

폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 제조 및 수분차단 특성

한 승 산 · 김 용 석[†] · 원 중 찬 · 이 재 흥 · 최 길 영

Preparation and Water Vapor Barrier Properties of PET/Nanohybrid PI Films

Seung San Han, Yong Seok Kim[†], Jong Chan Won, Jae Heung Lee, and
Kil-Yeong Choi

요 약

친유기 합성 층상실리케이트(STN)의 함량(1~9 wt%)을 변화하며 폴리아믹산/STN 나노복합재용액을 DMAc 및 THF/MeOH 혼합용매에서 각각 제조하였고, 이를 폴리에스테르 필름에 코팅하여 열적 이미드화 및 화학적 이미드화 반응을 통하여 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름을 제조하였다. XRD 및 TEM을 이용하여 제조된 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 미세 구조를 조사한 결과 박리형 폴리이미드 나노복합재가 제조되었음을 확인하였다. 표면의 모폴로지 변화는 AFM을 통하여 확인하였으며, 열적 및 기계적 특성은 TGA, DMA와 UTM을 통하여 측정하였다. 또한 STN이 첨가됨에 따라 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 수분투과도는 감소하였고, 화학적 이미드화에 의해 제조된 필름이 열적 이미드화에 의한 필름에 비해 좀더 우수한 수분 차단성을 보였다. 또한 상대적으로 비점이 낮은 THF/MeOH 혼합용매 시스템의 경우가 DMAc를 용매로 사용한 경우보다 더 향상된 수분 차단성을 보였다.

ABSTRACT

We have prepared polyester/nanohybridized polyimide films in the range of 1~9 wt% of organophilic synthetic layered silicate (STN). Firstly, poly(amic acid)/STN nanocomposite solutions were prepared via solution blending method in DMAc or THF/MeOH solution, and then cast on the polyester film followed by imidization reaction, thermal and chemical method respectively. XRD and TEM experiment showed that the STN was fully exfoliated through the polyimide matrix. Surface morphologies of nanohybridized polyimide films were characterized by AFM and thermal, mechanical properties were also confirmed by TGA, DMA and UTM each. And also, the water vapor permeabilities highly depended on the content of STN. The sample from chemical im-

· 2004년 3월 4일 접수(received), 2004년 3월 10일 채택(accepted)

· 한국화학연구원 고분자나노소재연구팀(Polymeric Nanomaterials Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yuseong-gu, Daejeon, 305-600, South Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: yongskim@kriect.re.kr

imidization route and THF/MeOH solvent system showed better water vapor barrier properties than thermal one and DMAc system.

KEYWORDS : NANOCOMPOSITE, WATER VAPOR PERMEATION, CHEMICAL IMIDIZATION, SURFACE MORPHOLOGY

1. 서 론

나노복합재는 서로 다른 성질을 가지는 이종의 매질에 크기와 화학적 특성이 정밀하게 제어된 구성단위를 나노 수준에서 복합화하여 고기능 또는 고성능의 물성이 부여된 신소재를 의미한다. 특히 층상 실리케이트 분산 고분자 나노복합재는 열가소성 수지, 열경화성 수지 및 탄성체 등의 고분자재료에 무기 충전제인 층상 실리케이트가 나노 크기로 박리 혹은 분산된 복합재료로서 이 중 층상 실리케이트는 삼차원적인 구조 중 어느 한 방향이 나노 크기가 되어야 한다. 현재까지 연구된 고분자 나노복합재는 ① 강도 및 강성, ② 가스 및 수분투과 억제 성능, ③ 난연 및 방염성, ④ 내마모성, ⑤ 고온안정성 등이 대폭 향상되어 신개념의 차세대 복합 소재로서의 가능성을 보인다.^[1-6] 이러한 여러 가지 특성 중 고분자 필름의 기체 차단 성능은 고분자의 밀도 및 결정화도, 분자량, 고분자 사슬의 배향, 가교도, 첨가제 그리고 필러의 형태 및 첨가량 등과 같은 여러 가지 인자에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 종횡비(aspect ratio)가 30~200 정도인 나노 크기의 층상 무기물이 균일하게 고분자의 매질 내에 분산되어 있는 경우, 기체 분자의 투과 경로가 길어져 기체 투과도가 상당 부분 감소하는 현상이 보고되어 있으며 많은 연구가 진행되고 있다.^[7,8] 이러한 가스 투과도의 효과적인 감소는 완전 박리형 나노복합재인 경우에 큰 효과가 나타난다고 알려져 있으나, 폴리이미드 나노복합재의 경우에는 주로 삽입형 나노복합재에 관한 발표가 주를 이루고 있다.^[9]

한편 대표적인 산업용 고분자인 폴리에스테르 필름(PET)은 우수한 인장강도, 충격강도 등의 장점 때문에 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 PET 수지는 온도 상승에 따라 여러 물성의 저하를 나타내므로 내열성 및 내화학약품성의 제고가 요구되어 왔으며, 최근에는 폴리에스테르 필름에 폴리이미드막을 형성함으로써 내열성 및 내화학약품성을 획기적으로 증가시킨 연구결과가

보고되어 있다.^[10]

이에 본 연구에서는 고분자 매질로써 폴리이미드를 선택하고, 친유기 층상실리케이트와 용액 혼합법을 통해 나노 수준에서 복합화하여 박리형 나노복합재를 제조하였고, 이를 폴리에스테르 필름에 코팅하고 이미드화하여 폴리에스테르 필름 위에 나노 복합화된 폴리이미드층이 위치된 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합 필름을 제조하였다. 또한 친유기 층상 스�멕타이트의 효과적인 분산과 이미드화의 최적조건을 연구하기 위하여 용매에 의한 영향과 열적 및 화학적인 방법^[11-13]으로 수행될 수 있는 이미드화 반응이 기체 투과도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 시약 및 재료

PET 필름은 (주)SKC의 SH71S (100 μm)을 사용하였으며, 폴리아미산(PAA)의 제조를 위해서 용매로서 Mitsubishi Gas Chemical사의 순도 99% 이상이며 수분함량이 50 ppm 미만인 N,N-dimethylacetamide (DMAc), 그리고 단량체로서 Daicel사에서 제조한 99% 이상 순도의 pyromellitic dianhydride (PMDA) 그리고, Wakayama Seika사의 99% 이상 순도의 4,4'-oxydianiline (ODA)를 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 또한 tetrahydrofuran (THF) 과 methyl alcohol (MeOH)은 Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였다. 3-picoline과 acetic anhydride (Ac₂O)는 각각 Aldrich Co.와 J. T. Baker에서 구입하였으며, 친유기성 합성 층상 실리케이트는 CO-OP Chemical Co. Ltd.의 합성 스�멕타이트인 상품명 Lucentite [Na_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si₄)O₁₀(OH)₂] 종류 중 트리옥틸 메틸암모늄(trioctylmethyl ammonium)으로 개질한 STN을 사용하였다.

2.1. 기 기

제조된 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름에서 친유기성 합성 층상 실리케이트의 삽입(intercalation) 및 박리(exfoliation) 여부를 확인하기 위해 XRD (Rigaku D/MAX-III B X-Ray Diffractometer)와 TEM (Hitachi H-7600) 분석을 행하였다. 그리고 AFM (Digital Instrument Nanoscope VI)을 이용하여 표면 모폴로지 및 구조를 확인하였으며, 수분투과도(Water Vapor Permeation)는 MOCON사의 Permatran-W3/31을 사용하여 측정하였다. 이미드화도는 Sens IR사의 ATR-FTIR Spectrophotometer (Travel IR Portable)를 이용하였으며, 열적 특성과 기계적 특성은 각각 TGA (TA Instrument 2950)와 UTM (ASTM D-822)을 통해 확인하였다.

2.2. 폴리아믹산(PAA)의 중합

PAA중합은 Table 1과 같은 조성비로 제조하였다. 질소분위기의 4구 플라스크에 ODA (6.01 g, 0.03 mol)를 반응 용매인 113 g의 DMAc에 용해한 후, 질소 분위기 하에서 6.54 g의 PMDA (0.03 mol)를 30분 동안 서서히 첨가하였다. 이로부터 고형분 함량이 10 wt%인 PAA를 제조하였고, 반응온도는 실온 이하의 온도로 조절하면서 4시간 동안 교반하였다. 이때 DMAc를 용매로 하여 0.5 dL/g의 농도로 30°C에서 측정된 고유 점도는 1.89 dL/g이었다. 또한 중합체 제조 시 반응 용매로서 THF/MeOH (4:1 중량비)을 사용하였을 경우에, 고유점도는 0.76 dL/g이었다.

2.3. PAA/STN 나노복합용액의 제조

PAA/STN 나노복합용액을 제조하기 위해서 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기하에서 제조한 PAA 용액 20.0 g을 투입하였다. 이어 100 mL의 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 PAA 고형분 함량의 1~9 wt%인 STN을 각각 30분에 걸쳐 자석 교반기로 고르게 분산하였다. 이 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 PAA에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계 교반기를 이용, 12시간 동안 강하게 교반하여 STN의 함량이 1~9 wt%인 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다.

2.4. 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 제조

PAA/STN 나노복합용액을 PET 필름을 기판으로 크린벤치(clean bench)에서 자동도공장치(auto film applicator)와 닥터블레이드(Doc-tor's blade)를 이용하여 균일한 두께로 코팅한 후, 복합필름 도포층을 진공오븐에서 50°C, 90분 동안 건조하였다. 건조 후의 자체 지지 필름을 유리판에서 박리한 후 필름 지지틀에 고정시키고 대류오븐에서 120°C에서 1시간, 180°C, 1시간씩 각각 열처리하여 두께가 30~40 μm 에이르는 PI 나노복합재가 코팅된 투명 PET 필름을 제조하였다. 열적 이미드화 경우에는 일반적으로 250~400°C까지 열처리를 요구되지만 이 때 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 코팅의 기준 필름인 PET의 열변형을 고려하여 180°C까지만 열처리하기 때문에 완전한 이미드화를 위해 3-picoline과 Ac₂O를 사용한 화학적 이미드화 방법을 기재인 폴리에스테르 필름의 코팅 전에 실행하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

나노복합재 매질의 전구체로서 폴리아믹산을 합성하였다. PMDA와 ODA를 DMAc 및 THF/MeOH 혼합용매에서 중합하여 0.76~1.89 dL/g의 고유점도를 가지는 폴리아믹산 용액을 얻었다(Table 1). THF/MeOH 의 4:1 부피비 혼합용매에서는 폴리아믹산 용액이 침전되지 않고 단일상의 고분자용액을 형성하였으며, DMAc에서 중합된 폴리아믹산에 비하여 고유점도가 상대적으로 작았지만 폴리이미드 필름을 형성하기에 충분한 고유 점도의 폴리아믹산 용액을 얻을 수 있었다. 고분자/층상 실리케이트 나노복합화는 용액 혼합법^[14-17]을 이용해 실온에서 실시하였다. 이를 유리 기판 위에 코팅하고 열처리를 통해 폴리이미드 나노복합필름을 제조하였고 이를 분석하였다.

우선 폴리이미드 매트릭스에 친유기 층상 실리케이트인 STN이 효과적으로 분산 및 박리되었는지의 여부를 확인하기 위하여 XRD를 측정하였다. 먼저 STN의 XRD 결과를 Figure 1의 윗부분에 나타내었으며 5 wt%의 STN과 나노복합화된 폴리이미드 필름의 XRD 결과를 그 아래에 나

Table 1. Preparation of PI/STN Nanocomposite Films

Code	STN (wt%)	Monomer (g)		Solvent	IV ^a (dL/g)	Solid content (%)
1	-	ODA (6.01)	PMDA (6.54)	DMAc	1.89	10 wt.%
2D	5	ODA (6.01)	PMDA (6.54)	DMAc	1.89	
2TM				THF/MeOH (4:1)	0.76	

^aIV : Inherent viscosity; measured in DMAc, 0.5 g/dL at 30°C

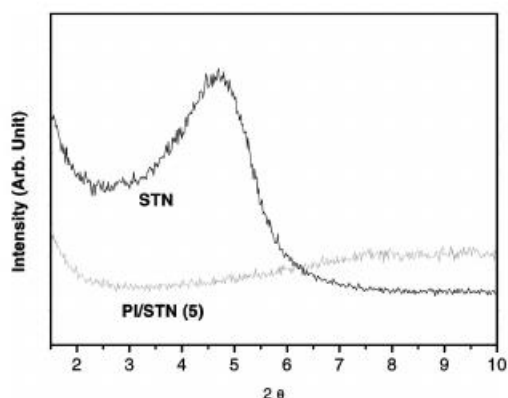


Figure 1. XRD patterns of synthetic smectite STN and PI/STN (5) nanocomposite film.

타내었다. Figure 1로부터 STN은 18.8 Å ($2\theta = 4.7^\circ$)의 층간 거리를 가지는 친유기 층상 실리케이트임을 확인할 수 있었다. 반면 폴리이미드와 복합화된 PI/STN 시편(STN함량 5 wt%)의 XRD 결과에서는 STN의 층간 거리(18.8 Å)에 해당하는 피크를 확인할 수 없었다. 이는 폴리이미드와 STN이 성공적으로 나노복합되었음을 반증하는 하나의 증거이다. 본 연구에서 제조된 PI/STN 나노복합필름의 보다 정밀한 모폴로지를 확인하기 위하여 TEM 실험을 병행하였고 이 결과를 Figure 2에 나타내었다. XRD 결과와 마찬가지로 STN의 층상 입자들이 수 나노 크기로 완전히 분산되어 있음을 확인하였다. 이는 본 연구에서 제조된 PI/STN 나노복합필름이 완전 박리되어 있음을 의미한다.^(18,19)

Table 2에 나타낸 바와 같이 나노충진재로서 층상 실리케이트를 사용하였을 때와 단지 PI만 사용하였을 경우의 수분투과도 특성을 측정하였다. 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 수분투과도는 나노복합화하지 않은 폴리에스테르/폴리이미드 필름에 비하여 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 STN이 층횡비가 30~200 정도

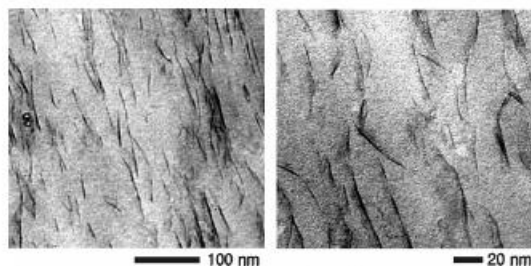


Figure 2. TEM image of PI/STN (5) nanocomposite films.

의 큰 판상 구조를 가지고 있어 수증기의 투과경로를 길게 하므로 수분투과도가 낮아지게 된 것을 의미한다. 일반적으로 열적 이미드화 방법을 사용하는 경우에는 250~400°C까지 열처리가 요구되지만 본 연구에서는 폴리에스테르/폴리이미드 나노복합필름의 코팅 기준 필름인 PET의 열변형을 고려하여 진공 하에서 180°C까지 열처리를 진행하기 때문에 완전한 이미드화가 어렵다. 또한 화학적 이미드화 방법을 사용하는 경우에는 비록 매우 높은 수준의 이미드화에 이르렀을지라도, 완전한 용매제거를 위해 반드시 열처리가 요구된다. 그 이유는 화학적 이미드화를 위한 촉매 혼합 용액이 팽윤된 필름에 확산되어 잔류되면 필름의 수분 투과도를 크게 증가시키는 효과가 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 화학적 이미드화 촉매로서 3-picoline 및 Ac₂O를 이용하였고, 최종적으로 진공 하에서 180°C로 열처리하여 잔류용매 제거 및 이미드화를 완성하였다. 이러한 이유에서 이미드화의 경로에 따른 수분투과도의 변화를 관찰하기 위하여 두 가지의 서로 다른 시편을 제작하였으며, 각각 FT-IR을 측정하였다. 폴리이미드의 C-N-C에서 유래되는 1370 cm⁻¹ 과 벤젠고리에서 유래되는 1496 cm⁻¹의 상대적인 피크의 비를 측정하고 다음의 수식을 이용하여 이미드화도(DI, Degree of imidization)를 구하였고 이를 Figure 3에 나타내었다.

Table 2. Water Vapor Permeation of PET/nanohybrid PI-STN (5 wt%) Films

Code	Imidization	Ac ₂ O (g)	Py (g)	Thermal treatment (min)				Composite film thickness (μm)	Water vapor permeation ^a
				30℃	50℃	120℃	180℃		
1-T	Thermal				90	60	60	133	8.343
1-C	Chemical	0.49	1.79	90	90	60	60	131	8.102
2D-T	Thermal				90	60	60	135	7.282
2D-C	Chemical	0.49	1.7	90	90	60	60	138	6.768
2TM-T	Thermal				90	60	60	134	7.217
2TM-C	Chemical	0.49	1.79	90	90	60	60	138	6.682

^aUnit: g/m²/day, at 23℃, 90% RH

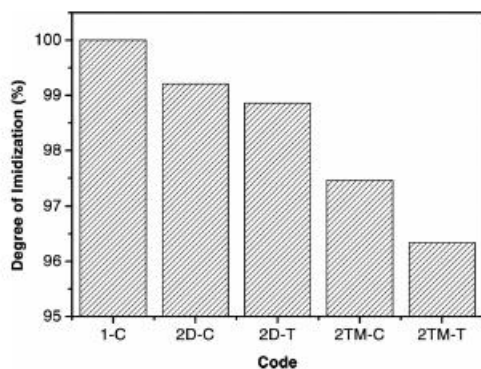


Figure 3. Degree of imidization in terms of imidization methods.

$$DI(\%) = \frac{[V_{C-N \text{ stretch}}(1370 \text{ cm}^{-1})]/[V_{\text{aromatic}}(1496 \text{ cm}^{-1})]_{\text{sample}}}{[V_{C-N \text{ stretch}}(1370 \text{ cm}^{-1})]/[V_{\text{aromatic}}(1496 \text{ cm}^{-1})]_{\text{ref}}}$$

열적 이미드화 경우보다 화학적 이미드화 방법으로 처리된 시편의 수분투과도가 상대적으로 더 크게 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 폴리이미드 필름의 이미드화율이 높을수록 수분투과도가 감소하는 현상으로 해석된다. 또한 DMAc를 용매를 사용한 결과보다 상대적으로 용해도가 떨어지는 THF/MeOH 혼합용매는 이미드화도가 낮았지만, 같은 온도의 열처리 과정에서 잔류용매의 양이 적으므로 좀더 우수한 수분 차단성을 나타내었다. 이는 이미드화도와 함께 중합용매의 선택도 수분 투과도에 많은 영향을 미침을 의미한다.

TGA와 DMA를 이용하여 제조된 나노복합재의 열적 특성을 조사하였고, 그 결과를 Figure 4와 5에 나타내었다. Table 3에 나타낸 것과 같이 STN을 나노충진재로 이용한 경우 STN의 함

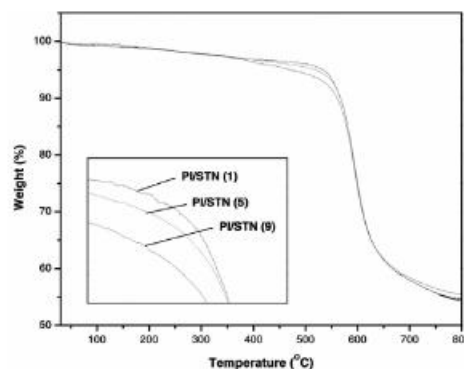


Figure 4. Thermal property of PI/STN nanocomposite films.

량이 증가할수록 내열성이 감소됨을 확인하였다. 이는 STN의 유기화 개질제가 열에 약한 옥틸기로 이루어져 있기 때문에 층상 실리케이트의 우수한 물성이 발현되지 못한 것으로 사료된다. Figure 6과 같이 인장강도와 신도는 STN의 함량의 변화와 상관없이 거의 일정한 값을 보였지만, 초기 탄성률은 STN의 함량에 따라 증가하였다. 이는 STN이 고분자 매트릭스에 나노 크기로 분산되어 있고, 또한 STN은 중횡비가 크고 표면이 친유성으로서 고분자와의 친화력이 우수하므로 일반적인 무기-유기 복합재료에서와 같이 무기물과 유기물의 계면에서의 탈착이 일어나지 않아 초기탄성률이 증가되었다고 사료된다. Figure 7에서 나타낸 것과 같이 RMS roughness의 값은 유기화 층상 실리케이트를 첨가하지 않은 PI 필름에서 0.31 nm이며, 층상 실리케이트가 첨가됨에 따라 함량 9 wt.%에서는 RMS roughness의 값이 1.30 nm까지 증가되었으며 이는 첨가된 STN이 표면

Table 3. Thermal Property of PI/STN Nanocomposite Films

Code	Thermal stability			
	$T_d(^\circ\text{C})^a$	$T_5(^\circ\text{C})^b$	$T_{10}(^\circ\text{C})^c$	Residue at 800°C
PI/STN(1)	556	537	570	54.0
PI/STN(2)	555	533	568	54.2
PI/STN(3)	552	526	566	54.6
PI/STN(5)	550	517	566	54.2
PI/STN(7)	550	511	566	55.5
PI/STN(9)	545	469	560	55.9

^a max. decomposition temperatures measured by TGA at a heating rate of 20°C/min under N₂; ^{b,c} 5% and 10% weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 20°C/min under N₂.

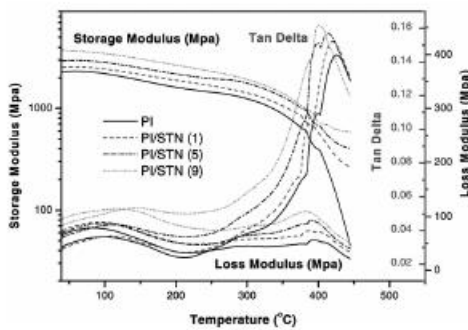


Figure 5. DMA thermograms of PI/STN nanocomposite films with STN contents.

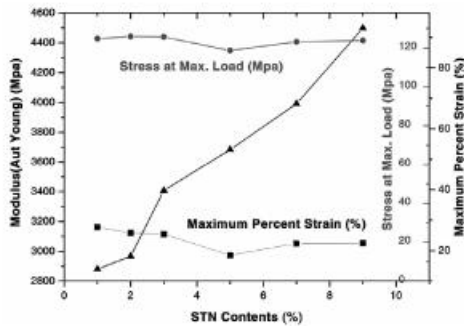


Figure 6. Mechanical property of PI/STN nanocomposite films.

으로 돌출되어 표면의 조도를 증가시켰기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 층상 실리케이트의 함량 및 이미드화 반응과 같은 시편의 전처리에 따른 수분

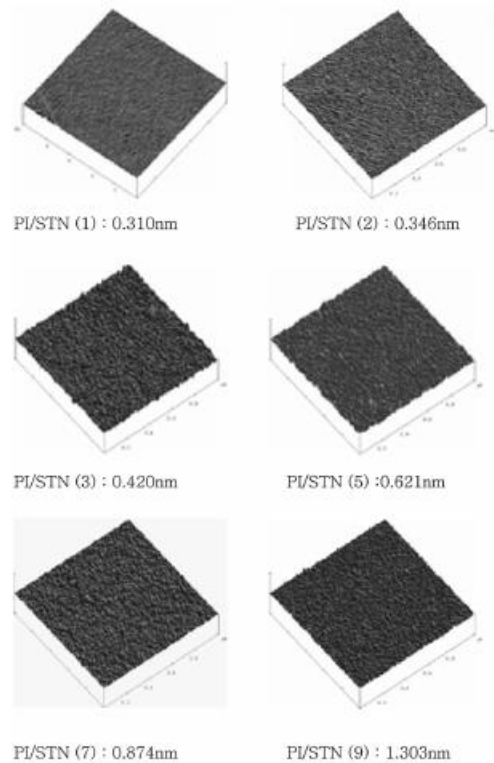


Figure 7. Surface morphology of PI/STN nanocomposite films.

투과도의 변화를 관찰하기 위하여 폴리이미드/STN 나노복합용액을 제조하였으며, 이를 폴리에스터의 필름에 코팅하고 여러가지 조건의 이미드화 반응을 통하여 최종 시편을 제조하였다. 폴리이미드/STN 필름을 XRD 및 TEM을 이용하여 박리여부를 확인할 결과 매우 성공적으로 완전 박리된 나노복합재가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 폴리이미드/STN 필름은 폴리이미

드 자체가 가지는 우수한 기계적 물성 및 화학적 특성을 확인할 수 있었다. 또한 수분투과도 측정 결과, 층상 실리케이트가 첨가되면 수분투과도가 현저히 감소하는 효과를 발견할 수 있었다. 이는 열적 이미드화 반응 및 화학적 이미드화의 경우에 각각 FT-IR로 측정된 이미드화도에 차이를 보였으며, 상대적으로 이미드화율이 높은 화학적 이미드화인 경우의 시편이 보다 우수한 수분 차단 효과를 보여주었다. 또한 DMAc와 THF/MeOH 혼합용매와의 비교에서는 상대적으로 비점이 낮은 THF/MeOH 혼합용매를 증합용매로 선택한 시편이 좀 더 우수한 수분 차단 효과를 보였다. 따라서 기관인 폴리에스테르 필름에 영향을 미치지 않는 낮은 온도에서도 이미드화 및 증합용매를 잘 선택한다면, 내열성 및 기계적 특성 등의 기존 고분자의 우수한 성질을 유지하면서 고분자 복합소재의 기체 차단도를 효과적으로 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구 개발사업인 차세대정보디스플레이 기술개발사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-02-K18-01-004-3-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. Gu and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 289 (2001).
2. Y. S. Choi, M. H. Choi, K. H. Wang, S. O. Kim, Y. K. Kim, and I. J. Chung, *Macromolecules*, **34**, 8978 (2001).
3. D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, N. J. Johnston, J. G. Smith Jr, and J. W. Connell, *Polymer*, **43**, 813 (2002).
4. J. H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2294 (2002).
5. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *Polymer*, **26**, 375 (2002).
6. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).
7. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
8. D. S. Thompson, D. W. Thompson, and R. E. Southward, *Chem. Mater.*, **14**, 30 (2002).
9. C. M. Leu, Z. W. Wu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
10. 최길영, 이미혜, 배유리, 이범진, 장경호, 권정민, 대한민국특허, 0369708 (2003).
11. A. Zhang, X. Li, C. Nah, K. Hwang, and M. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 24 (2003).
12. A. Gu, S. W. Kuo, and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1904 (2001).
13. Y. Echigo, Y. Iwaya, I. Tomioka, and H. Yamada, *Macromolecules*, **28**, 4864 (1995).
14. D. C. Lee and W. J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
15. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
16. R. A. Vaia, K. D. Jaudt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
17. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
18. Y. Yang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. Y. Wang, and Z. E. Qi, *Polymer*, **40**, 4408 (1998).
19. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3402 (2001).