

폴리프로필렌/몬모릴로나이트 나노복합체의 난연성

이성구 · 원종찬 · 이재흥 · 최길영[†]

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀

(2004년 12월 17일 접수, 2005년 4월 9일 채택)

Flame Retardancy of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites

Sung-Goo Lee, Jong Chan Won, Jae Heung Lee, and Kil-Yeong Choi[†]

Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,

Daejeon 305-600, Korea

(Received December 17, 2004; accepted April 9, 2005)

초록 : 다양한 조성을 갖는 폴리프로필렌(PP)/몬모릴로나이트(MMT) 나노복합체를 이축압출기를 이용하여 용융혼합 방법으로 제조하였다. 본 연구에서는 MMT의 박리를 위하여 MAH-g-PP를 상용화제로 사용하였고, 제조된 나노복합체를 X-ray 회절(X-ray diffraction, XRD)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 통해 MMT가 박리된 것을 확인하였다. PP/MMT 나노복합체의 제조에 사용한 MMT는 난연제와 상승효과를 발휘하여 난연제의 양을 절반 가까이 줄였을 경우에도 우수한 난연효과를 나타내었다. PP/MMT 나노복합체는 순수 PP보다 기계적 물성과 열적 물성이 증가하였고, 난연성은 UL 94 V-0로 매우 우수하였다.

Abstract: PP/MMT nanocomposites having a various compositions were prepared by melt blending with a twin screw extruder. In this study, maleic anhydride-grafted PP (MAH-g-PP) was used as a compatibilizer in order to assist the exfoliation of MMT in the PP matrix. From the results of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) measurements for the nanocomposites, we confirmed that MMT was exfoliated. PP/MMT nanocomposites have shown good flame retardancy by synergistic effect between MMT and flame retardant. The mechanical and thermal properties of the nanocomposites showed significant enhancement compared with those of neat PP. The excellent flame retardancy of the PP/MMT nanocomposites, UL94 V-0 value, was successfully obtained with reduced amount of the flame retardant.

Keywords: nanocomposite, PP, montmorillonite, compatibilizer, flame retardancy.

1. 서론

고분자에 무기물이 nm 크기로 분산되어 있는 나노복합체는 고분자의 기계적 강도와 강성, 가스 및 액체 차단성, 난연성, 내마모성 및 내열성 등이 향상된다고 알려져 있다.^{1,2} 또한, 일반적으로 고분자에 충전제를 첨가하는 경우에 나타나는 충격강도, 인성, 투명도의 저하와 고점도화 등의³ 문제점을 개선할 수 있는 장점을 갖고 있어 구조재, 코팅재 등의 분야에서 매우 유망한 신소재로 주목받고 있다. 고분자와 층상 무기물인 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)로 이루어진 나노복합체는 나일론 6을^{4,5} 기질로 사용한 제품들이 일부 상업화되어 있으며, 학계 및 산업계의 활발한 연구의 결과로 많은 논문과 특허가 발표되었다. MMT를 사용한 고분자 나노복합체에 관한 연구의 초기에는 MMT의 층간에 저분자량인 단량체를 삽입시킨 후 단량체를 중합시키는 *in-situ* 중합법이 주된 연구 분야였지만, 최근에는 열경화성⁶ 고분자, 열가소성 고분자와 고무 등에 이르기까지 연구영역이 확대되고 있다. 고분자/MMT 나노복합체를 제조하는 방법에는 단량체를 먼저 삽입시킨 후 중합하는 방법과^{7,8} 고분자를 직접 삽입하는 방법⁹ 있다. 고분자를 직접 삽입시키는 방법은 고분자용

액 상태에서 MMT와 혼합하여 삽입시키는 방법, 고분자 용융체와 MMT를 혼합하여 제조하는 방법이 주로 사용된다.^{10,11} 그러나, 점도가 낮은 단량체를 삽입시키는 방법과 용액삽입법과는 달리 용융혼합법은 고점도의 분자량이 큰 고분자를 MMT의 층간에 삽입시켜야 하므로 층간삽입이 어려운 단점을 갖고 있지만 경제성 등을 이유로 최근에 크게 주목받고 있다.

폴리프로필렌(PP)은 준결정성 고분자로서 가볍고, 흡습성이 적으며 내약품성과 성형 가공성이 우수하여 다양한 분야의 용도에 널리 적용되고 있다. 그러나, PP는 대표적인 폴리올레핀계 플라스틱으로서 주사슬에 어떠한 극성그룹도 포함하고 있지 않기 때문에 MMT를 완전히 박리시키는 것이 어렵다고 알려져 있다.¹² 이와 같은 문제점을 해결하여 PP의 응용분야를 확대하기 위해 많은 연구자들이 PP/MMT 나노복합체의 제조에 상용화제의 도입과¹³⁻¹⁷ 가공 방법 등에^{18,19} 관한 연구를 수행하여, 나노복합체의 기계적 물성, 열적 물성과 난연성 등의 향상을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 PP를 기질로 사용하고 층상물질인 MMT와 난연제를 첨가하여 용융혼합 방법으로 조성이 각기 다른 나노복합체를 제조하였고, 이를 XRD와 TEM을 통하여 MMT의 분산 정도를 확인하였으며, 기계적 물성과 난연성을 조사하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: kychoi@kricr.re.kr

2. 실험

2.1 재료

PP/MMT 나노복합체의 기질로 호남석유화학(주)의 폴리프로필렌(Mw=190000 g/mol, 상품명 KOPLANE J-370)을 사용하였다. 충상 무기물인 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)는 미국 Nanoclay사의 Cloisite 15A(dimethyl dihydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium)으로 개질된 MMT, MMT-15A)를 사용하였다. MMT-15A의 이온교환용량은 125 meq/100 g이다. 상용화제(compatibilizer, C)는 미국 Eastman Kodak사의 무수말레인산이 그래프트된 PP(MAH-g-PP, 상품명: Epolene G-3015, MAH : 1.96 wt%, Mw=66700 g/mol)를 사용하였다. 난연제로는 할로젠계인 Dead Sea Bromine사의 decabromodiphenyl-oxide(DBDPO)와 일성안티몬사에서 제조한 Sb₂O₃를 혼합하여 사용하였다.

2.2 PP/MMT 나노복합체의 제조

PP/MMT 나노복합체는 용융혼합 방법으로 다음과 같은 조건으로 제조하였다. Baker Perkins사의 이축 압출기(MPC 30, L/D=13)를 사용하여 200~220 °C의 온도조건에서 250 rpm으로 혼련하여 스트랜드 커팅(strand cutting) 방식으로 펠렛을 제조하였다. 펠렛은 80 °C의 대류 오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 펠렛은 난연성과 기계적 물성을 측정하기 위해 220 °C로 실린더의 온도가 조절된 사출기(Nissei Plastic NC-8000)를 사용하여 시험편을 제조하였다. 실험에 사용한 PP/MMT 나노복합체 시료의 코드는 다음과 같다.

P90/C10/M5=PP 90 wt%/Compatibilizer 10 wt%/MMT 5 phr

P90/C10/M5/D26/S9=PP 90 wt%/Compatibilizer 10 wt%/MMT 5 phr/DBDPO 26 phr/Sb₂O₃ 9 phr

2.3 분석

PP/MMT 나노복합체의 조성에 따른 층간삽입 정도는 Rigaku사의 DIMAX-IIIIB X-ray diffractometer(XRD)로 관찰하였다. 시료는 모두 분말상태로 측정하였으며, 측정된 2θ의 범위는 2~10°이다. X-ray 원으로는 니켈로 필터된 CuK_α선이 이용되었으며, 40 kV, 25 mA에서 작동되었다. Scanning speed는 0.016/sec, step size는 0.02°이다.

충상화합물의 층간거리(d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 본질적인 조건을 나타내는 Bragg's Law를 이용하여 구할 수 있다. 입사된 X-ray는 결정, 즉, 일정한 층간간격을 갖는 물질에 의해 특정한 방향으로 회절 빔을 형성하고, 투과 빔과 회절 빔과의 각이 2θ인 회절 각으로 측정된다. Bragg's Law는 다음의 식으로 표현된다.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

여기서, λ=입사된 X-ray의 파장(1.5405 nm), d=결정면의 층간간격, θ=투과빔과 회절빔 사이 각의 1/2이다.

PP/MMT 나노복합체의 내열성은 TA Instruments사의 열중량분석기(TGA 2950)로 측정하였다. 시료는 20 mg 정도 사용했으며, 질소 분위기하에서 상온부터 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.4 모폴로지

나노복합체 중에 함유되어 있는 MMT의 분산 정도를 측정하기 위해 시료를 NOVA사의 CM-20 ultramicrotome을 이용하여 두께가 약 70~100 nm인 박편을 만들어서 Philips사의 투과전자현미경(TEM, CM-30)을 사용하여 관찰하였다.

2.5 기계적 물성

나노복합체의 기계적 물성은 Instron사의 만능시험기(UTM 8516)를 사용하여 인장 강도와 신장률은 ASTM D638에 따라 crosshead speed를 50 mm/min으로 측정하였으며, 굴곡 강도와 굴곡 탄성률은 ASTM D790에 따라 crosshead speed를 10 mm/min으로 측정하였다. PP/MMT 나노복합체의 충격 강도는 시편에 ASTM D256에 따라 V-notch를 낸 후, Tinius Olsen사의 플라스틱 충격 시험기를 사용하여 상온에서 시험하였다. 실험 오차를 줄이기 위해 시료 각각에 대하여 10개의 시편을 측정하였으며, 값의 편차가 적은 5개를 취하여 평균 값을 충격 강도로 얻었다.

2.6 난연성

난연성 시험 방법은 국가와 재료의 종류에 따라 여러 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 국제적으로 통용되고 있는 자기 소화성 플라스틱의 연소 시험 방법인 ASTM D635 방법에 의해 Suga Test CS-185-UL-272를 사용하여 UL 94 수직 측정법으로 조사하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PP/MMT 나노복합체의 층간간격

난연제의 함량을 최소로 사용하면서도 난연성과 기계적 물성이 우수한 난연고분자 소재를 제조하기 위해서는 충상 무기화합물의 사용이 필수적이다. 본 연구에서는 충상 무기화합물로 MMT를 사용하였으며, 기질로 사용한 PP에 잘 분산되도록 상용화제를 사용하여 나노복합체를 제조하였다.

PP/MMT 나노복합체는 상용화제의 함량에 따른 MMT의 분산 효과를 살펴보기 위해 MMT를 PP의 5 phr로 고정시키고, 상용화제를 10~50 wt% 범위에서 변화시켜 이축 압출기를 사용하여 용융혼합법으로 제조하였다. 제조된 나노복합체는 XRD와 TEM으로 MMT의 분산 정도를 확인하였으며, Figure 1에 XRD diffractogram을 나타내었다. PP와 MMT의 XRD 특성 피크는 회절각 2θ=2.6°(d=33.9 Å)와 2.8°(d=31.5 Å)에서 각각 나타나고 있다. 그러나, PP/MMT 나노복합체의 경우에는 상용화제의 함량이 증가할수록 이들 특성 피크가 2θ=2~3° 사이에서 넓게 나타났다. MMT가 고분자 기질에 나노미터 크기로 완전히 박리되면 XRD diffractogram에 피크가 전혀 나타나지 않는다고 보고되어 있으며,¹³ 본 연구에서 얻어진 넓은 피크는 TEM 사진의 결과로부터 일부 삽입형태로 남아있는 MMT와 기질로 사용한 PP에 기인한 것으로 추측된다.

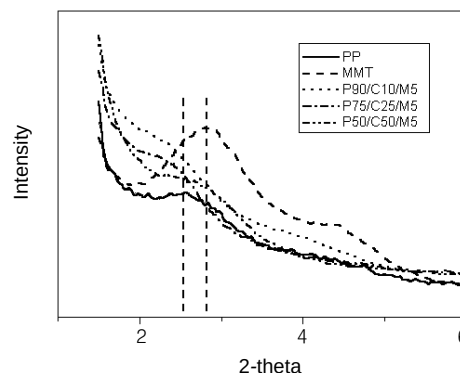
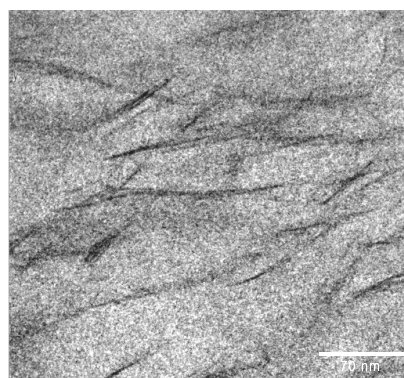
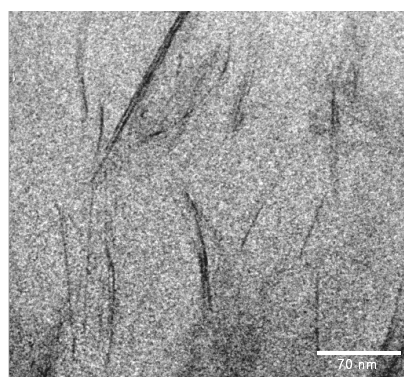


Figure 1. XRD diffractograms of PP/MMT nanocomposites.



(a)



(b)

Figure 2. TEM photographs of (a) P75/C25/M5 and (b) P50/C50/M5.

Figure 2에는 PP/MAH-*g*-PP/MMT의 조성이 각각 75/25/5와 50/50/5인 나노복합체의 TEM 사진을 나타내었다. Figure 2로부터 MMT는 PP 중에 대부분이 박리되어 있으며, 일부는 삽입의 형태로 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 나노복합체 제조 방법 중에서 MMT를 박리시키기 위해서는 일반적으로 *in-situ* 중합법 등을^{11,12} 사용하였으며, 용융혼합법으로는 매우 어렵다고 알려져 있다. 그러나, 본 연구에서 사용한 상용화제인 MAH-*g*-PP의 말레인산 부분은 MMT의 개질제인 유기기와와 상용성이 우수하므로 MMT 층 사이에 1차로 삽입(*intercalation*)되어 층 사이를 넓혀주고 다시 매트릭스 수지인 PP가 혼련에 의해 삽입되는 순서로 층간이 완전히 벌어져 박리가 된 것으로 사료되며, Tonthat 등의 연구 결과와 잘 일치하고 있다.¹⁹ 즉, 상용화제를 사용함으로써 용융혼합법으로도 MMT의 대부분이 PP 중에 박리된 나노복합체를 얻을 수 있었다.

3.2 PP/MMT 나노복합체의 내열성

고분자에 충상 무기화합물인 MMT를 분산시켜 제조한 나노복합체는 열안정성이 증가한다고 알려져 있다.²⁰

Figure 3에 PP/MMT 나노복합체의 TGA 실험 결과를 나타내었다. 모든 조성의 나노복합체는 순수한 PP보다 우수한 열분해 특성을 나타내고 있다. 내열성의 척도가 되는 5%의 무게 감량이 일어나는 온도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 각 조성의 나노복합체는 분자량이 낮은 상용화제를 사용했음에도 불구하고 PP보다 30 °C 이상의 높은 내열성을 나타내었다. 그러나, P50/C50/M5의 경우에는 다른 조성에 비해 약 3 °C 정도 떨어졌는데, 이는 분자량이 낮은 상용화제

를 50 wt%로 많이 사용함에 따라 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 이와 같이 나노복합체의 내열성이 증가하는 것은 가열 시에 기질 중에 대부분 박리되어 있는 MMT가 휘발성 물질의 확산을 억제하기 때문이며, Gilman 등의 연구와¹⁴ 잘 일치하고 있다. 즉, 내열성의 증가로부터도 간접적으로 MMT가 기질로 사용된 PP 중에 박리된 부분이 많다는 것을 확인할 수 있다.

3.3 PP/MMT 나노복합체의 기계적 물성

일반적으로 고분자의 기계적 물성을 증가시키기 위해서는 원하는 물성에 맞는 첨가제를 선택하여 사용하며, 그 첨가량은 매우 많다. 또한, 난연성 향상을 위해 난연제를 사용하는 경우에 인장 강도가 감소하는 경향이 있다.

본 연구에서는 난연제와 MMT를 사용하여 제조한 PP/MMT 나노복합체의 기계적 물성을 측정하여 결과를 Table 2에 나타내었다.

나노복합체의 인장 강도는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 24.5에서 28.4 MPa로 증가하였으며, 순수한 PP 수지와 동등하고 난연 PP 조성물보다는 높았다. 그러나, 상용화제를 50 wt% 사용한 나노복합체의 경우에는 인장 강도가 오히려 감소하였는데, 이는 분자량이

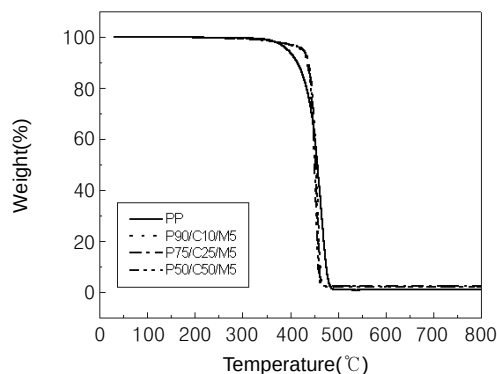


Figure 3. TGA thermograms of PP/MMT nanocomposites.

Table 1. Thermal Properties of PP/MMT Nanocomposites

Sample	Temperature at 5 % weight loss(°C)
PP	393
P90/C10/M5	427
P75/C25/M5	427
P50/C50/M5	424

Table 2. Formulation and Properties of PP/MMT Nanocomposites

Sample	Properties*				
	TS(MPa)	FS(MPa)	FM(MPa)	IS(J/m)	UL 94
P100	25.5	29.4	1080	134	-
P100/D45/S16	22.5	37.3	1490	86	V-0
P100/D40/S14	21.6	33.3	1690	89	V-2
P100/D35/S13	22.5	34.3	1700	93	V-2
P90/C10/M5/D26/S9	24.5	33.3	1560	68	V-0
P85/C15/M5/D26/S9	25.5	37.3	1800	32	V-0
P80/C20/M5/D26/S9	25.5	39.2	1940	31	V-0
P75/C25/M5/D26/S9	25.5	39.2	1920	51	V-0
P75/C25/M5/D20/S7	28.4	41.2	2080	43	V-0
P50/C50/M5/D26/S9	25.5	36.3	1860	41	-

* TS : tensile strength, FS : flexural strength, FM : flexural modulus, IS : impact strength.

낮은 상용화제를 많이 사용함에 따라 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 난연제를 27 phr로 가장 적게 사용한 나노복합체의 인장 강도는 28.4 MPa로 순수 PP보다도 10%, DBDPO와 Sb_2O_3 만을 사용하여 제조한 PP 조성물보다 26% 정도 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 상용화제로 사용한 MAH-g-PP가 MMT와 PP의 상용성을 증가시켜 난연제의 첨가로 인해 인장 강도가 감소되는 것을 보상해 주었기 때문이다.

굴곡 강도와 굴곡 탄성률은 모든 조성의 나노복합체에서 PP보다 증가된 결과를 나타내었다. 나노복합체의 굴곡 강도와 굴곡 탄성률은 첨가한 MMT가 기질인 PP에 방향성이 없이 하나의 막대 형태로 박리되어 외부로부터 일정한 방향으로 밀어주는 힘을 지지하므로 증가한다.¹⁹ 굴곡 강도는 조성에 따라 PP보다 10~40% 정도 증가하였으며, 탄성률은 30~90% 정도 증가하였다.

한편, 충격 강도는 일반 복합체의 경우와 동일하게 전 조성에서 감소하는 결과를 나타내었다. 나노복합체의 충격 강도가 충전제의 크기가 수 십 나노미터 정도로 구조가 제어된 경우에도 감소하는 것은 MMT가 근본적으로 딱딱하여 외부로부터 가해지는 충격을 흡수하지 못하기 때문이다. 이와 같은 문제점은 충격을 잘 흡수할 수 있으며 기본 수지인 PP와 상용성이 좋은 고무와 같은 충격 보강제를 사용하면 쉽게 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

3.4 PP/MMT 나노복합체의 난연성

현재 전자제품 등의 하우징으로 사용되고 있는 난연소재는 UL 94 V-0 수준의 난연을 요구하고 있다. 할로겐계 난연 PP는 브롬계 난연제인 DBDPO와 상승효과를 나타낼 수 있는 Sb_2O_3 를 함께 사용하며, 그 양이 수지의 60 phr 이상이 된다. 본 연구에서는 환경 친화형 난연 PP 나노복합체를 제조하기 위해 난연제의 사용량을 기존의 수지보다 대폭 저감시키는 방향의 연구를 수행하였다. 이를 위해 상용화제와 난연제의 함량을 변화시키면서 나노복합체를 용융혼합법으로 제조하여 난연성을 살펴보았다.

PP/MMT 나노복합체의 배합 예와 난연성을 Table 2에 나타내었다. 난연제는 DBDPO와 Sb_2O_3 를 수지에 대하여 35 phr 이하를 사용하였으며, 제조된 PP/MMT 나노복합체에 대하여 난연성을 UL 94의 수직 연소법에 따라 측정하였다. Table 2에서 알 수 있듯이 MMT를 사용하지 않은 일반 난연 PP의 경우에는 난연제의 함량이 55 phr 미만에서는 V-2 급을 나타내었으며, 60 phr 이상인 경우에 UL 94 V-0 급인 우수한 난연성을 나타내었다.

한편, PP/MMT 나노복합체의 난연성은 상용화제의 양에 따라 다른 경향을 나타내었다. 상용화제를 10~20 wt% 사용한 경우에는 난연제의 양이 35 phr인 경우에만 V-0 급의 난연성을 얻을 수 있었다. 그러나, 상용화제를 25 wt% 사용한 경우에는 난연제를 27 phr로 소량을 사용한 경우에도 V-0 급의 우수한 난연성을 나타내었다. 즉, 상용화제의 양이 MMT의 분산성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그러나, 상용화제를 50 wt%를 사용한 경우에는 MMT의 우수한 분산에도 불구하고, 난연성이 낮은 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 분자량이 작은 상용화제를 50 wt% 사용함에 따라 난연 시료 전체의 인성이 감소하여 난연 시험시 drip이 발생하였기 때문이다. 즉, 복합체의 인성이 MMT의 분산에 의해 증가되는 것보다 상용화제의 낮은 분자량에 더 큰 영향을 받아 감소한 것으로 판단된다.

Figure 4에는 MMT와 난연제의 함량을 각각 5와 35 phr을 사용하고 상용화제를 변화시켜 제조한 난연 PP 나노복합체의 TEM 사진을 나타내었다. 두 가지 조성 모두 MMT가 기질인 PP에 대부분



(a)



(b)

Figure 4. TEM photographs of (a) P75/C25/M5/D26/S9 and (b) P50/C50/M5/D26/S9.

박리되어 있는 것을 볼 수 있으며, MMT를 사용한 경우에 더 우수한 난연성을 나타내는 현상을 뒷받침해 주고 있다.

위의 결과로부터 층상 무기화합물인 MMT를 PP 수지 중에 잘 분산시키면 연소 시에 숯(char)을 형성하여 불꽃이 수지로 계속 진행되는 것을 막아주기 때문에 소량의 난연제를 사용하여 UL 94 V-0의 우수한 난연성을 얻을 수 있다.^{14,15}

4. 결론

대표적인 폴리올레핀계 수지인 PP에 MAH-g-PP를 상용화제로 사용하여 용융혼합법으로 PP/MMT 나노복합체를 제조하고 MMT의 분산성과 물성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

나노복합체의 제조에 사용한 MMT의 분산성을 XRD와 TEM으로 관찰한 결과, 모든 조성에서 MMT의 대부분이 박리되었다는 것을 알 수 있었다.

PP/MMT 나노복합체의 열적 특성을 TGA로 측정하였으며 나노복합체가 순수 PP보다 우수한 내열성을 나타내었다.

나노복합체의 인장 강도는 난연제를 사용하여도 순수한 PP 수지와 동등한 정도를 나타내었다. 굴곡 강도와 굴곡 탄성률은 MMT의 대부분이 나노미터 크기로 분산됨에 따라 모든 조성에서 PP보다 굴곡 강도는 10~40% 정도 증가하였으며, 탄성률은 30~90% 정도 증가하였다. 한편, 충격 강도는 MMT를 충전제로 사용함에 따라 일반 복합체의 경우와 동일하게 전 조성에서 감소하는 결과를 나타내었다.

PP/MMT 나노복합체의 난연성은 MMT와 난연제를 혼합하였을 경우 상용화제와 난연제의 함량에 큰 영향을 받았으며, 기존의 난연제의 양을 절반 정도까지 감소시킨 경우에도 UL 94 V-0급의 우수한 결과를 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업기술연구회와 한국화학연구원의 기본연구사업(KK-0402-A0) 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
2. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, and J. D. Lichtenhan, *SAMPE Journal*, **33**, 40 (1997).
3. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997).
4. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
5. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
6. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
7. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
9. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
10. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
11. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
12. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
13. Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **82**, 127 (2003).
14. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S. H. Philips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
15. Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, *Polymer*, **45**, 5317 (2004).
16. P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, **42**, 9633 (2001).
17. M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, and C. A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **14**, 189 (2002).
18. M. Kato, M. Matsushita, and K. Fukumori, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1205 (2004).
19. M. T. Tonthat, F. P. Sarazin, K. C. Cole, M. N. Bureau, and J. Denault, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1212 (2004).
20. H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, M. Feng, M. Yang, Z. Shu, and S. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **85**, 807 (2004).