

Poly(lactic acid)의 분리막에의 응용

박지순·임지원*·J. R. Dorgan**·남상용†

경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, *한남대학교 화학공학과, **Colorado School of Mines
(2006년 5월 10일 접수, 2006년 6월 8일 채택)

Membrane Application of Poly(lactic acid)

Ji Soon Park, Ji Won Rhim*, J. R. Dorgan,** 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, Colorado School of Mines, 1500 Illinois, Golden, CO 80401 USA

(Received May 10, 2006, Accepted June 8, 2006)

요약: Poly(lactic acid) (PLA)는 옥수수나 설탕수와 같은 재생자원에서 추출된 환경친화적 재료로서 이에 대한 관심이 증대되고 있다. PLA는 선형 지방족 열가소성 polyester로써, lactide와 lactic acid 모노머의 고리 개환 중합법에 의해 제조된다. PLA는 높은 기계적 능력과 열가소성, 직물능력과 생체적합성을 가지고 있어서, 다양한 end-use application에 유망한 고분자이다. 그러나 열점도, 충격인자, 열변형온도(HDT), gas barrier 특성 등과 같은 다른 몇몇 특성들은 충분히 만족시키지 못한다. 최근에, clay의 실리케이트 층에 용액이나 용융법을 이용한 고분자의 삽입은 순수 고분자나 전형적인 복합체에 비해 기계적, 열적, 광학적, 그리고 물리화학적 특성에서 훌륭한 증진을 피할 수 있는 나노복합재료를 제조하기 위한 가장 좋은 기술이다. 층상실리케이트는 자연적으로 풍부하고, 경제적이며, 환경친화적 물질이다. 본 논문에서는 생분해성 고분자를 기초로 한 재생자원 poly(lactic acid)의 여러 합성과 특징, 그리고 그것의 층상실리케이트 나노복합체 분리막으로의 응용과 특징을 알아보려고 하였다.

Abstract: Poly(lactic acid) is a linear aliphatic thermoplastic polyester, produced by the ring-opening polymerization of lactides and the lactic acid monomers, which are obtained from the fermentation of sugar feed stocks, corn, etc. PLA has high mechanical, thermal plasticity, fabric-ability, and biocompatibility. So PLA is a promising polymer for various end-use applications. In recent time, the intercalation of polymers from either solution or the melt in the silicate galleries of clay is the best technique to prepare nanocomposite material which often exhibit remarkable improvement of mechanical, thermal, optical and physicochemical properties when compared with the pure polymer or conventional composites. Layered silicate is naturally abundant, economic, and more importantly benign to the environment.

Keywords: nanocomposites, poly(lactic acid), layered silicate, poly(lactic acid)/layered silicate nanocomposite

1. 서론

재생자원으로부터 얻어지는 생분해성 고분자는 경제적이거나 생태학적으로 상당한 매력을 가지고 있어, 기술 발전을 위한 대안을 제공하고 있다[1]. 그렇기 때문에 최근에 많은 관심을 받아오고 있다. 생분해성 고

분자재료 발전의 혁신은 화석물질의 보존, 생태학적으로 완전한 분해, 쓰레기의 부피절감과 생태순환에서의 적합성, 카본 다이옥사이드 배출의 감소를 통한 환경 보호뿐만 아니라 녹색자원의 생산을 위한 농업자원의 응용 가능한 그러한 재료들이 학문적으로, 산업적으로 관심을 끄는 이유들이다[2]. 그러나 이러한 여러 가지 응용을 위해서는 polyethylene이나 polypropylene과 같이 더 강하고 더 유연한 상품화된 고분자와 필적해야

†주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

한다. 열적 안정성, 기계적 특성과 barrier 특성을 포함하여 여러 특성을 증진시키는 것이 필요하다. 이점에서 고분자/층상 실리케이트 나노 복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSN) 기술이 이러한 구조나 기능적 특성들을 상당히 증진시키기 위한 좋은 방법으로 주목을 받고 있다[3-6].

고분자매트릭스에 층상구조의 점토광물을 나노스케일의 판상으로 분산시킨 고분자/층상 실리케이트 나노 복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSN)는 분산상의 크기가 수 mm 또는 수 μm 에 달하는 종래의 복합재료에 비해 소량의 층상 실리케이트 첨가로도 큰 기계적 및 열적 특성, 기체 투과 감소의 향상 등을 얻을 수 있으며, 이러한 장점은 재료를 경량화시키고 소재의 경제성을 높일 수 있다[7,8].

최근에, clay의 실리케이트 층에 용액이나 용융으로부터의 고분자의 삽입은 순수 고분자나 전형적인 복합체에 비해 기계적, 열적, 광학적, 그리고 물리화학적 특성에서 훌륭한 증진을 꾀할 수 있는 나노복합재료를 제조하기 위한 가장 좋은 기술이다. 층상실리케이트는 자연적으로 풍부하고, 경제적이며, 환경친화적 물질이다. 이러한 층상실리케이트를 이용하여 지금까지 제조된 나노복합체에 사용된 재생자원으로부터 얻은 생분해성 고분자들은 polylactide (PLA)[4,9-21], poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)[22] 그리고 그것들의 공중합체[23], 열가소성 녹말[24-26], 식물 기름[27,28], 셀룰로즈[29], 젤라틴[30], 키토산[31,32] 등이 있다.

Poly(lactic acid) (PLA)는 선형 지방족 열가소성 polyester이다. 이것은 많은 석유자원 플라스틱에 필적하는 훌륭한 특성을 가졌으며, 재생자원으로부터 얻어지고, 즉시 생분해된다. 고분자량 PLA는 일반적으로 lactide의 고리개환중합에 의해 제조된다. Lactide는 lactic acid의 제어된 해중합으로부터 제조된 cyclic dimer이다. 그것은 사탕수수, 옥수수 등의 발효에 의해 얻어진다. PLA는 높은 기계적 물성, 열가소성, 직물능력과 생체적합성을 가지고 있어서, 다양한 end-use application을 위한 유망한 고분자이다. 심지어 태웠을 때 질소 산화물 가스를 생성하지 않고, 단지 polyolefin에 의해 생성된 연소열의 1/3만을 생성한다. 그리고 소각로에 손상을 입히지 않으며, 상당한 에너지 절약을 가져온다[33]. 그러나 열점도, 충격인자, 열변형온도(HDT), gas barrier 특성 등과 같은 다른 몇몇 특성들

은 충분히 만족시키지 못한다. 따라서, 본 논문에서는 생분해성 고분자를 기초로 한 재생자원 poly(lactic acid)의 다양한 본질적인 특성과 중합법을 살펴보고, PLA와 층상실리케이트를 기초로한 환경친화적인 나노복합체의 분리막으로서의 응용과 특징을 알아보고자 하였다.

2. Poly(lactic acid)

2.1. 역사

Lactic acid로부터의 지방족 polyester 제조에 관한 관심은 1932년에 Carothers에 의해 선도되었다[34]. 이 재료는 저분자량이고, 낮은 기계적 물성을 가지고 있었다. 그 후 1954년에 Dupont에서 고분자량의 PLA를 얻기 위한 연구가 진행되었다[35]. 그러나 이 시기에 연구된 것 모두는 완전하게 지방족인 polyester를 가지므로써, 가수분해에 매우 민감하여 이 영역에서의 작용이 정지하게 만들었다. 1972년에, Ethicon은 의학용의 재흡수 가능한 봉합선을 위한 고강도 생체적합성 파이버를 소개하였다. Lactic과 glycolic acid의 공중합체인 이러한 제품은 acid 성분이 체내에서 천천히 가수분해 한다. 더 나아가서 이것은 의학분야에 임플란트와 조절된 약물투하와 같은 곳에 응용이 가능하다.

1980년대 후반까지 높은 가격 때문에 이 분야의 응용이 제안되었었다. 옥수수로부터 얻어진 D-glucose의 박테리아 발효의 진전은 석유화학에서 얻어진 제품보다 상당히 저렴한 lactide acid를 얻을 수 있다는 가능성을 소개하였다. 6년 안에, 상업적 규모에서 경제적으로 PLA를 생산할 수 있는 기술이 발달되었다. 현재 세계적으로 몇몇 회사가 PLA의 발전을 위한 활동을 하고 있다. Minneapolis에서 Cargill 사는 현재 가장 큰 PLA 공장을 운영하고 있다. 1998년까지 US에서 연간 34000톤의 lactic acid 공장을 건설하고 운영하기 위한 Cargill과 Purac Biochem B.V. 사이의 Joint Venture의 최근 공표는 PLA를 기초로한 생분해성 고분자의 성장을 가속화 하였다. 게다가, ester와 다른 유래물과 같은 비 생분해성 물질을 대신하여 광학적으로 활성인 lactic acid 모노머를 사용하는 것은 차후 PLA 고분자 가격의 경제적 향상과 함께 모노머의 가격을 조절하기 위해 계속될 것이다. 더 최근에, Nature Works LLC (USA)는 포장지와 파이버로 사용된 PLA 고분자 응용의 경

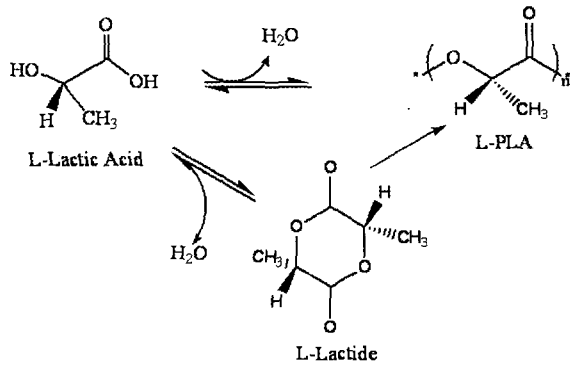


Fig. 1. Polymerization routes to poly(lactic acid).

제적인 제품을 위한 큰 규모의 운영을 발전시켰다[37].

2.2. Poly(lactic acid)의 중합

PLA는 lactic acid의 직접축합과 고리 lactide 이량체 (Fig. 1)의 개환중합 이 두 가지에 의해 제조될 수 있다. 직접 축합 방법은 평형반응이기 때문에 중합법의 마지막 단계에서 많은 양의 물을 제거하는 어려움이 있어, 최종 분자량이 제한되어 있다. 비록 Mitsui Toatsu Chemicals가 고분자량 PLA를 얻기 위해 직접 에스테르화반응과정에서 물의 제거를 위해 끓는점이 높은 용매를 사용하는 공비증류법을 특허로 냈었지만, 대부분의 연구는 개환 중합에 초점을 맞추고 있다[38-40].

Cargill Dow LLC는 lactic acid-based 고분자의 제품을 위한 저가 연속과정 특허를 발달시켰다[41-47]. 이것은 용액보다는 용융법에서의 lactide와 PLA의 합성이 더 친환경적이고 경제적인 이익을 겸비하고, 재생 자원으로부터 만들어진 상업적으로 실용적인 생분해성 폴리머를 제공한다. 그 프로세서는 저분자량 PLA pre-polymer를 감소하기 위해 액상 lactic acid의 연속 축합반응으로부터 시작한다(Fig. 2). 다음으로 그 pre-polymer는 분자간 고리화 반응율과 선택도의 증가를 위해 주석 촉매를 사용하여 lactide 입체이성질체 혼합물로 전환한다. 그 용해된 lactide 혼합물은 진공 증류법으로 정제된다. 마침내, 고분자량의 PLA는 주석촉매사용과 용융에서 lactide 개환중합법으로 인해, 저렴하고, 친환경적이며 비 친환경적인 용매의 사용을 완전하게 제거하여 생산된다. 그 중합이 종결된 후 잔여 모노머는 진공제거하여 시작단계에서 재활용된다. 이러한 프로세스는 Minnesota에서 시장 발전 시설을 연간 8×10^6 lb에서 현재 시행되고 있다[48].

알루미늄, 아연, 주석 등과 같은 다양한 종류 및 구조의 촉매들이 검토되었으나, 특히 주석화합물, Tin (II) bis-2-ethylhexanoic acid (tin octoate)는 용융상태의 lactide에 잘 용해되고, 촉매성능도 높으며, 고분자의 라세미화율이 낮기 때문에 가장 효과적이다. 90% 이

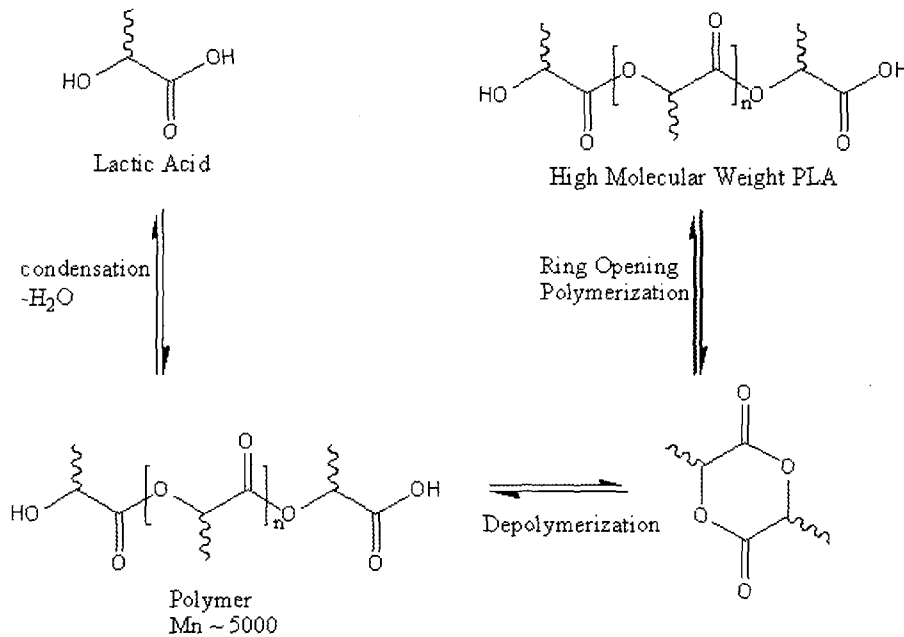


Fig. 2. Schematic of PLA production via prepolymer and lactide.

Table 1. Properties of Extrusion/Thermoforming and Injection Molding Grades of Nature Works PLA

Physical property	Units	PLA polymer 2000D[a]	ASTM method	PLA polymer 3010D(b)	ASTM method
Specific gravity	[g/cc]	1,25	D792	1,21	D792
Melt index (190°C/2.16 kg)	[g/10 min]	4~8	D1238	10~30	D1238
Clarity	-	transparent	-	transparent	-
Mechanical properties					
Tensile strength at break	[psi]	7,700	D882	7,000	D638
Tensile yield strength	[psi]	8,700	D882	-	-
Tensile modulus	[kpsi]	500	D882	-	-
Tensile elongation	[%]	6,0	D882	2,5	D638
Notched isod impact	[ft-lb/in]	6,0	D256	3.0	D256
Flexural strength	[psi]	-	-	12,000	D790
Flexural modulus	[kpsi]	-	-	555	D790

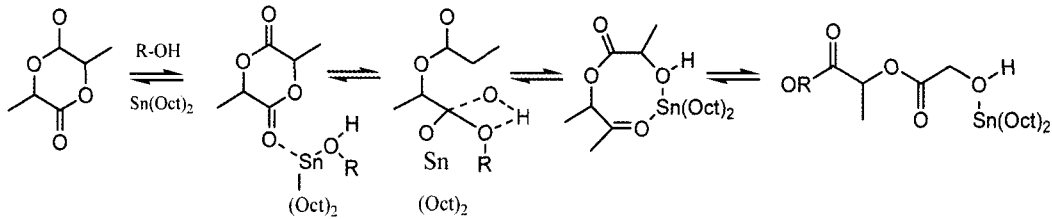


Fig. 3. Generalized coordination-insertion chain growth mechanism of lactide of PLA; R=growing polymer chain.

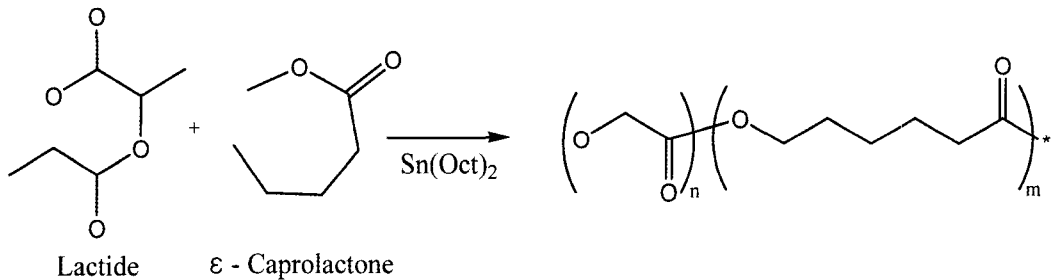


Fig. 4. Copolymerization of lactide and caprolactone.

상의 전환율과 1% 이하의 라세미화를 지닌 고분자량의 PLA를 얻을 수 있다. Tin octoate를 사용한 lactide의 중합은 일반적으로 고분자 사슬의 말단이 성장하여 두 lactic acid 분자를 첨가하기 위해 lactide의 개환과 함께 배위삽입 메카니즘을 통하여 일어난다(Fig. 3)[49,51].

고분자량의 PLA, 좋은 반응율, 그리고 낮은 라세미화는 lactide의 tin octoate 촉매에 의한 중합으로 얻어진다. 중합은 180~210°C의 중합온도에서 100~1000 ppm 중합촉매하에 2~5시간 반응시킬 경우 95% 전환율, 1% 미만의 라세미화를 지닌 고분자량의 PLA를 제조할 수 있다. 분자량을 조절하고 반응을 촉진시키기 위해 -OH기를 지닌 개시제(1-octanol)를 첨가하기도 한

다. 동일한 반응조건하에서 Fig. 4와 같이 caprolactone과 같은 다른 종류의 환화단량체와 공중합하는 것도 가능하다[51,52]. 이러한 모노머들은 말단 성장 중합 메카니즘 때문에 랜덤 공중합체나 블록 고분자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

2.3. Poly(lactic acid)의 특성

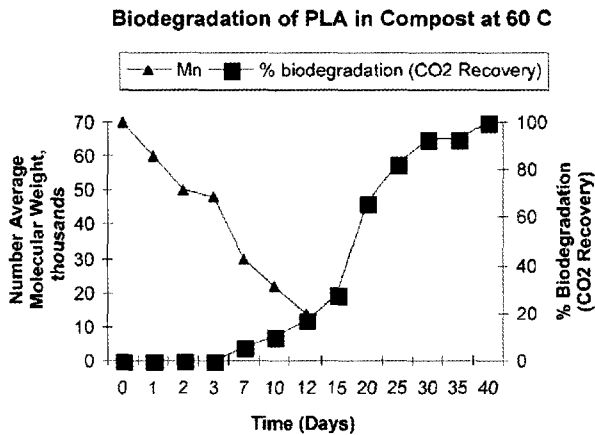
2.3.1. Poly(lactic acid)의 분해 특성

PLA의 환경적 분해는 두 단계 과정에 의해 일어난다. 분해의 개시 단계에서 고분자량인 polyester 사슬이 저분자량의 올리고머로 가수분해한다. 이런 과정은 산이나 염기에 의해 가속화 될 수 있고, 온도와 수분

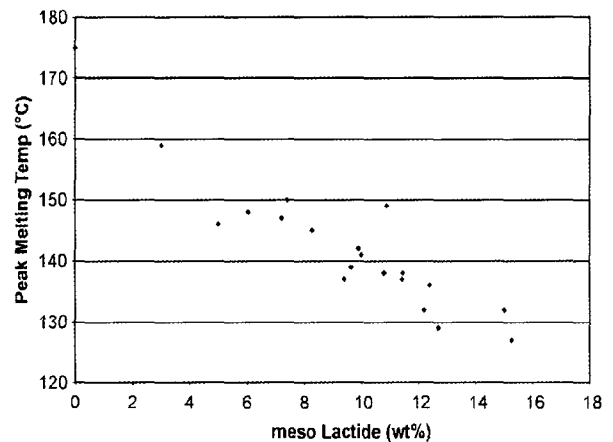
Table 2. Properties of Biaxially Oriented Nature Works PLA

Film properties	Units	Direction [b]	PLA polymer 4040DI [a]	ASTM method
Specific gravity	[g/cc]		1,25	D1505
Tensile strength	[kpsi]	MD	16	D882
		TD	21	D882
Tensile modulus	[kpsi]	MD	480	D882
		TD	560	D882
Elongation at break	[%]	MD	160	D882
		TD	100	D882
Elmendorftear	[g/mil]	MD	15	D1922
		TD	13	D1922
Spencer Impact	[j]		2,5	
Transmission rates				
O ₂	[cc-mil/m ² /24 h atm]		550	D1434
CO ₂	[cc-mil/m ² /24 h atm]		3000	D1434
H ₂ O	[g-mil/m ² /24 h atm]		325	E96
Optical characteristics				
Haze	[%]		2,1	D1003
Gloss	[20°C]		90	D1003
Thermal characteristics				
Tg	[°C]		52	D3418
Tm	[°C]		135	D1003

[a] 4040D is a product of Cargill Dow LLC suitable for preparation of biaxially oriented film. Properties on 1 mil film oriented 3.5× in MD and 5× in TD (where 1 mil = 10⁻³ in). [b] MD refers to machine direction and TD refers to transverse direction.

**Fig. 5.** Degradation of PLA at 60°C.

에 영향을 받을 수 있다. 플라스틱의 embrittlement은 수평균분자량(Mn)이 약 40000 이하로 감소하는 지점에서 일어난다. 이 정도의 분자량이 되면 일반 환경에 존재하는 미생물들에 의해 분해가 더욱 촉진되고, 결국 이산화탄소, 수분, 부식토의 형태로 분해가 계속해서 일어난다. 성형된 PLA 제품의 경우 분자량이 감소함에 따라 형태가 무너지기 시작하고, 결국 원래의 모습을 잃게 된다[53]. 60°C에서 PLA의 전형적인 분해

**Fig. 6.** Peak melting temperature of poly(L-lactide-co-meso-lactide).

곡선을 Fig. 5에 나타내었다. PLA는 육개월에서 2년순으로 환경에서 분해시간을 가진다. 이것은, PS와 PE와 같은 일반적인 플라스틱이 500에서 1000년인 것과 비교할 수 있다[54].

2.3.2. Poly(lactic acid)의 결정 특성

Lactide는 L-lactide, D-lactide, 그리고 meso-lactide의

Table 3. Properties of Nature Works PLA Fabricated into Fibers

Materials properties	PLA Polymer		PLA Polymer		ASTM Method	
	6700D [a]	6200 [b]				
Specific gravity		1.25~1.28	1.25~1.28		D792	
Melt density	[230°C]	1.08~1.12	1.08~1.12		D1238	
Tg	[°C]	55~60	60~65		D3417	
Tm	[°C]	145~155	160~170		D3417	
Melt flow rate @ 210°C		5~15	15~30		D1238A&B	
Fiber properties		Monofilament	cotton-type staple	POY[c]	FDY[d]	
Denier	[dpf]		1,5	4,75	3,04	D1907
Total denier/filament count		512	staple/N.A.	114/24	73/24	D1907
Strength	[Kg]	2,9				D2256
Tenacity	[g/den]	5,75	5,7	2,8	5,7	D2256 Multifilament D3822 single filament
Elongation	[%]	26,2	35	61	29	D2256 Multifilament D3822 single filament
Boiling water shrinkage	[%]		0	21	<0	D2101

[a] 6700D is a product of Cargill Dow LLC designed for extrusion into mechanically drawn monofilament. [b] 6200D is a product of Cargill Dow LLC designed for extrusion into mechanically drawn staple fibers or continuous filaments. [c] Partially oriented yarn (POY). [d] Fully drawn yarn (FDY).

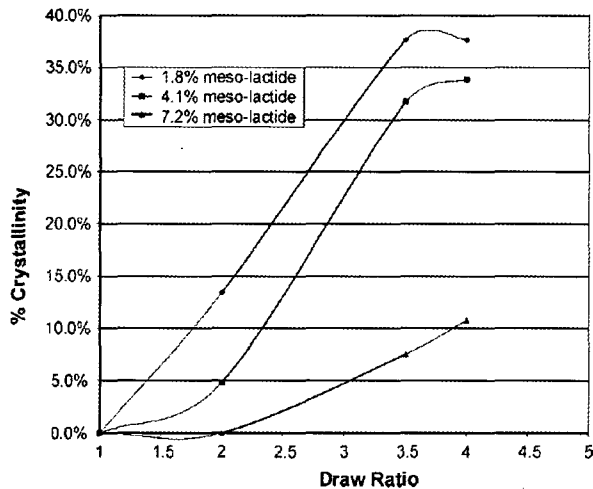


Fig. 7. The development of crystallinity in PLA films biaxially stretched at 80°C (100%/s). Percent crystallinity based upon a value of 93 J/g [61] for purely crystalline poly(L-lactid acid).

세가지 이성질체가 존재한다. 이들의 조성에 따라 융점, 결정화속도, 결정화도 등이 달라진다. Poly(L-lactide)라고 불리는 순수 L-lactide로부터 만들어진 PLA의 평형용융점은 207°C이고, 유리전이온도는 약 60°C이다 [55,56]. Poly(L-lactide)와 poly(D-lactide)가 1:1로 혼합

된 입체복합체는 더 높은 용융점을 가지는 것으로 잘 알려져 있다[57-59]. 입체화학적으로 순수한 poly(lactide) (L 또는 D)의 실제 얻을 수 있는 최대 용융점은 40~50 J/g의 용융엔탈피를 가진 180°C 주위이다[60]. poly(L-lactide)에 다른 이성질체를 도입하면 용융점, 결정화속도, 결정화도가 감소하나, 유리전이온도는 거의 영향을 받지 않는다[61,62]. Meso-lactide 단위를 약 15% 이상 도입하는 경우에는 결정을 형성하지 못하고, 무정형 고분자가 된다(Fig. 6). D-lactide가 도입되었을 때도 유사한 거동을 보인다[61].

Poly(L-lactide)의 적정 결정화온도는 105~115°C이다[60]. 결정화는 비교적 느린 약 2.5분의 반 결정화 시간을 가진다[63]. Meso-lactide 단위를 1% 첨가할 때마다 반결정화 시간은 40% 정도씩 증가한다. 운모(talc)와 같은 기핵제를 첨가하면 핵형성밀도가 증가하여 결정화 속도가 상당히 빨라진다[60]. 응력조건하에서 결정화하는 것이 PLA의 독특한 특징 중 하나이다 [64]. Fig. 7은 연신비가 증가함에 따라 무정형 PLA 시트의 결정화도가 증가하며, meso-lactide의 함량이 감소함에 따라 최종 결정화도의 크기가 감소함을 잘 보여준다.

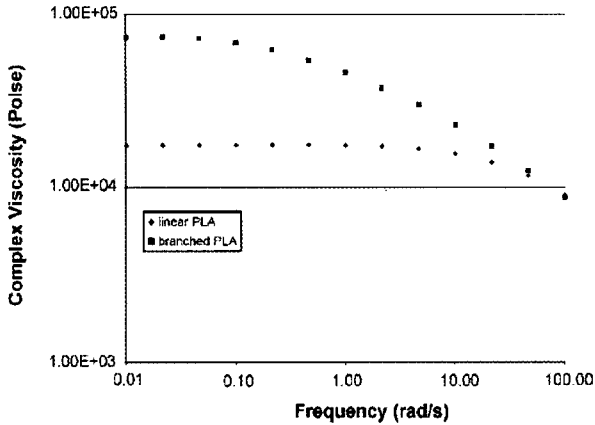


Fig. 8. Rheological properties of linear and branched NatureWorks PLA.

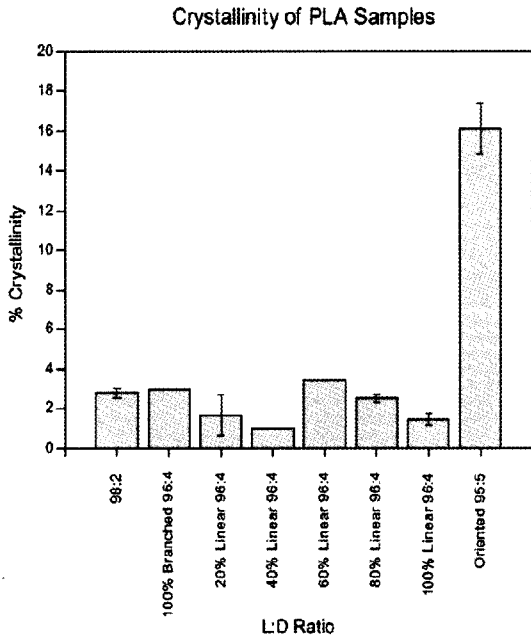


Fig. 9. Crystallinity of PLA measurements performed by DSC[71].

2.3.3. Poly(lactic acid)의 물리적 특성

PLA 특이한 물리적 특징들은 많은 다른 응용에 적합하도록 제조시 조절된다. PLA는 좋은 crease-retention 과 주름 특성, 훌륭한 내유성, 그리고 맛과 향기에 좋은 barrier 특성을 가지고 있다. PLA의 물성은 탄성계수와 강도가 크고, 인성이 약하다는 점에서 PS (polystyrene)[60]과 비교된다. PLA의 충격강도는 분자배향[64]이나 블렌딩[65,66], 공중합[67]으로 향상시킬 수 있다. Nature Works (Cargill Dow의 등록상표)에서의

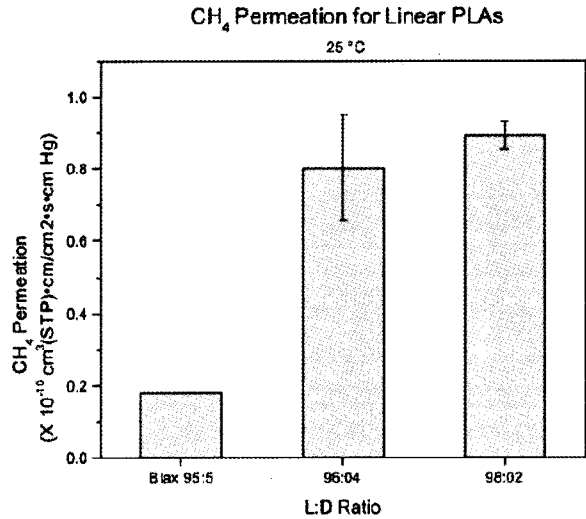


Fig. 10. CH₄ permeation results at 25°C for linear PLA samples having L:D ratios 95:5, 96:4 and 98:2[71].

PLA의 전형적인 특징은 Table 1~3에서 보여주고 있다. Nature Works PLA의 다양한 등급은 PLA의 순도, 분자량 등에 따라 다르다. 각각의 등급은 어디에 응용할 것인지를 여부와 end-use performance에 따라 최적화된다.

2.3.4 Poly(lactic acid)의 유동학적 특성

PLA의 유동학적특징은 시트 사출, 필름 blowing, 그리고 파이버 spinning뿐만아니라 어떤 다른 형태를 제작할 때 적합하도록 만든다. 지방족 polyester 중 하나인 PLA의 용융점도는 전단의존성이 크지 않고, 용융강도에는 약하다. 전단의존성이나 용융강도가 요구되는 경우에는 분자쇄에 가지(branching)를 도입하기도 한다. PLA의 사슬엮힘분자량, 즉 Me는 대략 9000 g/mol이고, 가지사슬엮힘분자량 Mb는 대략 36000 g/mol이다[68]. PLA를 peroxide[69]로 처리하거나, 다관능성 개시제 또는 단량체[70]를 도입하여 가지를 도입할 수 있다. Fig. 8은 선형 PLA와 가지형 PLA의 유동물성을 비교하였다. 분자량이 같아도 다른 형태의 두 PLA는 뚜렷하게 다른 유동물성을 보인다. 낮은 전단율에서 가지형 PLA는 높은점도와 용융강도를 보인다. 더 높은 전단율에서 가지형 PLA의 점도는 뚜렷한 전단 묽어짐(shear thinning)때문에 선형 PLA보다 낮다. 가지형 PLA의 유동학적 특성은 압출코팅, 압출 블로우성형, 그리고 발포와 같은 성형에 매우 적합하다.

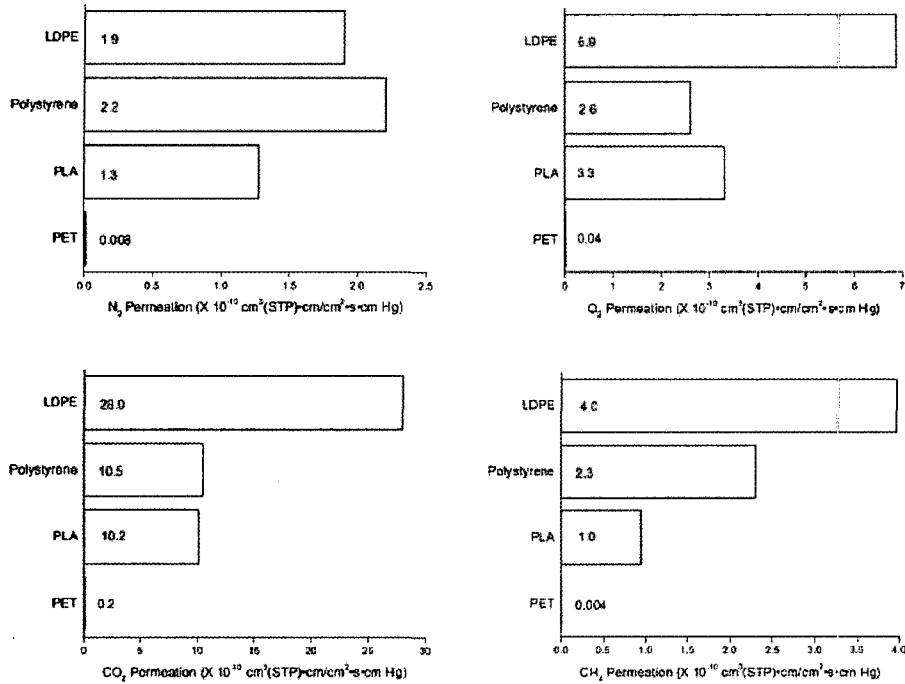


Fig. 11. permeation properties of 100% linear PLA having an L:D ratio of 96:4 compared to other common plastics at 30°C[72].

2.3.5. Poly(lactic acid)의 기체 투과 특성

다양한 grade의 PLA의 기체 투과도는 용액주조 하에 얻은 무정형 필름으로 측정할 수 있다. Dorgan[71]의 연구에서는 고분자 사슬가지형태의 변화와 PLA의 L:D 비율이 기체의 투과 특성에 영향을 주지 않는다는 것을 보고 하였다. 따라서 30°C에서 PLA의 N₂ 투과도는 1.3(10⁻¹⁰cm³(STP)cm/cm²scmHg)이고, 활성화에너지는 11.2 kJ/mol이며, O₂의 투과도는 3.3(10⁻¹⁰cm³(STP)cm/cm²scmHg)이고, 11.1 kJ/mol이었다. CO₂ 투과도는 1.2(10⁻¹⁰cm³(STP)cm/cm²scmHg)이고 활성화에너지는 6.1 kJ/mol이다. 그리고 CH₄는 1.0(10⁻¹⁰cm³(STP)cm/cm²scmHg)의 투과도를 가졌으며, 활성화에너지는 13.0 kJ/mol이다.

그러나 제조과정동안 주어진 입체화학적 순도와 배향이 PLA의 투과 특성에 중요한 영향을 미친다. Fig. 9는 주형필름과 이축배향된 필름의 결정화도의 차이를 보여주고 있고, 이에 대한 CH₄의 기체 투과도를 Fig. 10에서 보여주고 있다. 여기서 결정화가 4% 이하인 주형필름과 16%인 이축배향된 필름의 투과도는 이축배향된 필름의 더 높은 결정화도 때문에 다른 필름들 보다 4.5배정도 더 낮은 투과도를 가지는 것을 보이고 있다.

PLA의 기체 투과 특성은 다른 상용플라스틱과 비교할 수 있다. Fig. 11은 96:4의 L:D 비율을 가진 100% 선형 PLA와 다른 상용고분자와의 투과특성을 비교한 것이다. 측정된 모든 기체들에 대한 PLA 투과특성은 polystyrene과 매우 비슷하다. PLA와 polystyrene 또한 하나의 다른 매우 비슷한 기계적 특성을 가지고 있다 [72]. 따라서 PLA의 투과특성은 많은 중요 상품에 응용하는데 충분하다는 것을 보여준다. 특히, 기체 투과 특성은 PLA가 포장재, 특히 적층품과 다목적 박막 응용에 유용하도록 제안한다.

또한, Dorgan[71]은 CO₂/CH₄가 혼합된 기체 시스템의 분리능은 0~50°C 사이의 다양한 온도에서 계산되고, 이상적인 분리능으로부터 상당히 벗어나지 않는다고 하였다.

2.4. Poly(lactic acid)의 응용

분해특성 때문에 PLA는 농업용 멀칭필름과 포장백과 등에 사용되어져 왔으나, 대량생산이 가능해지면서 응용분야가 생분해성 특성을 고려하지 않은 분야로 확대되고 있다. PLA는 사출성형, 압출, 블로우성형, 열성형, 필름성형이나 파이버 방직 등과 같은 매우 다양한 방법으로 용도에 맞게 제작이 가능하고, 가지정도,

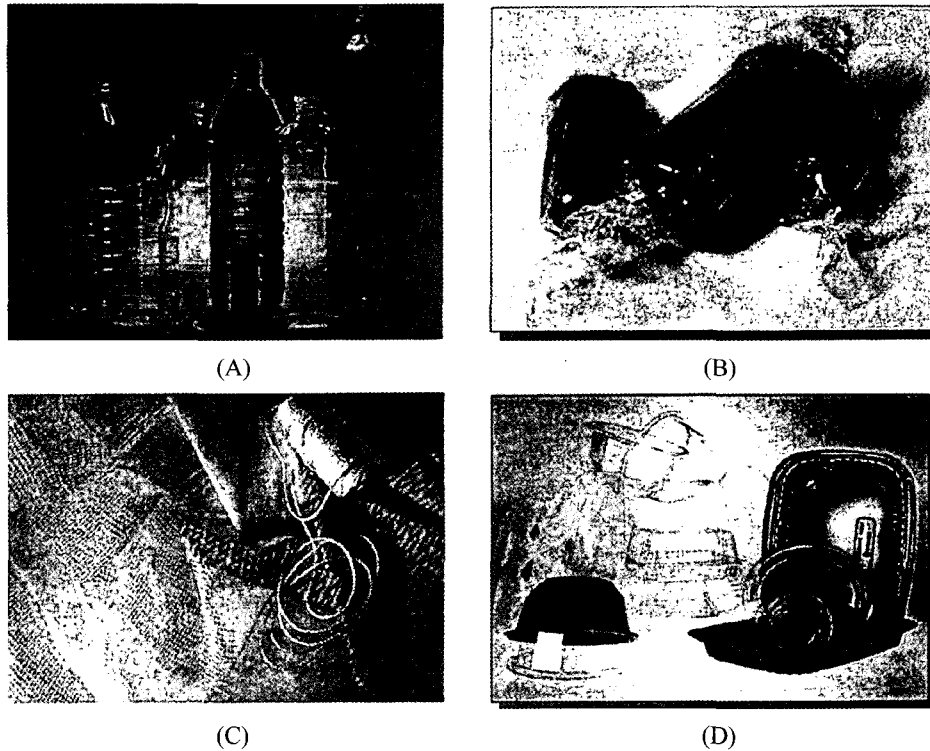


Fig. 12. Articles produced from PLA. A) Injection stretch-blow molded bottles. B) Films. C) Fiber products. D) Extrusion-thermoformed containers[73].

d-isomer 함량, 분자량분포 등의 조절로도 다양한 등급의 PLS 제조가 가능한 수준이 되었다. PLA로부터 만들어진 많은 제품의 예를 Fig. 12에서 나타내고 있다 [73].

3. Poly(lactic acid)/층상실리케이트 나노복합체 분리막

3.1. Polymer/층상실리케이트 나노복합체 분리막

고분자와 유기화된 층상실리케이트로 구성된 나노복합체는 고분자에 층상실리케이트의 소량의 함유만으로도 상당히 증가된 재료의 특성을 관찰할 수 있다. 이러한 증진은 높은 모듈러스[74-76], 증가된 강도와 열저항[74-76], 감소된 기체투과특성[74-76,77-80]과 가연성[74,76], 그리고 증가된 생분해성고분자의 생분해성[81]을 포함한다. 일반적으로 그것은 특성의 증진이 전형적인 복합체에 비해 나노복합체에서 기질강화 상호작용으로부터 온 것이라 믿는다. 반면에 이러한 물질들은 제한된 환경에서 고분자의 구조와 동력을 연구하기 위한 독특한 모델 시스템을 또한 증명되어왔다

[82,83].

점토광물의 일종인 층상실리케이트는 약 1 nm 정도 두께의 음전하를 갖는 옥사이드 층들이 적층되어 있으며, 이러한 옥사이드 층사이의 중간층(interlayer 또는 gallery)에는 Na^+ 와 같은 양이온이 존재하여 음전하를 띠고 있는 옥사이드 층의 전하를 상쇄하고 있는 형태를 하고 있다. 이와 같은 실리케이트층간의 강한 인력으로 인해 고분자사슬이 침투하기가 대단히 어렵기 때문에, 말단에 양이온기를 갖는 저분자량의 알킬암모늄이온과 같은 유기화제로 clay를 먼저 처리한 후 고분자수지와 혼합하는 방법이 사용되고 있다[31,84].

층상실리케이트를 PLSNs 분리막에 적용하기 위해서는 우선적으로 두 가지 조건을 고려해야한다. 첫 번째는 각각의 층상에 분산할 수 있는 실리케이트 입자의 능력이다. 두 번째는 유기, 무기 양이온과 이온교환 반응을 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[85].

층상실리케이트가 소량으로 함유하여 고분자 기질

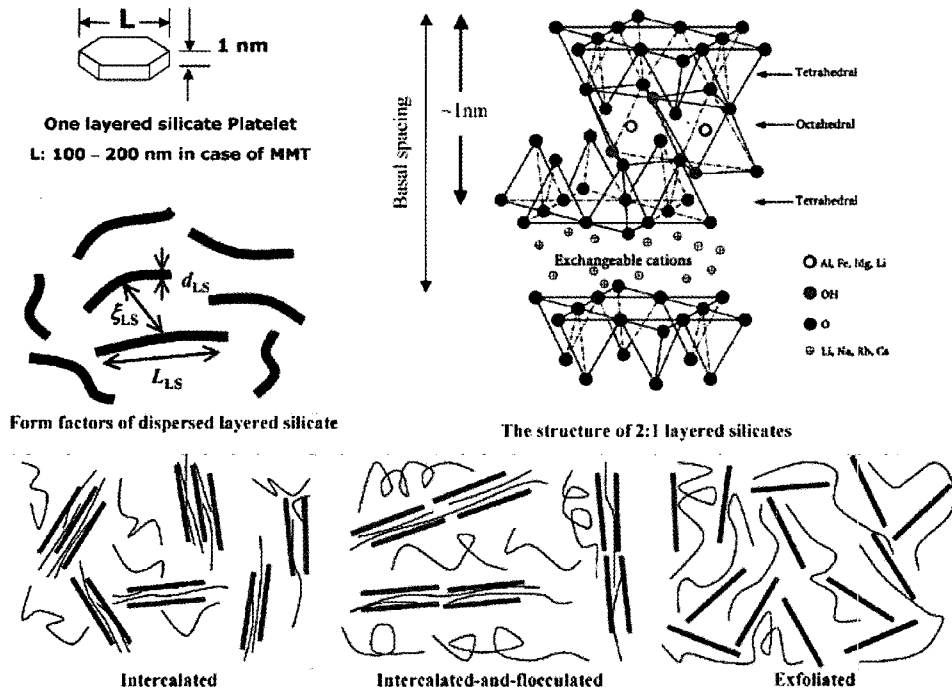


Fig. 13. Schematic illustrations of three broad classes of thermodynamically achievable polymer/layered silicate nanocomposites.

속에 완전하게 분산되어 있는 고분자/층상실리케이트 나노복합체는 기존의 복합체에 비해 매우 높은 표면영역을 만들기 때문에 상호작용이 더 잘 일어난다. 고분자 기질과 층상 실리케이트 사이의 계면의 상호작용의 힘에 의존하여 고분자/층상실리케이트 나노복합체의 3 가지 다른 형태를 Fig. 13과 같이 열역학적으로 분류할 수 있다.

그 첫 번째로 층상실리케이트에 고분자사슬이 삽입하여 이루어진 삽입형 나노복합체이다. 이 형태는 층상실리케이트와 고분자의 비율과 매우 적은 나노미터의 반복거리와는 관계없이 결정학적으로 규칙적인 형태에서 일어난다. 다음으로 응집구조는 삽입형구조와 개념적으로 거의 유사하지만 실리케이트 층들의 말단간의 hydroxylated edge-edge 상호작용 때문에 층층히 쌓여서 삽입된 층상실리케이트의 일부가 응집되어 있는 것이다. 마지막으로 각각의 실리케이트 층이 OMLS loading에 전체적으로 의존하고 있는 평균거리에 의해 연속적인 고분자기질에 분산되어 있는 박리형 나노복합체이다. 보통, 박리형 나노복합체의 층상실리케이트 함량은 삽입형 나노복합체보다 훨씬 더 낮다.

나노복합체를 연구하는 학자들의 대부분은 완전하

게 박리된 구조는 전면적으로 더 좋은 특성을 나타낸 다하여 완전히 박리된 나노복합체 제조를 궁극적인 목표로 하고 있다. 그러나 이런 특성들의 증진은 실리케이트층이 완전하게 박리된 시스템을 포함해서 모든 나노복합체 시스템에서 얻어질 수는 없다[86]. 반면 barrier 특성에서는 나노복합체의 박리 정도가 높을수록 좋다. 나일론-6/유기층상실리케이트 나노복합체는 나일론-6와 실리케이트 사이의 강한 수소결합을 형성하기 때문에 다른 나노복합체와는 완전히 다르다. 이러한 상호작용은 삽입형 나노복합체의 특성이 더 좋게 만든다[87].

일반적으로 고분자/층상 실리케이트 나노복합체 분리막의 제조방법은 재료와 제조기술에 따라 크게 중합법, 용액법, 용융법의 세 가지로 나눌 수 있다[88].

중합법은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법이다. 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. 중합법은 Nylon[86,88,89]이나 polycaprolacton[90,91]

Table 4. Characteristic Parameters of Neat PLA and PLACNs[15]

Characteristic parameters	Neat PLA	PLACN4	PLACN7	PLACN10
OMSFM		4	7	10
Mw × 10 ⁻³	177	150	140	130
PDI	1.58	1.55	1.60	1.66
Tg/°C	60	56	55	55
Tm/°C	168.0	168.6	167.7	166.8
Tc/°C	127.2	99.4	97.6	96.5
Xc/%	36	40	46	43

과 에폭시[92-96]와 같은 몇몇 고분자에 적용이 가능하다.

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[97], PVA[98], PVP[99]와 PEVA[100]와 같은 수용성 고분자는 용액법을 사용해서 clay의 층에 삽입된다. 비수용성 용매의 예는 co-solvent로서 chloroform에서 PCL/clay[101]와 PLA/clay[9], 그리고 xylene과 benzonitrile에서의 HDPE 나노복합체[102]가 있다. 용액법의 장점은 극성이 낮은 고분자를 삽입형 나노 복합체로 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 환경친화적이지 못하고, 경제적으로도 좋지 못하기 때문에 이 용액법은 상업적으로 크게 환영을 받지 못하고 있다. 분자량이 큰 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고, 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용제와 분리시켜야만 하는 단점도 있다.

그리고 용융삽입법은 용융상태의 고분자와 실리케이트를 혼합하여 제조하는 방법이다. 용융삽입법은 기존의 가공방법을 그대로 이용하여 나노 복합체를 생산할 수 있는 장점이 있어 많이 연구되고 있다. 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 삽입되기가 매우 어려운 단점이 있다. 용융법은 삽입형뿐만 아니라 박리형의 나노복합체료를 형성할 수 있고, 강한 극성의 nylon에서부터 낮은 극성의 styrene까지 적용이 가능하고, 중합법이나 용액법을 사용할 수 없는 고분자까지 광범위하게 응용이 가능하다.

3.2. Poly(lactic acid)/층상실리케이트 나노복합체 분리막

Ogata[9]는 강한 클로로포름에 고분자를 용해하여 dimethyl disteraryl ammonium으로 유기화한 MMT (2C18MMT)와 블랜드한 PLA/OMLS를 처음으로 제조하였다. PLA/MMT 복합체의 경우에, WAXD (wide angle X-ray diffraction)와 SAXS (small angle X-ray scattering)는 용액주조방법으로는 clay를 형성하는 실리케이트 층이 PLA/MMT 블랜드에 삽입할 수 없다는 것을 보여주었다. 즉 다르게 말하면, clay는 몇몇 층상 실리케이트 단층이 구성하는 tactoid 형태가 존재한다. 이러한 tactoid는 블랜드에서 특별한 기하학적 구조를 형성하기 때문에 블랜드 된 필름의 두께의 슈퍼구조를 형성하게 한다. 이러한 종류는 구조적 특징은 하이브리드의 Young's modulus가 증가한다. Bandyopadhyay [103]가 후에 훨씬 더 향상된 물리적, 열적 특성을 가진 삽입형 PLA/OMLS 나노복합체의 제조를 보고하였다.

최근 발표에서 Sinha Ray[10-12]는 삽입형 PLA/층상 실리케이트 나노복합체의 제조를 위해 용융삽입기술을 사용하였다. 나노복합체(PLACNs) 제조를 위해 제일 처음에 octadecyl ammonium으로 유기화된 MMT (C18MMT)와 PLA를 bag에서 흔들어서 건조혼합을 하였다. 그 혼합물은 PLACNs의 light gray collar strands를 만들기 위해서 190°C에서 twin-screw 압출기를

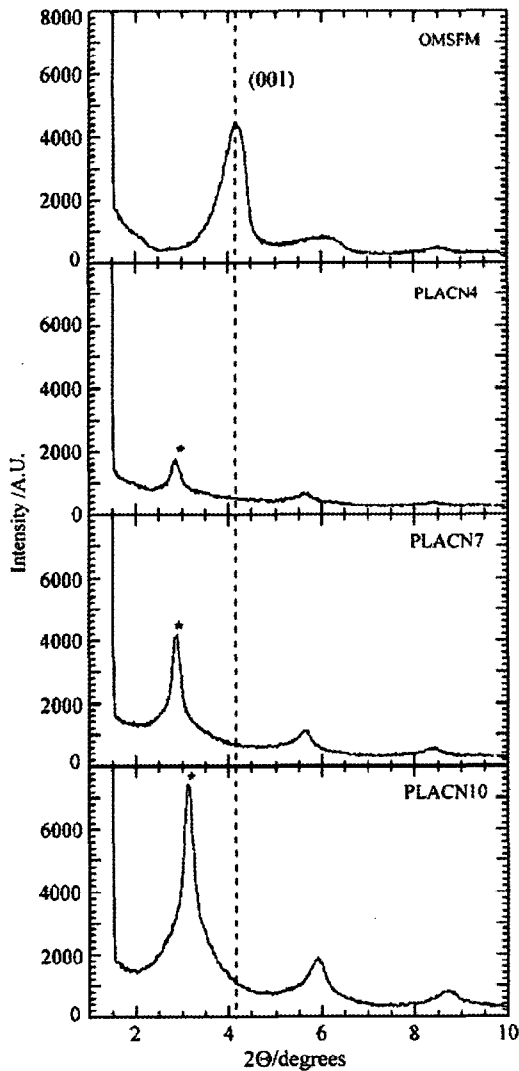


Fig. 14. XRD patterns of OMSFM powder and various PLACNs. The dashed line indicates the location of the silicate (001) reflection of OMSFM. The asterisks indicate the (001) peak for OMSFM dispersed in a PLA matrix[15].

이용하여 용융압출을 하였다. 상용화제로 매우 적은 양의 *o*-PCL을 포함하고 있는 나노복합체는 PLACNs에서 *o*-PCL이 모폴로지와 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 준비되었다[12].

XRD 패턴과 TEM 측정은 PLA 기질에 clay의 실리케이트 층이 삽입하고, 랜덤하게 분산된 것을 명확히 보여준다. 나노복합체에서 상용화제로서 매우 적은 양의 *o*-PCL 혼합은 실리케이트 층이 더 잘 평행하게 쌓이도록 한다. 또한 실리케이트 층의 수산화된 edge-edge 상호작용 때문에 더 강한 응집이 생긴다. 매우

적은양의 *o*-PCL이 존재하는 clay 판과 PLA기질 사이의 상호작용에 기인한 disk-disk 상호작용력은 clay 입자의 안정성을 알아보는 데 중요한 역할을 한다. 그리고 한편으로 그러한 나노복합체의 물리적 특성의 증진도 가져온다.

그 후, Sinha Ray 연구[15]는 유기개질된 합성 fluorine mica (OMSFM)를 가지고 PLACNs를 제조하였다. 나노복합체의 구조와 모폴로지의 특징을 위해 그들은 처음으로 XRD와 전형적인 TEM (CTEM)을 사용하였다. 그리고 나서 CTEM과 고 해상 TEM (HRTEM)은 PLACNs의 최종적인 구조를 조사하였다. OMSFM와 PLA로 제조된 나노복합체의 구성은 Table 4에 나타내었고, Fig. 14에서는 XRD 패턴을 보여주고 있다. XRD에서 측정된 OMSFM 파우더의 d-spacing은 2.08 nm이다. PLACN4의 경우 (001)방향의 sharp peak(d_{001})는 $2\theta=2.86^\circ$ 으로 측정되었고, 여기에 상응하여 $2\theta=5.65^\circ$ 에서 작은 피크가 나타났다. Bragg diffraction 법을 사용한 식을 이용할 때, 그 작은 피크는 PLA 기질에 분산된 OMSFM 층의 이방향(d_{002}) 때문에 나타나는 피크로 확인되었다. OMSFM의 층량의 증가로 이러한 피크는 더 커졌고, PLACN10에서는 각각 $2\theta=3.13^\circ$ 과 5.9° 으로 더 높은 diffraction 각으로 옮겨졌다. 이러한 거동은 삽입될 수 있는 고분자 사슬의 비율이 증가하고 증가한 OMSFM 층량을 가진 삽입형 실리케이트 층의 stacking이 증가하였기 때문이다. XRD 피크의 넓이 β 는 산란력의 응집길이 D 에 비례하고, 실리케이트층의 응집순서가 나타난다[104]. OMSFM의 층간 넓이는 PLA와의 나노복합체 제조 후에 급격하게 감소하고, 삽입된 실리케이트층의 응집은 삽입되지 않은 실리케이트층보다 더 높으며, OMSFM 함량이 증가할수록 증가하였다. 그러므로 XRD 데이터는 PLA 사슬이 삽입했다는 것을 나타내었고, OMSFM의 층상 구조가 강한 영향을 미쳤으며, OMSFM 층량이 증가한 것은 삽입된 실리케이트 미소결정의 응집길이가 급격하게 변한다[105].

Fig. 15는 PLACNs 펠렛의 두가지 다른 배율의 CTEM이미지를 보여준다. 어두운 부분은 삽입된 OMSFM 층이 영역이고, 밝은 부분은 PLA기질의 부분이다. TEM이미지는 PLA 기질에 잘 분산되어 쌓여있고 삽입된 실리케이트 층을 관찰할 수 있다.

이후의 Sinha Ray 연구에서 다양한 종류의 OMS를 가진 PLACNs를 제조하여 PLACNs의 생분해성과 모

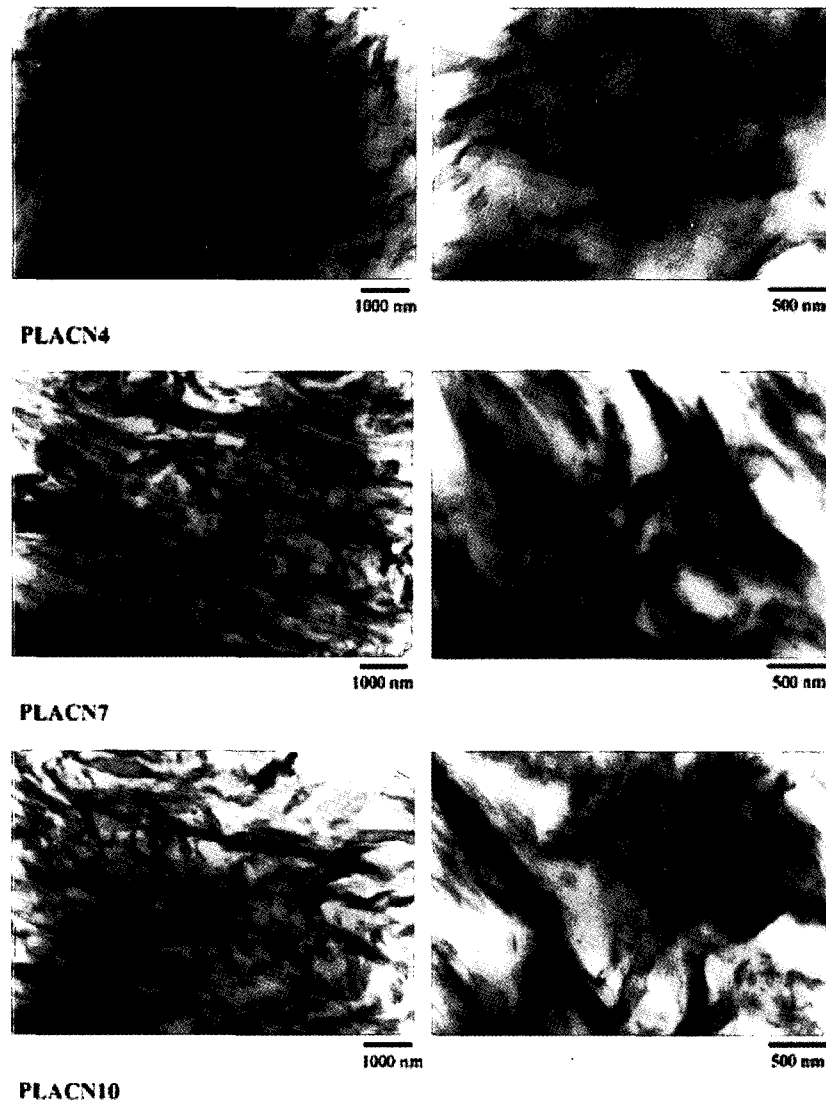


Fig. 15. Bright field CTM images of various crystallized PLACNs pellets[15].

폴로지, 특성을 OMLS의 영향에 대해서 연구하였다.

3.2.1. 인장특성

고분자 물질의 인장 모듈러스는 나노복합체가 층상 실리케이트와 형성될 때 현저하게 증가하는 것을 보여 준다. 생분해성고분자 나노복합체의 경우에는 대부분 연구에서 clay의 함량에 따른 인장강도 특성을 보고하였다. 가장 전형적으로 충전된 고분자 시스템에서 모듈러스는 충전재 부피 fraction에 따라 직선적으로 증가한다. 훨씬 더 낮은 충전재가 함유했음에도 불구하고 모듈러스는 급격하게 증가하고, 범위도 훨씬 커진다[76]. 매우 적은 clay 함량에도 불구하고 모듈러스는

급격히 증가하는데, 이것은 무기충진재 층만이 기여했다고 볼 수 없다. 이론적으로 충전재 표면과 삽입된 고분자 사이의 어떤 작용이 더 높은 모듈러스를 가지게 했을거라고 추측한다. 이러한 삽입된 고분자는 실리케이트 표면에 물리적으로 흡착된 고분자 기질의 영역으로서 생각될 수 있다. 따라서 충전재 표면과의 친화력과 흡착을 통해 더 강해지는 것이다[106]. 높은 aspect ratio를 가진 층상 실리케이트의 표면영역은 거대한 고분자에 노출되어 있어, 매우 적은 충전재 함량에서 모듈러스의 상당한 증가는 놀랄만한 것도 아니다. 더군다나, 침투한계를 넘어서 첨가된 실리케이트 층은 다른 실리케이트 층에 영향을 받은 고분자 영역

Table 5. TGA for the PLA/OMLS Nanocomposite Films[19]

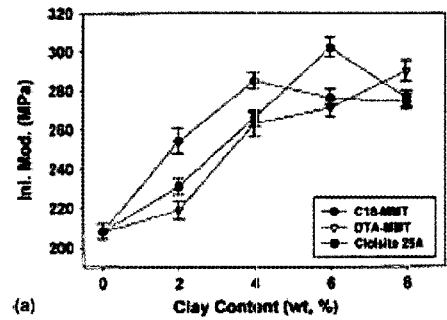
Clay (wt%)	C16MMT		DTAMMT		C25A	
	T _D ⁱ	w _R ⁶⁰⁰ (%)	T _D ⁱ	w _R ⁶⁰⁰ (%)	T _D ⁱ	w _R ⁶⁰⁰ (%)
0	370	2	370	2	370	2
2	343	4	368	4	359	4
4	336	6	367	5	348	4
6	331	6	368	7	334	6
8	321	8	367	8	329	7

T_Dⁱ is initial degradation temperature at 2% weight loss. w_R⁶⁰⁰ (%) is the weight of residue at 600°C.

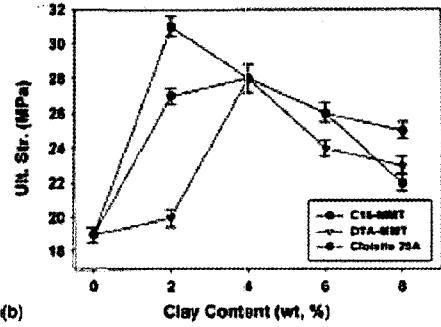
과 합체된다. 그러므로 그것은 모듈러스의 증가가 매우 덜 급격해 지리라 예상된다.

Fig. 16(a)는 순수 PLA와 세가지 다른 종류의 OMLS로 제조된 다양한 나노복합체의 인장 모듈러스를 나타내고 있다[19]. 모듈러스는 OMLS중 C18MMT는 함량이 4 wt%까지 증가할수록 직선적으로 증가하고, C25A는 6 wt%까지 증가한다. C25A의 양이 6 wt%까지 증가됨에 따라 나노복합체 막의 모듈러스는 순수 PLA (208 MPa)보다 1.4배 높은 296 MPa까지 증가하였다. 이러한 거동은 clay 스스로에 의해 만들어진 저항과 배향, 그리고 삽입된 실리케이트 층의 aspect ratio에 의한 것이라고 하겠다. 게다가, gallery 내에 고분자 사슬의 배향된 골격의 인장에대한 저항 또한 모듈러스를 증가시키는데 기여했다. C16MMT나 C25A 나노복합체의 경우에 OMLS함량이 임계중량비를 넘어서면, 나노복합체 막의 모듈러스는 감소하기 시작한다. 그러나 PLA/DTAMMT 나노복합체 막의 초기 모듈러스는 2에서 8 wt%까지 OMLS함량이 증가할수록 직선적으로 증가하였다.

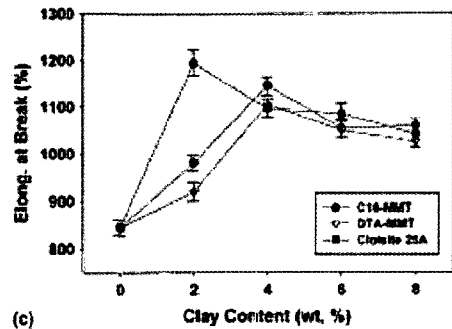
다른 OMLS 함량을 가진 나노복합체 필름의 인장강도는 Fig. 16(b)에 나타내었다[19]. 그림은 나노복합체 막의 최종강도는 OMLS의 함량에 따라 현저하게 증가함을 보이고 있으며, 임계 OMLS 중량에서 최대값을 가진다. 이러한 임계 중량 이상에서는, 모든 하이브리드의 강도가 감소하기 시작한다. 이러한 거동은 높은 OMLS 함량이 물질의 취성을 높였기 때문이다. 다양한 OMLS를 가진 나노복합체 필름의 파단신율은 Fig. 16(c)에 나타내었다[19]. 순수 PLA의 신율은 모든 OMLS 함량으로 인해 증가하고, OMLS 중량에 따라서도 증가한다. 다른 인장특성과 같이 신율 또한 임계 OMLS 중량 후에 감소한다. 이러한 결과로부터, 나노복합체에서 그것의 물성을 최대한으로 증가시키기 위한 OMLS의 최적 함량이 있다는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 16. Effects of the clay loading on the (a) initial tensile modulus, (b) ultimate tensile and (c) elongation at break of the PLA nanocomposite films[19].

3.2.2. 열적 특성

고분자 재료의 열 안정성은 보통 열무게분석(TG)에 의해 측정된다. 고온에서 분해 후 휘발성물질의 형성 때문에 중량감소는 온도의 기능으로서 측정된다. 비활

Table 6. Comparison of O₂ gas permeability of neat PLA and various nanocomposite films[5]

Samples	O ₂ gas permeability (mLmm/m ² dayMPa)	O ₂ Gas permeability (mLmm/m ² dayMPa) ^a	L _{LS} (nm)	D _{LS} (nm)
PLA	200	200	-	-
PLA/C18MMT4	172	180	450±200	38±17
PLA/qC ² 18MMT4	171	181	655±212	60±15
PLA/qC18MMT	177	188	200±25	36±19
PLA/qC16SAP4	120	169	50±5	2~3
PLA/qC ₁₃ (OH)-Mica4	71	68	275±25	1~2

^a Calculated on the basis of Nielsen theoretical equation (Eq.(1)).

성기체의 흐름아래 열이 발생할 때, 비 산화 분해가 일어난다. 반면 공기나 산소는 샘플을 산화분해 시킨다.

Bandyopadhyay[103]는 PLA와 유기화된 fluorohectorite (FH)나 MMT clay와 결합한 생분해성 나노복합체의 증가된 열적 안정성을 처음으로 보고 하였다. 이러한 나노복합체는 용융삽입으로 제조되었다. 그들은 FH나 MMT clay galleries 사이에 삽입된 PLA는 순수 PLA 보다 열분해를 저항하는것을 보여주었다. 일반적으로, 고분자 기질에서 clay의 혼합은 특출한 절연체로, 그리고 분해동안 생기는 휘발성 물질의 중량 이동 barrier로 활동하므로써 열적 안정성을 증진시키는 역할을 한다고 알려져 있다.

최근에, 다양한 종류의 OMLS로 제조된 PLA 나노복합체의 향상된 열 안정성을 논하는 보고가 많이 있었다[16,19]. 아주 최근에, Chang[19]는 세가지 다른 종류의 OMLS의 PLA 나노복합체의 TG 분석을 상세하게 하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다. C16MMT 나 C25A 나노복합체의 경우에 나노복합체의 초기분해온도(TiD)는 OMLS의 양이 증가함에 따라 선형적으로 감소한다. 반면에, DTAMMT clay를 가진 나노복합체는 초기분해온도는 clay의 중량이 2에서 8 wt%까지 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 나노복합체의 열적 안정성이 나노복합체 제조에 사용된 OMLS의 안정성과 직접적으로 상관됨을 나타낸다.

Paul[14] 또한 TGA로 최대중량 5 wt%의 clay를 가진 PLA 나노복합체의 열적 안정성의 증가를 관찰하였다. 충전재의 함량이 더욱더 증가할 때, 열적 안정성에서의 감소를 관찰하였다. 그러한 거동은 ONLS의 양의 기능과 상대적인 박리/층간박리 정도에 의해 설명된다. 적은 충전재 함유에서 실제로 박리구조가 거의 지배적이지만, 박리된 실리케이트 층의 양은 열적 안정성의 상당한 증진을 꾀하기에는 충분하지 않다. 증가

한 충전재 함유는 상대적으로 더 많은 박리된 입자를 이끌고, 나노복합체의 열적 안정성은 증가한다. 그러나 실리케이트 함유가 어떤 임계값 이상일 때, 높은 aspect ratio의 실리케이트 층의 완전한 박리는 제한된 고분자 기질의 공간에서 기하학적으로 구속받기 때문에 더욱더 방해된다. 그래서 열적 안정성은 증가하지 않고, 심지어 감소하기까지 한다.

3.2.3. Gas Barrier 특성

Clay는 고분자 기질을 통하는 기체 분자의 진행을 저하하는 미로(maze)나 '구불구불한 통로(tortuous path)'를 만듦으로써 gas barrier 특성이 증가한다고 알려져 있다[2,5,76]. 그러한 어떤 통로의 형성의 직접적인 영향은 거의 박리된 PLA/OMSFM 나노복합체에서 분명하게 얻어진다[15]. 상대적인 투과계수값(P_{PCN}/P_P , P_{PCN} 과 P_P 는 각각 나노복합체로 막과 순수 PLA의 투과계수이다.)은 OMSFM의 wt%에 따라 변한다. 그 값은 Nielsen 이론식으로 분석된다[107]. 이 식에서는 충전 입자의 길이(L_{LS})와 넓이(W_{LS})함수 뿐만아니라 PLA 기질에서 부피분율(ϕ_{LS})로서 기체투과도를 예상한다.

$$\frac{P_{PCN}}{P_P} = \frac{1}{1 + (L_{LS}/2W_{LS})\phi_{LS}} \quad (1)$$

위의 식은 나노복합체의 기체 barrier 특성이 두 가지 요소에 주로 의존한다는 것을 분명하게 보여준다. 하나는 분산된 층상 실리케이트 입자 방향이고, 다른 하나는 고분자 기질에 층상 실리케이트의 분산이다. 기질에 층상 실리케이트의 분산정도가 같을 때, 나노복합체의 barrier 특성은 aspect ratio를 의미하는 분산된 층상 실리케이트 입자 방향에 직접적으로 의존한다.

Table 7. Oxygen Gas Permeabilities of the PLA/OMLS Nanocomposite Films[19]

Clay (wt%)	O ₂ gas (cc/m ² /day)		
	C16MMT	DTA-MMT	C25A
0	777	777	777
4	449	445	-
6	340	353	430
10	327	330	340

식(1)에서 묘사된 위의 이론식에 따라 Shnha Ray[5]는 Table 6에서와 같이 실험적으로 얻어진 L_{LS}와 D_{LS} 값을 사용하여 다양한 PLA 나노복합재료 막의 산소 이동계수를 측정하였다. 다섯 가지 나노복합재료 막 사이의 계산값은 PLA/qC16SAP4 시스템을 제외하고, 실험값과 거의 잘 일치하였다.

Güsev[108]는 barrier 특성에 미치는 다른 요소를 생각하였다. 실리케이트 층의 존재에서 고분자 기질에서 이동의 분자수준 때문에 지역적 투과도가 변한다. 이러한 요소는 실리케이트 층을 가진 고분자 기질의 분자간의 상호작용에 직접적으로 관계된 것이다. PLA/qC16SAP4는 흡착하여 삽입된 시스템이다. PLA와 alkylphosphonium 양이온의 수산기 말단그룹사이의 반응에 의해 일어나는 phosphonium oxide 형성 때문에 아마 PLA와 실리케이트 층 사이에 유리한 상호작용이 일어난 것으로 보인다[13].

Chang[19]은 용융삽입기술을 이용하여 세 가지 다른 OMLS로 제조한 PLA 나노복합재료 막의 산소투과도를 보고하였다. Table 7은 산소투과도의 결과를 나타내었다. 그 결과 나노복합재료의 산소투과도는 clay의 함량이 증가할수록 규칙적으로 감소하였고, clay의 함량이 10 wt% 이상이였을 때, 나노복합체의 투과도는 나노복합재료 막 제조에 사용된 OMLS의 성질과는 상관없이 순수 PLA 투과도의 반값으로 감소하였다. 이것은 높은 clay 함량에서 나노복합체에는 tortuous paths의 길이가 증가하였기 때문이다[76].

4. 결 론

앞서 살펴본 바와 같이 Poly(lactic acid) (PLA)는 높은 기계적물성, 열가소성, 직물능력과 생체적합성 등의 특징을 가지고 있고, 친환경 소재로서 여러 상품에 응용으로 각광받고 있는 고분자이다. 이러한 PLA는 일반적으로 lactide의 고리개환중합에 의해 제조된다.

Lactide는 lactic acid의 제어된 해중합으로부터 제조된 cyclic dimer이다. 그것은 사탕수, 옥수수 등의 발효에 의해 얻어진다. 이러한 PLA는 PS나 PE가 500에서 1000년의 분해시간이 걸리는데 비해, 자연환경에서 분해하는데 육개월에서 2년 정도의 시간이 걸린다. 이러한 분해특성 때문에 PLA는 농업용 멀칭필름과 포장백과 등에 사용되어져 왔으나, 대량생산이 가능해지면서 응용분야가 생분해성 특성을 고려하지 않은 분야로 확대되고 있다. Lactide는 L-lactide, D-lactide, 그리고 meso-lactide의 세 가지 이성질체가 존재하는데, 이들의 조성에 따라 용점, 결정화속도, 결정화도 등이 달라진다. 그러나 PLA는 열점도, 충격인자, 열변형온도(HDT), gas barrier 특성 등과 같은 다른 몇몇 특성들은 충분히 만족시키지 못한다. 따라서, 이런 부족한 부분을 채워 줄 수 있는 기술 중의 하나가 천연무기재료인 clay를 이용한 고분자/층상 실리케이트 나노복합체(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs)이다.

고분자/층상실리케이트 나노복합체 필름은 용액법이나 중합법, 또는 압출이나 사출 성형에 바로 적용한 용융삽입과 같은 간단한 방법으로 제조 할 수 있다. 이러한 방법으로 clay를 PLA에 함유시켜 PLA/판상 실리케이트 나노복합체라는 재료의 새로운 분야를 만든다. 이것은 열경화성, 열가소성이나 탄성고분자와 같은 넓은 범위의 고분자를 기질로 사용할 수 있다. PLA/층상 실리케이트 나노복합재료 막은 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. PLA/층상 실리케이트 나노복합재료 막은 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 PLA/층상 실리케이트 나노복합재료 막의 다양한 관점에서 상당히 많은 연구가 있었을지라도, 다양한 나노복합체에서 복잡한 구조와 특성의 관계를 이해하기 위해서 필요한 연구들이 아직 많이 남아있다.

감 사

이 논문은 2004년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-005-D00251). 이 연구에 참여한 연구자의 일부는 '2단계 BK21 사업'의 지원비를 받았음.

참 고 문 헌

1. V. A. Fomin and V. V. Guzeev, "Biodegradable polymers, their present state and future prospects", *Rubb Plastics Tech.*, **17**, 186-204 (2001).
2. A. K. Mohanty, T. T. Drzal, and M. Misra, "Nano-reinforcement of bio-based polymers-the hope and reality", *Polym Mater. Sci. Eng.*, **88**, 60 (2003).
3. S. F. Wang, L. Shen, Y. J. Tong, L. Chen, I. Y. Phang, P. Q. Lim, and T. X. Liu, "Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization", *Polymer Degradation and Stability* (2005).
4. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology", *Polymer.*, **44**, 857-886 (2003).
5. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami, and K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties", *Polymer.*, **44**, 6633-6646 (2003).
6. Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, and D. Nag, "Chitosan-starch composite film: preparation and characterization", *Industrial Crops and Products*, **21**, 185-192 (2005).
7. C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S. O. Kim, and I. J. Chung, "The effect of molecular weight of PP-g-MA/layered silicate the nanocomposites", *Hwahak Konghak.*, **39**, 635 (2001).
8. C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S. O. Kim, and I. J. Chung, "Study on the preparation and the properties of PP-g-MA/layered silicate nanocomposites", *Hwahak Konghak.*, **38**, 691 (2001).
9. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, and T. Oghihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend", *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, **35**, 389-96 (1997).
10. S. S. Ray, K. Okamoto, K. Yamada, and M. Okamoto, "Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite", *Nano Lett.*, **2**, 423 (2002)
11. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material", *Nano Lett.*, **2**, 1093-6 (2002).
12. S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties", *Macromolecule*, **35**, 3104 (2002).
13. P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, and K. Okamoto, "New polylactide/layered silicate nanocomposite: role of organoclay", *Chem. Mater.*, **14**, 4654 (2002).
14. M. A. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, "New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study", *Polymer*, **44**, 443 (2003).
15. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High performance biodegradable materials", *Chem. Mater.*, **15**, 1456 (2003).
16. J. H. Chang, Y. U. An, D. Cho, and E. P. Giannelis, "Polylactide nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)", *Polymer*, **44**, 3715 (2003).
17. S. S. Ray and M. Okamoto, "Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite: open a new dimension for plastics and composites", *Macromol Rapid Commun*, **24**, 815 (2003).
18. S. S. Ray and M. Okamoto, "New polylactide/layered silicate nanocomposites: 6. Melt rheology and foam processing", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 936 (2003).

19. J. H. Chang, Y. Uk-An, and G. S. Sur, "Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. thermomechanical properties, morphology, and gas permeability", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 94-103 (2003).
20. V. Krikorian and D. Pochan, "Poly(L-lactide acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties", *Chem. Mater.*, **15**, 4317 (2003).
21. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, "Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 689 (2005).
22. P. Maiti, C. A. Batt, and E. P. Giannelis, "Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites", *Polym Mater. Sci. Eng.*, **88**, 58 (2003).
23. G. X. Chen, G. J. Hao, T. Y. Guo, M. D. Song, and B. H. Zhang, "Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 655 (2004).
24. H. M. Park, X. Li, C. Z. Jin, C. Y. Park, W. J. Cho, and C. K. Ha, "Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids", *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 553-8 (2002).
25. A. P. Marques, R. L. Reis, and J. A. Hunt, "The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: *in vitro* studies", *Biomaterials*, **23**, 1471 (2002).
26. H. M. Park, W. K. Lee, C. Y. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, "Environmental friendly polymer hybrids: part 1. Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites", *J. Mater. Sci.*, **38**, 909 (2003).
27. H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsufimoto, M. Nakano, A. Usuki, and S. Kobayashi, "Green nanocomposites from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials", *Chem. Mater.*, **15**, 2492 (2003).
28. H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drazal, and A. K. Mohanty, "Novel biobased nanocomposites from functionalized vegetable oil and organically-modified layered silicate clay", *Polymer*, **46**, 445 (2005).
29. H. M. Park, X. Liang, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drazal, "Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites", *Macromolecules*, **37**, 9076 (2004).
30. J. P. Zheng, P. Li, Y. L. Ma, and K. D. Yao, "Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1189 (2002).
31. J. S. Park, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and Gas Barrier Properties of Chitosan/Clay Nanocomposite Film", *Membrane Journal.*, **15**, 247 (2005).
32. M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, "Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite", *Chem. Mater.*, **15**, 3774 (2003).
33. From Kanebo Ltd. Japan wave site <www.kanebotx.com> [accessed on 27.08.2002].
34. C. H. Holten, "Lactic Acid properties and chemistry of lactic acid and derivatives", *Verlag Chemie*, Germany (1971).
35. C. E. Lowe, *US Patent*, **2**, 668, 162 (to dupont) (1954).
36. J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial application of polylactic acid polymers", *Polym Degrad Stab*, **59**, 149 (1998).
37. R. S. Blackburn, X. Zhao, D. W. Farrington, and L. Johnson, "Effect of D-isomer concentration on the coloration properties of poly(lactic acid)", *Dyes and Pigments*, **70**, 251-258 (2006).
38. T. Kashima, T. Kameoka, M. Ajioka, and A. Yamaguchi, *US Patent*, **5**, 428, 126 (1995).
39. F. Ichikawa, M. Kobayashi, M. Ohta, Y. Yoshida, S. Obuchi, and H. Itoh, *US Patent*, **5**, 440, 008 (1995).
40. M. Ohta, Y. Yoshida, S. Obuchi, and Y. Yoshida, *US Patent*, **5**, 440, 143 (1995).
41. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L.

- Iwen, R. d. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent* 5, 142, 023 (1992).
42. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent* 5, 247, 058 (1992).
43. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent*, 5, 247, 059 (1993).
44. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent*, 5, 258, 488 (1993).
45. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent*, 5, 274, 073 (1993).
46. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent*, 5, 357, 035 (1994).
47. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchartd, *US Patent*, 5, 484, 881 (1996).
48. R. Westervelt, "Borden Resumes PVC Production in Illinois", *Chem. Week.*, **162(3)**, 9 (2000).
49. P. Kurcok, J. Penczek, J. Franek, and W. Kedlinski, "Anionic polymerization of lactones. 14. Anionic block copolymerization of δ -valerolactone and L-lactide initiated with potassium methoxide", *Macromolecules*, **25**, 2285 (1992).
50. A. J. Nijenhuis, Y. J. Du, H. A. M. Van Aert, and C. Bastiaansen, "ABA Type Copolymers of Lactide with Poly(ethylene glycol). Kinetic, Mechanistic, and Model Studies", *Macromolecules*, **28**, 2124 (1995).
51. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, and C. Boettcher, "Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study", *Polymer*, **36**, 1253 (1995).
52. R. G. Sinclair, *US Patent* 4 045 418 (1997).
52. R. G. Sinclair, *US Patent* 4 057 537 (1997).
53. R. Narayan, "Degradation of polymeric Materials", *Sci and Eng Comp:Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects* (EDs: H. A. Hoitink, H. N. Keener), OARDC, OH (1993).
54. D. Garlotta, "Literature review of poly(lactic acid)", *J Polym Environ*, **9**, 61, 84 (2002).
55. R. Vasanthakumary and A. J. Penning, "Crystallization kinetics of poly(L-lactic acid)", *Polymer*, **24**, 175 (1983).
56. B. Kalb and A. J. Penning, "General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid)", *Polymer*, 21, 607 (1980).
57. H. Tsuji and Y. Ikada, "Stereo-complex formation between enantiomeric poly(lactic acids). 9. Stereo-complexation from the melt", *Macromolecules*, **26**, 6918 (1993).
58. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, "Stereo-complex formation between enantiomeric poly(lactides)", *Macromolecules*, **20**, 904 (1987).
59. G. L. Loomis, J. R. Murdoch, *US Patent* 4 **902**, 515 (1990).
60. R. Leaysersuch, "Biodegradable polyester: packaging goes green. Plastic technology", Online Article, 09/05/02.
61. J. J. Kolstad, "Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1079 (1996).
62. J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler, and J. S. Lin, "Crystallization and Microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-lactide) Copolymers", *Macromolecules*, **31**, 2593 (1998).
63. R. von Oepen and W. Michaeli, *Clin. Mater*, **10**, 21 (1992).
64. R. Sinclair, *US Patent* 5 424 346 (1995).
65. X. Chen, K. Schiling, and W. Kelly, *US Patent* 5 756 651 (1998).
66. S. McCarthy, R. Gross, and W. Ma, *US Patent* 5 883 199 (1999).
67. D. Verser, K. Schiling, and X. Chen, *US Patent* 5 6333 342 (1997).
68. J. R. Drozan and J. S. Williams, *J. Rheol.*, **43**, 1141 (1999).
69. C. Ryan, M. Hartmann, and J. Nangeroni, *Polymers, Laminations, and Coations Conf.*, TAPPI Press, Atlanta, GA p.139 (1997).
70. A. Nijenhuis, D. Grijpma, and A. Penning, "Cross-

- linked poly(-lactide) and poly(ϵ -caprolactone)", *Polymer*, **37**, 2783 (1996).
71. H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan, and J. D. Way, "Gas permeation properties of poly(lactic acid)", *J. Memb. Sci.*, **190**, 243-251 (2001).
 72. D. R. Witzke, "Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers", Ph.D. thesis, Michigan State University, East Lansing, MI (1997).
 73. R. E. Drumright and P. R. Gruber, "Polylactic acid technology", *Adv. Mater.*, **23**, 1841 (2000).
 74. M. Alexander and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Mater. Sci. Eng.*, **R28**, 1 (2000).
 75. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *J. Appl. Clay. Sci.*, **15**, 11 (1999).
 76. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
 77. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, and J. Runt, "New Biomedical Poly(urethane urea)-Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, **34**, 337 (2001).
 78. R. K. Bharadwaj, "Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
 79. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
 80. 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 (1993).
 81. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material", *Nano. Lett.*, **2**, 1093 (2002).
 82. R. A. Vair, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, "Kinetics of Polymer Melt Intercalation", *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
 83. R. Krishnamurti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, "Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
 84. M. W. Cho and Y. W. Chang, "Synthesis and physical properties of polyurethane/clay nanocomposites", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
 85. J. S. Park, J. W. Rhim, H. S. Goo, I. H. Kim, and S. Y. Nam, "Membrane Application of Polymer/Layered silicate Nanocomposite", *Membrane Journal*, **15**, 255 (2005).
 86. J. S. Chen, M. K. Poliks, C. K. Ober, Y. Zhang, U. Wiesner, and E. P. Giannelis, "Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface[hyphen]initiated epoxy nanocomposites", *Polymer*, **43**, 4895 (2002).
 87. P. Maiti and M. Okamoto, "Crystallization Controlled by Silicate Surfaces in Nylon 6-Clay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 440 (2003).
 88. C. Oriakhi, "Nano sandwiches", *Chem. Br.* **34**, 59-62 (1998).
 89. 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).
 90. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, "Rheology of End-Tethered Polymer - Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997).
 91. 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).
 92. 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).
 93. 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).
94. M. Wang and T. J. Pinnavaia, "Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin", *Chem. Materials.*, **6**, 468 (1994).
95. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
96. 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).
97. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, "Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials", *Chem. Mater.*, **4**, 1395-1403 (1992).
98. D. J. Greenland, "Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite", *J. Colloid. Sci.*, **18**, 647-664 (1963).
99. C. W. Francis, "Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals", *Soil. Sci.*, **115**, 40-54 (1973).
100. 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).
101. 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).
102. 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).
103. S. Bandyopadhyay, R. Chen, and E. P. Giannelis, "Biodegradable organic-inorganic hybrids based on poly(P-lactide)", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **81**, 159 (1999).
104. V. A. Drits and C. Tchoubar, "X-ray diffraction by disordered lamellar structure", New York: Springer-Verlag, p21-22 (1990).
105. B. D Cullity, "Principles of X-ray diffraction", Reading, MA: Addison-Wesley (1978).
106. D. shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, and E. P. Giannelis, "An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites", *Polym Compos*, **19**, 409 (1998).
107. L. Nielsen, "Platelet particles enhance barrier of polymers by forming tortuous path", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1(5), 929 (1967).
108. A. A. Gusev and H. R. Lusti, "Rational design of nanocomposites for barrier applications", *Adv. Mater.*, **13**, 1641 (2001).