

Ethylene Vinyl Acetate/Co-Al Layered Double Hydroxide 나노복합막의 기체 투과 성질

강성룡·이현경[†]

상명대학교 공업화학과

(2010년 12월 1일 접수, 2010년 12월 13일 수정, 2010년 12월 14일 채택)

Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Co-Al Layered Double Hydroxide Nanocomposite Membranes

Sung-Young Kang and Hyun-Kyung Lee[†]

Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received December 1, 2010, Revised December 13, 2010, Accepted December 14, 2010)

요약: Ethylene vinyl acetate (EVA-28)/Co-Al LDH 나노복합막은 유기화된 LDH를 사용하여 용액 삼입법으로 제조하였다. LDH의 유기화는 층간에 dodecyl sulfate (DS) anion을 삼입시켜서 제조하였다. 제조된 막의 특성을 알아보기 위하여 XRD, FT-IR, SEM을 측정하였다. EVA/LDH 나노복합막의 기체투과도는 압력 3, 4, 5 bar에서 LDH 함량 1, 3, 5 wt% 변화에 따라 조사하였다. O₂와 CO₂의 투과도는 1 wt% LDH에서 최소값을 가지며 LDH 함량이 증가하면서 입자의 응집현상으로 인하여 투과도는 증가하였다. O₂ 대한 CO₂의 선택도는 LDH 함량 1 wt%에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: Ethylene vinyl acetate (EVA-28)/Co-Al LDH nanocomposite membranes were prepared by solution intercalation using organically modified LDH. LDH was made organophilic by the intercalation of dodecyl sulfate (DS) anion in the interlayer. The prepared membranes were characterized using XRD, FT-IR and SEM. Gas permeability of EVA/LDH nanocomposite membranes with LDH content of 1, 3, and 5 wt% was studied for O₂ and CO₂ at pressure of 3, 4, and 5 bar. The permeability of O₂ and CO₂ was minimum for nanocomposite membrane with 1 wt% LDH and increased with increasing LDH content, which is presumably due to aggregation of LDH filler. The selectivity of CO₂ for O₂ showed the maximum value at 1 wt% of LDH content and decreased thereafter.

Keywords: Co-Al LDH, DS-LDH, EVA/Co-Al LDH, nanocomposite membrane, permeability

1. 서론

고분자/층상결정 나노복합물은 나노미터의 층상 사이에 고분자가 삽입되어 얻어지게 된다. 고분자/층상결정 나노복합물의 경우 일반적인 복합물질과 달리 고분자에 층상결정 충전제를 소량 첨가하였을 때 열적 안정성이 증가하고 기계적 강도도 높아지는 것으로 보고되었다 [1,2]. 또한 기체나 물에 대한 투과도 역시 상당히 감소하는 것으로 알려지면서 관련 산업분야에서의 응용성이 높아지고 있다. 이러한 나노복합물로는 nylon 6-clay

나노복합물에 대한 연구를 시작으로 고분자/층상실리케이트(layered silicate) 나노복합물에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다[3-7]. 반면에 고분자/층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노복합물에 대한 연구는 최근에 관심이 높아지고 있어서 상대적으로 부족한 편이다. LDH의 화학식은 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ 이며 여기서 M²⁺와 M³⁺는 각각 2가 3가 금속양이온들로 Mg²⁺, Co²⁺, Al³⁺와 Cr³⁺ 등이 해당된다. A는 m가 음이온으로 CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등이 있다. LDH는 양으로 하전된 금속 수산화물층 사이에 물과 음이온이 삽입된 구조를 가지고 있어 음이온 clay로 불리는데 이는

[†]주저자(e-mail: hkleee@smu.ac.kr)

양이온 clay인 층상실리케이트와는 정반대의 구조를 가지며 LDH가 팔면체판의 단일층을 형성하는데 반해 층상실리케이트는 사면체판과 팔면체가 결합된 구조를 가지고 있어 물성에서도 큰 차이를 보이고 있다[8]. LDH 층간사이의 고분자를 삽입시키기에 매우 좁으며 또한 무기물과 비극성 고분자간의 친화성이 낮으므로 LDH는 미리 음이온 유기화제로 층간의 간격을 넓혀서 고분자의 삽입을 수월하게 한다. LDH의 음이온은 다른 음이온으로 교환 가능하여 이온 교환제, 촉매, 흡착제, 약품 안정화제, 방염제 및 고분자내 충전제로 이용되어 고분자/LDH 나노복합물 합성 등 그 응용 잠재성이 매우 크다[9-12]. 고분자/LDH 나노복합물 합성에 대한 연구로는 Messersmith 연구팀[13]이 Ca-Al LDH에 poly(vinyl alcohol)을 삽입시킨 나노복합물 합성을 시작으로 poly(aspartate)/Mg-Al LDH, poly(styrenesulfonate)과 poly(vinylsulfonate)/Mg-Al LDH, ethylene vinyl acetate/ethylene propylene diene terpolymer/Mg-Al LDH, ethylene vinyl acetate-low density polyethylene/Mg-Al LDH 등이 포함된다[14-18]. 이들 연구는 주로 고분자/LDH의 합성과 구조적 특성 및 성질을 규명하는 것으로 한정되어 있다. 고분자/층상결정 나노복합물을 기체 분리막으로 활용한 연구로는 Nam 연구팀[19]에서 ionomer/clay 나노복합막에서 질소기체의 투과도가 나노복합막에서 20배 까지 감소하였다고 보고하였다. Kee 연구팀[20]은 polyethylene/clay 나노복합막의 경우 5%의 clay를 첨가한 경우 산소의 투과도가 50% 감소한다고 하였다. 하지만 고분자/LDH 나노복합막의 경우 기체분리에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 산업적 응용도가 높으며 기체분리성질과 기계적 물성이 우수한 것으로 알려진 ethylene vinyl acetate (EVA)을 고분자로 선택하고 얇은 막으로 제작이 수월한 Co-Al LDH를 충전제로 한 EVA/Co-Al LDH 나노복합막을 제조하고 기체투과 성질을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용된 EVA 공중합체(vinyl acetate 함량 28 wt%)와 가교제인 dicumyl peroxide (DCP)는 미국 Aldrich 재를 사용하였다. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, Na_2CO_3 , toluene는 국산 대정화학제를 사용하였다. LDH의 층간을 개질하기 위한 유기 계면활성제인

SDS (sodium dodecyl sulfate)는 일본 Wako pure chemical 재를 사용하였고 xylene은 미국 Aldrich 재를 사용하였다. 물은 초순수장치를 통과한 정제수를 사용하여 시료제조용으로 사용하였다.

2.2. Co-Al LDH와 DS-LDH 제조

Co-Al LDH 제조방법은 표준 공침법과 열결정화법을 이용하였다[18,21]. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 을 3 : 1의 몰비로 제조한 수용액 100 mL를 NaOH와 Na_2CO_3 의 몰비를 3.5 : 1로 용해시킨 100 mL 수용액에 교반하면서 천천히 가해준다. 반응하는 동안 1 M NaOH 용액으로 혼합용액의 pH가 8~9 사이를 유지하도록 조절한다. 겔화된 생성물은 70°C에서 24시간 동안 열처리한 후에 침전물은 여과하고 상층액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 잔여물을 제거하고 60°C 진공오븐에서 24시간 건조시켜서 Co-Al LDH를 제조하였다. LDH의 유기화과정은 유기 계면활성제 SDS를 사용하여 제조되었다. 먼저 Co-Al LDH를 500°C에서 6시간 소성시킨다음 SDS 수용액 100 mL에 동량의 소성된 Co-Al LDH를 가하여 70°C에서 12시간 교반시킨 후에 6시간 환류시켜서 DS-LDH를 얻었다.

2.3. EVA/LDH 나노복합막 제조

EVA/LDH 나노복합막은 용액 삽입법을 이용하여 제조되었다. EVA를 100 mL toluene에 용해시킨 다음 여기에 고분자 무게를 기준으로 DS-LDH의 함량을 1, 3, 5 wt%로 달리하여 100°C에서 6시간 환류시킨 30 mL xylene을 가하고 100°C에서 6시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 혼합용액에 가교제인 DCP를 가하고 용매를 감압하에서 제거시킨 후 유리판에 casting 한 후 30°C 진공 오븐에서 24시간 건조시켜서 EVA/LDH 나노복합막을 제조하였다.

2.4. 기체투과 측정

기체투과실험에 사용된 순수한 기체는 O_2 , CO_2 순도 99.999%의 것을 사용하였다. 기체 투과막의 면적은 14.7 cm^2 이고, 지름은 5 cm이다. 기체투과 실험은 3~5 bar, 30°C 조건에서 행하였고, EVA/LDH 나노복합막의 두께는 대략 ~150 μm 이었다. 기체투과도 P 와 분리인자인 ideal separation factor α 는 다음 식을 사용하여 구하였다.

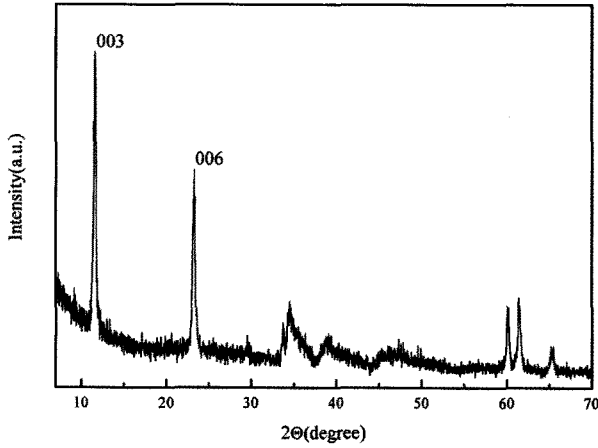


Fig. 1. XRD pattern of Co-Al LDH.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (1)$$

J_s 는 정상상태에서의 투과속도(cm^3 (STP)/ cm^2 s), l 은 막두께(cm), Δp 는 막 상부와 하부간의 압력차이고, 투과도는 barrer (10^{-10} (cm^3 (STP) $\text{cm}/(\text{cm}^2$ s cmHg)) 단위로 표현되어 진다.

$$\alpha = \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

P_1, P_2 는 각각 기체성분 1과 2의 투과도이다.

2.5. 분석 및 측정

LDH의 층간 간격 변화를 확인하기 위한 XRD 분석은 PANalytical (네덜란드)사 X'pert-pro ($\lambda = 0.1541$ nm, $2\theta = 2 \sim 70^\circ$)를 사용하여 측정하였다. FT-IR은 JASCO (일본)사 FT/IR-460 Plus를 사용하였다. SEM은 Hitachi (일본)사 S-4200을 이용하여 가속전압 15 kV로 관찰하였다. 기체투과 측정은 비.에스.켄(주)(국산)의 기체투과장치 GPA2001로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EVA/LDH 나노복합막의 특성

3.1.1. XRD 분석

Fig. 1의 합성된 Co-Al LDH의 XRD분석 결과를 보면 $2\theta = 11.6^\circ$ 에서 Bragg식 $d = n\lambda / 2\sin\theta$ 을 사용하여

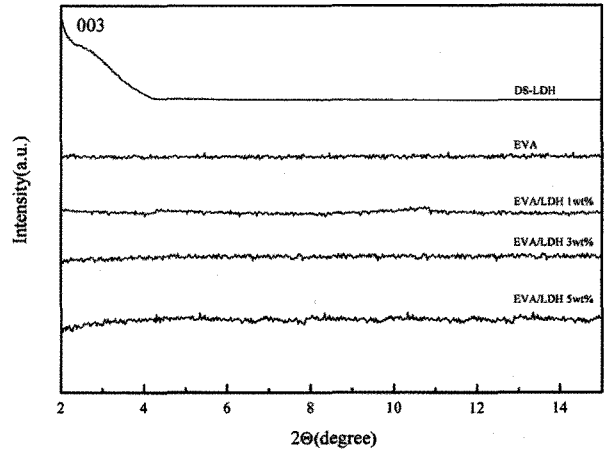


Fig. 2. XRD patterns of DS-LDH, EVA and EVA/LDH nanocomposite membranes.

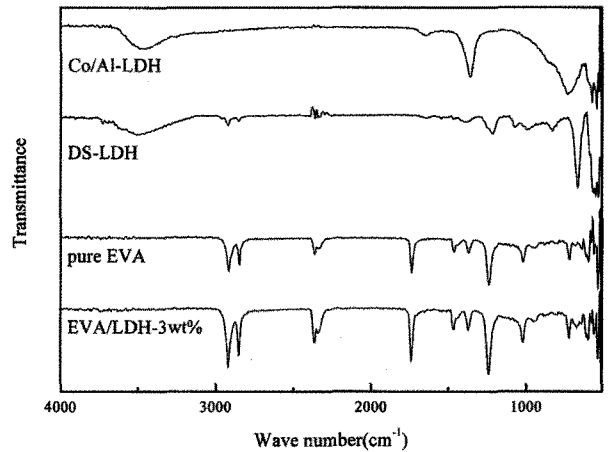


Fig. 3. FT-IR spectra of pure LDH, DS-LDH, EVA and EVA/LDH nanocomposite membranes.

계산된 d-spacing은 0.75 nm로 Xu와 Zeng[22]의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 DS-LDH와 순수한 EVA 그리고 EVA/LDH 나노복합막의 XRD 패턴을 나타내었다. DS-LDH의 경우 LDH에 DS가 층간 삽입되어 $2\theta = 2.7^\circ$ 에서 d-spacing은 31.6 nm로 증가하였음을 확인하였고 이는 LDH 내로 DS가 삽입되어 LDH의 층간간격이 넓어졌음을 의미한다. 한편 EVA/LDH 나노복합막의 경우 피크가 나타나지 않았는데 이것은 LDH 내로 EVA가 삽입되면서 LDH가 박리되었기 때문인 것으로 생각된다.

3.1.2. FT-IR 분석

Fig. 3의 IR분석 결과를 보면 Co-Al LDH의 경우

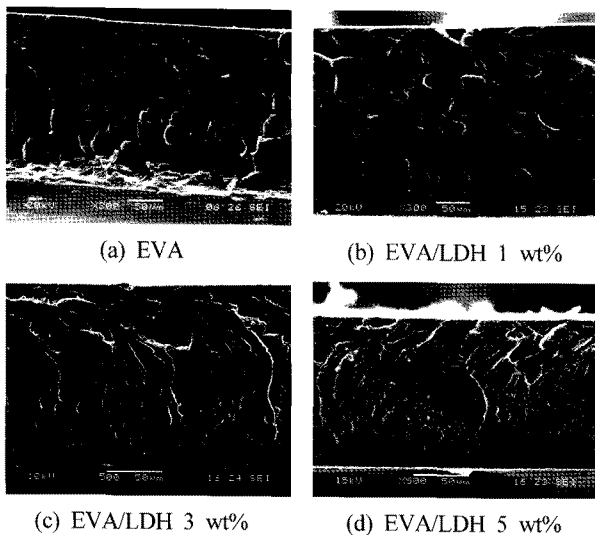


Fig. 4. SEM micrographs of cross sections of EVA/LDH nanocomposite membranes at low magnification.

3,400~3,500 cm^{-1} 에서 OH 신축 진동으로 인한 피크가 나타나고, 1,600~1,650 cm^{-1} 에서 OH의 굽힘 진동에 기인한 피크가 관찰되었으며, 1,370 cm^{-1} 에서 carbonate 이온의 신축진동이 나타났다. 그리고 800 cm^{-1} 이하의 피크는 격자 내의 금속과 산소간의 진동에 기인한 피크가 나타나고 있다[23]. DS-LDH에서는 DS 분자의 $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2$ 의 신축진동에 의한 피크가 2,850~2,960 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며, 1,220 cm^{-1} 에서 sulfate 신축 진동에 의한 피크는 LDH 내에 DS가 삽입되었음을 나타낸다. EVA의 IR 스펙트럼에서는 1,731 cm^{-1} 에서 C=O 신축진동에 기인한 피크가 나타나고 있으며, EVA/LDH의 경우 500~800 cm^{-1} 에서 격자 진동에 의한 피크가 나타나고 있어 EVA가 LDH 내 층간에 삽입되었음을 확인 하였다[17].

3.1.3. SEM 관찰

Fig. 4는 EVA 막과 EVA/LDH 나노복합막의 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. EVA copolymer는 비다공성의 균질 치밀한 고무상 고분자막의 단면구조로 되어 있음을 알 수 있다. EVA 막에 LDH가 삽입된 EVA/LDH 나노 복합막의 경우 LDH의 함량 증가에 따라 고분자의 구조가 치밀해지면서 점점 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 단면을 확대하여 관찰한 결과 Fig. 5과 같이 고분자 내에서 LDH가 그물망 구조로 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

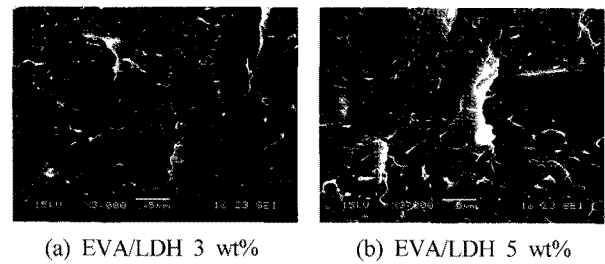


Fig. 5. SEM micrographs of cross sections of EVA/LDH nanocomposite membranes at high magnification.

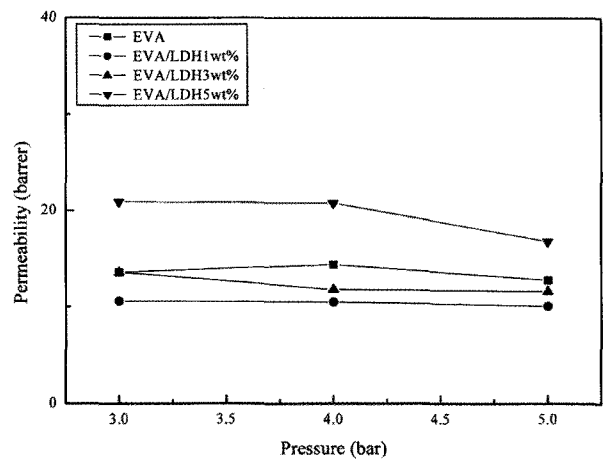


Fig. 6. Permeability of O₂ in EVA and EVA/LDH nanocomposite membranes.

3.2. 기체투과 특성

3.2.1. LDH 함량에 따른 기체투과도

Fig. 6에서 보면 EVA막의 경우 O₂의 투과도에 대한 압력의존성은 약한 것으로 나타나고 있다. 한편 EVA/LDH 나노복합막의 경우 LDH의 함량이 소량 증가하면서 투과도는 감소하는 것으로 나타났다. 투과도 감소의 정도는 LDH의 함량 1 wt% 경우에 가장 크게 감소하였고 3, 5 wt% 갈수록 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 7에서 EVA와 EVA/LDH 나노복합막의 경우 모두 CO₂의 투과도는 압력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 EVA/LDH 나노복합막의 경우 모두 EVA 보다 투과도가 감소하였으며, LDH의 함량에 따른 투과도 감소의 경향은 O₂의 경우와 비슷하게 LDH의 함량 1 wt% 경우에 가장 크게 감소하였고 3, 5 wt% 갈수록 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 투과도의 감소는 EVA에 소량의 LDH가 삽입되는 경우에 EVA 내의 극성인 vinyl acetate와 LDH의 OH 간의 강한 상호작용으로 인하여 막의 치밀도가 증가하면서 투과경

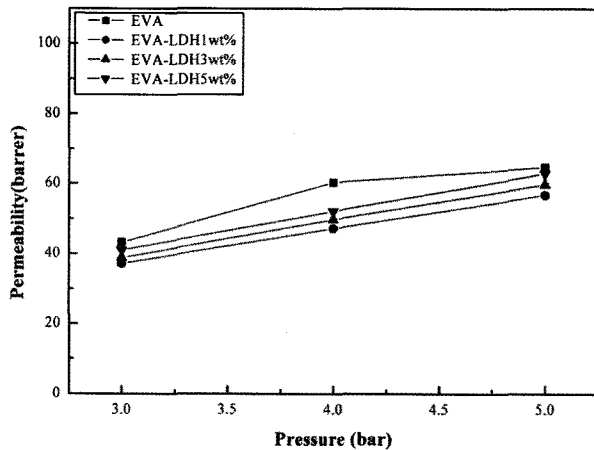


Fig. 7. Permeability of CO₂ in EVA and EVA/LDH nanocomposite membranes.

로의 tortuosity가 증가하여 기체의 투과도가 크게 감소하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Kuila 연구팀 [17]에서 보고한 EVA/Mg-Al LDH의 인장 강도 실험에서 EVA에 1 wt%의 LDH가 포함된 경우에 가장 높은 증가를 보이고 3~5 wt%로 증가하면서 인장감도는 감소하는 것으로 나타나는데 이러한 기계적 성질변화도 같은 경향을 보이고 있다. 또한 XRD 분석 결과에서와 같이 고분자의 삽입으로 LDH가 박리 되는 경우에 기체 투과도는 감소하는 것으로 알려져 있다. 한편 LDH의 함량이 3~5 wt%로 증가하면서 기체 투과도가 다시 증가하는 현상은 LDH 함량이 증가하면서 입자의 응집현상으로 인하여 투과도가 다시 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Zhong 연구팀[20]에서 보고한 EVA/cray의 O₂의 투과도 결과에서도 같은 결과를 볼 수 있다. EVA/LDH 나노복합막의 기체 투과성질은 tortuous path model로 알려진 Nelson's model로 설명되어 진다. Nelson's model에 의한 기체의 투과도는 다음과 같다.

$$P = P_p \times \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{\alpha(N)\phi_f}{2}} \quad (3)$$

여기에서 P_p 는 고분자의 투과도이고, $\alpha(N)$ 은 flake aspect ratio, ϕ_f 는 충전제의 volume fraction이다. 식 (3)은 일반적으로 기체의 투과도는 충전제의 함량이 증가할수록 감소하고 LDH 판의 수가 적을수록 감소하는 것으로 나타난다[20,24]. 따라서 본 실험에서 제조된

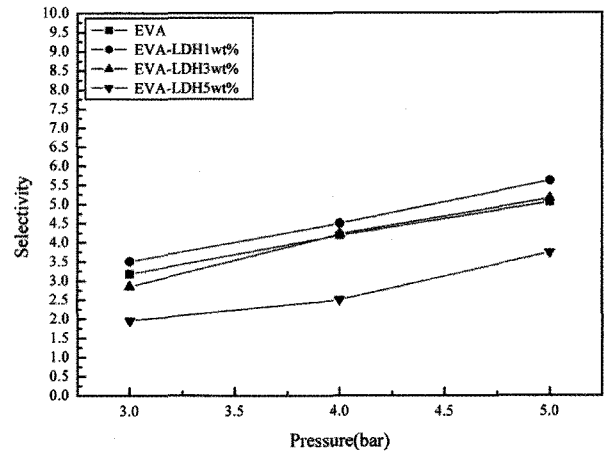


Fig. 8. Selectivity of CO₂/O₂ in EVA/LDH nanocomposite membranes.

1 wt%의 LDH가 포함된 경우에 기체 투과도가 가장 감소하였으므로 고분자 매트릭스에서 LDH 판의 수가 가장 적었을 것으로 생각된다.

3.2.2. LDH 함량에 따른 기체 선택도

EVA/LDH 나노복합막의 LDH 함량에 따른 O₂에 대한 CO₂의 선택도를 Fig. 8에 나타내었다. 전체적으로 압력이 증가하면서 CO₂/O₂ 선택도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 CO₂와 O₂ 기체의 투과도가 가장 낮았던 1 wt% EVA/LDH 나노복합막의 경우에 선택도가 가장 높게 나타나고 있으므로 투과도와 CO₂/O₂ 선택도 간의 양립관계(trade off relationship)가 유지되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 EVA/LDH 나노복합막에서 LDH 함량 변화에 따른 기체투과도의 변화를 조사하였다. EVA/LDH 나노복합막은 유기화된 LDH를 사용하여 용액 삽입법으로 제조하였다. 제조된 막의 특성은 XRD, FT-IR과 SEM을 측정하여 조사하였다. XRD측정 결과 LDH 층간에 삽입된 SDS로 인한 층간 간격이 넓어지고 여기로 고분자가 삽입되어 LDH가 박리되었음을 확인하였다. FT-IR과 SEM 관찰로 성분을 확인하고 고분자 내 LDH의 균일한 분산을 관찰하였다. EVA/LDH 나노복합막의 기체투과도는 압력 3, 4, 5 bar에서 LDH 함량 1, 3, 5 wt% 변화에 따라 조사하였다. LDH의 소량 첨가로 인한 O₂와 CO₂의 투과도 감소는 Nelson's model의 기체투과성

질로 설명하였다. 한편 LDH 함량이 증가하면서 입자의 응집현상으로 인하여 투과도는 증가한 것으로 생각된다. O₂ 대한 CO₂의 선택도는 LDH 함량 1 wt%에서 최대값을 나타내고 있는데 여기서 O₂와 CO₂ 투과도는 최소값을 보이고 있어 투과도와 선택도간의 양립관계가 유지됨을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 2009학년도 상명대학교 자연과학 연구소의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Mittal, "Polymer layered silicate nanocomposites : A review", *Materials*, **2**, 992 (2009).
2. 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).
3. K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films", *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
4. J. M. Herrera-Alonso, Z. Sedlakova, and E. Marand, "Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization", *J. Membr. Sci.*, **363**, 48 (2010).
5. Y. J. Kim and S. Y. Nam, "Preparation and properties of NBR-clay hybrid membranes", *Membrane Journal*, **14**, 132 (2004).
6. M. N. Muralidharan, S. Anil Kumar, and S. Thomas, "Morphology and transport characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, **315**, 147 (2008).
7. D. J. Chaiko and A. A. Leyva, "Thermal transitions and Barrier properties of olefinic nanocomposites", *Chem. Mater*, **17**, 13 (2005).
8. F. R. Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Layered double hydroxide based polymer nanocomposites", *Advances in Polymer Science*, **210**, 101 (2008).
9. F. Leroux and J. P. Besse, "Polymer interleaved layered double hydroxide : A new emerging class of nanocomposites", *Chem. Mater*, **13**, 3507 (2001).
10. J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, and C. S. Swamy, "Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams", *Applied Catalysis : Environmental*, **7**, 397 (1996).
11. X.-M. Liu, Y.-H. Zhang, X.-G. Zhang, and S.-Y. Fu, "Studies on Me/Al-layered double hydroxide (Me = Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors", *Electrochimica*, **49**, 3137 (2004).
12. D.-Y. Wang, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Self-assembling organomodified Co/Al based layered double hydroxides (LDH) via one-step route", *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, **19**, 1479 (2009).
13. P. B. Messersmith and S. I. Stupp, "Synthesis of nanocomposites : Organoceramic", *J. Mater. Res.*, **7**, 2599 (1992).
14. N. T. Whilton, P. J. Vickers, and S. Mann, "Bioinorganic clays : synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides", *J. Mater. Chem.*, **7**, 1623 (1997).
15. O. C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siritwat, E. Dickens, C. Oriakhi, and M. Lerner, "Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposite", *Applied Clay Science*, **15**, 265 (1999).
16. H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation : Structural characterization and properties", *Compos Sci Technol.*, **67**, 2807 (2007)
17. T. Kuila, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Synthesis and characterization of ethylene/Vinyl Acetate/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1845 (2007).
18. T. Kuila, S. K. Srivastava, A. K. Bhowmick, and A. K. Saxena, "Thermoplastic polyolefin based pol-

- ymer-blend-layered double hydroxide nanocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3234 (2008).
19. H. S. Goo, I. H. Kim, Y. J. Kim, D. S. Joo, J. S. Park, J. K. Kim, and S. Y. Nam, “Preparation and properties of ionomer-clay hybrid gas barrier membrane”, *Membrane Journal*, **14**, 320 (2004).
 20. Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, and D. D. Kee, “Mechanical and Oxygen Barrier properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite Films”, *Polymer Engineering & Science*, **47**, 1101 (2007).
 21. C. O. Oriakhi, I. V. Farr, and M. M. Lerner, “Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides”, *J. Mater. Chem.*, **6**, 103 (1996).
 22. R. Xu and H. C. Zeng, “Synthesis of nanosize supported hydrotalcite-like compound $\text{CoAl}_x(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_y(\text{NO}_3)_{x-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Chem. Mater.*, **13**, 297 (2001).
 23. S. Kannan and C. S. Swamy, “Effect of trivalent cation on the physicochemical properties of cobalt containing anionic clays”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1623 (1997).
 24. M. Minelli, M. G. Baschetti, and F. Doghieri, “Analysis of modeling results for barrier properties in ordered nanocomposite systems”, *J. Membr. Sci.*, **327**, 208 (2009).