

화학반응에 의한 무기-유기 결합물질에 관하여

조 성 준

매제대학교 신소재공학부

플라스틱재료의 강도, 인성, 경직성, 탄성 등과 같은 기계적 특성을 개선시켜 주기 위해 kaoline, talc, sand, quartz 등과 같은 규산염을 첨가하여 복합재료를 만들고자 하는 연구가 상당히 활발하다. 이와 같이 다양한 규산염이 복합재료의 강화제 또는 첨가제로 사용되는 반면에, 규산염가운데 공업적으로 이용도가 가장 높은 montmorillonite는 아직도 복합재료의 강화제로 폭 넓게 이용되고 있지 못한 실정이다. 이론적으로 볼 때, 높은 분자량을 지니는 무기고분자(예; inorganic montmorillonite)와 유기고분자(organic polymer)를 함유하는 실질적인 무기-유기 결합물질의 생성이 가능할 수 있으며, 이에 대한 연구 또한 시도되고 있다. 이렇게 해서 얻게 되는 무기-유기 복합체, 즉 montmorillonite로 강화된 플라스틱 복합재료의 여러 가지 응용에가운데 하나로 자동차의 bumper를 들 수 있다. 이러한 복합재료 bumper를 사용함으로써 접촉 또는 충돌시 충격완화의 효과를 가져 올 수 있어 안정성이 좋아지고, 내과괴성이 높기 때문에 비강화 플라스틱재료보다 더 오래 사용할 수 있으므로 경제성이 좋을 뿐만 아니라, 폐품의 감소로 인해 환경보호에도 일익을 담당할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 montmorillonite강화 플라스틱 복합체를 얻기 위해 우선 무기-유기 고분자물질의 형성이 가능한가를 조사분석하였다. 이를 위해 먼저 montmorillonite의 층사이에서 화학반응이 수행될 수 있는 충분한 공간을 얻고자 Na-Montmorillonite층사이의 Na^+ -이온을 긴 알킬사슬을 취하는 유기 양이온으로 치환시켜 주었다; 이렇게 해서 얻은 유기양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물(Organic cation-Montmorillonite Intercalations-complex)내에 유기 단분자(organic monomer)를 추가적으로 삽입시킨 후, montmorillonite의 층내에서 중합반응시켜 고분자화해 줌으로써 무기고분자와 유기고분자가 서로 결합된 무기-유기고분자 결합물질을 형성하고자 하였다.

X-선 및 IR-분석결과 층내에서의 유기단분자의 고분자화 반응이 성공적으로 이루어졌음이 입증되었다.

화학반응에 의한 무기-유기 결합물질에 관하여

진행 순서

1. 유기 양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성 및
유기 양이온-유기 단분자-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성
2. 유기 양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물내에서의 고분자화
반응
3. 몬트모릴로나이트 부재하에서의 유기 단분자와 유기 양이온의
중화반응
4. 층간화합물내에 형성된 고분자의 분리
5. 층사이로부터 분리된 고분자 및 3 에 의해 얻어진 고분자에 대
한 분석결과
6. 결 론

조 성 준

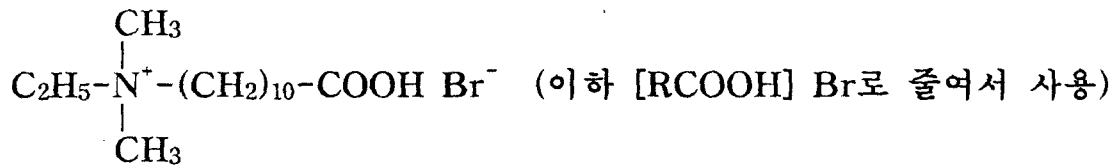
배재대학교 신소재공학부

1. 유기 양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성 및
유기 양이온-유기 단분자-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성

A. 유기 양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성
([RCOOH]-Montmorillonite)

출발물질

- Na-Montmorillonite
- 유기 양이온



[(10-Carboxy-n-decyl)dimethylethylammonium bromide]

B. 유기양이온-유기단분자-몬트모릴로나이트 층간화합물의 합성
([RCOOH]-ε-Caprolactame-Montmorillonite)
(고분자화 반응전)

출발물질

- ([RCOOH]-Montmorillonite)
- 유기 단분자 (ε-Caprolactame)

X-ray 분석결과

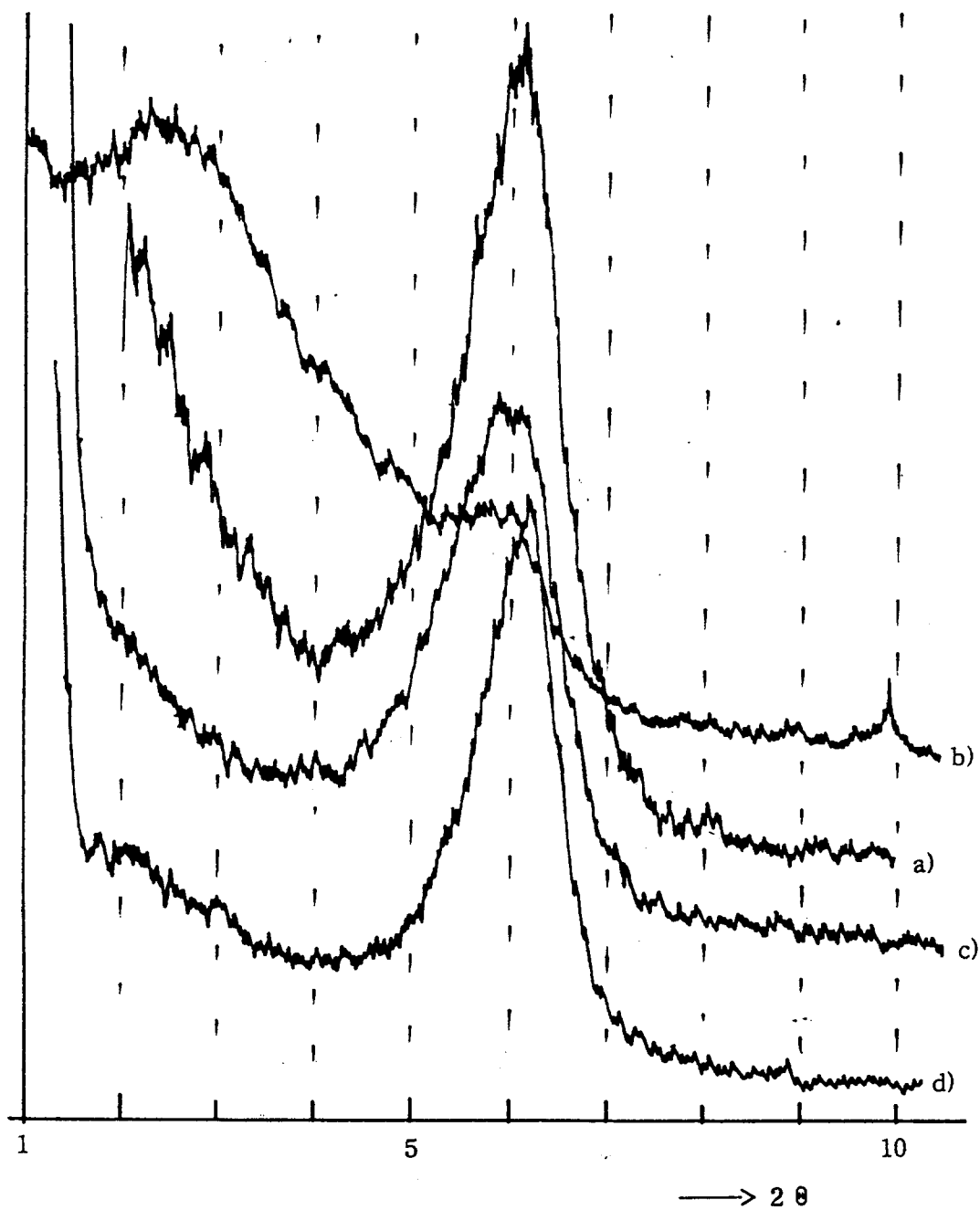


Figure 1: XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with ϵ -Caprolactame before Polymerization

- a) [RCOOH]-Montmorillonite as a starting material
- b) after Intercalation (= sample D)
- c) sample D after drying for 24 h in high vacuum at 65°C
- d) sample D after extraction with methanol and drying in high vacuum at 65°C

2. 유기 양이온-몬트모릴로나이트 층간화합물내에서의 고분자화 반응

고분자화 반응

두꺼운 quartz ampule에 1A에 의거 합성된 [RCOOH]-Caprolactame-Montmorillonite(시료 D) 층간화합물을 채워 넣고, water-Jet vacuum pump를 이용하여 ampule내의 공기를 빼내어 진공상태로 해 준 뒤 진공상태하에서 ampule을 완전히 밀봉시킨 후, autoclave속에 넣고 autoclave내의 ampule외부에 50 bar의 보호(대응)압력하에서 아래와 같은 반응온도 및 시간동안 가열하여 고분자화반응을 진행시켰다.

Temp (°C)	time (h)			
	220	14	28	42
240	14	28	42	56

각 시료는 고분자화반응후에 유발을 이용하여 잘 섞어 준 후, 100 μ m mesh의 sieve으로 걸러 주었다.

X-ray 분석결과

Table 1 : Polymerization of ϵ -Caprolactame in [RCOOH]-Montmorillonite
 (Basal Spacings of Starting Materials : 14.6 Å ; dried in High vacuum
 at 65°C, 24h)

Treatment before X-ray Measurement	Basal Spacings(Å) of Mixture[RCOOH]- Mont.** + Monomer before Polymeriza- tion at 20°C	Basal Spacings(Å) after Polymerization at							
		220°C				240°C			
		14 h	28 h	42 h	56 h	14 h	28 h	42 h	56 h
Starting Material	36.2								
after Polymerization		33.6	34.0	44.9	47.8	33.6	38.8	43.1	47.5
dried in H.V.* at 65°C, 24h	14.8	25.5	28.1	40.2	46.3	29.4	35.3	41.5	44.5
Sample, extr. with MeOH, wet with MeOH	37.3	33.7	33.9	44.0	47.8	36.3	37.0	43.1	47.8
dried in Air	15.0	22.3	26.9	40.3	43.5	27.3	33.9	40.3	45.8
H.V.*,65°C, 24h	14.5	21.3	25.7	38.9	44.9	26.8	32.3	39.3	45.5
Sample, extr. with EtOH, wet with EtOH	36.8	38.4	34.7	44.1	-	34.7	37.0	43.1	46.5
dried in Air	15.8	25.2	30.0	42.7	-	27.1	34.7	42.7	46.5
H.V.*,65°C, 24h	14.8	20.1	26.5	39.3	45.5	26.5	32.0	40.0	44.9

* H.V. = high vacuum

** Mont. = Montmorillonite

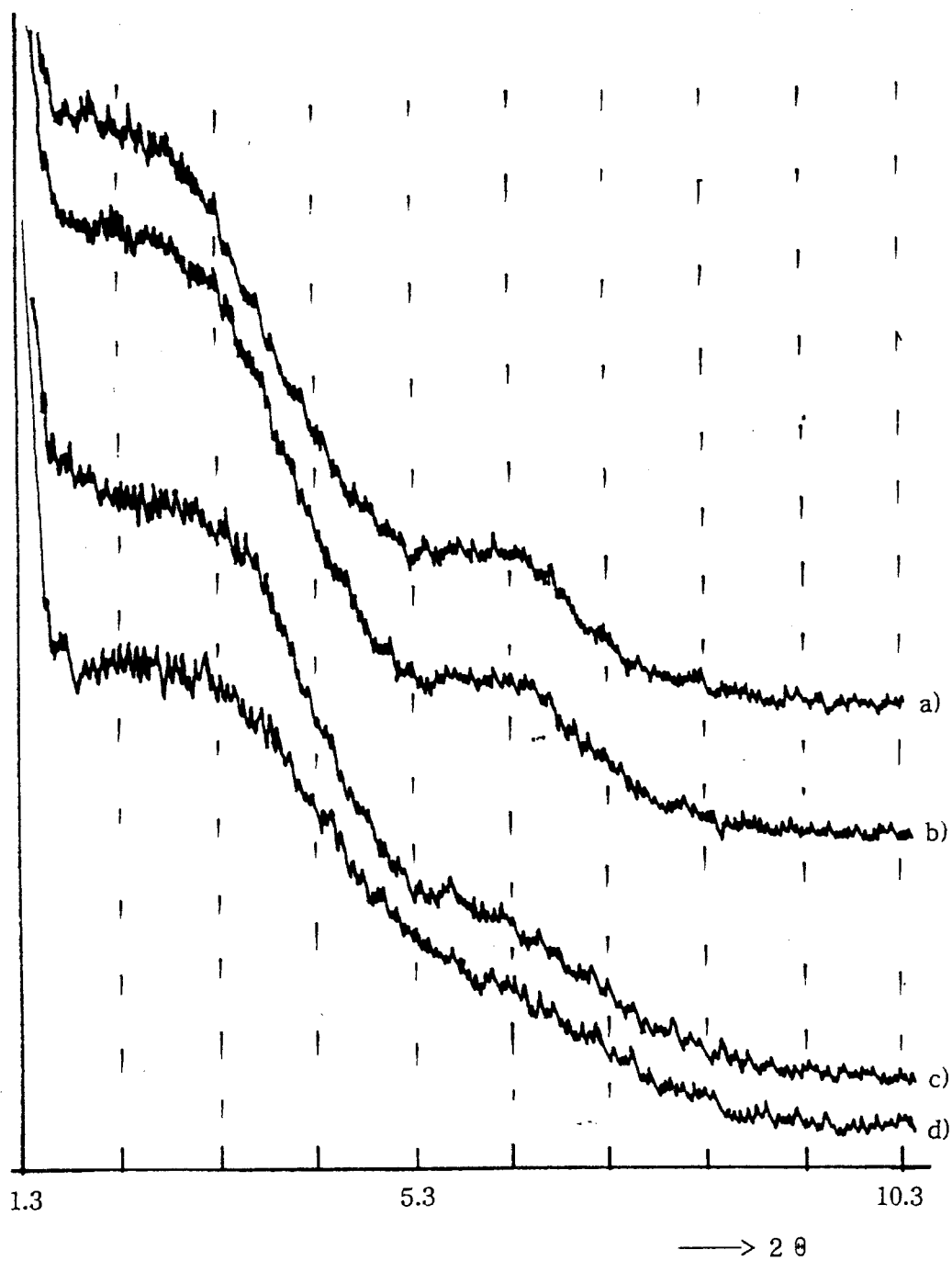


Figure 2: XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with ϵ -Caprolactame after Polymerization

- a) after polymerization for 28 h at 240°C
- b) sample a) after drying in high vacuum at 65°C for 24 h
- c) sample a) after extraction with ethanol and drying in high vacuum at 65°C for 24 h
- d) sample a) after extraction with methanol and drying in high vacuum at 65°C for 24 h

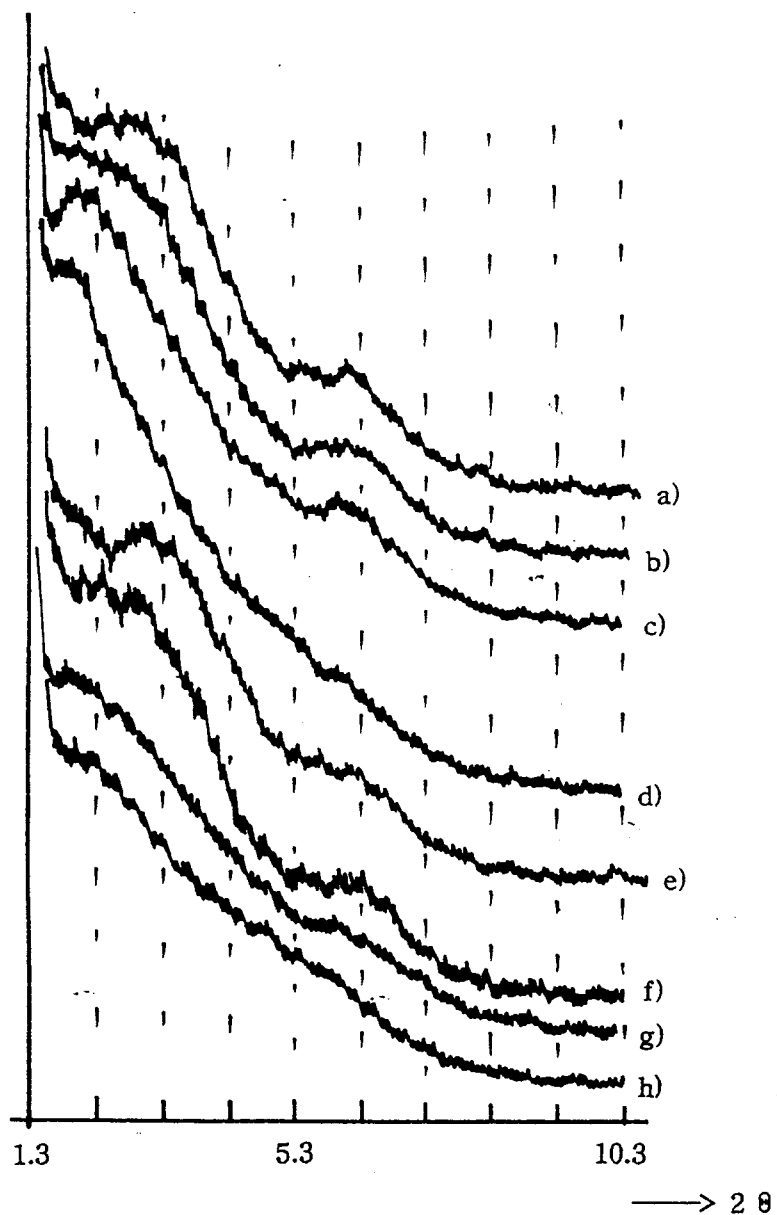


Figure 3: XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with ϵ -Caprolactame
 1) after polymerization at 240°C and for polymerization time
 of a) 14 h b) 28 h c) 42 h d) 56 h
 before treatment in high vacuum
 2) after polymerization at 240°C and for polymerization time
 of e) 14 h f) 28 h g) 42 h h) 56 h
 after treatment in high vacuum

3. 몬트모릴로나이트 부재하에서의 유기 단분자와 유기 양이온의 중화반응

2절에 의거 얻어진 고분자물질과 비교하기 위해, montmorillonite를 사용하지 않고 ϵ -caprolactame과 [RCOOH] Br의 고분자화반응을 2절에서와 유사한 방법으로 수행하였다. 즉, 유발을 이용하여 특정한 양의 [RCOOH] Br을 ϵ -caprolactame과 균일하게 섞어 준 후, 240°C하에서 28시간동안 가열하였다. 혼합비율은 다음과 같다:

- a) [RCOOH] Br : ϵ -caprolactame = 1 : 10 (몰비)
- b) [RCOOH] Br : ϵ -caprolactame = 1 : 50 (몰비)

반응후에 얻은 각 시료는 물(water)로 잠깐 씻어 낸 다음 고진공(10^{-3} torr), 65°C하에서 24시간 동안 건조시켜 정제(purifying)해 주었다.

4. 층간화합물내에 형성된 고분자의 분리

ammonium hydrogen fluoride($\text{NH}_4[\text{HF}_2]$)용액을 이용하여 montmorillonite의 격자층을 파괴시켜 주는 분해반응(decomposition reaction)에 의해 합성된 고분자를 층사이로부터 분리하였다. 이와 비교해 주기 위해 고분자반응을 시키지 않은, 즉 유기물질을 포함하지 않는 순수 Na-Montmorillonite를 역시 동일한 방법으로 분해시켰다.

5. 층사이로부터 분리된 고분자 및 3에 의해 얻어진 고분자에 대한 분석결과

4절에 의거 분리된 시료를 X-선 분석기, 원소분석기 및 IR-분광기를 이용하여 조사하였다. 원소분석결과는 Table 2에, X-선 분석결과 및 IR-분석결과는 Figure 4-10에 각각 나타내져 있다.

Table 2 : C, H and N-Analysis Results for the Isolated Polyamide (in %)

	Polyamide from the polymerization without Montmorillonite		Polyamide, isolated from the Interlayer Space of Montmorillonite			
	1:10 ^x	1:50 ^x	240°C			
			14h	28h	42h	56h
C	61.55	60.81	62.21	61.46	61.65	62.72
H	9.77	9.95	10.16	9.95	9.80	10.25
N	10.77	11.30	10.14	10.56	10.61	10.63
Σ	82.1	82.1	82.5	82.0	82.1	83.6

x Molratio [RCOOH] Br : ϵ -Caprolactame, taken for the polymerisation

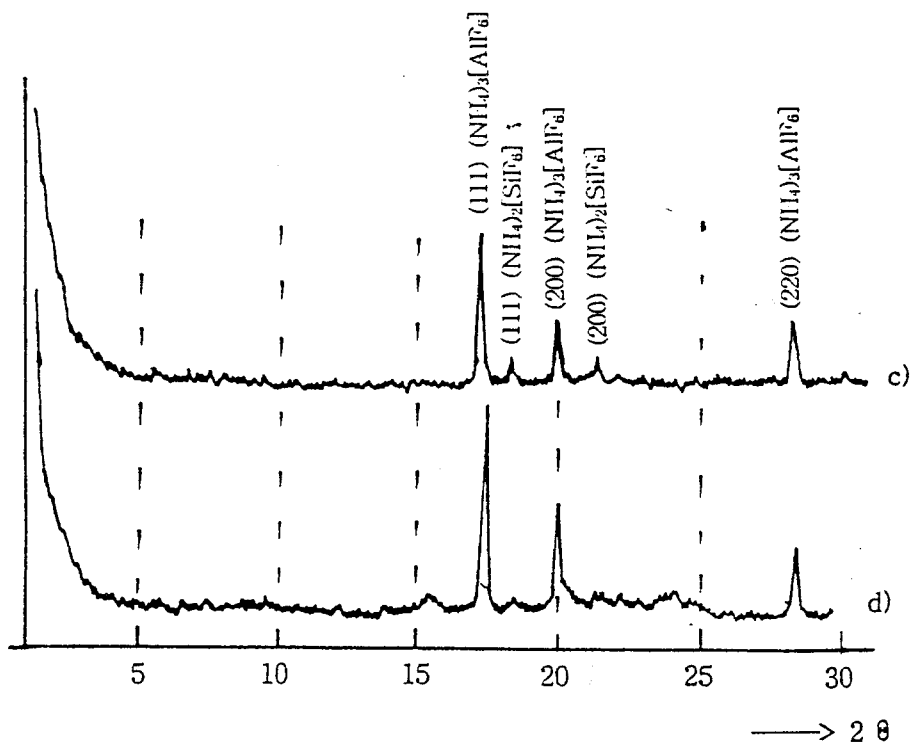
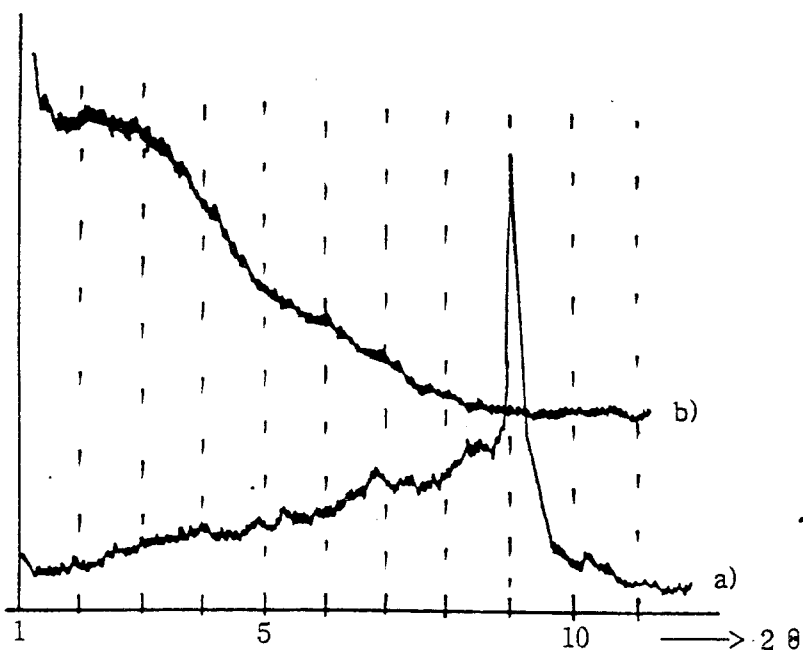


Figure 4: XRD-patterns of

- Na-Montmorillonite, dried in high vacuum at 65°C for 24 h
- [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite, polymerized for 28 h at 240°C , extraction with methanol and dried in high vacuum at 65°C for 24 h
- insoluble residue in water and $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -water solution of Na-Montmorillonite after decomposition reaction
- insoluble residue in water and $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -water solution of [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite after decomposition reaction

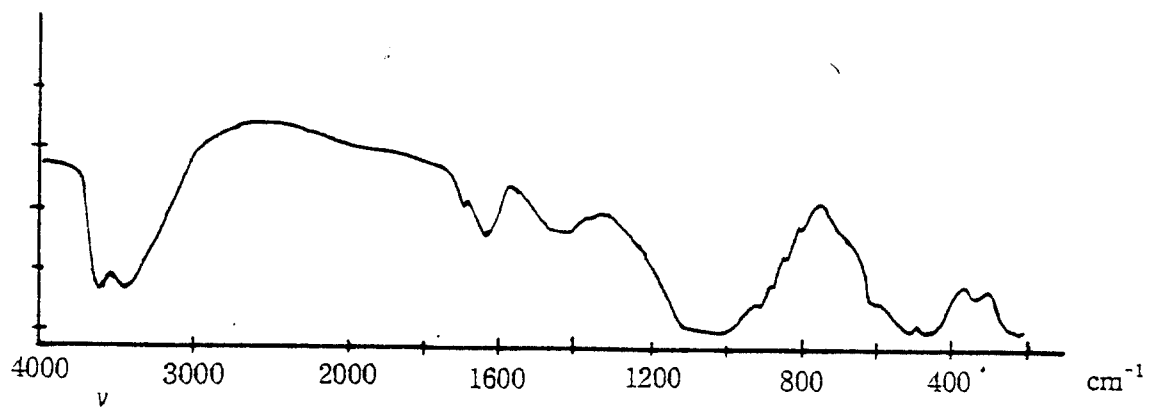


Figure 5: Na-Montmorillonite

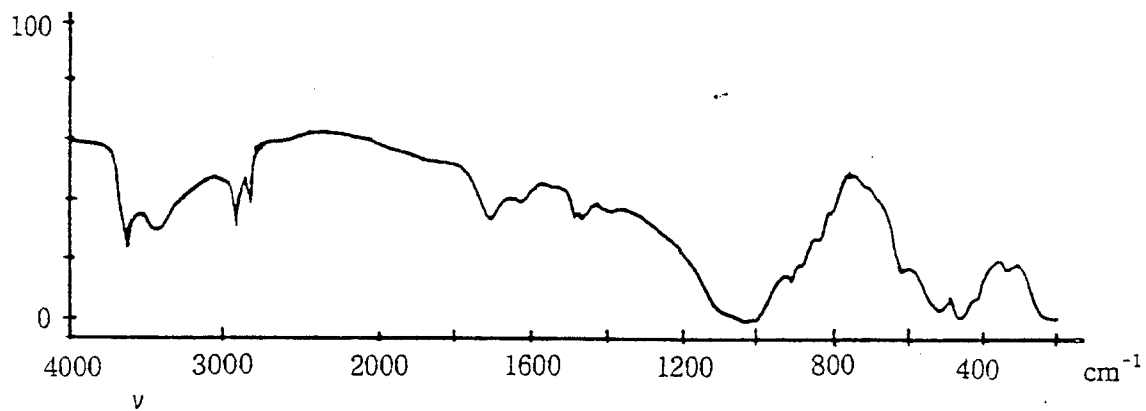


Figure 6: [RCOOH]-Montmorillonite

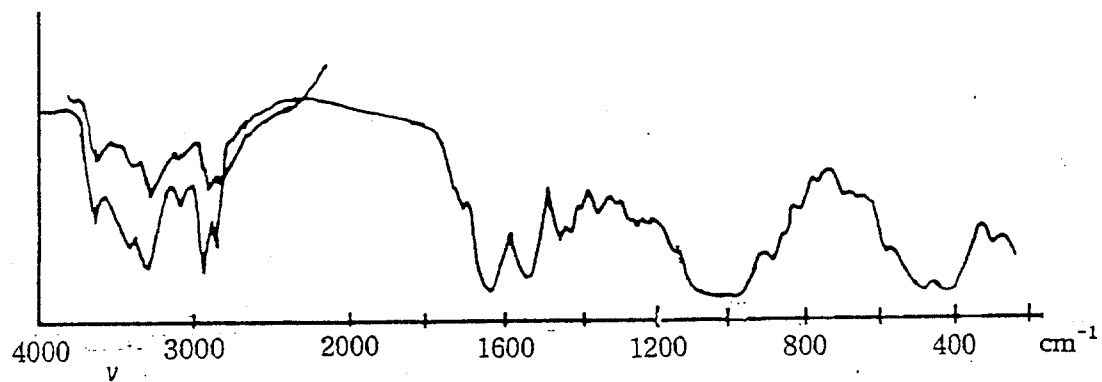


Figure 7: [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite, polymerized for 28 h at 240°C, extraction with methanol and dried in high vacuum at 65°C for 24 h

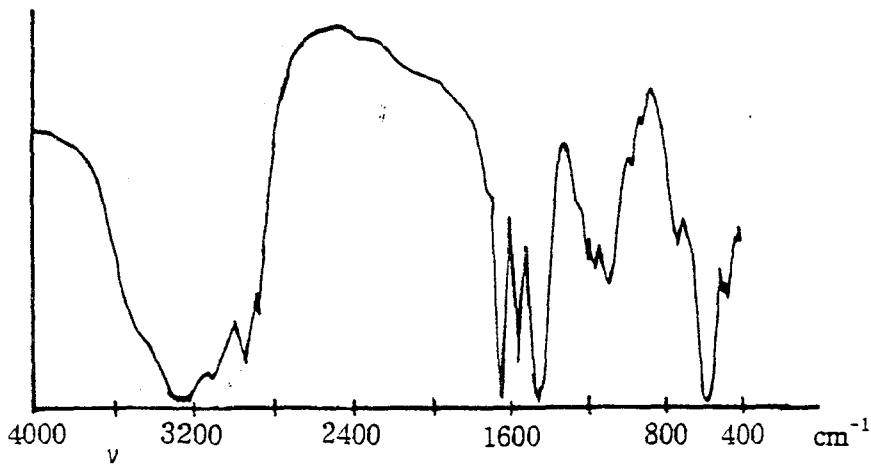


Figure 8: Insoluble residue in water and $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -water solution of $[\text{RCOOH}]$ -Polyamide-Montmorillonite after decomposition reaction

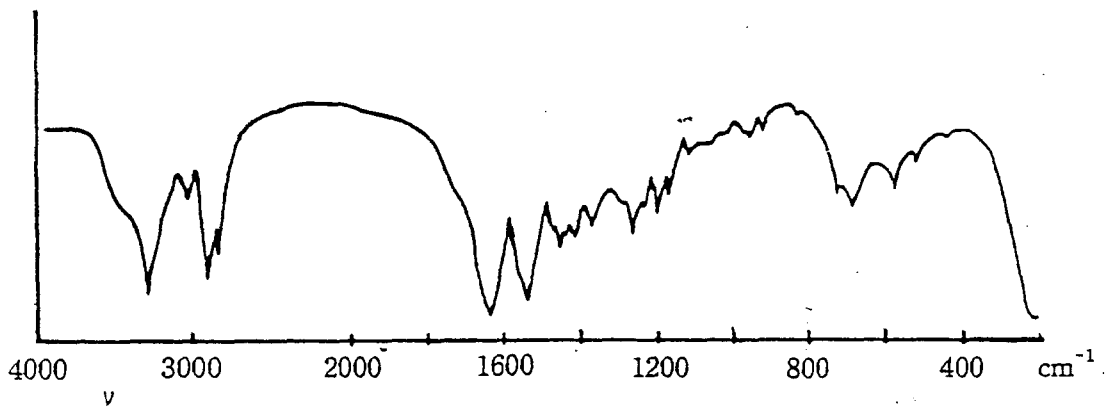


Figure 9: Polymer, isolated from interlayer space of montmorillonite (original polymerization in interlayer space at 240°C for 28h, extraction with methanol, then isolated by $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -process)

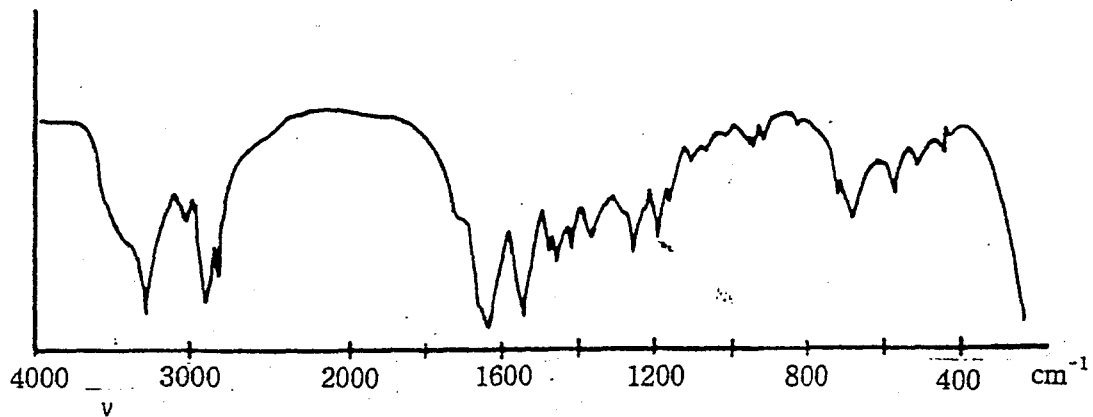


Figure 10: Polyamide, synthesized without montmorillonite with molar ratio of 1 : 10, after extraction with water and dried in high vacuum at 65°C for 24 h

6. 결 론

Na-Montmorillonite와 (10-Carboxy-n-decyl) dimethylammonium ion을 반응시켜 얻은 organophilic montmorillonite([RCOOH]-Montmorillonite)에 유기단분자 ϵ -caprolactame을 추가적으로 삽입시켜, 이 유기단분자를 montmorillonite와 유기고분자인 polyamide가 서로 결합된 무기-유기고분자 결합물질을 형성하고자 하였다.

고분자물질이 형성되었는가를 확인하기 위해 X-선회절분석을 한 결과 고분자반응을 수행하기 전의 건조된 출발물질에 대한 층간거리가 14.6Å이었던 것이 고분자반응을 수행한 뒤에는 각 취급조건(wet, 건조, extraction 등)에 따라 20-48Å의 넓은 범위에 걸친 층간거리가 얻어졌다. 특히 반응시간이 길수록 상이한 조건하에서 다루어진 시료의 층간거리변화가 더욱 더 작아짐을 나타내 주었다. 이러한 결과와 IR-분석결과로부터 층간화합물의 층사이에서의 고분자중합반응이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

고분자반응생성물을 좀 더 자세히 분석조사하기 위해 고분자물질을 층간화합물의 층사이로부터 분리시켜 X-선회절분석, IR분석 및 원소분석을 수행하였으며, 또 이와 비교하기 위해 montmorillonite가 없는 상태에서 ϵ -Caprolactame만 고분자화시켜 얻은 순수고분자에 대해 동일한 방법으로 분석하였다. 이들 data로부터 상이한 방법에 의해 독립적으로 형성된 두 고분자 물질이 동일한 화합물로 입증되었다.