

전방향족 공중합체의 열경화성 액정필름

문헌곤 · 안용호* · 장진해†

금오공과대학교 고분자공학과, *한국과학기술원 물리학과
(2010년 3월 7일 접수, 2010년 4월 12일 수정, 2010년 4월 13일 채택)

Liquid Crystalline Thermoset Films Based on Wholly Aromatic Copolymers

Hyun-Gon Moon, Yong-Ho Ahn*, and Jin-Hae Chang†

Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Department of Physics, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Daejeon 373-701, Korea

(Received March 7, 2010; Revised April 12 2010; Accepted April 13, 2010)

초록: 용융 중합법을 이용하여 말단에 메틸 말레이미드(methyl maleimide) 반응성기를 가지며 방향족 에스터와 아미드 결합을 포함하는 액정(liquid crystal, LC)을 합성하였다. 합성된 액정은 용액 캐스팅과 열처리를 거쳐 열경화성 액정(liquid crystalline thermoset, LCT) 필름으로 제조되었다. 합성된 LC 및 LCT는 적외선 분광기(FTIR), 시차주사 열량계(DSC), 열중량 분석기(TGA), 열-기계 분석기(TMA), X-선 회절기(XRD) 및 가열판이 부착된 편광 현미경(POM) 등을 이용해서 각각 특성 분석을 하였다. 합성된 모든 액정은 스멕틱(smectic) 상을 보였으며 LC와 LCT들의 열적 성질은 주로 주사슬에 포함된 메소젠 구조에 영향을 받았다. 열팽창 계수(coefficients of thermal expansion, CTE)는 27.72~50.95 ppm/°C 사이의 값을 보였다.

Abstract: We used melt polymerization method to prepare a series of aromatic liquid crystals (LCs) based on aromatic ester and amide units with the reactive methyl-maleimide end group, and then the resulting thermally cross-linked LCs to produce LC thermoset films by means of solution casting and the followed heat treatment. The synthesized LCs and LCTs were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), thermo-mechanical analysis (TMA), X-ray diffractometry (XRD), and polarizing optical microscopy (POM) with a hot stage. All of the LCs prepared by melt polymerization method formed smectic mesophases. The thermal properties of the LC and LCT films were strongly affected by the mesogen units in the main chain structures. The thermal expansion coefficients of samples were in the range of 27.72~50.95 ppm/°C.

Keywords: liquid crystal, liquid crystalline thermoset, thermal property, coefficient of thermal expansion.

서 론

기본적으로 견고한 막대형(rigid-rod)의 분자 구조로 이루어진 액정 고분자(liquid crystalline polymer, LCP)는 내치수성, 열적 안정성, 기계적 물성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁻⁴ 하지만, 우수한 내열성 때문에 가공온도가 높고 가공 공정이 어려우며, 낮은 전단 성질을 보이는 단점도 동시에 가지고 있다.^{5,6}

LCP의 단점을 보완하고자 열경화성 액정 고분자(liquid crystal thermoset, LCT)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. LCT는 분자 내에 가교가 가능한 구조를 이용해서 광학적, 열적, 화학적 방법에 따라 분자간의 반응을 야기시켜 3차원적인 그물 구조를 가지도록 한다. 이러한 LCT는 내열성, 기계적 성질, 내화학성, 그리고 성형 가공시 낮

은 수축률을 보이면서 동시에 용융시 점도가 낮아 가공에도 용이하고 섬유에도 잘 스며 들어 복합체 제조에도 용이하다.^{7,8} LCT의 가교가 가능한 분자 구조로서 메타크릴산염,^{9,10} 아세틸렌,^{11,12} 에폭시,^{13,14} 말레이미드,¹⁴⁻¹⁶ 나드미드,^{15,16} 그리고 사이아노기^{17,18} 등이 있다. 또한, LCT의 메소젠 길이와 가교가 가능한 분자의 구조와 함량을 조절하면 그 기계적 및 열적 특성의 조절이 용이한 장점이 있다.

차세대 정밀 재료에 있어서 낮은 열팽창 값은 매우 중요한 요소이다. 대부분의 고분자 물질들은 온도의 상승에 따라 부피가 증가하는데 재료의 종류에 따라 열팽창 정도의 차이가 있고 이에 대한 구분은 열팽창 계수(coefficients of thermal expansion, CTE)로 표시된다. 온도의 변화에 따라 열팽창 계수가 크면 서로 결합되어 있는 재료 구성 요소간의 서로 다른 열팽창(thermal mismatch)으로 인하여 열 충격(thermal shock)에 의한 재료의 피로도 증가, 변형 등을 일으킬 수 있다.¹⁹⁻²¹

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

LCT 필름은 기존의 액정 고분자 및 열경화된 고분자 필름들이 가지는 장점을 모두 가지기 때문에 내충격성이 크거나 수분 흡수가 작고 높은 유리 전이온도 및 매우 낮은 CTE, 그리고 높은 내 산화성이 요구되는 고분자 재료에 많이 사용된다.²²⁻²⁴

액정 화합물은 열에 의해 액정상이 나타나는 열방성(thermotropic) 액정과 임계농도에서 액정상이 나타나는 유방성(lyotropic) 액정으로 분류한다. 열방성 액정은 메소젠 내의 연결 구조가 에스테르 결합, 아조메틴 결합에서 나타나며 유방성 액정은 주로 아미드 결합에서 나타난다고 알려져 있다. 또한, 아미드 결합은 분자 사슬간의 수소 결합이 존재하여 기계적 및 열적 특성이 향상되는 것으로도 알려져 있다.^{25,26}

아미드 결합을 포함하는 고분자 들은 수소결합으로 인해 대개 녹음 점이 대단히 높다. 따라서, 액정 상태를 조절하거나 제어하는데 많은 어려움이 따른다. 이런 단점을 보완하기 위해 아미드 결합에 에스테르 반응을 포함하는 단량체를 섞어 사용하기도 한다. 일반적으로 에스테르 결합은 강한 분자간 수소결합을 갖는 아미드에 비해 녹음 전이온도가 낮다.²⁷

본 연구에서는 에스테르와 아미드 결합을 동시에 포함하고 견고하고 긴 막대 형태의 메소젠 그룹과 말단에 가교가 가능한 메틸 말레이미드(methyl maleimide)를 포함하는 LC를 합성하였다. 또한, 말단의

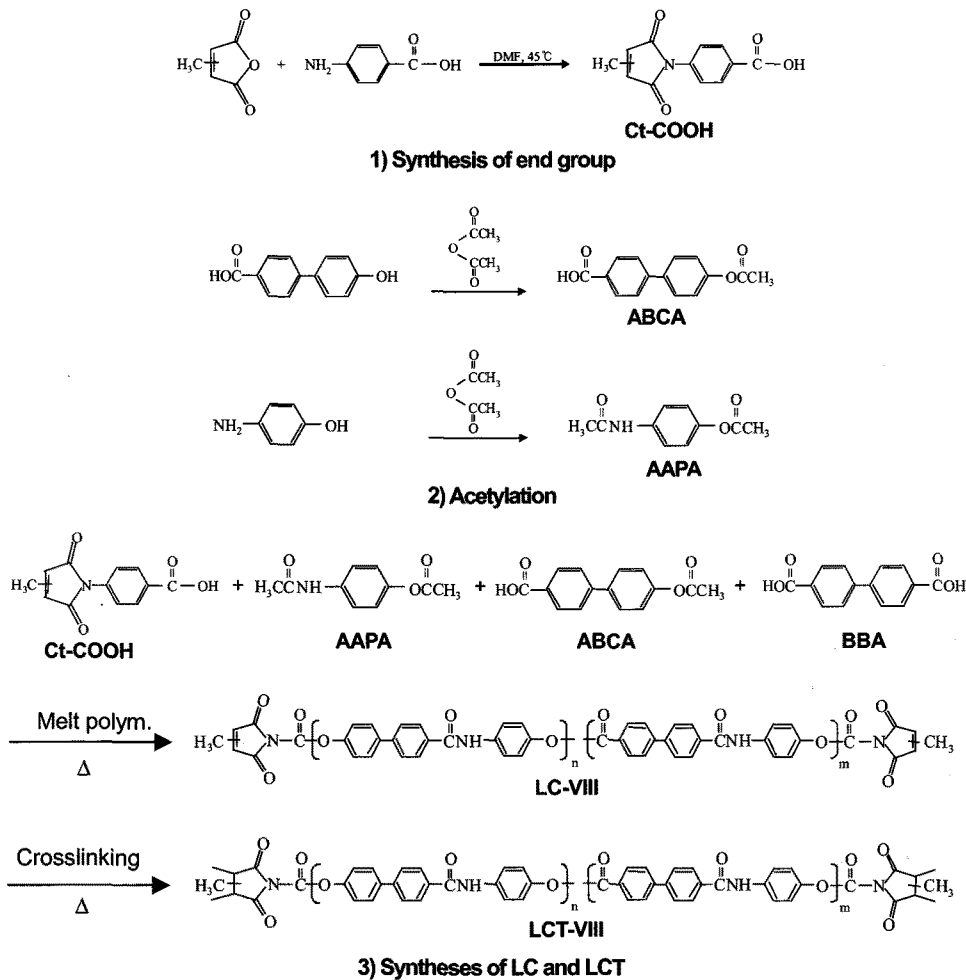
메틸 말레이미드 구조를 가지는 LC는 다양한 열 처리 조건을 통해 가교된 LCT 필름으로 합성하였다. 합성된 LC 및 LCT 필름의 열적 특성, 열처리에 따른 가교 정도와 단량체의 구조에 따른 결정화도를 각각 조사하였다.

실 험

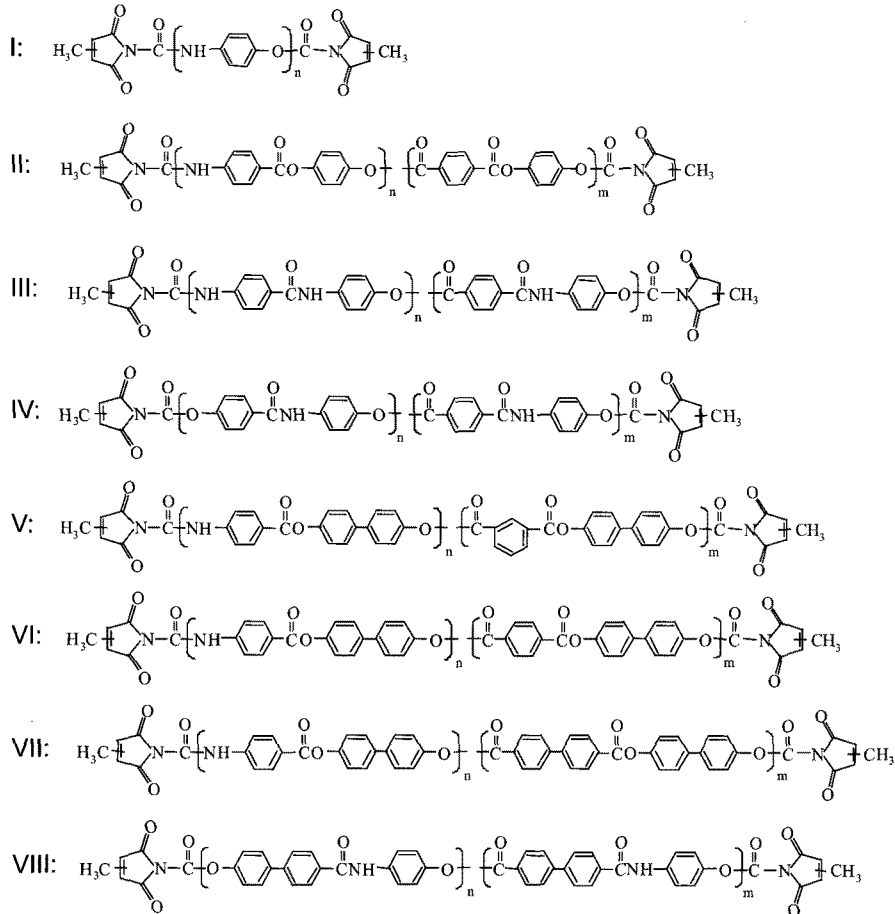
시약. 본 실험에 사용된 시약중 4-hydroxy benzoic acid, 4,4'-biphenol, 4-(4-hydroxyphenyl)benzoic acid, *p*-amino phenol, 4-acetamidobenzoic acid 4-(4-hydroxyphenyl)benzoic acid, 4,4'-biphenol acid 등은 TCI사에서 구입하였고 그의 시약은 Aldrich사에서 구입하였다. 일반 시약은 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

말단기 합성. 본 실험에 사용된 말단기인 methyl maleimide(Ct-COOH)는 직접 실험실에서 합성하였고,²⁸ 그 과정을 Scheme 1에 보였다.

아세틸화 단량체 합성. 본 실험에 사용된 단량체는 말단에 하이드록시(OH)기 혹은 아민기가 포함된 단량체를 아세틸화하여 사용하였다.^{3,4} 여러 단량체의 합성 방법은 거의 비슷하므로 4'-acetoxybiphenyl-



Scheme 1. Synthetic routes for the LC and LCT.



Scheme 2. Chemical structures of LCs containing various mesogens.

4-carboxylic acid(ABCA) 합성법만 설명하였다. 100 mL의 무수 초산(acetic anhydride)에 4'-hydroxy-4-carboxylic acid 3 g (0.014 mole)을 녹인 후 140 °C에서 4시간 동안 환류시킨다. 이후 충분한 양의 증류수에 침전시키고 침전물을 걸러낸다. 걸러낸 침전물을 80 °C 진공 건조하여 에탄올과 물 1:1 섞은 용액에 재결정 한다. 다른 단량체들도 이와 같은 방법으로 합성하였다. 합성과정은 역시 Scheme 1에 보였다.

LC 합성. Scheme 2에 단량체 구조에 따라 8가지의 합성된 LC 구조를 보였다. 각각 다른 단량체에 따른 합성 과정은 모두 비슷하므로 구조 VIII 만을 예를 들어 설명하겠다. 플라스크에 이미 앞서 합성된 말단기 Ct-COOH 1 g(4.32 mmol), ABCA 0.57 g(2.16 mmol), *p*-acetamidophenyl acetate(AAPA) 0.87 g(4.32 mmol), 4,4'-bibenzoic acid(BBA) 0.54 g(2.16 mmol)을 넣고 무수 초산 1 mL를 가한다. 170 °C에서 1시간 동안 질소를 환류시키면서 단량체들이 완전히 다 녹은 후에 교반을 시작한다. 1시간 30분 후 반응 온도를 180 °C로 올리고 다시 1시간 후에 190 °C로 올려준다. 반응이 진행된다면 점도가 상승하게 되고 일정 점도를 넘어서면 플라스크를 감압하여 210 torr로 맞추어 준다. 다시 점도 상승이 일어나면 완전히 진공을 걸어주고 이후 급격한 점도의 상승이 일어나면 반응을 종결한다. 대략적인 합성 과정은 Scheme 1에 보였으며 Table 1에서 각 LC의 자세한 중합 조건을 보였다.

Table 1. Melt Polymerization Conditions of LCs with Different Mesogens

LC	Temp., °C/Time, min/Pressure, Torr
I	170/60/760→180/90/760→190/60/760→190/30/210→190/30/1
II	170/60/760→180/90/760→190/60/760→190/15/210→190/30/1
III	170/60/760→180/90/760→190/60/760→190/15/210→190/30/1
IV	170/60/760→180/90/760→190/60/760→190/15/210→190/30/1
V	170/60/760→180/90/760→190/60/760→190/15/210→190/30/1
VI	170/60/760→180/60/760→190/30/760→190/30/210→190/60/1
VII	170/60/760→180/60/760→190/30/760→190/30/210→190/60/1
VIII	170/60/760→180/60/760→190/30/760→190/30/210→190/60/1

Table 2. Heat Treatment Conditions for LCT Films

Film	Temp., °C/Time, min
LCT	180/120→250/60→280/30→310/30→340/30→370/30

가교된 LCT 필름 제조. *N*-Methyl pyrrolidone(NMP) 2 g에 합성된 LC 0.2 g를 4시간 동안 녹인 후 완전히 녹은 LC 용액을 깨끗한 유리판(5×5 cm²) 위에 붓는다. 180 °C에서 2시간 동안 열처리한 후 250 °C에서 1시간, 280, 310, 340 °C, 그리고 370 °C에서 각각 30분 동안 열처리한다. 얻어진 필름은 불산(HF) 3 mL와 증류수 300 mL로 섞은 불산 수용액에 담구어 유리판에서 떼어 낸다. Table 2에

서 가교된 LCT 필름을 위한 열처리 조건을 보였다.

특성조사. 합성된 LC 및 LCT의 화학적 구조와 가교를 확인하기 위해 FTIR(Fourier transform infrared spectrometer, JASCO FTIR 460)과 ¹H NMR(Bruker 400 Ultrashield TM)을 사용하였고, 열적 성질을 조사하기 위해 DSC(Netzsch F3)와 TGA(TA Q500)를 질소 기류 속에서 20 °C/min로 승온하여 측정하였다. 열처리 과정을 통해 얻어진 LCT 필름의 열 안정성을 조사하기 위해 coefficient of thermal expansion(CTE)는 TMA(TA 2940)를 질소 기류 속에서 10 °C/min로 승온하여 측정하였다. 이때 사용된 시편은 5×12 mm인 필름을 사용하였다. 액정 화합물과 열처리되어 만들어진 필름의 결정성을 측정하기 위해 넓은 각 XRD(WAXD, Rigaku Co.)를 측정하였다.

결과 및 토론

LC의 구조 확인. 합성된 LC는 각각 FTIR 분석을 통하여 그 구조를 확인하였다. Figure 1에 메틸 말레이미드 말단기를 가지면서 분자 사슬 내에 아미드 결합을 가지는 LC-II의 FTIR 결과를 보여주고 있다. 3064 cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2939 cm⁻¹에서 지방족 C-H 피크를 각각 확인할 수 있었고 3325 cm⁻¹에서는 NH 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 1717 cm⁻¹에서 C=O 결합의 피크와 1321 cm⁻¹에서 C-N 결합의 피크를 확인할 수 있었으며 C-O 결합의 피크는 1042 cm⁻¹에서 확인하였다.

LC의 열적 거동. Figure 2에 용융 중합된 LC를 400 °C까지 가열 시의 DSC 그래프를 보였다. 합성된 모든 LC는 약 250 °C 이상에서 발열 피크(exothermal peak)를 확인할 수 있었다. 이것은 LC 말단에 있는 메틸 말레이미드의 이중 결합이 인접한 말단기와 가교 반응한다는 것을 알 수 있다.^{11,29} 그러나 2차 가열시의 DSC 그래프에서는 아무런 피크가 나타나지 않음을 확인함으로써 말단기의 가교가 이루어졌음을 알 수 있었다(Figure 3). 이것으로 보아 400 °C까지 1차 DSC 가열시에 이미 LC의 가교가 이루어져 경화된 LCT가 이루어졌음을 예상할 수 있었다.

매우 흥미롭게도, 가교 반응을 일으킬 때 나타나는 발열 피크는 각 LC 구조에 따라 각각 다른 온도를 보여주었다. 예를 들어, 구조 II, V, VI, 그리고 VII에 비해 주사슬에 보다 많은 아미드 결합을 가지고 있는 I, III, VI, 및 VIII의 경우에는 다른 LC와는 달리 발열 피크가 낮

은 온도 범위에서 나타나는 것을 확인할 수가 있다. 이런 결과는 에스터 반응기뿐만 아니라 이루어진 결합들보다 더 많은 수소결합이 존재하는 아미드 결합의 효과로 인해 분자와 분자간의 힘이 더 많이 작용하여 분자간의 거리가 좁아져 가교 반응이 더 낮은 온도에서 가능하였기 때문이라 예상된다.

모든 LC는 유리전이 온도(*T_g*)와 연화점(*T_i*)은 존재하지만 뚜렷한 녹음 전이온도(*T_m*) 피크나 액정성을 나타내는 등방성 액체화전이 온도(*T_h*)는 관찰되지 않았다. 그 이유는 *T_g*를 지나면 이미 *T_m* 부근에서 가열되어 가교화가 일부 진행되기 때문이다. 그리고 모든 구조에서 유방성 액정의 대표적인 연결 고리인 아미드 결합을 가지고 있어 용융 상태에서 뚜렷한 액정상이 나타나지 않은 것도 한가지 요인이 된다.

Table 3에 LC와 가교된 LCT의 열적 성질을 각각 보였다. VI의 구조를 제외하고는 바이페닐(biphenyl) 구조를 포함한 V, VII와 VIII에서는 다른 LC보다 더 높은 *T_g*를 보였다. V의 경우에는 *meta*- 결합

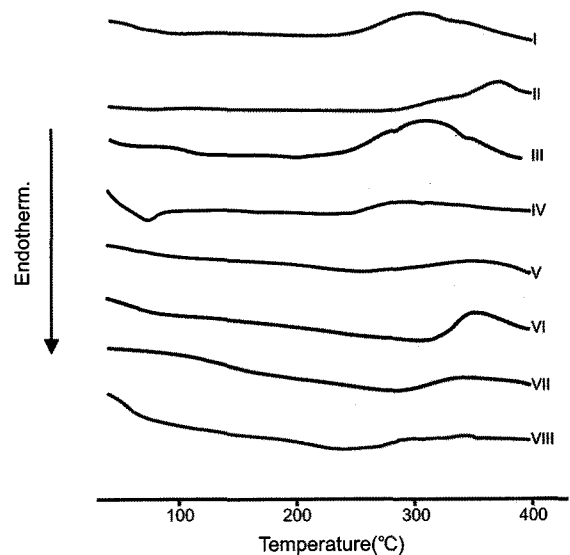


Figure 2. DSC thermograms of LCs (1st heating).

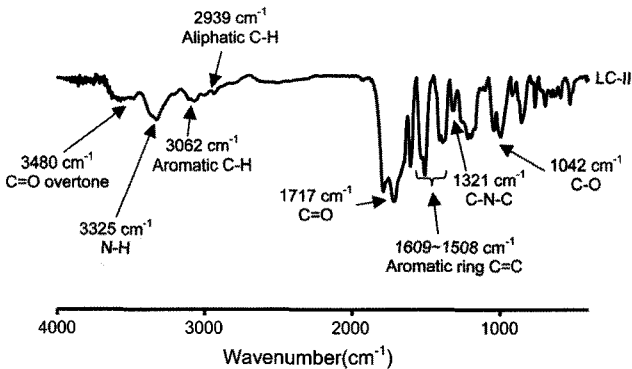


Figure 1. FTIR spectrum of LC.

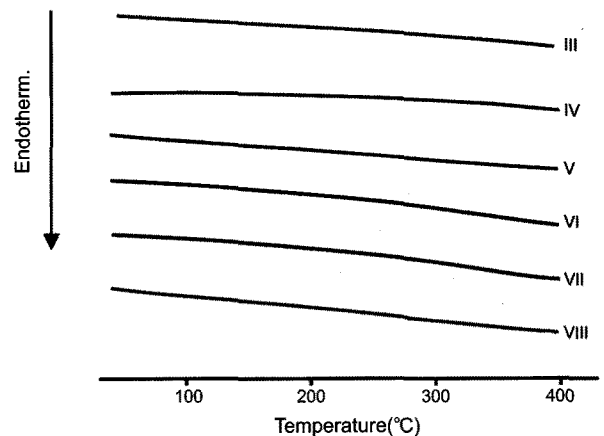


Figure 3. DSC thermograms of LCs (2nd heating).

에 의해 굽어진 구조가 형성되어 바이페닐 구조를 포함하는 다른 구조보다 더 낮은 T_g 를 보였다.

LC의 연화점을 가열판이 장착된 편광 현미경으로 관찰하였다. 특히, 구조 I, III, IV의 경우에는 다른 구조에 비해 연화점이 높는데 이는 분자 구조에 포함된 아미드 결합의 수가 다른 구조에 비해 많고 아미드 결합에 의한 수소결합으로 분자 사슬 사이의 결합력이 증가하여 보다 더 나은 분자 쌓임(molecular packing)이 원인으로 생각된다. 한편으로 VI, VII, VIII 등의 연화점이 다른 구조에 비해 낮은 이유는 포함되

Table 3. Thermal Properties of LCs and LCTs

Samples	LC		LCT		
	T_g (°C)	Softening ^d (°C)	T_B^{ib} (°C)	w_R^{600c} (%)	CTE ^d (ppm/°C)
I	90	142	410	63	27.72
II	90	121	403	68	29.62
III	89	180	424	66	47.78
IV	76	146	418	67	50.95
V	108	120	416	72	38.89
VI	64	96	441	77	38.46
VII	122	98	423	75	46.19
VIII	122	91	421	71	41.87

^aDetermined by polarized optical microscopy. ^bAt a 2% initial weight-loss temperature. ^cWeight percent of residue at 600 °C. ^dCoefficient of thermal expansion. Temperature range for CTE is 50–150 °C.

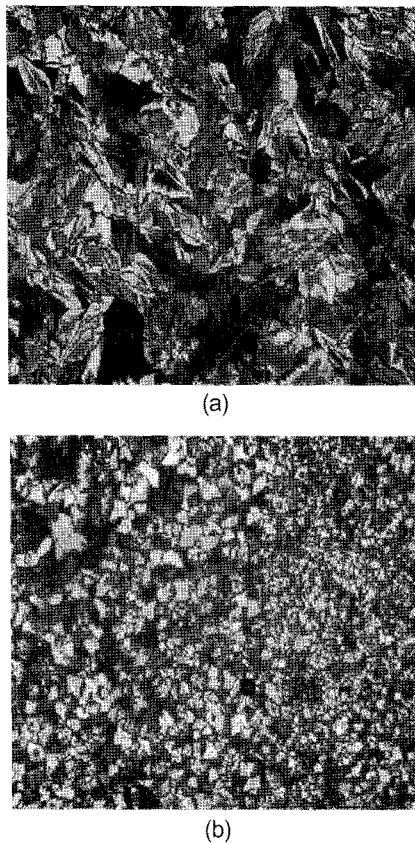


Figure 4. Polarizing optical micrographs of (a) LC-V at 150 °C; (b) LC-VII at 122 °C (magnification $\times 250$).

어있는 바이페닐 구조가 평면을 이루지 않고 두 페닐 고리가 서로 15°의 각도로 틀어져 있기 때문이다. 이러한 바이페닐이 첨가되면서 분자 간의 거리가 증가로 하여 낮은 온도에서도 분자의 운동성이 커진 것이라 예상된다. 마지막으로 V의 구조는 비록 두 페닐 고리가 서로 15°의 각도로 틀어져 있기는 하지만 주사슬의 meta-치환체에 의해 전체적으로는 양호한 직선구조를 가지기 때문에 para-치환체의 VI, VII, VIII 구조보다도 더 높은 연화점을 보였다.

LC의 액정상. Figure 4에 가열 판이 부착된 편광 현미경을 이용해서 LC-V와 VII의 액정상을 각각 보였다. Figure 2의 DSC 곡선에서 알 수 있듯이 가열에 의해 일부분이 이미 가교 반응을 하기 때문에 뚜렷한 전이온도를 측정하기 힘들었으며, 편광 현미경 상에서도 정확한 판독이 어려웠다. 그러나 모든 시료에서 액정성을 나타내는 stir-opalescence를 확인할 수 있었고, 8개의 시료 중 가장 확실한 액정상을 보이는 일부 시료를 이용해서 사진을 얻을 수 있었다. 보이는 두 가지 시료인 V와 VII는 전형적인 스멕틱(smectic) 상의 대리석(marble) 모양을 보여주고 있고 나머지도 동일한 형태를 보여주었다.

LC의 가교도. Figure 5에서는 구조 LC-II를 이용해서 중합 후에 서부터 각 온도에서 열처리 과정을 거쳐 가교화 되는 과정을 FTIR로 조사하였다. 1717 cm^{-1} 부근에서 보이는 에스터 결합의 피크를 기준

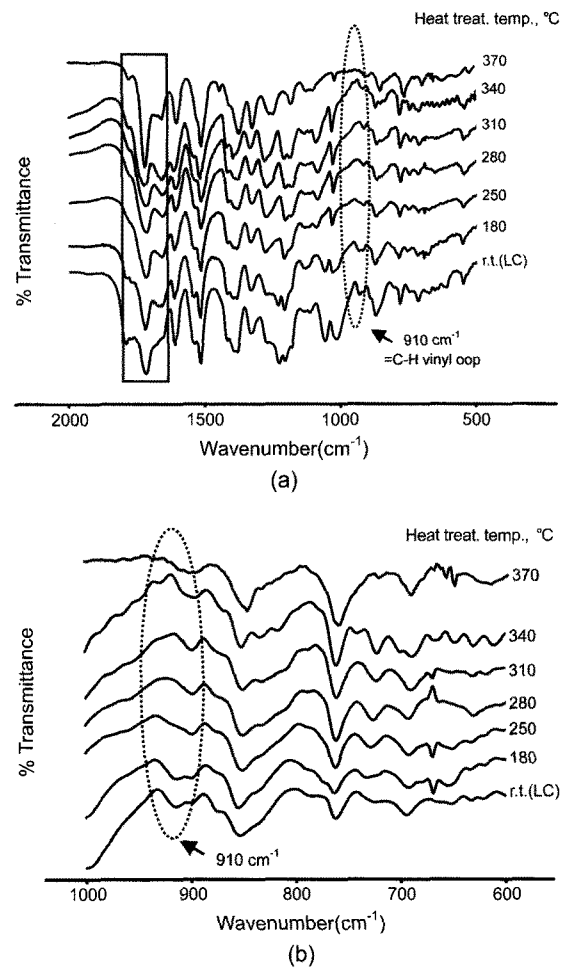


Figure 5. FTIR spectra of II with different heat treatment temperatures: (a) 2000–500 cm^{-1} ; (b) 1000–600 cm^{-1} .

으로 말레이미드의 C=C 이중결합 피크가 온도에 따라 가교가 되어 단일결합으로 변하는 피크인 910 cm^{-1} 에서의 흡광률을 조사하였다 (Figure 5 (a)). 910 cm^{-1} 에서 변하는 피크를 자세히 보기 위해 확대한 그림을 Figure 5 (b)에 보였다. 열처리에 의해 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 910 cm^{-1} 의 피크가 사라지는 것을 볼 수 있었다. 다른 구조의 LC도 마찬가지로 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 이 피크가 완전히 사라지는 것을 볼 수 있었다. 결국 필름 캐스팅(casting) 과정은 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리를 하는데 이러한 조건하에서는 말단의 이중결합이 모두 완벽하게 가교된다는 것을 확신할 수 있었다.³⁰

LCT 필름의 열 중량 분석. LCT 필름의 열 중량 분석 결과를 Table 3에 보였다. 가교된 LCT 필름에서 2% 초기 중량 손실(T_D)은 모든 구조에서 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 이루어짐을 알 수 있었다. 그중 아미드 결합 수가 많은 구조 III과 바이페닐 구조를 포함하는 VI, VII, VIII 등의 값이 다른 구조에 비해 월등하였다. 이것은 이미 앞에서 설명하였듯이, 화합물 내에 존재하는 수소결합이 가능한 아미드 결합의 수, 혹은 벤젠의 성분이 높아 비교적 높은 온도에서 중량 감소가 일어난 것이라 생각된다. 또한, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 잔류량(w_{600}) 값도 위와 같은 이유로 바이페닐 구조를 포함하는 V-VIII에서 높은 값을 보여주었다.

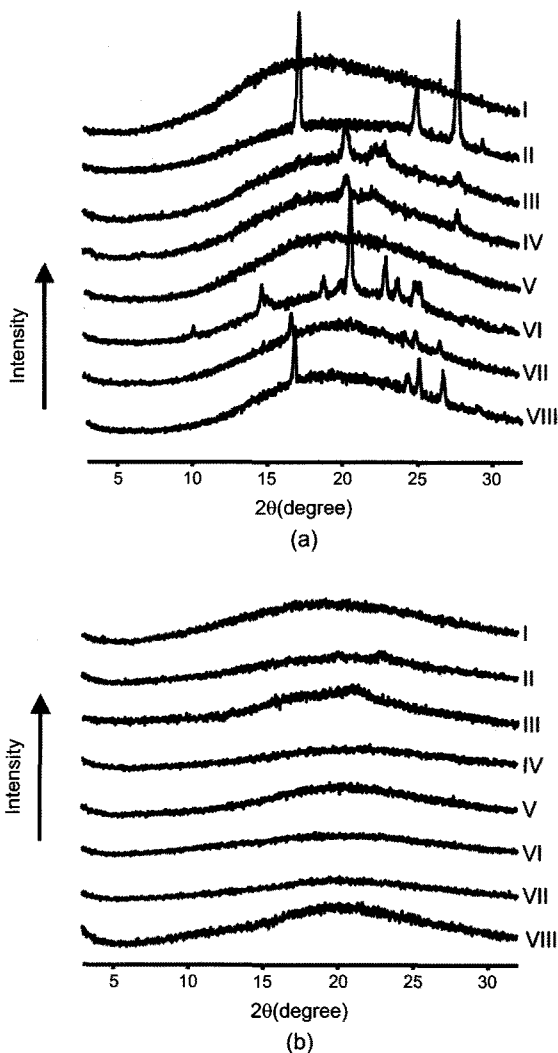


Figure 6. XRD patterns of (a) LCs; (b) LCTs.

LCT 필름의 열팽창 계수. Table 3에 TMA를 이용한 LCT의 CTE 결과 값을 보였다. CTE는 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도 구간에서 관찰하였다. CTE 값은 아미드 결합의 함량에 무관한 값을 보여주었으며 LCT 중 가장 낮은 CTE 값을 구조 I로 확인되었다. 이것은 다른 분자들에 비해 반복 단위(repeating unit)가 짧은 분자 사슬을 가지고 있어 좀 더 조밀한 3차원적인 네트워크 구조로 형성되어 열팽창 계수가 낮아지는 것이다. 앞서 가교되지 않은 LC에서는 주로 바이페닐이 포함된 구조가 그렇지 못한 구조보다 더 우수한 열적 특성을 보였지만 가교된 후의 CTE 값에는 크게 영향을 주지 않았다. 이것은 가교된 LCT의 구조는 분자가 모두 무질서한 무정형(amorphous) 형태로 바뀌어 분자 구조 혹은 분자 결합에 영향을 받지 않는 것으로 예상된다.

LCT의 결정성. Figure 6에서 볼 수 있듯이 가교 전·후의 LC를 XRD 분석한 결과, 구조 I와 V를 제외한 나머지 구조에서는 결정이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 액정은 L/D(length/diameter)가 커서 액체 상태에서 그 결정 상태와 같은 배향을 가지고 있는 것이 특징이지만 I의 경우 짧은 사슬 구조를 가지고 있어 L/D비가 작아 결정의 배향성을 가지고 있지 않을 것이며, 또한 말단의 메틸 말레이드기 역시 배향성을 파괴하는데 기여를 하게 된다. 반면, V의 경우 메소젠이 긴 구조임에도 불구하고 그 배향성을 보여 주지 않는다. 이는 중간에 존재하는 meta-결합과 바이페닐에 의해 중합된 LC의 L/D가 작은 사슬구조이기에 배향성이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 필름의 XRD 그림에서 경화 반응이 진행되면 그 배향성을 모두 잃게 되는 것을 볼 수 있다(Figure 6(b)). 이는 Scheme 1에서 볼 수 있듯이 말단의 메틸 말레이미드의 가교 반응으로 인해 형성된 가교 반응으로 분자 사슬이 무정형의 구조가 되기 때문으로 추측된다.

결론

용융 중합법을 이용하여 메소젠 구조 및 길이가 서로 다른 LC를 합성하고 열처리 과정을 거쳐 그 구조들의 LCT를 합성하였다. 합성된 LCT들은 다양한 온도에서 열 처리에 따른 과정을 FTIR로 확인하였다. LC와 LCT 필름을 제조하여 열적 특성 및 결정성을 조사하였다. 각 화합물은 아미드 결합과 바이페닐 구조의 함량에 따라 유리전이 온도, 연화점, 및 초기분해 온도의 차이를 보였다. CTE 측정결과 구조 I가 $27.72\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 로 가장 낮은 값을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부 지방대학혁신역량강화사업에 의해 지원되었음.

참고 문헌

1. S. L. Wunder and S. Ramachandran, *Macromolecules*, **19**, 1969 (1986).
2. W. J. Jackson, Jr., *Polym. J.*, **212**, 154 (1980).
3. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **19**, 1969 (1986).
4. J.-I. Jin and J.-H. Chang, *Macromolecules*, **22**, 4402 (1989).
5. T. Heitz, P. Rohrbach, and H. Hocker, *Macromol. Chem.*, **190**, 3295 (1985).

6. J.-I. Jin and C. S. Kang, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 937 (1997).
7. D. Lincoln and E. Douglas, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1903 (1999).
8. A. P. Melissaris and M. H. Litt, *Macromolecules*, **27**, 2675 (1994).
9. M. H. Litt, W. T. Whang, K. T. Yen, and X. J. Quin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 183 (1993).
10. R. A. M. Hikmet and D. J. Broer, *Polymer*, **32**, 1627 (1991).
11. D. A. Langlois, B. C. Benicewicz, and E. P. Douglas, *Chem. Mater.*, **10**, 3393 (1998).
12. A. J. Gavrin and E. P. Douglas, *Macromolecules*, **34**, 5876 (2001).
13. C. Carfagna, E. Amendola, and M. Giamberrini, *Compo. Struc.*, **27**, 37 (1994).
14. B. S. Rao, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **26**, 3 (1988).
15. A. E. Hoyt and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3403 (1990).
16. A. E. Hoyt and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3417 (1990).
17. H. Korner, A. Shiota, C. K. Ober, and M. Laus, *Chem. Mater.*, **9**, 1588 (1997).
18. W. Mormann and J. G. Zimmermann, *Macromolecules*, **29**, 1105 (1996).
19. Z. D. Wang and S. Q. Jiang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 220 (2006).
20. H. Masatoshi and T. Azumi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **18**, 307 (2005).
21. H. Masatoshi, T. Yuma, K. Kazunori, and T. Azumi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **19**, 285 (2006).
22. D. A. Langlois, B. C. Benicewicz, and E. P. Douglas, *Chem. Mater.*, **6**, 1925 (1994).
23. W.-F. A. Su, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3251 (1993).
24. A. Shiota and C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 975 (1997).
25. P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10405 (2000).
26. Y. I. Tien and K. H. Wei, *Polymer*, **42**, 3213 (2001).
27. G. G. Barclay and C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 899 (1993).
28. Y.-H. Ahn, M.-S. Jung, and J.-H. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, in press.
29. A. J. Gavrin, C. L. Curts, and E. P. Douglas, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4184 (1999).
30. L. Jin, T. Agag, and H. Ishida, *Eur. Polym. J.*, **46**, 354 (2010).