

# Nanoclay Polymer Nanocomposite의 개발동향 및 응용

이상수 · 박 민 · 임순호 · 김준경 · 황진택

## 1. 서론

기존 소재의 한계를 극복하며 구성 소재 간, 그리고 기능 간의 synergy 효과 창출이란 기대 속에 연구 개발이 시작된 유기-무기 나노복합체는 나노기술과 고분자로 대표되는 유기재료가 결합되어 탄생된 신소재이다. 유기-무기 나노복합체의 연구 방향은 기능성을 담당하는 나노 크기의 무기 filler를 고분자 매트릭스에 균질하게 분산시켜 고분자 수지가 본래 가지고 있는 물리적 성질을 향상시키거나 기존에 가지지 못하였던 새로운 성질을 부여하는 방향으로 진행되고 있다. 나노복합체의 특성을 결정하는 무기 filler로는 금속 나노 입자, 나노 크기의 구형 또는 판상 구조의 적층 형태를 지닌 세라

믹 성분, 그리고 풀러렌이나 탄소 나노튜브로 대표되는 나노 크기의 신 탄소계 재료 등 다양한 물질들이 연구되고 있다.

나노복합체를 구성하는 무기 filler는 3차원 구조 중 어느 한 방향만 나노화가 되어도 물성의 큰 변화를 이끌어 낼 수가 있다. 그러나 분자 단위로 다양한 화학 반응을 하는 유기성분과는 달리 무기 filler는 나노 크기에서 안정한 상태로 만들기 쉽지가 않으며 만드는 공정에 많은 노력이 소요된다. 이에 따라 천연 조건에서 나노 크기의 구조를 지닌 무기물을 찾게 되었고 이러한 노력의 일환으로 지난 1980년대 후반 이후부터 집중적인 관심과 연구의 대상이 되어온 것이 점토 광물로 대표되는 층상 실리케이트(layered silicate)이다. 1 g당 평균 800 평방미터의 매우 넓은 표면적을 지닌 층상 실리케

### 이상수

1990 서울대학교 공업화학과(학사)  
1992 서울대학교 공업화학과(석사)  
1995 서울대학교 공업화학과(박사)  
1995~ U. Michigan, Mat. Sci. Eng.,  
1997 Research Fellow  
1997~ 한국과학기술연구원 선임연구원  
현재

### 박 민

1985 서울대학교 섬유공학과(학사)  
1987 서울대학교 섬유공학과(석사)  
1994 서울대학교 섬유공학과(박사)  
1996~ U. Michigan, Mat. Sci. Eng.,  
1997 Research Fellow  
1987~ 한국과학기술연구원 책임연구원  
현재

### 임순호

1980 서울대학교 공업화학과(학사)  
1983 한국과학기술원 화학공학과(석사)  
1991 Akron U., 고분자공학과(박사)  
1990~ Akron U., Polymer Blending  
Center, Principal Scientist  
1992~ 한국과학기술연구원 책임연구원  
현재

### 김준경

1980 서울대학교 섬유공학과(학사)  
1982 서울대학교 섬유공학과(석사)  
1990 U. Michigan, 고분자전공(박사)  
1990~ U. Michigan, Mat. Sci. Eng.,  
1991 Research Fellow  
1991~ 한국과학기술연구원 책임연구원,  
현재 재료연구부장

### 황진택

1987 경희대학교 화학과(학사)  
1989 KAIST 화학과(석사)  
1991 KAIST 화학과(박사)  
1991~ 삼성종합화학연구소 선임연구원  
1994 삼성종합기술원 전문연구원(부장)  
1995~ 2004 광주과학기술원 신소재공학과 연구교수  
2005 (주)이폴리머 연구소장  
2005~ 현재

이상수



박 민



임순호



김준경



황진택



## Development and Application of Nanoclay Polymer Nanocomposite

한국과학기술연구원 고분자 하이브리드 연구센터 (Sang-soo Lee, Min Park, Soonho Lim, and Junkyung Kim, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Hybrids Research Center, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: s-slee@kist.re.kr

(주)이폴리머 기술연구소 (Jin-Taek Hwang, e-Polymers Co. Ltd. R&D center, Yodang-ri, Yanggam-myon, Hwasung-si, Kyunggi-do, 445-931, Korea) e-mail: jthwang01@e-polymers.co.kr

이트는 대략 두께 1 nm, 길이 30 nm에서 1000 nm 정도의 매우 얇은 시트가 수습에서 수백 장 정도 적층된 구조를 지니고 있으며 이러한 적층 구조를 깨고 나노 시트 각각을 일종의 나노 filler로서 고분자 매트릭스에 균질하게 분산시키는 경우, 무기 filler가 수 마이크로미터 이상의 크기로 응집된 상태로 고분자 매트릭스에 도입된 기존의 고분자 복합재료에서는 기대할 수 없었던, 매우 작은 filler 함량 만으로도 고분자 수지의 물성 대비 수배의 기계적 물성 증가와 함께 내열성, 전기적 특성, 기체차단성 등 다양한 물성 변화가 얻어질 수 있음이 보고되었다.<sup>1</sup>

층상 실리케이트를 이용한 나노복합체는 해외의 경우 1960년대 부터 연구가 진행되었으나 1987년 일본 Toyota 연구진에 의하여 실리케이트 층 사이에서의 caprolactam 중합에 의한 층상 실리케이트/polyamide 나노복합체 제조기술 개발이 발표되면서 이에 관한 연구가 미국 및 유럽 등지에서도 폭발적으로 진행되었다. Toyota는 세계 최초로 중합방법에 의한 나노복합체 제조기술 개발과 함께 컴 파운딩 방법에 의한 박리형 폴리프로필렌 나노복합체 제조기술 개발에도 성공하였으며<sup>2-4</sup> 자동차 부품 등으로의 응용화에도 성공적인 결과를 얻는 등 이 분야에서는 가장 앞선 연구결과를 얻고 있다. 그 외 미시간 주립대학의 Pinnavaia 등은 에폭시와 같은 열경화성 계 수지 기반의 나노복합체 제조기술 개발 및 메커니즘 해석에 많은 연구 결과를 발표하였으며,<sup>5-8</sup> 코넬대학의 Gianellis 등은 단량체의 중합이나 저분자량 수지 대신에 열가소성 고분자 용융체를 직접 층상 실리케이트와의 복합화에 적용한 용융삽입법으로 성공적인 나노복합체 제조가 가능함을 처음으로 발표하였으며 삽입 및 박리 현상에 대한 메커니즘 해석을 통하여 저분자량 유기화제(intercalant)의 분포 조건 등 층상 실리케이트 나노복합체 제조에서 요구되는 많은 기초 자료를 제공하였다.<sup>9-14</sup> 응용면에서는 캐나다 Ottawa 대학과 프랑스, 스페인 등에서 PEO/clay 복합체를 기반으로 하는 2차 전지용 고상 전해질 개발에서 많은 성과를 거두었으며, 미국 DuPont과 IBM에서는 유기 chromophore를 팽윤성 실리케이트에 흡착시켜 2차 비선형 광학소자를 얻고자 하는 연구도 시도되었다. 나노복합재료의 구조용 소재로는 현재, 일본의 Toyota와 Ube 그리고 미국의 Dow, Ford, Solutia 등에서 자동차용으로 개발 중에 있으며 GM에서는 2004년 주력 제품인 Impala의 body molding 부분에 고분자/clay 나노복합체 기술을 적용하여 첫 시장 진출을 기록하였다. 그러나 국내의 경우에는 몇몇 대학 및 연구소 등에서 기초 기반 및 부품화 응용 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 기술의 성숙이 이루어지지 않고 있는 실정으로 기업의 경우 주로 시장성 평가만 다루어지고 있었지만, 최근 국내에서도 엔지니어링 플라스틱 compounder인 A사에서는 nanoclay PA6 나노복합체 개발 기술을 개발하여 다양한 시장 적용을 모색 중인 것으로 알려져 있다.

## 2. 층상 실리케이트의 구조적 특성

자연계에는 층상 구조를 가지는 무기화합물의 종류가 다양하게 존재하며, 이 중에서 층상 실리케이트(phyllsilicate), 즉 clay 계열이 다양한 반응성과 공간 확장 능력으로 나노복합체 연구의 주된 대상이었다. 층상 실리케이트의 기본 구조는 tetrahedral 구조의 실리카 층과 octahedral 구조의 알루미늄 층의 조합으로 이루어져

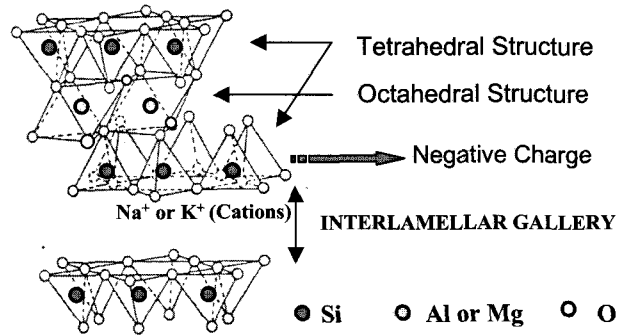


그림 1. Crystal structure of montmorillonite.

있는데 두 층 사이의 -OH 관능기의 축합반응을 거쳐서 kaolinite 구조가 생성된다.<sup>15</sup> Silica 층과 alumina 층이 1:1로 구성되어 있는 kaolinite와 달리 2:1인 실리케이트 경우는 내부의 음전하량 정도에 따라 pyrophyllite-talc, smectite, vermiculite, illite, mica 등으로 분류된다. 이 중에서 montmorillonite, saponite 그리고 hectorite로 대표되는 smectite 계열이 탁월한 intercalation 성향으로<sup>14,16,17</sup> 나노복합체 연구에 중심 소재로 활용되어 왔다. Montmorillonite의 결정구조는 그림 1과 같은 pyrophyllite의 구조에 기초하고 있는 것으로 알려져 있는데, pyrophyllite 구조에서 octahedral 층의  $\text{Al}^{3+}$  이온 대신에  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  이온이, tetrahedral 층에서는  $\text{Si}^{4+}$  이온 대신에  $\text{Al}^{3+}$  이온이 등방치환(isomorphous substitution)된 구조이다. 따라서 전체적으로 음전하를 띠고 있으며 이때 치환된 정도에 따라 montmorillonite의 순수 전하량이 다르게 나타난다. 천연 상태의 montmorillonite에는 전하의 평형을 맞추기 위하여 실리케이트 층 사이에  $\text{Ca}^{2+}$ 나  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 와 같은 양전하가 존재하여 전체적으로 전기적 균형을 이루게 된다. 한편 층상 실리케이트에는 이온의 존재와 함께 표면에 매우 많은 양의 극성기가 존재하여 친수성이 매우 커서 층간에는 항상 물 분자가 존재하므로 각 층들이 쌓이면 “interlayer” 또는 “gallery”라 불리는 일정한 van der Waals 간격이 형성된다.

한 층의 두께(9.6 Å)와 interlayer의 합이 d-spacing 또는 basal spacing이라 불리우는 이 다층 구조 물질의 반복단위가 되는데, X선 회절패턴의 (001) harmonics로부터 계산할 수 있다. Na-montmorillonite의 경우, 실리카-알루미나-실리카 단위체들의 d-spacing은 수축상태에서 9.6 Å이지만 수용액상에 분산되면 100 Å 이상으로 증가한다.<sup>18-20</sup>

## 3. 층상 실리케이트의 유기화 반응

층상 실리케이트에는 매우 많은 양의 이온과 극성기가 존재하여 극단적인 친수성을 지니고 있으며 이에 따라 대부분 소수성인 고분자 성분은 실리케이트 층 사이의 유입이 매우 어려우며 이를 해결하고자 하는 다양한 시도가 층상 실리케이트 나노복합체 연구의 주종을 이루고 있다. Na-montmorillonite는 물에 의해서 팽윤이 가능하지만 고분자 사슬의 층간 침투는 PEO 등과 같이 극히 예외적인

경우를 제외하고는 거의 불가능한 것으로 알려져 왔다. 이는 2.4 Å 정도의 매우 미소한 층간 거리 그리고 친수성의 실리케이트 표면과 소수성의 고분자 사슬 사이의 반발력 때문으로 이 때 유기성분의 층간 침투를 용이하게 하기 위하여 양이온성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어진 양쪽성 유기화합물을 일종의 유기화제로 사용하여 층상 실리케이트의 친수성을 감소시킬 필요가 있다. 양이온을 지닌 머리 부분은 실리케이트 표면에 존재하는  $Ka^+$ ,  $Na^+$  등의 양이온을 교환하는 역할을 하며 소수성의 꼬리 부분은 유기 성분과의 상호 작용을 증대시키고 실리케이트 층간 거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다고 알려져 있다. 유기화제로 사용되는 양쪽성 유기화합물은 대개 ammonium 염 계열의 머리 부분과 탄소수가 6개에서 18개 정도에 이르는 선형 저분자량 지방족 탄화수소 화합물로 된 꼬리 부분으로 구성된 것이 일반적이나, 이 외에도 인(P)이나 황(S)이 포함된 onium 염도 양이온으로 가능하며, 선형 구조의 지방족 이외에 방향족 탄화수소 화합물, 고리형 또는 별 구조의 탄화수소 화합물도 꼬리 부분으로 적용될 수 있다.<sup>21</sup>

#### 4. 층상 실리케이트의 삽입 및 박리기구에 대한 영향 인자

층상 실리케이트 분산 유기-무기 나노복합체 제조 기술은 실리케이트의 적층된 구조를 얼마나 효과적으로 각각의 나노 시트 단위로 박리(exfoliation)시킬 수 있는지에 달린 문제로, 이는 실리케이트 시트 간에 존재하는 강력한 van der Waals 인력으로 인하여 층간 거리를 증대시키고자 하는 경우 상당히 큰 엔탈피 증가를 감수해야 하며, 이와 아울러 고분자 수지의 입장에서 보면 대체로 분자량이 매우 크고, 고분자 사슬 사이의 엉킴(entanglement) 현상으로 분자운동성이 매우 낮으며 분자의 크기가 커서 실리케이트 나노 시트 사이의 미소한 빈 공간으로 고분자 사슬을 삽입(intercalation)하는 것이 용이하지 않기 때문이다.

층상 실리케이트를 이용한 고분자 나노복합체 기술은 고분자 매트릭스 내에 나노 크기로 분산되는 실리케이트 층을 박리하는 공정을 요구하고 있어서 고분자 매트릭스 내에서 실리케이트 적층 구조를 분리하고 계면 친화성을 조절하기 위하여 다양한 방법을 통해

실리케이트 층상 구조 사이로 고분자 수지의 침투를 용이하게 하는 기술을 이용하고 있다. 층상 실리케이트/고분자 나노복합체는 실리케이트 층 사이로 고분자가 삽입된 삽입형(intercalated) 나노복합체와 실리케이트의 다층 구조가 완전히 붕괴되고 실리케이트 시트 각각의 완전 분산이 얻어진 박리형(exfoliated) 나노복합체 두 종류로 나눌 수 있다. 나노복합체의 제조 방법은 그림 2에서처럼 고분자를 용매에 녹여 용액을 만들고 이를 유기화된 층상 실리케이트와 혼합하는 용액법, 용매를 사용하지 않고 용융 상태의 고분자와 유기화된 층상 실리케이트를 혼합하는 용융 혼합법,<sup>21</sup> 고분자의 단량체를 유기화된 층상 실리케이트와 혼합/삽입하고 중합시키는 중합법이 대표적이며<sup>22-26</sup> 이러한 나노복합체 제조에는 사용되는 층상 실리케이트의 형태, 이온 교환 능력, 전하 밀도 그리고 실리케이트 층 사이로 침투하는 유기물과의 친화도가 중요한 요인이다.

통상적으로 분자 사이에는 극성분자는 극성 분자와, 그리고 비극성 분자는 비극성 분자와 친화력을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 점에서 표면에 많은 이온과 극성 관능기를 지닌 층상 실리케이트는 극성이 매우 강하므로 유기화제를 이용한 양이온 교환 반응으로 친수성을 감소시켰다고 하여도 여전히 극성이 작지 않다고 볼 수 있다. 이 때문에 고분자 수지 중에서 PE, PP 등과 같은 비극성 고분자보다는 이온이나 ether, carbonyl, amide, imide, urethane 등과 같은 극성 결합을 지닌 고분자가 실리케이트 층상 삽입에는 월등히 우수한 결과를 보일 것이라고 예측되었다. 극성기가 전혀 없는 HDPE와 유기화 처리된 montmorillonite를 혼합한 경우 *d*-spacing의 증가가 미미하고, 물성 향상이 이루어지지 않아 실리케이트 층 사이로 고분자 사슬의 삽입이 이루어지지 못하였음을 드러냈으나, HDPE 반복 단위 중 일부를, 강한 극성을 지닌 -OH 관능기를 지닌 형태로 바꾸어 놓은 것 같은 poly(ethylene-vinyl alcohol) (EVOH)의 경우에는 *d*-spacing의 증가가 확연히 드러났고 물성에서도 실리케이트 존재 유무 사이에 큰 변화를 드러내어 삽입 및 박리를 통한 나노복합체가 형성되었음을 보인 바 있다. 이것은 극성, 비극성 조건에 따른 삽입 거동에 대한 예측을 뒷받침하는 결과이지만, 여기에서 한발 더 나아가 Lee 등은 poly(styrene-acrylonitrile) (SAN)과 EVOH의 극성기 함량(즉, AN 또는 OH 함량)을 변화시켜 montmorillonite와 혼합한 경우 오

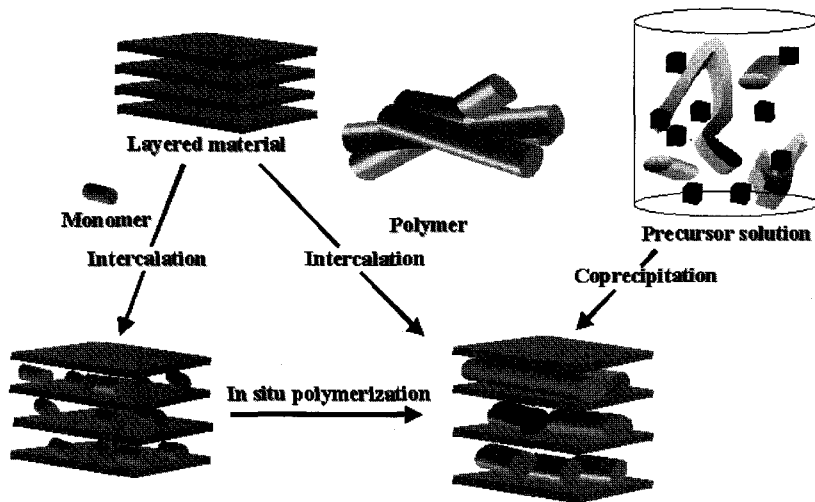
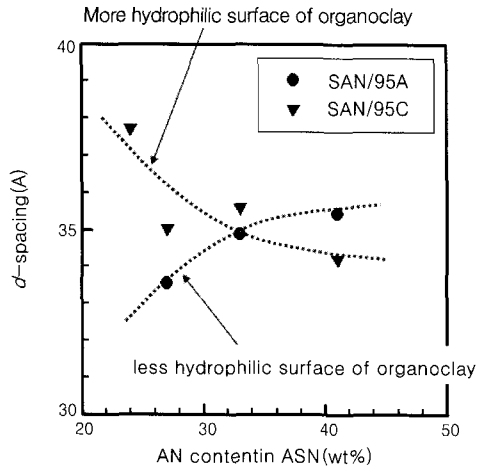
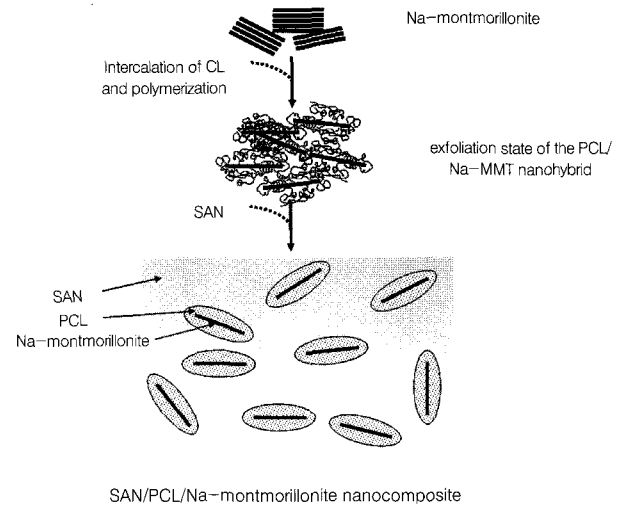


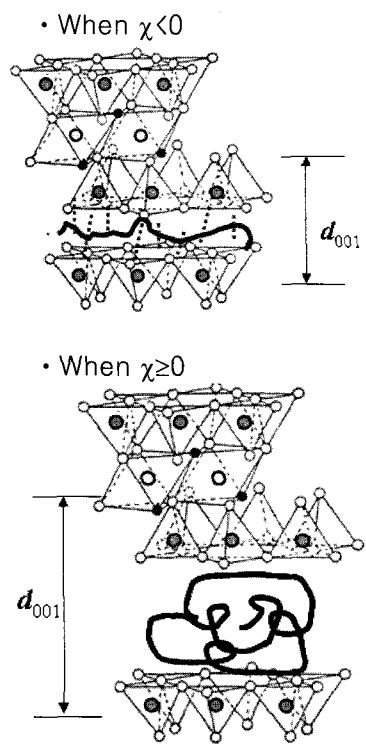
그림 2. Schematics of various preparation methods of the polymer/layered silicate nanocomposites.



**그림 3.** Change of  $d$ -spacing of montmorillonite in function of AN content in SAN copolymer. Note that the 95A montmorillonite (marked as closed circle) of cation exchange capacity(CEC)=90 meq/100g is less hydrophilic than the 95C montmorillonite (marked as reverse triangle) of CEC=110 meq/100 g.



**그림 5.** Schematic representation of exfoliated nanocomposite formation assisted by interfacial stabilization (compatibilizer effect).



**그림 4.** Schematic representation for the change of  $d_{001}$ -spacing in terms of interaction parameter (glue effect).

히려 극성이 높아짐에 따라  $d$ -spacing의 증가가 작아졌으며(그림 3), 기계적 물성 증가 정도도 현저히 감소됨을 보고하였다.<sup>27-29</sup>

Balazs 등이 실리케이트 시트를 대신할 무한히 얇고 충분히 직경이 큰 디스크와 선형의 고분자 사슬을 모델로 수행한 시뮬레이션 결과를 보면 통상적인 예측과는 정반대로 실리케이트와 고분자 사이의 interaction parameter가 음의 값을 가지는 경우에는 동력학적으로 고분자가 실리케이트 층 사이에 잡혀있는 정도의 삽입 상태만이 얻어지며, 이외는 달리 완전 박리 상태는 양의 값을 가지는 경우에만 가능함을 증명하였다.<sup>30,31</sup> 이것은 고분자에 포함된 극성기와

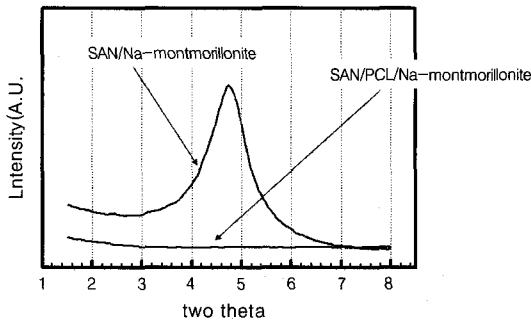
clay의 표면에 포함된 극성기가 서로 반응하여 다른 고분자의 삽입을 막는 접착효과(glue effect)로 설명할 수 있다. 그림 4는 삽입하려는 고분자의 극성이 강한 경우와 그렇지 못한 경우에 대한 열역학적 모식도로서 고분자의 극성이 강한 경우, 즉 interaction parameter가 음의 값을 갖는 경우에는 일단 실리케이트 층 사이로의 유입은 쉽게 이루어지나 유입된 고분자 사슬은 실리케이트 표면으로의 강한 인력에 의하여 표면을 따라 나란히 놓게 되고 이렇게 위치한 고분자 사슬은 추가로 유입되어야 하는 고분자 사슬의 거동을 방해하는 역할을 하는, 실리케이트 층 사이에 일종의 접착제 역할을 한 경우가 된다. 그러나 극성이 전혀 없지는 않지만 고분자 사슬의 큰 분자량으로 인하여 interaction parameter가 양의 값을 가지는 경우 고분자 사슬의 초기 삽입 과정이 어렵기는 하지만 엔트로피의 관점에서 전혀 불가능한 것은 아니며 이에 따라 삽입된 고분자 사슬이 실리케이트 표면과의 반발력으로 인하여 원래 지닌 conformation을 거의 유지하므로 상대적으로 훨씬 큰  $d$ -spacing의 증가를 야기하여 추가적인 고분자 사슬의 삽입을 용이하게 하고 결국에는 박리 상태에 이르게 될 수 있는 것이다.

Giannelis 등은 비교적 극성이 작은 폴리스티렌 용융체의 실리케이트 층 사이로의 삽입과정을 동력학적 입장에서 연구하여 effective diffusion rate가 중량평균 분자량에 대해서 선형적으로 감소함을 발견하였고 또한 이 값이 고분자 용융체의 self diffusion rate와 큰 차이가 없음을 발견하여 이로부터 비극성에 가까운 폴리스티렌의 삽입도 일반적인 압출성형 조건에서도 충분히 가능함을 보고하였다.<sup>21</sup> 이러한 일련의 결과는 고분자에 어느 정도 포함된 극성기는 고분자 사슬이 실리케이트 층 사이로 삽입해 들어가는 데 도움을 주나 너무 많은 양의 극성기는 오히려 방해가 되고, 결국 실리케이트의 적층 구조를 완전히 파괴하고 박리시키기 위해서는 다른 시각에서의 접근이 필요함을 알게 되었다. 그 한 예로 우회적인 방법으로 표면 개질을 통하여 실리케이트 표면의 친수성을 크게 저하시켜 극성 결합에 의한 접착 효과를 저감시키려는 시도를 들어볼 수 있다. Montmorillonite 표면의 수많은 -OH 관능기를 silylation 반응으로 소수화 시킨 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 고분자 삽입에 따른  $d$ -spacing의 증가가 현저하게 얻어졌음이 보고된 바 있다.<sup>32</sup>

앞서 밝힌 것처럼 epoxy, PEO, 일부의 polyamide, 그리고 poly-caprolactone (PCL)의 경우를 제외하고 montmorillonite의 완전한 박리 구조를 이끌어낼 수 있는 고분자는 거의 없는 것으로 알려져 있다. 이에 몇몇의 연구팀은 고분자 블렌드의 상용화제 개념을 차용하여 **그림 5**처럼 층상 실리케이트의 박리화를 꾀하였다. Lee 등은 PCL이 montmorillonite의 완벽한 박리-분산 상태를 이루게 할 수 있음에 착안하여<sup>33-35</sup> PCL과는 완전한 단일상의 고분자 블렌드를 형성하면서 montmorillonite의 박리 구조를 이끌어 낼 수 없는 SAN에 PCL/montmorillonite 혼합체를 혼합한 경우 PCL이 일종의 상용화제로 작용하여 SAN/PCL/montmorillonite 사이에서 **그림 6**에서 보이는 것처럼 박리 상태에 이른 실리케이트 나노 시트가 매우 안정적으로 고분자 매트릭 내에 분산되어 있는 상태를 얻을 수 있음을 보고하였다.<sup>36</sup>

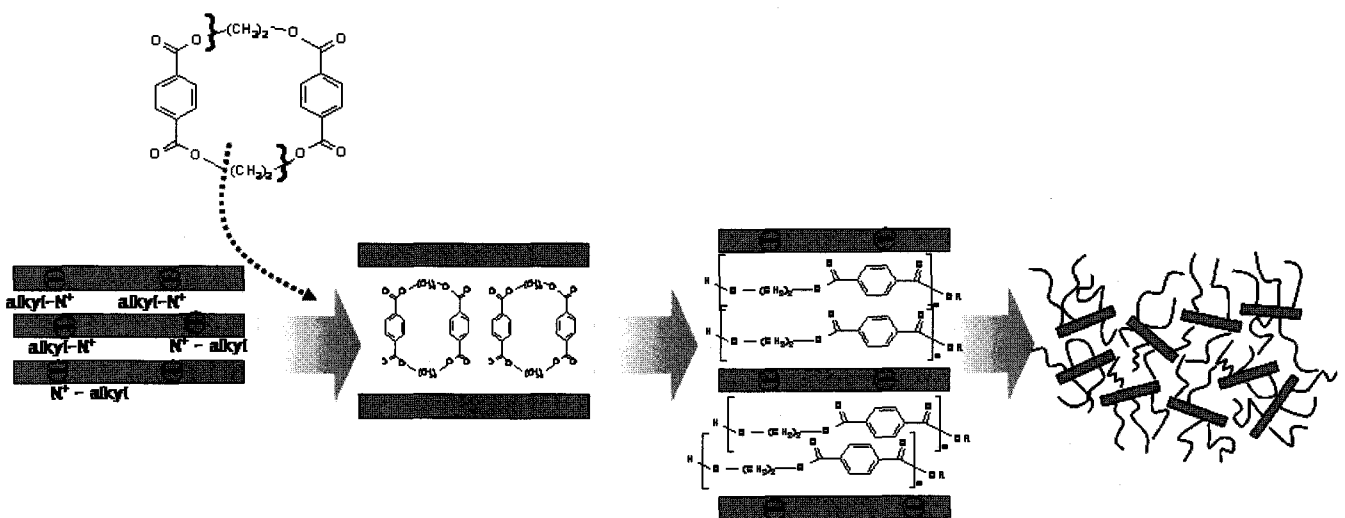
이런 상용화제 개념의 도입은 분산 상태의 변화를 획기적으로 바꿀 수 있는 면이 있으나, 상용화제 개념이 범용적으로 적용될 수 있을 만큼 단일상을 형성하는 고분자 블렌드 짝이나 고분자/층상 실리케이트 짝이 흔하지는 않으며, 또한 상용화제로 적용되는 고분자의 물성이 취약한 경우 박리 조건이 얻어졌다고 하여도 최종 나노복합체의 물성에 부정적인 효과가 있을 수도 있다.

이상에서 살펴 본 층상 실리케이트 나노복합체에 관련된 연구에



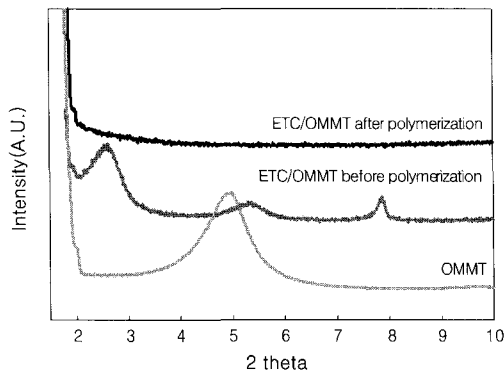
**그림 6.** XRD spectrum showing the disappearance of layered structure of montmorillonite when PCL, compatibilizer has been introduced into the SAN/Na-montmorillonite.

서는 복합체 제조 시 실리케이트의 층상 구조를 깨뜨림으로써, 각각의 박리된 실리케이트 시트가 기지물질인 고분자에 고르게 분산될 수 있는 열역학적인 조건에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있다. 그러나 상업적인 공정성을 고려해보면 열역학적으로 안정한 상태에서의 박리 구조 획득은 대단히 어려우면서도 많은 비용을 필요로 하는 면이 적지 않다. 또한 최근 연구를 통해서 완전한 박리 상태가 반드시 아니더라도 물성 변화에 대한 기대 수준에 상당히 근접할 수 있는 방법론이 제시되고 있어서 공정성면에서 더 효과적인 방법에 대한 모색이 최근 연구의 주가 되고 있다. 앞에서 언급하거나 사출기를 사용하여 용융삽입 방법이 충분히 의미있는 결과를 얻을 수 있음을 언급한 바 있다. 이 방법은 이미 분자 사슬이 충분히 긴 고분자를 이용하기 때문에 클레이의 층간 거리를 넓혀 박리된 구조의 나노복합체를 만들려는 초기의 목적에는 이르지 못하였지만 연속적 작업이 가능하다는 점에서 매우 중요한 가능성을 제시하였다. PA6를 이용한 층상 실리케이트 나노복합체를 제조하는 경우 단량체인  $\epsilon$ -caprolactam의 음이온 중합을 실리케이트 층 사이에서 일어나게 함으로써 단량체의 개환 과정과 중합 반응에 따른 층간 간격의 증대를 꾀하려고 하는 *in-situ* 복합법은 잘 알려진 방법인데, 앞서 설명한 용융삽입법보다는 클레이의 층간 거리를 넓히려는 초기 의도와 보다 잘 부합되는 결과를 나타내게 된다. 그러나 주된 연구는 회분식(batch type)과 같은 비연속식 반응기에 대해서 다루어져 왔기 때문에 생산성의 측면에서 매우 취약한 단점을 가지고 있다. 이 때 두 가지 복합화 방법의 장점만을 혼합하여, 이축압출기를 통해 PA6를 단량체 상태에서부터 중합하면서 동시에 클레이를 PA6에 분산시키는 반응압출 공정의 적용은 상업적인 면에서 매우 진일보된 방법론이라 할 수 있다. 반응압출 방식에 의한 실리케이트 나노복합체 제조는 나일론 6뿐 아니라 다른 종류의 고분자 중합에도 적용될 수가 있는데, 음이온성 또는 전이 금속 촉매기반 개환 중합이 가능한 여러 가지 고리형 polyester, polyamide, polyimide, polycarbonate, polyester 중합이 이에 해당한다. 한 예를 들면 PET/층상 실리케이트 나노복합체를 제조하는 데는 통상 2가지 방법이 있다. 첫 번째는 유기화 처리한 실리케이트 층상 구조 사이에 PET



**그림 7.** Schematic representation of exfoliated PET/layered silicate nanocomposites via ring opening polymerization of the cyclic ethylene terephthalate cyclic oligomers(ETC).

의 단량체인 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)을 삽입한 후 이들 단량체의 중합반응을 통해 고분자화 시키며 동시에 클레이를 박리 분산 시키는 것이다. 또 다른 하나는 고분자량의 PET 수지와 층상 실리케이트를 용융혼합하여 나노복합체를 제조하는 경우이다. 중합법에 의한 경우 PET 중합에 사용되는 TPA와 EG 각각이 실리케이트 층간 공간으로 전달되는 정도와 동일한 공간 내에 존재할 확률이 다르고 이에 따라 높은 중합도를 얻기 위한 전체 조건인 두 단량체 사이의 정확한 당량비 반응 조건을 얻기가 어렵고, 중합시 생성되는 부산물의 완벽한 제거를 위해 고진공이 필요하며, 고중합도의 PET를 얻기 위해서는 오랜 반응시간이 필요하다는 점 때문에 좋은 결과를 기대하기가 불가능하다. 한편 직접 고분자량의 PET 수지를 용융혼합하는 경우 높은 용융점도로 인하여 실리케이트의 층상 구조 안으로 수지의 침투가 용이하지 못하고 결국 실리케이트의 박리-분산이 어려워 우수한 물성을 기대하



**그림 8.** XRD spectrum showing the disappearance of layered structure of the organically modified montmorillonite(OMMT) after ring opening polymerization of the cyclic ethylene terephthalate cyclic oligomers(ETC).

**표 1.** 고분자 나노복합체 공급 회사

Supplier & Tradename	Matrix Resin	Nano-Filler	Target Market
Bayer AG(Durethan LPDU)	Nylon 6	Organo-clay	Barrier films
Clariant	PP	Organo-clay	Packaging
Creanova(Vestamid)	Nylon 12	Nano-tubes	Electrically conductive
GE Plastic(Noryl GTX)	PPO/Nylon	Nano-tubes	Automotive painted parts
Honeywell(Aegis)	Nylon 6	Organo-clay	Multi-purpose
	Barrier Nylon	Organo-clay	Bottles and films
Hyperion	PETG, PBT, PPS, PC, PP	Nano-tubes	Electrically conductive
Kabelwerk Eupen of Belgium	EVA	Organo-clay	Wire & Cable
	Nylon 6	Organo-clay	Multi-purpose
Nanocor(Imperm)	PP	Organo-clay	Molding
	Nylon MDX6	Organo-clay	PET beer bottles
Polymeric Supply	Unsaturated polyester	Organo-clay	Marine, Transportation
RTP	Nylon 6, PP	Organo-clay, Nano-tubes	Multi-purpose, Electrically conductive
Showa Denko&(Systemer)	Nylon 6	Clay, Mica	Flame retardant
	Acetal	Clay, Mica	Multi-purpose
Ube(Ecobesta)	Nylon 6, 12	Organo-clay	Multi-purpose
	Nylon 6, 66	Organo-clay	Auto fuel systems
Unitika	Nylon 6	Organo-clay	Multi-purpose
Nanopolymer	Nylon 6	Organo-clay	Multi-purpose
Yantai Haili Ind. & Commerce of China	UHMWPE	Organo-clay	

기 힘들다.<sup>37</sup> 이러한 점에 반하여 고리형 PET 올리고머를 중합하는 경우에는 짧은 반응시간, 부산물 배출 문제 해소에 따른 진공 조건의 해소 그리고 고중합도 달성을 위한 엄격한 당량비 조건 준수의 문제에서 벗어날 수 있기 때문에 나노 filler가 존재하는 상태에서도 쉽게 높은 중합도 그리고 우수한 filler의 분산 상태를 획득할 수 있으며(그림 7, 8), 이러한 결과는 PBT 그리고 PC 등의 경우로도 확대가 가능하여 montmorillonite와 혼합되어 있는 고리형 단량체 또는 고리형 올리고머가 고분자량 상태로 중합이 성공적으로 진행되며 동시에 실리케이트 층의 박리화를 일으켜서 나노복합체를 구성할 수 있음이 보고된 바 있어<sup>38-41</sup> 현재 반응압출 공정에 의한 고리형 올리고머 중합 기반의 나노복합체 제조에 대한 관심이 매우 커지고 있다.

한편 최근에는 단순히 나노복합체의 제조와 이를 통한 물성을 비교하는 연구에서 진일보하여 제조된 복합체의 유연학적 거동과 같은 나노복합체의 고유 특성을 밝히려는 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>43-49</sup> Cho 등은 용융삽입법을 통해 PA6 나노복합체를 제조한 후, 복합체의 기계적 물성과 모세관 점도계를 이용한 높은 전단속도에서의 점도 변화를 관찰하였고,<sup>49</sup> Fornes 등은 용융삽입법을 이용한 PA6 나노복합체 제조 시 PA6의 분자량이 높을수록 가공 시 높은 전단응력이 작용하기 때문에 클레이의 박리거동이 잘 발생할 수 있다고 발표하였으며,<sup>50</sup> 같은 그룹의 Yoon 등은 실리케이트의 방향성 차이에 따른 복합체의 열팽창 계수를 실리케이트 함량별로 측정함으로써 방향성이 좋은 복합체일수록 낮은 열팽창 계수가 측정됨을 관찰하였다.<sup>51</sup>

## 5. 나노복합체 상업화 현황

2007년 현재 나노복합체의 유형 및 제조회사에 따른 고분자 나노복합체의 공급 회사 현황을 표 1에 나타내었으며, 표 2에 특성

**표 2. Commercial Nanoclay 고분자 나노복합체**

Product	Characteristics	Applications	Producer
Nylon Nanocomposites	Improved modulus, strength, heat distort temperature, barrier properties	Automotive parts (e.g. timing belt cover, engine cover, barrier, fuel line), packaging, barrier film	Bayer, Honeywell Polymer, RTP Company, Toyota Motors, Ube, Unittika
Polyolefin nanocomposites	Stiffer, stronger, less brittle, lighter, more easily recycled, improved flame retardancy	Step-assist for GMC Safari and chevrolet Astro vans, heavy-duty electrical enclosure	Basell, Blackhawk Automotive, Plastics Inc, General Motors, Gitto Global Corporation, Southern Clay Products
M9	High barrier properties	Juice or beer bottles, multi-layer films, containers	Mitsubishi Gas Chemical Company
Durethan KU2-2601 (Nylon6)	Doubling of stiffness, high gloss and clarity, reduced oxygen transmission rate, improved barrier properties	Barrier films, paper coating	Bayer
Aegis NC (nylon 6/barrier nylon)	Doubling of stiffness, higher heat distort temperature, improved clarity	Medium barrier bottles and films	Honeywell Polymer
Aegis TM OX	Highly reduced oxygen transmission rate, improved clarity	High barrier beer bottles	Honeywell Polymer
Forte nanocomposite	Improved temperature resistance and stiffness, very good impact properties		

**표 3. Commercial Nanoclay**

Product	Characteristics	Applications	Producer
Nanomers	Microfine powder	Nylon, epoxy, unsaturated polyester, engineering resins	Nanacor
Closite	Organophilic	Additives, enhance flexural and tensile modulus, barrier properties and flame retardance of thermoplastics	Southern Clay Products
Bentone	With a broad range of polarity	Additives to enhance mechanical, flame retardant and barrier properties of thermoset and thermoplastics	Elementis Specialties
Master batches	Pellet	Thermoplastic olefin and urethane, styrene-ethylene-butylene-styrene, Ethylene Vinyl Acetate	Poly One Corporation, Clariant Corporation, RTP Company
Nanofil	Improve the mechanical, thermal and barrier properties	Thermoplastics and thermosets	Sud-Chemie
Planomers	Additive, enhance mechanical barrier properties, thermal stability and flame resistance	Electric and electronic, medical and healthcare, adhesive, building and construction materials	TNO
PlanoColors	Nanopigments, e.g. blue, red, green, yellow, high UV-stability	Decorative coloring, UV-stable coloring, heavy metal free coloring	TNO
PlanoCoatings	Additive, excellent transparency and improved barrier properties	Transparent packaging materials, protective coatings, transparent barrier coatings	TNO

및 응용에 따른 nanoclay 고분자 나노복합체의 제조회사 현황을 나타내었다. Nanoclay를 양산판매하는 회사의 현황을 표 3에 나타내었다.

## 6. Nanoclay PA 6 나노복합체의 특성

다양한 nanoclay 나노복합체 중에서 상업화가 가장 많이 진행된 nanoclay PA6 나노복합체의 특성을 살펴보았다.<sup>53</sup>

### 6.1 기계적 및 열적 특성

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6와의 기계적 및 열적특성을 표 4에 나타내었다.

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체는 high cycle PA6와 비중이 비슷하면서 인장강도가 향상되고, 특히 굴곡특성 및 열변형 온도가 크게 향상되었음을 알 수 있으며, 35% mineral filler

**표 4. 기계적 및 열적 특성 비교**

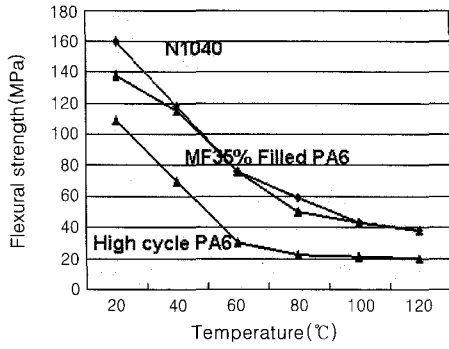
Type	Unit	Nanocomposite PA6 (Nanoclay 4%)	High-Cycle PA6	35% Mineral-Reinforced PA6
Specific Gravity		1.15	1.14	1.42
Tensile Strength	MPa	93(62)	81(59)	86(52)
Tensile Elongation	%	4(5)	100(200)	4(5)
Flexural Strength	MPa	158(80)	108(62)	137(87)
Flexural Modulus	GPa	4.5(2.2)	2.9(1.3)	6.1(3.4)
Izod Impact Strength	J/m	45(128)	49(294)	39(147)
HDT(1.8MPa)	℃	152	70	172
HDT(0.45MPa)	℃	193	175	208

( ) Value under wet environment (23 ℃, 50% RH)

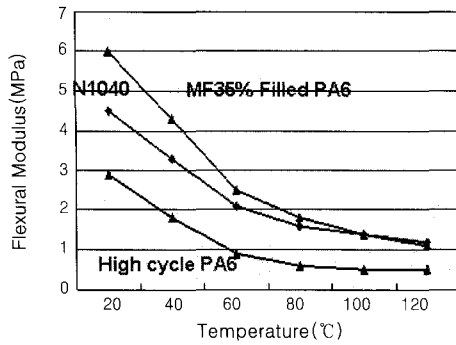
가 강화된 PA6와 비교시, 비중이 매우 낮으면서 굴곡특성 및 열변형 온도가 근접함을 알 수 있다. Nanoclay loading양에 따른 nanoclay PA6 나노복합체의 기계적 및 열적 특성 변화를 표 5에 나타내었다. Nanoclay loading양에 따른 nanoclay PA6 나

표 5. Nanoclay Loading양에 따른 Nanoclay PA6 나노복합체의 기계적 및 열적 특성 변화

wt%	Flexural Modulus (MPa)	Increase Ratio	Tensile Modulus (MPa)	Increase Ratio	HDT (°C)	Increase Ratio	Notched Impact Strength (J/M)
0%	2830	—	2956	—	56	—	26
2%	4320	53%	4400	49%	125	123%	27
4%	4582	61%	4888	65%	130	132%	25
6%	5390	90%	5870	98%	135	143%	26
8%	6125	116%	6371	115%	153	174%	25



(a)



(b)

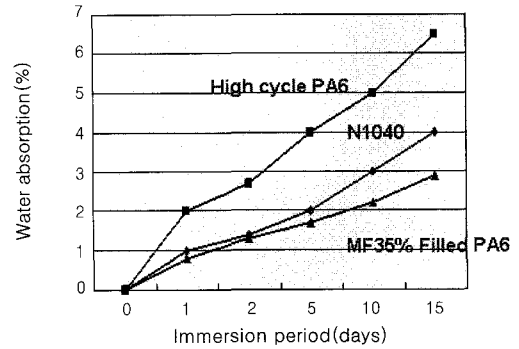
그림 9. 온도 변화와 flexural strength (a) 및 flexural modulus (b)의 관계.

노복합체의 기계적 및 열적 특성은 nanoclay의 loading양이 많아짐에 따라 계속해서 증대됨을 알 수 있었다.

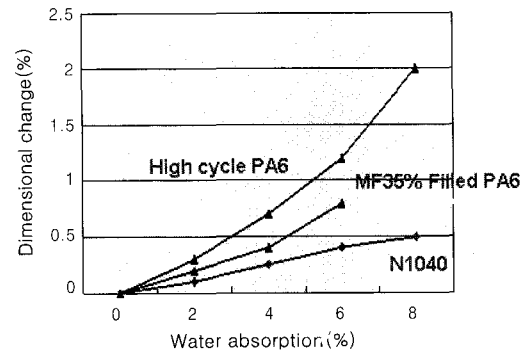
Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6와의 온도 변화에 따른 flexural strength와 flexural modulus와의 관계를 그림 9에 나타내었다. Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 35% mineral filler가 강화된 PA6는 비슷한 굴곡특성의 감소를 보여주는 반면에 high cycle PA6는 80 °C 이하에서 굴곡특성이 급격히 감소됨을 보여 준다.

### 6.2 내환경성

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6를 수조내 방치 시간에 따른 수분 흡수율의 변화와 수분 흡수량에 따른 치수변화율과의 관계를 그림 10에 나타내었다. 수조내 방치 시간에 따라 무기 filler가 함유되지 않은 high cycle PA6는 급격히 수분 흡수율이 향상되는 반면에, nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 35% mineral filler가 강화된 PA6는 수분 흡수율이 완만히 증가되는 비슷한 경향을 보여주었다.



(a)



(b)

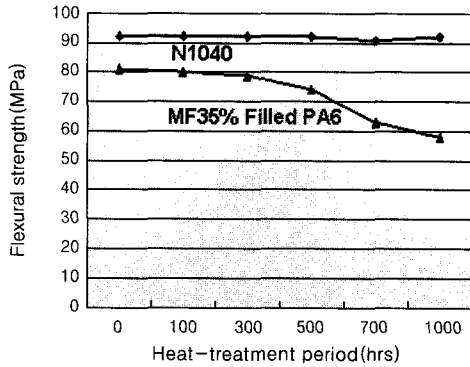
그림 10. 수조내 시간과 수분흡수율과의 관계 (a), 수분 흡수율과 치수 변화와의 관계 (b). Water absorption condition : in water at 23 °C, Test piece : L80×W12.7×T3.2 mm.

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 35% mineral filler가 강화된 PA6를 열처리 온도 및 시간에 따른 flexural strength와의 변화관계를 그림 11에 나타내었다. 100 °C에서 nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)는 열처리 시간에 따라서 flexural strength가 일정하게 유지되는 반면에, 35% mineral filler가 강화된 PA6는 300시간 이후 부터는 급격히 감소됨을 보여주었다. 120 °C에서는 nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)는 100시간 이후부터 급격한 감소를 보여주지만, 35% mineral filler가 강화된 PA6는 초기부터 급격히 감소됨을 보여줌에 따라 nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)가 내열성에 따른 굴곡특성이 우수함을 알 수 있다.

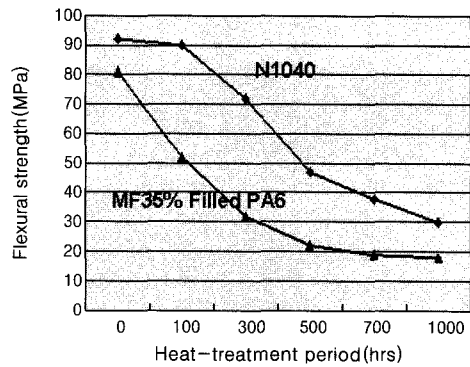
### 6.3 성형성

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6의 표준 사출 조건을 표 6에 나타내었다.





(a)



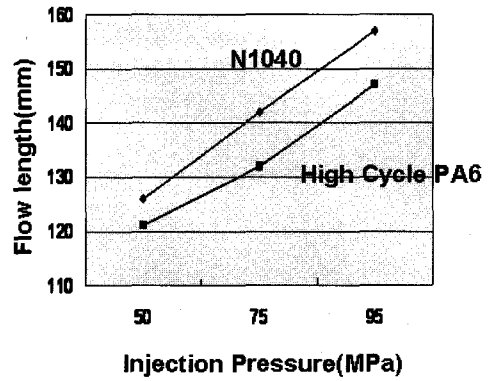
(b)

그림 11. 열처리 온도 및 시간과 flexural strength와의 관계. Condition : (a) 100 °C and (b) 120 °C.

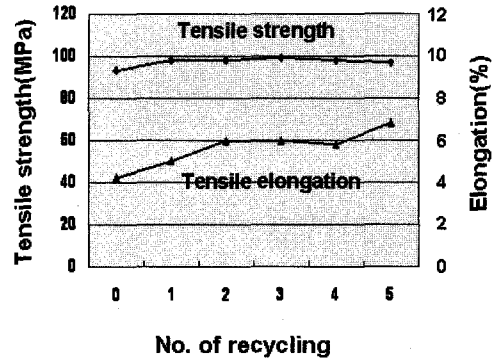
표 6. 표준 사출 조건

Type	Nanocomposite PA6(N1040)	High-cycle PA6	35% mineral-reinforced PA6
Cylinder temperature (°C)	Rear	220~230	230~240
	Middle	230~250	250~260
	Front	230~250	255~265
	Nozzle portion	230~250	250~260
Injection pressure (MPa)	Primary	50~70	70~90
	Secondary	40~60	57~70
	Back	3~5	3~5
Injection speed	Low to high speed	Low to high speed	Low to high speed
Mold temperature (°C)	70~80	70~80	80~100

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6를 사출 압력에 따른 흐름성과의 관계를 그림 12(a)에 나타내었고, nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)의 recycling 횟수에 따른 tensile strength와 elongation과의 관계를 그림 12(b)에 나타내었다. Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6를 사출압력에 따른 흐름성 비교시 nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)가 흐름성이 더 우수했으며, recycling 횟수에 따른 nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)의 tensile strength는 일정하였으며, elongation은 recycling 횟수에 따라 증가됨을 보여주었다.



(a)



(b)

그림 12. 사출 압력과 흐름성과의 관계 (a), Recycling 횟수에 따른 인장강도와와의 관계 (b).

Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6를 mold 온도에 따른 molding shrinkage의 변화를 그림 13에 나타내었다. Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040)와 high cycle PA6 및 35% mineral filler가 강화된 PA6를 mold 온도에 따라 비교한 결과, mold 온도가 높은 경우에 수축율의 변화가 더 증대되었으며, molding shrinkage는 mineral filler가 강화된 PA6 < Nanoclay가 4% 첨가된 PA6 나노복합체(N1040) < high cycle PA6 순으로 증대되었다.

## 7. Nanoclay 고분자 나노복합체의 응용

### 7.1 Nanoclay PO계 나노복합체의 응용

General Motors는 2004년에 TPO/clay 나노복합체를 Chevrolet Impalao의 M-Van step assist & exterior trim에 적용하여 시판중에 있다(그림 14).

### 7.2 Nanoclay PA계 나노복합체의 응용

일반적인 PA6 대비 nanoclay PA6 나노복합체의 장점 및 engineering application을 표 7에 정리하였다. Nanoclay polyamide 나노복합체의 응용사례를 표 8에 나타내었다.

2006년 6월 global special compounder leader인 미국의 RTP Company는 소형 연료통의 gas emission을 줄이기 위하여 기존의 HDPE를 대체하여 nanoclay PA6 나노복합체를 적용하였다.<sup>53</sup> 기

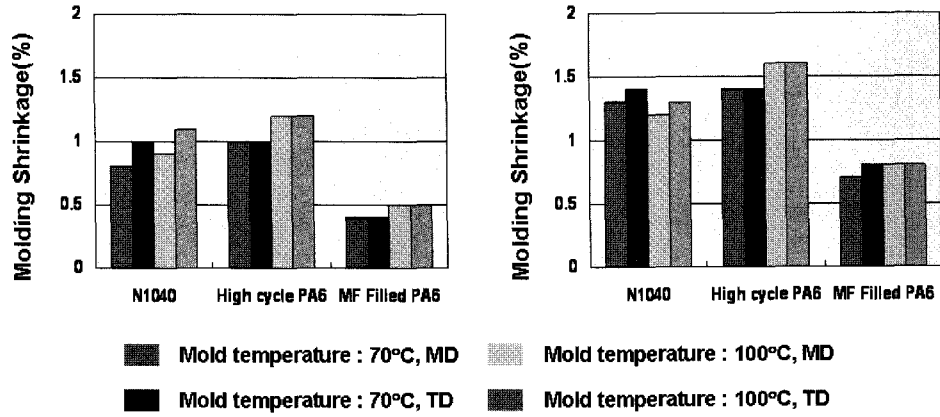


그림 13. 다양한 polyamide의 mold 온도 및 thickness에 따른 molding shrinkage.

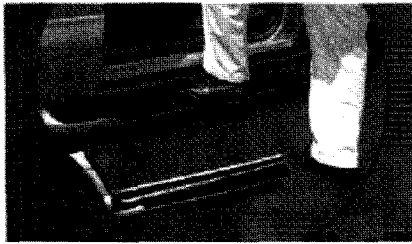


그림 14. TPO/clay 나노복합체가 적용된 Chevrolet Impala의 M-Van step assist & exterior trim.

표 7. Nanoclay 고분자 나노복합체의 장점

Nano-PA6 vs Conventional PA6	Engineering Application
HDT : >150 °C	Heat Sensitive Parts
Flexural Modulus : 50 ~ 100%	Thinner & Stiffer Products
Water Uptake : 40%	High Dimensional Stability Parts
Thermal Expansion Coef : 50	High Barrier Film & Container
Barrier Property : 4 Fold	Chemical/Abrasion Resistance
Chemical/Abrasion Resistance, Flame Retardancy	Flame Retardancy Parts
Crystallization Rate	High Productivity of Injection Molding
Sp. Gravity : GF-reinforced 9% less, Mineral Filler 16% less	Light-weight Transportation Vehicles

존의 연료 tank에 적용된 multilayer system 보다 가격이 낮으며, recycle이 향상되는 효과를 준다(그림 15). PE tank와 나노복합체 tank와의 fuel loss rate 비교 data를 그림 16에 나타내었다. PE에 비하여 PA6 나노복합체의 경우가 fuel emission이 약 1/2 정도로 줄어들음을 보여주고 있다. Nanoclay PA6 나노복합체를 적용한 응용예를 그림 17에 나타내었다.

### 8. 결론

층상 실리케이트 기반의 나노복합체에 관한 연구는 지난 20여년간 여러 연구팀에서 행해진 부단한 기술개발 노력에도 불구하고

표 8. Nanoclay Polyamide 나노복합체의 응용사례

Application	Key Attributes	Benefits
Juice Carton Coating	· Improves barrier · Improves adhesion to paper	· Increased shelf life
Aerosol Shave Cream Can Liner	· Improved stiffness under humid conditions	· Permits down gauging · Eliminates neck crimping
Ketchup Bottle	· Nylon/Selar replaces EVOH	· Eliminates tie layers
Bubble Wraps	· Improves barrier · Improves adhesion to PE	· Permits down gauging · Improves line efficiency
Pet Food Bags	· Improves barrier · Improves odor barrier	· Greater shelf life · Vitamin protection
Boil-in-bags	· Improved stiffness · No loss of clarity	· Bag easy to handle: less fold over tendency
Fuel Lines	· Improved Fuel barrier · Improved stiffness	· Eliminates expensive nylon 12 and nylon 612
Tennis String	· Improved tensile strength	· Reduces weight

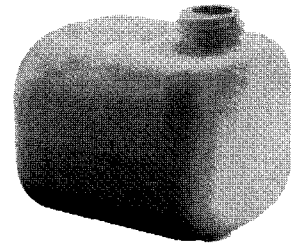


그림 15. RTP사가 적용한 nanoclay PA6 나노복합체가 적용된 소형 연료통.

고 전반적으로 실용화가 미진했지만, 일부에서 성공적인 사업화가 진행되고 있으며 최근에 상업화에 걸림돌이었던 nanoclay PA6 나노복합체의 가격이 PA66 base resin 가격 수준까지 떨어짐에 따라 많은 응용이 진행되고 있는 중이다. 이는 경쟁 관계에 있는 여타 나노 filler와의 물성 차별화 및 구조재료 분야 이외에 기능성 소재로서 자리매김을 하는 면에서 층상 실리케이트 나노복합체가 시장에 진입하고 있음을 시사해 준다. 천연 자원으로서의 환경적 친화성과 중형비가 매우 큰 판상 구조의 나노 filler이기에 내재되어 있는 나노에서 마이크로까지의 매우 넓은 형태적 다양성, 그리고 넓은 표면적과 다양하고 많은 양의 관능기 분포 등으로 층상 실리케이트나 기타 층상 무기화합물 관련 나노복합체 개발에는 아직

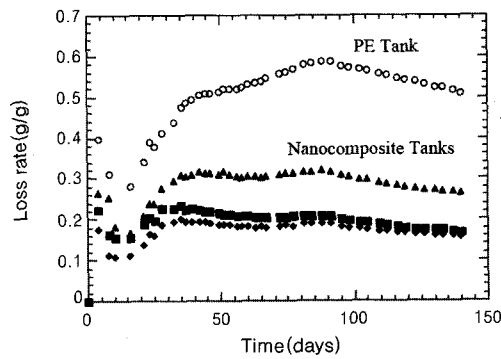


그림 16. PE tank와 나노복합체 tank와의 fuel loss rate 비교.

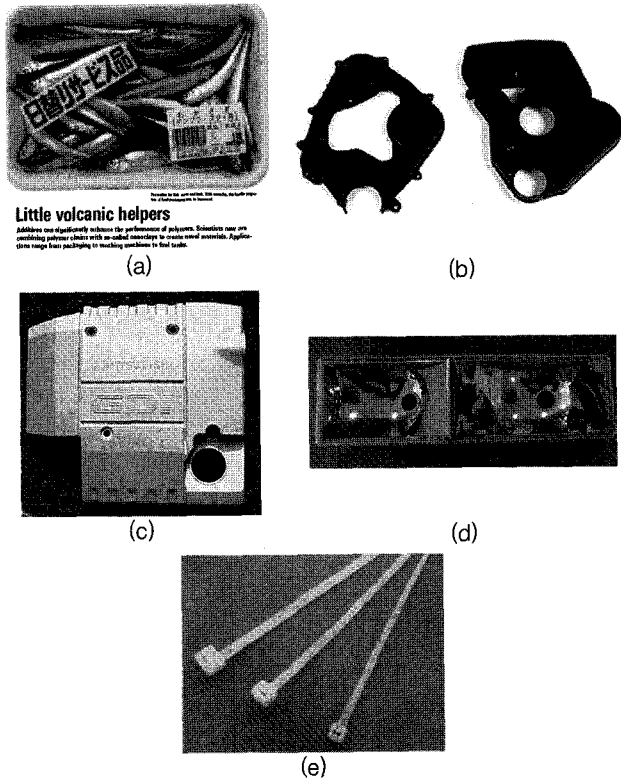


그림 17. Nanoclay PA6 나노복합체가 적용된 다양한 응용 예. (a) Packaging, (b) Timing belt cover, (c) Engine cover, (d) Head lamp bezel, and (e) Cable tie.

도전할 분야가 많은 것이 사실이며, 이 때문에 일본의 Toyota, Sony, Unitika, Showa Denko, Asahi Glass, Hitachi 등과 미국의 Nanocor, Dow, ICI, Ford, Allied Signal, DuPont, Claytec, Amoco 등 세계적인 거대 기업들은 다양한 목표의 설정 하에 여전히 연구개발에 많은 투자를 하고 있으며, 수확된 자체 기술을 전혀 공개하지 않고 있는 실정이다. 따라서 본격적인 시장 창출이 아직 이루어지지 않은 층상 실리케이트 나노복합체 기술에 관한 개발 및 상업화 연구는 원소재에 대한 해외 기술의존도가 여전히 높은 우리나라에서 도전해야할 주요 분야라고 하지 않을 수 없으며 이에 지속적인 연구 수행과 과감한 응용시장 발굴이 절실히 요구되는 분야라 할 것이다.

## 참고문헌

1. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
2. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
3. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
4. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
5. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
6. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).
7. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
8. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
9. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Gianbelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
10. S. D. Burnside and E. P. Gianbelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
11. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
12. R. A. Vaia, B. B. Sauer, O. Tse, and E. P. Gianbelis, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 59 (1997).
13. E. P. Gianbelis, R. Krishnamorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 108 (1999).
14. E. P. Gianbelis, *Adv. Mat.*, **8**, 29 (1996).
15. B. K. G. Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
16. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
17. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
18. R. S. Dave, R. L. Kruse, L. R. Stebbins, and K. Udipi, *Polymer*, **38**, 939 (1997).
19. E. S. Boek, P. V. Convey, and N. T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12608 (1995).
20. N. T. Skipper, K. Refson, and J. D. C. McConell, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7434 (1991).
21. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
22. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1579 (1995).
23. R. A. Vaia, R. A. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
24. J. Heuchen, R. Jerome, and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Part A, Phys. Ed.*, **27**, 523 (1989).
25. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prep.*, **28**, 447 (1987).
26. H. Jiang, T. Chen, and J. Xu, *Macromolecules*, **30**, 2839 (1997).
27. S.-S. Lee, M. H. Hur, H. Yang, S. Lim, and J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2749 (2006).
28. S.-S. Lee and J. Kim, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **90**, 265 (2004).
29. S.-S. Lee, C. S. Lee, M. H. Kim, S. Y. Kwak, J. Kim, S. Lim, M. Park, and C. R. Choe, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **39**, 2430 (2001).
30. Y. Lyatskaya and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **31**, 6676

- (1998).
31. A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
  32. S.-S. Lee and J. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **42**, 2367 (2004).
  33. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
  34. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2225 (1999).
  35. D. Kubies, N. Pantoustier, P. Dubois, A. Rulmont, and R. Jerome, *Macromolecules*, **35**, 3318 (2002).
  36. S.-S. Lee and J. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **42**, 246 (2004).
  37. D. J. Brunelle and M. F. Garbaskas, *Macromolecules*, **26**, 2724 (1993).
  38. S.-S. Lee, Y. T. Ma, H. W. Rhee, and J. Kim, *Polymer*, **46**, 2201 (2005).
  39. S.-S. Lee and J. Kim, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **92**, 247 (2005).
  40. A. R. Tripathy, E. Burgaz, E. Burgaz, S. N. Kureka, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **36**, 8593 (2003).
  41. X. Huang, S. Lewis, W. Brittain, and R. A. Vaia, *Macromolecules*, **33**, 2000 (2000).
  42. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, **43**, 1933 (2002).
  43. Y. Ou, F. Yang, and Z. Yu, *J. Polym. Sci.*, **36**, 789 (1998).
  44. Q. Wu, X. Liu, and L. A. Berglund, *Polymer*, **43**, 2445 (2002).
  45. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
  46. R. Krishnamoorti and K. Yurekli, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 464 (2001).
  47. B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, and N. Pantorstier, *Polymer*, **43**, 4017 (2002).
  48. J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries, *Polymer*, **42**, 5849 (2001).
  49. J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 1083 (2001).
  50. T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
  51. P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 6727 (2002).
  52. <http://www.unitika.co.jp/plastics/E/nylon/nano-nylon6/>
  53. <http://www.rtpcompany.com/news/press/nanoclay.htm>