

총 설

### 고분자-점토 나노복합체 이해와 향후 연구 방향

최용석\*\*\*† · 정인재\*

\*한국과학기술원 생명화학공학과  
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1  
\*\*삼성종합기술원 에너지&환경랩  
449-712 경기도 용인시 기흥구 농서동 산14-1  
(2007년 12월 15일 접수, 2007년 12월 20일 채택)

## Comprehending Polymer-Clay Nanocomposites and Their Future Works

Yeong Suk Choi\*\*\*† and In Jae Chung\*

\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea  
\*\*Energy & Environment Lab, Samsung Advanced Institute of Technology (SAIT), San 14-1, Nongseo-dong, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi 449-712, Korea  
(Received 15 December 2007; accepted 20 December 2007)

### 요 약

고분자-점토 나노복합체는 소량의 점토를 사용하여 큰 기계적 물성향상을 나타내 많은 관심을 끌고 있는 분야이다. 층상 구조를 갖고 있는 점토를 고분자 matrix에 분산하는 과정으로 요약할 수 있는 고분자-점토 나노복합체 제조는 친수성 점토 표면을 조절하는 기술, 점토의 물리적 성질을 이용하는 무기재료에 관한 지식, 고분자 합성, 고분자 유연학, 고분자 용액 거동, 기계적 물성이 복합적으로 작용하는 계이다. 이러한 복잡성을 설명하기 위해, 이 총설에서 점토 종류와 그 특성을 설명하였다. 또한 점토 특성과 고분자-점토 나노복합체 제조 방법의 연관성에 대해 설명하고, 제조된 복합체의 구조 분석과 방법에 대해 설명하였다. 그리고 복합체의 특징적인 물성을 분류한 후 그 물성과 복합체의 구조를 연관하여 살펴보았다. 마지막으로 최근의 연구 경향과 향후 연구 경향을 제시하였다.

**Abstract** – Polymer-clay nanocomposites, a novel organic-inorganic hybrid, attract much attention from both scientific fields and engineering fields due to their balanced improvements in mechanical properties as well as diffusion behaviors, including flame-retarding and barrier properties, with small amounts of clay. Preparation of polymer-clay nanocomposites, summarized as a process for uniform dispersion of hydrophilic layered clays in hydrophobic polymer matrixes, includes several technologies and scientific phenomena, such as surface-modifications of clay layers, physical properties of clays in liquids and dried states, polymer synthesis, polymer rheology, behaviors of polymer solutions/or monomers in the confined geometry, mechanical properties of polymers and clays. To comprehend complicated physical/chemical phenomena involved in the fabrication of nanocomposites, we reviewed physical properties of clays, structures of clays in nanocomposites, characterization of nanocomposites, the relation between morphology and physical property of nanocomposites, surveyed recent research trends, and then suggested a few strategies or methods for fabrication of nanocomposites reflecting future research directions.

Key words: Polymer-Clay Nanocomposites, Exfoliated Structures, Basal Spaces, Mechanical Property, Barrier Property

### 1. 서 론

나노복합체(nanocomposites)는 2종류 이상의 구조 또는 물질로 구성되고 상(phase) 크기가 나노 규모( $10^{-9}$  m)에 해당하는 경우를 의미한다. 나노 복합체는 첨가되는 충전제가 모듈러스, 인장 강도와 같은 기계적 물성을 향상시키기 위해 사용된다는 점에서 공통점을

갖고 있으나, 기존 복합체가 갖고 있던 단점인 균형적 물성 향상이 micro size 분산으로 인해 나타나지 않는 점을 극복하였다는 면에서 큰 의미를 갖고 있어 최근 많이 연구되고 있다. 나노복합체 예는 sol-gel 방법에 의한 무기-유기 나노복합체, 고분자-점토 나노복합체, 금속 산화물-고분자 나노복합체로 분류할 수 있다. 이 중에서 고분자-점토 나노복합체는 다른 나노복합체(대부분 silica와 같은 구형의 표면 구조를 갖고 있음)와 달리 종횡비가 큰 판상구조의 점토를 사용한다. 판상 구조를 갖고 있는 점토(clay)를 이용하여 나노복합체를 제조하는 경우, 충전제와 고분자간 접촉면적이 넓어져 충전 효과가 기존

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: Yeongsuk.choi@samsung.com  
‡ 이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

복합체에 비해 훨씬 커진다. 따라서 점토를 이용한 고분자 나노복합체는 기존 복합체에 비해 적은 양의 충전제(filler)를 사용하여 toughness를 저하시키지 않는 동시에 높은 인장강도, 인장 모듈러스, 치수 안정성, 내열성, 그리고 기체 투과성 감소를 나타낸다.

고분자-점토 나노복합체(polymer-clay nanocomposite)의 실질적 시작은 Toyota 자동차 회사가 발표한 나일론-점토 나노복합체이다. 이 복합체는 기존 복합체에서 나타나는 역상관 관계인 기계적 물성(예를 들어 모듈러스와 toughness 개선) 개선과 난연성과 barrier property 향상을 나타내었고, 이러한 물성 변화를 소량의 점토 첨가로 가능하였다는 점이 이전 복합체와 다른 특징이었다[1, 2]. Toyota group이 만든 나일론-점토 나노복합체의 물성향상은 적층 구조 점토(layered structured clay)가 고분자(나일론) matrix내에 층간 규칙성을 잃어 버리고 개별 층으로 분산된 상태인 박리된 구조(exfoliated structure)가 되어 급격한 물성향상을 나타내는 것으로 해석된다. 이 현상은 점토의 좁은 층간 간격에 고분자가 삽입되고, 이 삽입된 고분자가 점토 층간 간격을 비가역적으로 넓혀 점토의 층간 구조를 잃어 버리게 하는 과정을 포함하는 것이다. 이 과정은 설명하기 매우 어려운 문제여서 복합체 물성 향상과 함께 그 구조 해석 및 구조 형성에 관한 설명은 공학뿐만 아니라 학문적 큰 관심을 끌고 있다.

연역적으로 살펴보면 Toyota 연구진이 제시한 고분자-점토 나노복합체 이전에 나노복합체 토대가 될 수 있는 점토와 고분자간 인력 및 상호 관계에 관한 연구가 존재하고 있음을 발견할 수 있다. 예를 들어 1964년 Greenland는 점토의 한 종류인 montmorillonite가 poly(vinyl alcohol)를 흡착함을 발표하였다[3]. Friedlander 및 그의 공동 연구자는 montmorillonite에 4-vinyl pyridine, acrylamine, styrene과 같은 monomer를 점토 층간에 흡수시키고 이 흡수된 monomer는 층간 공간에서 중합되었다는 보고를 하였다[4]. Blumstein과 그의 공동 연구자는 methyl methacrylate가 montmorillonite 층간 공간(interlayer space 또는 basal spacing)에서 중합될 때 isotactic

poly(methyl methacrylate)가 bulk 상태에 비해 높게 나타났는데 이는 점토(montmorillonite) 표면에 흡착된 monomer가 점토 층에 의한 입체 장애에 기인한 stereoselectivity로 설명하였다. 이 결과는 점토와 고분자(또는 monomer)의 complex 형성 및 상호 인력 관점에서 이해되었고 복합체로 사용하기에는 분자량이 낮았다[5-10]. 그러나 이러한 연구는 무기물과 유기물의 착물 형성과 그 구조에 관한 연구와 연관성을 갖게 된다. 점토-유기물 착물은 유기 변성 점토(organoclay) 제조에 관한 기본 바탕이 되고 이를 토대로 도요타 group의 고분자-점토 나노복합체에 관한 보고 이후 유기 변성 점토는 오늘날과 같은 수많은 고분자(polyacrylonitrile, polyaniline, polypyrrole, polyimide, polystyrene, nylon, polypropylene, poly(ethylene oxide), polycarbonate, poly(ethylene terephthalate), poly(acrylamide), polydiacetylene, poly(thiophene), poly(ethylene imine), poly(butylacrylate), poly(diallyl dimethyl ammonium chloride), poly(N-vinylcarbazole), poly(*p*-phenylenevinylene), poly(vinylpyrrolidone), poly(acrylic acid), polyphosphazene, poly(*L*-lactide), poly(vinyl chloride), poly(vinyl pyridine), cellulose, poly(ethylene glycol), poly(vinyl alcohol), polyethylene, rubber, elastomer, epoxy, polyurethane, unsaturated polyester, phenolic resin, and polybenzoxazine)로 확대, 전파되게 하는 중요한 출발 물질 중 하나가 된다.

한편, 점토 층간 간격을 중심으로 복합체 구조를 분류하면 고분자-점토 나노복합체 구조는 크게 삽입형 구조(intercalated structure)와 박리형 구조(exfoliated structure)로 나뉘어진다. 삽입형 구조 고분자-점토 나노복합체는 점토 층간 간격은 유지 하고 있으나 고분자 사슬이 점토 층간 공간으로 삽입된 결과로 층간 간격이 증가한 구조를 의미한다. 이와 달리 박리형 구조는 점토가 고분자 matrix내에서 층간 규칙성을 잃어 버리고 각층으로 존재하여 층간 간격 규칙성으로 나타나는 X-ray 회절 패턴을 확인할 수 없는 구조를 의미한다. 일반적으로 박리된 구조를 갖는 복합체가 작은 점토 사용량

**Table 1. Some important properties of clays and their applications [11]**

Kaolin	Palygorskite	Smectite
1:1 layer	2:1 layer inverted	2:1 layer
White or near white	Light tan or gray	Tan, olive green, gray, or white
Little substitution	Octahedral substitution	Octahedral and tetrahedral
Minimal layer charge	Moderate layer charge	High layer charge
Low base exchange capacity	Moderate base exchange capacity	High base exchange capacity
Pseudo-hexagonal flakes	Elongate	Thin flakes and laths
Low surface area	High surface area	Very high surface area
Very low absorption capacity	High absorption capacity	High absorption capacity
Low viscosity	High viscosity	Very high viscosity
Traditional applications of clays		
Kaolin	Palygorskite	Smectite
Paper coating	Drilling fluids	Drilling mud
Plastic filler	Cat box absorbents	Bleaching clay
Adhesives	Paper	Emulsions stabilizers
Paper filling	Paint	Foundry bond clay
Ink extender	Suspension fertilizers	Agricultural carriers
Enamels	Pharmaceuticals	Desiccants
Paint extender	Agricultural carriers	Pelletizing iron ores
Cracking catalysts	Animal feed bondants	Cat box absorbents
Pharmaceuticals	Anti-caking agent	Catalysts
Ceramic ingredient	Industrial floor absorbents	Sealants
Fiberglass	Catalyst supports	Adhesives
Crayons	Reinforcing fillers	Cosmetics
Rubber filler	Tape joint compounds	Animal feed bonds
Cement	Adhesives	Pharmaceuticals
Molecular sieves	Environmental absorbent	Paint

으로도 높은 기계적 물성을 나타내기 때문에 박리된 구조를 이상적 구조로 간주한다. 또한 물성의 균형적 증가와 함께 소량의 충전제를 사용하기 때문에 공정 면에서도 유리하다. 특히, 점토는 재활용이 가능하기 때문에, 다른 무기 물질에 비해 환경 친화적인 물질로 각광을 받고 있다.

이 글에서는 먼저 점토의 종류별 특징을 나열하고 유기변성 점토의 제조 방법 및 그 효과를 설명하고 복합체 구조를 구조학적으로 설명하고자 한다. 증반부에서는 복합체 제조 방법의 차이를 설명하고 관련된 물리적, 화학적 현상을 설명하고자 한다. 그 다음으로 제조된 복합체가 갖는 물성에 관한 특징을 제시하고, 마지막으로 최근 연구경향을 설명하고 향후 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 점토의 종류 및 구조

이 부분에서는 점토 종류 및 구조적 특징을 설명하고자 한다. 전 세계적으로 점토를 포함한 무기물은 수백만 톤 규모로 한 해에 거래되는데 특히 kaolin, palygorskite-sepiolite, smectite clay는 가장 많이 사용되는 점토 종류이다[11]. 이 점토의 사용 용도는 Table 1과 같이 서로 다른데 이는 각 점토의 구성성분, 표면적, 표면전하의 차이에 기인하는 물리적 성질 때문이다.

Kaolin은 흰색 육각 판상구조로 한 층 내에 tetrahedral sheet (silicon oxide)와 octahedral sheet(aluminum oxide) 비율이 1:1로 구성되며 결정 구조 내 결점(defect) 수가 작아 층간 인력이 강하고 낮은 양이온 교환량을 갖고 있다. 그리고 수용액에서 층간 간격 증가 정도가 낮은 편이다. 이에 따라 표면적이 작고 치환기 수가 작아 수분산액 점도가 낮다. 주로 사용하는 용도는 paper coating, 도공지 충전제, 고분자 충전제, 접착제 충전제, 잉크 첨가제 등에 사용된다. 입자 크기 및 균일도가 가격에 영향을 주는 인자로 특히 고농도에서 점도가 낮아서 paper coating에 주로 사용한다.

Palygorskite(또는 attapulgite)는 수화 마그네슘 실리케이트(magnesium aluminum silicate)로 구성되는 점토로 tetrahedral sheet (silicon-oxide)와 octahedral sheet(aluminum oxide)의 비율이 2:1이고 octahedral sheet의 aluminum 상당량이 magnesium 또는 iron으로 치환되어 있어 중간 정도 표면 전하를 갖고 있다. 표면적은 넓으며, 격자 내 전하 및 격자를 따라 형성된 channel로 인해 긴 형태를 갖고 있어 흡착량이 크다. 따라서 palygorskite의 수용액 점도는 매우 높으며 시간에 따라 점도 변화폭이 적다. 이러한 물성은 장시간 높은 점도가 요구되는 drilling fluid에 적합하다. 다른 용도로는 흡수제나 첨가제로 사용되기도 한다. 콜로이드 palygorskite는 화장품, paint의 증점제로 사용된다.

Smectite 계열 점토는 일반적으로는 bentonite로 불리며 암석 구성 성분 대부분이 smectite인 것을 나타낸다. Smectite는 여러 종류가 존재하며 가장 대표 적인 경우가 sodium montmorillonite이다.

Smectite의 구조는 tetrahedral sheet와 octahedral sheet 비율이 2:1로 구성되며 alumina는 tetrahedral sheet에 존재하는 silica와 일부 치환되어 있고 iron 또는 magnesium이 octahedral sheet내에 존재하는 aluminum과 일부 치환되어 있다. 이와 같이 다른 물질로 치환된 경우, 양이온이 적은 상태가 되는데 이를 보상하기 위해 1가 양이온을 표면에 흡착하게 된다. 이때 흡착된 1가 양이온이 만일 sodium 이면 sodium montmorillonite로 나타낸다. Smectite는 단위 구조 내에 치환된 수가 많고 얇은 조각 형태이기 때문에 표면 전하가 높고 양이온 교환 능력이 크고 표면적이 넓다. 이 특성으로 smectite는 흡착제로 많이 사용되며 동시에 molding sand 구성 성분으로 사용되고 있다. 또한 smectite는 용매에 의해 층간 간격이 늘어나는 성질을 갖고 있다. Smectite의 층간 팽윤성과 높은 양이온 교환 능력으로 인해 smectite는 alkylammonium과 같은 유기 염을 양이온 교환 반응을 통해 점토 표면의 금속 양이온과 교체될 수 있고 극성 용매로 인해 층간 간격이 넓어져 전하를 띠지 않는 물질도 물리, 화학적으로 흡착할 수 있다. 이러한 성질은 점토 표면을 쉽게 개질할 수 있어 다양한 형태의 유기 변성 점토를 가능 하게한다. 유기 변성 점토는 증점제로 사용할 뿐만 아니라 친수성인 점토 표면 성질을 소수성으로 변하게 하여 소수성 고분자-점토 나노복합체 제조에 사용된다. 유기변성 점토에 관련해 추가적으로 다음 절에서 논할 예정이다. Smectite 계열 점토는 Table 2에 나타난 것과 같이 다양한 구조를 갖고 있다. Table 2에서 나타난 dioctahedral, trioctahedral은 unit cell(20개 산소와 4개 OH기 그리고 8개 tetrahedral site와 6개의 octahedral site로 구성됨)을 구성하는 octahedral site의 2/3가 양이온으로 채워진 것을 의미하고 trioctahedral은 양이온이 모두 채워진 것을 나타낸다.

Fig. 1(a)에 smectite 대표적 구조를 나타내었다[12]. Smectite 계열 점토 구조를 명확히 이해하기 위해 talc 계열을 살펴 보면, talc는 산소 골격 내 tetrahedral site와 octahedral site는 각각 Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>로 모두 채워져 있어 전기적으로 중성(electrically neutral)이다. 또한 각 층은 약한 dipolar, van der Waals 인력을 띠고 있다. 이에 반해 mica 계열 중 한 점토인 muscovite는 Si<sup>4+</sup>가, Al<sup>3+</sup>로 tetrahedral site에 치환되어 있어 단위 셀당 2e의 전하를 띠게 된다. 이 전하는 층 사이에 존재하는 potassium 이온에 의해 중화된다. Smectite의 전하는 양 극단인 talc와 mica의 전하 값의 중간 정도를 나타낸다. Smectite의 전하 값은 Fig. 1(b)에 나타난 방법으로 계산하면 Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> 당 0.4~1.2e 범위 값을 나타낸다. 이 전하를 중화하기 위해 수화된 양이온이 점토 층간 사이 공간에 포함하게 된다. 자연상태에서 대부분 알칼리토 금속 계열 이온(Ca<sup>2+</sup>)을 포함하고 있으나 종종 알칼리 금속(Na<sup>+</sup>)을 포함한다. Smectite 계열에서 가장 흔한 점토인 montmorillonite는 octahedral site의 Al<sup>3+</sup> 일부가 Mg<sup>2+</sup>로 치환되어 양이온이 부족하여 전하를 띠게 된다. Hectorite의 경우 octahedral site의 Mg<sup>2+</sup> 일부가 Li<sup>+</sup>로 치환되어 있어 전하를 띤다. 이에 비해

**Table 2. Idealized structural formulas for some dioctahedral and trioctahedral 2:1 phyllosilicates [12]**

Mineral group	Dioctahedral	Trioctahedral
Pyrophyllite/talc	Pyrophyllite: [Al <sub>4,0</sub> ](Si <sub>8,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc: [Mg <sub>6,0</sub> ](Si <sub>8,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
Smectites	Montmorillonite: M <sub>x/n</sub> <sup>nt</sup> ·yH <sub>2</sub> O[Al <sub>4,0-x</sub> Mg <sub>x</sub> ](Si <sub>8,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Hectorite: M <sub>x/n</sub> <sup>nt</sup> ·yH <sub>2</sub> O[Mg <sub>6,0-x</sub> Li <sub>x</sub> ](Si <sub>8,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH,F) <sub>4</sub>
	Beidellite: M <sub>x/n</sub> <sup>nt</sup> ·yH <sub>2</sub> O[Al <sub>4,0</sub> ](Si <sub>8,0-x</sub> Al <sub>x</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Saponite: M <sub>x/n</sub> <sup>nt</sup> ·yH <sub>2</sub> O[Mg <sub>6,0</sub> ](Si <sub>8,0-x</sub> Al <sub>x</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
	Nontronite: M <sub>x/n</sub> <sup>nt</sup> ·yH <sub>2</sub> O[Fe <sub>4,0</sub> ](Si <sub>8,0-x</sub> Al <sub>x</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	
Micas	Muscovite: K <sub>2</sub> [Al <sub>4,0</sub> ](Si <sub>6,0</sub> Al <sub>2,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Phlogopite: K <sub>2</sub> [Mg <sub>6,0</sub> ](Si <sub>6,0</sub> Al <sub>2,0</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>

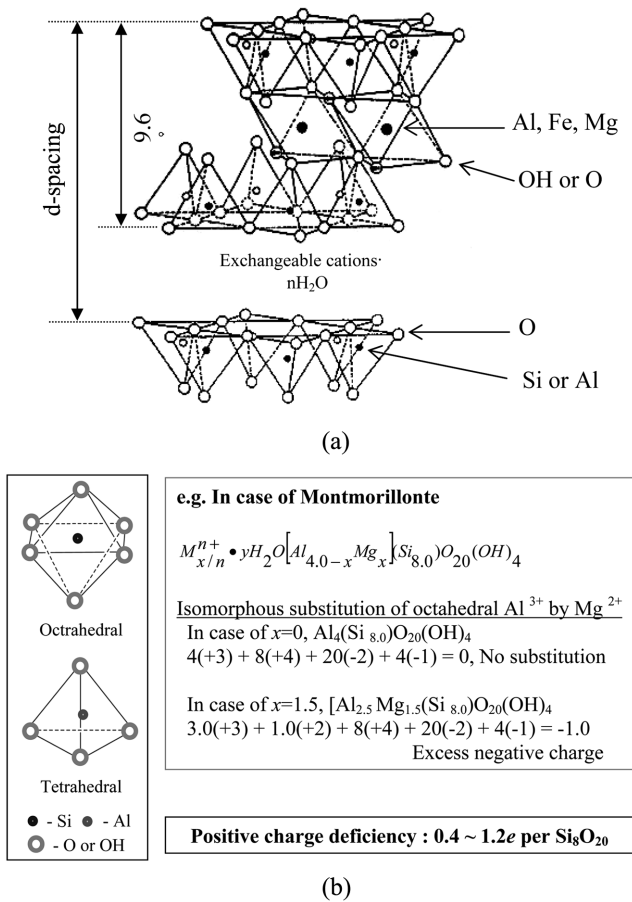


Fig. 1. (a) Idealized structure of a smectite clay [12], (b) Isomorphous substitution of octahedral lattice.

beidellite와 saponite는 tetrahedral site의 Si<sup>4+</sup>가 Al<sup>3+</sup>로 치환되어 전하를 나타낸다. Octahedral site에 치환된 smectite 점토는 산소 골격 전체에 전하가 분포하나 tetrahedral site에 치환된 smectite 점토의 전하는 다소 국부적으로 존재한다.

### 3. 제조 방법

#### 3-1. Clay 종류에 따른 분류

앞장에서 살펴 본 바와 같이 자연 상태에서 점토 표면은 친수성을 띠고 있으며 층간 상호인력이 강하여 충전제로 사용하면 소수성 고분자 matrix내에 micro size 규모로 분산된다. 이를 개선하기 위해 표면 개질제 또는 분산제를 첨가한다. 이 경우 분산 상태는 개선되나 근본적인 문제인 점토 층간 인력을 극복할 수 없기 때문에 충전제인 점토 함량을 증가시켜도 물성 향상은 최대값을 나타낸 후 감소한다. 이는 고분자와 충전제인 점토와 상호 인력(interaction)이 작기 때문이다. 그러나 smectite 계열 점토는 다른 종류 점토와 비교해 높은 양이온 교환 능력 및 용매 내에서 층간 팽윤 특성을 갖고 있어 양이온 이나 중성 유기물을 흡수할 수 있다. 이때 smectite 점토 표면과 유기물 사이에 작용하는 인력은 1) cationic bonding, 2) ion-dipole interaction, 3) dipole-dipole interaction, 4) π-bonding 등이다[13]. Cationic bonding은 산 처리된 alkylammonium이 smectite 층간에 존재하는 1가 금속 양이온 과 양이온 교환 반응을 통해 교체되는 과정에 관계하는 인력이다. 예를 들면 dodecylamine이 양이온

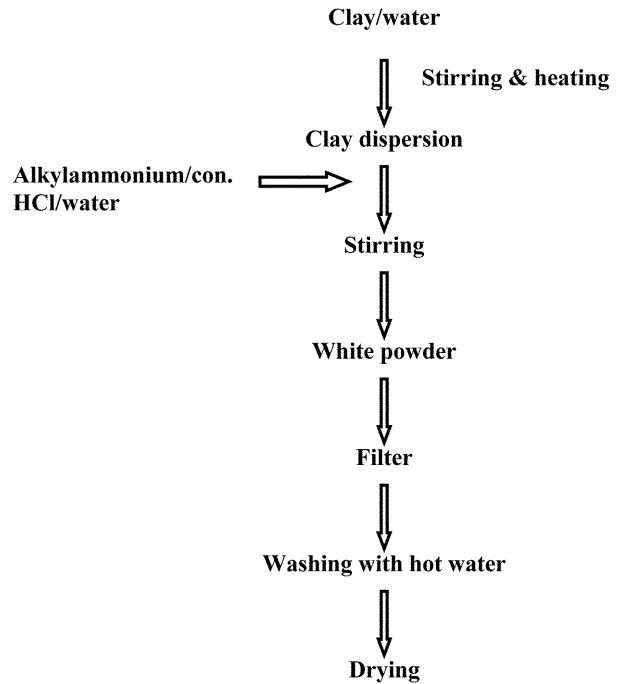


Fig. 2. Typical preparation procedure of organoclays.

교환 반응을 통해 Na<sup>+</sup>-montmorillonite 층 내에 존재하는 Na<sup>+</sup>와 교환하는 반응이다. 교환 반응 후, montmorillonite의 표면은 dodecylamine의 영향을 받게 된다. Ion-dipole interaction은 극성을 띠고 있는 극성 유기분자가 점토(예를 들어 Na-montmorillonite) 층간에 삽입된 1가 금속 양이온(Na<sup>+</sup>)과 서로 인력을 갖는 경우이다. Dipole-dipole interaction은 극성을 띠고 있는 유기 물질이 점토 표면에 존재하는 hydroxyl기나 산소 원자와 인력을 갖는 경우이다. π-bonding은 styrene이나 benzene과 같은 무극성 유기분자가 갖고 있는 π 전자와 점토 층간에 흡착된 양이온간에 작용하는 인력을 의미한다.

Smectite 계열 점토는 위에서 설명한 바와 같이 여러 가지 인력으로 유기분자를 흡착할 수 있다. 특히 alkylammonium과 같은 양이온 1가 유기 분자는 점토 층간에 존재하는 1가 금속 양이온과 양이온 교환 반응(cation exchange reaction)을 통해서 금속 이온 위치에 alkylammonium이 존재하게 된다. 이와 같이 처리된 유기 변성 점토는 표면 성질이 친수성에서 소수성으로 변하게 되고 또한 층간 간격(001면)이 증가하게 된다. 유기변성 점토를 사용하면 소수성 고분자와 miscibility를 증가시켜 점토 층간 공간에 고분자 사슬이 쉽게 이동할 수 있는 환경을 제공한다. 유기 변성 점토를 제조 하는 일반적인 방법은 Fig. 2에서 나타낸 것과 같다.

유기 변성 점토 제조 방법의 한 예를 이용하여 관련 현상을 설명하면, 유기 변성 점토를 제조 하기 위해 비변성 점토를 이온이 제거된 물에 첨가하고 가열하면서(80~95 °C) 교반한다. 점토 층간 간격은 물에 의해 크게 증가되어 alkylammonium이 침투하기 용이해진다. 점토와 물의 비율은 일반적으로 1.5~2% 범위를 사용한다. 이는 농도가 높으면 점토가 높아져 alkylammonium 침투하기 어려워지고 균일한 교반이 어렵기 때문이다. 한편, 개질제인 alkylammonium은 양이온 1가 염 형태일 때 양이온 교환 반응을 통해 개질이 가능하므로 산으로 처리하며 일반적으로 1가 산인 염산을 alkylammonium의 당량과 같은 양으로 첨가한다. Alkylammonium 첨가량은 점토

의 양이온 교환량(cation exchange capacity)에 비해 20~30% 과량을 사용한다. Alkylammonium 수용액을 점토 분산 수용액에 빠르게 적가하면 흰색 침전이 수용액 내에 형성된다. 흰색 침전 형성은 alkylammonium으로 감싸진 점토가 유화 작용에 의해 수용액 내에서 응집하기 때문이다. 이 흰색 침전은 유기 변성된 점토와 표면에 흡착된 alkylammonium이 함께 존재하고 있는데, 표면에 흡착된 alkylammonium은 유기변성 점토가 큰 덩어리로 뭉치게 하는 원인이 된다. 따라서 가열된 증류수로 수 차례 세척하여 표면에 흡착된 alkylammonium을 제거하여야 한다. Alkylammonium으로 처리된 유기 변성 점토 표면은 소수성으로 변하며 동시에 점토 층간 간격도 변하게 된다. 유기 치환 과정에서 관련 되는 현상은 물에 의한 점토 층간 증대, 금속 1가 양이온과 alkylammonium의 이온 교환 반응, alkylammonium의 유화 및 응집이다. 이때 점토-점토 층간 인력, alkylammonium-점토간 인력, alkylammonium-alkylammonium간 인력이 경쟁적으로 작용한다. 치환 과정의 첫 단계인 수용액 점토 분산액 상태에서 점토는 물에 의해 팽윤되면서 층간 인력은 약해진다. 그리고 산 처리된 alkylammonium은 물에 수화되어 이온 결합이 느슨해진 금속 1가 양이온과 쉽게 이온 교환 반응 통해 점토 표면에 존재하는 양이온 자리에 흡착하게 된다. 흡착된 alkylammonium은 surfactant micelle과 같은 방법으로 수용액내 alkylammonium을 끌

어들여 응집하게 되고 응집 크기가 커지면 침강하게 된다. 이에 따라 유기 변성된 점토의 구조는 1) 첨가되는 alkylammonium 량, 2) 점토의 CEC 값, 3) alkylammonium 분자량, 4) alkylammonium 화학적 구조에 따라 달라지게 된다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 층간에 존재할 수 있는 alkylammonium의 형태는 lateral monolayer, lateral bilayer, paraffin-type monolayer, paraffin-type bilayer 등이다[14]. 이 구조는 alkylammonium 량이 증가할 수록 lateral monolayer에서 paraffin-type bilayer로 전이한다. CEC가 낮은 점토는 대부분 lateral monolayer, lateral bilayer 형태로 나타난다. CEC가 낮으면 수용액 내에서 팽윤도(swelling ratio)가 낮고 치환될 수 있는 site가 작기 때문이다. CEC가 높은 경우, alkylammonium 치환 량이 많아지므로 paraffin-type monolayer, paraffin-type bilayer로 전이한다. Alkylammonium의 분자량 효과는 양이온 종류가 일정한 경우 alkyl chain 길이가 길수록 층간 간격이 늘어난다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 점토 종류를 고정하면 alkylammonium 치환량은 점토의 CEC 값에 일차적으로 관련되므로 치환량은 고정된다고 간주할 수 있다. 이때 층간 간격은 alkyl chain의 길이가 길수록 증가한다. 그리고 CEC가 높은 점토의 경우 alkylammonium 첨가량을 증가시키면, nano-scale space인 점토 층간 공간에 분자가 효율적으로 packing하기 위해 alkyl group은 trans form을 취하고 점토층면에 기울어진 상태로 규칙적인 ordering을 하게 된다[14]. 점토 표면 밖으로 향한 alkyl group은 hydrophobic하여 인접 alkylammonium과 hydrophobic interaction 할 가능성이 높아진다. 이에 따라 alkylammonium이 증가하면 paraffin-type monolayer, paraffin-type bilayer가 나타날 가능성이 높다. 개질제인 alkylammonium의 화학적 구조에 의한 영향은 dimethyl dehydrogenated tallow ammonium ion 예에서 볼 수 있는데, dimethyl dehydrogenated tallow ammonium ion은 quaternary ammonium으로 bulky 한 측쇄를 갖고 있어 primary ammonium에 비해 층간 간격이 넓다. 이에 따라 paraffin-type monolayer, paraffin-type bilayer로 존재할 가능성이 높다[15].

유기 변성 점토를 제조하는 과정에서 고려해야 할 인자는 점토 농도, 온도, 교환기 종류 및 형태, alkylammonium과 점토 비율 등이며 이러한 인자를 반응기 형태에 따라 최적화하여야 한다.

3-2. 고분자-점토 나노복합체 제조 방법

고분자-점토 나노복합체 제조는 이미 간략히 언급한 것과 같이 3 가지 경쟁적인 인력인 1) 점토층내 인력, 2) 점토 층과 고분자 chain 간 인력, 3) 고분자 chain간 인력 중에서 점토 층과 고분자 chain간의 인력이 나머지 인력에 비해 우세한 환경이 되었을 때 점토 층간 공간에 고분자 chain이 쉽게 층간에 삽입되어 복합체제조가 용이하다. 점토 층간 공간에 삽입된 고분자의 량과 잔류 점토 층간 인력이 나노복합체 구조 결정에 큰 영향을 미치게 된다. 구조에 관한 설명은 다른 장에서 자세히 설명할 예정이다. 한편 나노복합체 제조방법은 크게 5가지로 분류할 수 있다: 1) in-situ polymerization, 2) direct melt intercalation, 3) solution intercalation, 4) 고분자 chain이 존재하는 상태에서 sol-gel법에 의한 clay mineral 제조, 5) clay 수 분산액과 고분자 latex간의 aggregation method.

3-2-1. In-situ polymerization method

In-situ polymerization 방법은 먼저 monomer를 점토 층간으로 삽입시킨 후 점토층간에서 중합을 유도하는 방법이다. 이 방법은 분

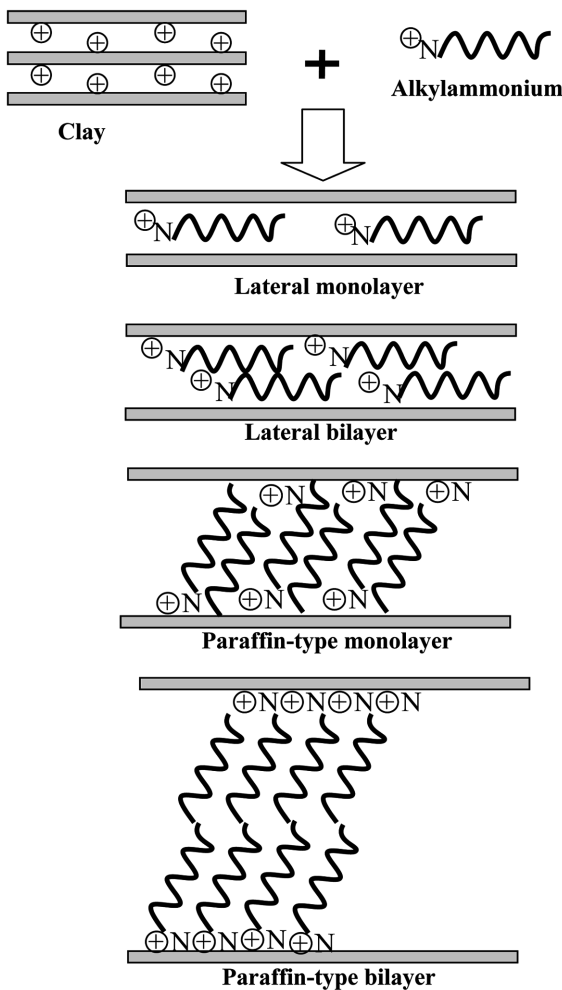


Fig. 3. Schematic presenting structures alkylammoniums in the basal spacing of clays [14].

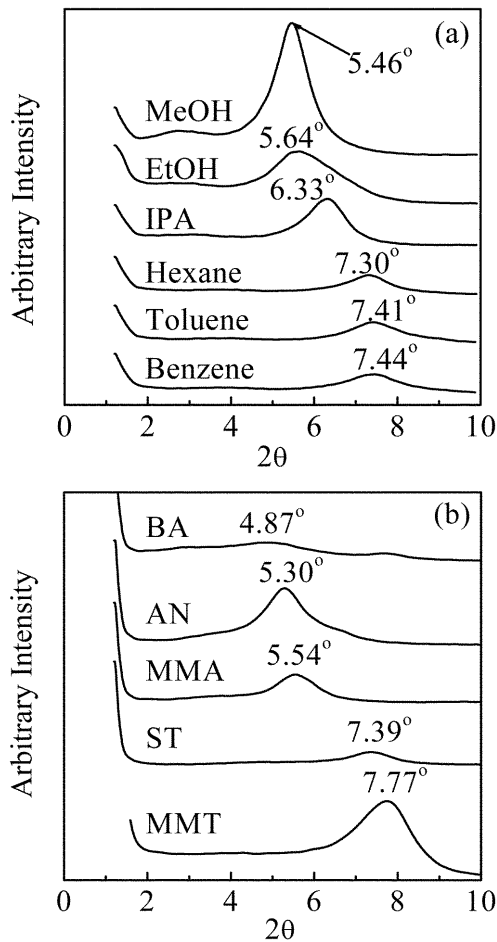


Fig. 4. XRD patterns of liquid-MMT with a ratio of 30 g to 3 g for (a) organic solvents and (b) vinyl monomers. The pattern of pristine MMT was measured at its dry state [16].

자량 크기가 고분자에 비해 작아 층간 침투가 용이하다는 장점을 갖고 있다. 중합용 용매와 같이 사용되는 경우가 대부분이므로 층간 공간 확장이 용매와 함께 이루어 지는 경우 monomer가 더욱 쉽게 침투할 수 있다. 그리고 monomer와 점토 층간 인력이 강할수록 monomer가 침투하는 양이 많아지게 된다[16]. 층간에 삽입된 monomer 양을 X-ray diffraction(XRD) pattern으로 확인할 수 있는데, Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 (001)면에 기인하는 회절 패턴을 Bragg equation을 이용해 계산하면, 점토( $\text{Na}^+$ -montmorillonite) 층간 간격은 1.14 nm이고 한 층의 두께가 0.96 nm임을 이용하면 자연상태에서 점토 층간 공간 간격은 약 0.18 nm로 계산된다. 비변성 점토와 강한 인력을 형성하는(유기 변성점토는 경우 소수성으로 간주함) 극성 monomer는 소수성 monomer에 비해 훨씬 넓은 층간 간격을 XRD 패턴에서 확인할 수 있다. 즉 층간에 많은 monomer가 존재하고 있음을 보여주고 있는 것이다. Fig. 4(b)에서 층간 간격이 넓은 butylacrylate, acrylonitrile, methyl methacrylate는 박리구조를 나타내었고 층간 간격이 좁은 styrene은 삽입형 구조를 나타내었다. 이는 층간 monomer 양은 중합 후 얻게 되는 복합체 구조와 밀접한 연관성을 갖고 있음을 의미한다. 층간에 많은 양의 monomer를 포함하는 경우 복합체는 박리된 구조(exfoliated structure)를 나타낼 가능성이 높고, 층간 monomer 양이 작을수록 intercalated structure를 나타낼 가능성이 있다. 이러한 현상은 중합 속도론으로

설명할 수 있다. 중합이 가능한 공간을 점토 층간 공간과 점토 입자 밖의 공간으로 가정하면, 중합 진행되는 2곳에서 경쟁적으로 monomer를 소비하게 된다. 또한 고분자 중합 속도는 일반적으로 monomer 양에 비례하게 되므로 점토 층간에 많은 양의 monomer가 존재하면 monomer가 작은 경우에 비해 속도가 빠르게 된다. 이런 이유로 전자는 monomer 소진 속도가 빨라지게 되고 점토 층 밖에 bulk로 존재하는 monomer는 중합되고 있는 macroradical로 흡수되어 중합이 계속 진행된다. 이에 따라 점토 층간 간격은 성장하는 고분자에 의해 더욱 멀어지게 되어 나노복합체 구조는 삽입형 구조 (intercalated structure)에서 층간 간격이 비가역적으로 확대되는 박리형 구조(exfoliated structure)로 전이하게 된다. 중합속도를 세분화하면, 점토 층간 공간에서 중합 속도는 bulk 중합(점토가 없는 상태에서 중합)에 비해 중합속도가 느려지는 경우와, 같은 경우, 빨라지는 경우로 나뉘어 질 수 있다. 이중 점토 존재 조건에서 중합 속도가 느려지는 경우는 제한된 공간으로 monomer 공급이 원활하지 않기 때문으로 설명할 수 있고, 중합 속도가 같은 경우는 중합 site(성장하고 있는 macroradical)로 monomer 공급이 원활한 경우로 설명할 수 있다. 이때 점토는 중합 속도에 영향을 주지 않는 inert한 물질로 간주한다. 이에 반해 점토 층에 의해 중합 속도가 빨라지는 경우는 점토 성질 즉 표면 전하, 인력 등이 중합 속도에 영향을 주는 것으로 설명할 수 있다. 또한 점토 표면이 성장하고 있는 고분자 사슬에 입체 장애를(steric-hindrance) 유발하여 고분자 주쇄의 configuration에 영향을 주는 경우가 나타난다.

### 3-2-2. Solution intercalation 방법

Solution intercalation method은 고분자와 점토를 용매 내에 분산하여 제조하는 방법이다. 이 방법은 고분자가 점토 층간으로 삽입되고 그 양이 많아질수록 층간 거리는 확대된다. 분산 관점에서 살펴 보면 이 방법은 용매 선정이 가장 큰 인자로 작용하게 된다. 왜냐 하면 사용되는 용매량이 많기 때문이다. 요구되는 용매 물성은 점토(유기 변성 점토까지 포함) 층간 간격을 확대할 수 있고 또한 고분자에 대해 good solvent인 것으로 균일한 고분자 용액과 점토의 분산을 얻을 수 있기 때문이다. 이 점은 용매를 사용하는 in-situ polymerization에서 고려 점과 같다. 이때 관련되는 물리, 화학적 현상은 고분자 사슬이 점토 층간 공간으로 이동하고, 이때 층간에 존재하는 용매는 점토 층 공간 밖으로 용출된다. 이때 용매는 entropy가 증가하게 되어 고분자 사슬이 층간 공간으로 삽입되어 감소하게 되는 고분자의 entropy를 보상하게 된다. 이 방법은 entropy에 크게 영향 받는 방법이므로 용매 선정이 매우 크게 영향 준다. 또한 점토 표면 성질이 점토의 분산상태에 크게 영향을 주기 때문에 점토 표면은 제조하고자 하는 고분자와 같은 표면 성질을 갖고 있는 것을 선택한다. Solubility parameter를 이용하여 설명하면 동일한 용매에 고분자가 용해되는 것은 같은 solubility parameter를 갖고 있다는 의미이고 두 고분자는 완전하게 상용성을 갖게 된다. 이 개념을 무기물에 적용하면, 점토와 같은 무기물의 유기 용매 내 분산 정도는 무기물 입자간 인력을 용매가 극복하는 정도에 의존한다. 대부분 친수성 성질을 갖고 있는 천연 점토는 소수성인 용매와 고분자내에서 분산되지 않고 침강하게 된다. 점토와 고분자간 친수성-소수성 차이를 좁히기 위해 점토 표면을 개질제로 소수성기로 변성하면 점토의 분산도는 개질제 종류와 관계한다. 따라서 소수성 고분자를 이용해서 효과적인 복합체를 제조하기 위해서는 개질제와 고분자가 유사

한 solubility parameter를 갖도록 하는 것이 중요하다. 또한 많은 양의 용매를 사용하고 있기 때문에 용매 제거 효율성이 물성에 크게 영향을 준다. Polyimide-montmorillonite 나노복합체 제조에서 dimethylacetamide 용매 내에서 유기 변성된 montmorillonite 분산성을 유기 치환제인 alkylammonium 종류에 따라 확인하였을 때 carbon 수가 10~12인 alkylammonium이 가장 적절하였다고 보고하였다[17]. 이는 carbon 수가 10 이하이면 너무 hydrophilic하고 12 이상의 경우는 너무 hydrophobic하기 때문이라고 설명하였다. 유기 변성 점토를 이용해 복합체를 제조한 결과, carbon 수가 12인 alkylammonium을 사용한 경우 점토가 polyimide matrix에 균일하게 분포하면서 동시에 박리구조를 나타내었다. 이 결과는 점토 분산성이 복합체 구조에 직접 연관됨을 설명하고 있다.

3-2-3. Melt intercalation 방법

Melt intercalation 방법은 흐름 상태에서 고분자 사슬이 점토 층간으로 전단력이나 회전력에 의해 점토 층간으로 밀려 들어가 제조되는 방법으로 용매 사용이 작거나 없어 공정이 간단한 장점을 갖고 있다. 용융법 단어가 의미하듯이 고분자가 흐름성을 갖도록 하기 위해 고분자의 용융 온도나  $T_g$  이상 온도로 가열한 후 전단력을 가한다. 따라서 사용할 수 있는 고분자 종류는 내열성이 상대적으로 우수하고 흐름성이 있는 올레핀 계열(PE, PP) 고분자가 주로 사용된다. 이들 고분자는 소수성이 강해서 비변성 점토를 이용하여 복합체를 제조하기에는 점토와 고분자간 hydrophilicity 차가 너무 커 혼합에 어려움이 있다. 그래서 대부분 점토는 유기변성 점토를 사용하게 된다. 유기 변성된 점토내 alkylammonium 종류는 점토 층간 간격에 영향을 줄 뿐만 아니라 첨가량이 기계적 물성에도 영향을 미친다. 왜냐하면 alkylammonium의 내열성은 고분자 주쇄에 비해 약하고 고분자에 비해 기계적 강도가 낮기 때문이다. 따라서 과량의 alkylammonium은 복합체 물성 저하 요인이 된다. 예를 들어, 유기 변성 점토를 이용하여 용융법으로 고분자-점토 복합체를 제조할 때 기계적 물성은 점토 함량에 따라 증가하다가 5~10% 부근에서 최대점을 나타낸 후 물성은 다시 감소하게 된다. 이 현상은 alkylammonium에 기인하는 것으로 alkylammonium은  $T_g$ 가 낮고 쉽게 연화되어 고분자 가소제 및 연화제로 작용하기 때문으로 설명할

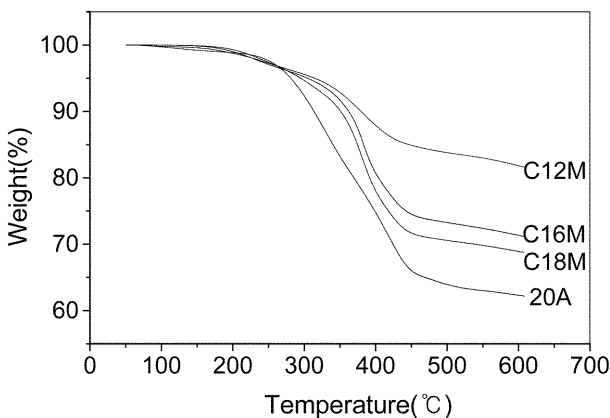


Fig. 5. Thermogravimetric analyses of organoclays [15]. 20A stands for the organoclay ion-exchanged with dimethyl dihydrogenated tallow ammonium ions. C12M, C16M C18M present the organoclays modified with dodecylamine, hexadecylamine and Octadecylamine, respectively.

수 있다. 이에 따라 첨가량 최적화가 반드시 요구된다. Fig. 5에서 나타난 것과 같이 유기 변성 점토에 포함된 alkylammonium의 함량이 대략 12~35%로 alkylammonium의 carbon number에 따라 증가한다는 점을 감안하면 alkylammonium에 의한 물성감소는 피하기 어려운 것으로 보인다[15]. 즉 포함된 alkylammonium 함량이 상당히 하여 유기 변성된 점토를 증가함에 따라 점토에 의한 물성 향상과 alkylammonium에 의한 물성 감소가 동시에 작용하기 때문으로 해석된다. 범용 수지에 적용이 용이하다는 장점에도 불구하고 기존 유기 변성 점토는 migration과 물성 저하의 문제를 갖고 있어 새로운 유기 변성 점토나 점토 개질제가 필요하다. 제안되고 있는 방법은 alkylammonium에 관능기(functional group)를 도입하여 고분자 주쇄와 화학적 결합을 형성하도록 하는 방법이나 alkylammonium의 분자량을 증가시키는 방법이다. 즉 oligomer나 prepolymer로 점토를 변성시킨 후 고분자를 첨가하는 방법이다. 한편 공정 면에서 이전에 언급하지 않은 중요한 인자로 교반기 종류, 교반 속도 및 구간별 온도 등이 있다. Extruder 종류 변경은 고분자 및 점토에 가해지는 전단력을 다르게 한다. 또한 회전속도 조절과 온도 조절을 통해 용융점도를 조절할 수 있기 때문이다. 용융 점도와 전단력 변화는 점토 층간 삽입이 용이하게 할 수 있어, 교반기 구조 및 운전 조건 변경을 통해 다양한 복합체를 쉽게 생산할 수 있는 장점이 있다.

3-2-4. Direct layered silicate 합성 방법

Direct layered silicate 방법은 고분자 존재 하에 sol-gel법으로 점토를 합성하는 것으로 molecular level에서 점토를 고분자 matrix에 분산을 제어 할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 점토량 증가가 쉬운 장점을 갖고 있다. 그 대표적인 방법은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 silica, magnesium hydroxide, lithium fluoride과 같은 gel 형태의 점토 precursor를 고분자(poly(vinylpyrrolidone)(PVP), polydimethyldiallylammonium chloride(PDDA), hydroxypropylmethylcellulose(HPMC), polyacrylonitrile(PACN), emeraldine salt polyaniline (PANI))와 혼합한 후 가열하여 층상 구조 점토를 제조하는 것이다[18, 19]. 이 방법의 중요점은 sol-gel법으로 층상 구조를 갖고 있는 점토를 만

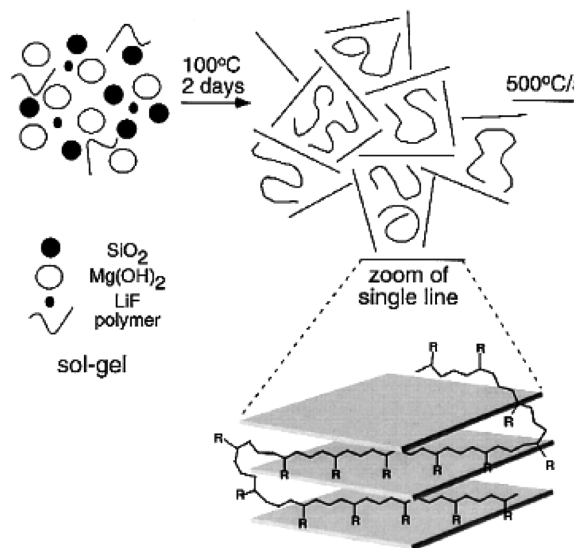


Fig. 6. Schematic representation of the formation of polymer-clay nanocomposite via direct synthesis of clays in the presence of polymers [19].

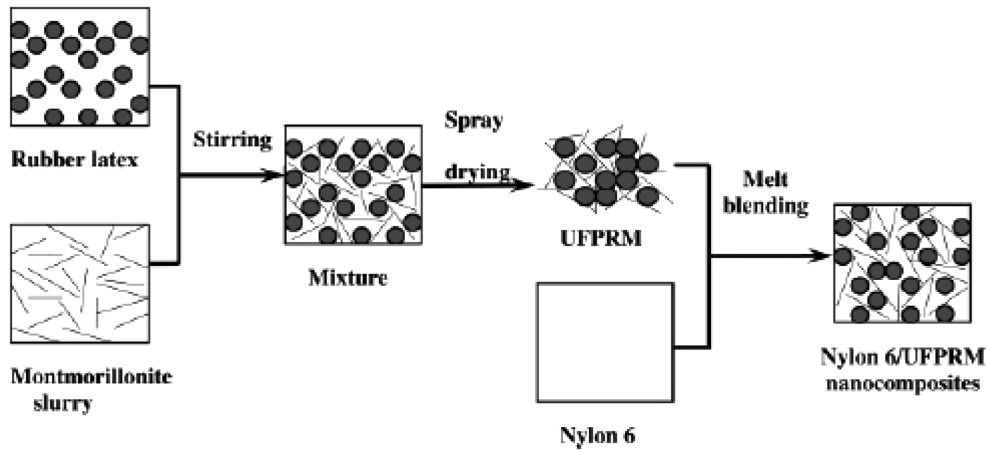


Fig. 7. Schematic illustration for the preparation of nylon-6/ultrafine full-vulcanized powdered rubber/montmorillonite nanocomposites [20].

들 수 있는지 여부와 혼합된 고분자가 어떠한 역할 하는지를 설명하는 것이다. 그 결과를 간략히 요약하면, 복합체내에 합성된 점토와 고분자의 비율은 고분자 종류에 따라 다르게 나타났는데 HPMC, PVP와 같은 수용성 고분자가 PACN, PANI에 비해 낮게 나타났다. 이것은 2차 열처리 과정에 고분자가 열에 노출되는데 이 과정에서 고분자 종류별로 열산화 거동이 다르기 때문이라고 저자들은 설명하였다. 즉 고분자의 내열성이 높으면 첨가 비율과 유사한 값을 나타내었다. 이 방법은 sol-gel법이 갖고 있는 문제를 함께 갖고 있다. 예를 들어 sol-gel법을 통해 복합체를 제조하는 과정에 부피 수축을 수반하여 film 제조시 crack 발생 원인이 될 수 있다. 또한 천연 점토에 비해 형성된 무기물의 결정성이 낮고 defect가 많다. 그리고 입자 크기가 크지 않아 기계적 물성 향상 폭이 크지 않다. 이와 함께 형성된 무기물이 고분자와 비교해 hydrophilicity 차가 커서 점토가 응집되는 현상을 나타낸다. 그러나 공정상 문제점에도 불구하고 분자 level 구조제어가 가능하고 점토 첨가량을 높일 수 있다는 점은 매우 큰 장점이기 때문에 다양한 연구가 예상된다.

3-2-5. Dispersion and aggregation method

비변성된 smectite 점토는 물속에서 층간 간격이 확장되는데 그 농도가 낮을 경우 층간 인력이 물에 의해 중화되어 개별 층으로 존재한다. 유화제로 입자 안정성을 유지 하고 있는 고분자 latex를 이 점토 수분산액에 첨가하면 Fig. 7과 같이 latex는 점토 층과 접촉하면서 계면의 전기 이중 층 두께가 급격히 감소해 점토로 감싸진 큰 입자로 침전된다[20-22]. 이 침전물은 회수하고 건조하면 복합체를 얻을 수 있다. 이때 점토는 고분자 latex와 함께 침전되면서 침전 입자로 혼입되는데 층간 간격이 넓혀진 상태에서 침전되어 박리된 구조를 나타낸다. 이 방법에서 복합체 구조에 영향을 주는 인자는 고분자 latex 농도, 계면 장력, 점토 분산액 농도, 교반기 속도 등이다. 이 방법은 latex 형태로 존재하는 고분자에 모두 적용 가능할 것으로 예상된다. 점토 각층의 인력이 다른 유기물에 의해 차단된 것이 아니기 때문에 장기적으로 박리된 구조를 유지할 것인가에 관해서는 확인이 필요하며 점토 농도가 증가하는 경우 복합체 구조가 박리 구조에서 삽입형으로 전이하는데 이를 제어할 별다른 방법이 없다는 단점이 있다. 물론 alkylammonium을 고분자 latex에 유화제로 추가 첨가하는 방법이 있으나 alkylammonium은 이미 언급한 바와 같이 물성을 감소할 가능성이 있으므로 다른 물질로 alkylammonium

을 대체하여 첨가하는 경우 침전 형태를 제어 할 수 있을 것으로 예상된다. 이와 달리 조금 다른 방법으로 점토를 polybutadiene latex의 표면에 흡착시킨 후 중합하여 시켰을 때 점토 입자는 polybutadiene latex가 aggregation 되는 것을 막고 중합에 사용되는 유화제 량을 감소시켰다, 그리고 복합체는 중합 후 박리된 구조를 나타내었다.

4. 고분자-점토 복합체의 물성

4-1. Morphology

고분자-점토 나노복합체 구조는 점토의 분산 규모 및 형태를 의미하며 일반적으로 XRD와 TEM으로 분석한다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 XRD 패턴에서 (001)면에 기인하는 peak이 나타나면 삽입형 구조로 그 peak이 나타나지 않으면 박리된 구조로 이해된다[23]. XRD 패턴에서 나타난 peak의 위치는 (001)면의 규칙성으로 인해 나타나며 만일 층간 간격이 변화가 없는 경우 XRD 패턴의 위치는 변화하지 않는다. 그러나 층간 간격이 고분자가 삽입되어 증가하는 경우, XRD 패턴은 저각(low angle) 위치로 이동한다. 이때 나타난 peak는 점토 입자(grain size)가 균일하고 층간 간격 증가가 일정한

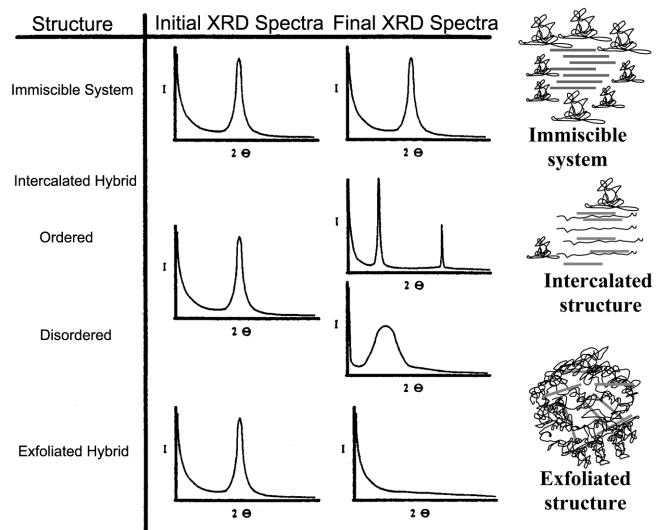


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for various polymer-clay Nanocomposites [23].

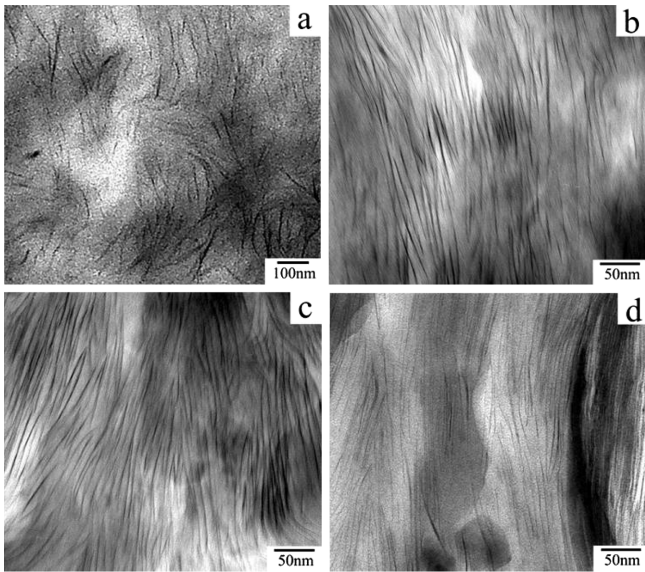


Fig. 9. Transmission electron micrographs of MAPP/20A nanocomposite fibers with clay concentration of (a) 6, (b) 12, (c) 18, and (d) 24 vol.% [24].

경우 크고 날카로운 패턴이 나타난다. Peak의 중간 높이에서 peak 쪽으로 점토의 입자 크기를 확인할 수 있다. Peak 폭이 넓은 것은 층간 간격이 넓이가 다양하게 존재하거나 결정면이 굴곡져 있는 것으로 설명할 수 있다. 이와 달리 (001)면에 기인하는 peak가 나타나지 않은 것은 점토 층이 규칙성을 잃고 박리된 것으로 설명할 수 있다. 이와 같은 구조를 XRD 패턴과 함께 시각적으로 확인할 수 있다. Fig. 9에서 나타난 바와 같이 전자 밀도가 높은 점토 층은 검은 실선으로 나타난다. 복합체가 삽입형 구조인 경우 점토 층의 규칙성을 선명하게 확인할 수 있고 이에 반해 박리형은 점토가(검은 줄무늬) 개별 층으로 고분자 matrix에 분포되어져 있다. TEM 사진에서 본 것과 같이 점토가 박리되어 있으면 matrix인 고분자와 접촉하는 면적이 증가하게 되고 따라서 소량의 점토를 사용하더라도 기계적 물성이 증가 하게 된다. Morphology 관점에서 점토 함량에 따른 구조를 설명하면, maleated polyethylene(MAPE), polypropylene

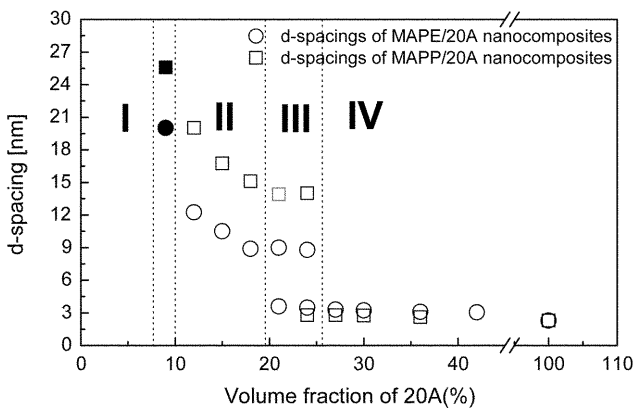


Fig. 10. *d*-spacings of the MAPE/20A and MAPP/20A nanocomposite fibers. Open circle symbol and open rectangular symbol indicate *d*-spacings of MAPE/20A and MAPP/20A calculated from SAXS data, respectively. Solid symbols mean *d*-spacing created by shear-induced orientation [24].

(MAPP)에 Cloisite 20A(cloisite를 dimethyl dehydrogenated tallow ammonium로 치환된 유기 변성 점토) 량을 변화시키면서 복합체 구조를 small angle x-ray scattering(SAXS)과 TEM으로 관찰한 결과, Fig. 10에서 보이는 바와 같이 cloisite 20A는 저 농도에서 박리된 구조를 나타내다가 점토 량이 증가함에 따라 점토 층간 거리가 12 nm(MAPE, 12%), 20 nm(MAPP, 24%)에서 지수함수 형태로 감소하여 24% 점토량에서 8.8 nm(MAPE), 14 nm(MAPP)로 감소하였으며 동시에 약 3 nm에 해당하는 새로운 peak가 나타나는데 이 새로운 peak는 점토 층간이 더욱 가까워지기 때문이다. 즉 점토 량이 증가함에 따라 복합체 구조가 전이됨을 보여주고 있다. 또한 박리 구조가 나타날 범위를 점토 량으로 설명하면 대략 20% 이하에서 구조를 얻을 수 있으며 그 이상의 점토 량에서 층간 인력이 다시 나타남을 보여주고 있다. 이 그림은 점토의 양이온 교환량과 점토 입자 크기에 따라 절대적인 값은 다르게 나타나지만 점토 함량에 따른 복합체 구조 변이를 예측할 수 있는 한 예로 사용할 수 있을 것이다.

#### 4-2. Rheology

고분자-점토 나노복합체가 갖는 특이점은 유변학적 거동에서 살펴 볼 수 있다. 표면적이 넓은 점토가 고분자 matrix에 균일하게 박리되어 있는 나노복합체는 기존 복합체에 비해 다른 물성을 나타낸다. 중형비 즉 점토 크기 효과를 확인할 수 있는 예를 볼 수 있는데 [25], 연구자들은 maleated polyethylene(MAPE)을 matrix로 사용하고 크기가 다른 두 종류의 변성된 점토(cloisite 20A, laponite (SCPX2231))와 구형인 silica로 복합체를 만들었다. 구조적 차이점이 없도록 하기 위해 점토를 이용한 나노복합체는 박리된 구조를 갖도록 하였다. 이때 복합체의 점도는 Fig. 11에서 보여진 것과 같이 cloisite 20A > laponite(SCPX2231) > silica 순서로 나타났다. 이 결과는 MAPE matrix내에 3종류 무기물의 거동이 다름을 의미한다. Fig. 12에 나타난 것과 같이 입자 크기가 큰 cloisite 20A가 가장 큰 점도를 갖는 것은 점토 층이 박리된 상태로 분산되었을 때 단면이 넓은 점토가 흐름에 대한 저항이 가장 크다는 것을 의미한다. 이와 함께 점토 단면이 크면 고분자와 접촉할 면적이 증가하기 때문으로 설명할 수 있다. 그리고 고분자와 점토 층이 강한 인력을 갖고 있으면 점도 상승 효과는 더욱 커진다. 입자 형태 효과를 구형 silica와 비교하여 설명할 수 있는데, 구형인 silica를 함유한 복합체에 비해 점도를 포함한 복합체가 높은 점도를 나타내는 것은 고분자의 물성향상에 관상

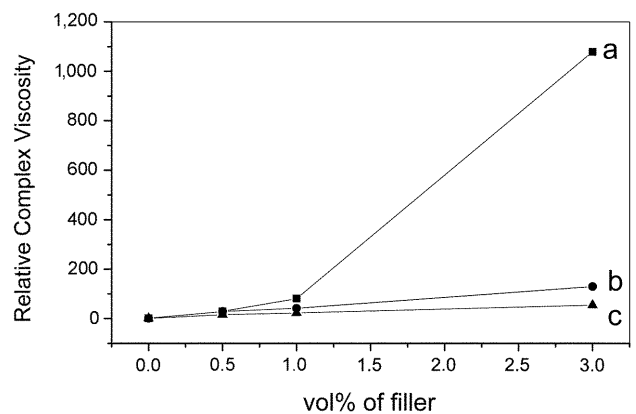


Fig. 11. Relative complex viscosity of composites at a frequency of 0.01 s<sup>-1</sup>. a: PEMA/20A, b: PEMA/Lapo, and c: PEMA/SiO<sub>2</sub>. Lapo and SiO<sub>2</sub> indicate laponite and silica, respectively [25].

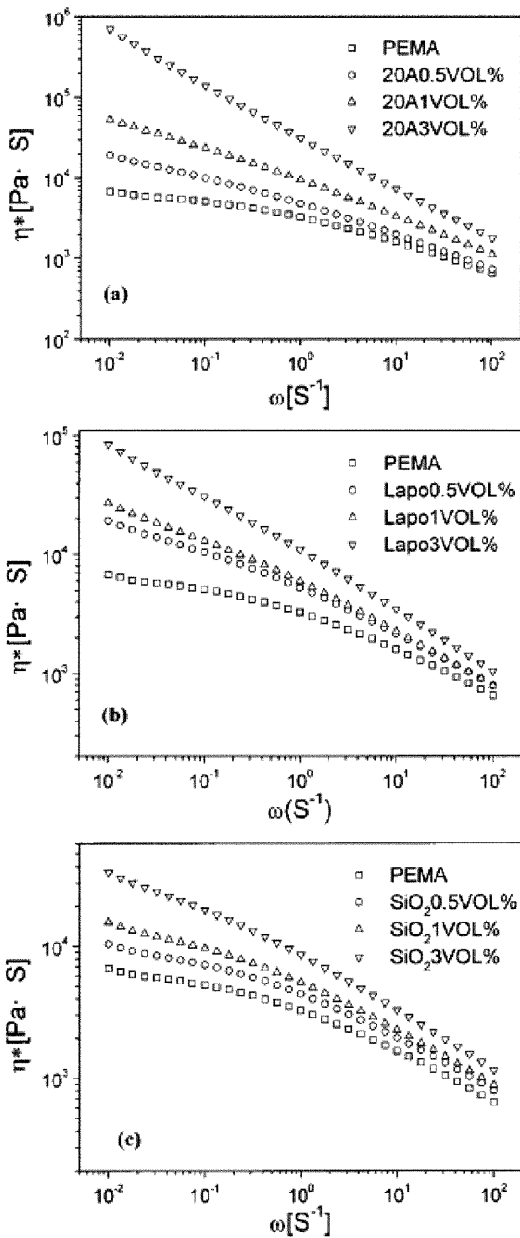


Fig. 12. Complex viscosity of composites measured by a cone and plate rheometer at 210 °C. a: PEMA/ 20A, b: PEMA/Lapo, and c: PEMA/SiO<sub>2</sub> [25].

Table 3. Neck-in results [26]

	Take up speed	Sheet width after extrusion in T-die extruder
PEMA	10 m/min	5 cm
	60 m/min	2.5cm
PEMA/20A	10 m/min	5.7 cm
	60 m/min	3.3 cm
PEMA/Lapo	10 m/min	5.2 cm
	60 m/min	2.7 cm
PEMA/SiO <sub>2</sub>	10 m/min	5.0 cm
	60 m/min	2.7 cm

의 넓은 구조를 갖고 있는 점토가 유리함을 나타내고 있다. 즉 중형 비가 큰 무기물을 복합체로 사용하는 것이 기계적 물성 향상에 효

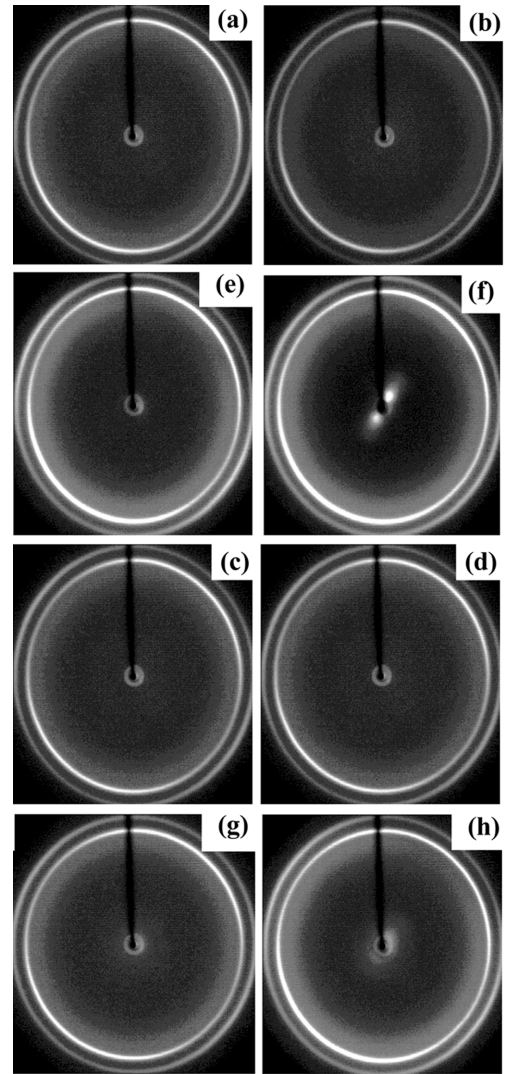


Fig. 13. X-ray diffraction of T-die extruded sheet at 180 °C. a, e: PEMA, b, f: PEMA/20A, c: PEMA/Lapo, d: PEMA/SiO<sub>2</sub>; top (a~d): through direction, bottom (e~h): edge direction (↖ sheet rolling direction) [26].

과적임을 의미한다. 이와 같은 점도 거동은 film 제조 과정에 큰 영향을 주는 neck-in 현상 개선에 기여한다. 비탄성 유체는 neck-in이 extrusion 토출 속도에 비례해 증가한다. 그러나 탄성이 높은 유체는 강한 힘으로 변형을 주었을 때 변형에 대한 저항이 크게 나타나 neck-in 현상이 감소한다. Table 3에 나타난 바와 같이 복합체는 순수한 고분자에 비해 film이 넓으며 복합체중에서 점토의 층간 면적이 가장 넓은 cloisite20A를 사용한 MAPE-cloisite20A 나노복합체가 neck-in 개선효과를 나타내었다. 이는 분산된 점토층에 의한 점도 증가로 설명할 수 있다. 점토 효과는 Fig. 13에 보이는 것과 같이 extrusion 될 때 MAPE-cloisite 20A 나노복합체는 film 권취 방향에 수직 방향으로 점토 층이 배열함을 보여 주고 있다. 이에 반해 점토면 폭이 좁은 laponite나 구형인 silica는 이러한 배향을 확인할 수 없다. 이는 film이 배향 방향에 수직 방향으로 수축되는 현상인 neck-in을 점토 층이 배향되면서 감소시키고 있음을 설명한다. 이러한 neck-in은 extrusion coating, bottle, film blowing, foam packaging 과 같은 공정에서 고분자 melt의 흐름성으로 인한 형태 변형을 감소할 수 있는 중요한 물성이다.

4.3. 기계적 물성

고분자-점토 나노복합체의 특징은 모듈러스(modulus), 인장 강도(tensile strength), 차단성(barrier property), 난연성(flame-retarding property) 등 여러가지 물성이 모두 향상한다는 것이다. 이들 물성 중 모듈러스와 인장 강도는 역상관 관계를 갖고 있어 두 물성을 동시에 향상시키기는 어렵다. 이를 개선하기 위해서 재료의 탄성 계수를 변화시켜야 하고 동시에 재료에 가해진 인장력(전단력)에 대한 저항이 크도록 만들어야 나타난다. 이러한 조건을 만족시키기 위해 재료는 강성과 유연성을 동시에 갖추고 있어야 한다. 그러나 한 종류의 고분자가 동시에 이들 물성을 갖기는 어려운 것으로 이해된다. Pinnavaia와 공동 연구자는 epoxy-montmorillonite 나노복합체로 모듈러스와 인장강도가 증가함을 보였다[27]. 저자는 montmorillonite 층간에 이온교환 반응을 통해 carbon 수가 8~18 범위의 alkylammonium 을 치환한 후 diglycidyl ether bisphenol A와 polyetheramine을 epoxide resin과 경화제로 사용하여 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체 구조는 carbon 수가 많은 구조에서 박리된 구조를 나타내었다. 복합체의 모듈러스는 점토가 없는 epoxy에 비해 높은 값을 나타내었으며 그 값은 carbon 수가 많아 질수록 모듈러스는 증가하였다. 이 결과는 먼저 나노복합체의 경우 구조에 상관없이 base polymer에 비해 모듈러스 값이 증가하고, 특히 carbon 수가 증가한 복합체는 박리구조를 나타내었는데, 박리된 구조를 갖고 있는 복합체가 가장 높은 모듈러스 값을 나타내었다. 이는 박리구조에 의해 모듈러스가 크게 증가되었음을 보여주고 있다. 또 다른 물성인 인장 강도 역시 carbon 수에 따라 증가하였다. 이는 복합체가 모듈러스와 인장강도를 증가시킬 수 있는 방법임을 보여 주고 있으며 점토 층이 박리된 구조를 갖는 복합체가 더욱 물성이 향상됨을 보여 주고 있다. 이 결과는 고분자와 점토가 접촉하는 면적이 증가하기 때문으로 설명할

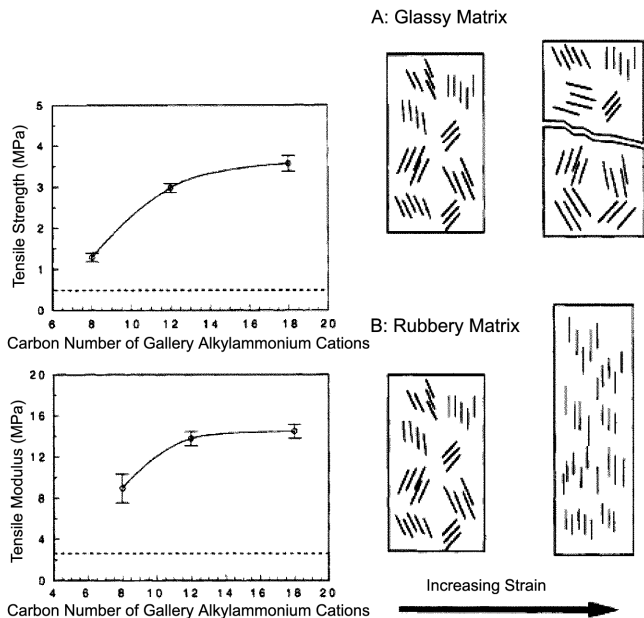


Fig. 14. Dependence of tensile strength and modulus of epoxy-organoclay composites on the chain length of the clay intercalated alkylammonium ions. The clay loading in each case was 10 wt.%. The dashed lines indicate the tensile strength and modulus of the polymer in absence of clay. (left bottom figure) Proposed model for the fracture of (A) a glassy and (B) a rubbery polymer-clay exfoliated nanocomposite with increasing strain [27] (right column figures).

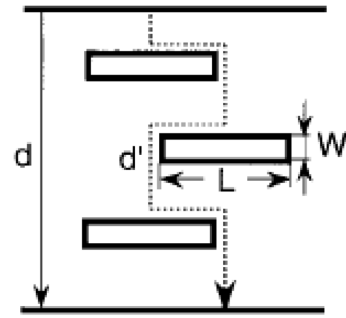


Fig. 15. A model for the path of a diffusing gas through polyimide-clay nanocomposite [29].

수 있다. 그리고 점토 첨가량에 따라 두 물성은 증가하고 있어 복합체의 효과를 잘 보여 주고 있다. 특히 탄성을 갖는 고분자의 경우 Fig. 14에 보여진 것과 같이,  $T_g$ 가 높은 고분자에 비해 가해지는 힘을 따라 배향하며 변형을 수용할 수 있기 때문으로 해석된다.

기계적 물성 향상과 함께 고분자-점토 나노복합체는 고분자의  $T_g$ 를 크게 향상시키고 열분해 온도를 개선시키는 것으로 보고 되고 있다. Chung group은 polyacrylonitrile-montmorillonite 나노복합체를 점토 변형 없이 박리구조를 얻었으며 제조된 나노복합체  $T_g$ 가 DMA 분석에서 점점 약해지고 측정할 수 없을 정도 값을 나타내었다[28]. 이는 점토 층과 고분자가 서로 강한 인력을 갖고 있으며 동시에 박리된 점토가 고분자의 segmental motion을 억제하기 때문으로 설명하였다. 한편 점토 층의 분산은 고분자 사슬의 segmental motion과 용융점도를 증가시킬 뿐만 아니라 점토 개별 층이 이동하는 물질의 경로를 길게 만들어 barrier 특성이 나타난다. K. Yano는 dodecylamine으로 처리한 점토를 이용하여 polyimide-점토 나노복합체를 제조하였는데, 제조된 복합체는 박리된 구조를 나타내었으며 특히 기체투과도가 크게 개선되었음을 보고 하였다[29]. 이는 Fig. 15와 같이 diffusion 되는 기체가 박리된 점토 층에 의해 tortuosity가 커지게 되어 diffusion 되는 시간이 길어지기 때문으로 설명하였다.

또 다른 특징적인 물성은 난연성이다. 1965년 Blumstein이 PMMA를 점토에 삽입하였고 층간에 존재하는 PMMA는 내열성이 증가하였다는 보고를 한바 있다. 그러나 이 경우는 PMMA 함량이 10% 이하로 점토 비율이 너무 높아 복합체로 사용하기는 어렵다고 간주된다. 그러나 점토 층에 의한 내열성 향상은 고분자를 복합화할 경우 난연성이 향상될 수 있음을 시사한다. J. W. Gilman은 유기 변성된 점토와 고분자를 solution intercalation 또는 melt intercalation method로 나노복합체를 제조한 후 난연 특성(flame-retarding)을 측정하였는데, Fig. 16과 같이 나노복합체는 열방출 속도(heat release rate)가 크게 감소되었음을 보고하였다. 저자들은 이러한 특성은 점토 층 표면에 고분자가 분해되면서 생긴 탄소성분의 char가 감싸고 이char가 차단 효과를 나타낸다는 mechanism으로 설명하였다[30]. 또 다른 문헌에서[31] 복합체의 난연성은 복합체를 제조하는 과정 중에 난연제를 첨가하였을 때 난연성은 점토층에 의한 차단 효과와 첨가된 난연제에 의해 상승 효과를 나타내어 증가함을 보고한바 있다.

5. 최근 연구 경향

고분자-점토 나노복합체는 기계적 물성향상 및 barrier 특성에 관해 연구가 집중되었다. 특히 점토가 소수성 고분자 matrix에서 박리

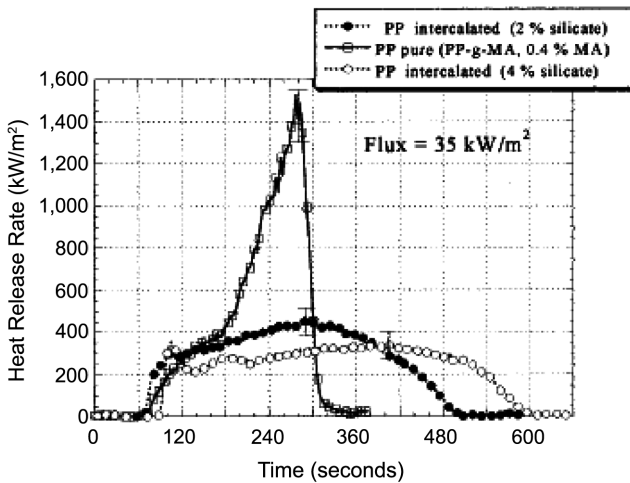


Fig. 16. Comparison of the heat release rate (HRR) plots for pure PPgMA and two PPgMA-layered-silicate nanocomposites, at  $35 \text{ kW/m}^2$  heat flux, showing a 70–80% reduction in peak HRR for the nanocomposites with a mass fraction of only 2 or 4% layered silicate, respectively [30].

구조를 갖도록 하기 위해 친수성 점토를 alkylammonium과 같은 유기물로 치환한 후 이 유기 치환된 점토를 이용하여 소수성 고분자 내에 점토의 분산 정도를 제어하는데 관심을 두었다. 이에 따라 점토 층간과 같은 nanoscale 공간 내에서 유기 분자의 반응, 분자간 상호 인력, 열적 거동 등과 같은 학문적 관심을 유발하였다. 복합체의 효과는  $T_g$ 가 증가하고 내열성과 함께 차단성, 난연성이 증가하는 것이다. 이러한 물성 증가를 나타내는 경우를 정리하면 점토 층과 고분자는 강한 인력을 형성할 수 있어야 한다. 이러한 조건을 만들기 위해 먼저 점토의 층간 간격은 확대되어야 한다. 이런 환경에서 고분자나 monomer가 침투하기 용이하기 때문이다. 고분자가 극성기를 갖고 있어 점토 층과 강한 인력을 형성하는 경우 점토 표면을 개질할 필요가 없으나 고분자가 소수성인 경우 점토 표면을 소수성으로 개질하여야 한다. 표면 개질하기 위한 방법은 양이온 교환에 의해 유기 양이온으로 개질한다. 이때 개질제와 종류는 고분자와 상용성을 고려하여야 한다. 이를 다른 solubility parameter를 이용하면 고분자의 solubility parameter를 계산하고 같은 값을 갖는 개질제를 선택할 수 있다.

최근 도출된 연구분야는 생분해성 고분자를 이용한 복합체 제조, 수용성 고분자-점토 나노복합체, 연료전지용 전해질 막(proton exchange membrane), 내열성 고분자 복합체 제조, pattern 유도 물질 응용 등이다.

생분해성 고분자는 환경 친화적 재료로 관심을 끌고 있으나 가격이 높고 구조재로 요구되는 물성인 내열성과 기계적 강도가 약해 상업화에 걸림돌이 되고 있다. 그러나 대부분의 생분해성 고분자는 점토와 친화력이 있는 극성기를 갖고 있어 점토와 복합체를 만들기 유리한 구조를 갖고 있어 최근 많은 연구가 진행 중이다[32]. 생분해성 고분자를 나노복합체로 제조하려는 또 다른 이유는 나노복합체가 우수한 차단 특성(barrier property)을 갖고 있어 생분성 고분자의 기체 투과성을 개선할 수 있을 것으로 기대하기 때문이다. 이 분야는 비변성 점토를 사용하는 것이 중요한 것으로 판단된다. 비변성 점토를 사용하면 생분해성 고분자가 분해된 후 남은 점토는 환경에 영향을 주지 않기 때문이다.

수용성 고분자-점토 복합체는 물을 용매로 사용할 수 있어 점토를 개질하지 않고 복합체를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다. 수용성 고분자는 점토에 의한 증점 효과를 갖고 있기 때문에 수용성 고분자를 복합체로 제조하여 사용하는 경우 나노복합체로부터 높은 습도 환경에서 치수 안정성 및 기계적 안정성 증가를 기대하며 이를 응용하는 연구가 진행 중이다. 또한 수용액 조건에서 팽윤 강도가 높은 특성을 이용하는 연구가 활발하게 진행 중이다. 그리고 DNA 같은 유전자 물질은 amide와 같은 친수성기를 갖고 있어 점토 층과 강한 인력을 형성할 수 있어 연구가 기대된다[33–35].

연료전지용 전해질 막(proton exchange membrane)은 우수한 기계적 물성과 이온 전도성과 함께 높은 차단성이 요구된다. 이를 개선하기 위해 전해질 막에 판상 점토를 이용하여 차단 효과와 기계적 물성 향상을 시도한 결과가 보고되기 시작하였다. 이 분야는 전해질 막을 구성하는 고분자 선택과 균일한 membrane을 제조하는 것이 매우 중요하기 때문에 합성과 함께 membrane 제조 공정이 함께 고려되어야 한다[36, 37].

내열성이 요구되는 분야 또한 고분자-점토 나노복합체의 응용분야로 최근 우수한 내열성 고분자 재료의 요구가 크게 증가하고 있어 다시 주목을 받고 있다. 이러한 요구에 부합하기 위해 고분자의 내열성만으로는 부족한 것으로 이해되어 복합화의 필요성이 제기되었기 때문이다. 대표적인 내열성 고분자인 phenol과 resol resin에 관한 기초 연구가 시도되었고 그 결과가 보고된바 있으나 복합체 제조에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 또한 다른 고분자로 확대가 필요함이 제기되고 있다[38, 39].

Block copolymer로 다양한 패턴과 구조를 형성하기 위한 연구가 활발히 시도되고 있는데 이 분야의 적용 예는 구형, 판상 원형의 nanoparticle을 첨가하여 패턴을 유도하는 것이다. 이때 판상구조는 구형과 다른 pattern을 유도할 수 있기 때문에 이를 활용하고자 하는 연구가 시도되고 있다[40]. 이와 함께 액정 고분자의 열적 거동에 관한 연구도 최근 보고되고 있다[41].

## 6. Conclusions

고분자-점토 나노복합체는 소량의 점토를 사용하여 점토 층이 고분자 matrix내에서 개별 층으로 분산된 구조로 제조될 수 있으며 박리 구조를 갖는 복합체는 내열성, 인장 강도, 모듈러스, barrier 특성 및 난연성을 나타내었다. 이러한 구조는 점토의 친수성 표면을 소수성 고분자로 제조하였다는 점에서 큰 의미를 갖고 있다. 이는 표면 개질제로 점토 표면을 개질하는 방법이 그 바탕을 제공하였기 때문이다. 한편 친수성 고분자나 monomer는 표면 비변성 점토로도 박리구조 나노복합체를 제조할 수 있었다. 이런 결과를 종합하여 일반화하여 정리하면, 박리구조를 갖는 복합체는 고분자와 접촉면적이 넓어져 기계적 물성이 향상되는데, 박리구조를 얻기 위해서 고분자와 점토간 친수성-소수성 차이를 제거하여야 한다. 즉 분산하고자 하는 점토와 고분자가 같은 solubility parameter나 dipole moment 값을 갖는 조건에서 박리된 구조를 얻기 쉽다. 또한 점토를 유기 변성하는 경우, 유기 치환제와 고분자가 화학적 결합을 갖도록 하여 유기 치환제에 의한 물성 저하를 방지할 수 있다. 고분자 종류 중  $T_g$ 가 낮은 고분자에서 복합체 물성 향상이 두드러졌으며 이는  $T_g$ 가 낮은 고분자가 점토 층간 공간으로 이동하는 속도가 rigid한 고분자에 비해 높기 때문에 박리구조를 얻기 쉽기 때문이고 얻어진 박리

형 복합체는 고분자의 낮은 기계적 물성을 보상할 수 있었기 때문에 해석된다. 최근 연구 경향은 생분해성 고분자와 수용성 고분자 또는 latex를 이용한 복합체가 좋은 결과를 나타내고 있다. 향후 고분자-점토 나노복합체는 bio polymer, 유전자 물질분야로 적용될 것으로 예상되며 특히 패턴 제조의 template로 사용되는 등 그 응용 분야가 이전 보다 넓게 확대될 것으로 예상된다.

### 참고문헌

- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with  $\epsilon$ -Caprolactam," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(4), 983-986(1993).
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "One-Pot Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(7), 1755-1758(1993).
- Greenland, D. J., "Adsorption of Polyvinyl Alcohols by Montmorillonite," *J. Colloid Sci.*, **18**(7), 647-664(1963).
- Friedlander, H. Z. and Frink, C. R., "Organized Polymerization III. Monomers Intercalated in Montmorillonite," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **2**(4), 475-479(1964).
- Blumstein, A., "Polymerization of Adsorbed Monolayers. I. Preparation of the Clay-Polymer Complex," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **3**(7), 2653-2664(1965).
- Blumstein, A., "Polymerization of Adsorbed Monolayers. II. Thermal Degradation of the Inserted Polymer," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **3**(7), 2665-2672(1965).
- Blumstein, A., Billmeyer, JR., F. W., "Polymerization of Adsorbed Monolayers. III. Preliminary Structure Studies in Dilute Solution of the Inserted Polymers," *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.*, **4**(3), 465-474(1966).
- Blumstein, A., Malhotra, S. L. and Watterson, A. C., "Polymerization of Monolayers. V. Tacticity of the Insertion Poly(methyl Methacrylate)," *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.*, **8**(9), 1599-1615(1970).
- Blumstein, A., Parikh, K. K. and Malhotra, S. L., "Polymerization of Monolayers. VI. Influence of the Nature of the Exchangeable Ion on the Tacticity of Insertion Poly(methyl methacrylate)," *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.*, **9**(9), 1681-1691(1971).
- Malhotra, S. L., Parikh, K. K. and Blumstein, A., "Polymerization of Monolayers VII. Influence of the Exchangeable Cation on the Polymerization Rate of Methylmethacrylate Monolayers Adsorbed on Montmorillonite," *J. Colloid Interface Sci.*, **41**(2), 318-327(1972).
- Murray, H. H., "Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: a General Overview," *Appl. Clay Sci.*, **17**(5-6), 207-221(2000).
- Pinnavaia, T. J., "Intercalated Clay Catalysts," *Science*, **220**(4595), 365-371(1983).
- Giese, R. F. and van Oss, C., *J. Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals*, Marcel Dekker, New York(2002).
- Vaia, R. A., Teukolsky, R. K. and Giannelis, E. P., "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates," *Chem. Mater.*, **6**(7), 1017-1022(1994).
- Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S. and Chung, I. J., "Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposites," *Polymer*, **42**(24), 9819-9826(2001).
- Choi, Y. S., Ham, H. T. and Chung, I. J., "Effect of Monomers on the Basal Spacing of Sodium Montmorillonite and the Structures of Polymer-Clay Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **16**(13), 2522-2529(2004).
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(10), 2493-2498(1993).
- Carrado, K. A. and Xu, L., "In Situ Synthesis of Polymer-Clay Nanocomposites from Silicate Gels," *Chem. Mater.*, **10**(5), 1440-1445(1998).
- Carrado, K. A., "Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications," *Appl. Clay Sci.*, **17**(1-2), 1-23(2000).
- Dong, W., Liu, Y., Zhang, X., Gao, J., Huang, F., Song, Z., Tan, B. and Qiao, J., "Preparation of High Barrier and Exfoliated-Type Nylon-6/Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber/Clay Nanocomposites," *Macromolecules*, **38**(11), 4551-4553(2005).
- Bragança, F. do C., Valadares, L. F., Leite, C. A. de P. and Galembeck, F., "Counter ion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium," *Chem. Mater.*, **19**(13), 3334-3342(2007).
- Rao, Y. Q. and Pochan J. M., "Mechanics of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromolecules*, **40**(2), 290-296(2007).
- Vaia, R. A. and Giannelis, E. P., "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment," *Macromolecules*, **30**(25), 8000-8009(1997).
- Koo, C. M., Kim, S. O. and Chung, I. J., "Study on Morphology Evolution, Orientational Behavior, and Anisotropic Phase Formation of Highly Filled Polymer-Layered Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, **36**(8), 2748-2757(2003).
- Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Xu, M., Chung, I. J., Jang, M. C., Choi, S. W. and Song, H. H., "Morphology and Physical Properties of Polyethylene/silicate Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**(14), 1454-1463(2002).
- Wang, K. H., Xu, M., Choi, Y. S. and Chung, I. J., "Effect of Aspect Ratio of Clay on Melt Extensional Process of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposites," *Polym. Bull.*, **46**(6), 499-505(2001).
- Lan, T. and Pinnavaia, T. J., "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **6**(12), 2216-2219(1994).
- Choi, Y. S., Wang, K. H., Xu, M. and Chung, I. J., "Synthesis of Exfoliated Polyacrylonitrile/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization," *Chem. Mater.*, **14**(7), 2936-2939(2002).
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(10), 2493-2498(1993).
- Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., Jr., Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D. and Phillips, S. H., "Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **12**(7), 1866-1873(2000).
- Zanetti, M., Camino, G., Canavese, D., Morgan, A. B., Lamelas, F. J. and Wilkie, C. A., "Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites,"

- Chem. Mater.*, **14**(1), 189-193(2002).
32. Darder, M., Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., "Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials," *Adv. Mater.*, **19**(10), 1309-1319(2007).
33. Mehta, G., Kiel, M. J., Lee, J. W., Kotov, N., Linderman, J. J. and Takayama, S., "Polyelectrolyte-Clay-Protein Layer Films on Microfluidic PDMS Bioreactor Surfaces for Primary Murine Bone Marrow Culture," *Adv. Funct. Mater.*, **17**(15), 2701-2709 (2007).
34. Rao, Y.-Q., "Gelatin-Clay Nanocomposites of Improved Properties," *Polymer*, **48**(18), 5369-5375(2007).
35. Lai, M.-C., Chang, K.-C., Yeh, J.-M., Liou, S.-J., Hsieh, M.-F. and Chang, H.-S., "Advanced Environmentally Friendly Anti-corrosive Materials Prepared from Water-based Polyacrylate/ $\text{Na}^+$ -MMT Clay Nanocomposite Latexes," *Eur. Polym. J.*, **43**(10), 4219-4228(2007).
36. Kim, T. K., Kang, M.-S., Choi, Y. S., Kim, H. K., Lee, W. -M., Chang, H. and Seung, D.-Y., "Preparation of Nafion-sulfonated Clay Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells Via a Film Coating Process," *J. Power Sources*, **165**(1), 1-8(2007).
37. Chuang, S.-W., Hsu, S. L.-C. and Hsu, C.-L., "Synthesis and Properties of Fluorine-containing Polybenzimidazole/montmorillonite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications," *J. Power Sources*, **168**(1), 172-177(2007).
38. Choi, M. H., Chung, I. J. and Lee, J. D., "Morphology and Curing Behaviors of Phenolic Resin-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation," *Chem. Mater.*, **12**(10), 2977-2983(2000).
39. Byun, H. Y., Choi, M. H. and Chung, I. J., "Synthesis and Characterization of Resol Type Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **13**(11), 4221-4226(2001).
40. Bockstaller, M. R., Mickiewicz, R. A. and Thomas, E. L., "Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials," *Adv. Mater.*, **17**(11), 1331-1349(2005).
41. Huang, W. and Han, C. D., "Dispersion Characteristics and Rheology of Organoclay Nanocomposites Based on a Segmented Main-Chain Liquid-Crystalline Polymer Having Pendent Pyridyl Group," *Macromolecules*, **39**(1), 257-267(2006).