

표면개질 운모에 대한 FT-IR의 실험적 고찰 및 그의 그래프트 공중합 (I)

김원택 · 노시태 · 정창남 · 박성근

한양대학 공과대학 공업화학과

(1984년 11월 6일 접수, 1984년 12월 27일 심사완료)

Studies on the Experimental Investigation of Surface Modified Mica by FTIR and Its Graft Copolymerization (I)

W. T. Kim, C. T. Noh, C. N. Jeong and S. K. Park

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ. Seoul 133, Korea

(Received November 6, 1984 ; Accepted December 27, 1984)

Abstract: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was utilized to study the structure of the silane coupling agent and to identify graft copolymerization of monomer with three kinds of silane coupling agents on mica. Infrared spectra of mica alone and the treated mica with 5wt% vinyl silane aqueous solution were compared by FT-digital subtraction technique. Spectrum difference of polyvinylsiloxane solid indicated that the coupling agent on the mica surface took siloxane form. It was also found that silane coupling agent with vinyl functional groups on the mica surface could copolymerized with methyl methacrylate and styrene with radical initiators such as BPO and AIBN. Grafting ratio and efficiency with BPO were higher than those with AIBN.

1. 서 론

최근 재료로서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도이용, 재료의 높은 부가가치등 여러가지 관점에서 복합재료가 주목받고 있다. 무기화합물과 유기폴리머가 형성하는 분산 복합재료도 현재 실용화되고 있는 복합재료의 하나이지만 무기화합물은 유기폴리머와 그 성질 자체가 현저히 다르므로 소재간의 친화성, 무기 충전재의 분산상태 및 이질소재간의 계면접착력의 대소등이 복합재료의 물성을 결정하는 요인이 된다.¹ 이 때문에 복합재료의 제조에는 통상 실란 결합

제처리와 같은 무기화합물의 표면처리, 또는 유기폴리머에 극성기를 도입하는 기재(matrix)재질 등의 소재간의 친화성을 높이는 처리공정이 필요한 경우가 많다. 그러나 무기화합물 존재하에 모노머를 중합하여 무기화합물이 폴리머에 의해 균질화된 복합체를 얻게되면 기존 공정의 단축을 생각하게 되고 전혀 새롭고 유용한 재료를 얻게 된다.

근년, 유리섬유와 탄소섬유 등의 표면에 작용기를 도입하여 섬유표면에 모노머를 그래프트시켜 얻은 개질화된 보강재로 기계적물성 특히, 전단강도와 충격강도를 향상시키는 등의 무기제

Table 1. A. Mica

Grade	Maker	Density (g/cm ³)	Dia (μm)	Thickness (μm)
C-3000	The English Mica	2.82	5-10	0.5

B. Coupling Agents

	Nomenclature	Formula
Union Carbide A-172	Vinyltri (2-methoxy-ethoxy) silane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$
Union Carbide A-174	gamma-Methacryloxy-propyltrimethoxy silane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Union Carbide A-187	gamma-Glycidoxyp-propyltrimethoxy silane	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_3 \end{array}$

충전 복합재료의 결점을 보완하는 연구가 활발히 전개되고 있다²⁻⁸.

본 연구에서는 운모의 실란 결합제처리에 있어서 처리과정에 따른 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)의 실험적 고찰과 여기에 비닐계 모노머를 그래프트시킴으로써 여러 가지 반응조건에 따른 그래프트율 및 효율을 비교함을 목적으로 크게 두가지 실험부분으로 대별하였다.

첫째로는 운모표면에서 실란 결합제의 실라놀(silanol)기가 축합반응에 따른 실록산(siloxane) 결합으로의 구조적 변화를 고찰하는데 있었다. 그러나 SiOSi와 SiOH와 같은 실란 결합제의 구조 peak가 운모의 강한 중첩 peak에 간섭을 받게되어 일반 IR로는 그 응용이 극히 제한되어 있다. 이런 점에서 FTIR은 극도로 양이 적은 실란 결합제의 특정 peak를 연구하는데 널리 쓰이고 있다⁹⁻¹⁷.

둘째로는 운모표면의 작용기와 비닐계 모노머와의 그래프트중합 여부를 검토하였다. 비닐, 메타크릴, 에폭시 등의 작용기를 갖게된 운모표면에 개시제타디칼에 의해 그래프트중합후 개시제의 종류 및 농도, 중합온도, 반응시간에 따른 그래프트율을 산출하였다.

2. 실험 및 실험방법

2-1. 시 료

충전재료로서는 운모(인도산, muscovite)를 사

용하였고 운모를 표면처리하기 위해 사용한 결합제는 Table 1과 같은 제품을 사용하였다. 그라프트중합 개시제로는 benzoyl peroxide(BPO)와 α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)을 재결정후 사용하였으며 methyl methacrylate(MMA)와 styrene(Sin Yo pure Chem. Co)는 중합금지제를 제거하기 위하여 6~8% NaOH 수용액으로 제거한 다음 물로 알칼리를 씻은 다음 감압증류후 사용하였다.

2-2. 운모의 표면처리

운모를 표면처리하기 위해 사용한 실란 결합제는 A-172, A-174 그리고 A-187실란 결합제이며, 표면처리 방법은 메탄올수용액(MeOH : H₂O=9 : 1)에 1wt%의 실란 결합제를 첨가하여 용해시킨후 아세트산으로 pH를 3.5로 조절하여 가수분해시킨후 운모를 처리하였으며 처리한 운모는 각각의 실험조건에 따라 건조시킨후 사용하였다.

2-3. IR Sample의 제조

FTIR은 4cm⁻¹의 resolution을 가진 Nicolet 5-MX를 이용하였고 모든 spectrum은 absorbance mode로 얻었으며 고체 sample은 고순도의 KBr powder에 운모 1wt% 혼합후 pellet으로 만들었으며 액상 sample은 1mm두께의 두장의 AgBr판 사이에 넣어 spectrum을 얻었다. 또한 운모표면의 실록산 구조를 확인하기 위하여 10 wt%의 비닐실란트리올(vinyl silanetriol)을 만든후 메탄올수용액을 완전히 제거하여 점성의 비

닐실록산을 얻었으며 폴리비닐실록산은 이 비닐실록산을 200°C에서 3시간 반응시켜 얻었다.

2-4. 폴리머-그래프트운모의 합성

여러가지 작용기를 갖게된 운모표면에 개시제 라디칼에 의해 MMA와 styrene을 피상중합 하였으며 중합반응은 모노머 및 개시제의 농도, 중합온도 및 반응시간별로 각각 질소기류하에서 행하였다. 그래프트중합후 아세톤과 벤젠을 각각 용매로 하여 Soxhlet추출장치로 72시간 호모폴리머를 제거하였다. 아울러 건조후 열무게 분석기(Thermogravimetry Analysis, TGA Shimadzu DC-10)의 온도변화에 따른 무게감량에 의거 그래프트율(%) 및 효율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FTIR Spectrum에 의한 운모표면에서의 실란 결합제

먼저 Fig.1에서, 500°C에서 3시간 열처리한 후 아세톤으로 세정한 다음의 순수한 운모(A)와 비닐실란 결합제 5wt% 수용액으로 처리한 운모(B)의 spectrum을 얻었으며 운모표면의 비닐실란 결합제만의 특성 peak를 확인하기 위해 FT digital subtraction에 의해 그들의 차이(difference) spectrum ($C=B-A$)을 얻었다. 여기에서 실라놀작용기의 SiO 신축진동에 의한 893cm^{-1} 의 peak가 약하지만 남아있으므로 보아 운모표면위에 비닐실란 결합제의 실라놀기가 존재함을 알 수 있으며 이 남아있는 실라놀기는 건조처리 조건에 좌우된다. 아울러 $1,602\text{cm}^{-1}$ 와 $1,410\text{cm}^{-1}$

에서 비닐기의 특성 peak를 찾을 수 있다.

Fig.2는 비닐실란(A-172)의 액상제 즉, 가수분해에 따른 비닐실란의 구조적 변화를 고찰한 것으로 A는 순수한 A-172액상 peak이며 Si-O-C의 비대칭 신축진동에 의한 $1,190$, $1,167$ 그리고 $1,089\text{cm}^{-1}$ 의 강한 peak가 B spectrum 즉, 가수분해시킨 결과 거의 없어지고 그 대신 Si-O-H motion에 의한 927 및 848cm^{-1} 의 새로운 peak가 나타났다. C는 가수분해한 비닐실란트리올(vinyl silanetriol)의 메탄올수용액을 제거하고 남은 10% 비닐실록산의 peak이며 D는 운모표면에서의 실록산 구조를 확인하기 위하여 C의 액체상태를 200°C에서 3시간 반응시킨 폴리비닐실록산의 spectrum이다. 한편 이 D spectrum과 앞의 Fig.1의 C 즉, 차이 spectrum을 비교하여 보면 peak위치나 강도(intensity)에서 거의 일치함을 알게 되었다. 그러므로 운모표면에서 비닐실란은 실록산 구조형태를 취함을 알 수 있다.

Fig.3에서는 침지시간에 따른 운모표면에서 비닐실란 결합제의 peak변화를 나타내었다. $930\sim 850\text{cm}^{-1}$ 영역의 peak는 실라놀기의 SiO 신축진동에 따른 peak이다. 침지시간과 더불어 870cm^{-1} 주위의 peak강도가 증가함을 알 수 있다.

앞서 Fig.1에서 운모표면에 처리한 비닐실란의 남아있는 실라놀기는 처리조건에 좌우된다고 언급하였다. 열처리하기 전과 후의 spectrum차이를 Fig.4에서 얻었으며 열처리하기 전 즉, 상온

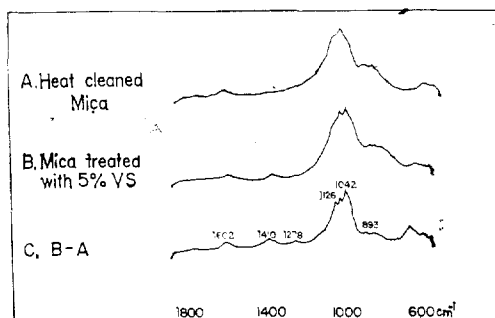


Fig. 1. FT-IR spectra of mica/coupling agent system.

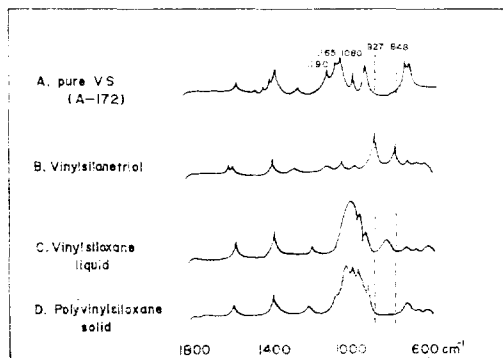


Fig. 2. FT-IR spectra of various state of vinyl functional silane.

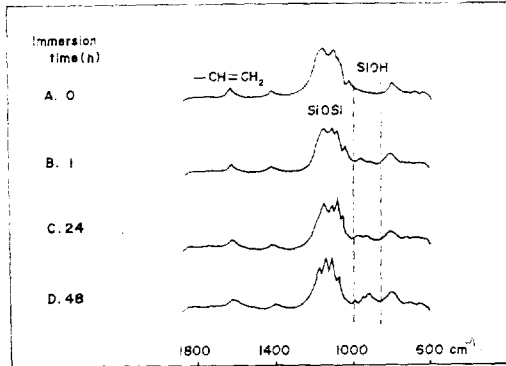


Fig. 3. FT-IR spectra of VS adsorbed on mica from 5% aqueous solution as a function of immersion time.

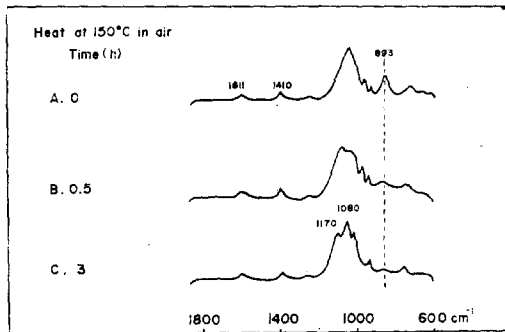


Fig. 4. FT-IR spectra of polyvinylsiloxane on mica at various drying condition.

에서 건조한 운모의 spectrum은 893cm^{-1} 의 실라놀기의 특성 peak가 존재하고 있으나 C에서와 같이 150°C 에서 3시간 건조하고 난 후에는 893cm^{-1} 의 peak가 점점 사라지고 대신 새로운 peak 즉, $1,235$, $1,170$ 그리고 $1,080\text{cm}^{-1}$ 의 실록산 비대칭 peak가 생겨났다.

서론에서 언급한 바 운모표면의 유기작용기와 비닐계 모노머와의 그래프트중합에 따른 유기층이 운모표면에 배열되면 기재와의 상용성이나 계면접착력이 향상될 것으로 기대하였다¹⁸⁻²⁰. Fig. 5에서는 운모표면의 비닐기와 MMA(B) 및 styrene(C)와의 그래프트 후의 spectrum을 얻었으며 B에서 $1,720\text{cm}^{-1}$ 의 카르보닐기(carbonyl group)를 확인할 수 있으며 $1,611\text{cm}^{-1}$ 의 비닐기

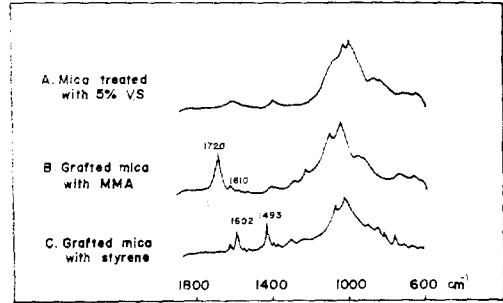


Fig. 5. FT-IR spectra of grafted mica with MMA and styrene.

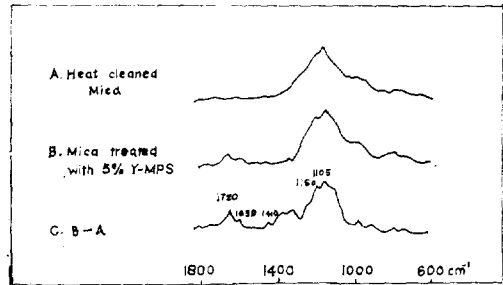


Fig. 6. FT-IR spectra of mica/A-174(γ -MPS) silane system.

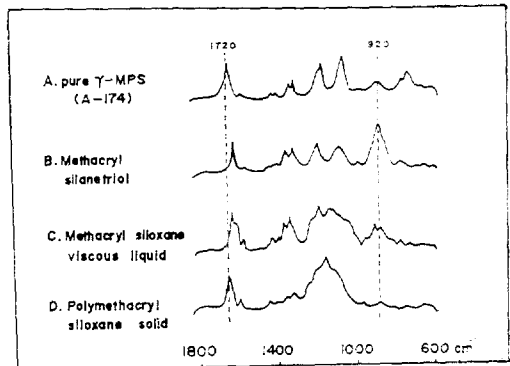


Fig. 7. FT-IR spectra of various state of γ -MPS.

의 peak가 그래프트후 남아있음으로 보아 비닐기가 전부 MMA와 그래프트중합반응을 하지 않고 일부 남아 있음을 알 수 있으며 C에서 styrene의 경우 $1,610$ 과 $1,411\text{cm}^{-1}$ 의 비닐 peak가

거의 그대로 남아 있음으로 보아 그래프트는 별로 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이 현상은 뒤에서의 결과와 일치하였다.

한편, 메타크릴록시실란(A-174, γ -MPS)을 운모에 처리했을 때의 차이(difference) spectrum을 Fig.6에서 얻었으며 또한 메타크릴록시실란 결합체의 가수분해에 따른 액상 spectrum을 Fig.7에서 보여 주고 있다. A는 순수한 메타크릴록시실란의 액상 spectrum이며 $1,720\text{cm}^{-1}$ 에서 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동에 의한 peak를 찾을 수 있으나 B에서와 같이 가수분해 결과 $1,700\text{cm}^{-1}$ 로 peak이동을 볼 수 있었다. C에서는 $1,720$ 과 $1,700\text{cm}^{-1}$ 에서 2중 peak를 나타내며 D spectrum 즉, 폴리메타크릴록시실란의 peak와 Fig.6의 C spectrum

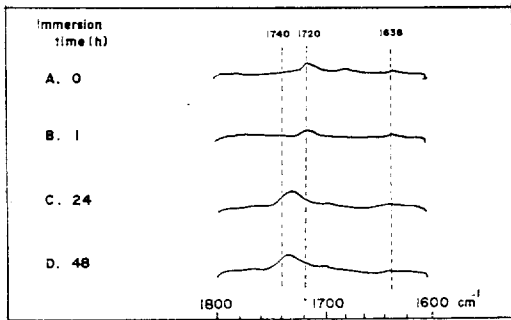


Fig. 8. FT-IR spectra of γ -MPS adsorbed on mica from 5% aqueous solution as a function of immersion time.

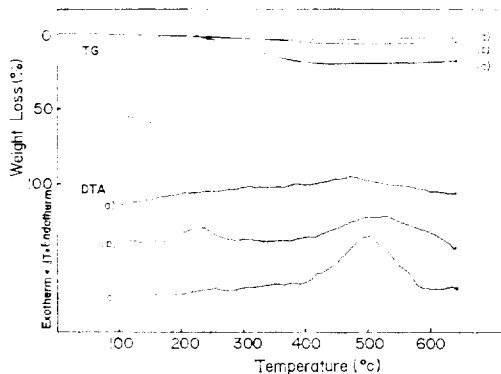


Fig. 9. Thermograms of mica(a), silane treated mica(b) and MMA grafted mica (c).

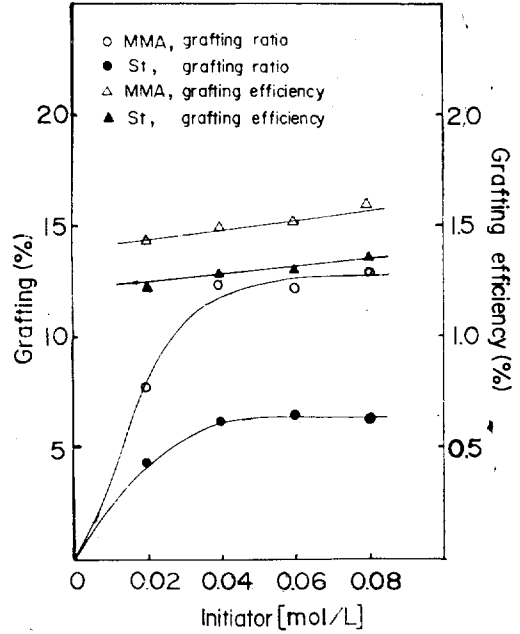


Fig. 10. Influence of initiator concentration on grafting ratio and grafting efficiency $[\text{mica}] = 0.25\text{g/L}$ $T = 80^\circ\text{C}$ $t = 6\text{hrs}$ initiator : BPO.

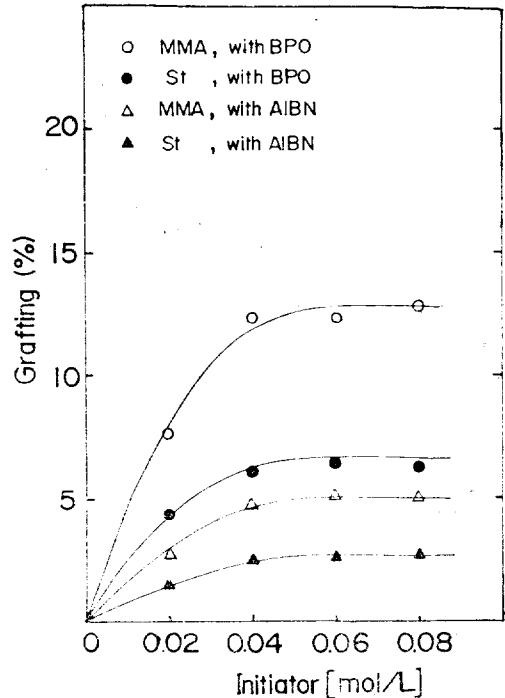


Fig. 11. Effect of type and concentration of initiator on graft polymerization $[\text{mica}] = 0.25\text{g/L}$ $T = 80^\circ\text{C}$ $t = 6\text{hrs}$.

을 비교하면 비닐실란결합제에서와 마찬가지로 운모표면에서 메타크릴실란 역시 실록산 구조 형태로 운모표면에 결합되어 있음을 알 수 있었다.

Fig.8에서는 침지시간에 따른 메타크릴록시실란의 카르보닐기의 파장의 변화를 나타냈다. 12시간이 지나면서 작용기의 구조적 변화가 일어나 $C=O$ 특성 peak가 $1,740cm^{-1}$ 로 접근하였다.

3-2. 운모표면에서의 MMA와 Styrene의 그래프트중합

앞에서의 실험방법에 따라 그래프트중합한 운모의 열분석그림을 Fig.9에 도시하였다. Fig.9에서 (a)는 순수한 운모, (b)는 실란처리한 운모, (c)는 MMA그래프트운모의 온도변화에 따른 무게감량을 나타내며 (a)에서 $100^{\circ}C$ 가 지나면서 운모의 흡착수분이 약 1wt%가량 탈수되고 (b)와 (c)에서와 같이 유기물이 흡착된 경우는 $350^{\circ}C$ 부근에서 분해되어 제거되고 있다. 아래 그림은 시차열분석(Differential Thermal Analysis DTA)으로서 전반적인 흡열반응을 보여주고 있다.

한편, 운모표면에 비닐실란 결합제 1wt% 처리한 다음 MMA와 styrene을 $80^{\circ}C$ 에서 6시간 그래프트중합시킨후 개시제 BPO의 농도에 따른 그래프트율과 효율의 변화를 Fig.10에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 양쪽다 MMA의 경우가 styrene의 경우보다 증가폭이 크게 나타났으며 최적개시농도는 $0.04[mol/L]$ 로 나타났다.

Fig.11은 개시제의 종류와 농도에 따른 그래프트율을 비교하였으며 BPO의 경우가 MMA나 styrene 모두 AIBN을 사용할 경우보다 값이 크게 나타났다. 이는 BPO로부터 생성되는 라디칼은 옥시(oxy)라디칼이며 탈 수소능력이 크며 반면 AIBN 분해라디칼의 공명안정성(resonance stability)때문으로 해석된다^{20~23}.

한편 그래프트율 및 효율에 있어서 중합온도의 영향을 Fig.12에 도시하였으며 양자가 공히 반응온도가 증가함에 따라 증가하고 있으며 최적 중합온도는 $80\sim 85^{\circ}C$ 로 나타났다. 이 온도는 중합개시반응에 필요한 활성화에너지를 얻기에 충분하다.

Fig.13은 중합시간에 따른 그래프트율을 비교

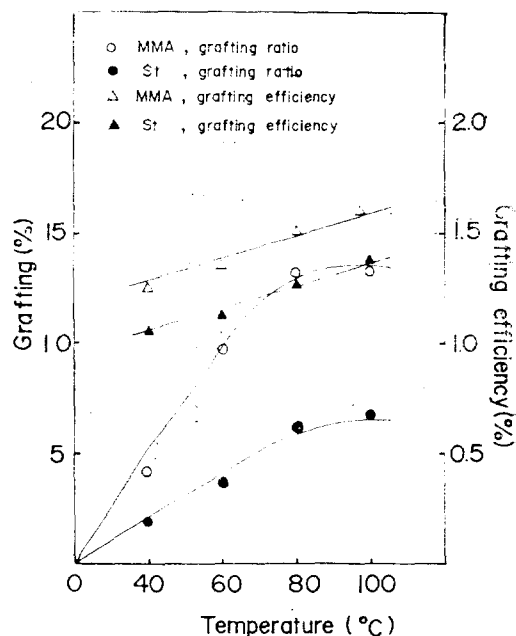


Fig. 12. Effect of the polymerization temperature on grafting ratio and grafting efficiency [mica]=0.25g/L [BPO]=0.04mol/L t=6hrs.

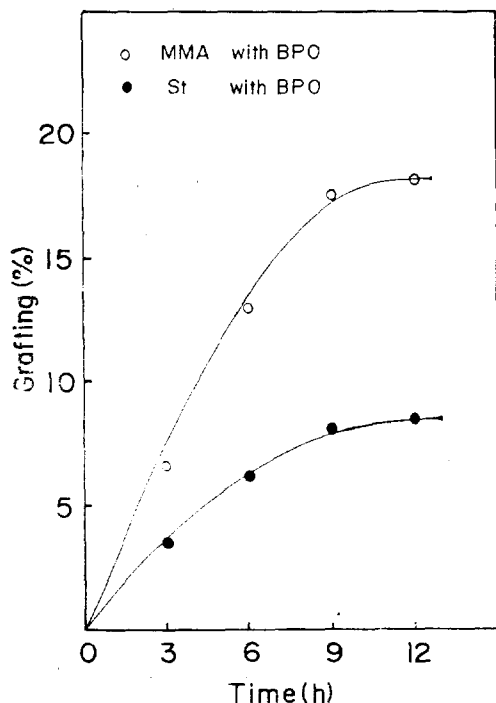


Fig. 13. Effect of the polymerization time on grafting ratio using BPO [mica]=0.25g/L [BPO]=0.04mol/L T= $80^{\circ}C$.

Table 2. Results with Type and Concentration of Initiator on Graft Polymerization

		[C] (mol/L)	Time (h)	Grafting (%)	Grafting Efficiency (%)	Monomer Conversion (%)
T=80°C [MMA]=4ml Atmosphere; N ₂ flow [Mica]=0.25g/L	BPO	0.02	1	5.3	0.42	2.21
			3	8.0	0.85	3.23
			6	8.6	1.46	4.01
			12	10.4	0.65	8.75
		0.04	1	5.1	2.40	4.01
			3	7.8	8.05	4.12
			6	13.6	1.51	6.14
			9	19.6	0.68	18.21
			12	19.4	5.34	12.13
		0.06	1	4.7	0.35	2.09
			3	6.1	0.84	4.12
			6	12.4	1.56	6.41
			9	14.7	1.05	12.43
	AIBN	0.02	1	5.4	0.25	6.01
			3	6.8	0.88	6.88
			6	12.0	1.8	7.11
			9	2.0	0.28	3.63
		0.04	1	2.0	0.70	2.23
			3	2.4	1.91	4.02
			6	3.2	4.02	5.01
			9	3.1	1.70	2.24
		0.06	1	3.7	0.94	3.23
			3	4.3	0.68	6.11
			6	4.7	2.88	6.8
			9	3.5	3.41	3.28
T=80°C [St]=4ml Atmosphere; N ₂ flow [Mica]=0.25g/L	BPO	0.02	1	3.7	4.7	2.22
			3	5.1	5.34	4.12
			6	5.3	2.41	3.04
			9	2.2	1.31	1.74
		0.04	1	2.2	0.98	1.49
			3	4.2	1.34	2.19
			6	4.7	4.22	2.12
			9	1.6	0.91	1.94
	AIBN	0.04	1	2.3	0.85	2.43
			3	2.3	2.34	2.71
			6	2.5	1.41	1.87
			9	3.9	4.01	4.91

*Mica was treated with 1% vinyl silane coupling agent (A-172)

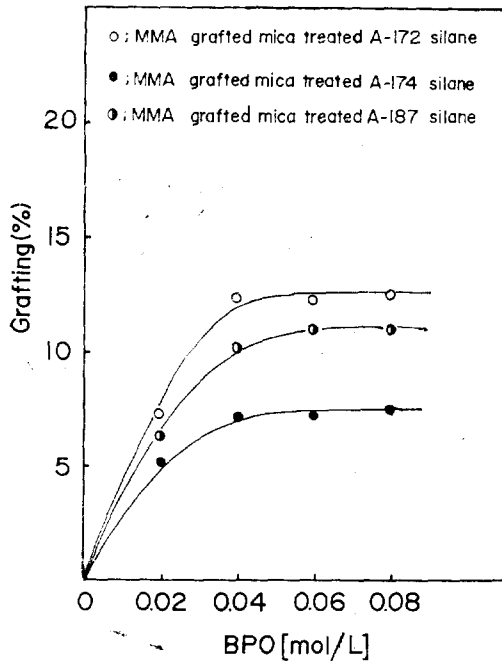


Fig. 14. Relation for grafting ratio of MMA grafted mica treated with A-172, A-174 and A-187 silane coupling agents.

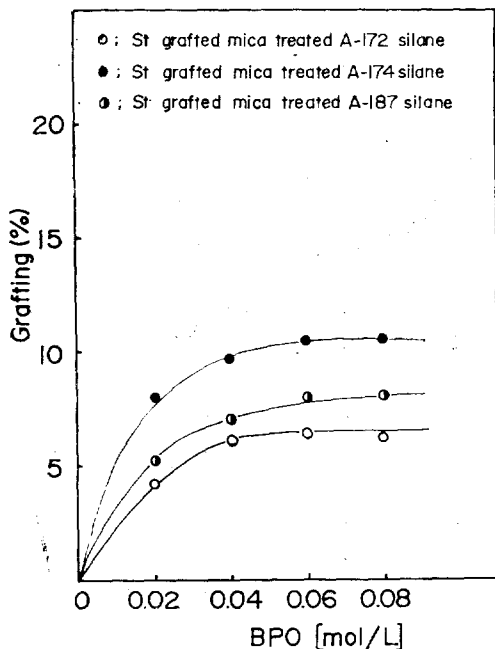


Fig. 15. Relation for grafting ratio of St grafted mica treated with A-172, A-174 and A-187 silane coupling agents.

하였으며 역시 반응시간과 더불어 증가한다.

이상의 실험과정에 있어서 1wt%의 비닐실란 결합제로 처리한 운모의 그래프트중합반응에 영향을 미치는 개시제의 종류 및 농도 그리고 반응시간에 따른 그래프트율 및 효율의 결과를 Table 2에 요약하였다.

또한 Fig.14에서는 비닐, 메타크릴록시, 및 에폭시 작용기를 가진 실란 결합제 1wt%로 처리된 3가지 형태의 운모에 MMA를 개시제 BPO의 농도에 따라 그래프트율을 비교하였다. 결과, 그래프트율은 비닐>에폭시>메타크릴록시 실란 순으로 나타났으며 아울러 Fig.15에서는 앞서 처리한 3가지 형태의 운모에 styrene을 그래프트시켰을 때 개시제 농도와 그래프트율과의 관계로 여기서는 메타크릴록시>에폭시>비닐 실란 순으로 그래프트율을 보였다.

4. 결 론

이상의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 운모표면에 처리한 실란 결합제의 실라놀기가 비교적 쉽게 축합반응을 일으켜 실록산 구조형태로 운모표면에 결합되어 있고 처리조건에 관계없이 유기작용기는 운모표면에 그대로 존재하고 있다.

2. 운모표면에서 비닐실란은 styrene과의 반응성에도 불구하고 MMA의 경우가 styrene보다 그래프트효율이 좋으며 반면, styrene의 경우에는 모노머가 대부분 호모폴리머로 전환되었다.

3. 그래프트율 및 효율은 모노머 및 개시제의 농도에 어느 정도 비례하여 증가하며 최적 개시제농도는 0.04[mol/L]이고 중합시간 및 반응온도도 그래프트율의 변화에 영향을 미쳤다.

4. 운모표면의 비닐, 메타크릴록시 및 에폭시기와 MMA와의 그래프트 반응성은 비닐>에폭시>메타크릴록시 순으로, styrene의 경우에는 메타크릴록시>에폭시>비닐순으로 그래프트율의 변화를 나타냈다.

引 用 文 獻

1. 高分子論文集, Vol.40, No.4, p.259(1983).
2. H. Yoshida and F. Higashide, *J. Appl. Polymer(Korea)* Vol. 9, No. 1, February 1985

- Polym. Sci.*, **18**, 939 (1974).
3. E. Papirer and V. T. Nguyen, *Polym. Lett.*, **10**, 167 (1972).
4. E. Papirer, V. T. Nguyen and J. B. Donnet, *Polym. Lett.*, **9**, 195 (1971).
5. N. Fery, R. Laible and K. Hamman, *Angew. Macromol. Chem.*, **34**, 81 (1973).
6. T. E. Lipatova and I. S. Skorynina, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 2341 (1967).
7. F. Runge, H. Ehrhardt and G. Penndorf, *Makromol. Chem.*, **81**, 68 (1965).
8. S. Yamashita and S. Kohjiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2935 (1973).
9. F. W. Maine and P. D. Shepherd, *Composites*, **9**, 193 (1974).
10. H. S. Katz, J. V. Mileski, "Handbook of filler and reinforcements for Plastics" p. 331 (1978).
11. 槇本勉, 奥野健次, 藤井冽, 工業材料 **26**(2), 15 (1978).
12. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid and Interface Sci.*, **64**, 3, 565 (1978).
13. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid and Interface Sci.*, **64**, 3, 565 (1978).
14. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **17**, 1807 (1979).
15. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **18**, 615 (1979).
16. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1931 (1980).
17. T. Nakatsuka, H. Kawasaki and K. Itadani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1985 (1979).
18. K. Okuno and R. T. Woodhams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**(4), 308 (1975).
19. G. E. Padawer and N. Beecher, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 185 (1970).
20. J. Luis, R. T. Woodhams and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 139 (1973).
21. K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi and R. Yoaomiy a, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4529 (1982).
22. J. Tanaka, T. Fujisawa and R. Yosomiya, *J. Polym. Sci.*, **18**, 2267 (1980).
23. 井手文雄, "グラフト重合とその應用"(1977).