

Polyacrylates의 실리카 표면 히드록시기에 대한 질량 의존성 상호작용

김 종 택·서 은 덕*

경북대학교 공업화학과, * 경남대학교 화학공학과
(1986년 6월 13일 접수)

Mass Dependent Interaction Between Surface Hydroxyls of Silica And Polyacrylates

Jong Taik Kim and Eun Deock Seo*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Kyungnam University, Weolyoungdong, 449, Masan, 610, Korea

(Received June 13, 1986)

Abstract : A quantitative relationship of mass dependent interaction between surface hydroxyl groups of silica and mass of repeating unit of polymers was derived. This relationship was in good agreement with the results obtained in adsorption experiment of acrylate polymers. In a series of acrylate monomers $\Delta\nu_{OH}$ Values, a direct measure of surface energy, were proportional to electron densities of adsorption sites of acrylates. Also preferential adsorption phenomenon could be explained by this relationship.

서 론

고분자복합체에 있어서 보강성 충전제의 보강 작용은 여러가지 요인에 의해서 지배를 받는다. 즉, 충전제의 분포상태, 입자크기, 충전제 주위의 응력분포, 고분자와 충전제의 계면결합¹ 등이다.

일반적으로 충전제와 고분자의 계면결합에 대한 화학적본성은 고분자복합체의 물리적 성질을 결정하는데 있어서 중요한 것으로 인식되어 있다.²⁻⁵ 그러나 고분자-충전제의 계면결합성에 대한 정확한 이해가 부족하여 계면 상호작용 에너지와 관련된 정량적인 이론이 결핍되어 있다.⁶

고분자-충전제 계면결합에 대한 연구는 주로 고분자용액 내에서 충전제로서 흡착제와 고분자

와의 표면상호작용 강도, 표면에서의 configuration 등에 초점이 모아지고 있으며 보강성 충전제로서 실리카를 많이 사용하고 있다. 실리카는 표면히드록시기를 갖고 있으며 피흡착질이 흡착될 때 표면히드록시기의 적외선 흡수스펙트럼에서 진동수이동(frequency shift)현상⁷을 쉽게 관찰할 수 있다. 이와같은 현상은 피흡착질과 실리카의 표면히드록시기와의 수소결합에 기인하는 것이다. 이때 표면히드록시기의 이동의 정도를 $\Delta\nu_{OH}$ 로 나타내며 피흡착질과 실리카의 계면결합의 척도가 된다. 본문에서는 실리카상에 동족계열화합물이 흡착될 때 $\Delta\nu_{OH}$ 와 이들의 질량과의 관계식⁸, $\Delta\nu_{OH1} - \Delta\nu_{OHx} = (1/2C)\ln(m_x/m_1)$ 이 고분자-충전제 상호작용에 대한 연구에 이용될 수 있음을

보이고자 한다.

실험 및 실험방법

고분자 합성

흡착실험에 사용한 PMA(polymethylacrylate), PMMA(polymethylmethacrylate), PEA(polyethylacrylate) 및 PBA(polybutylacrylate)는 각각의 단량체를 감압증류하여 AIBN을 개시제로 사용하여 질소기류하에서 70℃로 과상중합하여 얻었다. 반응이 끝난후 벤젠에 녹여서 시클로헥산에 침전시켜 고분자분말을 얻었다. 이 중에서 PMMA와 PMA는 일정비율의 벤젠과 시클로헥산 혼합용액에서 분별(fractionation)하였다. 이들의 분자량은 점도법에 의하여 구하였다. PMMA의 분자량은 25℃ 아세톤 용액에서 $[\eta] = 7.5 \times 10^{-3} M^{0.7}$ 식⁹을 이용하여 구한 결과 3.07×10^5 , 1.51×10^5 , 1.75×10^4 및 1.05×10^4 이었다. PMA의 분자량은 $[\eta] = 7.79 \times 10^{-3} M^{0.679}$ 식⁹을 이용하여 구한 결과 4.16×10^6 , 3.16×10^6 , 3.17×10^5 , 8.15×10^5 이었으며 이때 사용한 용매는 톨루엔이며 30℃에서 행하였다. PEA와 PBA의 분자량은 30℃ 벤젠용액에서 $[\eta] = 2.77 \times 10^{-2} M^{0.679}$ 식⁹, 25℃ 아세톤용액에서 $[\eta] = 6.85 \times 10^{-3} M^{0.75}$ 의⁹ 관계식을 이용하여 구한 결과 1.65×10^4 , 2.21×10^4 이었다.

흡착실험

고분자흡착 : 흡착제로서 Cabot회사제조 무정형 비다공성 실리카인 Cabosil M-5를 사용하였다. 제조회사의 제원에 따르면 평균직경이 0.015-0.020 μ 이며 질소흡착법에 따른 표면적이 195~200 m^2/g 이다.¹⁰ 이것을 전기로에서 900℃로 가열하여 식힌 다음 40mg을 평량하여 진공을 유지할 수 있는 흡착병¹¹에 넣고 10^{-4} torr.의 진공을 유지하면서 600℃로 2시간 가열하면서 탈기하였다. 실온으로 식힌 다음 각 분자량에 따라서 톨루엔에 녹인 0.2%(wt) 고분자용액 10cc를 흡착병의 고무마개를 통하여 주사기로 주입한다. 이후 25℃ 항온진탕조에서 3시간 진탕 하였다.

Thies¹²는 PMMA를 실리카에 흡착 시킬때 1.5

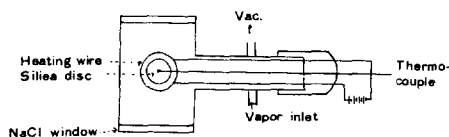


Fig. 1. I.R. cell for adsorption of acrylates.

시간내에 흡착평형에 도달한다고 보고하였다. 이와같은 사실을 감안할 때 3시간의 진탕은 충분하다고 생각된다.

적외선스펙트럼 JASCO A202모델을 사용하여 얻었으며 진동수 축을 10배 확대하였고 스캐닝시간을 12분으로 하였다. 평형에 도달한 시료는 6~7%의 실리카가 침전되어 있으며 이것을 NaCl 판위에 포개어 압축하여 고정시킨후 스펙트럼을 측정한다. 이 방법은 Fontana와 Thomas¹³에 의해서 고안되었다.

단량체흡착 : 전기로에서 900℃로 가열한 실리카를 식혀서 디스크로 만들고 이것을 다시 900℃로 가열한 후 Fig.1과 같은 장치에 시료를 고정시킨다. 이것을 장치내에 있는 가열선으로 600℃로 가열하면서 10^{-4} torr.진공으로 2시간 탈기하였다. 충분히식힌다음 MA, MMA, EA와 BA의 증기를 장치의 코크를 개방하여 주입하고 1시간 방치한다. 이때 실리카의 free히드록시기의 흡수띠 강도는 크게 감소하고 흡착띠가 낮은 진동수에서 나타난다. 비슷한 표면피복율에서의 $\Delta\nu_{OH}$ 값을 얻기 위한 조작으로서 진공코크를 개방하면서 짧은 시간 탈기한다. 이때 단량체들의 탈착이 일어나며 free 히드록시기가 다시 재현된다. 이 과정을 적절히 행하여 같은 피복율에서 $\Delta\nu_{OH}$ 값을 얻는다.

결과 및 고찰

동족계열화합물이 실리카에 흡착될 때 $\Delta\nu_{OH}$ 와 동족계열화합물의 Hammett치환기상수 σ 사이에 아래의 관계¹⁴가 성립한다.

$$\Delta\nu_{OH} = f \cdot \sigma \quad (1)$$

여기서 f는 비례상수이다. σ 는 Hammett 치환기

상수이므로 Hammett식이 실리카에 대한 피흡착질의 흡착반응에서도 성립됨을 뜻한다. 동족계열 화합물에 대한 Hammett식은 아래와 같이 주어진다.

$$\log(k_1/k_x) = \rho(\sigma_1 - \sigma_x) \quad (2)$$

식(1),(2)에서 동족계열의 고분자화합물이 실리카상에 물리적으로 흡착될때 흡착활성화 에너지가 충분히 작아서 피흡착질간의 흡착활성화 에너지 차이를 무시할 수 있을 때 흡착반응의 속도상수 k_1/k_x 는 충돌인자의 비, A_1/A_x 으로 표시되며 다음과 관계가 성립한다.

$$\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_x} = f/2.3039 \cdot \ln(A_1/A_x) \quad (3)$$

일정온도에서 A_1/A_x 의 값은 아래와 같이 주어진다.

$$A_1/A_x = [(d_1 + d_0)/(d_x + d_0)]^2 \left[\frac{(m_x + m_0)/m_1 m_0}{(m_1 + m_0)/m_x m_0} \right]^{1/2} \quad (4)$$

여기서 d_0 , d_1 , a_x , m_0 , m_1 , 및 m_x 는 각각 실리카, 고분자1, 고분자X의 직경과 질량(분자량)을 나타낸다. 흡착제로서 미분말 실리카인 Cabosil을 사용하는 경우 고분자의 실리카가 직경은, 50~100의 입자당어리로 존재한다는 사실을 고려하면, 실리카의 그것에 비하여 무시될 수 있다. 고분자의 질량도 실리카에 비해서 무시될 수 있으므로 A_1/A_x 는 (m_x/m_1) 로 주어지며 식(3)은 아래와 같이 주어진다.

$$\Delta\nu_{OH_1} - \Delta\nu_{OH_x} = (1/2C) \ln(m_x/m_1) \quad (5)$$

여기서 C는 $f/2.303 \cdot \rho$ 이다. 결국 $\Delta\nu_{OH}$ 는 동족계열고분자의 질량에 의존하게 된다. 그러나 고분자는 다분산계이므로 분자량의 분포를 갖는다. 이러한 의미에서 식(5)의 $\Delta\nu_{OH}$ 에 대한 정확한 해석이 요구된다.

동일 고분자를 실리카에 흡착시킬 경우 고분자 용액내에는 서로 상이한 질량(분자량)을 갖는 분자들이 존재하므로 각각의 질량에 대응하는 $\Delta\nu_{OH}$ 가 존재하여야 할 것이다. 그러나 식(1)에 따라서 $\Delta\nu_{OH}$ 는 σ 값에 비례하므로 동일물질이라

면 σ 값은 동일한 값이어야 한다. 결과적으로 동일물질의 동일실험조건하에서 얻는 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 동일한 값이 되어야한다. 질량만 서로 다른 동일 고분자의 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 질량이 상이하더라도 반복단위의 구조가 같기 때문에 질량과 상관없이 동일하게 되며 아래의 관계를 얻을 수 있다.

$$\Delta\nu_{OH_1} = \Delta\nu_{OH_x} \quad (6)$$

식(5)의 결과를 식(6)에 적용하면 $m_1 = m_x$ 의 결과를 얻는다. 따라서 질량만 서로 다른 동일 고분자를 실리카에 흡착시킬 때 질량이 크든지 작든지 간에 실리카표면과 상호작용하는 질량은 같다는 것을 의미하므로 고분자의 전체질량과 상호작용하는 것이 아니라 반복단위의 질량이 관여하게된다. 이와같은 결과를 동족계열고분자에 적용하면 그들의 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 그들의 단량체 질량(분자량)에 의존하게된다.

이와같은 사실을 고분자흡착실험과 단량체의 흡착실험을 통해서 확인할 수 있다. Fig.2는 흡착에서 사용한 용매, 실리카, PMMA용액(톨루엔) 그리고 흡착시간에 따른 실리카의 스펙트럼이다. 고체상태의 순수 실리카에 있어서 free히드록시기는 3750cm^{-1} 에서 나타나지만 용액중에서는 낮은

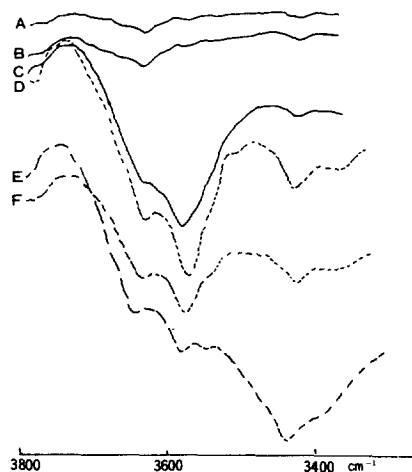


Fig. 2. I.R. spectrum, A : Toluene B : PMMA solution (Toluene) C : Silica in Toluene D, E, and F : spectrum of silica on adsorption time : D, 1 hr., E : 2 hr., F : 3 hr.

Table 1. $\Delta\nu_{OH}$ Values and Molecular Weight of PMMA and PMA

POLYMER	M.W	$\Delta\nu_{OH}$
PMMA	3.07×10^5	149cm^{-1}
	1.51×10^5	148
	1.75×10^4	149
	1.05×10^4	148
	4.16×10^5	148
PMA	3.61×10^5	146
	3.17×10^5	146
	8.15×10^5	146

진동수로 이동하므로 3586cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 또한 Fig.2에서 분자량 1.75×10^4 의 PMMA를 1시간, 2시간, 3시간 진탕하였을때 실리카의 free 히드록시기의 흡수띠는 점점 작아지고 3440cm^{-1} 부근의 흡수띠가 점차로 증가한다는 것을 알 수 있다. 이와같은 사실에서 실리카의 흡착부위가 표면히드록시기임을 알 수 있고 Thies와 Fontana^{12,13}의 결과와도 잘 일치하였다. 이때 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 진탕 시간과 관계없이 149cm^{-1} 로 일정하였다.

Table 1에는 PMMA와 PMA의 분자량에 따른 $\Delta\nu_{OH}$ 값을 수록하였다. 보는 바와같이 PMMA와 PMA의 분자량이 상이하더라도 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 무관하게 일정한 값을 나타내고 있다. PMA의 경우 분자량이 4.16×10^5 일때 $\Delta\nu_{OH}$ 가 148cm^{-1} 로서 나머지 fraction보다 약간 큰값이지만 전반적으로 볼 때 분자량의 변화에 따른 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 146cm^{-1} 로서 일정하다. 이와같은 결과는 Fontana와 Thomas¹³의 실험결과와도 일치하는 바 이들은 분자량이 3.3×10^4 , 1.19×10^5 의 PLMA를 실리카에 흡착시켰을 때 분자량과 관계없이 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 일정한 값을 갖는다고 보고하였다.

이와같은 사실에서 실리카의 $\Delta\nu_{OH}$ 값은, 동일 고분자에서 분자량이 상이하더라도 이들 분자의 구조가 정확히 같으므로 Hammett 치환기상수 σ 가 동일하여야하기 때문에, 식(1)에 따라서 같아야하며 따라서 식(6)이 성립 할 것이고 식(6)의 성립 결과 식(5)에서 $m_1 = m_x$ 의 결론을 얻을 수

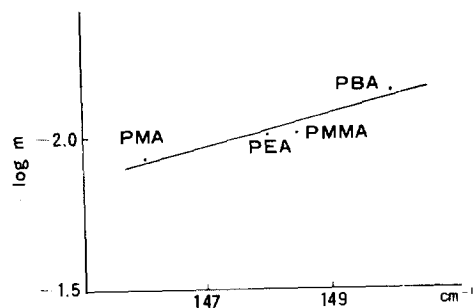
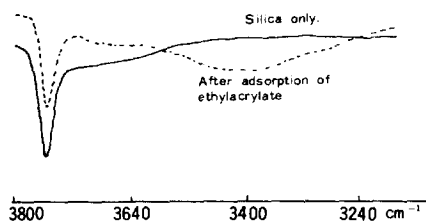
Fig. 3. Linear relationship between $\Delta\nu_{OH}$ and $-\log m$ of polyacrylates.

Fig. 4. IR spectrum of surface hydroxyl group of silica before and after adsorption of ethylacrylate.

있다.

단량체 질량의존성에 대한 또다른 증거로서 동족계열 고분자인 PMA, PMMA, PEA 및 PBA의 $\Delta\nu_{OH}$ 값과 단량체질량과의 식(5)에 따른 관계를 Fig.3에 나타내었다. 보는바와 같이 직선성을 잘 나타내고 있다. 이때 $\Delta\nu_{OH}$ 값은 PMA의 경우 146cm^{-1} , PMMA, 148.5 (Table 1의 평균치) cm^{-1} , PEA의 경우 148cm^{-1} , PBA, 150cm^{-1} 이다.

Fig.4는 아크릴 단량체들의 증기를 실리카 디스크에 흡착시킨 것으로 단량체로서 MA, MMA, EA 및 BA중에서 EA의 스펙트럼과 순수실리카의 스펙트럼을 나타낸 것인데 실리카의 흡착부위가 고분자흡착때와 마찬가지로 표면히드록시기임을 알 수 있다. 이때 단량체질량이 클 수록 $\Delta\nu_{OH}$ 값이 증가한다는 사실을 Table 2에서 알 수 있고 이 자료를 이용하여 식(5)에 의한 상관관계를 Fig.5에 도시 하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 직선성이 잘 성립하고 있다. 따라서 동족계열의 고분자흡착에 있어서 $\Delta\nu_{OH}$ 는 단량체질량

Table 2. $\Delta\nu_{OH}$ Values and $-\log m$ for Acrylates

Acrylates	$\Delta\nu_{OH}$	$-\log m$
Methylacrylate	271 cm^{-1}	-1.93
Ethylacrylate	278	-2.00
Methylmethacrylate	276	-2.00
Butylacrylate	288	-2.11

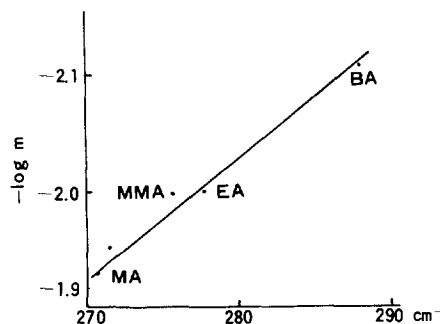


Fig. 5. Linear relationship between $\Delta\nu_{OH}$ and $-\log m$ for acrylate monomers.

의존성 임을 결론 지을 수 있고 식(5)의 정당성을 입증할 수 있게 된다. 단량체질량의존성에 대한 또 다른 증거는 흡착부위의 전자밀도로서도 판단할 수 있다. Drago^{15,16} 등에 의하면 수소결합에 있어서 아래의 관계가 성립한다.

$$\rho \sigma \propto (E_a \cdot E_b + C_a \cdot C_b) \quad (7)$$

여기서 $\rho \sigma$ 는 Hammett식에서의 정의와 같으며 E_a , E_b 는 산, 염기의 정전기적 영향을 수용하는 파라미터이며 C_a , C_b 는 산과 염기의 공유결합성을 수용하는 파라미터이다. 동일한 흡착부위를 가지는 동족계열화합물은 동일한 주계궤도를 갖기때문에 실리카에 흡착될때, $C_a \cdot C_b$ 는 상수가되며 ρ 값도 상수가된다. 또한 이들의 피흡착질이 동일한 실리카에 흡착되므로 E_a 역시 상수가된다. 따라서 σ 값은 E_b 값에 비례하게 될 것이고 σ 값이 반응중심의 전자유도효과에 대한 상대적인 척도라는 관점에서 $\Delta\nu_{OH}$ 는 주계분자에 있어서 흡착부위의 전자밀도에 비례할 것이라 예상할 수 있다.

Table 3은 MA, EA, PA 및 BA의 카보닐기 산소의 전자밀도를 CNDO/2법에 의해서 계산된

Table 3. Electron Densities of Oxygen for Acrylates

Acrylates	Electron densities
Methylacrylate	-0.2815
Ethylacrylate	-0.2833
Propylacrylate	-0.2844
Butylacrylate	-0.2848

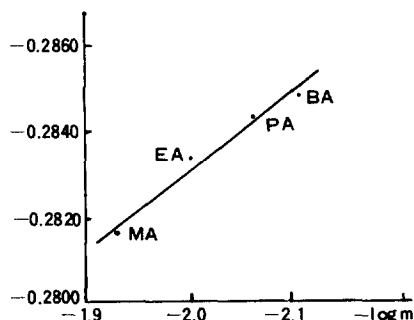


Fig. 6. Relationship between electron densities and $-\log m$ of acrylates.

값들을 나타낸 것이다. Fig.6은 Table 3에 수록된 전자밀도와 $-\log m$ 을 도시한 것인데 직선성이 잘 성립하고 있다. 따라서 $\Delta\nu_{OH}$, ρ 및 $-\log m$ 은 피흡착질의 흡착부위의 전자밀도에 비례하게 될 것을 알 수 있다. (7)식의 관계를 흡착부위가 X로 표시되는 $(\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}})_n$ 인 고분자에서 분자량만 다

른 경우에 적용하면 말단 부근의 X를 제외하면 분자량이 크든 작든 간에 X의 전자밀도는 같을 것이 자명하고 분자량에 따른 E_b , C_b 값이 전혀 동일하므로 $\Delta\nu_{OH}$ 는 동일한 값이 될 것이며 $\Delta\nu_{OH}$ 는 단량체의 흡착부위의 전자밀도에 비례하게되며 결과적으로 단량체질량에 의존하게된다.

Barrius¹⁷와 그의 동료는 MMA-vinylferrocene 공중합체를 실리카에 흡착시켰을때 분자량이 큰 것이 적은것에 비해서 선호적으로 흡착(preferential adsorption)이 일어난다고 보고하였다. 이와동일한 현상^{18~22}이 많이 보고 되었으나 명확한 이유에 대한 설명이 유보되었었다. 이와같은 현상을 본연구의 결과로서 설명할 수 있다.

분자량의 분포를 갖는 동일 고분자가 실리카상

에서 흡착이 일어날 때 이들은 앞서의 언급에서와 같이 반복단위에 따라서 흡착에너지, $\Delta\nu_{OH}$ 가 표시되므로 반복단위를 많이 가지는 분자가 확률적으로 보다 우세할 것이고 흡착평형에서도 이들이 탈착할때 반복단위수가 클수록 작을 것이다. 따라서 선호적인 흡착을 예상할 수 있다.

결 론

1. 동족계열 고분자가 실리카상에 흡착될 때 실리카 표면히드록시기와 상호작용하는 에너지 $\Delta\nu_{OH}$ 는 피흡착질의 반복단위질량 의존성임을 알 수 있었고 $\Delta\nu_{OH} - \Delta\nu_{OH_x} = (1/2C)\ln(m_x/m_1)$ 의 관계가 성립 하였다.
2. 동일 고분자에서 분자량에 따른 $\Delta\nu_{OH}$ 값의 변화는 무관하다.
3. 동족계열 고분자에 대한 $\Delta\nu_{OH}$, $-\log m$ 값은 피흡착질의 전자밀도에 비례하였다.
4. 반복단위 질량의존성에 의해서 선호적인 흡착 현상을 합리적으로 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. S. Im, *Polmer(Korea)*, **3**, 9 (1979).
2. L. Bateman, "The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances", Wiley, N.Y. (1963).
3. G. Krauss, *Rubber Chem, Technol.*, **38**, 1070(1965).
4. R. S. Chahal and L. E. St. Pierre, *Macromolecules*, **1**, 153(1968).
5. A. Voet, *J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews*, **15**, 327(1980).
6. R. J. Chang and A. N. Gent, *J. Polym. Sci. Polymer Physics*, **19**, 1619(1981).

7. A. V. Kiselev and V. I. Lygin, "Infrared Spectra of Surface Compounds", Wiley, N.Y.(1975).
8. J. T. Kim and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **9**, 351(1985).
9. J. Bandrup, "Polymer Handbook", Wiley, N.Y.(1975).
10. B. J. Fontana and L. E. Smith, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2470(1967).
11. E. D. Seo, master thesis, Kyungpuk Univ., (1976).
12. C. Thies, *J. Phys. Chem.*, **65**, 48(1961).
13. B. J. Fontana and J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **65**, 480(1967).
14. W. Pohle, *J. C. S. Faraday Trans*, **1**, 78, 2110(1982).
15. R. S. Drago, G. C. Vogel, and T.E. Neeham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971).
16. R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571(1965).
17. A. DiazBarrios and A. Rengel, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 519(1984).
18. C. V. Linden and R. V. Leemput, *J. Colloid Interfac Sci.*, **67**, 63(1978).
19. G. J. Howard and S. J. Woods, *J. Polym. Sci.*, part A-2, **10**, 1023(1972).
20. R. E. Felter, E. S. Moyer, and L. N. Ray Jr., *Polym. Lett.*, **7**, 529(1969).
21. M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *J. Polym. Sci., Polymer Physics*, **18**, 559(1980).
22. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *Macromolecules*, **18**, 1881(1985).