

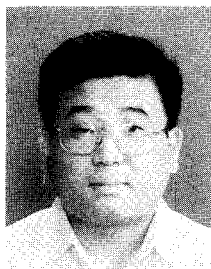
Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술

고 문 배 · 김 준 경

1. 서 론

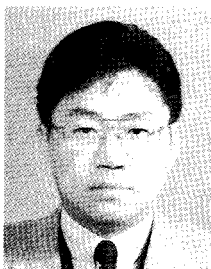
Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 실리케이트 층상 구조의 점토광물을 나노 스케일의 시트상의 기본 단위로 박리(exfoliation)하여 고분자수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로 까지 올리고자 하는 개념이 포함되어 있다. 점토광물의 기본단위인 판상 실리케이트는 강력한 반데르발스(Van der Waals) 인력으로 인하여 고분자수지에 박리, 분산시키기가 매우 힘든데,¹ 저분자량의 유기 화제(intercalant)를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입시킨 후 고분자수지의 침투를 용이하게 하여 줌으로써 박리, 분산시키는 기술이다. 이에선 용액법, 중합법, 컴파운딩(compounding)법 등이 있는데, 중합법과 컴파운딩법은 각각 80년대, 90년대 기초 연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서는 상업화 단계까지 와있는 공업기반 기술이다. 그림 1은 clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술의 상황을 보여 주는 그림으로서, 용액법은 유기화 clay를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 clay의 층간을 침투하여 clay 시트를 분산시키고 건조과정 중에 고분자수지에 clay가 분산되도록 하는 방법이며, 중합법은 유기화 clay 시트 층간에 단량체를 삽입시키고 중합중합을 거쳐 clay 시트를 분산시키는 기술이다. 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의해 적절한 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트층 사이에 삽입시키고 이를 중합중합을 유도함으로써 층간 거리가 100 Å 가까이 증가하는 박리현상이 보고된

이래 이에 대한 연구가 일본, 미국 등 선진국에서 활발히 진행 중이다.² 그러나 중합법은 주로 양이온 중합이 가능한 경우만 이용될 수 있기 때문에 제한적이라 할 수 있다.³ 이에 대해 컴파운딩법은 용융상태의 고분자쇄를 clay 실리케이트층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 clay 시트를 분산시키는 기술이다. 1993년 코넬대 연구팀이 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간복합재를 제조하였고,⁴ 1997년 일본 Toyota Central R&D Lab Inc.에서 컴파운딩법에 의해 박리형 폴리프로필렌 나노



고문배

1983~ 서울대학교 섬유고분자공학과
1988 (학사)
1988~ 서울대학교 섬유고분자공학과
1990 (석사)
1990~ 서울대학교 섬유고분자공학과
1993 (박사)
1994~ Univ. of Akron Post-doctoral Associate
1995 한국과학기술연구원
1995~ 현재 선임연구원



김준경

1976~ 서울대학교 섬유고분자공학과
1980 (학사)
1980~ 서울대학교 섬유고분자공학과
1982 (석사)
1982~ 한국과학기술연구원 연구원
1985
1985~ Univ. of Michigan 고분자
1990 (박사)
1990~ Univ. of Michigan Research Fellow
1991 한국과학기술연구원 책임연구원
1991~ 현재

Clay-Dispersed Polymer Nanocomposites

한국과학기술연구원, 고분자하이브리드연구센터(Moon Bae Ko and Junkyung Kim, KIST, Polymer Hybrid Research Center, P.O. Box 131 Cheongrayang, Seoul 130-650, Korea)

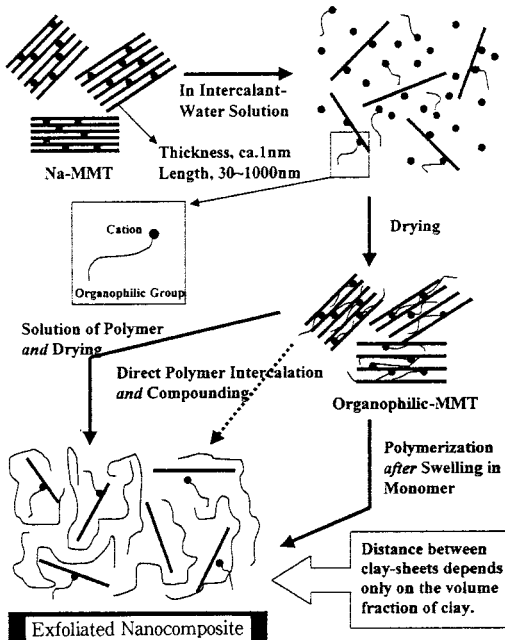


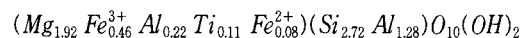
그림 1. Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 방법.

복합재료의 개발 성공을 발표함으로써 이에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다.⁵⁻⁷

이 기술들은 기존의 무기 충전제/강화제의 입자 크기(>1 μm)를 나노 스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합재의 단점을 한층 보완시키고자 하는 목표로 하고 있으며, 성능/원가 면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술이다. 이러한 시트상의 실리케이트를 이용한 고분자 나노복합재료는 두 가지로 분류되는데 실리케이트층을 완전히 분산시키는 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposites)와 실리케이트층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposites)이다. 박리형 나노복합재료에 관한 국제적인 상황은 주로 고분자수지의 내충격성, 인성 및 투명성의 손상이 없이 강도와 강성도, gas와 liquid의 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온안정성을 한층 높인 열가소성수지, 일래스토마, 코팅재, 선전복합재료의 개발을 통한 21세기의 신소재 연구개발에 초점이 맞추어져 있다. 본 총설에서는 clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술의 연구동향과 차후 해결되어야 할 연구과제들을 중심으로 기술하고자 한다.

2.1 Clay 미네랄의 분류

Clay 미네랄의 대부분은 층상 실리케이트(phyllsilicate)로서 기본 구조는 silica tetrahedral 시트와 alumina octahedral 시트의 조합으로 이루어져 있는데,⁸ 그림 2(a)에 이들 두 시트의 구조를 나타냈고 두 층간의 수산화기 축합반응을 거쳐 그림 2(b)와 같은 구조의 kaolinite 구조가 생성된다. 표 1은 층상 실리케이트의 종류별로 분리한 것인데, kaolinite와는 달리 2:1 실리케이트의 경우에는 내부의 음전하량의 정도에 따라 pyrophyllite-talc, smectite(montmorillonite), vermiculite, illite, mica, brittle mica group으로 분류됨을 알 수 있다. 그림 2(c)와 (d)는 pyrophyllite-talc group과 smectite group의 구조 차이를 보여 주는데, montmorillonite는 pyrophyllite 구조에서 octahedral 시트에 Al^{3+} 이온대신에 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온이, tetrahedral 시트에 Si^{4+} 이온대신에 Al^{3+} 이온이 치환된 구조이다. 따라서 전체적으로 음전하량을 띠고 있고 이때 치환된 정도에 따라 montmorillonite의 순수 전하량이 다르게 나타난다. 또한 전체적으로 전하의 평형을 맞추기 위하여 실리케이트층 사이에 교환 가능한 양이온과 물분자를 함유하고 있다. 표 2는 미국에서 채취되는 montmorillonite의 종류들을 열거한 것으로서, Otay-타입 시료의 경우에는 음전하 거의 전부가 octahedral 시트에 존재하고 Chambers-타입의 경우에는 15-50%가 tetrahedral 시트상에 존재함을 알 수 있다. 그림 2(e)는 수화된 vermiculite의 구조로서 두 실리케이트층 사이에 물분자가 hexagonal array를 이루면서 Mg^{2+} 이온에 의해 결합된 구조를 나타낸다. 다음의 식은 미국 펜실바니아주 West Chester 지역에서 발견되는 vermiculite의 구조로서, pyrophyllite 구조에서 tetrahedral 시트의 상당부분에서



동질이상치환(isomorphous substitution)이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림 2(f)는 mica group에 속하는 muscovite의 구조로서 이상적인 구조는 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 인데, 즉 pyrophyllite 구조에서 tetrahedral 시트의 Si^{4+} 이온이 Al^{3+} 이온으로 치환된 구조로서 양전하의 부족은 실리케이트

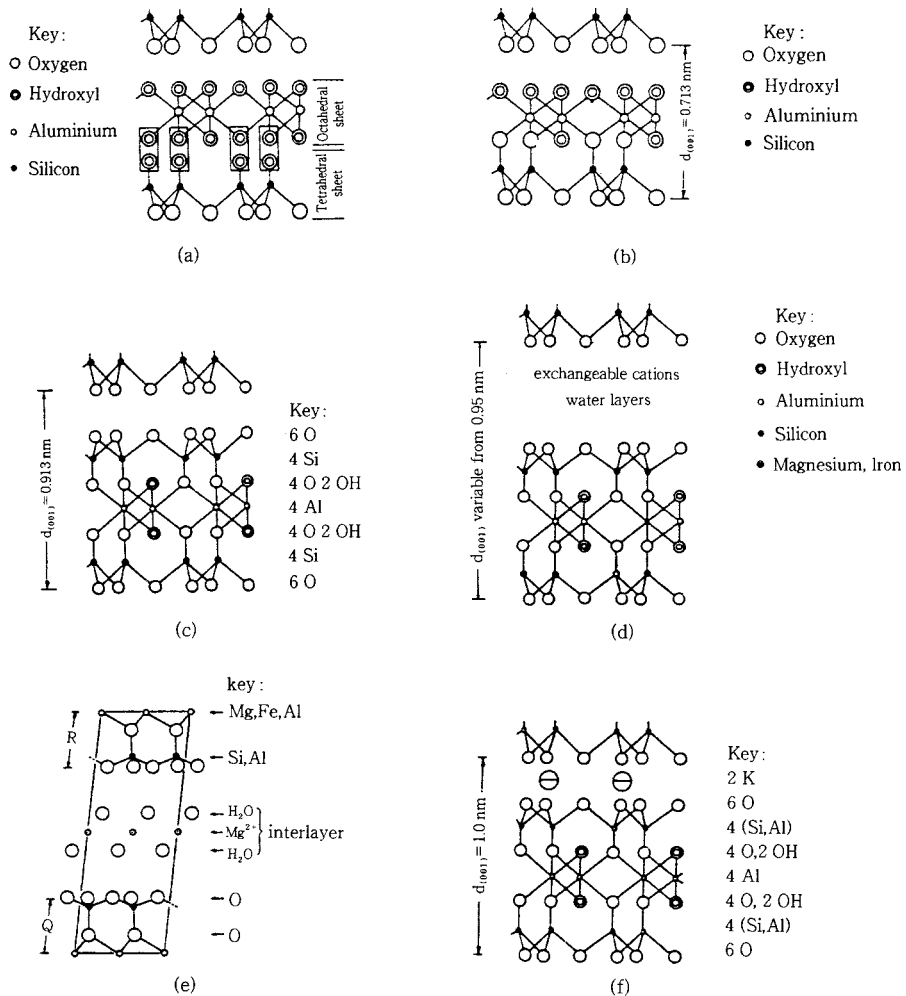


그림 2. 대표적인 clay 미네랄의 층상 구조 : (a) 판상 실리케이트의 기본구조, (b) kaolinite, (c) pyrophyllite, (d) montmorillonite, (e) magnesium-vermiculite, (f) muscovite.

층간에 K^+ 이온 삽입에 의하여 평형이 이루어지고 있다. 그림 3은 동아시아 주변의 clay 미네랄의 분포를 보여주는데,¹¹ 대한민국 남쪽 대륙붕 지역에서는 illite가 주로 발견되는 반면에 일본 북부 연근해에서는 montmorillonite가 illite 보다 많이 산재하고 있음을 알 수 있다.

2.2 Clay의 유기화

Na-montmorillonite는 물에 의해서 팽윤이 가능하지만 그 외에 다른 유기물의 층간 침투는 불가능한 것으로 알려져 왔다.¹² 이는 층간거리가 겨우 0.24 nm 정도밖에 안되기 때문인데, 유기물의 층간 침투를 용이하게 하기 위해서 양이온 성격의 head group과 친유성의 tail group으로 이루어진 유기화제를 이용하여 clay의 친유성을 증대시킬 필요가 있

다. 이때 양이온 성격의 head group은 clay 표면에 존재하는 sodium 이온을 교환하는 역할을 하며 친유성의 tail group은 유기물과의 상호작용을 증대시키고 실리케이트 층간거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다고 보고되고 있다. 표 3은 현재 연구에 자주 사용되는 유기화제의 종류들이다.

수용액 상에서의 clay의 유기화 반응을 제어하기 위해서는 clay의 팽윤 과정을 이해하는 것이 유리한데, 일반적으로 높은 팽윤능력을 보이는 montmorillonite를 모델로 오랫동안 이용하여 왔다.^{8,24-26} Montmorillonite는 수용액 상에서 농도에 따라 region 1, 2, 3의 단계를 보이는데, region 1에서는 전체의 결정형태는 그대로 유지한 채 d -spacing이 $\sim 1 \text{ nm}$ 에서 2.2 nm 로 증가한다. 이때 팽윤의 원인은 실리케이트

표 1. 결정성 Clay 미네랄의 분류^{8,9}

Type	Formula unit charge (x)	Group	Series	Species	Structural varieties ^a	Chemical varieties ^a
1:1	~0	Kaolinite	Diocahedral	Kaolinite	Kaolinite Nacrite Dickite <i>b</i> -Axis disordered kaolinite	
		Serpentine	Triocahedral	Halloysite Antigorite Chrysotile		Metahalloysite(dehydrated) Amesite (Fe ²⁺) Cronstedtite
	~0	Pyrophyllite-talc	Diocahedral Triocahedral	Pyrophyllite Talc		Minesotaitite(Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , H ⁺)
2:1	~0.25-0.6	Smectite or montmorillonite	Diocahedral	montmorillonite		Beidllite(Al ³⁺ for Si ⁴⁺) Nontronite(Fe ³⁺ for Al ³⁺) Volkonkoite(Cr ³⁺ for Al ³⁺) Sauconite(Zn ²⁺ for Mg ²⁺) Hectorite(Li ⁺ for Mg ²⁺)
	~0.6-0.9	Vermiculite	Triocahedral Diocahedral Triocahedral	Saponite Vermiculite Vermiculite		
	~0.9	Illite	Diocahedral Triocahedral	Illite Ledikite		
	~1.0	Mica	Diocahedral Triocahedral	Muscovite Phlogopite	2M, 3H, 1M 1M, 2M, etc	Paragonite(Na ⁺ for K ⁺) Biotite(Fe ³⁺ for Al ³⁺) Lepidolite(Li ⁺ for Al ³⁺) Zinnwaldite(Li ⁺ , Fe ²⁺)
	~2.0	Brittle Mica	Diocahedral Triocahedral	Magarite Clintonite		
2:1:1	Variable	Chlorite	Diocahedral Di-tri-octahedral Triocahedral	Donbassite Sudoite Pennine Clinocllore		

^a Only the more common are listed. The nature of isomorphous substitution indicated refers to the predominant cation types involved.

표 2. 미국에서 채취되는 대표적인 Montmorillonite의 화학구조^{8,10}

Type	Locality	Formula
Clay Spur	Wyoming	(Al _{1.54} Fe _{0.16} Mg _{0.33})(Si _{3.91} Al _{0.09})O ₁₀ (OH) ₂
Belle Fourche	South Dakota	(Al _{1.61} Fe _{0.18} Mg _{0.23})(Si _{3.87} Al _{0.13})O ₁₀ (OH) ₂
Upton	Wyoming	(Al _{1.55} Fe _{0.21} Mg _{0.26})(Si _{3.88} Al _{0.12})O ₁₀ (OH) ₂
Bentonite	Wyoming	(Al _{1.56} Fe _{0.03} Mg _{0.19})(Si _{3.58} Al _{0.15})O ₁₀ (OH) ₂
Polkville	Mississippi	(Al _{1.39} Fe _{0.10} Mg _{0.58})(Si _{3.94} Al _{0.06})O ₁₀ (OH) ₂
Chambers	Arizona	(Al _{1.37} Fe _{0.19} Mg _{0.46})(Si _{3.84} Al _{0.16})O ₁₀ (OH) ₂
Otay	Califonia	(Al _{1.32} Fe _{0.06} Mg _{0.71})(Si _{3.95} Al _{0.05})O ₁₀ (OH) ₂

층간에 존재하는 양이온의 수화현상이다. 반면에 Li⁺ 또는 Na⁺와 같은 작은 크기의 1가 이온을 함유하고 있는 montmorillonite의 경우에는 더 많이 팽윤 되는데 이를 region 2 팽윤이라고 한다. 즉 clay의 표면간에 형성된 electric double layer에 의하여 반발력이 발생하는데 이는 clay 시트간의 반데르발스력보다 커서 clay 시트의 분리가 가능하게 된다. 단지 이때 clay 시트의 말단과 표면간에 상호작용

(edge-to-face bond)만이 우세한데, 이로 인해 region 2 팽윤 상태에서는 paste 또는 겔과 같은 거동을 보이게 된다. 물의 함량이 더욱 증가하면 edge-to-face bond는 약간의 동요에 의해서도 제거가 가능한데, 이때의 상태를 region 3 팽윤이라고 한다. 표 4에 clay의 팽윤 과정을 요약하였다.

그림 4는 clay 분산액의 고분자 또는 전해질에 의한 분산상태를 잘 표현해 주는 그림이다. 그림 상에

표 3. 문헌상에 보고된 유기화제의 종류

Chemical formula	Nomenclature	Melting point(°C)	References
$\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$	Methylamine hydrochloride	228	13
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Propyl amine	-83	14
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Butyl amine	-50	15,16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	Octyl amine	-3	15,16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$	Decyl amine	13	16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	Dodecyl amine	30	15,16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	Hexadecyl amine	46	15,16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	Octadecyl(or Stearyl) amine	57	5,15,16
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	6-Aminohexanoic acid	205	17
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	12-Aminododecanoic acid	186	2,17
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	Tetramethyl ammonium chloride	>300	13
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_3)$	N-Methyl octadecyl amine	45	13
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Octadecyl trimethyl ammonium bromide		16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Dodecyl trimethyl ammonium bromide	246	13
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$	Diocadecyl dimethyl ammonium bromide		13,18-20
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$	Dimethyl benzyl octadecyl ammonium bromide		20
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$	bis(2-hydroxyethyl) methyl octadecyl ammonium chloride		20-22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+)\text{Br}^-$	1-Hexadecylpyridium bromide	69	23
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,6-Hexamethylene diammine	44	17
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	1,12-Dodecane diamine	70	17

표 4. 수용액상에서의 Montmorillonite의 팽윤거동⁸

Region or Stage	State of claywater system	X-ray diffraction pattern	Water content (gg ⁻¹)	Swelling pressure (dyne cm ⁻²)	Nature of Interlayer forces	
					Repulsive	Attractive
1	Solid, crystalline	Sharp ^a	0~0.7	$\sim 4 \times 10^9$	Cation hydration	Electrostatic
2	Paste-gel	Very diffuse maxima ^b	0.7~20	10^7 - 10^5	Diffuse double layer interaction	Frictional edge-to-face bonds
3	Gel-sol	Only central scatter	>20	$< 10^5$	Diffuse double layer interaction and thermal motion	Edge-to-face and edge-to-edge bonds

^a Basal spacings in this region are limited to ~ 2.2 nm. ^b Basal spacings in excess of 4 nm.

서 clay 표면에 고분자가 loop 또는 tail을 이루면서 충분히 덮여 있으면 서로의 접근을 방지하여 안정화를 이루고(steric stabilization), 또는 전해질의 첨가에 의하여 clay 표면에 양이온 (또는 음이온)을 많이 분포시키면 clay 표면에 형성되는 electrical double layer에 의하여 상호반발력이 우세하여 clay 분산액의 안정화를 이루게 된다(charge stabilization). 이때 적당량의 고분자나 전해질이 첨가되는 경우는 각각 interparticle bridging 또는 double layer repulsion 감소에 의하여 clay의 flocculation (coagulation)을 유발시켜 최종적으로 clay 응집체를 얻을 수가 있다. 따라서 유기화제의 친유성의

tail group은 이와 같이 clay 분산액의 flocculant의 역할을 하고 있다. 그림 5는 kaolinite 분산액의 응집 효율을 보여주는 그림으로서, polyanion < non-ionic polymer < polycation 순서로 효율성이 좋음을 나타내고 있다.²⁷

그림 6은 clay 응집체(agglomerate)의 구조를 보여 주는 그림으로서 clay 시트가 서로 달라붙어 크기가 증가하여 0.05-0.50 μm 미세결정을 형성하고 미세결정이 모여 1-10 μm 크기의 1차입자(primary particle)를 형성하며 이것들이 응집하여 100 μm 이상의 응집체를 이루게 된다.²⁸ 그림 7(a)는 clay 종류와 유기화제의 chain length에 따르는 d-

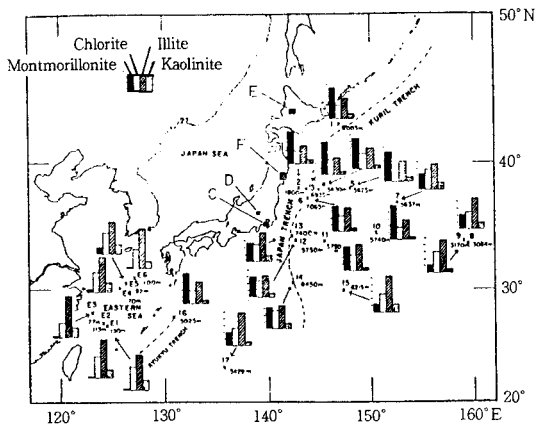


그림 3. 동아시아 지역의 clay 미네랄 분포도.

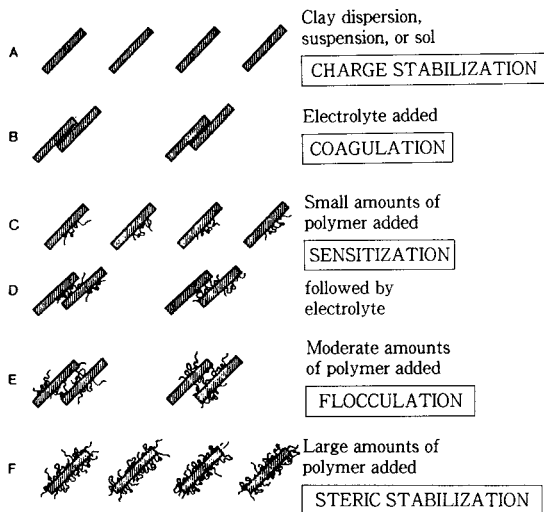


그림 4. 고분자 및 전해질 흡착에 의한 수용액상에서의 clay 미네랄의 분산 상황.

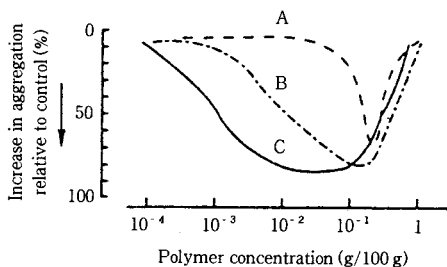


그림 5. 고분자 흡착이 kaolinite의 응집 효율에 미치는 영향 (curve A, polymethacrylic acid; curve B, polyvinyl pyrrolidone; Curve C, polyethyleneimine).

spacing의 변화를 보여주는 그림으로서 clay의 양이온 치환능(cation exchange capacity; CEC value)

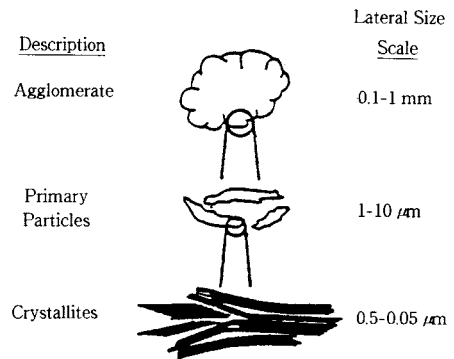
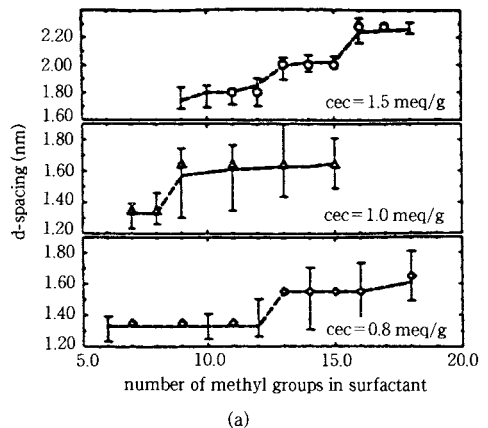
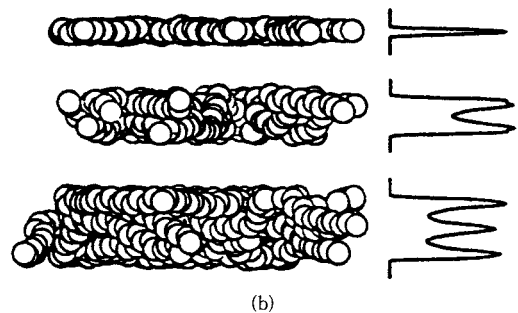


그림 6. 유기화 clay 응집체의 구조.



(a)



(b)

그림 7. Clay의 전하량 및 유기화제의 chain length가 clay의 d -spacing에 미치는 영향: (a) XRD 결과 (dashed line) 및 시뮬레이션 결과 (symbol), (b) 시뮬레이션 결과 snap shot 및 농도 분포 (monolayer, C9, CEC = 0.8 meq/g; bilayer, C11, CEC = 1.0 meq/g; trilayer, C19, CEC = 1.5 meq/g).

이 80 meq/100 g인 경우에는 탄소수가 13에서 d -spacing의 큰 증가를 보여주고 있는데 이는 실리카

표 5. Clay 나노복합재료 제조와 관련된 주요 업적

Year	Researcher	Content	Chareteristics/References
1963	D. J. Greenland	Intercalation of <i>PVA</i> from the aqueous solution using montmorillonite	IS ^a =5.2 Å/30
1965	A. Blumstein (U. of Delaware)	Polymerization-intercalation of <i>PMMA</i> using montmorillonite	IS=7.6 Å/31
1973	C. W. Francis (Oak Ridge)	Intercalation of <i>PVP</i> from the aqueous solution using montmorillonite	IS=20 Å/32
1974	K. K. Parikh (Lowell)	Polymerization-intercalation of <i>PAN</i> using montmorillonite	IS=9.6 Å/33
1976	T. Sakamoto	Polymerization-intercalation of <i>polyamide</i> using caprolactam and montmorillonite treated with protonated 6-Aminocaproic acid	IS=13.1 Å/34
1981	H. Takahara (Waseda Univ.)	Polymerization-intercalation of <i>polystyrene</i> using montmorillonite treated with Stearytrimethyl ammonium	IS= ~22 Å/13
1987	O. Kamigaito (Toyota)	<i>Polyamide</i> nanocomposite synthesis using caprolactam and montmorillonite treated with protonated 12-Aminolauric acid	IS=51~210 Å/2
1988	C. Kato (Waseda Univ.)	Polymerization-intercalation of <i>PAN</i> , firstly for kaolinite : Kao-DMSO Kao-ammonium acetate AN-intercalation polymerization(Kao-PAN)	IS=7.1 Å/35
1993	E. P. Giannelis (Cornell Univ.)	Direct intercalation of <i>polystyrene</i> melts in layered montmorillonite using dioctadecyldimethylammonium ion as an intercalant	IS= ~22 Å MW=35,000 and 400,000 25 hr at 165 °C/4
1994	E. P. Giannelis (Cornell Univ.)	Montmorillonite / <i>epoxy</i> nanocomposite using bis(2-hydroxyethyl) methyl tallow-alkyl ammonium as an intercalant	Step by Step Curing, Exfoliated/21
1994	T. J. Pinnavaia (M.S.U.)	Montmorillonite/ <i>epoxy</i> nanocomposite using long chain(n>=12) alkyl ammonium ion as an intercalant and jeffamin 2000 as a curing agent	Subambient Tg-System, Exfoliated/36
1996	E. P. Giannelis (Cornell Univ.)	Montmorillonite/ <i>poly(ε-Caprolactone)</i> nanocomposite using 12-aminododecanoic acid as an intercalant	Exfoliated/37
1996	C. Deterlier (U. of Ottawa)	Synthesis of Kao/ <i>PEG</i> by direct intercalation of PEG melts using Kao-DMSO	IS=4.0 Å, MW=1,000 and 3,400/38
1997	O. Kamigaito (Toyota)	Preparation of montmorillonite/ <i>PP</i> nanocomposites by compounding method	80% Increase in Dynamic Modulus/5

^a IS indicates interlayer spacing.

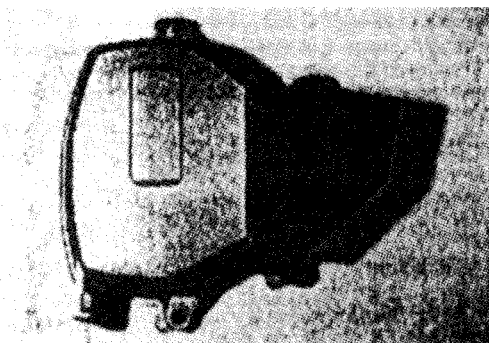
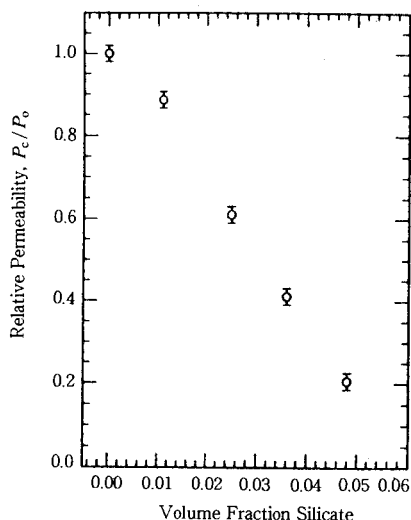


그림 8. NCH 나노복합재료의 사출 성형품인 timing belt cover.

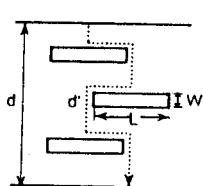
이트층 사이에서 유기화제의 배열이 monolayer에서 bilayer로 전이함에 기인한다. 마찬가지로 양이온 치환능이 큰 경우는 *d*-spacing 전이가 100 meq/g의 경우에서 알 수 있듯이 chain length가 작은 값에서 관찰된다. 이는 clay의 단위 면적당 치환된 유기화제의 양이 많아서 쉽게 monolayer를 형성할 정도로 되기 때문에 작은 chain length에서도 bilayer로 전이하는 것이다.²⁹ 그림 7(b)는 이에 대한 분자모델링 결과로서 각각 monolayer, bilayer, trilayer 구조를 찾아 볼 수 있다.

표 6. Clay/Nylon 나노복합재료 (NCH-5) 의 물성²

Specimen montmorillonite (wt%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Charpy impact strength(KJ/m ²)	HDT at 18.5 Kg/cm ² (°C)	Rate of water absorption 23 °C, 1day(%)
NCH-5(4.2)	107	2.1	2.8	145	0.51
NCC-5(5.0)	61	1.0	2.2	89	0.90
Nylon 6(0)	69	1.1	2.3	65	0.87



(a)



Total path of a diffusing gas
 $d' = d + d \cdot L \cdot V_f / 2W$
 d : thickness of a film
 L : length of a clay
 W : width of a clay
 V_f : volume fraction of a clay
Tortuosity factor
 $t = d' / d$
 $= 1 + L \cdot V_f / 2W$
Equation for a permeability coefficient
 $P_c = P_p / t$
 $= P_p / (1 + L \cdot V_f / 2W)$
 P_p : permeability coefficient of a matrix polymer

(b)

그림 9. Clay/poly (ε-caprolactone) 나노복합재료의 수증기 투과능 (a) 및 투과 모델 (b).

3. 연구개발 현황 분석

표 5는 지금까지 clay 나노복합재료의 개발 역사를 보여주는데, clay 나노복합재료의 제조법으로 1960년대 이후로 주로 사용되던 방법은 용액법임을 알 수 있다. 이 당시 마찬가지로 Delaware대학의 Blumstein 교수, 일본의 Sakamoto 등에 의하여 중

합법으로 각각 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드 삽입형 나노복합재료가 연구되고 있었음을 알 수 있다. 특기할 사항은 1987년 Toyota CRDL에서 12-aminolauric acid 처리된 clay를 이용하여 폴리아미드 박리형 나노복합재료를 개발하였다. 그림 8은 Toyota 연구진들에 의하여 개발된 clay/Nylon 나노복합재료로 만들어진 timing belt cover의 외관 사진이고 표 6은 clay/Nylon 나노복합재료의 기계적 물성을 보여준다. 특히 4.2 wt% clay의 첨가에 의해서도 충격강도의 저하 없이 인장강도와 탄성계수가 약 100% 정도가 증가하는 놀라운 결과들을 찾아 볼 수 있다(표 6의 NCH-5). 대비적으로 일반적인 무기물 충전제에 의해서는 인장강도와 탄성계수가 거의 변화가 없거나 다소 감소함을 알 수 있다. 그림 9는 미국 코넬대의 Giannelis 교수팀에서 중합법에 의하여 clay/poly(ε-caprolactone) 박리형 나노복합재료를 개발하여 수증기의 투과능을 측정함으로써 약 5 vol%의 clay 첨가에 의하여 400% 정도의 수증기 투과억제능 향상 효과를 얻었다. 이는 clay 미네랄의 구조가 aspect ratio 30~1000 정도인 동전 모양의 시트상 구조로 인하여 수증기의 투과경로를 길게 함으로써 분자의 투과도가 낮아지게 된다.^{39,40}

한편, 1980년대 말까지만 해도 유기화 clay에 직접 삽입 가능한 성분으로는 단량체와 같은 저분자량에 국한된 것으로 인식되고 있었는데, 코넬대학의 Giannelis 교수팀에 의하여 폴리스티렌 용융체가 직접 삽입이 가능한 것이 보고되고 이를 이용하여 전 단력/인장력 하에서 clay의 박리를 이루자는 연구가 진행되어, 1997년 일본 Toyota CRDL에서 maleic anhydride-co-PP 올리고머를 이용하여 PP 박리형 나노복합재료를 개발하였음을 발표하였다. 그림 10은 Toyota 연구진에 의하여 고안된 박리 기구로서 관능성기를 갖는 고분자를 먼저 clay 층간으로 침투시켜 이에 의하여 뒤이은 폴리프로필렌의 침투가 용이하도록 설계되었다. 이러한 관능성기를 갖는 고분

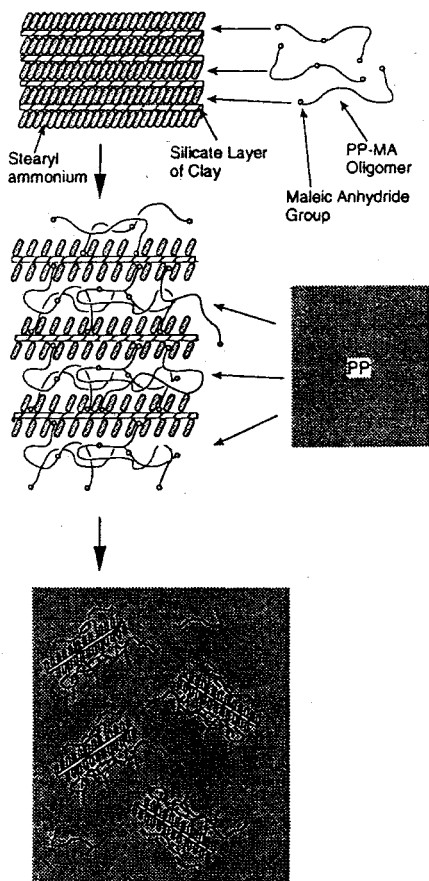


그림 10. Toyota 연구진에 의하여 고안된 clay의 박리 기구.

자의 박리기구는 아직 완벽하게 규명되어 있지는 않지만 Toyota 연구진은 고분자의 관능기와 실리콘 이트층간의 상호작용이 삽입과 박리 현상의 원인이라고 설명하고 있다.⁵⁻⁷ 그림 11은 올해 2월에 미국 Montel North America사와 GM사에서 공동연구를 통하여 clay/TPO 나노복합재료를 이용하여 자동차의 도어와 후면 판넬을 사출성형 제작하였음을 발표하는 모습이다.⁴¹ 표 7은 세계의 우수 연구소 및 회사에서의 점토분산 고분자 나노복합재료의 연구개발 현황을 보여주고 있고, 이 외에도 미국 오하이오 주의 고분자 관련 대학 5개(Akron대학, Case Western Reserve대학, Ohio주립대, Toledo대학, Cincinnati대학)의 30명의 교수진들로 이루어진 EPIC 나노복합재료 컨소시엄의 결성(1999년 2월) 등은 이 분야에서 주목할 만한 사항이다.

지금까지 clay 분산 기술분야에서 주요 연구관심점



그림 11. Clay/TPO 나노복합재를 이용하여 사출성형 제작된 자동차 도어 및 후면 판넬.

은 공통적으로 고분자 또는 단량체의 clay층 사이의 삽입과정 및 clay층의 박리 현상이었고, 주로 X-선회절법, IR, NMR, TEM 및 열분석 등의 방법을 이용하여 왔다. 한 예로 미시간 주립대의 Pinavaia 교수팀 및 코넬대의 Giannelis 교수 그룹에서는 에폭시수지를 이용하여 clay의 삽입 및 박리 기구에 대한 연구를 많이 하여 왔다. 표 8은 hexadecyl ammonium을 이용하여 전하량이 다른 clay 내의 에폭시수지의 삽입 현상에 관하여 연구한 것으로 에폭시수지의 삽입 전에는 clay 층 사이의 유기화제의 상태, 즉 유기화제의 크기 및 clay의 전하량에 따라서 clay 층간거리가 변하지만 에폭시수지가 삽입된 후에는 34-35 Å 정도로 일정하게 됨을 알아내고 이로부터 그림 12와 같은 모델을 제시하였다.^{16,43} 즉 에폭시수지가 삽입된 경우에는 유기화제의 배향이 clay 시트에 수직방향으로 배열하여 clay 층간거리는 clay의 종류에는 무관하고 유기화제의 chain length에 의해 결정됨을 나타낸다. 그림 13은 유기화제의 Bronsted acidity에 따르는 clay의 박리효과에 관한 결과로서, 1급, 2급 아민의 경우에는 박리가 일어나지만 3급, 4급 아민의 경우에는 clay의 박리가 일어나지 않음을 보여준다. 즉 acidity가 클수록 박리가 잘됨을 보여주는데, 이는 중합법에 의한 clay 나노복합재 제조의 공통적인 현상으로 삽입된 단량체가 유기화제로부터 수소이온의 이동을 통한 개환 반응을 동반하여 중합이 진행되기 때문이다.¹⁶ 그림 14는 clay의 이온교환 정도에 따른 박리효과를 보여 주는 그림인데, propyl amine의 유기화 반응을 한번 한 경우(3A-mont-1x)는 16.6 Å에서 XRD 피크가 관찰되어 완벽한 박리가 일어나

표 7. Clay분산 고분자 나노복합재료의 연구개발 현황^{a,42}

Company	Location	Polymer type	Role
Toyota Central R&D Lab Inc.	Nakakute, Aichi, Japan	Nylon6	Original technology developer; no current uses of nanocomposites
Ube Industries	Ube City, Japan	Nylon 6, nylon 66, nylon 12	First Toyota licensee and developer of nylon 6 compounds for use in timing belt cover
Nanocor	Arlington Heights, IL	Focus on, but not limited to, nylon, polyester, PP	Nanocor was created by Amcol International to develop nanocomposite technology using its own patents and nonexclusive Toyota license
Dow Chemical	Midland, MI	Not specified	Participant with Magna International in study of nanocomposites use in vehicle manufacture
ICI Polyester	Middlesbrough, England	Polyester	Commercializing clear barrier film using nanocomposite coating
Ford Motor	Dearborn, MI	Polypropylene	Evaluating nanocomposites for interior and exterior automotive applications
Allied Signal	Dearborn, MI	Nylon 6	Holds patents on nanocomposites
Solutia Inc.	St. Luis, MO	Nylon 6, 66, and copolymers	Company has developed technology and is eyeing automotive applications
Claytec	Lansing, MI	Epoxy	Startup by professor at Michigan State University; commercializing epoxy end-uses
DuPont	Wilmington, DE	Fluoropolymers	Holds patent that is apparently aimed at using nanocomposites as coatings
Industrial Technology Research Institute	Taipei, Taiwan	Conducting polymers, polystyrene, and polyester	Searching for compounds with improved antistatic, gas barrier, and mechanical properties

^a Partial list of companies developing nanocomposite technology. Numerous other development programs are confidential or academic in nature.

표 8. 전하량이 다른 Clay들의 유기화 후 및 에폭시수지 삽입 후의 구조 변화

Clay	CEC ^a (meq/100 g)	Air-dried d_{001} , Å	Cation orientation ^b	Epoxy solvated, Å
Hectorite	67	18.0	bilayer	35.3
Montmorillonite	90	17.5	bilayer	34.1
Fluorohectorite	122	28.0	paraffin	33.7
Vermiculite	200	28.6	paraffin	34.9

^a Cation exchange capacity, meq/100 g of clay. ^b Orientation of the alkylammonium ion under air-dried conditions.

지 않았음을 알 수 있는 반면에, 3A-mont-3x 처럼 유기화 반응을 3번 한 경우는 clay의 박리가 일어남을 관찰할 수 있었다. 이는 그림 14(b)처럼 이온교환 반응이 덜된 경우는 잔존하는 수화된 상태의 sodium 이온이 clay의 박리를 저해하는 pinning 효과를 보이기 때문이다.¹⁴

또한, Giannelis 교수팀은 폴리스티렌 용융체의 실리콘에이트층 사이로의 삽입과정을 kinetics 입장에서 연구하여 그림 15와 같이 effective diffusion

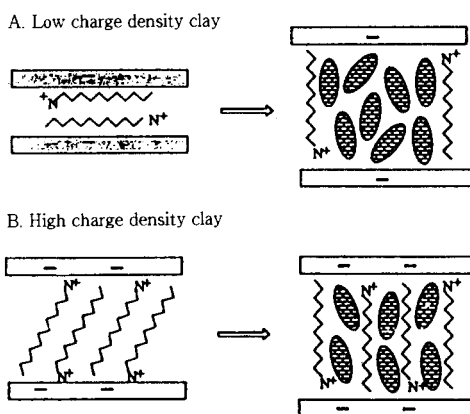


그림 12. 전하량이 다른 clay들의 유기화 후 및 에폭시수지 삽입 후의 구조 변화에 대한 모델.

rate가 중량평균 분자량에 대해서 선형적으로 감소함을 발견하고 또한 이 값이 고분자 용융체의 self-diffusion rate 값과 큰 차이가 없으므로 부터 폴리스티렌의 삽입은 일반적인 압출성형 조건에서 충분히 삽입이 가능함을 보고하였다.²⁸ 표 9는 유기화제

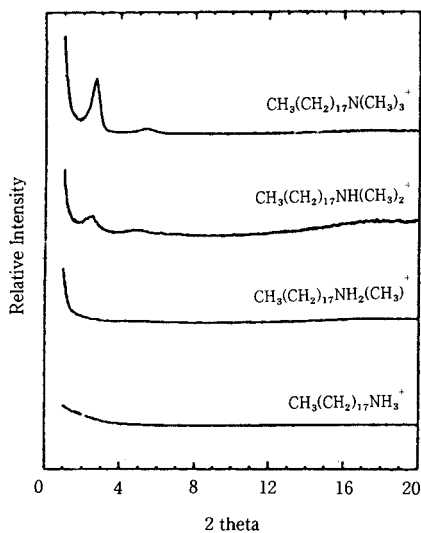


그림 13. 유기화제의 Bronsted acidity에 따르는 clay의 박리효과.

의 종류와 치환 정도에 따르는 폴리스티렌의 삽입능에 미치는 영향을 보여주는데, montmorillonite(CEC = 80 meq/100 g)와 saponite(CEC = 100 meq/100 g)를 octadecyl amine으로 치환한 M18과 S18의 경우에는 유기화제가 monolayer를 형성하여 초기 층간간격이 작아 폴리스티렌의 삽입이 불가능하고, F2C18는 fluorohectorite(CEC = 150 meq/100 g)를 dioctadecyldimethyl ammonium 이온으로 치환한 경우인데, 이 경우는 clay와 고분자의 친화력을 감소시켜 immiscible 하게 만들어 고분자의 clay 층 사이로의 삽입을 불가능하게 만든다.⁴⁴ 즉 적당한 정도의 surface coverage를 이룰 수 있도록 하는 것이 고분자의 삽입능을 결정하는 주요 사항을 보여준다. 마찬가지로 그림 16은 폴리스티렌의 극성을 변화시킬 수 있는 유도체 (poly(vinylcyclohexane), poly(3-bromostyrene), polyvinylpyridine, 극성은 PVCH < PS < PS3Br, PVP 순서임)를 이용하여 삽입능을 비교한 것으로 PVCH는 극성이 적어 clay 층 사이로 삽입이 안 되고 PVP의 경우는 삽입된 상태가 PS의 경우보다 X-ray 피크가 작고 반가폭이 커지는 것으로부터 disorder된 상태임을 알 수 있다.

4. 차후 연구 동향

Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 열가

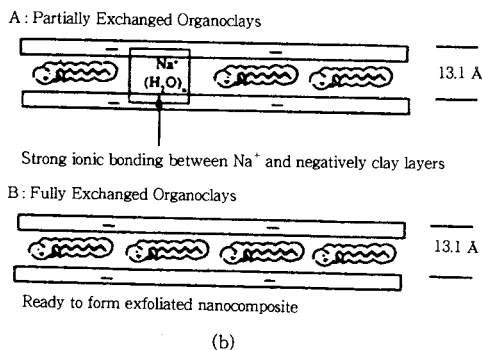
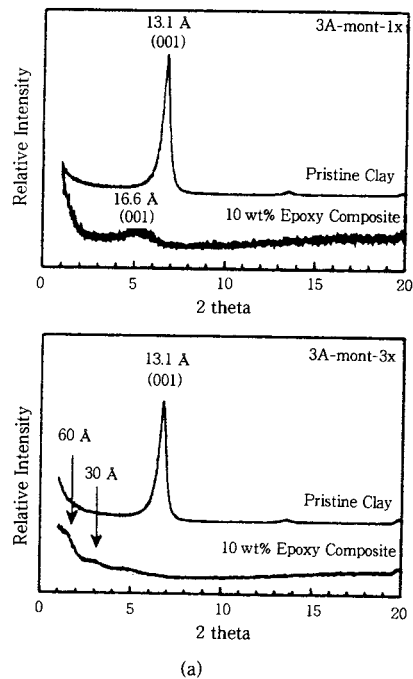


그림 14. Clay의 이온교환 정도에 따른 박리효과 (a) 및 그에 대한 모델 (b).

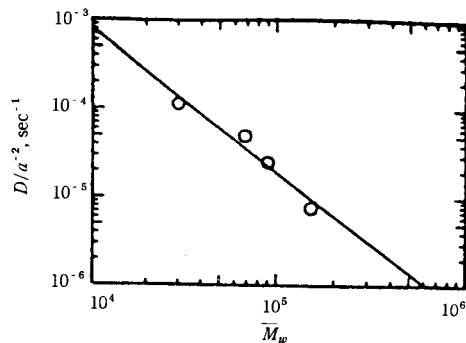


그림 15. 폴리스티렌 용융체의 실리케이트층 사이로의 분자량이 effective diffusion rate에 미치는 효과.

표 9. 유기화제의 종류와 치환정도에 따른 폴리스티렌의 삽입능에 미치는 영향

OLS	Area/cation, nm ²	Area/chain, ^a nm ²	Initial gallery height, ^b nm	Final gallery height, nm	Net change, nm	Model
M18	0.72	0.72	0.75	0.75	0	
S18	0.58	0.58	0.83	0.83	0	
F18	0.39	0.39	1.33	2.16	0.83	intercalated
FQ18	0.39	0.39	1.57	2.69	1.12	intercalated
M2C18	0.72	0.36	1.43	2.25	0.82	intercalated
S2C18	0.58	0.29	1.50	2.35	0.85	intercalated
F2C18	0.39	0.20	2.85	2.85	0	immiscible

^a Area per unit cell of aluminosilicate layer is 0.465 nm². ^b Gallery height = $d_{001} - 0.95$ nm.

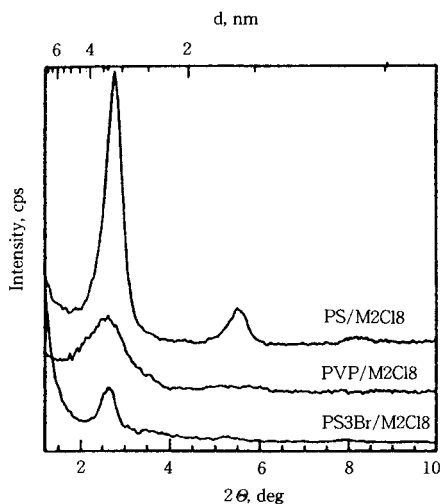


그림 16. 폴리스티렌의 유도체의 극성이 삽입능에 미치는 효과.

소성 플라스틱, 일래스토마, 선진복합재료와 코팅 분야에 중요한 상업적 응용이 기대되는 기술로서, 특히 다음의 5가지의 성능 면에서 상당한 향상을 기대할 수 있겠다. 즉 고분자수지의 내충격성, 인성 및 투명성의 손상 없이 강도와 강성도, gas와 liquid 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온안정성을 높일 수가 있다. 상기한 주요 상업적 응용분야기술을 지원하기 위해서는 기초연구로서 clay/양이온/고분자의 상호작용에 따른 고분자의 clay 층 사이로의 삽입과정 및 clay 층의 박리 현상에 관한 연구, clay 나노입자의 분산상태에 따른 유변학적 해석, clay 분산 나노복합재료의 기계적 물성 연구 등이 선행되어야 할 것이고, 이는 clay 분산 유/무기 나노복합재 제조의 핵심기술이기도 하다.

4.1 분자모델링 기법을 이용한 Clay/양이온/고분자의 상호작용에 관한 연구

Clay의 구조와 유기화제로 사용되는 양이온 성격

의 alkyl ammonium 이온 및 매트릭스 고분자의 구조에 따르는 실리케이트층 사이에서의 상호작용에 관한 연구를 분자모델링 기법으로 수행함으로써 고분자의 실리케이트층 사이로의 삽입원리 규명과 삽입능을 평가한다. 이는 최종적으로 고분자가 삽입된 clay의 박리현상의 분자레벨의 원인 규명을 제공하여 줄 것이라 생각된다.

4.2 고분자의 Clay층 사이로의 삽입과정 및 Clay층의 박리 현상에 관한 연구

Clay의 구조와 유기화제로 사용되는 양이온 성격의 alkyl ammonium 이온의 구조에 따르는 특정 고분자의 실리케이트층 사이에서의 상호작용에 관한 연구를 수행함으로써 고분자의 실리케이트층 사이로의 삽입원리 규명과 삽입능을 평가하고 최종적으로 이들의 박리 현상에 미치는 영향에 대해서 연구한다. 이는 유기화제의 선정 및 설계기술 확보에 기본적인 정보를 제공하게 될 것이고, 이로부터 우리가 얻을 수 있는 정보는 삽입과 박리 기구의 이해, clay 타입의 최적화, 이온교환 반응의 최적화, 분자모델링 기법에 의한 예측의 검증 등이 있다.

4.3 Clay 나노입자의 분산상태에 따른 유변학적 해석

일반적으로 높은 표면적을 갖는 무기입자가 충전된 고분자수지는 높은 점도를 보이고 유동성이 복잡하게 되는데, 어떠한 문헌에서도 clay 나노입자가 분산된 고분자 용융체의 유변학적 특성이 clay 나노입자의 농도효과, 나노입자 모양의 효과, 삽입/박리 정도의 효과 및 유기화제의 영향 등이 보고되지 않았다. 따라서 이에 관한 연구를 수행하여 연구결과를 정립한다.

4.4 Clay 분산 나노복합재료의 기계적 물성 연구

아직 현재 clay 나노입자가 고분자수지의 기계적 물성에 미치는 결과는 다소 찾아 볼 수 있으나 아주 제한적이라고 생각된다. 이를 위하여 박리정도를 제

어하여 clay 나노블락의 aspect ratio를 조절하고, 이들 구조의 정량화 결과와 기계적 물성과의 상호관련을 연구한 후 고분자 나노복합재료의 기계적 성질과 일반적인 무기물 강화 복합재료의 기계적 성질을 비교한다. 그리고 clay 나노복합재료의 기계적, 열적 성질의 급격한 향상의 원인을 밝힌다.

또한, 각 분야의 상업적 중요성 및 응용기술 연구로는 다음과 같다.

4.5 열가소성수지 분야

현재 범용고분자 시장에서 유리섬유를 충전제/강화제로 사용한 제품들이 대부분인데, 대표적인 경우로 유리섬유강화 폴리프로필렌수지는 자동차의 내, 외장재로 그리고 유리섬유강화 스티렌수지는 가전제품의 하우징으로 많이 사용되는데 이때 사용되는 유리섬유의 양은 30~40 wt% 정도로서 이와 같은 기계적 물성을 구현하기 위해서는 점토광물은 단지 10 wt% 이하로서도 가능하다. 특히 낮은 탄성율을 가지는 폴리에틸렌의 경우는 성능/원가 면에서 매우 효과적인 방법으로 간주되고 있다. 또한 압출, 사출시, 기존의 섬유/미네랄 강화수지 보다도 적은 양의 강화제를 사용하기 때문에 공정성 면에서 매우 유리하다. 또한 몰딩 및 툴링 과정 중에 abrasion이 덜할 것이라 생각된다. 그리고 점토광물의 시트상인 특징을 이용하여 고분자 수지의 기체, 수분 투과성을 저하시키는 기능성을 부여해줄 수 있는 장점이 있는데, 식품포장산업에서 폴리프로필렌 포장재와 음료용기의 PET 병의 산소 투과억제용 및 자동차의 연료저장탱크의 연료가스의 투과억제용으로 clay 분산 폴리프로필렌, PET 나노복합재 제조 기술 개발이 요구된다. 컴파운딩법에 의한 점토광물 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 압출기를 이용한 컴파운딩 기술이고 천연점토광물의 저렴성 때문에 성능/원가 면에서 매우 유리하므로 국내 많은 중소 컴파운딩업체의 투자를 유도할 수 있는 분야의 산업이고 따라서 국내 고분자 컴파운딩 기술의 향상에도 영향을 미치리라 생각된다.

4.6 일래스토마 분야

고분자 일래스토마에서 첨가되는 카본블랙, 실리카분말을 clay 나노입자로 대체하는 경우 일래스토마의 강도, 강성도, 내열성 및 방염성 등의 물성향상이 기대되고 있고, 소량의 clay의 첨가에 의하여서도 일래스토마의 수분흡수율과 인장성질을 감소시킬 수가 있어서 재료의 설계 면에서 매우 유리하다. 이와 같이 clay 첨가 일래스토마의 용도는 타이어, 벨

트, 호오스, 실(seal) 등의 현재 일래스토마 응용제품을 대체할 것이다.

4.7 고분자코팅 분야

현재 실리카분말은 아크릴수지 및 실리콘수지 코팅분야에서 경도의 향상, 내scratch성의 향상 및 내마모성 증대의 목적으로 많이 사용되는데, 이를 나노 스케일의 clay 분산 나노복합재료로 대체할 경우 이들 물성의 상당한 증대를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 내구성, 투명성, 가스의 투과 억제성 및 방염성 면에서도 상당한 잇점을 얻을 것으로 기대되고 있다. 따라서 차후 식품포장 용지 및 필름의 코팅과 부식억제, 방염성 코팅 및 자동차의 헤드라이트 렌즈용 투명 코팅과 내구성 마루 코팅 등에 용도 전개가 기대된다.

4.8 선진복합재료 분야

탄소섬유에 에폭시수지 또는 불포화 폴리에스터수지가 함침된 선진복합재료는 우주항공 분야의 응용 목적으로 많이 연구되어 왔는데 가장 큰 문제는 취약하고 delamination이 쉽게 된다는 점이다. 일반적으로 매트릭스 수지의 취성과 delamination 정도를 개선시키기 위하여 고무를 첨가하여 이용하여 왔는데, 이 방법은 매트릭스 수지의 강성도와 내열도의 저하를 유발시키는 문제점이 있다. 이를 나노 스케일의 clay 분산 나노복합재료로 대체하였을 경우 위와 같은 매트릭스 수지의 강성도와 내열도의 저하 없이 복합재료의 취성과 delamination 의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

5. 결 론

Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 기존의 무기 충전제/강화제의 입자 크기를 나노 스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합체의 단점을 한층 보완시키고자 하는 목표로 하고 있으며, 성능/원가 면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술로 판단되고 있다. 또한 경제성 및 기술적인 문제를 고려할 경우 컴파운딩법이 유리한 것으로 생각되며 현재 전세계의 연구동향도 컴파운딩법에 의한 clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술의 연구에, 특히 당분간은 삼입 및 박리의 원인 규명에 초점이 맞추어져 있다. 국내의 clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 아주 미미한 상태라고

생각되며 현재 선진국과 점토광물의 이해 및 분리 정제, 그리고 유기화제의 설계, 제조공정 등에서 상당한 열세를 보인다. 그러나 앞으로 국내에서도 점토광물의 박리, 분산 기술이 확보되어 컴파운딩법에 의한 clay 분산 유/무기 나노복합체 제조 기술이 성공적으로 진행된다면, 국내 중소 컴파운딩업체의 투자를 유도할 수 있는 분야의 산업이고 따라서 국내 고분자 컴파운딩 기술의 향상에도 영향을 미치리라 생각된다. 또한 앞에서 언급한 기술들은 자연히 발전할 전망이 있어 이에 대한 산업이 국내에서도 태동될 것이라 생각된다. 따라서 우선적으로 선행되어야 할 것은 clay의 이해 및 박리, 분산 기술의 확보에 있고 이에 대한 기술은 조만간에 선진국과 대등할 것이라 생각된다. 이의 해결과 동시에 고분자수지의 강도와 강성도, gas와 liquid의 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온안정성을 한층 높인 열가소성수지, 일래스토마, 코팅제, 선진복합재료의 개발을 통하여 21세기의 신소재 연구개발에 한 중심축을 이룰 것이라 여겨진다.

참 고 문 헌

1. J. N. Israelaachvil, "Introduction & Surfaces Forces", 2nd ed., chap. 11, Academic Press, 1992.
2. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
3. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
4. R. A. Vaia, H. Ishi, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
5. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
6. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
7. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
8. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", chap. 1, Elsevier, 1979.
9. R. C. Mackenzie and B. D. Mitchell, *Clay Mineralogy, Earth Science Reviews*, **2**, 47 (1966).
10. C. E. Weaver and L. D. Pollard, "The Chemistry of Clay Minerals", pp. 69-73, Elsevier, 1973.
11. K. Oinuma and K. Kobayashi, "14th National Conference on Clays and Clay Minerals", pp. 209-219.
12. PEO 용융체도 Na-montmorillonite에 직접 삽입이 가능한 것으로 보고되고 있다.
13. C. Kato, K. Kuroda, and H. Takahara, *Clays and Clay Minerals*, **29**(4), 294 (1981).
14. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
15. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573 (1994).
16. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. J. Pinavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
17. M. S. Wang and T. J. Pinavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
18. G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**(11), 2211 (1997).
19. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogihara, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, **35**, 389 (1997).
20. Private Communication.
21. P. B. Massersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
22. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**(9), 1597 (1995).
23. F. Ohashi and A. Oya, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3403 (1996).
24. S. Karaboni, B. Smith, W. Heidug, J. Urai, and E. van Oort, *Science*, **271**, 1102 (1996).
25. E. S. Boek, P. V. Convey, and N. T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12608 (1995).
26. N. T. Skipper, K. Refson, and J. D. C. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **94**(11), 7434 (1991).
27. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", chap. 5, p. 110, Elsevier, 1979.
28. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
29. E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis, *J. of Chem. Phys.*, **108**(17), 7410 (1998).
30. D. J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, **18**, 647 (1963).
31. A. Blumstein, *J. Polym. Sci.: Part A*, **3**, 2653 (1965).
32. C. W. Francis, *Soil Science*, **115**(1), 40 (1973).
33. R. Blumstein, A. Blumstein, and K. K. Parikh, *Applied Polymer Symposium*, No. 25, 81 (1974).
34. J. Patent 109, 998.
35. Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, and C. Kato, *Clays and Clay Minerals*, **36**(4), 343 (1988).
36. T. Lan and T. J. Pinavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
37. P. B. Massersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
38. T. T. Tunney and C. Detellier, *Chem. Mater.*, **5**, 747 (1993).
39. P. B. Massersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
40. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2493 (1993).
41. J. A. Grande, *Modern Plastics*, Feb. 35 (1999).
42. D. Smock, *Modern Plastics*, Feb. 28 (1998).
43. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. J. Pinavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).
44. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).