

몬모릴로나이트를 이용한 열방성 액정 폴리에스테르의 나노복합재료

박대근 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과
(2000년 1월 7일 접수)

Nanocomposites Based on Montmorillonite and Thermotropic Liquid Crystalline Polyester

Dae-Keun Park 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 January 7, 2000)

요약: 히드로퀴논과 *p*-히드록시 벤조산, 그리고 1,6-디브로모헥산을 이용하여 유연한 알킬기를 주사슬에 가지는 열방성 액정 고분자 (TLCP)를 얻었다. TLCP의 녹음 전이온도 이상에서 도데실 암모늄-몬모릴로나이트 (C₁₂-MMT)를 첨가하여 나노복합재료를 만들었다. C₁₂-MMT를 TLCP에 대해 1 wt%만 섞어도 액정성은 파괴되었으며, 그 이상의 C₁₂-MMT양에 대해서도 마찬가지였다. 첨가된 C₁₂-MMT중 일부는 TLCP에 잘 분산되었으나, 일부는 뭉쳐진 형태로 존재하였다. 합성된 나노복합재료의 열적 성질과 물폴로지는 시차주사 열분석기 (DSC), 열중량 분석기 (TGA), 편광 현미경, 그리고 전자 현미경 (SEM, TEM) 등을 이용하여 분석하였다.

ABSTRACT: A thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) containing a flexible spacer was synthesized from hydroquinone, *p*-hydroxybenzoic acid, and 1,6-dibromohexane. Inter-calculation of TLCP in layered clays is accomplished by heating the polymer with dodecyl ammonium-montmorillonite (C₁₂-MMT) above melt transition temperature (*T_m*). Liquid crystallinity of the TLCP/C₁₂-MMT hybrid was not observed when C₁₂-MMT content was above 1 wt%. Some of the C₁₂-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, organo-clay, nanocomposite.

서 론

전 방향족 열방성 액정 고분자 (wholly aromatic thermotropic LCP)들은 매우 좋은 기계적 성질을 가진다.¹⁻³ 그러나 높은 녹는점은 가공을 어렵게 할 뿐 아니라, 일반적인 용매에도 잘 녹지 않는 단점을 보여준다. 만약 강력한 주사슬에 유연한 알킬기를 도입

하면, 녹음점을 낮출 수 있을 뿐 아니라, 중합체의 용해도도 증가시키고, 복합 재료로 사용 시에는, 매트릭스 고분자와 첨가제의 상용성도 증가시켜 줄 수 있다.^{4,5} 따라서 비록 기계적 성질이 약간 떨어지더라도 알킬기를 이용한 사슬의 분자간 인력을 이용하여 상용성을 증가시키면 많은 부분에서 응용성을 높일 수 있다.⁶⁻⁸

최근까지 TLCP의 기계적 성질을 증가시키기 위해 매트릭스 고분자에 강화섬유로서 탄성체나 광물질 또는 유리섬유 같은 충전제를 첨가하였다.^{9,10} 그러나 이런 충전제들은 섞임성이 불량하거나, 용융상태에서 점도를 높이고, 강화섬유들의 균일한 분산을 어렵게 할 뿐 아니라, 가공장치의 마모현상을 초래하고 용융시 가공온도가 높아져서 열분해 등의 예상치 못한 화학반응들을 수반하였다.¹¹⁻¹³

점토(clay) 중의 한 가지인 몬모릴로나이트(MMT)는 각 층의 두께가 약 10 Å, 길이가 약 2180 Å되는 적층 구조를 가진 물질이다.¹⁴⁻¹⁶ 각각의 층은 약한 쌍극자 힘이나 van der Waals 힘을 가지고 있으며,^{15,17} 층과 층 사이의 간격은 약 2 Å 정도로 이층들 사이에는 균등한 전하를 유지하기 위해 K^+ , Na^+ , Ca^{+2} 또는 Li^+ 등의 양이온들이 존재한다. 또한 점토층의 길이/넓이의 비(aspect ratio)는 대개 200-2000 정도인데, 이렇게 큰 길이/넓이의 비 값을 다른 충전제에 비해 매우 효과적인 보강재로 작용한다.^{16,17}

MMT는 친수성을 가지므로 친유성인 고분자에 대해 상용성이 없기 때문에, 점토에 적당한 유기화제를 사용하여 화학 반응후에 고분자와 섞으면, 유기화된 몬모릴로나이트(Organo-MMT)는 나노미터(nm) 크기의 작은 입자상태로 고분자에 분산된다는 것이 이미 널리 알려져 있다. 이렇게 나노 크기로 매트릭스 고분자에 고루 분산이 되면 복합재료의 여러 기계적인 성질을 높여준다.¹⁷⁻¹⁹

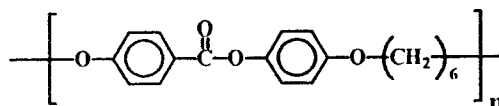
발표된 결과 중²⁰⁻²⁴ 특히 나일론-6와²¹ 폴리이미드를²² 이용한 복합재료의 경우에는, 열안정성, 기계적 성질은 물론 열변형 온도, 내 치수성에 이르기까지 매우 좋은 물성을 보였으며, 특히 기계 투과성도 상당히 변화됨을 보여주고 있다. 그밖의 여러 가지 고분자를 매트릭스로 사용한 연구에서도 양호한 물성의 변화가 보고되고 있다. 이런 결과들은 큰 표면적을 갖는 점토와 고분자간의 상승 효과적인 인력에 기인하지만 실제로 이런 인력이 얼마나 큰지, 어떻게 생기는지에 관해서는 아직 완전히 이해되지는 않고 있다.²⁵

본 연구에서는 점토중 한 가지인 MMT를 도데실 아민과 반응시켜 얻은 유기화-MMT를 이미 합성된 TLCP에 첨가하여 나노 복합재료를 얻었다. 매트릭스로 사용된 액정 폴리에스테르의 녹음점 이상, 등방성 온도 이하에서 매트릭스 고분자에 대해 무게 퍼센

트별로 각각 블렌딩된 유기화-MMT가 나노 크기의 분산을 통해 보여주는 열적성질과 그에 따른 물성로지가 어떻게 변하는지를 조사하였다.

실 험

단량체 및 고분자 합성. 여러 단계별로 합성된 단량체는 용융 중합법을 이용하여 200 °C에서 260 °C로 승온하면서 정해진 시간동안 진공 조건에서 반응 후 얻었다. 자세한 반응 조건과 합성된 고분자의 원소 분석 및 구조 확인은 문헌을 참조하기 바란다.²⁶ 얻어진 TLCP는 0.2 g/dL의 농도에서 대수 점성도가 0.59 dL/g이었다.



합성된 TLCP는 Figure 1에서 볼 수 있듯이, 편광 현미경상에서 전형적인 네마틱 상의 실 구조를 보여 주었다

점 토. 상품명으로 Kunipia-F라 불리는, Na^+ 로 치환된 MMT는 Kunimine Ind. Co.로부터 구입하였으며, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다.

유기화-MMT의 합성.²⁰ 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈 이온수에 넣고 잘 저은 후, 이 용액에 도데실 아민(dodecyl amine) 0.8 g을 넣고, 잘 섞으면서 용액을 80 °C로 유지한다. 한편으로 Na^+ 형태의 MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온수에 넣고 80 °C로 유지한 후 1시간 동안 격렬하게 저어준 후 이미 준비된 도데실 아민용액과 섞어 1시간 동안 반응시킨다. 합성된 유기화 점토(dodecyl ammonium-montmorillonite; C_{12} -MMT)를 거른 후에, 물, 에탄올 그리고 다시 물의 순서로 씻은 후에 걸러서 실온에서 24시간 동안 말린다.

유기/무기 혼성화. Figure 2의 DSC 곡선에서 알 수 있듯이, TLCP의 녹음 전이온도(T_m)와 등방성 온도(T_i)는 각각 179 °C와 272 °C이므로, 용융이 가능한 두 온도의 사이인 210 °C에서 TLCP에 대해 각각 1-10 wt%의 C_{12} -MMT를 첨가후 격렬하게 교반하면서 3시간 동안 분산시켰다.

특성 조사. TLCP, C_{12} -MMT와 복합재료의 열적



(a)



(b)

Figure 1. Optical micrographs of TLCP taken at (a) 205 °C and (b) 220 °C ($\times 250$).

성질을 측정하기 위해 Du Pont 910 DSC와 TGA를 사용하였고, 승온 속도는 20 °C/분으로 하였다. 가열판 (METTLER FP 90)이 부착된 편광 현미경 (250-CF JENA)을 이용하여 TLCP의 형태를 가열과 냉각 상태에서 조사하였으며, 나노 복합재료중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다. 투과전자현미경 (TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰 (microtome)을 이용해 매우 얇게 시료를 잘랐다. 시료의 두께는 600-900 Å이었으며, 사용된 TEM 모델은

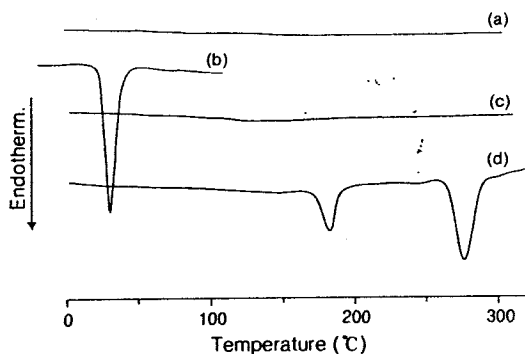


Figure 2. DSC thermograms of (a) Na^+ -MMT, (b) dodecylamine (C_{12}), (c) C_{12} -MMT, and (d) TLCP.

JEM 2000FX-II 이었다.

넓은 각 X-ray 회절도 (diffractogram)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Bruker사의 D5005를 사용하여 얻었다. 측정 속도는 2°/min로 하였다. 결정화도는 얻은 회절도에서 결정 면적과 비결정 면적의 비로 계산하였다.²⁷

결과 및 고찰

Figure 2에 점토와 유기화 점토, 그리고 네마틱상의 TLCP에 대한 DSC 곡선을 나타내었다. Na^+ 로 치환된 몬모릴로나이트 (Na^+ -MMT)의 곡선은 300 °C 이상까지도 아무런 변화를 보여주지 않았다. 도데실 아민으로 치환된 C_{12} -MMT의 곡선은 도데실 아민의 녹음점인 40 °C 부근에서 보여지는 강한 흡열 피크가 없는 것으로 보아 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다. 합성된 TLCP는 179 °C와 272 °C에서 T_m 과 T_i 를 각각 나타내었으며, 205 °C와 220 °C에서 각각 얻은 액정 사진을 이미 Figure 1에 나타내었다.

용융 상태에서 유기화된 몬모릴로나이트 (C_{12} -MMT)와 TLCP를 블렌딩을 하기 위해 두 전이 온도 사이인 210 °C에서 1-3시간 동안 각각 열처리 후에 TGA를 이용하여 열안정성을 조사하였다 (Table 1 참조). 열처리를 하지 않은 C_{12} -MMT는 388 °C에서 초기 분해온도 (T_D)를 보였고 최대 분해온도 (T_D^{max})는 414 °C, 그리고 900 °C까지 가열후 (wt_R^{900})의 타르 (Char) 형성은 79%이었다. 열처리 온도인 210 °C

Table 1. Results of Thermogravimetric Analyses of Annealed C₁₂-MMT and TLCP at 210 °C

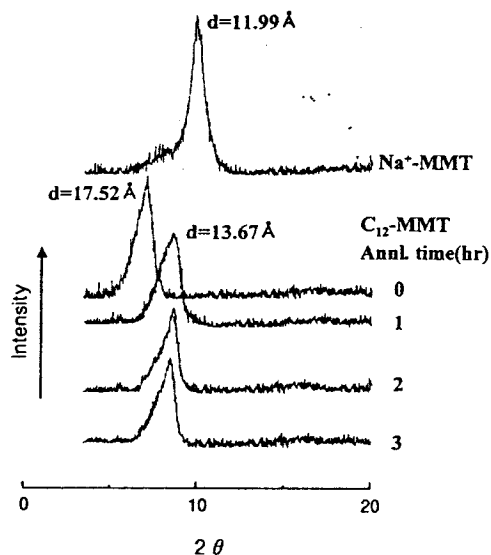
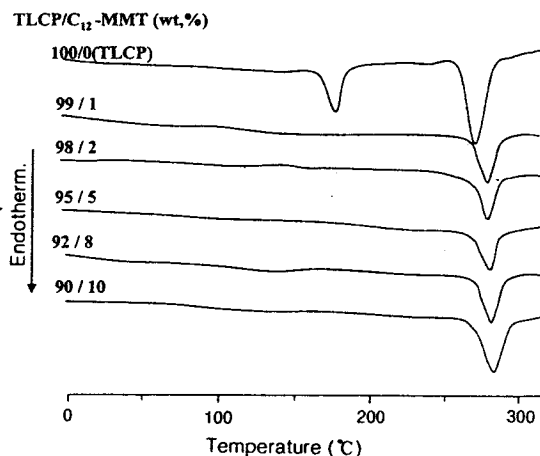
sample	annl. time hr.	$T_D^{i a}$ (°C)	$T_D^{max b}$ (°C)	$w_{tR}^{900 c}$ (%)
C ₁₂ MMT	0	388	414	79
	1	387	413	81
	2	389	413	81
	3	394	413	82
TLCP	0	357	441	10
	3	360	441	9

^a Initial weight reduction onset temperature. ^b Maximum weight reduction temperature. ^c Weight percent of residue at 900 °C.

에서 1-3시간까지 열처리 후에는 열처리 전과 비교해서 T_D 는 거의 변하지 않았고, w_{tR}^{900} 값은 79%에서 82%로 서서히 증가하였다. 열처리 시간이 1-3시간으로 증가 할수록 w_{tR}^{900} 는 약 2-3%의 증가를 보였다. 이 결과는 유기화 정도를 합성하는 과정에서 점토층에 남아있던 수분이 열처리 과정에서 제거되었기 때문으로 생각된다. 그러나 T_D^{max} 는 열처리 전후의 값이 모두 같았다. TLCP도 210 °C에서 3시간까지 열처리 후의 값이 열처리 전과 별로 차이가 없는 것으로 보아, 결국 C₁₂-MMT와 TLCP는 용융 블렌딩 온도인 210 °C에서 열처리 시간인 3시간까지는 안정함을 알 수 있었다.

Figure 3의 X-ray 회절도에서는 Na⁺-MMT의 회절 곡선이 $2\theta=8.56^\circ$ ($d=11.99$ Å)에서 강한 피크를 보이고, 열처리전의 C₁₂-MMT의 경우는 $2\theta=5.85^\circ$ ($d=17.52$ Å)에서 나타내는 피크를 보였다. 이 값은 여러 연구자의 발표 값과 거의 일치하고 있다.^{21,22} 또한, C₁₂-MMT를 210 °C에서 1-3시간까지 각각 열처리 후에는 열처리 시간에 무관하게 $d=13.67$ Å을 나타내었다. C₁₂-MMT를 열처리 후에는 열처리 전보다 층 간격이 약 4 Å 정도 줄어들었는데, 이런 결과는 열처리 과정에서 점토층에 남아있던 수분 제거에 따른 층 간격 변화로 짐작된다.²⁸

Figure 4에 순수 TLCP와 TLCP에 대해서 C₁₂-MMT를 1 wt%에서 10 wt% 변화에 따라 블렌딩한 복합재료의 DSC 열 전이도를 나타내었다. 블렌딩하지 않은 TLCP는 T_m 과 T_i 를 각각 179와 272 °C에서 나타내었으나, C₁₂-MMT를 1 wt%만 용융 블렌딩한 경우에는 T_i 는 없어지고, 대신에 T_m 만 처음보

**Figure 3.** X-ray diffractograms of Na⁺-MMT and C₁₂-MMT with different annealing times at 210 °C.**Figure 4.** DSC thermograms of TLCP/C₁₂-MMT nanocomposites.

다 높은 285 °C에서 나타났다. 이후에 TLCP 중 C₁₂-MMT를 10 wt%까지 변화시켜도 T_m 은 거의 일정하게 285 °C 부근에서 나타났다. 이런 결과는 C₁₂-MMT이 일정 양 이상에서는 뭉쳐서 분산에 의한 효과를 기대하지 못함을 알 수 있다. 이는 나중에 보일 XRD와 TEM의 결과로도 확인 가능하였다. 또한 유기화제로 쓰인 C₁₂-MMT는 1 wt%만 사용하여도 액

Table 2. Results of Thermogravimetric Analyses of TLCP/C₁₂-MMT Nanocomposites

TLCP/C ₁₂ -MMT wt%	T_D^{1a} (°C)	T_D^{50b} (°C)	T_D^{maxc} (°C)	w_R^{600d} (%)
100/0 (TLCP)	357	446	441	14
99/1	354	450	457	14
98/2	352	456	456	17
95/5	353	451	447	18
92/8	355	456	451	21
90/10	350	452	443	25
0/100 (C ₁₂ -MMT)	379	-	414	76

^a Initial weight reduction onset temperature. ^b 50 percent weight reduction temperature. ^c Maximum weight reduction temperature. ^d Weight percent of residue at 600 °C.

정성을 파괴하는 것으로 생각된다. 비록 소량이 첨가된 C₁₂-MMT가 조금만 분산되어도 이런 결과를 보이는 것은 액정 고분자가 액정성을 유지하는데 필요한 메소겐의 길이/넓이의 비 (L/W =aspect ratio) 보다 C₁₂-MMT이 갖는 aspect ratio가 더 큰 값을 가지기 때문으로 생각된다. 일반적으로 본 실험에 사용된 MMT의 경우 aspect ratio비 값이 약 220 정도 되는 것으로 알려져 있다.²⁰ 액정성이 쉽게 파괴되는 또 다른 이유는, 매트릭스 고분자로 쓰인 TLCP의 주사슬에 유연결자가 있기 때문에 액정성이 강하지 않음에도 원인이 있다.

C₁₂-MMT를 wt%로 블렌딩하기 전후의 TLCP에 대한 열 안정성을 조사하였다 (Table 2 참조). T_D , 50% 분해 (T_D^{50}), 그리고 T_D^{max} 는 TLCP에 첨가되는 C₁₂-MMT의 양에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었지만, 600 °C까지 가열 후의 w_R^{600} 는 첨가된 점토의 양에 비례해서 일정하게 증가 (14-25%)하였다. 그러나 순수한 C₁₂-MMT의 경우는 예상한대로 600 °C까지 가열 후에도 76%의 높은 잔류량을 나타냈는데, 이는 고온에도 견디는 MMT 때문으로 생각된다.

각각의 TGA 곡선을 Figure 5에 보였다. Na⁺-MMT는 초기 가열시에 약 4%의 무게 감량을 보이는데, 이는 점토 층의 표면 수분 손실 (surface water loss)에 기인하며,²⁸ 도데실 아민으로 치환된 C₁₂-MMT도 마찬가지로의 이유로 약간의 초기 무게 감량 (2% 이내)을 보였다. Table 2에서 설명했듯이 TLCP와 TLCP/C₁₂-MMT의 분해곡선은 첨가된 C₁₂-

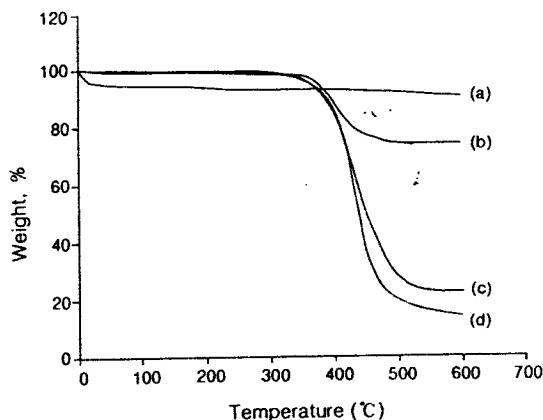


Figure 5. TGA thermograms of (a) Na⁺-MMT, (b) C₁₂-MMT, (c) 90/10 TLCP/C₁₂-MMT (wt.%), and (d) TLCP.

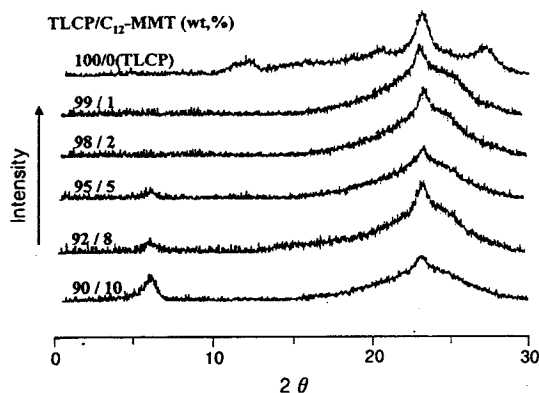


Figure 6. X-ray diffractograms of TLCP/C₁₂-MMT nanocomposites.

MMT의 양에 무관하게 거의 같지만, 600 °C까지 가열 후의 잔류량에서는 약간의 차이를 보였다. 본 그림에서는 대표로 C₁₂-MMT가 10 wt%의 경우만을 그려 보였다.

C₁₂-MMT 양에 따른 TLCP 복합재료의 넓은 각 X-ray 회절도를 Figure 6에 나타내었다. 순수한 TLCP는 $2\theta=23.5^\circ$ ($d=4.40$ Å)에서 강한 피크를 보이고, $2\theta=13.3^\circ$ 와 27.3° 에서 약한 피크를 보여주었다. 그러나 TLCP에 C₁₂-MMT를 각각 1과 2 wt% 첨가한 경우에는 $2\theta=23.5^\circ$ 에서만 강한 피크를 보였고 TLCP에서 보았던 약한 피크들은 관찰되지 않았다. 그러나 C₁₂-MMT의 양을 5%에서 10%로 증

Table 3. Degree of Crystallinities of TLCP/ C_{12} -MMT Nanocomposites

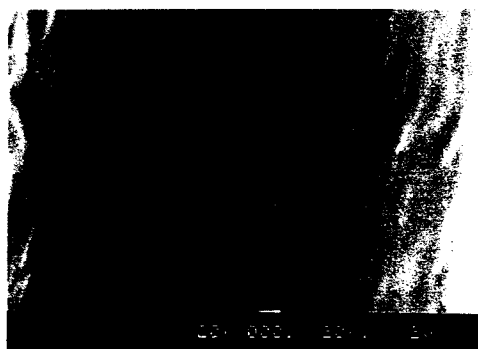
TLCP/ C_{12} -MMT wt%	degree of crystallinity, %		
	$2\theta=7.4^\circ$ ^a	$2\theta=23.3^\circ$ ^b	Total ^c
100/0(TLCP)			29
99/1	1	24	25
98/2	1	24	25
95/5	3	21	24
92/8	4	20	24
90/10	9	16	25

^a Degree of crystallinity at $2\theta=7.4^\circ$. ^b Degree of crystallinity at $2\theta=23.3^\circ$. ^c Total degree of crystallinities.

가한 경우에는 $2\theta=7.4^\circ$ ($d=13.67 \text{ \AA}$)에서 약한 피크가 모두 동일하게 관찰되었다. 이 피크들은 C_{12} -MMT를 210°C 에서 열처리했을 때 나타났던 (Figure 3 참조) 피크와 동일한 위치이다. 이것은 TLCP에 첨가된 C_{12} -MMT중 일부가 분산되지 않고

뭉쳐서 나타난 결과이며, 이것은 앞으로 논할 TEM 사진으로도 확인할 수 있었다. 첨가된 C_{12} -MMT 양이 1-2 wt% 경우에는 $2\theta=7.4^\circ$ 에서 피크가 보이지 않았는데, 이는 소량일 경우에는 잘 분산되지만 일정 양 이상일 때에는 뭉치기 때문으로 생각된다.

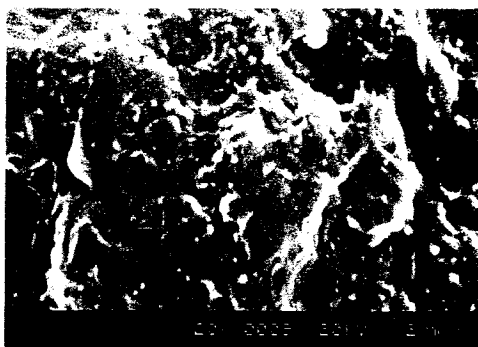
또한 C_{12} -MMT의 양을 5-10 wt%로 증가시킴에 따라 $2\theta=7.4^\circ$ 의 피크 세기는 약간씩 커지지만, $2\theta=23.3^\circ$ 의 피크는 반대로 점차 작아지는 것으로 보아 첨가된 C_{12} -MMT 양이 증가됨에 따라 C_{12} -MMT의 뭉침은 증가하는 반면에 액정 고분자의 특성은 반대로 점점 감소하는 것을 보이고 있다. 이 결과는 Table 3에서 확인할 수 있는데, 순수한 TLCP는 29%의 결정화도를 가진다. 그러나 C_{12} -MMT를 1-10 wt% 갖는 복합재료의 경우, C_{12} -MMT가 증가함에 따라 $2\theta=7.4^\circ$ 에서는 결정화도가 증가하는 반면에 액정 특성을 나타내는 $2\theta=23.3^\circ$ 에서의 결정화도는



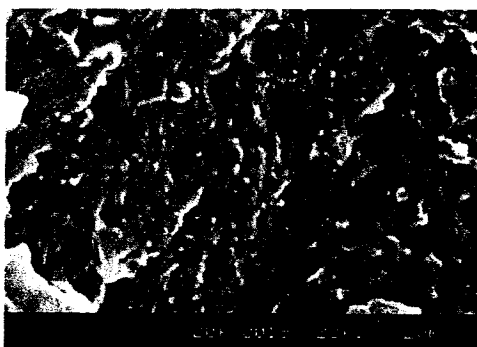
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7. SEM photomicrographs of TLCP/ C_{12} -MMT (wt%) nanocomposites. (a) 100/0(pure TLCP), (b) 98/2, (c) 95/5, and (d) 90/10.



Figure 8. TEM photomicrographs of 90/10 TLCP/ C_{12} -MMT (wt%).

점점 감소하고 있다. 그러나 전체의 결정화도는 25%로 잡아짐을 알 수 있었다.

Figure 7에 C_{12} -MMT 양에 따른 TLCP 복합재료의 전자현미경 사진(SEM)을 보였다. Figure 7(a)는 순수한 TLCP이며, Figure 7(b)-(d)에서는 각각 C_{12} -MMT의 양을 TLCP에 대해 2에서 10 wt%로 변화시키면서 TLCP에 분산된 유기화 점토의 크기를 조사하였다. 분산된 입자의 크기는 첨가된 C_{12} -MMT의 양에 무관하게 약 80-150 nm 크기로 고루 분산됨을 알 수 있었지만, 이 결과는 분산된 점토가 TLCP에 싸여 있기 때문에 확실한 분산도나 크기를

알기가 힘들었다.

보다 정확한 조사를 위해 TEM을 Figure 8에 실었다. 거의 대부분의 조성에서 비슷한 결과를 보여 주었는데, 두 사진은 모두 TLCP/ C_{12} -MMT 10 wt%의 경우이다. 사진에서 알 수 있듯이 머리카락 같이 겹쳐 보이는 부분이 점토인데, 약 1 nm의 크기로 일부는 분산이 되었으나 일부는 상당량이 뭉친 것으로 보이고 있다. 뭉친 부분은 이미 X-ray 회절도에서도 언급한 바 있다.

결 론

유연한 알킬기를 갖는 열방성 액정 고분자에 도데실 아민으로 치환된 몬모릴로나이트를 유기화제로 이용하여 각각 1-10 wt% 별로 용융 블렌딩을 하여 나노 복합재료를 얻었다. 용융 블렌딩은 TLCP의 녹는 점과 등방성 전이온도의 사이인 210 °C에서 행하였으며, 3시간 동안 열처리 후에도 전혀 분해되지 않음으로 보아 C_{12} -MMT와 TLCP 모두 블렌딩 온도에서 안정함을 확인할 수 있었다. 블렌딩 온도인 210 °C에서 TLCP에 유기화 점토인 C_{12} -MMT를 단지 1 wt%만 첨가하여도 액정성이 파괴되었으며, 이는 여러 경로를 통해 확인할 수 있었다. 600 °C로 가열시 타르형성능을 제외하고는 첨가된 유기화 점토의 양에 무관하게 합성된 나노 복합재료의 열 안정성은 거의 일정하였다. 첨가된 유기화 점토의 일부는 나노 크기로 분산되었으나, 일부는 뭉쳐있음이 X-ray 회절도와 TEM으로 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 2000년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구된 논문임. 또한 본 연구는 한국과학재단지정 금오공과대학교 전자부품 산업 고품질화 및 공정자동화 연구센터의 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. I. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
2. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
3. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).

4. T. Heitz, P. Rohrbach, and H. Hocker, *Macromol. Chem.*, **190**, 3295 (1989).
5. G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, and H. Gasparous, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 443 (1988).
6. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, "Polymeric Liquid crystals", ed. by A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1985.
7. W. J. Jackson Jr., and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
8. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1980).
9. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
10. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 664 (1987).
11. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
12. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).
13. R. S. Porter, J. M. Jonza, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
14. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 4595 (1983).
15. R. F. Giese Jr., *Clays Clay. Miner.*, **23**, 165 (1975).
16. S. W. Baily, "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification", eds. by G. W. Brindley and G. Brown, Chap. 1, Mineralogical Society, London, 1980.
17. G. M. Whitesides, T. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312 (1991).
18. H. Gleiter, *Adv. Mater.*, **4**, 474 (1992).
19. B. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
20. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2145 (1995).
21. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
22. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2493 (1993).
23. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
24. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
25. L. J. Mathias, R. D. Davis, and W. L. Jarrett, *Macromolecules*, **32**, 7958 (1999).
26. J.-H. Chang, B.-Y. Jo, and J.-I. Jin, *Korea Polym. J.*, **2**, 140 (1994).
27. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p. 507, John Wiley and Sons, New York, 1980.
28. K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).