점토의 열 차폐현상에 거의 영향을 주지 못함을 의미한다. 반면에, T_i 의 경우에는 3 wt% 유기화 점토 첨가 시에는 294 °C에서 321 °C로 무려 27 °C 증가하였지만 이후에 점토의 양을 9 wt%까지 증가시키면 T_i 는 감소하여 317~316 °C로 유기화 점토의 함량과 관계없이 비교적 일정한 값을 나타내었다. 이런 결과는 이미 EAB-MMT의 TLCP 복합체 경우에서 설명하였다.

액정상을 나타내는 온도 범위인 ΔT_{i-m} 은 EAB-MMT와 Cloisite® 30B의 두 가지 TLCP 복합체 모두 3wt%에서 ΔT_{i-m} 가 유독 가장 큰 값(73 °C와 72 °C)을 나타내었다. 액정 온도 범위는 액정상태에서 TLCP를 섬유나 필름으로 가공할 때 안정적인 온도 범위를 나타내는 지표로 다른 복합체에 비해서 3 wt%의 복합체를 액정상에서 가공할 때 월등 수월함을 알 수 있다. 이런 결과는 이미 설명한 T_g , T_m 및 T_i 의 경우와 일

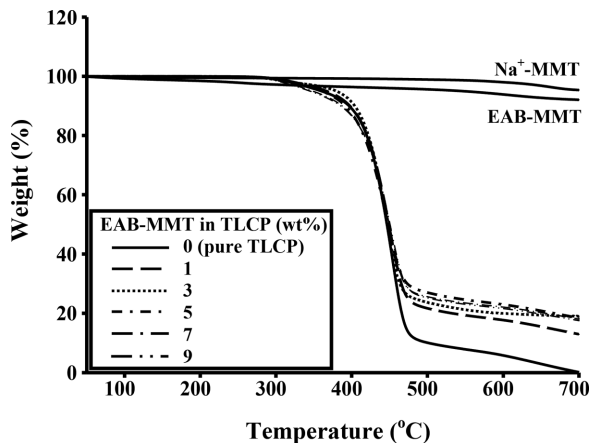


Figure 9. TGA thermograms of Na⁺-MMT, EAB-MMT, TLCP, and their hybrids.

치하였다.

Figure 9와 10에 두 가지 다양한 유기화 점토 함량을 포함한 TLCP 나노 복합체 TGA의 그림을 보였고 정리한 결과 값을 Table 2에 정리하였다. 순수한 TLCP의 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, T_D)는 361 °C에서 5% 열 분해가 시작되었으며, 두 종류의 유기화 점토 모두 소량의 점토를 첨가함으로써 T_D 가 증가하였다. 예를 들어, EAB-MMT의 경우에는 3 wt% 함량까지 증가시켰을 때 380 °C로 순수한 TLCP에 비해 19 °C가 증가하였고, Cloisite® 30B는 그 함량이 1 wt%일 때 368 °C로 7 °C가 증가하였다. 이러한 결과는 유기화 점토가 TLCP 매트릭스 내에 고르게 분산됨에 따라 열이 이동하는 경로를 효과적으로 차단하여 높은 온도를 가하였을 때 TLCP 성분의 휘발을 억제했기 때문에 T_D 가 증가한 것으로 설명된다.^{41,42} 그리고 각각의 유기화 점토에 대해서 9 wt%까지 함량을 증가시켰을 때 두 가지 유기화 점토의 경우 오히려 T_D 가 모두 감소하였다. 이는 높은 함량으로 갈수록 TLCP 매트릭스 내에서 유기화 점토가 고르게 분산되지 못하고 서로 뭉치기 때문에 열 안정성의 효과를 제대로 발휘하지 못하는 것으로 보이며 이런 결과 역시 이미 설명한 T_g , T_m 및 T_i 등의 열적 성질과 일치하였다. 두 복합체에서 600 °C에서의 잔류량(weight residue at 600 °C, w_{R600})은 유기화 점토의 함량이 증가할수록 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 열에 약한 유기화 부분이 먼저 분해되고 남은 무기물 실리케이트 층이 가지는 우수한 내열성에 기인한다.⁴³⁻⁴⁶ 또한 9 wt%까지 중합된 TLCP는 용해 가능한 여러 가지 용매를 찾아보았으나 녹일 수 없어 용액 점성도는 측정할 수 없었다.

전체적인 결과로부터 TLCP의 물성을 증가시키기 위해 사용한 두 가지 유기화 점토 중 같은 함량일 때에는 EAB-MMT가 Cloisite® 30B보다 열적 성질이 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 이미 앞에서 설명한대로 EAB-MMT

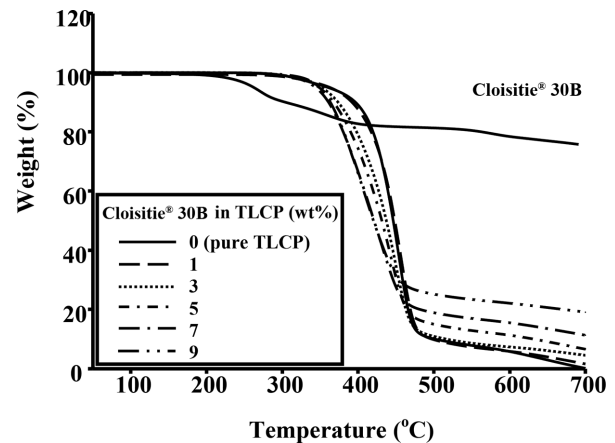


Figure 10. TGA thermograms of Cloisite® 30B, TLCP, and their hybrids.

의 유기화 부분이 Cloisite® 30B에 비해 TLCP 구조와 더 유사하여 TLCP 분자 사슬과 유기화 점토 사이에 보다 나은 상호작용(interaction)이 가능하기 때문이다.

액정상. 소량의 시료를 슬라이드 글라스(slide glass) 위에 넓게 뿌리고 커버 글라스(cover glass)를 덮은 후 가열된 핫스테이지(hot stage)에 넣은 후에 시료의 녹는점 이상에서 커버 글라스를 문질렀을 때 stir-opalescence가 나타남에 따라 합성된 TLCP 나노 복합체가 액정성을 가지고 있다는 것을 간단하게 육안으로 확인할 수 있었다. 그 후에 편광 현미경으로 자세한 액정상을 조사하여 다양한 함량의 두 가지 유기화 점토를 첨가한 TLCP 나노 복합체의 편광 현미경 사진을 얻어 Figure 11과 Figure 12에 각각 보였다.

260~290 °C 사이에서 EAB-MMT(Figure 11)와 Cloisite® 30B(Figure 12)가 0에서 9 wt%까지 포함된 TLCP 나노 복합체는 모두 실 모양(thread-like schlieren)의 구조를 갖는 전형적인 네마틱 상(nematic texture)이 관찰되었다. TLCP 내에 유기화 점토가 들어감에 따라 편광 현미경 상에서 일부는 완벽하게 보이지 않는 부분도 있었으나, 적어도 유기화 점토 9 wt% 함량까지는 액정상이 파괴되지 않는 것을 볼 수 있었다. 그 동안 오랜 연구 결과에서 많은 함량의 유기화 점토를 포함한 복합체는 적은 함량이 들어간 복합체보다 분산성이 월등 떨어지고, 또한 과량의 점토들이 서로 뭉쳐 TLCP 사슬 내의 메소겐이 재배향(reorientation)하는 것을 방해하여 액정상이 잘 보이지 않았다. 이런 비슷한 결과는 이미 여러 연구자들이 발표한 바 있다.^{38,47-49} 하지만, 앞서 발표된 여러 결과들은 대부분 낮은 유기화 점토의 농도인 6 wt% 이하까지만 액정상을 보인데 반해,^{27,38,50,51} 본 연구에서 제조한 TLCP 나노 복합체는 유기화 점토를 9 wt%까지 첨가해도 액정성을 그대로 유지할 수 있었는데, 이러한 결과는 상용성 좋은 유기화 점토의 선정 및 *in-situ* 층간 삽입법을 이용하여 점토 층 사이에 효과적으로 고분자 사슬을 침투하게 하여 분산성을

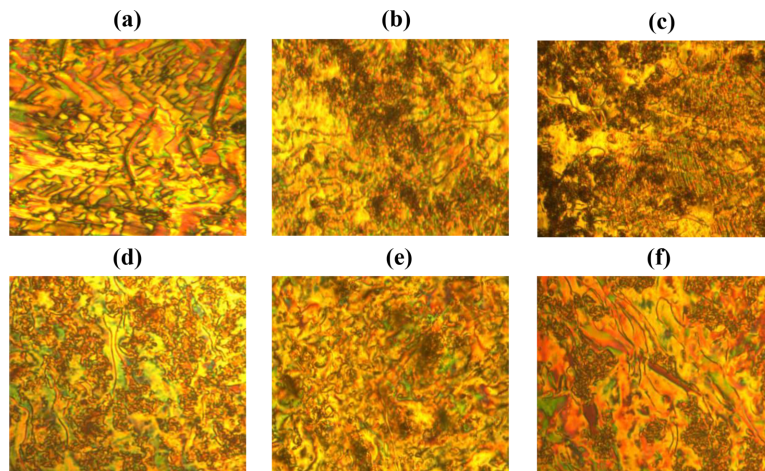


Figure 11. Polarizing optical micrographs of EAB-MMT in TLCP hybrids containing (a) 0 (pure TLCP); (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 7; (f) 9 wt% organoclay (magnification $\times 250$).

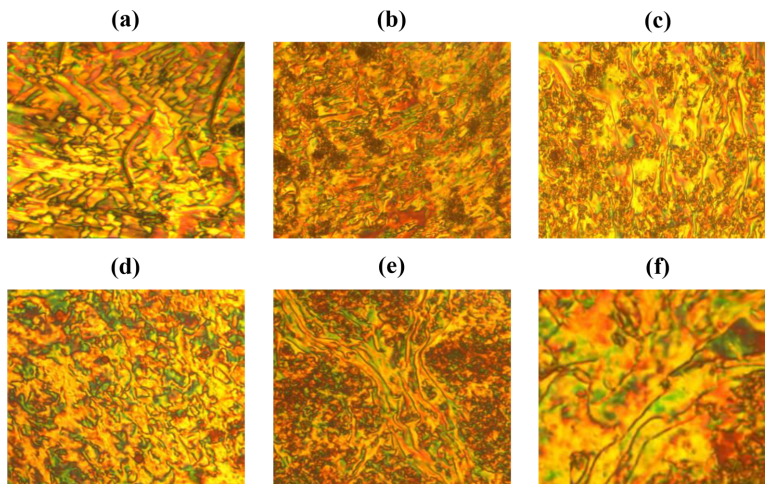


Figure 12. Polarizing optical micrographs of Cloisite® 30B in TLCP hybrids containing (a) 0 (pure TLCP); (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 7; (f) 9 wt% organoclay (magnification $\times 250$).

극대화한 결과로 해석된다.

결 론

친수성을 가지는 Na^+ -MMT에 친유성을 부여하기 위해 ethyl 4-aminobenzoate를 양이온 교환 반응을 통하여 유기화 점토인 EAB-MMT를 합성하였다. TLCP를 만들기 위해 먼저 단량체를 합성하였고, 네 단계의 단량체 합성 과정을 통해 최종 단계에서 새로운 단량체인 4-(4-acetoxy-1,4-phenyleneoxy-tetramethyleneoxy)benzoic acid를 합성한 후 NMR과 FTIR을 통하여 합성 여부를 확인하였다. 이 후 합성된 단량체에 유기화 점토인 EAB-MMT와 Cloisite® 30B를 1-9 wt%까지 사용하여 *in-situ* 증간 삽입 중합법을 통해 유기화 점토/TLCP 나노 복합체를 제조하였고, 점토의 함량 변화에 따라 모폴로

지, 열적 특성 및 액정성을 관찰하였다. XRD와 TEM을 통해 낮은 함량의 유기화 점토에서는 큰 뭉침 없이 비교적 균일하게 분산된 것을 볼 수 있었으나, 그 함량이 증가할수록 점토가 서로 뭉치는 것을 확인할 수 있었다. 소량의 유기화 점토를 첨가함으로써 열적 특성이 증가된 것을 볼 수 있었고, 임계 온도 이상에서 유기화 점토의 함량이 증가할수록 열적 성질은 감소하거나 일정한 값을 보였다. 모든 조성에서 액정상이 관찰되었으며, 전형적인 실 구조의 네마틱 상이 관찰되었다. 일반적으로 TLCP 나노 복합체에서 유기화 점토에 의해서슬 내에 존재하는 메소겐의 재배향을 방해하여 액정성이 파괴되는 것을 볼 수 있으나, 본 연구에서는 적어도 유기화 점토 9 wt% 함량까지는 액정성이 유지되는 것을 알 수 있었다.

전체적으로 볼 때 소량의 유기화 점토 분산만으로도 액정성을 유지하면서 TLCP의 열적 특성을 향상시키는데 매우 효

과적임을 알 수 있었고, 전체적인 열적 성질에서는 EAB-MMT가 Cloisite® 30B에 비해 더 효과적이었다.

감사의 글: 본 논문은 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업으로 지원된 연구결과임(고강력 열방성 액정 폴리에스터 섬유개발, 10063420).

참 고 문 헌

1. M. Iqbal and T. J. Dingemans, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 863 (2011).
2. B. K. Chen, S. Y. Tsay, and J. Y. Chen, *Polymer*, **46**, 8624 (2005).
3. G. Guerriero, R. Alderliesten, T. Dingemans, and R. Benedictus, *Prog. Organ. Coatings*, **70**, 245 (2011).
4. S. Rendon, W. R. Burghardt, R. A. Bubeck, L. S. Thomas, and B. Hart, *Polymer*, **46**, 10202 (2005).
5. M. Bagheri and R. Z. Rad, *React. Funct. Polym.*, **68**, 613 (2008).
6. Y. H. Tang, P. Gao, L. Te, and C. Zhao, *Polymer*, **51**, 514 (2010).
7. M. Iqbal and T. J. Dingemans, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2174 (2010).
8. T. Rath, S. Kummer, R. N. Mahaling, B. B. Khatua, C. K. Das, and S. B. Yadaw, *Mater. Sci. Eng. A*, **490**, 198 (2008).
9. Z. Ming and D. H. Chang, *Macromolecules*, **38**, 9602 (2005).
10. X. Yu, C. Wei, D. Xu, C. Lu, J. Yu, and S. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3899 (2007).
11. C. Ren and P. Gao, *Polymer*, **53**, 3958 (2012).
12. K. Severing, E. S. Fischer, A. Hasenhindl, H. Finkelmann, and K. Saalwachter, *J. Phys. Chem.*, **110**, 15680 (2006).
13. S. Bose, N. Pramanik, C. K. Das, A. Ranjan, and A. K. Saxena, *Mater. Des.*, **31**, 1148 (2010).
14. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
15. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 664 (1987).
16. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
17. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).
18. R. S. Porter, J. M. Jonza, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
19. G. M. Whitesides, T. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312 (1991).
20. H. Gleiter, *Adv. Mater.*, **4**, 474 (1992).
21. B. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
22. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
23. S. H. Hwang, S. W. Paeng, J. Y. Kim, and W. Huh, *Polym. Bull.*, **49**, 329 (2003).
24. D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, and C. A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **14**, 3837 (2002).
25. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
26. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
27. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
28. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
29. W. F. Jaynes and J. M. Bigham, *Clays Clay Miner.*, **35**, 440 (1987).
30. K. Kawasaki, T. Ebina, F. Mizukami, H. Tsuda, and K. Motegi, *Appl. Clay Sci.*, **48**, 111 (2010).
31. M. H. Jung, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **31**, 428 (2007).
32. M. R. Ham, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **37**, 225 (2013).
33. J.-H. Chang, M. Ham, and J. C. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 8783 (2014).
34. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
35. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
36. M. W. Noh and D. C. Lee, *Polym. Bull.*, **42**, 619 (1999).
37. S. L. C. Hsu and K. C. Chang, *Polymer*, **43**, 4097 (2002).
38. J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
39. R. Vendamme, S. Y. Onoue, A. Nakao, and T. Kunitake, *Nat. Mater.*, **5**, 494 (2006).
40. K. Haraguchi, M. Ebato, and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **18**, 2250 (2006).
41. T. D. Fomes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
42. X. S. Petrovic, L. Javni, A. Waddong, and G. J. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
43. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
44. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
45. E. P. Giannelis, *Appl. Organometal. Chem.*, **12**, 675 (1998).
46. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
47. J.-H. Chang, C. H. Ju, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 387 (2006).
48. J.-H. Chang and D. K. Park, *Polym. Korea*, **24**, 399 (2000).
49. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Polymer*, **42**, 1281 (2001).
50. Y. H. Ahn and J.-H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1479 (2008).
51. U. Min and J.-H. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 517 (2011).