

PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체에서의 분자량에 대한 영향

구종민 · 김미정 · 최민호 · 김상옥 · 정인재[†]

한국과학기술원 화학공학과
(2001년 6월 19일 접수, 2001년 8월 3일 채택)

The Effect of Molecular Weight of PP-g-MA/Layered Silicate the Nanocomposites

Chong Min Koo, Mi Jung Kim, Min Ho Choi, Sang Ouk Kim and In Jae Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Kusong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 19 June 2001; accepted 3 August 2001)

요 약

분자량이 다른 PP-g-MA를 매트릭스로 사용하여 용융삽입법을 통하여 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체를 제조하여, 분자량효과를 살펴보고 최종 모폴로지가 기계적 물성 및 유변학적 거동에 어떤 영향을 주는지를 살펴보았다. 매트릭스 고분자의 분자량의 차이는 고분자의 삽입속도(intercalation rate) 뿐 아니라 최종 형태구조(morphology)에도 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 분자량이 작은 LMPP가 분자량이 큰 HMPP보다 더 빠른 삽입속도를 보였으며 큰 분자량의 HMPP의 경우 C18M에 단지 삽입(intercalation) 됨에 반해 분자량이 작은 LMPP는 C18M을 박리(exfoliation)시킨다. 또한 최종 실리케이트 층의 분산도 차이는 기계적특성 및 유변학적 거동에 크게 영향을 미쳤다. 분산도가 높은 박리형의 나노복합체는 실리케이트 함량에 따라 상대 점도 증가 폭이 가장 컸으며 분산도가 가장 낮은 HMPP/MMT 복합체는 점도 증가가 거의 없었다.

Abstract – The effect of molecular weight of matrix polymer for the maleated polypropylene/clay nanocomposites prepared by melt intercalation method was investigated. Two kinds of maleated polypropylenes with similar grafting level of maleic anhydride, but with different molecular weight, were used. The molecular weight of a matrix polymer profoundly affects not only the intercalation kinetics but also the final morphology of maleated polypropylene nanocomposites. One maleated polypropylene(LMPP) with low molecular weight fast exfoliates and the other(HMPP) with high molecular weight slowly intercalates into the organically modified clay. In addition, the final morphology has a significant influence in the mechanical and rheological properties. The exfoliated nanocomposite shows the largest increase of the mechanical and rheological properties. The deintercalated nanocomposite shows the smallest increase of the properties.

Key words: Polypropylene, Montmorillonite, Nanocomposite, Morphology, Molecular Weight

1. 서 론

고분자/층상실리케이트(PLS) 나노복합체는 산업적 응용가능성 면에서 뿐만 아니라 학문적인 면에서 많은 관심을 가지고 있다. PLS 나노복합체는 소량의 층상실리케이트 첨가에도 큰 기계적 및 열적 특성, 기계 투과 감소의 향상 등을 얻을 수 있으며 이러한 장점은 재료를 경량화시키고 소재의 경제성을 높일 수 있다[1-12]. 또한 PLS 나노복합체는 미세한 공간(confined geometry) 안에서의 고분자 사슬의 거동[16-24] 및 고분자/나노입자의 상변화거동 등에 모델계로 사용될 수 있다[25-32]. 특히 상변화거동 등은 PLS 나노복합체의 최종 모폴로지나 물성 등을 이해하는데 중요한 역할을 한다.

지금까지 대부분의 PLS 나노복합체 연구들은 제조적인 측면에 초점이 맞춰져 있었다. 특히 고분자에 층상실리케이트 분산도 아주 높고 최적의 성능을 발휘할 수 있는 박리형(exfoliation) 형태구조의 PLS 나노복합체 제조에 중점을 두고 연구가 되고 있다. PLS 나노복합체의 최종 형태구조는 층상실리케이트, 고분자, 유기치환체 등 사이의 상호작용에 의해 결정이 된다. 층상실리케이트는 강한 상호작용을 가지는 1 nm 두께의 판상이 층상으로 겹쳐있는 구조를 갖기 때문에 고분자가 엔트로피 손실(entropic loss)을 감수하고 층상실리케이트의 좁은 틈 사이를 침투하여 삽입형(intercalation) 더 나아가 박리형 구조의 나노복합체를 얻기 위해서는 고분자와 실리케이트 사이의 강한 상호작용 즉 충분한 상용화 특성이 있어 엔탈피이득(enthalpic gain)이 있어야 한다[27-32]. 지금까지 대부분의 연구들이 층상실리케이트의 유기치환체로의 유기화나 고분자의 변성에 의해 고분자와 층상실리케이트의 상용화를 높이는데 초점을 맞춰 연구들이 진행되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chung@cais.kaist.ac.kr

또한 최근에 PLS 나노복합체의 최종 형태구조에 고분자의 분자량이 미치는 효과에 대한 논의가 있었으며 고분자의 분자량이 증가함에 따라 mixing에 의한 entropic gain이 감소하여 고분자와 실리케이트사이의 상용성이 점점 떨어지게 된다고 보고되었지만[27-32] 실험적으로는 Giannelis and coworkers에 의해 분자량이 intercalation kinetics에는 영향을 미치지 않지만 최종 형태구조에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다[19-21].

본 연구에서는 용융삽입법에 의해 제조한 PP-g-MA(maleated polypropylene)/층상실리케이트 나노복합체를 모델 계로 사용하여 분자량이 고분자의 삽입속도 뿐 아니라 최종 형태구조에도 영향을 주는 것을 확인하였다.

2. 실험

2-1. 물질

본 연구에 사용된 고분자는 Table 1에 정리되었으며 분자량이 큰 maleic anhydride(MA)로 그래프트된 폴리프로필렌 HMPP와 분자량이 작은 LMPP를 사용되었다. LMPP는 호남석유화학에서 제공받았으며 HMPP는 이전의 실험에서 얻은 solid phase grafting method[33]에 의해 제조된 것이었다. 층상실리케이트는 순수한 sodium montmorillonite(MMT)와 octadecylammonium으로 치환된 montmorillonite(C18M)를 사용하였다. 나노복합체는 용융삽입법에 의해 200 °C에서 제조되었다.

2-2. 측정

사용한 두 종류의 PP-g-MA에서 MA의 그래프트율은 FTIR(Bomem-MB-100)[34], ^1H NMR(Bruker-AMX-500)[35], 그리고 원소 분석(HERAEUS; CHN-O-Rapid)[35]을 이용하여 측정하였다. 나노복합체의 제조여부는 Rigaku X-ray generator($\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda=0.15406$ nm)를 사용하여 관찰하였다. 또한 충전제의 분산상태는 TEM(Philips CM-20)를 사용하여 확인하였다. PP-g-MA/C18M 나노복합체의 열기계특성(thermomechanical property)을 분석하기 위해서 DMA(Universal V2.5H TA Instruments) 측정을 하였으며, 진동수는 1 Hz, 승온 속도는 3 °C/min였다. 유변학적 특성은 Parallel-plate(지름: 25 mm)가 장착된 ARES Rheometer를 이용하여 200 °C의 온도에서 측정하였고, 모든 선형 점탄성 영역 안에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PP-g-MA의 특성화

Table 1에 PP-g-MA의 특성을 명시하였다. 서론에서 언급했듯이 최종 형태구조에 고분자의 구조가 미치는 영향이 상당히 크므로 고분자의 분자량 효과를 살펴보기 위해 본 실험에서 사용할 두 PP-g-MA의 MA 그래프트율을 FTIR, NMR, 원소분석을 통해 살펴보았다. 보통의 PP와 MA와 두 종류의 PP-g-MA의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1

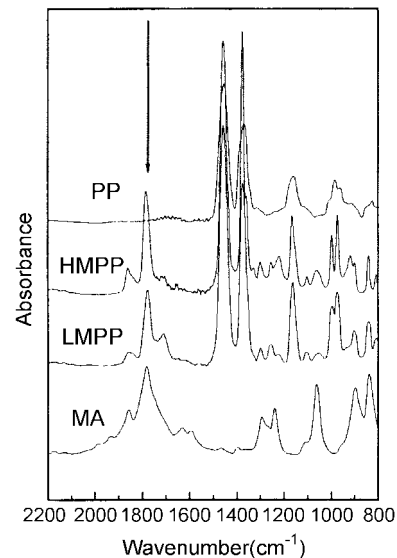


Fig. 1. FTIR spectra of pure PP, maleic anhydride, HMPP and LMPP.

에서 MA는 1,860 cm^{-1} 과 1,780 cm^{-1} 에서 C=O의 anti-symmetric stretching band와 symmetric stretching band를 각각 나타내고, PP는 C=O band가 없으며, HMPP와 LMPP 경우 또한 1,860 cm^{-1} 과 1,780 cm^{-1} 근처에서 C=O의 anti-symmetric stretching band와 symmetric stretching band를 각각 나타낸다. 두 고분자의 MA정도를 확인하기 위해 폴리프로필렌의 전형적인 피크인 1,170 cm^{-1} 에서의 피크를 기준으로 상대흡수(relative absorbances)($A_{\text{C=O}}/A_{1170}$)를 비교하였고 값이 거의 비슷하였으며 NMR 및 원소분석 결과는 이전 논문에서와 같은 방법을 사용하여 측정하였다[36]. ^1H NMR에 의하여 PP-g-MA에 그래프트된 MA의 양을 계산하는 방법은 MA에 있는 methine proton의 peak 면적을 propylene에 있는 methine proton의 peak 면적과 비교하여 무게 비율로 환산하는 것이다[12, 36]. 원소분석과 NMR을 이용한 결과가 정확히 일치하지는 않지만 실험오차를 고려할 때 거의 비슷한 결과로, HMPP와 LMPP는 MA의 그래프트율은 약 2.0% 정도로 비슷함을 알 수 있다.

3-2. Intercalation Kinetics

Fig. 2는 intercalation kinetics를 살펴보기 위하여 PP-g-MA와 C18M 혼합물을 200 °C에서 annealing 시간에 따른 X-ray 회절 패턴의 변화를 보여준다. C18M은 전체에 3 wt%였다. 열처리 실험 중 측정이 불가능하여 각 시료를 각 어닐링(annealing) 시간만큼 어닐링한 후 급냉시킨 후 관측하였다. Fig. 2(a)는 HMPP와 C18M 혼합물의 X-ray 회절 패턴으로서 초기에 $t=0$ 에서는 C18M의 $2\theta=4.87^\circ$ 에서 (001) 피크가 나타나고있다. Bragg's law를 이용하여 C18M의 층간 거리를 계산하여 18.13 Å의 값을 얻었다. HMPP와 C18M 혼합물을 어닐링함에 따라 (001) 피크는 점점 소각쪽으로 이동하며 이는 고분자가 층상 실리케이트의 층간으로 삽입되고 있음을 보여주며 약 1시간후면 어닐링하더라도 (001) 피크는 약 $2\theta=2.6^\circ$ 에서 더 이상 이동하지 않고 유지됨을 알 수 있다. 반면에 Fig. 2(b)의 LMPP와 C18M 혼합물은 좀 다른 X-ray 회절 패턴을 보인다. C18M의 (001) 피크는 어닐링이 시작하자마자 사라짐을 확인할 수 있으며 이는 층상실리케이트가 30초 이내에 이미 박리(exfoliation)가 완료됨을 의미한다. 즉 Fig. 2에서 우리는 두 가지 사실을 확인할 수 있다. 첫째, 분자량이 큰 HMPP는 분자량이 작은 LMPP에 비해 느린 삽입속도를 보인다. 이는 삽입속도가 고분자의 확산속도에 의존하기 때문이다[19-21]. 둘째, 분자량이 큰 HMPP는 C18M에 단지 삽입됨에 반해 분자량이 작은 LMPP는 C18M을 박리시킨다. 즉 고분자의 분자량차이는 삽입속도

Table 1. The characterization of two types of maleated polypropylene

	LMPP	HMPP
T_m^a (°C)	156.9	159.1
M_w^b	59,000	185,000
$PDI(M_w/M_n)^b$	2.3	5.6
Graft level(%)	$A_{\text{C=O}}/A_{1170}$	
	^1H NMR	
	Elemental analysis	
	1.8	1.9
	2.0	2.4
	1.9	1.9

^aobtained from 2nd heating scan with heating rate of 10 °C/min.

^bmeasured by GPC

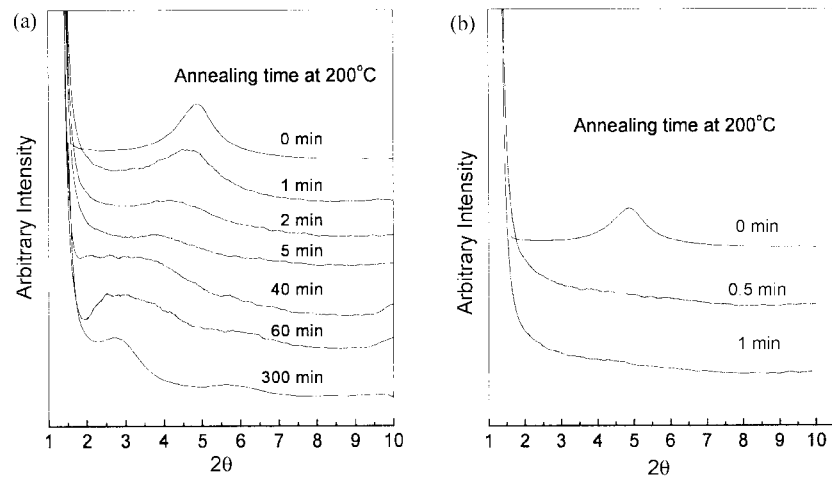


Fig. 2. XRD patterns of HMPP/C18M3(a) and LMPP/C18M3(b) as a function of annealing time at 190 °C.

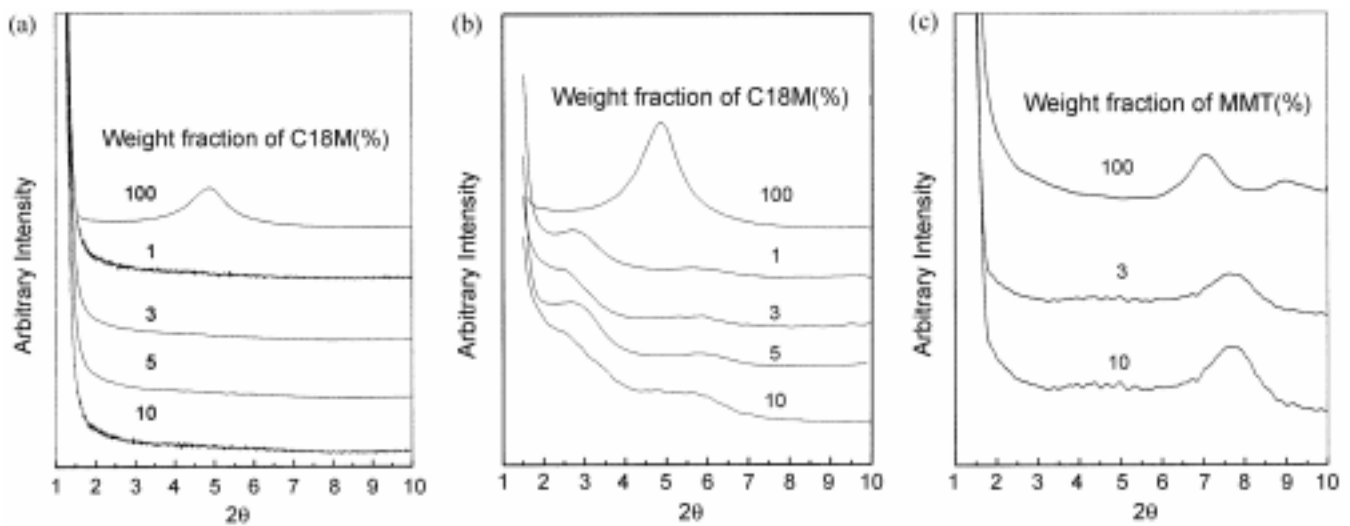


Fig. 3. XRD patterns of LMPP/C18M(a), HMPP/C18M(b) and HMPP/MMT(c) with the amounts of clay. The inset in Fig. 4a shows the SAXS.

뿐 아니라 최종 형태구조에도 영향을 미침을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 용융삽입법에 의해 제조된 세 종류의 PP-g-MA/C18M의 X-ray 회절 패턴을 보여준다. Fig. 3(a)는 LMPP/C18M 나노복합체의 X-ray 회절 패턴으로서 C18M이 10 wt%까지는 박리형 형태를 가짐을 확인할 수 있으며 Fig. 3(b)의 HMPP/C18M 나노복합체는 C18M의 양에 관계없이 삽입형 모폴로지를 가짐을 확인할 수 있으며 Fig. 3(c)의 HMPP/MMT 복합체는 MMT의 양에 관계없이 고분자가 MMT에 삽입되지 않음을 보인다. 이상의 세 종류의 복합체의 모폴로지가 Table 2에 정리되었다.

Fig. 4는 PP-g-MA/충상 실리케이트 나노복합체의 TEM 사진을 보여 준다. 각 사진에서 보면 검은 부분은 실리케이트를 나타내고 밝은 부분

은 PP-g-MA를 나타낸다. Fig. 4(a)는 10 wt%의 C18M을 함유한 HMPP/C18M 나노복합체의 TEM 사진이다. 실리케이트 충상 구조가 그대로 유지되고 있는 것을 확인할 수 있으며 적층 되어 있는 층 수는 약 40에서 100층이 겹쳐져 있는 형태를 하고 있다. 층간 간격은 XRD에서 얻은 거리와 일치하는 약 3.5 nm를 보이고 있다. Fig. 4(b)는 10 wt% C18M을 함유한 LMPP/C18M 나노복합체의 TEM 사진이다. HMPP/C18M 나노복합체와 달리 각 실리케이트 층간이 완전히 박리 되어 있는 구조를 보이고 있다. 이런 결과들은 XRD 결과와 잘 일치함을 보인다.

최종 형태구조가 기계적 특성 및 유변학적 특성에 어떤 영향을 미치는지 확인하였다. Fig. 5는 LMPP/C18M, HMPP/C18M, HMPP/MMT 복

Table 2. Characterization of maleated polypropylene/clay nanocomposites

Wt% clay	Sample	Morphology	Sample	Morphology(2θ=d-spacing)	Sample	Morphology(2θ=d-spacing)
100	C18M	(4.87°=1.8 nm)	C18M	(4.87°=1.8 nm)	MMT	(7.03°=1.26 nm)
1	LMPP/C18M1	Exfoliated	HMPP/C18M1	Intercalated(2.74°=3.2 nm)		
3	LMPP/C18M3	Exfoliated	HMPP/C18M3	Intercalated(2.5°=3.5 nm)	HMPP/MMT3	Deintercalated(7.70°=1.15 nm)
5	LMPP/C18M5	Exfoliated	HMPP/C18M5	Intercalated(2.66°=3.3 nm)		
10	LMPP/C18M10	Exfoliated	HMPP/C18M10	Intercalated(2.45°=3.6 nm)	HMPP/MMT10	Deintercalated(7.67°=1.15 nm)

Values in brace represent 2θ and d-spacing calculated by using Bragg's law. LMPP/C18M5 describes the LMPP/C18M nanocomposite with 5 wt% C18M.

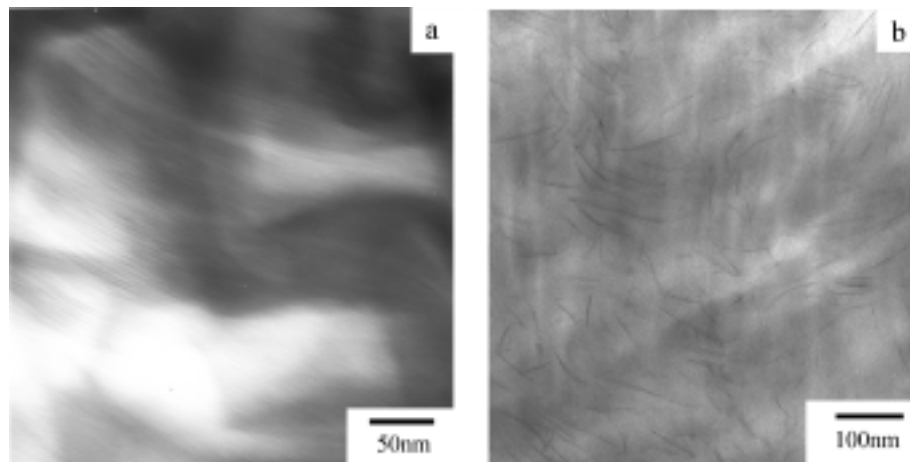


Fig. 4. Transmission electron micrographs of HMPP/C18M(a) and LMPP/C18M(b) with 10 wt% C18M.

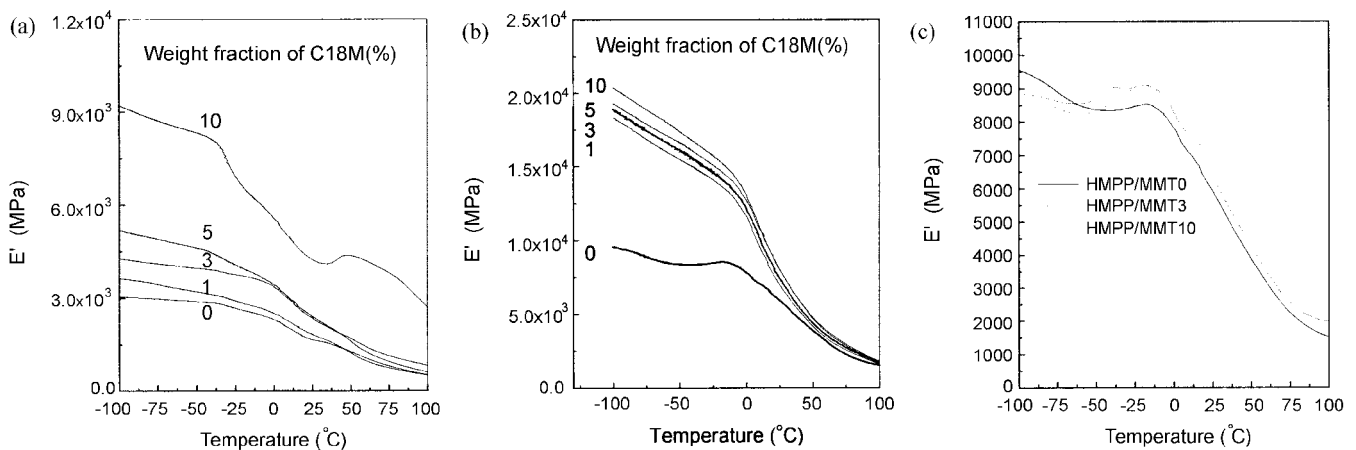


Fig. 5. Dynamic storage moduli(E') of LMPP/C18M(a), HMPP/C18M(b) and HMPP/MMT(c) as a function of temperature.

Table 3. Dynamic storage moduli of the nanocomposites and matrix polymers at various temperatures

	Storage modulus, GPa			
	-100 °C	-60 °C	-10 °C	30 °C
LMPP	3.0	2.92	2.48	1.60
LMPP/C18M10	9.21(3.01)	8.48(2.9)	6.08(2.45)	4.24(2.57)
HMPP	9.56	8.49	8.37	5.51
HMPP/C18M10	20.38(2.13)	18.03(2.12)	14.52(1.73)	7.13(1.32)
HMPP/Na-MMT10	8.74(0.91)	8.26(0.97)	8.85(1.06)	6.36(1.16)

Values in brace indicate the relative storage modulus to the matrix polymer.

합체의 온도에 따른 동적 저장탄성률의 변화를 도시하고있다. -100°C , -60°C , -10°C 그리고 30°C 에서 동적 저장탄성률의 값을 Table 3에 열거하였다. 세 종류의 복합체 모두 동적 저장탄성률은 순수한 고분자에 비해 실리케이트 첨가될 때 증가한다. 그러나 그 증가정도는 형태구조에 따라 차이를 보인다. 특히 실리케이트 함량이 커짐에 따라 고분자가 실리케이트에 삽입되지 않은 HMPP/MMT의 경우 매우 작은 증가정도를 보이며 박리형의 경우 큰 폭으로 증가함을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 LMPP/C18M, HMPP/C18M, HMPP/MMT 복합체의 용융상에서의 저장탄성률(G')을 나타낸다. 복합체의 종류에 관계없이 실리케이트 함량이 증가함에 저장탄성률은 증가하며, 종말 기울기(*terminal slope*) 또한 완만해지지만 복합체의 종류에 따라 그 변화정도는 다르다.

저장탄성률과 손실탄성률의 종말 기울기들은 Table 4에 정리되었다. 특히 박리형의 LMPP/C18M 나노복합체의 경우 실리케이트가 첨가됨에 따라 저장탄성률에 증가정도가 가장 컸으며 또한 삽입형의 HMPP/C18M 나노복합체의 경우가 삽입되지 않은 HMPP/MMT 보다 더 큰 저장탄성률의 증가를 보인다. 또한 종말 기울기 변화 정도 또한 박리형의 LMPP/C18M 나노복합체의 경우 가장 빠른 감소율을 보이는 반면 삽입되지 않은 HMPP/MMT 복합체의 경우 가장 느린 감소율을 보였다. 종말 기울기의 감소현상은 실리케이트가 나노 수준으로 분산 되어 있어 적은 양의 실리케이트 첨가됨에도 불구하고 실리케이트간의 상호 작용에 의해 나타나는 현상이며 이 현상은 항복(*yield*) 현상과 관계가 있다. 따라서 실리케이트의 분산도가 가장 큰 박리형의 LMPP/C18M 나노복합

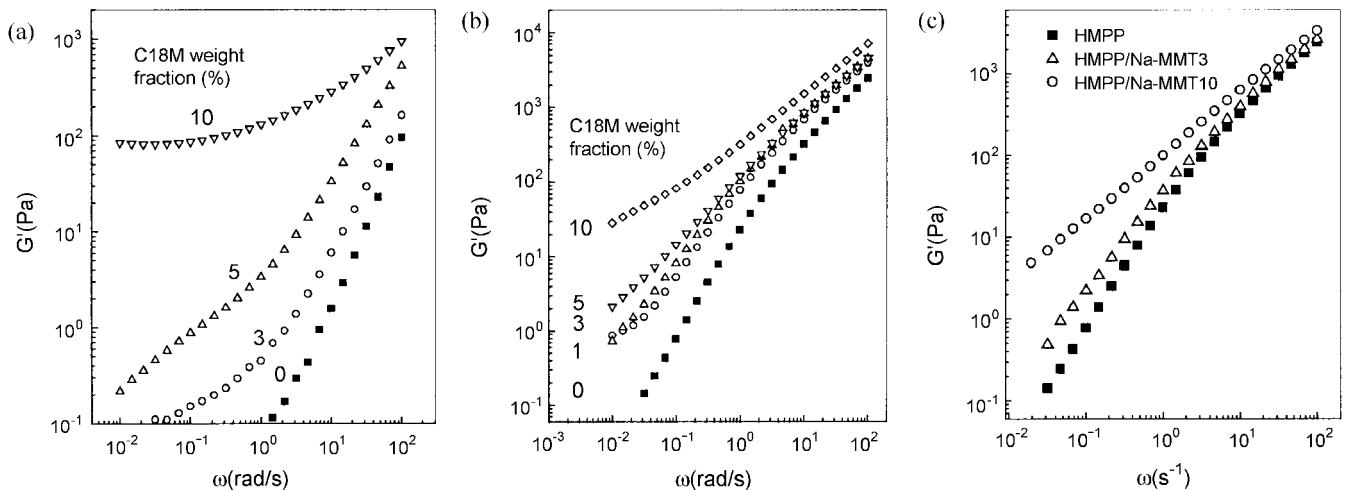


Fig. 6. Storage moduli(G') of LMPP/C18M(a), HMPP/C18M(b) and HMPP/MMT(c) with amounts of clay.

Table 4. Terminal slopes of G' and G'' vs ω for the various nanocomposites

Clay content (wt%)	LMPP/C18M		HMPP/C18M		LMPP/Na-MMT	
	G'	G''	G'	G''	G'	G''
0	1.61	1.00	1.51	0.98	1.51	0.98
1	1.10	0.97	0.96	0.97	-	-
3	0.61	0.88	1.08	0.91	1.24	0.96
5	0.58	0.76	0.85	0.84	-	-
10	0.00	0.17	0.48	0.67	0.78	0.70

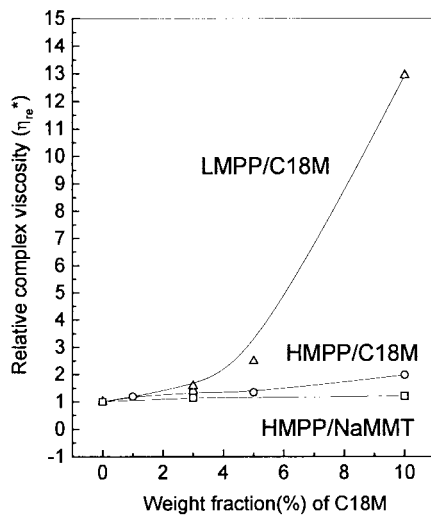


Fig. 7. The relative complex viscosity for LMPP/C18M, HMPP/C18M and HMPP/MMT composites with the amounts of clay at frequency 100.0 sec^{-1} .

체가 가장 빠른 감소율을 보이고 분산도가 가장 낮은 HMPP/MMT 복합체가 가장 느린 감소율을 보인다.

Fig. 7은 Fig. 6의 실험에서 진동수 100 s^{-1} 에서의 순수한 고분자를 기준으로 한 상대복합점도를 도시하였다. 예상할 수 있듯이 박리형의 LMPP/C18M 나노복합체의 경우 실리케이트가 첨가됨에 따라 복합점도의 증가정도가 가장 컸으며 또한 삽입형의 HMPP/C18M 나노복합체의 경우가 삽입되지 않은 HMPP/MMT 복합체보다 더 큰 복합점도의 증가

를 보인다. 이런 현상은 앞에서 설명하였듯이 분산 정도가 우수한 박리형의 나노복합체가 가장 우수한 충전효과를 보이며 분산도가 가장 낮은 HMPP/MMT 복합체가 가장 나쁜 충전효과를 보이는 것으로 이해할 수 있다.

4. 결 론

분자량이 다른 PP-g-MA를 매트릭스로 사용하여 층상실리케이트 나노복합체를 제조하여, 분자량효과를 살펴보았으며 최종 형태구조가 기계적 물성 및 유변학적 거동에 어떤 영향을 주는지를 살펴보았다. 매트릭스 고분자의 분자량의 차이는 고분자의 삽입속도 뿐 아니라 최종 형태구조에도 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 분자량이 작은 LMPP가 분자량이 큰 HMPP보다 더 빠른 삽입속도를 보였으며 큰 분자량의 HMPP의 경우 C18M에 단지 삽입됨에 반해 분자량이 작은 LMPP는 C18M을 박리시킨다. 또한 최종 형태구조의 차이는 기계적 특성 및 유변학적 거동에 크게 영향을 미쳤다. 분산 정도가 우수한 박리형의 나노복합체가 가장 우수한 충전효과를 보이며 분산도가 가장 낮은 HMPP/MMT 복합체가 가장 좋지 않은 충전효과를 보였다.

감 사

본 연구는 논문은 과학재단(KOSEF)을 통한 the Center for Advanced Functional Polymers와 2000년도 두뇌 한국 21사업에 의하여 지원되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1185(1993).
2. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1185(1993).
3. Gilman, J. W.: *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31(1999).
4. Giannelis, E. P.: *Adv. Mater.*, **8**, 29(1996).
5. Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, S. G. and Giannelis, E. P.: *Adv. Mater.*, **7**, 154(1995).
6. Hambir, S., Bulakh, N., Kodgire, P., Kalgaonkar, R. and Jog, J. P.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **9**, 446(2001).

7. Galgali, G., Ramesh, C. and Lele, A.: *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
8. Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M. and Usuki, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1918(2000).
9. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A.: *Macromolecules*, **30**, 6333(1997).
10. Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87(1998).
11. Kato, M., Usuki, A. and Okada, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
12. Usuki, A., Kato, M., Okada, A. and Kuraushi, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137(1997).
13. Kurokawa, Y., Yasuda, H. and Oyo, A.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1481 (1996).
14. Krokawa, Y., Yasuda, H., Kashiwagi, M. and Oyo, A.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1670(1997).
15. Furuichi, N., Kurokawa, Y., Fujita, K., Oyo, A., Yasuda, H. and Kiso, M.: *J. Mater. Sci.*, **31**, 4307(1996).
16. Vaia, R. A., Sauer, B. B., Tse, O. K. and Giannelis, E. P.: *J. Polym. Sci.*, **35**, 59(1997).
17. Hackett, E., Manias, E. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **12**, 2161 (2000).
18. Bujdak, J., Hackett, E. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
19. Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. and Giannelis, E. P.: *Macromolecules*, **28**, 8080(1995).
20. Krishnamoorti, R., Vaia, R. A. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **8**, 1728(1996).
21. Vaia, R. A. and Giannelis, E. P.: *Macromolecules*, **30**, 8000(1997).
22. Krishnamoorti, R., Vaia, R. A. and Giannelis, E. P.: *Macromolecules*, **30**, 4097(1997).
23. Ren, J., Silva, A. S. and Krishnamoorti, R.: *Macromolecules*, **39**, 3739 (2000).
24. Wang, K. H., Xu, M., Choi, Y. S. and Chung, I. J.: *Polymer Bulletin*, submitted.
25. Davidson, P., Batail, P., Gabriel, J. C. P., Livage, J., Sanchez, C. and Bourgaux, C.: *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 913(1997).
26. Gabriel, J. C. P. and Davidson, P.: *Adv. Mater.*, **12**, 9(2000).
27. Lyatskaya, Y. and Balazs, A. C.: *Macromolecules*, **31**, 6676(1998).
28. Balazs, A. C., Singh, C., Zhulina, E. and Lyatskaya, Y.: *Acc. Chem. Res.*, **32**, 651(1999).
29. Ginzburg, V. V., Singh, C. and Balazs, A. C.: *Macromolecules*, **33**, 1089 (2000).
30. Ginzburg, V. V. and Balazs, A. C.: *Adv. Mater.*, **12**, 1805(2000).
31. Balazs, A. C., Singh, C. and Zhulina, E.: *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
32. Ginzburg, V. V. and Balazs, A. C.: *Macromolecules*, **32**, 5681(1999).
33. Lee, S., Rengarajan, R. and Parameswaran, V.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1891(1990).
34. Sclavons, M., Carlier, V., Roover, B. D., Franquinet, P., Devaux, J. and Legras, R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205(1996).
35. Park, J. K., Yang, S. M., Ryu, B. K., Mun, H. S. and Lee, J. D.: "The Study on Development of Polymer Alloy by Blend Between Nylon and Polyolefin," 1993, Technical report for Honam Chem. Co. in Korea.
36. Kim, M. J., Choi, M. H., Koo, C. M., Kim, S. O. and Chung, I. J.: *HWAHAK KONHAK*, **38**, 691(2000).