

폴리(비닐 알코올) 나노복합체 필름(II) : 열적-기계적 성질 및 모폴로지

함신균 · 정민혜 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2006년 8월 8일 접수, 2006년 10월 3일 채택)

Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Films (II): Thermo-mechanical Properties and Morphology

Shin-Kyun Ham, Min Hye Jung, and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received August 8, 2006; accepted October 3, 2006)

초록 : 폴리(비닐 알코올) (PVA) 과 폴리아크릴산-말레산-공중합체(PAM) 의 블렌드를 수용액 상태로 얻은 후 점토인 사포나이트(SPT)를 분산시켜 필름 형태인 PVA/PAM/SPT의 나노복합체료를 합성하였다. 용액 삽입법을 이용하여 점토 함량을 0~9 wt%의 다양한 농도로 변화시켜 얻은 나노복합체료에 대해 분산도, 모폴로지 및 열적-기계적 성질 등을 각각 조사하였다. 점토 함량이 3 wt%일 때 점토 입자는 PVA/PAM 블렌드에 잘 분산되었으며, 점토 함량이 7 wt%보다 많을 경우에는 고분자 모체에 일부 뭉친 구조가 관찰되었다. 나노복합체료의 열적 안정성은 점토 함량이 9 wt%로 증가할 때까지 꾸준히 증가하였다. 인장 강도와 초기인장 탄성률은 점토 함량이 7 wt%일 때 최고 값을 나타내었으나 그 이상의 점토 농도에서는 오히려 감소하였다. 본 연구 결과로부터 소량의 점토 첨가는 PVA/PAM 나노복합체료 필름의 열적, 기계적 성질을 증가시키는데 도움이 된다는 것을 알았다.

Abstract : Blends of poly (acrylic acid-co-maleic acid) (PAM) with poly (vinyl alcohol) (PVA) were prepared in distilled water. PVA/PAM/saponite (PVA/PAM/SPT) nanocomposite films were prepared with various clay contents by using the solution intercalation method. The variations of the dispersion, morphology, and thermo-mechanical properties of the nanocomposites with clay content in the range 0 to 9 wt% were examined. Up to 3 wt% clay loading, the clay particles were homogeneously dispersed in the PVA/PAM blends. However, some agglomerated structures form in the polymer matrix above a clay content of 7 wt%. The thermal stability of the hybrids was increased linearly with increasing the clay loading up to 9 wt%. The maximum strength and modulus were obtained at a clay content of 7 wt%. Thus, the addition of small amounts of clay to the PVA/PAM blends produced PVA/PAM nanocomposites with improved the thermo-mechanical properties.

Keywords : poly (vinyl alcohol), poly (acrylic acid-co-maleic acid), nanocomposite, film.

서 론

폴리(비닐 알코올) (PVA) 을 이용한 나노복합체료는 여러 실험실에서 이미 많이 연구되고 있다.¹⁻⁵ 점토의 넓은 표면적(700~800 m²/g)과 고분자 재료 사이의 상호인력으로 인해 나노복합체료 내의 응력 전이가 용이하게 되고 그로 인해 기계적, 열적 성질이 증가한다는 것은 이미 잘 알려져 있다.⁶⁻⁸ 또한 높은 중량 비를 가지는 점토들이 고분자 내에 일정한 방향으로 배열된다면 물질이 투과되는 경로를 증가시켜 가스 투과 억제성은 물론 절연성, 내용매성, 내열성 및 방염성 등의 장점도 가질 수 있다.⁹⁻¹¹

PVA 나노복합체료내의 점토는 콜로이드 형태로 분산되어 있다

고 밝혀져 있다.^{5,12} 수용액 상태나 또는 천천히 건조시킨 후의 점토는 PVA 젤 내에 끼워져 있거나 분산된 형태로 존재한다. 이상태가 진정한 나노크기의 복합체료라 설명할 수 있다. 하지만, 나노복합체료를 진공 하에서 건조하게 될 경우에는 약간의 점토는 분산된 상태로 존재하지만,⁵ 대부분의 점토는 재응집을 하게 된다. 나노복합체료의 목적은 균일한 점토의 분산에 있지만, PVA를 이용한 나노복합체료를 수용액상에서 제조하게 될 때에는 실제로 점토의 재응집을 막기는 어려운 것으로 알려져 있다.^{13,14}

일반적으로 층상 구조를 가지고 있는 점토는 스멕타이트(smectite) 계의 점토로서 일반적으로 사용되고 있는 것은 몬모릴로나이트(montmorillonite; MMT), 헥토라이트(hectorite; HTT), 사포나이트(saponite; SPT)같은 것들이 있는데, 이들은 모두 나노 미터 크기의 두께를 가진 층상 구조를 가지고 있고, 기본 구조로는 실리

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

카 사면체(silica tetrahedral) 층과 알루미늄 팔면체(alumina octahedral) 층이 2:1의 샌드위치 구조로 이루어져 있다.^{15,16}

여러 종류의 점토 중 본 실험에서 순수 SPT를 사용한 이유는, 본 실험실에서 이미 연구된 결과에¹⁰ 의하면, PVA의 경우에는 점토에 유기화처리된 유기화 점토보다는 오히려 순수한 점토의 분산성이 더 양호하였으며, 점토 중에서도 SPT가 MMT보다 분산성이 나노복합재료를 제조하였을 때 기계적 성질이 더 우수하였기 때문이다. SPT의 특징은 물에 분산될 경우 천연 점토 광물에 비해 높은 값의 점도가 얻어지며, 양이온 교환능(CEC)은 약 70~120 meq/100g이며 각종 이온을 층간에 삽입(intercalate)시킬 수 있을 뿐 아니라 평균 입자 크기는 비록 약 20 μm 이지만 물 속에 팽윤 분산되면 약 0.02 μm 까지 미세하게 분산되는 장점을 가지고 있다. 참고로 MMT는 약 0.1~0.5 μm 의 입자로 분산된다.¹⁷

본 연구실에서는 이미 PVA와 PAM 블렌드 필름의 여러 성질에 대해 결과를 발표한 바 있다. 선행된 연구 결과에¹⁸ 의하면 PVA 매트릭스 고분자에 PAM을 여러 가지 다양한 비율로 블렌딩하여 필름을 제조하고 각 블렌드 필름에 대해 열적, 기계적 성질 및 분산성을 측정하였을 때, PVA/PAM 블렌드가 wt% 비로 88/12(w/w)일 때가 가장 우수한 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 PVA/PAM가 88/12(w/w)일 때의 블렌드에 용액 삽입법을 이용하여 점토를 분산시켜 나노복합재료의 필름을 합성하였다. 합성된 블렌드 나노복합체 필름은 점토의 농도를 다양하게 변화시키면서 열적, 기계적 성질 및 분산성을 조사하였다.

실 험

시약. 본 실험에 사용된 PVA는 중합도, DP=1700, 검화도인 DS=99.3~99.7%인 Dupont사 제품을 사용하였고, 블렌드를 위한 첨가제로는 PAM를 사용하였다. PAM은 아크릴산과 말레산의 몰 비가 1:1이고 분자량이 3000이며, 50 wt%의 수용액 상태의 제품으로 Aldrich Chemical사에서 구입하였다. 사용된 일반 용매는 정제하지 않고 사용하였으며, 점토는 Kunimine사에서 구입한 SPT를 사용하였고, PVA와 점토의 분산 용매로는 3차 증류수를 사용하였다.

PVA/PAM/SPT 나노복합재료 필름. 나노복합재료를 합성하기 위해서는 용액 삽입법을 이용하였다. 먼저 SPT를 3시간 동안 3차 증류수에 분산시킨 후 준비된 PVA/PAM (88/12=w/w) 용액에 SPT를 3, 5, 7, 9 wt%로 각각 분산시킨다. 합성하는 방법은 거의 동일하기 때문에 점토가 3 wt% 사용된 경우만 예를 들면 다음과 같다: 먼저 증류수 50 g에 SPT 0.9 g을 넣고 3시간 교반한다. 다른 용기에 고형분 8%인 PVA 용액 320 g과 PAM 7 g을 넣고 1시간 교반한다. 미리 분산시킨 점토 용액을 이미 준비된 PVA/PAM 블렌드 용액에 천천히 넣은 후 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 교반한다. 공기기포를 제거하기 위해 용액을 상온에서 24시간 방치한 후 10 \times 10 cm 유리판에 끌고루 붓고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 48시간 용매를 제거한 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 1시간 열처리하였다. 이때의 필름 두께는 70~80 μm 이었다.

특성 조사. PVA/PAM/SPT 나노복합재료 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC 와 TGA(Dupont 910 열 분석기)를 사용하

였다. 승온 속도는 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었고 질소 기류 속에서 측정하였다. 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffractometer, WAXD)는 Cu-K α 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherlands), XPert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는 $2\theta=1\sim 12^{\circ}$ 범위로 분당 2° 의 속도로 상온에서 측정하였다.

나노복합재료 중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급랭시켜 분절된 단면을 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다. 투과 전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(Microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 대략 60~90 nm이었으며, 사용된 TEM은 대전 기초과학 연구소에 설치되어 있는 Leo 912 OMEGA(CARL ZEISS), EF-TEM이었다.

나노복합재료 필름의 기계적 물성 측정은 Instron Mechanical Tester(모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 5 mm/min이었다. 시편은 5 \times 50 mm의 크기로 하였고, 인장 시험의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 10회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

결과와 토론

넓은 각 X-선 회절도. 점토 농도에 따른 PVA/PAM 나노복합재료 필름의 X-선 회절도(XRD) 결과를 Figure 1에 나타내었다. 순수한 점토인 SPT의 고유 피크는 $2\theta=8.18^{\circ}$ ($d=12.54 \text{ \AA}$) 부근의 매우 넓은 영역에서 나타났다. 점토를 3 wt%까지 분산시켰을 때에는 SPT의 고유 피크가 나타나지 않았지만, 7 wt% 이상의 점토를 블렌드 용액에 분산시켜 얻은 나노복합체 필름에서는 $2\theta=2.67^{\circ}$ ($d=33.05 \text{ \AA}$)에서 넓은 피크를 보였다. 나노복합체에서 점토가 특성 피크를 나타낸 것은, 과량의 점토가 고분자 매트릭스에 고르게 분산되지 못하고 뭉쳐졌음을 의미하며, 나노복합체재료의 특성 피크가 낮은 각도로 이동하는 것은 점토의 층간 간격이 고분자 삽

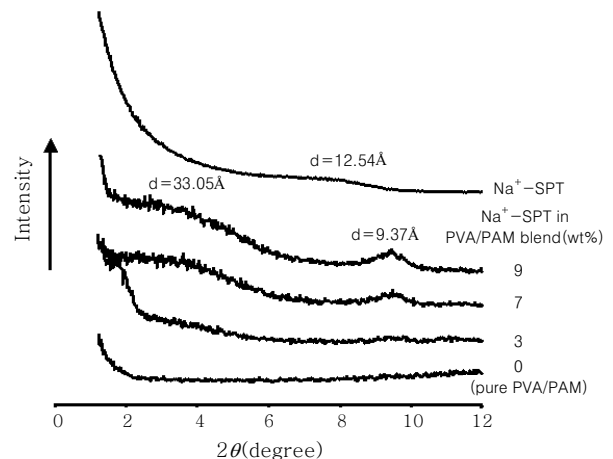


Figure 1. XRD patterns of PVA/PAM nanocomposite films with various clay contents.

입으로 인해 증가되기 때문이다.^{19,20} 나노복합재료 필름에서 점토 함량이 3에서 9 wt%로 증가함에 따라 $2\theta=2.67^\circ$ 에서의 피크 세기가 증가하는 것은 점토 함량이 증가함에 따라 나노복합재료 내에 점토가 더 많이 뭉쳤음을 나타내어 준다.^{21,22} 주 피크 이외에도 $2\theta=9.43^\circ$ ($d=9.37 \text{ \AA}$)에서의 피크 역시 블렌드 용액에 분산된 점토의 양이 증가할수록 피크의 세기는 일정하게 증가하였다.

용액 삽입법에 의해 점토 농도가 0~3 wt%까지는 분산된 필름이 매우 엷은 노란색을 띠었으나, 점토가 7 wt% 이상에서는 엷은 하얀색을 보였다. 또한 Figure 1에서 볼 수 있듯이, 점토가 7 wt% 이상 분산된 필름에서는 결정의 피크를 보여주는 것으로 보아 과량의 점토 첨가는 점토의 뭉침뿐 아니라 점토끼리 일정한 결정성의 배향을 보여주는 것으로 생각된다.

모폴로지. SEM을 이용하여 나노복합재료에서 점토의 투입된 양에 따른 분산도를 각각 비교하였다. SEM 결과는 앞에서 이미 설명한 XRD와 서로 보완할 수 있으며, 다른 장비로는 알 수 없는 모폴로지의 정보를 얻을 수 있다.²³⁻²⁵ Figure 2는 PVA/PAM 블렌드에 점토가 0에서 9 wt%로 변화된 복합재료 필름의 분절된 단면을 SEM으로 보여주고 있다. 점토가 전혀 섞이지 않은 순수한 블렌드 필름(Figure 2(a))에 비해 점토가 3이나 7 wt%가 분산되면(Figure 2(b)와 (c)) 필름의 분절된 단면이 점점 더 거칠어지게 됨을 알 수 있다. 그러나 점토가 9 wt%(Figure 2(d))가 되면 표면이 매우 거칠어지게 됨은 물론이고 작은 구멍(void)들이 관찰되어 분산이 매우 불량함을 확인할 수 있다. 따라서 이런 경우에는 점토의 함량이 증가할수록 고분자와의 상용성은 떨어지게 된다. 점토 함량이 3과 9 wt%를 비교해보면, 3 wt%일 때 고분자 표면에는 점토 입자들이 보이지만 표면은 그대로 유지하고 있다. 그러나 9 wt%일 때는 과량의 점토 입자들이 서로 뭉쳐서 변형이 일어나고 고분자와 계면이 좋지 않기 때문에 많이 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 이미 앞에서 서술한 XRD의 결과(Figure 1)와도 일치하는 것이다.

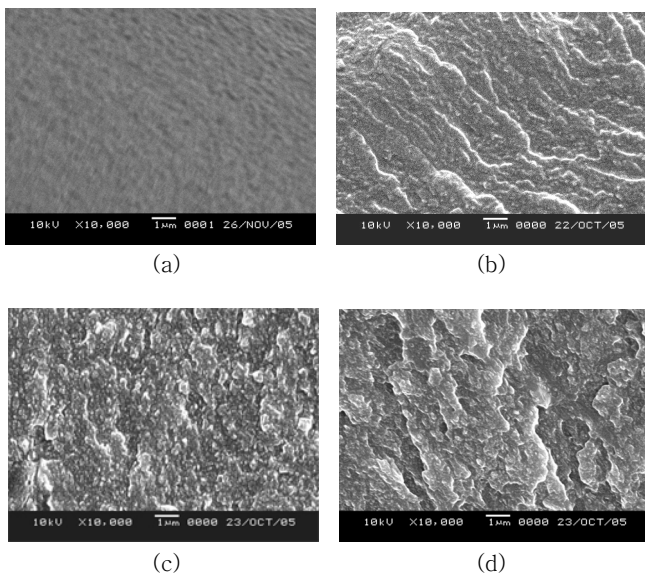


Figure 2. SEM micrographs of (a) 0, (b) 3, (c) 7, and (d) 9 wt% SPT in PVA/PAM nanocomposite films.

점토 층의 분산을 보다 정확히 확인하기 위해 TEM을 이용하였다. TEM 결과는 층간 구조를 직접 관찰할 수 있기 때문에 점토의 분산을 보다 정량적으로 이해할 수 있다. 점토가 7 wt%일 때의 결과를 Figure 3에 보였다. 그림에서 내부의 검은 선은 1 nm 두께의 점토 층을 나타내고, 검정색 선 사이의 공간은 층 사이의 공간을 나타낸다. 그림에서 보듯이 일부의 점토가 고분자에 첨가되어 약간의 분산된 형태를 보이지만 한편으로는 뭉친 형태를 나타내고 있다. 이미 XRD에서 확인했듯이, 점토 함량이 7 wt%일 때는 점토가 약간의 분산된 형태와 뭉친 현상을 동시에 가진다는 것을 TEM으로 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 본 블렌드 용액을 이용한 나노복합재료 필름은 점토가 완벽히 박리된 상태는 아니라는 것을 알 수 있었다. 이처럼 불균일하게 분산된 점토와 고분자의 계면은 외부의 힘에 의해 큰 전단력을 받게 되면 결국은 고분자 사슬과 점토의 상용성이 떨어지게 되어 앞으로 논의할 열적, 기계적 성질에 부정적인 요인으로 작용하게 된다.

열적 성질. Table 1에 나노복합재료의 열적 성질에 관한 DSC와 TGA 결과를 나타냈다. 유리 전이온도(T_g)의 경우, 점토를 첨가한 전·후의 결과를 비교해 보면, 점토를 첨가하였을 경우에는 첨가하지 않았을 때보다 T_g 가 5~6 $^\circ\text{C}$ 증가하였다. 이처럼 점토가 첨가되었을 경우 T_g 가 증가하는 이유는, 점토 층 사이에 끼어 있는 고분자 사슬의 움직임이 어려워 결국 사슬의 segmental 움직임이 방해받아 T_g 가 증가된 것으로 보인다.²⁶ 하지만 녹음 전이온도(T_m)와 녹음 엔탈피(ΔH_m)의 경우에는 점토 첨가 전·후의 결

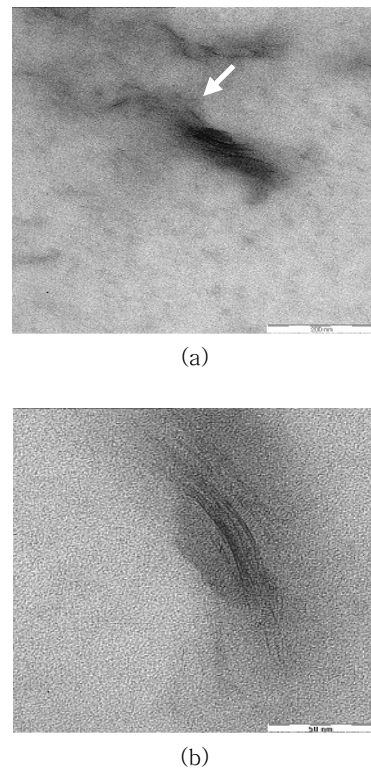


Figure 3. TEM micrographs of 7 wt% SPT in PVA/PAM nanocomposite films increasing the magnification levels from (a) to (b).

Table 1. Thermal Properties of PVA/PAM Blend Nanocomposite Films with Various Clay Contents

Clay (wt%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_D^i ^a (°C)	w_{R}^{600} ^b (%)
0 (pure PVA/PAM)	86	219	23	215	7
3	92	220	22	216	9
5	91	220	21	219	11
7	92	218	21	219	13
9	92	220	23	219	16

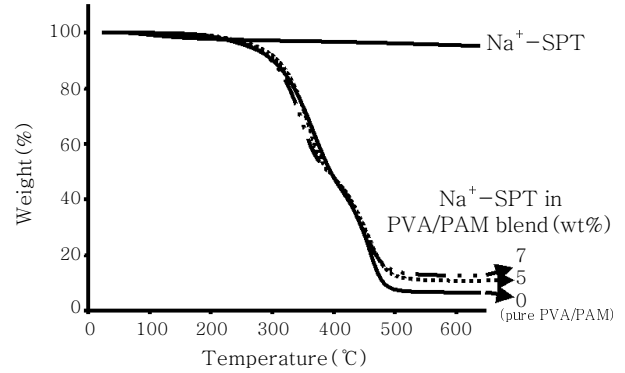
^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C.

과에 큰 차이가 없었다. 이 결과는 T_m 과 ΔH_m 값에 점토가 큰 영향을 주지 않았고, 점토가 고분자의 결정 거동에 영향을 미치지 않을 뿐 아니라 절연 효과(insulation effect)도 없었음을 알 수 있었다.

TGA를 이용한 초기 분해온도(T_D^i) 변화에서 점토가 5 wt%까지는 T_D^i 가 꾸준히 증가하여 점토가 첨가되지 않았을 경우와 비교하면 T_D^i 값이 약 4 °C 증가함을 알 수 있었다(Table 1). 점토 첨가에 의해 T_D^i 가 증가하는 이유는, 점토가 고분자에 분산되어 열이 이동하는 경로를 차단해서 높은 온도로 가열시 고분자 성분의 휘발을 억제했기 때문으로 설명된다.²⁷⁻²⁹ 그러나 점토 함량이 5 wt% 이상 9 wt%까지는 더 이상의 초기 분해온도의 증가는 없었고 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 그 이상의 열 안정성 효과는 보지 못하였다. 점토 함량이 증가함에 따라 600 °C에서 가열시의 잔여물 중량(w_{R}^{600})이 7에서 16%까지 일정하게 증가하는 이유는 600 °C 이상에서도 건디는 점토의 양이 많아질수록 일정하게 비례하여 증가함을 보였다. 점토 함량에 따른 TGA 곡선을 Figure 4에 나타내었다.

기계적 성질. Table 2에 순수 PVA 필름, PVA/PAM 블렌드 필름, 그리고 PVA/PAM 블렌드에 점토를 3~9 wt% 첨가하여 합성한 나노복합재료 필름의 인장 실험 결과를 보였다. 우선 PVA/PAM 블렌드 필름의 최종 인장 강도는 블렌드하지 않은 순수 PVA의 인장 강도 값인 118 MPa에 비해 18 MPa 증가(136 MPa)하였다. 초기 탄성률도 역시 PVA/PAM 필름의 탄성률은 순수 PVA(4.03 GPa)에 비해 약 20% 증가(4.81 GPa)하였다. 이것은 이미 발표된 논문에서 설명했듯이^{18,30} 블렌드에서 일어난 PVA의 수산화(-OH)기와 PAM의 카복실산(-COOH)기의 가교화 반응이나 수소 결합에 의한 결과로 설명할 수 있다.

PVA/PAM 블렌드 나노복합재료 필름의 경우에는, 첨가되는 점토의 양이 증가할수록 인장 강도와 초기 탄성률은 일정하게 증가하였다. 예를 들어, 블렌드 용액에 점토를 7 wt%까지 분산하였을 때는 인장 강도(148 MPa)와 탄성률(6.04 GPa) 모두 최대값을 보였다. 그러나 점토의 양이 9 wt% 첨가 시에는 오히려 인장 강도(131 MPa)와 탄성률(5.51 GPa) 모두 감소하였다. 이러한 이유는 XRD와 SEM에서 확인해 본 바와 같이 점토가 9 wt% 첨가되었을 때는 분산성이 떨어지고, 점토가 많이 뭉쳐진 것을 확인할 수 있었는데, 점토의 뭉침에 의해 고분자와 점토의 계면의 불안정함은 기계적 성질의 감소로 이어진다. 점토의 존재에 따른 나노복합재료의 기계적 성질의 증가는 점토 층들이 고루 분산되어 생기는 고분자와 점토 사이에 상호작용에 기인한다. 또한 점토가 외부 힘에 대

**Figure 4.** TGA thermograms of PVA/PAM nanocomposite films with various clay contents.**Table 2. Mechanical Tensile Properties of PVA/PAM Blend Nanocomposite Films with Various Clay Contents**

Clay (wt%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. ^a (%)
0 (pure PVA)	118	4.03	10
0 (pure PVA/PAM)	136	4.81	9
3	141	5.01	7
5	148	5.34	6
7	148	6.04	5
9	131	5.51	4

^aElongation percent at break.

해 고분자보다 훨씬 더 강하고 변형이나 이완하지 않는 특성을 가지기 때문에 만약 고분자가 점토에 효과적으로 분산, 삽입되면 당연히 기계적인 물성의 증가로 이어진다. 이것은 고분자 모체에 점토를 도입함으로써 인장 강도와 초기 인장 탄성률을 증가시키는 일반적인 이론과 일치한다.

인장 신도는 강도나 탄성률 변화와는 달리 점토의 농도가 증가함에 따라 일정하게 감소하였다. 점토는 원래의 강직한 성질 때문에 외부의 힘에 의해 쉽게 연신이나 변형을 하지 않는다. 이러한 점토의 특성 때문에 인장 실험시 고분자 시료에 외부의 힘이 가해지면 고분자와 점토 사이의 계면력이 떨어지게 되면서 빠른 사슬 절단의 결과를 초래하게 된다.³¹⁻³³ 점토가 뭉쳐 있을 경우에는 뭉친 부분에서의 파단 현상이 매우 빨리 일어나게 되는데 분산이 잘된 점토의 경우에도 이러한 사슬 절단 현상은 자주 관찰되고 있다. 따라서 점토 함량의 증가에 따라 인장 신도가 감소하는 것은 이런 현상으로 설명할 수 있다. Table 2에 점토의 양에 따른 인장 신도 값을 나타내었다.

결론

수용성 고분자이면서 수산화기를 가진 PVA를 카복실산기를 가지고 있는 PAM과 블렌드(PVA/PAM=88/12(w/w))하여 열적, 기계적 성질이 증가된 필름을 제조하였다. 또한 나노복합재료 필름 제조를 위해 블렌드 용액에 순수 점토인 SPT를 0~9 wt%까지 사용하여 열적, 기계적 성질 및 모폴로지를 조사하였다. 분산

된 점토의 양을 9 wt%까지 증가할 경우 XRD 회절도에서 점토의 뭉쳐진 피크를 관찰할 수 있었다. 이 결과는 SEM을 이용해서 확인할 수 있었으며 첨가된 점토가 고분자 모체에 고루 분산되지 못함을 알 수 있었다. 열적 성질 중, T_m 과 용융 엔탈피 값은 점토 첨가 양에 무관하게 일정하였으나, 나노복합재료의 T_g 와 T_D^i 는 점토가 첨가되지 않은 순수한 블렌드보다 증가된 값을 보여주었다. 기계적 성질의 경우에는 점토가 7 wt%일 때 가장 큰 증가를 보였으며, 그 이상의 점토 첨가는 점토끼리의 뭉침으로 오히려 물성을 감소시켰다. 이 결과는 XRD와 SEM의 결과로도 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 지역 혁신인력양성 사업(KB-05-1-001)의 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

1. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **2**, 2943 (2000).
2. I. Cendoya, L. Lopez, A. Alegria, and C. Mijangos, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1968 (2001).
3. K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, and F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 133 (1999).
4. F. Suzuki, K. Nakane, and J. S. Piao, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1335 (1996).
5. G. Legaly, *Smectitic Clays as Ionic Macromolecules*, Elsevier, London, 1986.
6. P. C. LeBaron, Zhen Wang, and J. P. Thomas, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
7. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
9. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
10. J.-H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
11. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
12. N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 573 (1997).
13. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
14. G. Lagaly, *Developments in Ionic Polymers*, Elsevier, London, Vol. 2, pp 77-140 (1986).
15. W. F. Jaynes and J. M. Bigham, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 440 (1987).
16. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
17. L. A. Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Ltd., Shawbury, Vol. 1, Chap. 1 (2004).
18. S. K. Ham, M. H. Jung, and J.-H. Chang, *Polymer (Korea)*, **30**, 1 (2006).
19. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and L. M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
20. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
21. J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
22. J.-H. Chang, M. K. Mun, and I. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009 (2005).
23. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
24. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
25. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
26. J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
27. H. R. Frischer, L. H. Gielgens, and T. P. Koster, *M. Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
28. T. Agag and T. Takeichi, *Polymer*, **41**, 7083 (2000).
29. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. Lunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
30. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rhim, *Membrane J.*, **12**, 255 (2002).
31. J.-H. Chang and B. Y. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939 (1996).
32. K. K. Chawla, *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York, 1987.
33. W. A. Curtin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2837 (1991).