Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 375 380 (2002)

박리형 폴리이미드 나노복합재료 제조와 특성에 관한 연구

유성구、박대연、김영식、이영철*、서길수†
영남대학교 공과대학 응용화학공학부, *한국생산기술연구원 화학/생물기술연구팀
(2001년 11월 13일 접수, 2002년 4월 11일 채택)

A Study on the Preparation of the Exfoliated Polyimide Nanocomposite and Its Characterization

Sung Gyu Lyu, Dae Youn Park, Young Sik Kim, Young Chul Lee*, and Gil Soo Sur†
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
**Chemical & Bio Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-820, Korea*
†e-mail: gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr
(Received November 13, 2001;accepted April 11, 2002)

요 약 : 합성한 polyamic acid의 말단기인 anhydride기와 반응시키기 위하여 나트륨 몬모릴로나이트에 diamine (*p* - phenylenediamine, *m* - phenylenediamine, and *n* - hexamethylenediamine)을 삽입시켰다. 그리고 4,4' - oxydianilline : 1,2,4,5 - benzene tetracarboxylic dianhydride의 몰비를 1.50 : 1.53으로 하여 말단기가 anhydride된 polyamic acid를 합성하였다. 이렇게 치환된 몬모릴로나이트를 말단기가 anhydride된 polyamic acid와 *N* - methyl - 2 - pyrrolidone용액에서 반응시켰다 (polyamic acid/clay nanocomposite). 이것을 열이미드화하여 polyimide/clay 나노복합재료를 제조하였다. XRD와 TEM으로 관찰한 결과 실리케이트 층이 단일층으로 폴리이미드 매트릭스에 잘 분산되어 있는 박리형 폴리이미드 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있었다. 이들의 기계적 특성을 관찰한 결과 박리형 폴리이미드 나노복합재료의 경우가 순수한 폴리이미드와 삽입형 폴리이미드 나노복합재료의 경우보다 우수함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Diamines (*p* - phenylenediamine, *m* - phenylenediamine, and *n* - hexamethylenediamine) were intercalated into sodium montmorillonite for the further reaction with the anhydride end groups of polyamic acid. The anhydride terminated polyamic acid was synthesized using a mole ratio of 4,4' - oxydianilline : 1,2,4,5 - benzene tetracarboxylic dianhydride = 1.50 : 1.53. The modified montmorillonite was reacted with polyamic acid terminated with anhydride group in *N* - methyl - 2 - pyrrolidone (polyamic acid/clay nanocomposite). After imidization, thin films of the polyimide/clay nanocomposite were prepared. From the results of XRD and TEM, we found that mono layered silicates were dispersed in polyimide matrix and those resultants were exfoliated nanocomposites. Mechanical properties of exfoliated polyimide nanocomposite were better than both those of pure polyimide and those of intercalated polyimide nanocomposite.

Keywords : *polyimide, polyamic acid, montmorillonite, intercalated, nanocomposite, exfoliated nanocomposite.*

서 론

일반적인 유기-실리케이트 복합재료는 점토 입자가 고분자내에 응집된 상태로 존재하며 점토의 층 사이로 고분자의 삽입이 전혀 일어나지 않은 경우로서 무기입자에 의한 복합재료의 강도 증가에 별로 영향을 끼치지 못한다. 반면, 실리케이트의 층간 사이로 고분자의 분자층이 일부분 삽입된 복합재료인 삽입형 나노복합재료 및 실리케이트 층이 고분자에 의하여 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료는 실리케이트의 양이 적음에도 불구하고 고분자의 다양한 물성이 향상된다. 따라서 최근에는 유기-실리케이트 나노복합재료의 제조에 관하여 많은 연구를 하고 있다.[1-9] 고분자 매트릭스내에서 스멕타이트계 점토의 실리케이트층을 한층 한층 균일하게 분산시키는 것은 쉽지 않기 때문에 고분자가 단지 스멕타이트계 점토에 삽입된 나노복합재료를 보고하는 경우가 많으나 박리형 나노복합재료에 관한 것은 일부의 고분자에 대하여 보고되고 있다.[10-12] 이는 고분자 반응시 스멕타이트계 점토의 실리케이트층을 균일하게 분리하기 위한 추진력을 얻기가 용이하지 않기 때문이다. 특히, 폴리이미드 나노복합재료에 있어서는 현재까지 박리형 나노복합재료에 관한 발표는 거의 없으며, 주로 삽입형 나노복합재료에 관한 것이며, 이는 순수한 폴리이미드에 비하여 향상된 물성을 보여주지 못하고 있는 것으로 보고되고 있다.[13]

이에 본 연구에서는 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조하여 나노복합재료의 기계적 특성을 비교하고자 한다. 현재까지 보고된 폴리이미드 나노복합재료는 polyamic acid를 합성하여 이를 몬모릴로나이트의 층간에 삽입시켜 이를 열이미드화 반응을 통하여 폴리이미드 나노복합재료를 제조하였다. 이 경우 polyamic acid가 삽입된 실리케이트의 층과 층사이가 완전히 박리되지 않았을 경우 이를 열이미드화 반응시 polyamic acid의 열분해로 인하여 실리케이트의 층과 층사이는 원래의 실리케이트 층간 거리와 비슷하게 되었다. 따라서 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조하기 위해서는 polyamic acid가 실리케이트의 층에 삽입되었을 때부터 박리되어져야 하고, 이를 열이미드화시켰을 경우 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조할 수 있다.

이에 본 연구에서는 polyamic acid를 쉽게 실리케이트 층간에 삽입시키기 위하여 몬모릴로나이트(montmorillonite, 이하 MMT)의 층간을 diamine로 치환시키며, 또한 말단기가 anhydride인 polyamic acid를 합성하여 이를 MMT에 삽입시 amine과 anhydride와의 반응을 통하여 쉽게 삽입되도록 하였다. 이렇게 제조된 박리형 폴리이미드 나노복합재료와 이미 보고된[13] 삽입형 폴리이미드 나노복합재료와의 기계적 특성을 각각 비교하였다.

실 험

재 료. Na^+-MMT는 Kunipia F(일본 Kunimini사 제품)를 정제하여 사용하였으며, 이의 양이온교환능(cationic exchange capacity ; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g 이었다. 용매로서는 Junsei사의 *N*-methyl-2-pyrrolidone (이하 NMP)이고, MMT의 개질제로서는 stearylamine (이하 sa), *p*-phenylenediamine (이하 *p*-PDA), *m*-phenylenediamine (이하 *m*-PDA), 그리고 *n*-hexamethylenediamine (이하 HMDA)을 Aldrich사로부터 공급받아 사용하였다. 단량체인 dianhydride는 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (이하 BTDA)를 Aldrich사로부터 공급받아 acetic anhydride로 재결정한 다음 4-methyl-2-pentanone으로 여러 번 세척해서 140 ℃에서 6시간 동안 진공건조 시킨 후 사용했다. Diamine은 4,4'-oxydianilline (이하 ODA)을 Aldrich사로부터 공급받아 ethanol로 재결정한 후 60 ℃에서 4시간 동안 진공건조시킨 후 사용했다.

유기 MMT의 합성. Na^+-MMT의 정제를 위해서 1 L 증류수에 Na^+-MMT 10.0 g을 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 ℃에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N $AgNO_3$용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도 : 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na^+-MMT를 동결건조하여 다음 실험에 사용하였다. 정제된 Na^+-MMT 2 g을 75 ℃의 증류수 100 mL에 분산시킨다. 그리고, 에탄올 50 mL 속에서 stearylamine을 HBr와 같은 몰비로 함께 넣어서 교반하여 암모늄 브로마이드 (ammonium bromide)를

합성하였다. 이것을 Na^+-MMT 분산액안에 첨가한 후 75 ℃에서 24시간 동안 계속 교반하여 반응시킨다. 그 최종 분산액을 원심분리하여 sa-MMT를 그리고 같은 방법으로 *p*-PDA, *m*-PDA, HMDA, 그리고 *p*-phenylenediamine/stearylamine(1:1)이 삽입된 각각 *p*-PDA-MMT, *m*-PDA-MMT, HMDA-MMT, 그리고 *p*-PDA/sa-MMT를 얻었다.

나노복합재료의 합성. 질소 분위기에서 ODA : BTDA의 몰비를 1.0 : 1.0으로 5 ℃에서 NMP에 diamine을 먼저 녹인 후 dianhydride를 천천히 넣어서 상온에서 5시간 이상 교반하여 단량체 농도를 기준으로 하여 10 wt% 용액의 polyamic acid를 얻었고, 이를 열이미드화시켜 폴리이미드를 얻었다. 단, 말단기가 anhydride된 polyamic acid의 경우는 diamine : dianhydride 몰비를 1.50 : 1.53로 넣었다. 그리고 폴리이미드 나노복합재의 합성은 각각 1, 2, 3, 5 wt%의 sa-MMT, *p*-PDA-MMT, *m*-PDA-MMT, HMDA-MMT, 그리고 *p*-PDA/sa-MMT를 NMP 안에 넣고 75 ℃에서 24시간 동안 잘 교반하여 분산시킨 후, 합성된 PAA 용액을 섞어 질소 분위기하에 상온에서 5시간 동안 잘 교반하여 PAA 용액을 친유기성 MMT의 층상에 삽입시켰다. 그리고 MMT가 분산된 PAA 용액을 유리판 위에 캐스팅시켜 30 ℃에서 24시간 진공건조시켜서 얻은 필름(이하 PAA-MMT)을 승온속도 2 ℃/min으로 100 ℃에서 1시간, 200 ℃에서 1시간, 300 ℃에서 2시간 동안 질소 교류하에서 가열하여 두께가 20 30 μm인 폴리이미드 나노복합재료 필름을 합성하였다.

분 석. X-선 회절패턴은 Cu K*a* radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기 (D/MAX-2500)를 이용하여 얻었으며 분말인 친유기성 MMT는 통상의 수법으로 X-선 회절 패턴을 얻었으며, PAA-MMT 필름과 폴리이미드 나노복합재료는 유리판 위에 필름으로 cast하여 X-선 회절 패턴을 얻었다. 한편, TEM용 샘플은 embedding 시약 (Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 60 ℃로 중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 잘라 만들었다. TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 폴리이미드 나노복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위해 유리판 위에 캐스팅시켜 만든 폴리이미드 나노복합재료 필름을 시편제조기를 이용하여 KS 규격 2호형으로 시편을 만들었고 인장 물성 분석은 TESTOMETRIC사의 인장시험기 (MATERIAL TESTING MACHINE MICRO 350)를 사용하였다. 시험속도는 5 mm/min으로 하여 인장시편 6개의 값을 평균하였다

결과 및 고찰

지금까지 폴리이미드 나노복합재료에 관하여 많은 연구를 하고 있으나, 지금까지 보고된 것은 삽입형 나노복합재료에 관한 것이다. 따라서 기존의 방법으로는 실리케이트 층과 층이 단일층으로 완전히 분산되어 있는 박리형 나노복합재료의 제조는 어렵다. 따라서 이를 제조하기 위해서는 실리케이트 층과 층사이에 고분자가 쉽게 삽입할 수 있도록 새로운 추진력이 필요하다. 본 연구에서도 현재까지 많은 나노복합재료에 관하여 발표하였으며, 삽입형 폴리이미드 나노복합재료에 대해서는 이미 발표하였다.[13] Figure 1은 지금까지 보고된 일반적인 방법으로 폴리이미드 복합재료 제조과정을 XRD로 관찰한 결과를 간단하게 나타내었다. Figure 1(a)는 Na^+-MMT의 특성피크이며, (b)는 스테아릴산으로 치환된 MMT이며, (c)는 sa-MMT에 합성된 polyamic acid를 삽입한 결과로서 층과 층사이가 완전히 분산되어 있지 않음을 알 수 있다. 이것을 열이미드화시킨 결과가 (d)이며 열이미드화 과정에서 실리케이트 층과 층사이에 삽입되어 있는 알킬기가 열분해됨으로써 실리케이트의 층간거리가 Na^+-MMT의 층간 거리와 비슷하게 줄어들

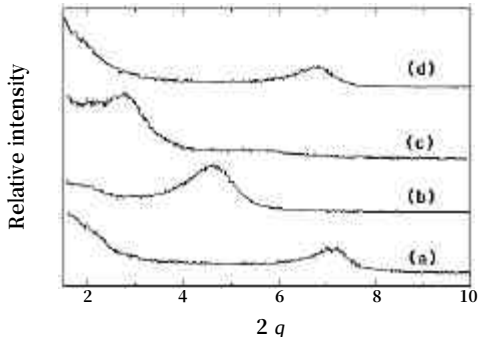


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) Na^+-MMT, (b) sa-MMT, (c) PAA-MMT, and (d) PI-MMT.

었으며, 역시 실리케이트 층이 완전히 분리되지 않았음을 알 수 있다. 따라서 기존의 방법으로는 polyamic acid가 삽입되어 단일층의 실리케이트 층으로 분리하기가 매우 곤란함을 알 수 있다. 이에 실리케이트 층과 층사이에 polyamic acid를 쉽게 삽입시키기 위하여 Na^+-MMT를 diamine으로 치환시킨 후, 말단기가 anhydride기로 합성된 polyamic acid를 삽입함으로써 MMT의 층과 층사이에 있는 diamine와 polyamic acid의 말단기에 있는 anhydride와의 반응으로부터 쉽게 MMT의 층간에 polyamic acid를 삽입시키고자 한다. 따라서 Na^+-MMT에 여러 종류의 diamine을 치환시킨 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT에 삽입된 유기기의 종류에 실리케이트 층간 거리는 많은 영향이 있음을 알 수 있다. 특히, 알킬아민을 MMT에 치환시킬 경우 알킬기가 증가함에 따라 실리케이트의 층간 거리가 증가하는 등 이에 관한 결과는 많이 보고되었다. 본 결과에서도 페닐렌디아민으로 MMT에 치환시킬 경우 치환기의 위치가 파라인 경우가 메타인 경우보다 실리케이트의 층간 거리가 증가하였는데, 이것은 파라로 치환되었을 경우가 분자의 크기가 크기 때문이다. 그리고 HMDA를 치환시켰을 경우 실리케이트의 층간 거리가 약 14.9 Å으로써 PDA로 치환시켰을 경우보다 증가하였으며, MMT의 층간 거리를 보다 넓혀주기 위하여 *p*-PDA와 sa-MMT를 동시에 치환시켰을 경우 스테아릴아민의 영향으로 실리케이트 층간 거리가 많이 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 스테아릴산 단독으로 치환시켰을 경우보다는 실리케이트의 층간 거리가 약 2 Å이 줄어듬을 알 수 있는데, 이는 스테아릴산의 사슬이 PDA의 쪽으로 사슬의 형태가 변형되었기 때문으로 사료된다. 결과적으로 Na^+-MMT의 층간에 디아민기를 삽입한 결과 실리케이트의 층간 거리의 증가로부터 이들이 MMT의 층간에 삽입되었음을 알 수 있다. 다음은 아민기로 치환된 MMT에 polyamic acid를 용이하게 삽입하기 위하여 말단기가 anhydride로 된 polyamic acid를 합성하였으며, 이의 구조는 아래와 같다. BTDA와 ODA의 반응에서 몰비를 조절함으로써 말단기가 anhydride된 polyamic acid를 합성할 수 있었다.

이렇게 합성된 polyamic acid를 디아민으로 치환된 MMT에 삽입하여 XRD로 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 특성피크가 관찰되지 않았는데, 이는 실리케이트의 층과 층이 단일층으로 완전히 분산되었음을 보여주고 있다. 따라서 기존의 방법으로 제조할 수 없었던 박리형 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 이를 열이미

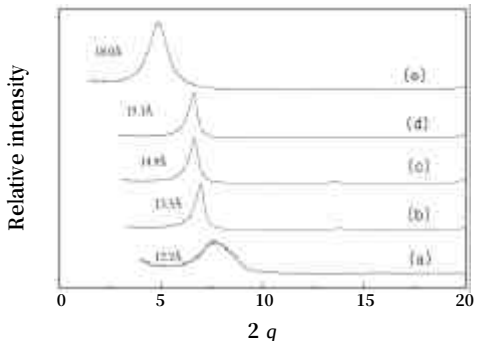
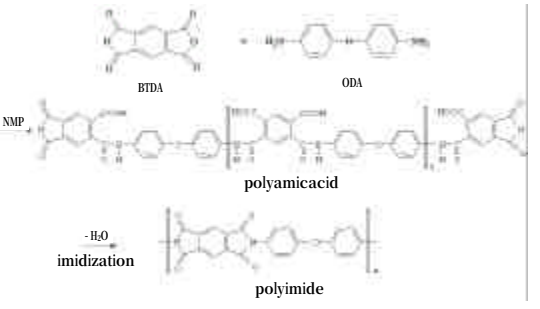


Figure 2. X-ray diffraction patterns of (a) Na-MMT, (b) *m*-PDA-MMT, (c) *p*-PDA-MMT, (d) HMDA-MMT, and (e) *p*-PDA/sa-MMT.



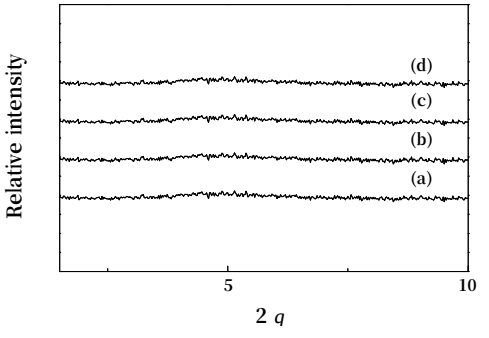


Figure 3. X-ray diffraction patterns of dried polyamic acid films prepared with 2 wt%. (a) *m*-PDA-MMT, (b) *p*-PDA-MMT, (c) HMDA-MMT, and (d) *p*-PDA/sa-MMT.

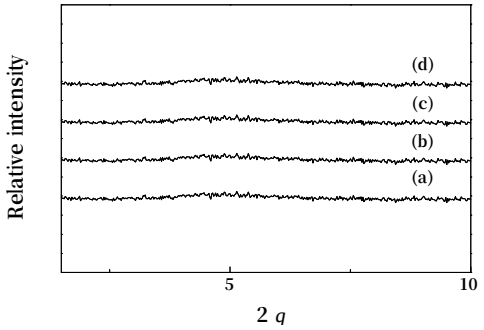


Figure 4. X-ray diffraction patterns of polyimide films prepared with 2 wt%. (a) *m*-PDA-MMT, (b) *p*-PDA-MMT, (c) HMDA-MMT, and (d) *p*-PDA/sa-MMT.

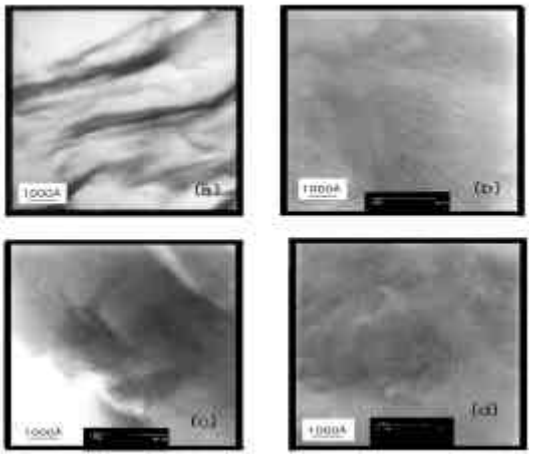


Figure 5. TEM micrographs of polyimide nanocomposites prepared with 5 wt%. (a) sa-MMT, (b) *p*-PDA/sa-MMT, (c) *p*-PDA-MMT, and (d) HMDA-MMT.

드화시킨 결과를 Figure 4에 나타내었다. 역시 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 특성 피크를 관찰할 수 없는 박리형 폴리이미드 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있었다. 박리형 나노복합재료를 확인하는 또 다른 방법으로는 TEM이 있으며, 이에 기존의 삽입형 폴리이미드 나노복합재료와 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 각각 TEM으로 관찰하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)는 기존의 보고된 것과 같이 sa-MMT를 이용하여 제조한 나노복합재료인데 실리케이트 층이 몇 겹으로 뭉쳐져 있는 삽입형 나노복합재료임을 보여주고

Table 1. Mechanical Properties of Intercalated and Exfoliated Polyimide Nanocomposite

property modified MMT	contents of organoclay (wt%)	modulus (GPa)	max. stress (MPa)	elongation (%)
PMDA-ODA (pure-PI)	0	0.59	68.89	14.1
sa-MMT (Intercalated-PI)	1	0.59	68.21	14.5
	2	0.58	69.32	14.6
	3	0.63	66.82	14.1
p-PDA-MMT (Exfoliated-PI)	1	0.69	84.28	17.1
	2	1.29	85.22	17.5
	3	1.96	89.24	19.5
HMDA-MMT (Exfoliated-PI)	1	0.65	82.81	17.2
	2	0.71	83.08	20.5
	3	0.82	87.33	22.3
p-PDA/sa-MMT (Exfoliated-PI)	1	0.79	88.21	17.5
	2	0.88	95.32	21.6
	3	1.23	106.82	23.1

있다. 그러나 (b)-(d)의 경우는 본 실험에서 행한 디아민으로 치환시킨 MMT를 이용하여 제조한 폴리이미드 나노복합재료로서 실리케이트가 단일층으로 폴리이미드 매트릭스에 분산되어 있는 박리형 폴리이미드 나노복합재료임을 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조되었음을 확인하였다. 다음은 삽입형 폴리이미드와 박리형 폴리이미드 나노복합재료의 기계적 성질을 각각 비교하였다. Table 1에서 보듯이 순수한 폴리이미드의 기계적 특성과 삽입형 폴리이미드 나노복합재료의 기계적 특성의 변화는 거의 없을 뿐만 아니라 MMT의 양에 따른 기계적 특성의 변화에도 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 그러나 박리형 폴리이미드 나노복합재료의 경우 MMT의 양이 증가함에 따라 기계적 물성이 증가함을 알 수 있으며, 또한 MMT의 양에 많은 영향이 있음을 알 수 있다. 일반적으로 유기-무기 복합재료의 경우 고분자 매트릭스와 무기입자와의 상호 작용은 복합재료의 기계적 물성에 많은 영향이 있으며, 실질적으로 복합재료에 있어서 고분자의 매트릭스에 받는 응력은 응력받는 부분의 면적 감소로 인하여 증가하기 때문에 무기입자의 양이 증가함에 따라서 복합재료의 강도는 감소한다. 삽입형 나노복합재료의 경우는 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT가 몇겹으로 뭉쳐져 있기 때문에 일반적으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 무기물과 비

슷한 거동을 하기 때문에 MMT에 의한 고분자의 물성에는 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 그러나 박리형 나노복합재료의 경우 고분자 매트릭스에 나노 크기로 분산되어 있어 우선 실리케이트의 종횡비 (aspect ratio)가 크며, 나노복합재료 제조시 MMT를 유기기로 치환되었기 때문에 실리케이트의 표면이 친유성으로서 고분자와의 친화력이 우수하며, 그리고 나노크기로 분산되어 있는 실리케이트가 고분자에 의하여 둘려 싸여 서로 엉켜져있어 무기-유기 복합재료에서와 같이 무기물과 유기물의 계면에서의 탈착이 일어나지 않기 때문에 MMT가 증가함에 따라 기계적 물성이 우수한 것으로 사료된다.

결 론

몬모릴로나이트를 diamine으로 치환하고, BTDA와 ODA의 몰비를 조절하여 말단기가 anhydride인 polyamic acid를 합성하였다. 합성된 polyamic acid를 diamine으로 치환된 MMT와 반응시킨 결과 amine과 anhydride와의 반응을 통하여 polyamic acid가 MMT의 내부로 쉽게 삽입됨을 확인하였다. 이것을 열이미드화함으로써 실리케이트 층이 단일층으로 폴리이미드의 매트릭스에 분산되어 있는 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 박리형 폴리이미드 나노복합재료와 삽입형 폴리이미드 나노복합재료, 그리고 순수한 폴리이미드의 기계적 특성을 비교한 결과, 삽입형 폴리이미드 나노복합재료의 경우는 순수한 폴리이미드와 비슷한 물성을 보였으며, 또한 MMT의 양에 의한 고분자의 기계적 물성에 미치는 영향이 없었다. 그러나 박리형 폴리이미드 나노복합재료의 경우 순수한 폴리이미드의 경우보다 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 기계적 물성이 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 차세대신기술개발 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, 22, 328 (1998).
2. S. G. Lyu, Y. H. Park, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, 26, 139 (1998).
3. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, 23, 456 (1999).
4. L. J. Mathias, R. D. Davis, and W. L. Jarrett, *Macromolecules*, 32, 7958 (1999).
5. M. Biswas and S. Ray, *Polymer*, 39, 6423 (1998).
6. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1139 (1999).
7. F. R. Colomer, *Macromolecules*, 30, 3612 (1997).
8. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 10, 3769 (1998).
9. M. Sikka, L. N. Cerini, S. S. Ghosh, and K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B:Polym. Physics*, 34, 1443 (1996).
10. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, 23, 724 (1999).
11. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kosima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 171, 45(1990).
12. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, 28, 447(1987).
13. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, 24, 228 (2000).