Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 876 883 (2001)

유기화 점토를 이용한 열방성 액정 폴리에스테르 나노복합재료의 합성과 특성 연구

서보수 · 장진해†
금오공과대학교 고분자공학과
(2001년 8월 14일 접수)

Synthesis and Characterization of Organo-Clay Based Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Nanocomposites

Bo-Soo Seo and Jin-Hae Chang†
Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea
†e-mail : changjinhae@hanmail.net
(Received August 14, 2001)

요 약 : 에톡시히드로퀴논과 브로모 테레프탈산을 사용하여 용액 중합법으로 네마틱 액정 상을 가지는 열방성 액정 고분자를 합성하였다. 합성된 헥사데실-몬모릴로나이트 (C_{16}-MMT)를 액정 고분자의 용융 전이온도 이상에서 매트릭스 고분자에 대해 여러 wt%로 조성을 변화시키면서 나노복합재료를 만들었다. C_{16}-MMT가 액정 고분자에 대해 2 wt%만 첨가되어도 열적 성질이 크게 증가하였으며 이후로 C_{16}-MMT가 증가함에 따라 일정하게 증가하였다. 유기화 점토가 2에서 6 wt%까지 증가되어도 액정 상은 파괴되지 않고 그대로 유지되었다. X-ray 회절도의 결과, 첨가된 C_{16}-MMT의 일부는 TLCP에 잘 분산되었으나, 일부는 뭉쳐진 형태로 존재하였으며 첨가된 C_{16}-MMT의 양이 증가할수록 뭉침이 증가되었다. 합성된 나노복합재료의 열적 성질과 몰폴로지는 시차주사 열분석기(DSC), 열중량 분석기(TGA), 편광 현미경, 그리고 전자 현미경 (SEM, TEM) 등을 이용하여 분석하였다.

ABSTRACT : A thermotropic liquid crystalline polyester (TLCP) containing a side group was synthesized from ethoxyhydroquinone and bromoterephthalic acid. Intercalation of TLCP in layered clays is accomplished by heating the polymer with hexadecyl ammonium-montmorillonite (C_{16}-MMT) above melting transition temperature (T_m). Liquid crystallinity of the TLCP/C_{16}-MMT hybrid was observed up to 6 wt% C_{16}-MMT. Some of the C_{16}-MMTs in TLCP were highly dispersed in a nanometer scale, but some of them were agglomerated. Thermal and morphological properties of the nanocomposites were examined by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analyzer (TGA), polarized optical microscope, and electron microscopes (SEM and TEM).

Keywords **:** *thermotropic LCP, montmorillonite, C_{16}-MMT, organo-clay, nanocomposite.*

서 론

점토를 유기화제와 화학 반응시켜 얻은 유기화-점토 (organo-clay)를 나노미터 (nm) 크기의 작은 입자상태로 고분자에 고루 분산시킬 수 있다는 것은 이미 널리 알려져 있다.[1-3] 점토를 매트릭스 고분자에 나노 크기로 고루 분산시키면 나노 크기 복합재료의 여러 기계적인 성질을 높여준다.[4-6] 발표된 결과 중[7-11] 특히 나이론-6와[7] 폴리이미드를[8] 이용한 복합재료의 경우에는, 열 안정성, 기계적 성질은 물론 열변형 온

도, 내 치수성에 이르기까지 매우 좋은 물성을 보였으며, 산소나 질소 등의 가스 투과성도 상당히 변화됨을 보여주고 있다. 그 밖의 여러 가지 고분자를 매트릭스로 사용한 연구에서도 양호한 물성의 변화가 보고되고 있다.

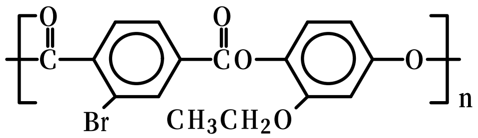
점토를 이용하여 복합재료를 합성하는 방법에는 크게 in-situ 중합법, 용액 intercalation법, 용융 intercalation법 등의 3 가지가 있다.[12,13] 그 중에서 in-situ 중합법을 이용할 시에는 보다 나은 intercalation을 가능케 하는 장점이 있으나 반응할 단량체나 점토의 특별한 처리 과정이 필요하므로 쉽게 사용하기에는 한계가 있고, 점토에 의해 고분자 사슬의 성장이 제한을 받는 단점도 지적되고 있다. 용액 intercalation법은 사용되는 특정 용매에 점토와 고분자가 상용성을 가지고 잘 분산되거나 용해가 동시에 이루어져야 한다. 따라서 용매를 선택하기가 어렵고, 대량 생산이 필요한 산업체 등에서는 용매를 처리하기가 힘든 단점이 있다. 그러나 실험실처럼 작은 규모의 연구에는 주로 용액 intercalation법이 많이 사용된다. 현재까지 알려진 여러 연구 결과 중 용액 법을 이용한 발표가 상당히 많다.[11,14,15] 용융 intercalation법은 대량 합성이 필요한 기업 등에서 주로 이용하는 방법이다. 그러나 용융 온도 이상에서 가공을 하기 때문에 특별히 우수한 가공 특성을 가지는 물질이 요구된다.[16,17]

방향족 열방성 액정 고분자들은 매우 좋은 기계적 성질을 나타내지만,[18-20] 일반적인 용매에 잘 녹지 않고, 또 녹는점이 높아 가공을 어렵게 하는 단점도 가지고 있다. 그러나 액정 고분자의 곁사슬에 유연한 알킬기를 도입하거나 치환기를 붙이면, 용융점을 낮출 수 있을 뿐 아니라, 중합체의 용해도도 증가시킬 수 있다. 또한 복합재료로 사용 시에는 매트릭스 고분자와 첨가제의 상용성도 증가시켜 줄 수도 있다.[21,22] 따라서 비록 기계적 성질이 약간 떨어지더라도 곁사슬을 이용한 고분자 사슬들의 분자간 인력을 이용하면 상용성을 증가시키면서 많은 부분에서 응용성을 높일 수 있다.[23-25]

본 연구에서는 몬모릴로나이트 (montmorillonite ; MMT)와 헥사데실 아민을 반응 시켜 얻은 유기화-MMT를 이미 합성된 곁가지를 가지는 열방성 액정 폴리에스테르(thermotropic liquid crystalline poly-ester ; TLCP)에 첨가하여 나노 복합재료를 얻었다. 사용된 Intercalation 방법으로는 이미 앞서 설명한 여러 가지 합성법 중에서 용융 intercalation법을 이용하였다. 매트릭스로 사용된 TLCP에 유기화-MMT를 용융 온도 이상에서 무게 퍼센트별로 각각 블렌딩하여, 유기화-MMT가 나노 크기의 분산을 통해 보여주는 나노 복합재료의 열적 성질과 그에 따른 몰폴로지가 어떻게 변하는지를 조사하였다.

실 험

단량체 및 고분자 합성. 여러 단계별로 합성된 모노 에톡시 히드로 퀴논과 브롬화 테레프탈산을 $SOCl_2$ 존재하에서 용액 중합법을 이용하여 열방성 액정 폴리에스테르를 얻었다. 합성된 TLCP는 0.2 g/dL의 농도 조건에서 0.64 dL/g의 고유 점도 값을 나타내었다. 합성된 TLCP 의 구조는 다음과 같고, 자세한 반응 조건과 합성된 고분자의 원소 분석 및 구조 확인은 보고된 논문에 잘 나타나있다.[26,27]



점토. 상품명으로 Kunipia-F라 불리는, Na^+로 치환된 MMT는 Kunimine Ind. Co.로부터 구입하였으며, 양이온 교환능은 100 g 당 119 meq 이었다.

유기화-MMT의 합성.[7] 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈이온수에 넣고 잘 저은 후, 이 용액에 헥사데실 아민(hexadecyl amine; C_{16}-) 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 용액을 80 ℃로 유지한다. 한편으로 Na^+ 형태의 MMT는 325 mesh의 체로 걸러 일정한 크기의 입자로 만든다. 얻어진 MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온수에 넣고 80 ℃로 유지하면서 1시간 동안 격렬하게 저어준 후 이미 준비된 헥사데실 아민 용액을 섞어 1시간 더 반응시킨다. 이렇게 합성된 유기화 점토(hexadecyl ammonium-montmorillonite ; C_{16}-MMT)를 거른 후에, 물, 에탄올 그리고 다시 물의 순서로 여러 번 씻는다. 미 반응한 Cl 이온이 있는지 0.1 mol $AgNO_3$ 용액으로 확인 후, 침전물을 걸러서 실온에서 약 24시간 동안 말린다.

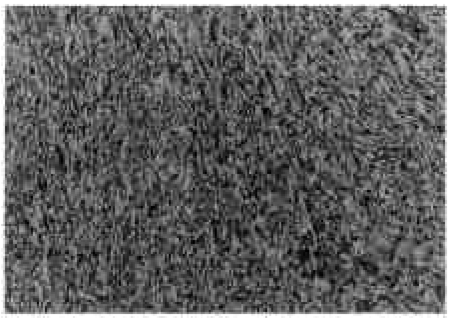
특성 조사. TLCP, C_{16}-MMT와 복합재료의 열적 성질을 측정하기 위해 DuPont 910 DSC와 TGA를 사용하였고, 승온 속도는 20 ℃/분으로 하였다. TLCP의 액정 상은 가열 판 (METTLER FP 90)이 부착된 편광 현미경 (250-CF JENA)을 이용하여 가열 또는 냉각 상태에서 조사하였으며, 넓은 각 X-ray 회절도 (diffractogram)는 Co-Kα타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Bruker사의 D5005를 사용하여 얻었다. 측정 속도는 2^{o}/min로 하였다.

나노 복합재료중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다. 투과전자 현미경 (TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰 (microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 600-900 Å이었으며, 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA (CARL ZEISS) 이었다.

결과 및 고찰

유기/무기 혼성화. Figure 1 (a),(b)에서 볼 수 있듯이, 합성된 TLCP의 액정 상은 각각의 온도에서 전형적인 nematic의 실 구조를 보여 주었다. Table 1 에서처럼, TLCP의 용융전이 온도 (T_m)와 등방성 전이 온도 (T_i)는 각각 117과 228 ℃이므로, 용융이 가능한 두 온도의 사이인 190 ℃에서 TLCP에 대해 각각 2-6 wt%의 C_{16}-MMT를 첨가 후 격렬하게 저으면서 30분 동안 분산시켰다. 용융 분산시, 용융 온도인 190 ℃에서 에스테르 교환 반응이나 열 분해 반응의 가능성을 조사하기 위해서 4 wt%를 포함하는 복합재료를 190 ℃에서 각각의 열처리 시간에 따른 DSC 곡선을 조사하였다 (Figure 2 참조). Figure 2 의 열처리 전의 곡선은 이차 가열 곡선이다. 10분에서 60분까지의 열처리 후의 모든 곡선이 DSC 상에서 전혀 변화가 없는 것으로 미루어 본 용융 조건인 190 ℃에서 30분 동안 용융 intercalation을 할 동안에는 어떤 화학 반응도 없이 안정하였음을 알 수 있었다.

유기화 점토의 분산도. Figure 3에 C_{16}-MMT, TLCP, 그리고 wt%에 따른 복합재료들의 X-선 회절도를 나타내었다. 순수한 유기화-점토인 C_{16}-MMT는 $2\theta=5.85^{o}$ (d=17.60 Å)에서 강한 특성 피크 값을 보이고, 순수한 TLCP는 $2\theta=4.69^{o}$ (d=21.98 Å)에서 강하고, $2\theta=8.56^{o}$ (d=11.99 Å)의 약한 피크 값을 각각 보였다. TLCP에 C_{16}-MMT를 2-6 wt% 비로 블렌딩했을 때에도 피크의 크기는 많이 작아졌지만, 피크 위치는 거의 C_{16}-MMT와 비슷한 것으로 보아 첨가된 점토가 매트릭


(a)

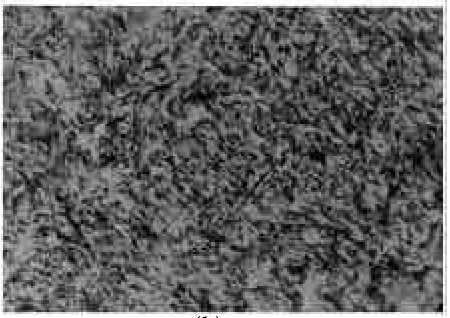

(b)

Figure 1. Optical micrographs of TLCP taken at (a) 197℃ and (b) 210℃ (×250).

Table 1. Thermal Properties of TLCP Nanocomposite Containing Different C_{16}-MMT Contents

clay wt%	T_g (℃)	T_m (℃)	$\triangle H_m$ (J/g)	T_i (℃)	$\triangle H_i$ (J/g)
0 (pure TLCP)	83	117	2.33	228	1.16
2	93	177	2.71	227	0.71
4	94	173	5.41	226	0.90
6	93	173	0.48	226	0.78

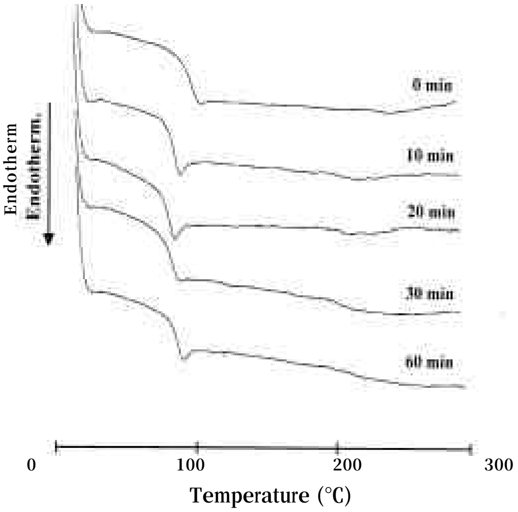


Figure 2. DSC thermograms of 4 wt% C_{16}-MMT in TLCP nanocomposite annealed at 190 ℃ for various times.

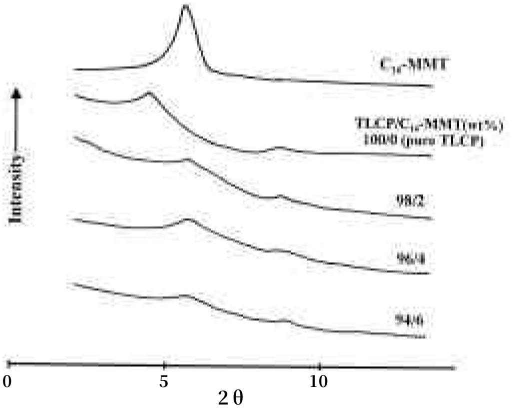


Figure 3. X-ray diffractograms of C_{16}-MMT and TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites.

스 고분자에 거의 대부분은 잘 분산되어 있지만 일부는 뭉쳐있음을 알 수 있었다. 이런 결과는 전자 현미경의 결과로 확인 되었다. 또한 모든 조성의 복합 재료들은 $2\theta = 8.52^{\circ}$ (d=11.99 Å)의 TLCP의 특성 피크도 보여주었다.

몰폴로지. X-선 회절도는 나노 복합재료들의 d 값을 측정하는 가장 간단한 장치이지만, 전자 현미경 (SEM, TEM)을 사용하면 점토의 층간 거리나 intercalation, exfoliation 혹은 점토 층들의 뭉친 정도를 직접 알 수 있다. 특히 TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 점토가 나노 크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여준다.

SEM을 이용한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 우선 순수 액정 고분자의 경우 (Figure 4 (a))에는 매우 잘 발달된 섬유 상이 관찰되었다. 그러나 C_{16}-MMT의 양을 2 wt% 첨가하면 (Figure 4 (b)), 점토가 잘 분산되지 못하고 일부는 뭉쳐진 물방울 형태로 보인다. 그러나 유기화 점토를 6 wt%로 증가하여도 점토의 양에 무관하게 일정한 모양을 보이고 있다. 뭉쳐진 입자의 크기는 첨가된 C_{16}-MMT의 양에 무관하게 약 100-300 nm 정도의 크기임을 알 수 있었지만, 이 결과는 분산된 점토가 TLCP에 싸여 있기 때문에 확실한 분산도나 크기를 알기가 힘들었다.

보다 확실한 분산을 확인하기 위해 시료를 TEM으로 관찰하였다. Figure 5 (a),(c)에 점토의 wt%에 따른 TEM 사진을 보였다. 머리카락 모양의 검게 보이는 선이 점토인데, 약 1 nm의 두께를 보이고 있고 대부분의 조성에서 매우 잘 분산된 형태를 보이고 있다. Figure 5 (a)-(c)는 점토가 일정한 방향성을 가지며 분산이 되어있는데 이런 결과는 이미 잘 알려진 대로 녹음점 이상에서 액정 고분자가 일정한 방향으로 배향하는 성질때문으로 생각된다. 특히 Figure 5 (c)의 경우에는 거의 exfoliation 되어 있는 형태의 점토 층을 볼 수 있었다. 또한 모든 조성에서 고분자 사슬이 유기화 점토 층으로 효과적으로 삽입되어 각각의 점토 층을 Figure 5에서 볼 수 있듯이 분산을 효과적으로 시켰음을 알 수 있었다.

열적 성질. 일반적으로 무기물질을 유기 재료와 섞었을 때에는 무기물질의 높은 열 안정성으로 인해 복합재료의 열적 성질이 증가하는 것으로 알려져 있다.

Figure 6에 C_{16}-MMT, TLCP와 wt%에 따른 DSC의 곡선을 나타내었다. C_{16}-MMT는 300 ℃까지 가열 시에도 일정한 성질을 보였다. 순수한 TLCP에는 유리전이 온도 (T_g)가 83 ℃에서 관찰되지만, 이 값은 C_{16}-MMT의 wt% 비를 2에서 6%로 증가시키면 모두 93 ℃에서 일정하게 관찰되었다 (Table 1 참조). 이런 결과는 점토 층 사이에 들어있는 고분자의 주 사슬이 움직이는데 제한을 받기 때문으로 추측

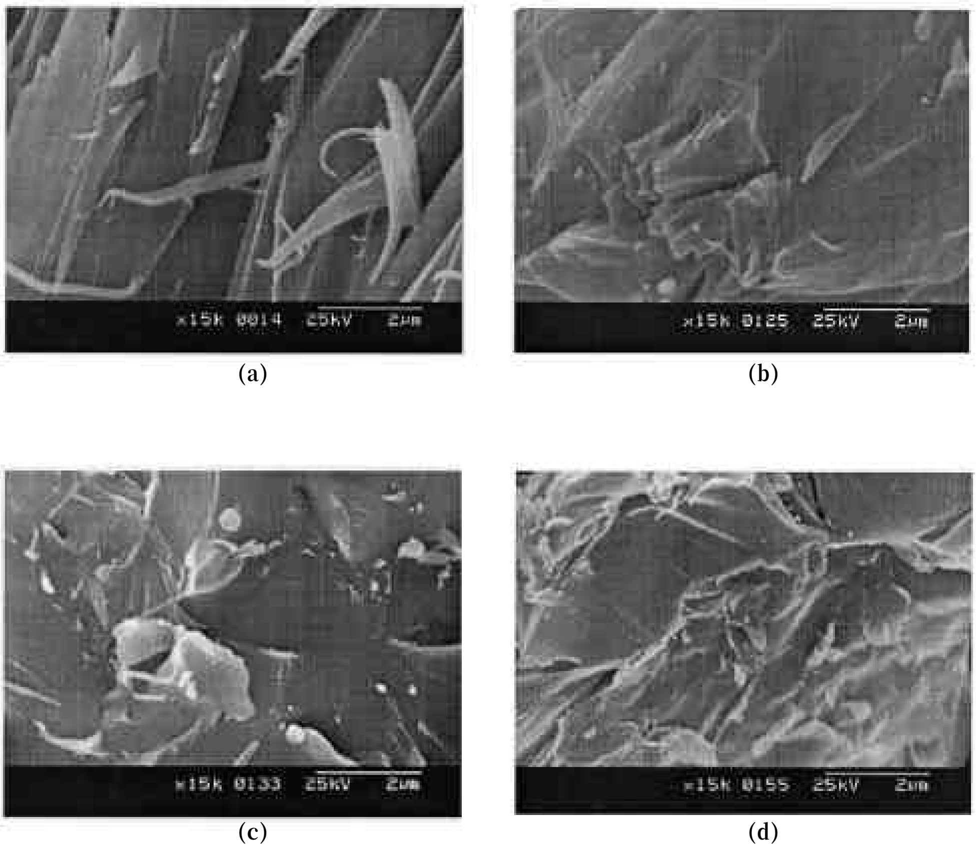


Figure 4. SEM photomicrographs of TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites. (a) 100/0 (pure TLCP), (b) 98/2, (c) 96/4, and (d) 94/6.

된다.

T_m의 경우에도 T_g 와 마찬가지로, 순수한 TLCP에는 T_m이 117 ℃에서 관찰되지만, 이 값은 C_{16}-MMT의 wt% 비를 2에서 6% 로 증가 시키면 순수한 TLCP의 경우 보다는 모두 높은 온도에서 T_m을 나타낸다; 유기화 점토를 2에서 6%로 증가하여도 모두 173-177 ℃에서 일정하게 관찰되었다. 이 결과는 복합재료에 분산되어 있는 점토의 열 차폐 효과로 인해 열 전달을 지연시키기 때문에 T_m이 증가하는 것으로 알려져 있다. 이런 연구 결과는 이미 여러 발표에서 잘 알려져 있다.[28,29] 또한 녹음 열 용량 (ΔH_m)은 순수한 TLCP보다 C_{16}-MMT를 2와 4 wt% 섞은 경우가 더 크게 나타나는데, 이는 유기화 점토와 TLCP 사슬 사이의 인력이 증가하고 어느 정도 나노 크기로 분산된 점토 때문이다. 그러나 유기화 점토가 6%로 증가하면 이미 Figure 5의 전자 현미경 사진에서 보았듯이 분산 정도가 거의 exfoliation 수준이 되기 때문에 오히려 ΔH_m이 감소하게 된다 (Table 1 참조). 그러나 유기화 점토가 TLCP의 등방성 전이 온도 (T_i)에 미치는 영향은 거의 없는 듯 하다. 즉, 순수한 TLCP나 C_{16}-MMT를 2에서 6 wt%까지 섞은 경우에도 모두 228 ℃에서 T_i 를 나타냈으며 등방성 온도에 따른 열 용량 (ΔH_i) 역시 큰 차이 없는 값을 얻었다. 이 결과로부터 C_{16}-MMT를 6 wt%까지 섞었을 때에도 복합재료의 액정성이 파괴되지 않았으며, 첨가되는 유기화 점토의 양에 무관하게 네마틱 상의 실 구조를 가지는 액정상을 확인할 수 있었다. Figure 7에 편광 현미경을 이용한 나노 복합재료

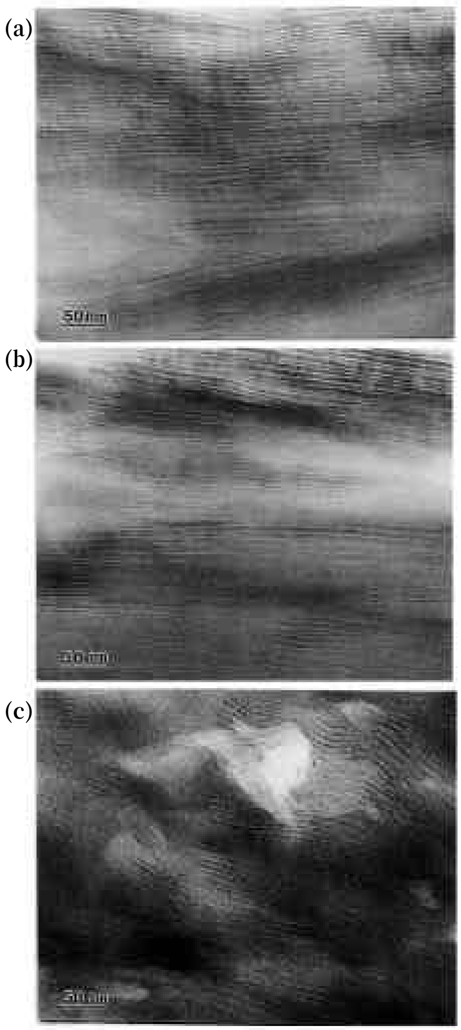


Figure 5. TEM photomicrographs of TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites. (a) 98/2, (b) 96/4, and (c) 94/6.

의 액정 상을 보였다. 이 사실은 이미 발표된 본 연구자들의 연구 결과와 상반되는 것으로,[30] 이미 발표된 액정 구조는 주 사슬에 알킬기의 유연 격자를 포함하였지만 본 연구에 사용된 액정은 유연한 알킬기를 곁가지로 가진 구조로 미루어 볼 때 액정성이 보다 강한 구조 때문으로 풀이된다.

Table 2와 Figure 8에 유기화-점토의 변화 양에 따른 복합재료의 TGA 곡선과 그 결과 값을 각각 나타내었다. Table 2에서 2% 감량에 따르는 초기 분해

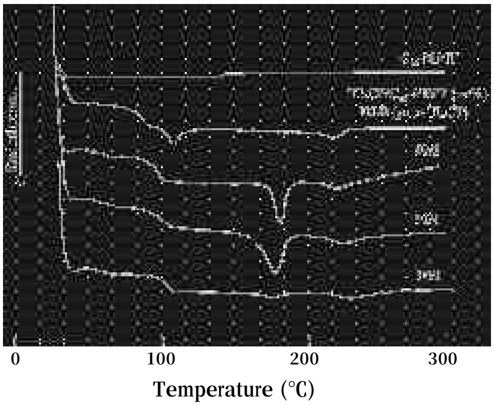


Figure 6. DSC thermograms of C_{16}-MMT and TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites.

온도(T_D^i)는 순수한 TLCP가 310℃ 인데 비해서, C_{16}-MMT를 2 wt%만 섞어도 T_D^i 는 310에서 359 ℃로 무려 49 ℃나 증가한다. 이처럼 소량의 점토만 섞어도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 여러 연구자의 결과에서도 많이 볼 수 있는데,[8,15,31] 이는 점토 입자와 매트릭스 고분자 사이의 좋은 인력 뿐 아니라 무기 물질인 점토 자신이 가지는 열 안정성에 기인한다. 점토의 양을 2에서 6 wt%로 증가시키면, T_D^i 는 서서히 증가하여 순수한 TLCP 보다 59 ℃나 높은 369 ℃까지 나타내었다. 또한 최대 분해온도 (T_D^{max}) 역시 T_D^i 와 비슷하게 유기화 점토 양의 증가에 따라 서서히 증가하여 점토 양이 0-6 wt%로 증가함에 따라 426에서 441 ℃로 증가하였다.

600 ℃로 가열후의 잔류량 (wt_R^{600}) 은 다른 값과 마찬가지로 점토양이 0-6 wt%로 증가함에 따라 37에서 44 %로, 유기화 점토 양의 증가에 따라 서서히 증가하였다. 이와 같은 타르 형성 결과는 원래 점토가 가지고 있는 높은 열 저항성 (heat-resistance) 때문으로 생각할 수 있다.

Figure 8에서는 Na^+-MMT, C_{16}-MMT, 그리고 C_{16}-MMT를 wt%로 블렌딩하기 전후의 TLCP에 대한 각각의 TGA 곡선을 보였다. Na^+-MMT는 초기 가열 시에 약 1-2%의 무게 감량을 보이는데, 이는 점토 층의 표면 수분 손실 (surface water loss)에 기인하며,[32] 헥사데실 아민으로 치환된 C_{16}-MMT는 유기 물질인 알킬기의 무게 감량 때문에 300 ℃ 부

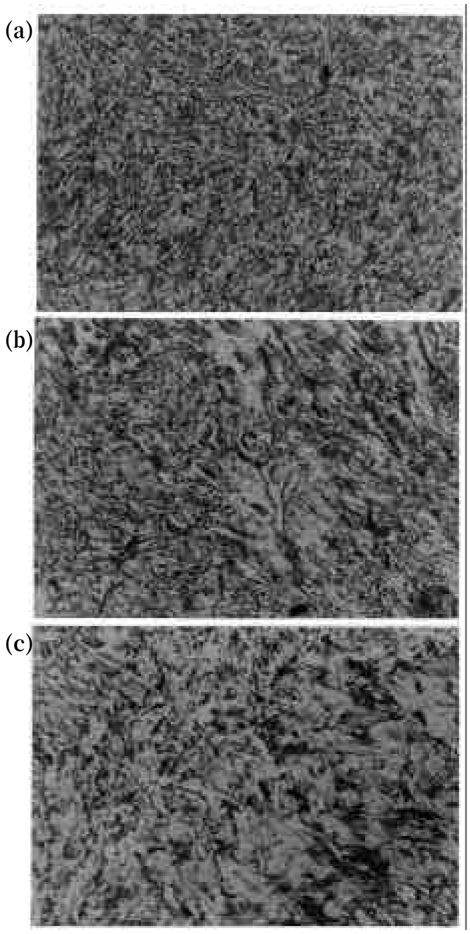


Figure 7. Optical micrographs of (a) 98/2, (b) 96/4, and (c) 94/6 TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites taken at 200 ℃ (×250).

Table 2. Thermogravimetric analysis of TLCP/C_{16}-MMT hybrids

TLCP/C_{16}-MMT (wt%)	$T_D^{i\ a}$ (℃)	$T_D^{max\ b}$ (℃)	$wt_R^{600\ c}$ (%)
100/0 (pure TLCP)	310	426	37
98/2	359	433	40
96/4	361	437	41
94/6	369	441	44

[a] Initial weight reduction onset temperature.
[b] Maximum weight reduction temperature.
[c] Weight percent of residue at 600 ℃.

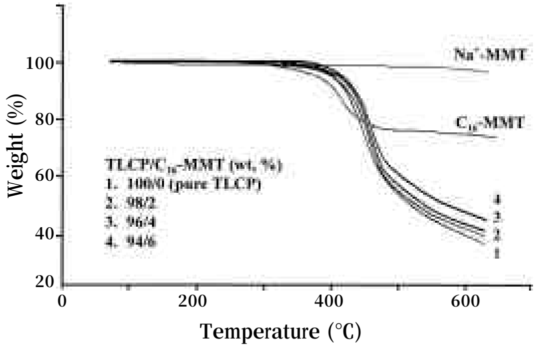


Figure 8. TGA thermograms of Na^+-MMT, C_{16}-MMT, and TLCP/C_{16}-MMT (wt%) nanocomposites.

근에서 초기 무게 감량을 보였다. Table 2에서 이미 설명했듯이 TLCP와 TLCP/C_{16}-MMT의 분해곡선은 첨가된 C_{16}-MMT의 양에 따라서 일정한 곡선을 보였다.

결 론

알콕시 기를 가지는 열방성 액정 폴리에스테르에 헥사데실 아민으로 치환된 몬모릴로나이트를 유기화제로 이용하여 각각 2-6 wt% 별로 용융 블렌딩을 하여 나노 복합재료를 얻었다. 용융 블렌딩은 TLCP의 녹는점과 등방성 전이온도의 사이인 190 ℃에서 30분 동안 행하였으며, 반응 온도, 시간과 같은 조건에서 열처리 후에도 에스테르 교환 반응이나 열 분해반응이 일어나지 않는 것으로 보아 C_{16}-MMT와 TLCP 모두 용융 intercalation 조건에서 안정함을 확인할 수 있었다. TLCP에 C_{16}-MMT를 6 wt%까지 첨가하여도 액정성이 유지되었으며, C_{16}-MMT를 2에서 6 wt%까지 첨가하면 증가된 유기화 점토의 양에 일정하게 합성된 나노 복합재료의 열 안정성은 증가하였다. 첨가된 유기화 점토의 일부는 나노 크기로 분산되었으나, 일부는 뭉쳐있음이 X-ray 회절도와 TEM으로 확인되었다.

감사의 글 : 이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-041-

E00358).

참 고 문 헌

1. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 8(1), 29 (1996).
2. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, 15, 1 (1999).
3. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11 (1999).
4. G. M. Whitesides, T. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, 254, 1312 (1991).
5. H. Gleiter, *Adv. Mater.*, 4, 474 (1992).
6. B. Novak, *Adv. Mater.*, 5, 422 (1993).
7. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 7, 2145 (1995).
8. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 119 (1995).
9. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 31, 2493 (1993).
10. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080 (1995).
11. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117 (1996).
12. M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, and O. Akane, *Mater. Eng. Sci.*, C6, 135 (1998).
13. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, 42, 4493 (2001).
14. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", p. 133, Elsevier, Amsterdam, 1979.
15. J.-H. Chang, D.-K. Park, and K. J. Ihn, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 39, 471 (2001).
16. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, 3(3), 456 (1999)
17. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1064 (1993).
18. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 410 (1987).
19. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 653 (1987).
20. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1005 (1990).
21. T. Heitz, P. Rohrbach, and H. Hocker, *Macromol. Chem.*, 190, 3295 (1989).
22. G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, and H. Gasparous, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 155, 443 (1988).
23. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, "Polymeric Liquid crystals", ed. by A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1985.
24. W. J. Jackson Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 2043 (1976).
25. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 519 (1980).
26. J.-H. Chang, B.-Y. Jo, and J.-I. Jin, *Korea Polym. J.*, 2, 140 (1994).
27. R. W. Lenz, A Frukawa, P. Bhowmik, R. O. Go, and J. Majusz, *Polymer*, 32(9), 1703 (1991).
28. M. Kato and A. Usuki, "Polymer-Clay Nanocomposites", eds. by T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2000.
29. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, 42, 3399 (2001).
30. J.-H. Chang and D.-K. Park, *Polymer (Korea)*, 24(3), 399 (2000).
31. S. C. Tjong and Y. Z. Meng, *Polymer*, 40, 7275 (1999).
32. K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, 10, 1440 (1998).