

고분자/층상실리케이트 나노복합체의 분리막에의 응용

박지순·임지원*·구형서**·김인호**·남상용†

경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, *한남대학교 화학공학과, **충남대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 12월 9일 접수, 2005년 12월 20일 채택)

Membrane Application of Polymer/Layered Silicate Nanocomposite

Ji Soon Park, Ji Won Rhim*, Hyung Seo Goo**, In Ho Kim**, and Sang Yong Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 600-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133, Ojung-dong, Daeduk-gi, Daejeon 306-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received December 9, 2005, Accepted December 20, 2005)

요약: 고분자/층상실리케이트 나노복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs) 필름은 보통 내부층을 나트륨과 같은 양이온을 이용한 이온교환을 통해 유기화된 clay로 만든 재료의 새로운 형태이다. 이것은 중합법, 용액법, 그리고 용융법과 같은 다양한 방법으로 제조할 수 있으며, 열경화성, 열가소성이나 탄성고분자와 같은 넓은 범위의 고분자를 기질로 사용할 수 있다. PLSNs 필름은 고분자 사슬이 일정한 간격으로 쌓여있는 실리케이트에 삽입하여 간격을 넓히는 삽입형과 각각의 실리케이트 층이 고분자 기질에 불균일하게 분산되어 형성하는 박리형 두 가지 형태의 구조를 얻을 수 있다. 이러한 새로운 분야의 재료는 보통 5 wt% 이하의 소량의 clay 함유만으로도 향상된 기계적, 열적 특성을 얻을 수 있다. 그리고 clay의 함유량이 증가할수록 기체 투과경로인 tortuosity가 증가하여 기체 투과도가 감소한다.

Abstract: polymer/layered silicate nanocomposite (PLSNs) is new type of materials, based on clays usually rendered hydrophobic through ionic exchange of the sodium interlayer cation with an onium cation. It could be prepared via various synthetic routes comprising exfoliation adsorption, *in situ* intercalative polymerization and melt intercalation. The whole range of polymer is used, i.e. thermoplastics, thermosets and elastomers as a matrix. Two types of structure may be obtained, namely intercalated nanocomposites where the polymer chains are sandwiched in between silicate layers and exfoliate nanocomposites where the separated, individual silicate layers are more or less uniformly dispersed in the polymer matrix. This new family of materials exhibits enhanced properties at very low filler level, usually inferior to 5 wt%, such as increased mechanical properties, increase in thermal stability and gas barrier properties and good flame retardancy. Gas permeability through the PLSNs films decreased due to increased tortuosity made by intercalation or exfoliation of clay in polymer.

Keywords: nanocomposites, chitosan, clay, intercalation, exfoliation, MMT, mechanical property, thermal property

1. 서론

나노크기(Nanoscale)의 물질을 다루는 나노과학(Nanoscience)과 나노재료(Nanomaterials) 분야는 기존의 방법을 완전히 변화시켜 재료가 특유의 성질을 가지도록 만드는 것으로서, 현재 매우 빠른 속도로 발달하면서

각광을 받고 있다. 원자와 분자 단위로 재료를 다루는 이러한 기술은 특수한 기능과 특징들을 가지는 재료를 창조하고 있고, 차세대 기술을 혁신시키고 있다. 그 영향력은 세계적이며, 급격히 성장하고 있는 나노과학(Nanoscience)과 나노공학(Nanoengineering)이 최근 상업적 응용의 중심이 되고 있다.

‘나노과학(Nanoscience)’과 ‘나노복합재료(Nanocomposites)’가 이러한 특별한 이슈가 되는 주요한 이유 중의

†주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

Table 1. Example of Layered Host Crystals Susceptible to Intercalation by a Polymer

Chemical nature	Examples
Element	Graphite
Metal chalcogenides	(PbS) _{1.18} (TiS ₂) ₂ , MoS ₂
Carbon oxides	Graphite oxide
Metal phosphates	Zr(HPO ₄)
Clays and layered silicates	Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, ...
Layered double hydroxide	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ nH ₂ O; M=Mg, Zn

하나는 혁신적인 복합체의 실용적 발전을 위한 새로운 패러다임으로서 중요한 기초를 제시하기 때문이다 [1,2].

나노복합재료(Nanocomposite)는 삼차원적인 구조 중 충전된 입자의 방향이 적어도 하나 이상의 나노크기 입자로 충전된 고분자 복합재료의 새로운 분야를 뜻한다. 충전된 입자의 얼마나 많은 방향이 나노크기의 범위에 있는지에 따라서 나노복합재료를 세 가지 형태로 분류할 수 있다. 입체적인 세 방향이 나노크기의 범위에 있는 것으로, 졸-겔법[3,4]이나 중합법[5]에 의해 얻어진 구형의 실리카 나노입자와 같은 iso-dimensional 나노입자와 반도체 나노클러스터(nanocluster)[6]를 들 수 있다. 그리고 입체적으로 두 방향은 나노크기의 범위에 있고, 세 번째 방향이 나노크기보다 상대적으로 큰 범위에 있을 때 형성하는 구조로 나노튜브[7]나 위스커(whisker)[8] 같은 것이 있다. 이것은 독특한 특징을 가진 보강용 나노필터 재료로서 넓은 범위에서 연구되고 있다. 나노복합재료의 세 번째 형태는 하나의 방향만이 나노크기인 것이다. 이러한 경우의 충전제는 수백 또는 수천 나노메타 길이와 작은 나노크기 두께를 가진 하나의 시트를 형성하여 존재하는 것으로, 고분자-층상 결정 나노복합재료로서 주로 연구되고 있다. 이러한 물질은 대부분 층상의 주요 결정 gallery 내부에 고분자가 삽입하여 얻어진다. 특정한 상태에서 고분자 삽입이 가능한 다양한 합성 충전제와 천연 결정 충전제가 있다. Table 1에서 가능한 층상의 주요 결정의 일부를 표시하였다. 나노복합재료에서 충전제로는 clay가 가장 많이 사용되고 있다. 이는 clay가 쉽게 이용이 가능하고, 화학적 삽입이 오랜 시간동안 연구되어 왔기 때문일 것이다[9,10].

고분자/층상실리케이트 나노복합재료(polymer/layered silicate nanocomposites, PLSNs)는 1961년 초에 Blumstein이 MMT clay 안에 삽입된 비닐계 단량체의 중합

을 관찰한 논문을 처음으로 발표하였으며[11], 최근에 산업적 응용가능성 면에서 뿐만 아니라, 학문적인 면에서도 큰 관심을 모으고 있다. 이것은 기존의 고분자나 마이크로복합재료와 비교했을 때 재료의 특성에서 현저한 증진이 관찰되기 때문이다. 이러한 특성의 증진은 높은 모듈러스, 강도와 열 저항의 증가, 기체 투과도와 가연성의 감소, 그리고 생체적합성과 생분해성의 증가 등으로 나타난다.

비록 적당하게 변형된 층상실리케이트와 합성 실리케이트가 혼합된 고분자의 삽입에 관한 화학이 오래전부터 잘 알려져 있었을지라도[12,13], PLSNs의 분야는 최근에서야 연구의 움직임이 구체적으로 일고 있다. 특히 이 분야의 흥미를 끌면서 부흥을 자극하는 두 가지 주요 연구결과가 있는데, 그 첫 번째로 Toyota 연구팀이 발표한 Nylon-6/MMT 나노복합재료의 연구이다[14]. 이 연구에서 매우 적은 양의 층상실리케이트 첨가만으로 열적, 기계적 특성의 현저한 증가가 나타났다. 단지 4.2 wt% clay의 첨가만으로도 모듈러스가 두 배로 증가하였고, 강도가 50% 이상 증가하였으며, 초기 열분해 온도도 clay가 첨가되지 않은 고분자와 비교했을 때 80°C나 증가함을 보였다. 또한 유기 clay가 Nylon-6 고분자 기질에 박리하면 치수안정성, barrier 특성, 그리고 심지어 열저항 특성이 증가하는 것이 관찰되었다. 두 번째 연구는 Vaia에 의한 연구[15]로 유기 용매의 사용 없이도 층상실리케이트와 고분자의 용융 혼합을 가능하게 한 결과가 보고되었다.

나노복합체 분리막의 형성을 위한 유기 clay의 사용은 에폭시, polyurethane, polyimides, nitrile rubber, polyesters, PP, PS와 polysiloxanes 등을 포함하는 다양한 고분자 시스템으로 확장되어 왔다. 실제 나노복합체 필름이나 분리막의 제조를 위해서는 clay의 나노층이 고분자 기질에 균일하게 분산되어야 한다. 나노층상의 박리가 증가하면 그 특성은 barrier 특성의 향

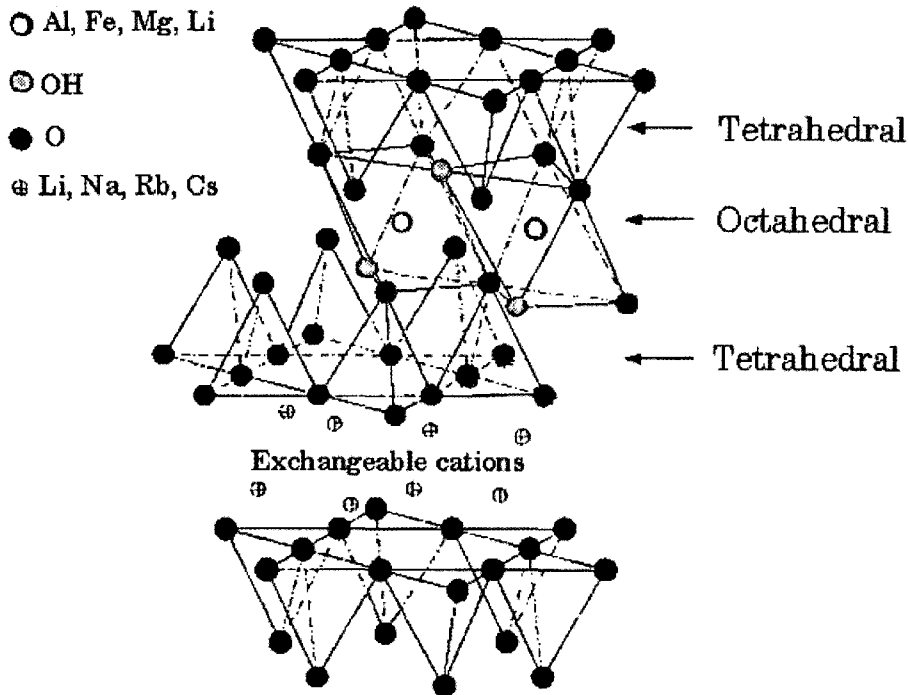


Fig. 1. Structure of 2:1 phyllosilicates[20].

상, 용해흡수도의 감소, 열안정성과 열저항성의 증가 뿐만 아니라 인장강도의 증가로 나타날 수 있다.

2. 고분자/층상실리케이트 나노복합체 분리막

2.1. 층상실리케이트의 구조

층상실리케이트는 일반적으로 2:1 phyllosilicate로 잘 알려진 구조로서 나노복합체의 중요한 재료로 사용한다[16,20]. 결정구조는 규산 4면체와 알루미늄 팔면체로 이루어져서, 각각 규산판과 알루미늄판을 만들고, 이들이 재차 결합하여 격자를 이룬다. 층의 두께는 약 1 nm이고, 층의 측면 치수는 300 Å으로부터 몇 마이크론까지 매우 다양하며, 심지어 실리케이트에 따라 더 커질 수도 있다. 이러한 층상 실리케이트 층은 내부층(interlayer) 또는 gallery라고 불리는 층 사이에 일정한 Van der Waals 힘에 의해 응집되어 층층히 쌓여있는 구조로 구성되어 있다.

층상 실리케이트의 이러한 형태적 특성 외에도 일반적으로 meq/100 g로 표현되는 양이온 교환능력(CEC)으로 표면전하 특성을 가진다. 전하는 층 내부에 전체적으로 일정하게 분포하지 않기 때문에, 전체에 대한

평균값으로서 나타낸다. 층 내부에 동형치환(예를 들어 Al^{3+} 가 Mg^{2+} 나 Fe^{2+} 로 치환되거나, Mg^{2+} 가 Li^+ 로 치환된)을 하여 내부층에 있는 양이온을 상쇄하여 음전하를 생성시킨다. 층간에 작용하는 힘이 약하기 때문에, 층 사이로 작은 분자들의 삽입이 쉽다. 그러나 층상 실리케이트는 층간 간격이 수 Å으로 매우 작고 표면이 친수성을 띄므로 유기 고분자가 층 사이로 삽입되어 들어가는 것이 매우 어렵다. 따라서 유기물과 친화성이 좋게 만들어 주기 위해서는 층 내부의 수화된 양이온이 알킬암모늄이나 알킬포스포늄과 같은 양이온 유기화제로 교환되어야 한다. 유기화된 clay는 친수성을 띄게 되고, 표면에너지는 낮아져 유기고분자가 쉽게 침투되어 더 잘 결합할 수 있도록 한다.

실리케이트 표면은 음전하 성질을 띄므로, 알킬암모늄 이온에서 양전하를 띄는 머리 부분은 실리케이트 층 표면에 위치하고 지방족 특성을 띤 꼬리부분은 실리케이트 표면으로부터 멀리 떨어져 있게 된다. 이렇게 유기 양이온으로 치환된 유기점토의 층간 간격은 유기 양이온의 사슬 길이뿐만 아니라, 사슬 충전(packing)을 조정하는 층상 구조 실리케이트의 양이온 교환능력에도 의존하게 된다.

Table 2. Chemical Formula and Characteristic Parameter of Commonly used 2:1 Phyllosilicates

2:1 phyllosilicates	Chemical formula	CEC (mequiv/100 g)	Particle length (nm)
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100~150
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200~300
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	96.6	50~60

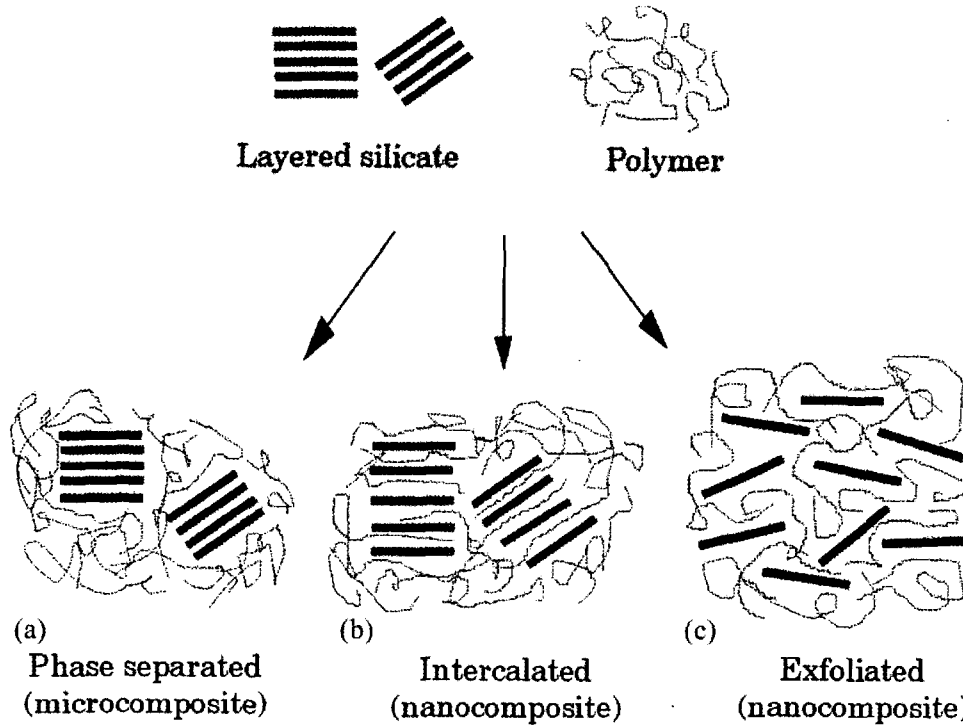


Fig. 2. Scheme of different types of composite arising from the interaction of layered silicates and polymers.

Montmorillonite, hectorit와 saponite는 가장 일반적으로 사용되는 층상실리케이트로서, 이들의 구조를 Fig. 1에 나타내었고, 화학적 조성은 Table 2에 표시하였다.

층상실리케이트를 PLSNs 분리막에 적용하기 위해서는 우선적으로 두 가지 조건을 고려해야 한다. 첫째는 각각의 층상에 분산할 수 있는 실리케이트 입자의 능력이다. 두 번째는 유기, 무기 양이온과 이온교환반응을 통해 표면의 화학적 성질을 변화시키는 능력이다. 이 두 가지 특성 외에도 clay 내부 층의 양이온도 특정 고분자 기질에 층상 실리케이트의 분산 정도에 영향을 미칠 수 있다.

2.2. 고분자/층상 실리케이트 나노복합체 분리막의 구조
 사용된 성분(층상실리케이트, 유기 양이온과 고분자

기질)과 제조 방법에 따라서 층상 clay가 고분자와 결합되었을 때 얻을 수 있는 복합체 필름의 형태는 주로 세 가지로 나뉜다(Fig. 2)[20].

고분자가 층상실리케이트 사이에 삽입될 수 없을 때는 상이 분리된 형태(phase separated)의 복합재료를 얻는다. 이것의 특징은 기존의 마이크로 복합재료와 거의 유사하다(Fig. 2(a)). 그러나 나노복합체 필름은 종래의 복합재료 구조와 비교해서 분산된 형태에 따라 현저히 다른 구조를 가진다. 하나는 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어 층상 구조를 유지하면서 층간거리를 넓히는 삽입형(intercalated)구조(Fig. 2(b))이며, 다른 하나는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파괴되어 고분자 매트릭스 상에서 균일하게 분포하는 박리형(exfoliated) 구조(Fig. 2(c))이다.

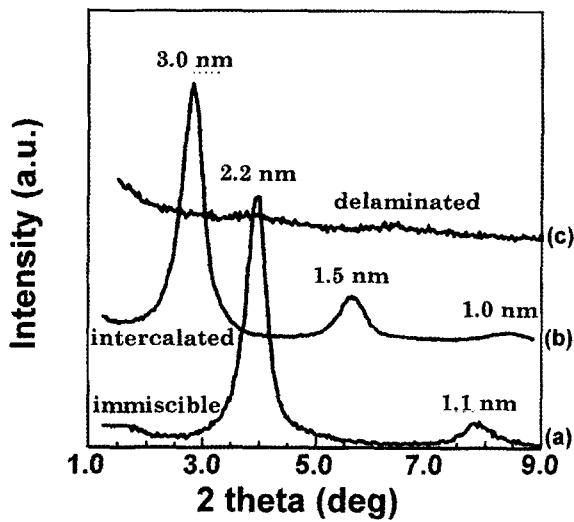


Fig. 3. XRD patterns of: (a) phase separated microcomposite (organo-modified fluorohectorite in a HDPE matrix); (b) intercalated nanocomposite (same organo-modified fluorohectorite in a PS matrix) and (c) exfoliated nanocomposite (the same organo-modified fluorohectorite in a silicone rubber matrix)[20].

이러한 새로운 구조의 형성은 X-ray 회절패턴(XRD)과 TEM을 이용하여 확인할 수 있다. 삽입형 나노복합체는 나노복합체에서 반복적인 내부층 공간을 X-ray를 이용하여 관찰할 수 있게 multilayer 구조가 잘 보존되어 있다. Clay에 고분자 사슬이 삽입된 PLSNs은 보통 사용된 유기 clay 층 내부의 공간보다 삽입 층 공간이 넓어져서 사용된 유기 clay의 회절 peak가 나노복합체에서는 특성 값보다 더 낮은 각으로 이동하게 된다 (Fig. 3)(회절각과 층 간의 간격은 Bragg의 관계식 $\lambda = 2d\sin\theta$ 로부터 구할 수 있다. 여기서 λ 는 회절실험에서 사용된 X-ray radiation의 파장길이를 말하고, d 는 회절격자면 사이의 공간이며, θ 는 측정된 회절각이나 빛의 굴절각이다). 박리구조는 층 사이에 너무 큰 공간을 가지거나, 나노복합재료에서 clay가 더 이상 정렬하여 존재하지 않기 때문에 XRD에서 회절 peak가 관찰되지 않는다.

TEM은 PLSNs 필름의 모폴로지를 관찰하는데 사용된다. Fig. 4는 삽입과 박리형 나노복합체에서의 TEM

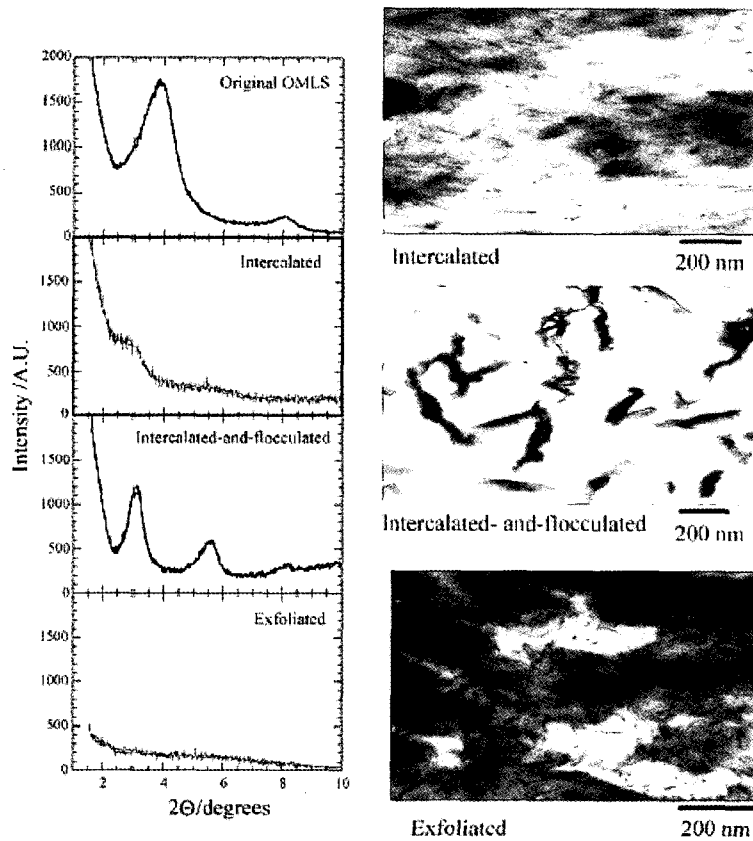


Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) TEM micrographs of three different types of nanocomposites.

사진을 보여주고 있다. 이러한 두 가지 잘 정의된 구조 외에도 다른 중간 유도체에서는 삽입과 박리가 둘 다 존재 할 수 있다. 이러한 경우에 넓은 회절 peak가 종종 얻어 지고, 전체적인 구조는 TEM으로 분석할 수 있다.

3. 고분자/층상 실리케이트 나노복합재료 분리막의 제조

고분자/층상 실리케이트 나노복합체 분리막의 제조 방법은 재료와 제조기술에 따라 크게 중합법, 용액법, 용융법의 세 가지로 나눌 수 있다[17].

3.1. 중합법

유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법으로, 중합은 열이나 발광, 적당한 개시제의 확산에 의한 것 뿐만 아니라, 단량체의 팽윤단계 전에 층 내부에 양이온 교환을 통해 양을 조절한 유기 개시제나 촉매에 의해 개시 될 수 있다. 실리케이트의 높은 표면에너지로 인해 극성의 단량체가 층간으로 확산되어 열역학적인 평형에 이르면, 실리케이트가 모노머 내에 팽윤되어 알킬암모늄 이온이 실리케이트와 수직방향으로 배열하게 된다. 고분자와 반응이 시작되면 열역학적 평형을 이루기 위해 다른 극성 분자들이 층 내로 계속 삽입되면서 결국 박리된 구조의 나노복합체를 얻을 수 있다.

이 방법은 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에, 사용가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 이러한 방법은 Nylon[18]이나 polycaprolacton[19,21]과 에폭시[23-27]와 같은 몇몇 고분자에 적용이 가능하다.

3.2. 용액법

용액법은 극성 용매를 이용한 *in situ* 중합법과 유사하다. 이 방법은 실리케이트를 톨루엔이나, DMF 극성 용매에 분산시키고, 고분자를 용액에 첨가하여 실리케이트 층간에 삽입시키고, 용매를 진공상태에서 제거하여 나노복합체를 만들며, 고분자나 pre-polymer가 잘 녹고, 실리케이트 층상이 팽윤되는 용매 시스템을 기본으로 한다. PEO[28], PVA[29], PVP[30]와 PEVA[31]

와 같은 수용성 고분자는 용액법을 사용해서 clay의 층에 삽입된다. 비수용성 용매의 예는 co-solvent로서의 chloroform에서 PCL/clay [32]와 PLA/clay [33], 그리고 xylene과 benzonitrile에서의 HDPE 나노복합체[34]가 있다. Nematic 액상 결정 PLSNs는 또한 톨루엔과 DMF와 같은 다양한 유기 용매에서 용액법을 사용하여 제조한다.

고분자가 층간에 삽입되는 메커니즘을 열역학적으로 설명하면 용매분자가 실리케이트 표면에서 탈착하면서 엔트로피가 증가하는데, 이 증가분이 고분자 사슬이 삽입되면서 생기는 엔트로피의 감소분을 상쇄하여 주기 때문이다. 1992년에 Aranda와 Ruiz-Hitzky는 이 방법에 의해 제조된 PEO/MMT 나노복합재료의 제조를 처음으로 보고하였다[28]. 최근에 Choi[35]은 co-solvent로서 chloroform을 이용한 용매의 주조로 PEO/MMT 나노복합재료를 제조하였다. XRD분석과 TEM 관찰에서 이 나노복합재료의 삽입된 구조를 발견하였다.

용액법의 장점은 극성이 낮은 고분자를 삽입형 나노복합체로 만들 수 있다는 점이다. 따라서 고분자 사슬이 들어오도록 상대적으로 많은 수의 용매 분자들이 탈착되는 것이 중요하다. 용액법에서는 삽입은 단지 일정한 고분자/용매 한쌍에서만 일어나며, 층상 구조에 작거나 비극성인 고분자를 삽입하는데 좋고, 고분자-clay의 삽입 층을 가진 박막의 제조에 용이하다. 그러나 상업적인 면에서는 유기 용매의 사용이 많아서 환경친화적이지 못하고, 경제적으로도 좋지 못하기 때문에 이 용액법은 상업적으로 크게 환영을 받지 못하고 있다. 분자량이 큰 고분자를 층 사이로 삽입시키는 것이 어렵고, 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용제와 분리시켜야만 하는 단점도 있다.

3.3. 용융삽입법

용융삽입법은 용융상태의 고분자와 실리케이트를 혼합하여 제조하는 방법이다. 용융삽입법은 기존의 가공방법을 그대로 이용하여 나노 복합체를 생산할 수 있는 장점이 있어 많이 연구되고 있다. 용융상태에서 고분자 사슬이 실리케이트의 좁은 층간으로 들어가기 위해서는 엔트로피보다는 엔탈피의 영향이 더 중요하다. 층간의 고분자 사슬의 엔트로피 감소는 사슬이 삽입하여 층간 거리가 증가하는 엔탈피의 증가로 상쇄되므로, 엔탈피가 용융삽입법의 중요한 인자가 된다.

Table 3. Effect of Nylon-6-based Nanocomposite Preparation on the Young's Modulus Related to the Filler Content and the Average Molecular Weight of the Matrix

Sample preparation	Filler content (wt%)	MW ($\times 10^3$)	Young's modulus (GPa)
Commercial nylon-6	0	13.0	1.11
NCC ^a	5	13.0	1.06
NCH ^b	4.7	16.3	1.87
L-NCH ^c	5.3	19.7	2.04
one-pot-NCH ^d	4.1	22.6	2.25

^aNCC: montmorillonite-based nylon microcomposite.

^bNCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam in protonated aminododecanoic modified montmorillonite[18].

^cL-NCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam in protonated ϵ -caprolactam modified montmorillonite[36].

^done-pot-NCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam with Na-montmorillonite[37].

용융삽입법은 중합법이나 용액법 이상으로 큰 이점을 가지고 있다. 첫 번째는 유기 용매를 사용하지 않기 때문에 친환경적이라는 것이고, 두 번째는, 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤밀, 반바리 믹서 등의 가공 설비를 이용하여 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다는 점이다. 그러나 고분자가 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입되기 매우 어려운 단점이 있다. 최근에는 층상 실리케이트를 유기화시키는 전처리 공정을 생략하고 고분자와 직접 컴파운딩시 특수한 상용화제를 사용하여 유기화 및 박리화를 동시에 가능케 하여 나노복합체를 제조하는 고도의 기술들이 개발되고 있다. 용융법은 삽입형 뿐만 아니라 박리형의 나노복합체료를 형성할 수 있고, 강한 극성의 Nylon에서부터 낮은 극성의 스티렌까지 적용이 가능하고, 중합법이나 용액법을 사용할 수 없는 고분자까지 광범위하게 응용이 가능하다.

4. 고분자/층상실리케이트 나노복합체 분리막의 특징

4.1. 기계적 특성

4.1.1. 인장특성의 영향

4.1.1.1. 탄성율(Young's Modulus)

인장시험에서 재료의 강성(stiffness)을 나타내는 것은 탄성율(Young's modulus)이 대표적인 특성이며, 이는 나노복합체가 형성되었을 때 크게 향상되는 것을 쉽게 볼 수 있다. ϵ -caprolactam이 삽입되어 고리개시 중합을 통해 얻은 박리형 Nylon-6 나노복합체는 낮은 충전제의 함량에서 Young's modulus가 급격하게 증가

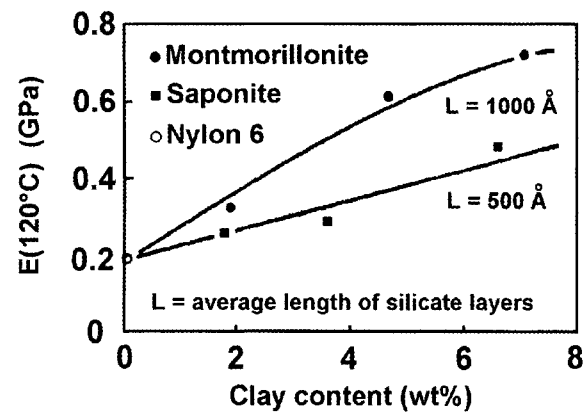


Fig. 5. Dependence of tensile modulus E at 120°C on clay content for organo-modified montmorillonite and saponite-based nanocomposites[37].

함을 보여준다(Table 3).

실제로, 재료의 강도는 유기화된 MMT(NCH)[18]에서의 중합, 양성화된 ϵ -caprolactam의 팽윤된 MMT(L-NCH)[36]안에서의 중합, ϵ -caprolactam과 산 촉매의 존재하에 천연 MMT(one-pot-NCH)[37]의 중합에서 보듯이 제조방법이 무엇이든간에 매우 크게 향상된다. 양성 aminododecanoic 산으로 개질된 MMT (평균길이: 1000 \AA)와 saponite (500 \AA)를 ϵ -caprolactam과 *in situ* 중합방법으로 다양한 clay 함량을 가진 박리형 Nylon-6 나노복합체를 제조하여 Young's modulus를 120°C 에서 측정한 결과[18]를 Fig. 5에서 볼 수 있다.

Fig. 5의 결과에서 Nylon-6 나노복합체의 Young's modulus의 증가는 분산된 실리케이트 층의 평균길이에 직접적으로 관계됨을 분명하게 나타나고 있다. 또한, Na^+ -MMT와 다양한 산을 사용하여 ϵ -caprolactam

Table 4. XRD Peak Intensity (I_m) and Young's Modulus of Various Nylon-6-based Nanocomposites Obtained by a One-step *in situ* Intercalative Polymerization of ϵ -caprolactam with Na-montmorillonite in the Presence of Different Acids

Acid	I_m (cps)	Young's modulus(GPa)
Phosphoric acid	0	2.25
Hydrochloric acid	200	2.05
Isophthalic acid	255	1.74
Benzenesulfonic acid	280	1.74
Acetic acid	555	1.63
Trichloroacetic acid	585	1.76

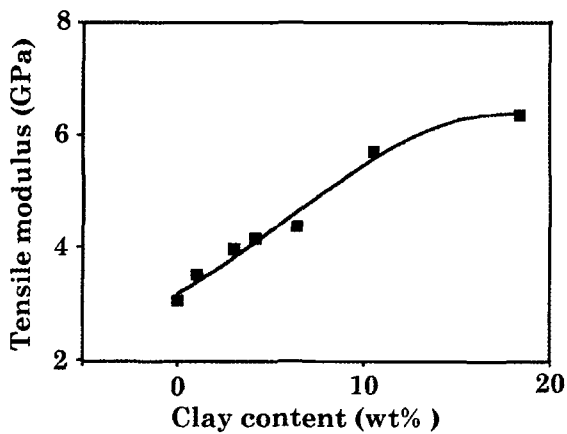


Fig. 6. Effect of clay content on tensile modulus, measured at room temperature, of organomodified montmorillonite/nylon-6-based nanocomposite obtained by melt intercalation[38].

과 *in situ* 삽입중합법으로 합성된 Nylon-6 나노복합체 [38]를 관찰함으로써 박리의 정도차이가 Young's modulus 값에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다 (Table 4).

Table 4에서는 중합을 촉진시키기 위해 첨가된 산의 성질에 따른 나노복합체의 XRD peak의 강도(I_m) 변화를 측정하여, 나노복합체 층의 박리된 정도와 Young's modulus가 역의 관계를 나타내는 것을 보여주고 있다. I_m 값이 증가함에 따라 Young's modulus는 감소된다. 이는 박리된 층이 강도를 향상시키는 주원인임을 설명하여 준다. 반면에 삽입형 나노복합체는 충전제의 aspect ratio가 Young's modulus에 영향을 덜 미친다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 충전제의 함유량에 따라 Nylon-6 나노복합재료의 실온에서 Young's modulus가 향상되는 것으로부터 알 수 있다[38].

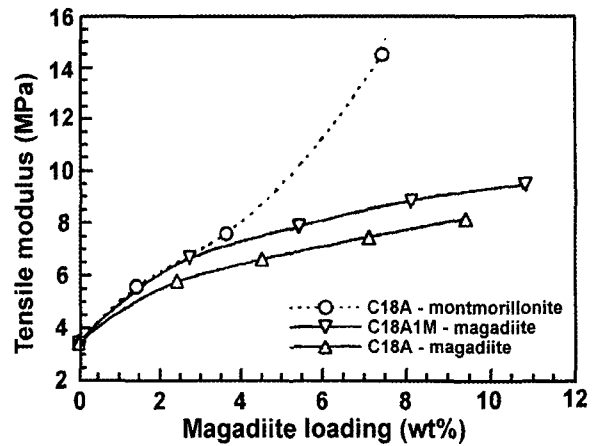


Fig. 7. Comparison of the evolution of tensile modulus with filler content for nanocomposites based on an epoxy matrix and various organomodified fillers. C18A-MMT= MMT modified with octadecylammonium C18A-magadiite=magadiite modified with octadecylammonium C18A1M-magadiite=magadiite modified with methyloctadecylammonium[39].

Fig. 6에서 나노clay의 함유량이 10 wt%까지는 modulus가 일정하고 크게 증가하다가 그 이후에는 Young's modulus가 감소됨을 보이고 있다. 이러한 변화는 XRD와 TEM 분석[38]에서 관찰한 것과 같이 전체적으로 박리된 구조(10 wt% 이하)에서 부분 삽입/박리형 구조(10 wt% 이상)까지의 변화와 정확히 일치한다.

탄성에폭시 기질에서 magadiite와 같은 층상 물질의 박리는 Fig. 7에서와 같이 복합체의 Young's modulus의 증가를 보이고 있다[39]. Fig. 7은 octadecylammonium 양이온으로 유기화된 MMT (C18A-MMT), alkylammonium으로 유기화된 magadiite (C18A-magadiite)와 methyl-octadecylammonium 양이온으로 유기화된 magadiite (C18A1M-magadiite)의 함유량에 따라 모듈러스가 증가하는 것을 보여준다. 이 그림에서 4 wt% 이상의 clay 함유에서 MMT나노복합체의 모듈러스는 급격한 증가를 보인다. 유기 magadiites는 유기 MMT 보다 더 높은 층 전하밀도와 alkylammonium 함유를 가지기 때문에, 중합 동안 에폭시 수지와 alkylammonium 이온이 상호작용함으로써 가지사슬(dangling chain)을 형성한다. 가지사슬(dangling chain)은 네트워크 가교도를 감소시켜 고분자 기질을 약하게 하는 것으로 알려져 있다. 또한 박리된 실리케이트 층의 보강 기능을 저하시킨다.

박리된 구조로 인한 모듈러스의 큰 증가는 열경화성

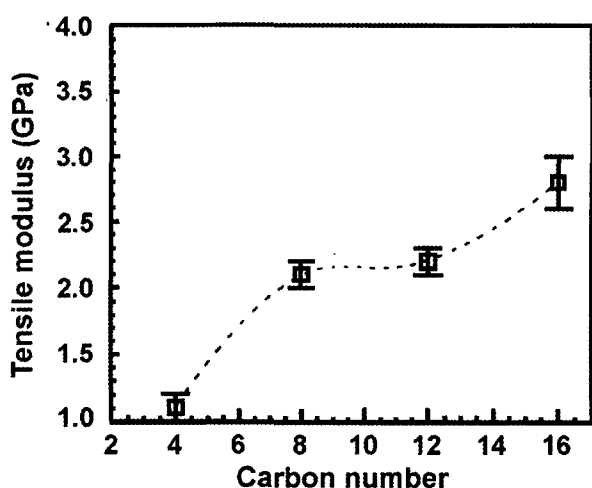


Fig. 8. Dependence of tensile modulus of amine-cured epoxy/clay nanocomposites on onium ion carbon number at clay loadings of 2 wt%.

물질에서도 관찰된다. Fig. 8은 다른 길이의 alkylammonium 양이온에 의해 유기화되기 전의 2 wt% MMT로 충전된 다양한 아민 경화 에폭시 나노복합체의 모듈러스 증가를 보여준다[40].

반면, butylammonium으로 유기화된 MMT는 낮은 인장 모듈러스를 가진 삽입된 구조를 가진다. 탄소수

가 8, 12와 16인 알킬 사슬을 가진 세 종류의 나노복합체는 TEM과 XRD에 의해 관찰된 박리구조의 특징이 관찰되며, 매우 높은 모듈러스 값을 연속적으로 가진다.

그러나, Zilg[41]는 완전 박리된 구조를 가진 anhydride로 경화된 에폭시 나노복합체의 경우는 적은 폭으로 강도가 증가한다고 보고하였다. 이런 연구의 결과로 기질 강도 향상에 대한 실제 핵심은 분산된 이방성 박막화된 나노입자의 존재하에 얻어진 초분자 조립의 형성에 있다는 것을 알게 되었다. 그들은 MMT가 경화과정동안 기질에 삽입될 수 있는 관능성 유기 양이온으로 유기화되었을 때의 보장 영향도 설명하였다.

4.1.1.2. 응력(Stress at Break)

열가소성(삽입 또는 박리형) 나노복합체에서, 물질이 부러지기 전까지 지탱할 수 있는 최대 힘을 나타내는 파괴강도는 Table 5에서 보듯이 기질과 충전제 사이의 상호작용의 성질에 매우 강하게 의존한다고 알려져 있다.

박리형 Nylon-6 나노복합체와 같은 충전 고분자 [18,36,37], 또는 삽입형 PMMA 나노복합체[42]는 파단 강도가 증가하게 된다. 이는 보통 극성에 의한 고

Table 5. Tensile Stress Evolution for Nanocomposites Based on Various Thermoplastic Matrices

Matrix	Matrix tensile stress (MPa)	Nanofiller content (wt%)	Nanocomposite type	Nanocomposite tensile stress (MPa)
Nylon-6	68.6	4.7	NCH ^a	97.2
	68.6	5.3	L-NCH ^b	97.3
	68.6	4.1	One-pot-NCH ^c	102
PMMA	53.9	12.6	Intercalated	62.0
	53.9	20.7	Intercalated	62.0
PP	31.4	5.0	Intercalated ^d	29.5
	32.6	4.8	Intercalated ^e	30.7
			(+exfoliated?)	
PS	28.7	11.3	Intercalated	21.7
	28.7	17.2	Intercalated	23.4
	28.7	24.6	Intercalated	16.6
	28.7	34.1	Intercalated	16.0

^aNCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam in protonated aminododecanoic modified montmorillonite[18].

^bL-NCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam in protonated ϵ -caprolactam modified montmorillonite[36].

^cone-pot-NCH: nanocomposite obtained by *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactam with Na-montmorillonite[37].

^dPP added with PP-MA so as a PPCH 1/1 is reached (PPCH1/1 contain with 7.2 wt% of filler contents and 7.2 wt% of PP-MA contents)[60].

^ePP added with PP-MA so as a PPCH 1/3 is reached (PPCH1/3 contain with 7.2 wt% of filler contents and 21.6 wt% of PP-MA contents)[60].

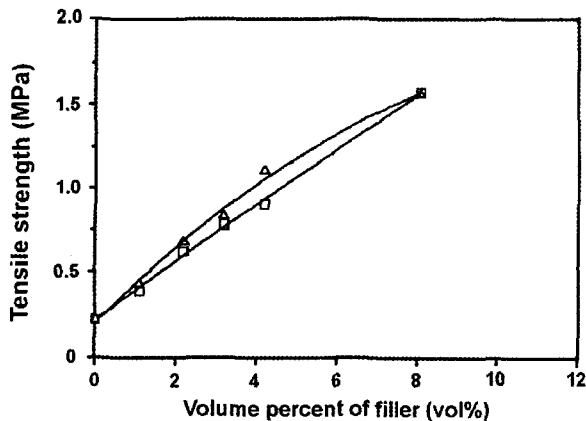


Fig. 9. Tensile strength of nanocomposite vs. volume content of filler: (square) silicone rubber/organo-modified montmorillonite nanocomposite; (triangle) silicone rubber/aerosilica nanocomposites[46].

분자와 실리케이이트 층사이의 이온 상호작용 때문인 것으로 설명된다. 과단 강도의 증가는 박리형 구조와 실리케이이트 층의 이온 결합을 가진 Nylon-6의 경우에 더 뚜렷하게 나타난다.

Polypropylene 나노복합체는 차이가 거의 없거나 매우 적은 인장 강도의 향상을 보였다(Table 5)[43]. 이러한 거동은 apolar PP와 극성 층상 실리케이이트 사이의 계면 흡착의 결합에 의한 것이라고 설명할 수 있다. PS 삽입형 나노복합체[44]의 인장강도는 PP 나노복합체보다 낮고, 더 높은 clay 함유량에서도 인장강도의 증가를 보이지 않았다. 이러한 특성의 결합은 clay와 기질의 계면사이의 강한 상호작용이 일어나는 복합체에 비해 PS 삽입형 나노복합체에서는 약한 상호작용이 PS/clay 계면에 존재하기 때문으로 추정된다.

에폭시 나노복합체는 유리전이온도에 따라서 실온보다 낮거나 높은 범위에서 전체적으로 다른 거동을 보인다. 높은 Tg의 에폭시 열경화성수지[40,41]는 삽입형뿐만 아니라 박리형 나노실리케이이트의 과단 인장강도의 증진을 가져오지는 않으며, 물질을 더 부서지기 쉽게(brittle) 만든다. 이러한 영향은 일반적으로 박리형보다 삽입형 구조에서 더 뚜렷하게 관찰된다. 반대로 에폭시[39]와 polyurethane[45] 탄성 물질 나노복합체는 나노충진제의 소량 첨가로도 인장강도의 상당한 증가를 보인다. 이러한 증가는 탄성율(Young's modulus) 측정에서 이미 관찰한 것과 같은 맥락이다. 이러한 경향은 Fig. 9에서 보는 것과 같이 실리콘 고무 나노복합체[46]에서도 유사하게 관찰된다.

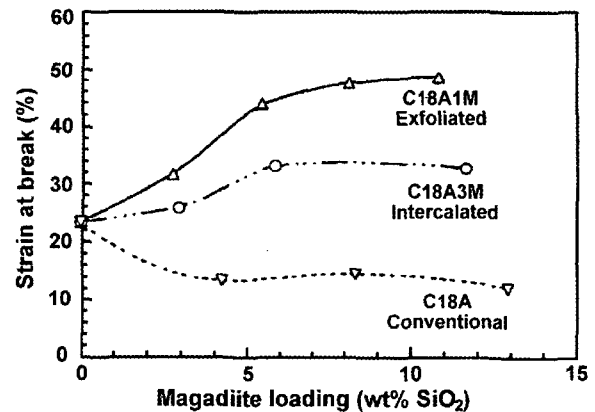


Fig. 10. Comparison of the strain at break values for an exfoliated epoxy/magadiite nanocomposite prepared from magadiite modified with methyl-octadecylammonium ion (C18A1M), an intercalated nanocomposite prepared from magdiite modified with trimethyloctadecylammonium ion (C18A3M) and a conventional composite prepared from magadiite modified with octadecylammonium ion (C18A) [39].

부분삽입/박리형인 나노복합체 분리막의 충전제 부피 변화에 따른 인장강도 증가는 aerosilica로 만들어진 실리카 이방성 나노입자(5~20 nm)로 충전된 복합체에서는 다소 다른 결과를 나타낸다. 이는 낮은 유리전이온도에서 경화된 나노복합체 물질에서 나타나는 인장강도 증가는 분산된 입자의 aspect ratio에 의지하지 않고 오히려 가교된 연질의 기질에서 나노입자 분산도에 의존하기 때문이다.

4.1.1.3. 신율(Elongation at Break)

과단신율에서 나노복합체 형성의 영향은 널리 연구되지는 않았다. 삽입형 PMMA[42]와 PS[44] 또는 삽입 박리형 PP와 같은 열가소성에서 분산할 때 과단 신율은 감소된다. clay의 함유량이 6.9 wt%이고, PP와 clay의 상이 분리된 형태인 마이크로 복합체는 순수 PP보다 과단신율이 150에서 105%로 떨어지고, 5 wt% 실리케이이트 층이 충전된 PP 나노복합체의 경우 7.5% 더 낮아진다.

흥미로운 것은 최고 신율의 손실이 탄성에폭시[39]나 polyol polyuretane[45] 물질에서는 일어나지 않는 것이다. 더군다나 가교된 물질에서 나노 clay의 첨가는 Fig. 10에서 분명하게 나타나듯이 과단 신율의 증가를 보이고 있다.

기존의 복합체(octadecylammonium 양이온으로 교환

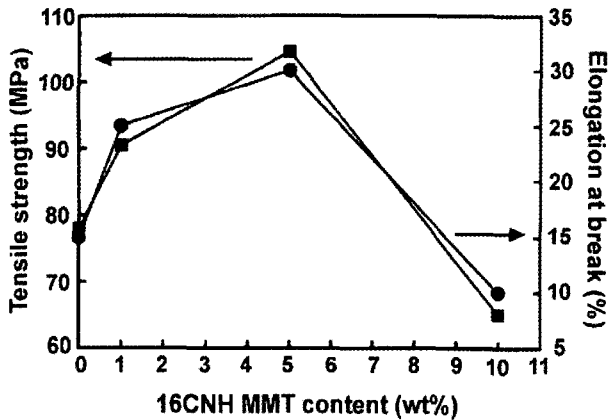


Fig. 11. Tensile strength and elongation at break in function of filler content for poly(imide)-based nanocomposites filled with montmorillonite modified with hexadecylammonium ion[47].

된 magadiite, C18A)를 제조하였을 때, 파단 신율의 감소는 예상과 같은 결과를 나타냈고, 삽입형 나노복합체(magadiite exchanged with trimethyloctadecylammonium cation, C18A3M)는 약간 증가하는 경향을 보였다. 반면 methyloctadecylammonium cation (C18A1M)로 제조된 박리형 나노복합체는 파단 신율의 큰 증가를 보인다. 탄성의 증가는 아마도 gallery의 가소화와 가지사슬의 형성뿐만 아니라 clay와 기질의 계면간의 형태에 부분적으로 영향을 미쳤을 것이라고 추측된다. 향상된 강도(탄성율), 강인성(toughness, 파단용력) 그리고 탄성(파단변형)의 결합은 매우 예외적이고 우수한 성질을 가진 새로운 물질의 유기탄성체 나노복합체를 만들 수 있는 것이다.

파단용력과 신율이 둘 다 증가하는 다른 물질은 poly(imide)[47]를 들 수 있다. Fig. 11은 hexadecylammonium 양이온(16CNH)으로 치환된 MMT로 충전되었을 때 이 물질의 특성은 5 wt%의 clay 함유량까지는 증가하지만, 더 높은 clay 함유량에서는 급격히 감소함을 보인다. 이러한 거동은 더 높은 충전제 함유에서 비 박리형 집합체의 형성으로 설명되며, 이것은 복합체가 더 부서지기 쉽게 한다.

4.2. 열적 안정성

재료의 열적 안정성은 보통 생성물질의 분해로 인한 샘플의 질량손실을 온도의 함수로 나타내는 TGA로 측정된다. 나노복합체에서 열적 안정성 향상은 MMT에 삽입된 PMMA를 이용하여 Blumstein[12]이 처음

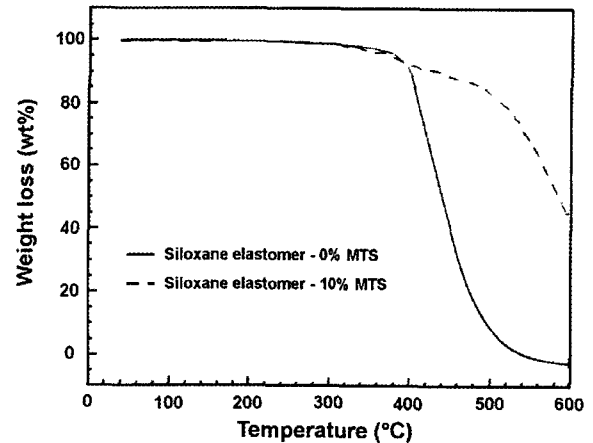


Fig. 12. TGA traces for PDMS (solid line) and PDMS nanocomposite (dashed line) containing 10 wt% organo-modified montmorillonite[48].

연구하였다. 이 연구에서 10 wt% clay에 PMMA를 삽입(삽입된 모노머의 자유라디칼 중합에 의해 제조됨)한 것이 순수 충전되지 않은 PMMA 기질보다 40~50°C 더 높은 온도에서 무게의 감소가 나타나기 시작하는 것을 보여주었다. 또한, MMT로부터 이끌어낸 PMMA의 열안정성이 용액중합으로 제조된 전통적 PMMA보다 더 높은 것을 발견하였다. *in situ* 삽입 중합에 의해 합성된 PMMA의 높은 열 안정성은 카본-카본 이중결합에 의해 end-capped 된 PMMA의 상대적 양이 감소하기 때문에 가능한 것이다. 그 결과 불균형 반응을 하기 위한 성질이 감소되며, clay에 삽입한 PMMA 사슬이 순수 PMMA보다 더 안정하다. 때문에 PMMA 나노복합체의 향상된 열 안정성은 화학구조 차이 뿐만 아니라, 실리케이트 내부 층에서 마이크로 분자의 제한된 열의 이동 때문이라고 할 수 있다.

그 후로 1990년대에 더 상세히 몇몇 학자들이 나노복합체에 의해 얻어지는 열적 안정성에 관심을 가졌다. Burnside와 Giannelis[48]는 10 wt%의 유기 MMT가 박리된 가교 poly(dimethylsiloxane)의 열적 안정성을 질소 분위기하에서 TGA를 측정하여 관찰하였다. 충전되지 않은 가교 PDMS와 비교하였을 때, 나노복합체의 TGA 결과는 50% 질량 손실에서 140°C나 높은 온도를 나타내어 우수한 열적 안정성을 보이고, 더 높은 온도로 갈수록 질량 손실의 격렬한 이동을 보였다(Fig. 12).

학자들은 휘발성 분해물질(주로 cyclic 실리케이트)의 확산이 저지됨으로써 더 나은 열적 안정성을 보인

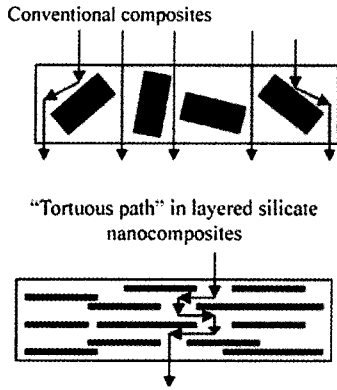


Fig. 13. Formation of tortuous path in PLSNs membrane.

다고 생각한다. 열이 투과하는 경로가 차단되어 열분해 온도가 증가하므로써 내열성이 좋아지는 것은 보통 박리된 나노복합체에서 관찰한다. 다른 학자들은 고분자사슬과 충전제 입자 사이의 물리, 화학적 가교점을 통하여 일어나는 상호작용이나, unzipping 분해의 방해로 사슬의 휘발성이 저하되는 것을 열안정성이 증가하는 다른 이유로 제안하였다.

나노복합체 구조에서 clay는 열분해 후 char 형성을 도울 뿐만 아니라 열 장벽으로서도 역할을 한다. 열분해 초기단계에서 clay는 더 높은 열분해 온도로 이동하게 한다. 나노크기로 분산된 clay는 고분자 기질 표면에 공간적으로 더 균일하고 두꺼운 char의 형성을 증진시키고, 그 결과 분해율이 감소한다[49,50]. 즉 쌓여있는 실리케이트 층들은 분해를 가속화하는 열을 축적하여 열 안정성을 증가시키는 것이다.

4.3. Gas Barrier 특성

Clay는 Fig. 13에서 나타낸 것과 같이 고분자 기질을 통하는 기체 분자의 진행을 저하하는 미로(maze)나 '구불구불한 통로(tortuous path)'를 만듦으로써 gas barrier 특성이 증가한다고 알려져 있다. 그러한 통로의 형성은 polyimide/clay 나노복합체 필름에서 열팽창계수의 감소와 동시에 향상된 barrier 특징으로 분명하게 나타난다[51,52]. 소량의 유기층상실리케이트가 들어있는 polyimide/층상 실리케이트 나노복합체 필름은 작은 가스, 즉 O₂, H₂O, He, CO₂와 ethylacetate 증기의 투과도의 감소를 나타내었다[51]. 예로, 2 wt%의 clay가 함유했을 때 수증기의 투과상수는 기존의 polyimide에 비해 10배 감소하였다. 다양한 aspect ratio의 층상 실리케이트로 만들어진 나노복합체 필름을 비교

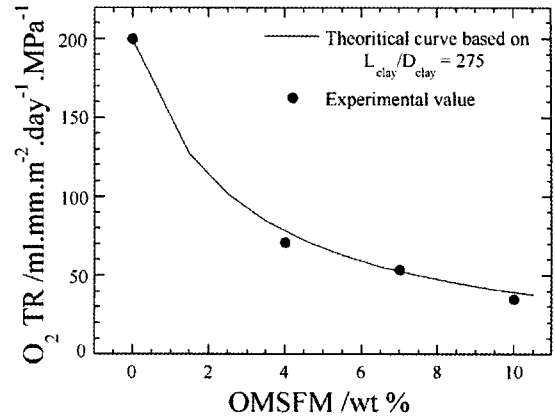


Fig. 14. Oxygen gas permeability of neat PLA and various PLACNs as a function of OMS content measured at 20°C and 90% relative humidity. The filled circles represent the experimental date. Theoretical fits based on Nelson tortuosity model[54].

함으로써 투과도는 aspect ratio의 증가에 따라서도 감소함을 알 수 있다.

나노복합체 필름의 gas barrier 특성은 우선 두 가지 요소에 의존한다. 하나는 분산된 실리케이트 입자들의 면적이고, 다른 하나는 고분자 기질에 실리케이트 층의 분산 정도이다. 기질에 층상 실리케이트의 분산 정도가 같을 때, barrier 특성은 aspect ratio를 의미하는 분산된 층상실리케이트 입자들의 면적에 전적으로 좌우된다. Gvsev[53]는 barrier 특성에 영향을 미치는 다른 인자도 고려하였다. 실리케이트 층의 존재하에서 분자수준으로 고분자 기질이 변형하기 때문에 부분적으로 투과도가 변한다. 이 인자는 실리케이트 층을 가진 고분자 기질의 분자들의 상호작용에 직접적인 관련이 있다.

산소 기체의 투과도는 Sinha Ray에 의해 제조된 박리형 PLA/합성 mica 나노복합체 필름으로 측정되었다[54]. 상대적 투과상수값 P_{PLACN}/P_{PLA}은 Fig. 14에서 볼 수 있듯이 유기 층상실리케이트의 함량에 따른 변화를 나타내고 있다. 여기서 P_{PLACN}은 나노복합체의 투과계수이고 P_{PLA}는 기존의 PLA의 투과 계수이다. 투과 데이터는 PLA 기질안에 그것들의 부피인자 뿐만아니라 충전제 입자의 길이와 넓이의 작용으로 기체 투과도를 예측하는 Nielsen 이론식[55]으로 해석된다.

PUU/유기clay 나노복합체 필름의 수증기 투과도는 나노복합체(Pc)와 원래 PUU (Po)의 투과상수의 비율인 Pc/Po로 Fig. 15에 나타내어진다[56]. 나노복합체

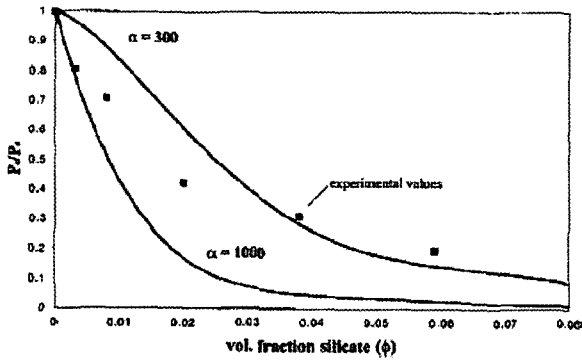


Fig. 15. relative H₂O vapor permeability for the PUU nanocomposite The nanocomposite formation results in a dramatic decrease in H₂O vapor transmission through the PUU membrane. The solid lines represent the theoretical value for aspect ratios =300 and 1000[56].

형성은 PUU 분리막을 통과하는 수증기 투과도를 매우 감소시킨다. Fig. 15에서 실선은 300과 1000의 aspect ratio의 tortuosity 모델을 기초로 한 것이다. 실험값과 이론값의 비교로 충전제의 효과적인 aspect

ratio에서 순차적인 변화를 추측 가능하게 한다.

비록 나노복합체 필름에서 barrier 특성의 향상이 잘 알려져 있지만, 상대적으로 배향과 분산(삽입형이나 박리형 또는 그 중간형의 분산구조)과 같은 요소에 의한 것은 잘 알려져 있지 않았다. 근래에 Bharadwaj [57]는 Nielsen[55]에 의해 설명된 tortuosity 논증을 기초로 하여 PLSNs에서 barrier 특성의 모델링을 제시하였다. 시트 길이, 농도, 배향, 그리고 응집 상태 사이의 상호관계는 나노복합체 분리막에 사용하는 더 좋은 barrier 물질의 디자인에 대한 지침을 제공할 것으로 예상된다.

Filler, spherical, plate, cylindrical 등의 존재는 투과하는 물질의 확산을 위한 구불구불한 통로를 만든다. 투과도의 감소는 Fig. 16에서 보여주는 것과 같이 투과물이 충전제를 돌아서 지나야 하는 더 긴 확산 통로의 형성 때문에 나타난다. 막대나 판 형태의 첨가제는 구형과 정 육면체와 같은 다른 충전제 모양과 비교하였을 때, 길이와 넓이의 비율이 크기 때문에 최대 통

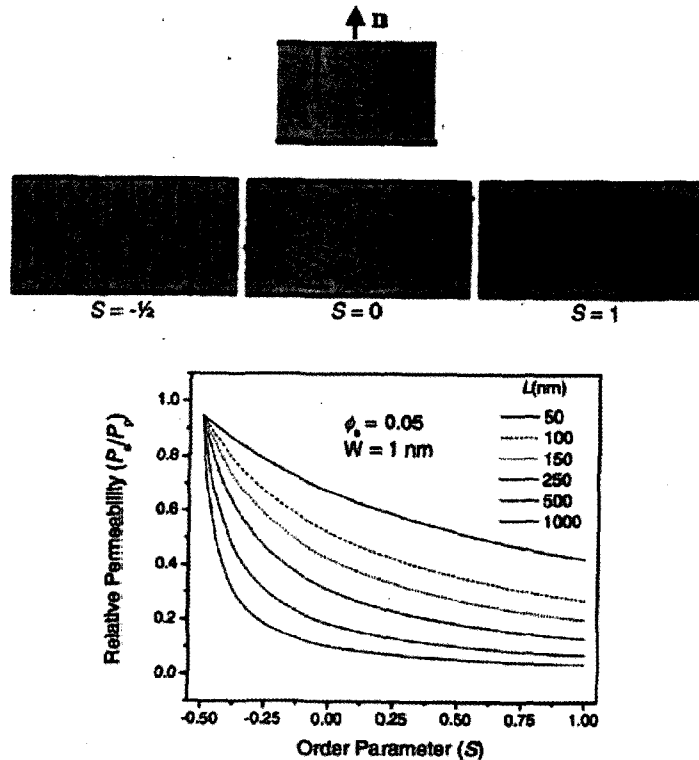


Fig. 16. Effect of sheet orientation on the relative permeability in exfoliated PLSNs at $\phi_s=0.05$ and $W=1$ nm. The illustration s show the definition of the direction of preferred orientation (n) of the silicate sheet normals (p) with respect to the film plane. Illustration for three values of the order parameter (S)-1/2, 0, and 1 are also shown[57].

로 길이가 길어지는 효과를 보인다. tortuosity 인자 τ 는 침투 이동 할 수 있는 실제거리 d_0 와 barrier의 존재 하에서 그것이 이동할 수 있는 가장 짧은 거리 d 의 비율로서 정의한다. 이는 길이 L , 넓이 W , 시트의 부피인 ϕ_s 에 의해 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s$$

투과도에서 tortuosity의 영향은 다음 식으로서 나타낸다.

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau}$$

여기서 P_s 와 P_p 는 각각 나노복합재료와 순수 고분자의 투과도를 나타낸 것이다.

4.4. 이온 전도도

나노복합체의 이온전도도의 변화는 Vaia[58]가 PEO 나노복합체로 연구하였다. Li^+ -MMT (60 wt%)에 poly(ethylene oxide) (40 wt%)의 용융삽입에 의해 만들어진 삽입형 나노복합체는 기존의 PEO/ $LiBF_4$ 혼합물과 비교하였을 때 더 낮은 온도에서 이온전도도의 안정성이 증가하는 것을 보였다. 이러한 증가는 PEO가 삽입되었을 때 결정화가 안 되어 결정성이 존재하지 않고 비전도성을 나타내는 사실로서 설명할 수 있다. 단일 이온 전도체를 가진 기존의 PEO/ $LiBF_4$ 전해질과 비교하여 실온에서 더 높은 전도성은 새로운 전해질 물질로서 각광을 받을 수 있는 나노복합체를 만든다. 같은 형태의 이온전도체 거동은 Hutchison[59]에 의해 제조된 poly[bis(methoxy-ethoxy) epoxy phosphazene/ Na^+ -MMT 나노복합체에서도 관찰된다.

5. 결론

앞서 살펴본 바와 같이 고분자/층상실리케이트 나노복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs) 필름은 용액법이나 중합법, 또는 압출이나 사출 성형에 바로 적용한 용융삽입과 같은 간단한 방법으로 제조할 수 있다. 이러한 방법으로 clay를 함유시켜 관상

실리케이트 나노복합체라는 재료의 새로운 분야를 만든다. 이것은 열경화성, 열가소성이나 탄성고분자와 같은 넓은 범위의 고분자를 기질로 사용할 수 있다. PLSNs 필름은 고분자 사슬이 일정한 간격으로 쌓여있는 실리케이트에 삽입하여 간격을 넓히는 삽입형과 각각의 실리케이트 층이 고분자 기질에 불균일하게 분산되어 형성하는 박리형 두 가지 형태의 구조를 얻을 수 있다. PLSNs는 5 wt% 이하 소량의 clay 첨가만으로도 향상된 열적, 기계적 특성을 얻을 수 있다. 또한 제품의 경량화와 제품가격도 낮출 수 있어 매우 넓은 분야에서 응용을 가능케 할 것이다. 또한 clay의 함유량이 증가할수록 기체 투과경로인 tortuosity가 증가하여 기체 투과도가 감소한다. 이러한 결과로 기체투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 음료용기의 산소 투과억제용, 식품 포장용지 및 필름, 고분자 코팅분야 등의 응용이 기대된다. 비록 PLSNs의 다양한 관점에서 상당히 많은 연구가 있었을지라도, 다양한 나노복합체에서 복잡한 구조와 특성의 관계를 이해하기 위해서 필요한 연구들이 아직 많이 남아있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. "Nanocomposites: Forword", *Composites:Part B.*, **35**, 75-77 (2004).
2. R. A. Vaia and H. D. Wagner, "Framework for nanocomposites", *Materialstoday* (2004).
3. J. E. Mark, "Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics", *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2905-2920 (1996).
4. E. Reynaud, C. Gauthier, and J. Perez, "Nanophases in polymers", *Rev. Metall./Cah. Inf. Tech.*, **96**, 169-176 (1999).
5. T. von Werne and T. E Patten "Preparation of structurally well defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7409-7410 (1999).

6. N. Herron and D. L. Thorn, "Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters", *Adv. Mater.*, **10**, 1173-1184 (1998).
7. P. Calvert, "Potential applications of nanotubes, in: T.W.Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes", pp. 277-292, CRC Press Boca Raton, FL (1997).
8. V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, and J. Y. Cavaille, "Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1732-1739 (1997).
9. B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", Wiley, New York (1974).
10. M. Ogawa and K. Kuroda, "Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of prganoammonium ions into layered silicates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593-2618 (1997).
11. A. Blumstein, "Etude de polymerizations en couche adsorbee I", *Bull. Chim. Soc.*, 899-905 (1961).
12. A. Blumstein, "Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers", *J. Polym. Sci. A.*, **3**, 2665-2673 (1965).
13. B. K. G. Theng, "Formation and properties of clay-polymer complexes", *Amsterdam: Elsevier* (1979).
14. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids", In: Schaefer DW, Mark JE, editors., "Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceeding", Pittsburgh., **171**, 45-50 (1990).
15. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates", *Chem. Mater.*, **5**, 1694-6 (1993).
16. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641 (2003).
17. C. Oriakhi, "Nano sandwiches", *Chem. Br.* **34**, 59-62 (1998).
18. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**, 1185-1189 (1993).
19. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, "Rheology of End-Tethered Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules.*, **30**, 4097 (1997).
20. E. P. giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, "Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes", *Adv. Polym. Sci.*, **118**, 108-147 (1999)
21. B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, and M. P. Dubois, "Poly(epsilon ε-caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide", *Macromolecules*, **35**, 8385-8390 (2002).
22. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, "Mechanism of clay tactoidexfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2144-2150, (1995).
23. C. Zilg, R. Thomann, J. Finter, and R. Mulhaupt, "The influence of silicate modification and compatibilizers on mechanical properties and morphology of anhydride-cured epoxy nanocomposites", *Macromolecular Materials and engineering.*, **280**, 41-46 (2000).
24. Y. C. Ke, J. K. Lu, X. S. Yi, J. Zhao, and Z. N. Qi, "The effects of promoter and curing process on exfoliation behavior of epoxy/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808-815 (2000).
25. M. Wang and T. J. Pinnavaia, "Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin", *Chem. Materials*, **6**, 468 (1994).
26. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
27. J. M. Brown, D. Curliss, and R. A. Vaia, "Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies", *Chem. Mater.*, **12**, 3376-3384 (2000).

28. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials", *Chem. Mater.*, **4**, 1395-1403 (1992).
29. D. J. Greenland, "Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite", *J. Colloid. Sci.*, **18**, 647-664 (1963).
30. C. W. Francis, "Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals", *Soil. Sci.*, **115**, 40-54 (1973).
31. X. Zhao, K. Urano, and S. Ogasawara, "Adsorption of poly(ethylene vinyl alcohol) from aqueous solution on montmorillonite clays", *Colloid. Polym. Sci.*, **267**, 899-906 (1989).
32. G. Jimenes, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2211-2220 (1997).
33. N. Ogata, C. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 389-96 (1997).
34. H. G. Jeon, H. T. Jung, S. W. Lee, and S. D. Hudson, "Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile", *Polym. Bull.*, **41**, 107-113 (1998).
35. H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, and M. S. Jhon, "Preparation and rheological characteristics of solvent-cast poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites", *Macromol Rapid Commun*, **22**, 320-325 (2005).
36. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Karauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon-6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983-986 (1993).
37. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Karauchi, and O. Kamigaito, "One-pot synthesis of nylon-6-clay hybrid", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755-1758 (1993).
38. L. M. Liu, Z. N. Qi, and X. G. Zhu, "Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133-1138 (1999).
39. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, "Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer", *Chem. Mater.*, **10**, 1820-1826 (1998).
40. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2144-2150 (1995).
41. C. Zilg, R. Mülhaupt, and J. Finter, "Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates", *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661-670 (1999).
42. D. C. Lee and L. W. Jang, "Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117-1122 (1996).
43. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer", *J. Appl. Polym.*, **67**, 87-92 (1998).
44. M. W. Noh and D. C. Lee, "synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization", *Polym. Bull.*, **42**, 619-626 (1999).
45. Z. wang and T. J. Pinnavaia, "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane", *Chem. Mater.*, **10**, 3769-3771 (1998).
46. S. J. Wang, C. F. Long, X. Y. Wang, Q. Li, and Z. N. Qi, "Synthesis and properties of silicone rubber organomontmorillonite hybrid nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1557-1561 (1998).
47. Y. Yang, Z. -K. Zhu, J. Yin, X. -Y. Wang, and Z. -E. Qi, "Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods", *Polymer*, **40**, 4407-4414 (1999).
48. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nano-

- composites”, *Chem. Mater.*, **7**, 1597-1600.
49. J. W. Gilman, “Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites”, *Applied Clay Science*, **15**, 31-49 (1999).
50. R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. Y. Nguyen, and J. Lichtenhan, “Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials”, *Applied Clay Science*, **15**, 67-92 (1999).
51. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, “Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493-2498 (1993).
52. K. Uano, A. Usuki, and A. Okada, “Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2289-2294 (1997).
53. A. A. Gusev and H. R. Lusti, “Rational Design of nanocomposite for barrier applications”, *Advanced Materials*, **13**, 1641 (2001).
54. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, and K. Ueda, “New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High performance biodegradable materials”, *Chem. Mater.*, **15**, 1456-1465 (2003).
55. L. Nielsen, “Platelet particles enhance barrier of polymers by forming tortuous path”, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1(5)**, 929-942 (1967).
56. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, and J. Runt, “New biomedical poly(urethane urea)-layered silicate nanocomposites”, *Macromolecules*, **34**, 37-339 (2001).
57. R. K. Bharadwaj, “Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites”, *Macromolecules*, **34**, 1989-1992 (2001).
58. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, “New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates”, *Adv. Mater.*, **7**, 154-156 (1995).
59. J. C. Hutchison, R. Bissessur, and D. F. Shiver, “Conductivity anisotropy of polyphosphazene-montmorillonite composite electrolytes”, *Chem. Mater.*, **8**, 1597-1599 (1996).
60. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, and P. Dubois, in preparation.