

## 점토 표면에서의 비밀 모노머의 중합

조 의 환 · 정 광 춘

한국과학원 화학과

(1978년 11월 17일 접수)

### Polymerization of Vinyl Monomers on the Clay Surface.

Iwhan Cho and Kwang Choon Joung

*Department of Chemistry*

*The Korea Advanced Institute of Science Seoul 131, Korea*

(Received November 17, 1978)

요약 : 고령토에 개시제와 모노머를 흡수시켜 라디칼 중합하였다, 황산의 농도를 바꾸어 가며 고령토를 산처리하여 개시제의 흡착능력을 비교하였으며 산처리한 고령토는 산성도와 표면적이 증가하였다, 고령토 표면에서의 라디칼 중합에 사용된 개시제로는 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), N,N-dimethylaniline (DMA) 또는 N,N-dimethyltoluidine (DMTD)를 촉진제로 사용한 benzoyl peroxide (BPO) 등을 개시제로 사용하였으며 모노머는 methyl methacrylate (MMA), vinyl chloride (VCM), acrylonitrile (AN)을 사용하였고 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)를 comonomer로 5V/V% 넣어 고령토 표면 중합의 정도를 비교하였다. 고령토 표면에서의 MMA 중합은 단단계로는 잘 중합되었으나 용액중합의 경우는 MMA의 농도와 용매의 종류에 따라 크게 폴리머의 수득률에 차이가 생겼다. VCM 중합은 단단계 중합을 하였으며 중합조건을 바꾸어 가며 중합한 결과, 중합수율을 높이기 위해서는 고령토를 산처리하여 활성화시켜야 하고 반응기에 압력을 가하면서 온도를 높여주어야 하였다. Redox 계로서 DMA와 모노머로서 DMAEMA를 사용하면 친수성인 고령토와 소수성인 폴리머 사이의 결합력이 크게 증가되었으며, 고령토 무게의 8% 정도만 폴리머가 덮어져 있어도 완전히 물에 뜰 정도로 고령토가 소수성 표면을 갖게 되었다. 활석은 고령토보다 중합이 잘 일어났으며, 구조로는 가장 중합이 잘 되었으나 폴리머와의 결합력이 작아 용매에 대부분 추출되었다.

**ABSTRACT:** Present research is concerned with polymerizations of various monomers on the surface of different clays. The monomers used were methyl methacrylate, vinyl chloride, acrylonitrile and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate. The clays investigated were halloysite, bentonite, diatomaceous earth. A talc sample was also investigated for comparison. The clay surfaces were activated by acid treatment (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and drying at 120°C under

vacuum, and the samples were subjected to one of the following three polymerization processes; 1) direct single step polymerization in which activated clay was dispersed directly into a polymerization mixture with an initiator such as AIBN and benzoyl peroxide, 2) redox polymerization in which N,N-dimethyl toluidine (or aniline) was adsorbed on the clay prior to the polymerization of monomers with a peroxide, and 3) solution polymerization in which solvents such as benzene, n-hexane and n-heptane were used as diluents, otherwise same to the above procedures. The observations we have made are as follows: i) Acid treatment activates and acidifies clay surface such that it improves polymerization yield as well as the amount of tightly bound polymers. ii) In solution polymerization the rate of polymerization dropped generally. When benzoyl peroxide was used as an initiator the best rate was observed in benzene compared with other solvent such as n-hexane. iii) Redox polymerization with N,N-dimethylaniline or copolymerization with monomer N,N-dimethylaminoethyl methacrylate with benzoyl peroxide as catalysts improved the polymer adhesion to the clay. iv) Polymer-coated clay containing around 8% of polymer did not sediment in water for prolonged time period (one month). v) Acrylonitrile failed to polymerize well on clay surface. vi) Talc was found to be more active in polymerization than clays. However the portion of bound polymer was small.

### I. 서 론

고령토와 같은 무기재료를 고분자 재료의 충전제로 사용하는 데 있어 충전제의 물리적 성질을 높이기 위한 방법으로서 무기물 표면을 화학처리하는 방법에 대한 연구가 최근에 보고되기 시작하였다<sup>1~16</sup>. 고령토는 친수성 표면을 가지고 있으므로 소수성인 폴리머와 복합물을 형성할 때 물리적 성질등이 크게 떨어지게 되는데 고령토 표면을 화학처리를 통하여 친수성 표면에서 친유기성 표면으로 바꾸어 주면 접착을 향상시켜 복합물의 물리적 성질을 향상시킬 수 있다.

고령토의 친수성 표면을 친유기성 표면으로 바꾸는 가장 간단한 방법은 산처리한 고령토를 decylamine과 같은 유기염기로 처리하여 고령토 표면을 유기물로 덮어 씌우는 방법이다. 그러나 이것은 단지 고령토 표면이 친유기성 표면으로 되었을 뿐, 분자량이 적기 때문에 기질 중합체와의 친화도가 적게 되어 기계적 성질의 향상에 한계가 있게 된다, 좀더 좋은 기계적 성질의 향상을 목표로 시도된 것이 고령토 표면을 고분자

물질로 둘러싸는 방법인데, 산성의 고령토 표면은 양이온 중합의 개시 작용이 있기 때문에, 양이온 중합이 가능한 모노머를 고령토와 접촉시켜 양이온 중합이 고령토 표면에 일어나 고분자 물질로 고령토 표면이 덮여지게 된다. 이와같은 고령토 표면에서 모노머를 중합시키는 방법과 메카니즘에 대해서는 Solomon<sup>1~3, 17, 18</sup>과 Friedlander<sup>11</sup> 등의 연구가 있다. 고분자 물질로 표면처리를 할 경우에 styrene이나 isobutyl vinyl ether와 같은 비닐모노머를 썼을 때는 분자량이 작은 중합체 (styrene의 경우 500에서 800)로 덮혀지기 때문에 기질중합체와 복합되는 과정에서 120°C 내지 180°C로 가열하면 고령토와 유기물질이 분리되는 현상이 나타나게 된다<sup>2</sup>. 이럴때 divinylbenzene, divinyl ether, isoprene 등과 같은 diene 모노머를 쓰면 가교 결합된 중합체층을 형성하기 때문에 쉽게 분리되는 것을 막을 수 있다. 이외에도 고령토표면의 silanol기와 저분자 화합물을 반응시켜 화학결합을 형성하는 방법등이 연구되었다<sup>19, 20</sup>.

기질 중합체와의 친화도를 좀더 높이기 위해

서는 기질 중합체와 동일한 폴리머로 충전제를 표면 처리할 필요성이 있으며 처리 폴리머의 분자량도 커야한다. 많이 쓰이고 있는 PVC는 양이온 중합으로는 반응이 일어나지 않고, 주로 라디칼중합에 의해서만이 고중합도를 얻을 수 있다<sup>21~23</sup>. 그러므로 본 연구의 목적은 고령토와 같은 충전제 표면에 개시제나 촉진제를 흡착시킨 후 충전제 표면에서부터 개시제에 의해 모노머가 중합을 일으키게 함으로써 고중합도의 폴리머가 충전제의 표면을 완전히 둘러싸게 하는 효과적인 방법을 찾는 데 있다.

본 실험에 사용된 redox 개시반응은 통상의 redox 개시반응이 수용액이나 emulsion 상태로 개시반응을 하는데 반해 peroxide에 환원제로 점토표면에 흡착된 amine을 사용하여 개시반응을 시킬 수 있다는 장점이 있다<sup>24</sup>. 본 연구에서는 충전제로는 국내에서 많이 생산되고 있는 고령토의 일종인 halloysite를 주로 사용하였으며 그 외에도 bentonite, 규조토, talc(활석가루)도 사용하여 비교하였다. 표면처리에 사용된 모노머는 양이온 중합을 하지 않고 주로 라디칼 중합을 하는 methyl methacrylate (MMA), vinyl chloride (VCM), acrylonitrile (AN) 등을 사용하였다.

## II. 실험 방법 및 재료

### 1. 시료

#### 1) 점토

고령토는 선일화성 주식회사에서 생산된 Sun-light를 사용했으며 halloysite가 주성분으로서 대부분 325mesh체를 통과했다. Bentonite는 montmorillonite가 주성분으로서 동양 흑연제련 공업사에서 생산된 bentonite powder를 사용했다. 활석은 Kanto 1급 시약을 사용했으며 규조토는 한국규조토 공업주식회사에서 생산된 Dialite를 사용했다. 이 점토들은 120°C에서 3시간 건조시킨 후 사용했다.

#### 2) 모노머

Methyl methacrylate와 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate는 Aldrich 시약과 Eastman Kodak 시약 1급에 소량의 benzoquinone을 넣

어 중합을 억제시키고 aspirator로 감압시키면서 증류시킨 후 냉장고에 보관하면서 사용했다. vinyl chloride는 Matheson 제품으로 실린더에 들어있는 것을 regulator에 연결하여 서서히 증기상태로 유출시키며 KOH. 정제관을 통과시켜 사용했다. butadiene은 대한 석유공사의 울산공장에서 실린더에 채취한 것을 regulator에 연결하여 서서히 유출시키면서 molecular sieve 4A column을 통과시켜 수분을 제거한 후 액화시켜 사용했으며 acrylonitrile은 동서석유화학 주식회사 제품을 중합금지제로 쓰인 암모니아를 제거하고 사용했다.

### 2. 실험방법

#### 1) 고령토 표면의 활성화

표면 처리하기 전에 흡착능력을 증가시키기 위하여 점토 표면을 활성화 시켜야 하는데 미분쇄 점토를 건조기에 넣고 120°C로 3시간 가열하여 산성도를 증가시키거나 황산으로 처리하여 더욱 강한 산성도를 나타내게 하였다.

고령토에 일정한 농도의 황산을 넣고 1시간 30분 동안 80~90°C에서 반응시킨 후 증류수로 남아 있는 황산을 완전히 세척하였다. 세척된 고령토는 건조기에서 120°C로 일단 건조시킨다음 분쇄하여 고운 분말로 만든 다음 진공 건조기에서 3시간 동안 120°C로 건조시켜 수분을 완전히 제거했다.

#### 2) 고령토의 흡착능력 비교

산처리에 사용된 산의 농도에 따라 고령토의 흡착능력이 달라지게 되는데 본 실험에 사용한 중합개시 촉진제인 N,N-dimethylaniline(DMA)를 사용하여 산처리 농도에 따른 고령토의 흡착능력을 비교하였다.

흡착능력 측정방법은 DMA를 n-hexane에 넣어 일정한 농도를 만든 다음 각기 다른 농도의 황산으로 처리한 시료에 일정량 넣어 25°C에서 3시간 동안 흡착시킨 후 고령토를 제거한 용액의 농도를 UV를 사용하여 측정하였다. 실제 고령토에의 흡착량은 흡착 전후의 DMA의 농도차를 이용하여 계산하였다. DMA의  $\lambda_{max}$ 는 251nm였다.

3) 고령토표면에서의 MMA중합

3-1) 단단계중합

MMA에 BPO나 AIBN 0.5mol%를 넣어 섞은 후 산처리한 고령토를 넣고 교반기로 저어주면서 60°C로 30분간 중합시켰다. 중합된 폴리머에 남아 있는 모노머는 메탄올로 추출 제거했다

3-2) Redox 중합

용매인 n-hexane 중에서 DMA를 산처리 고령토에 25°C로 3시간 동안 흡착시킨 후 여분의 DMA를 n-hexane으로 추출하여 제거하고 건조기에서 용매를 날려 보낸후 MMA와 BPO를 넣고 45°C로 30분간 중합시켰다.

3-3) 용액중합(단단계 및 redox)

MMA의 n-hexane 용액의 개시제로 AIBN (0.1315g)을 넣고 녹인 후 고령토를 넣어 상온에서 2시간 흡착시킨 후 60°C에서 용액중합하였다. 또한 redox 용액 중합방법으로 용매에 DMA (0.9ml)를 넣고 섞은 후 산처리 고령토 (80g)를 넣어 상온에서 3시간 동안 DMA를 흡착시킨 후 BPO (1.72g)를 녹인 MMA를 넣고 60°C에서 10 시간 동안 용액중합하였다.

여기서 용매는 n-hexane, n-heptane, 벤젠등을 사용하였으며 모노머의 농도를 20%, 25%, 50%로 바꾸어 사용했다.

3-4) DMAEMA와의 용액 혼성중합

산처리 고령토 (80g)에 MMA (25ml)와 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA, 1.2ml, MMA의 5V/V%)를 넣고 개시제로 AIBN (0.1315g)을 넣고 n-hexane (75ml)을 용매로 사용하여 60°C에서 5시간 용액중합하였다.

4) 점토 표면에서의 VCM중합

4-1) VCM 중합 반응기의 제작

본 실험에 사용한 VCM 중합반응은 Fisher and Porter 사제 pressure bottle을 상단에 VCM 주입밸브, 압력계, 안전밸브를 연결하여 사용하였다. 반응물은 압력병안에 넣은 자석막대로 저어주도록 하였으며, 온도는 필요시에 압력병 속에 넣어 측정하거나 외부에서 측정했다.

4-2) 단단계 중합

중합 반응기에 점토 (5g)와 AIBN (0.025g)을

넣고 진공으로 한 다음 dry ice bath에서 VCM (10ml)을 중합반응기에 주입하고 질소를 넣어 압력을 5기압 정도 높여준다음 저어주면서 상온에서 2시간 30분 AIBN을 점토에 흡착시킨다. 중합반응은 45°C에서 24시간 반응시켰다.

중합후 중합 반응기를 약간 열어 미반응 VCM을 배출시킨 다음 진공펌프에 연결하여 (50°C에서 3시간) 미반응 VCM을 완전히 제거했다. VCM이 완전히 제거된 중합체의 무게를 측정하여 여기서 점토의 무게를 빼서 중합수율을 구했다.

4-3) DMAEMA와의 혼성중합

고령토(5g)에 DMAEMA (0.25ml)와 AIBN (0.025g)을 넣고 진공으로 한 후 VCM (10ml)을 주입하고 질소압력하에서 45°C로 24시간 동안 중합하였다.

4-4) DMTD에의한 redox 단단계중합

고령토(5g)에 BPO (0.05g)을 넣고 진공으로 한 후 dry ice bath에서 VCM (10ml)을 주입하고 중합반응기를 연후 N,N-dimethyltoluidine (DMTD, 0.015ml)를 1cc 주사기로 첨가하고 질소로 압력을 가한후 45°C에서 12~24시간 동안 중합하였다.

4-5) 중합조건의 비교

위에서 설명한 각각의 중합에서 중합시간을 바꾸거나 온도를 바꾸어 가면서 중합하여 중합조건을 비교 하였으며 시료인 고령토의 산처리 유무와 중합전에 압력을 가했는가와 유무에 따른 중합정도를 비교하였다. 또한 4-4)의 redox 단단계중합에서 고령토외에 bentonite, 활석, 규조토 등 다른 점토를 사용한 경우의 중합상태를 비교하였다.

5) AN의 중합

산처리 고령토(5g)에 AIBN (0.025g)을 녹인 AN (10ml)을 넣고 상온에서 30분간 흡착시킨후 45°C에서 6시간 중합했다. 또한 AIBN대신에 BPO(0.05g)과 DMTD(0.02ml)를 넣고 중합했다.

6) 점토 표면에 중합된 폴리머의 추출

점토표면에 중합된 폴리머중에는 점토와 화학적 내지는 물리적 결합을 하여 추출되지 않는 부

분이 존재한다. 이 폴리머의 양과 점토의 형태를 알기 위하여 중합체를 용매로 추출하였다. 점토표면이 polymethyl methacrylate (PMMA)로 덮혀진 중합체의 경우는 벤젠을 사용하여 추출하고 PVC로 덮혀진 중합체는 cyclohexanone으로 추출하였다. 추출방법은 Soxhlet 추출기에 시료를 넣고 1주일간 추출하거나 다량의 용매에 시료를 넣고 흔들어 주면서 추출한 시료를 침전시키고 폴리머가 녹아 있는 용매를 제거한 후 다시 새로운 용매를 넣고 추출해서 용매중에 폴리머가 검출되지 않을 때 까지 반복해서 추출했다. 용매중에 녹아 있는 폴리머의 검출은 폴리머의 비용매에 재침전시켜서 침전물이 생성되는가의 유무로 판단했다.

7) 용매로 추출되지 않는 점토 폴리머의 정량분석

용매추출 조작이 끝난 중합체를 함유하는 고령토 시료는 건조기에서 건조시킨 후 전기로에 넣고 가열하여 폴리머를 태워서 그 무게차를 저울로 측정하여 추출되지 않은 폴리머의 양을 추정하였다. 노의 온도는 800°C까지 올렸으며 1시간 동안 태웠다. 그런데 이 온도에서는 점토에 수화된 물도 빠져나가기 때문에 표면처리 하지 않는 점토를 별도로 넣어 시료의 무게 감량치를 보정해 주었다.

8) 고령토 /Paraffin oil 분산계의 점도 측정

친유기성 물질에의 고령토와 표면처리 고령토의 분산도를 비교하기 위해 Brookfield 점도계로 paraffin oil 중에서 20% 고령토의 점도를 측정했다. 시료는 120°C로 2시간 건조시켰으며, 건조된 시료 22.25g을 paraffin oil 100ml에 넣고 균일하게 교반한 후 spindle 3호를 사용한 Brookfield 점도계로 점도를 측정했다. 회전 속도는 30rpm이며 측정온도는 21°C였다.

9) 적외선 분광분석

Perkin-Elmer model 267 적외선 분광기를 사용하여 고령토에 MMA와 VCM을 중합시킨 표면 처리된 고령토의 폴리머 추출시료와 표면 처리하지 않은 고령토의 KBr pellet를 만들어서 적외선 스펙트럼으로 그 차이를 비교하였다.

10) Thermogravimetric Analysis

산처리 고령토, PMMA처리고령토, PVC처리 고령토들 사이의 열적 성질의 차이를 알아보기 위해 측정했다. Perkin-Elmer TGS-1을 사용했다.

11) X-ray 분석

본 실험에 사용된 고령토의 분석과 고령토 표면에 중합된 폴리머의 결정도를 비교해 보기 위해 측정했다. 측정에 사용된 X-ray는 Diano Corporation XRD-8,000이다. X-ray 원으로 Cuk $\alpha$  선을 사용했으며 파장은 1.5418Å였다.

III. 결과 및 고찰

1. 고령토 표면의 활성화

고령토를 황산으로 처리하면 산성도와 표면적을 증가 시켜 고령토 표면을 더욱 활성화 시킬 수 있으며 고령토에 섞여있는 불순물을 제거하는 역할도 하게된다. Table I에서 보면 50% 황산으로 처리할 경우가 가장 흡착 능력이 큼을 보여 주고 있으며 이에 따라 본 실험에서는 산처리할 경우는 50% 황산을 사용했다.

황산으로 고령토를 산처리하는 경우, 고령토의 alumina와 황산이 반응하여 aluminium sulfate가 되어 녹아 나오게 됨으로써 고령토의 표면적이 증가하게 되고 세공의 크기가 커지게 되어 흡착되는 개시제와 모노머의 양이 증가하게 된다. 모노머가 흡착된 개시제에 의하여 중합이되면 이 중합된 폴리머중 고령토의 세공에서 빠져나오지 못하게 되는 폴리머가 많이 생기게 되므로 물리적으로 흡착된 분리가 불가능한 혼합체를 형성하게 된다. 실제 산처리한 고령토와 하지 않은 고령토를 비교하여 보면 산처리한 고령

Table I. Adsorption of N,N-Dimethylaniline on Sulfuric Acid-Treated Halloysite

Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Adsorption of N,N-dimethylaniline (mole/g halloysite x 10 <sup>5</sup> )
0	4.2
10	8.4
30	9.2
50	9.3
70	9.1

토에 중합시킨 폴리머는 용매로 추출시킨 후에도 물에 뜰 정도로 폴리머가 고령토 표면을 덮고 있었지만 산처리하지 않은 고령토에 붙어 있던 폴리머는 대부분 추출되었다.

**2. 고령토표면에서의 MMA 중합**

개시제로 BPO를 사용하여 고령토 표면에 MMA를 단단계로 중합시킨 시료는 중합체로 둘러 싸여진 고령토 입자들의 덩어리로 생성되었다. Soxhlet 추출장치를 사용하여 용매로 1주일간 폴리머를 추출한 후에도 완전히 물에 뜰 정도로 표면에 PMMA가 덮여있었다. AIBN을 개시제로 쓴 경우도 반응은 잘 일어났다.

Redox 단단계 중합으로 중합시킨 경우도 개시제만 사용한 단단계 중합과 같이 반응이 잘 일어났다. 그러나 개시 촉진제 (DMA)를 고령토에 흡착시킨 후 장시간 고온으로 처리하면 고령토 표면이 분홍빛으로 변하면서 redox 중합이 일어나지 않았다.

용액 중합한 결과를 Table II에서 비교하였다. 개시제로 AIBN을 사용한 경우는 MMA의 농도가 20%에서 25%로 증가함에 따라 용매에 추출되지 않은 폴리머의 양이 증가하였으며 DMAEMA와 혼성중합했을 경우는 추출되지 않은 폴리머의 양이 더욱 증가하였다. 중합된 전 폴리머의 양은 70%내외였다. 개시촉진제로 DMA를 사용한 redox 용액중합에서는 MMA의 농도가 20% 경우는 대부분 물에 갈아 앉을 정도로 폴리머가 조금 생성되었으나, 50%의 경우는 완전히 물에 뜰 정도로 반응이 잘 일어났다. 그러나 사용된 용매에 따라서 중합된 정도가 크게 달라졌다. n-hexane을 사용한 경우는 장시간 중합시켜도 중합량이 매우 적었으나 benzene을 사용한 경우는 n-hexane 보다 더 많은 양이 생성되었다. 그 이유는 개시제인 BPO의 용매에 대한 용해도 차이인 것으로 추정된다. BPO의 용해도는 benzene>n-heptane>n-hexane의 순이었다. n-hexane에는 거의 녹지 않았다.

**Table II.** Solution Polymerization of MMA on Halloysite Surface

Sample number	Initiator	Solvent for adsorption <sup>b</sup>	conc. of MMA (%)	Solvent	Polymerization Time (hr)	Yield of unextracted polymer (%) <sup>c</sup>
HM1	AIBN	n-Hexane	20	n-Hexane	10	14.8
HM2	AIBN	n-Hexane	25	n-Hexane	10	16.6
HM3 <sup>d</sup>	AIBN	n-Hexane	25	n-Hexane	5	17.7
HM4	BPO(DMA)	n-Hexane	50	n-Hexane	4	3.8
HM5	BPO(DMA)	Benzene	35	Benzene	11.5	15.1
HM6	BPO(DMA)	n-Heptane	20	n-Heptane	10	2.0
HM7	BPO(DMA)	n-Heptane	50	n-Heptane	10	15.5

Polymerization condition: halloysite 80g, AIBN 0.1315g or BPO 1.72g, DMA 0.9ml  
DMAEMA 5V/V% of MMA, 60°C.

a : 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-treated halloysite

b : Adsorption at room temp. for 3hr.

c : After solvent extraction the yield was calculated from the following equation:

$$\frac{\text{amount of unextracted polymer in PMMA-encapsulated halloysite}}{\text{amount of halloysite in PMMA-encapsulated halloysite}} \times 100$$

d : Comonomer DMAEMA

**3. 고령토 표면에서의 VCM 중합**

Table III와 IV에서 중합조건에 따른 중합수율의 변화를 보였는데 산처리한 것은 안한 것 보다 중합수율이 증가했으며 질소 압력을 가한 것

은 가하지 않은 것 보다 중합수율이 증가했다. 특히 질소 압력을 가하지 않는 HVO는 중합이 거의 일어나지 않았다. 또한 혼성중합의 경우는 VCM만 사용한 경우보다 중합수율이 증가했다. 각각의 다른 중합조건에서 용매에 추출되지

점토 표면에서의 비닐 모노머의 중합

Table III. Polymerization of Vinyl Chloride on Halloysite Surface

Sample	Initiator	Comonomer <sup>b</sup>	Time(hr)	Nitrogen pressure	Polymer yield (% W/W clay)	Unextracted <sup>c</sup> polymer (% W/W clay)
HVO	AIBN	—	24	—	0	—
HVI <sup>a</sup>	AIBN	—	24	+	3.0	2.1
HV2	AIBN	DMAEMA	24	+	6.0	2.4
HV3 <sup>a</sup>	AIBN	DMAEMA	24	+	16.6	5.8
HV4 <sup>a</sup>	AIBN	DMAEMA	24	—	9.6	2.9
HV5	BPO(DMT)	—	20	+	8.0	3.9
HV6 <sup>a</sup>	BPO(DMT)	—	12	+	11.2	4.8
HV7 <sup>a</sup>	BPO(DMT)	—	20	+	31.2	11.2
HV8	BPO(DMT)	—	20	—	9.6	4.2
HV9	BPO(DMT)	Butadiene	12	—	4.4	3.2

Polymerization condition: halloysite 5g, VCM 10ml, AIBN 0.025g or BPO 0.05g, DMTD 0.015ml, 45°C.

a : 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-treated halloysite

b : 2.5% (V/V) Vinyl chloride

c : Extraction with cyclohexanone

Table VI. Polymerization of Vinyl Chloride on Different Clays

Clay	Initiator	Polymer yield	Unextracted <sup>c</sup> polymer (% W/W clay)
Acid-treated halloysite	BPO (DMT)	11.2	4.8
Bentonite	BPO (DMT)	2	1.7
Diatomaceous earth	BPO (DMT)	35	0.16
Talc	BPO (DMT)	25	7.8

Polymerization condition: Clay 5g, VCM 10ml, BPO 0.05g, DMT 0.015ml, 5atm (N<sub>2</sub>), 45°C, 12hr.

c : Extraction with cyclohexanone

않은 폴리머량은 중합수율과 비례하지 않았으나 전체적으로 중합수율이 커지면 추출되지 않는 폴리머의 양도 커지는 경향을 보여주고 있다. 중합수율이 적은 HVI에서는 중합량과 추출되지 않는 폴리머량의 차가 매우 적었으나 중합수율이 많은 HV 7에서는 차이가 컸다.

이러한 여러가지 중합조건에 따른 실험결과로 보아 중합은 대부분 고령토 표면에 흡착된 개시제로부터 중합 반응이 일어났다고 볼 수 있으며, DMA나 DMAEMA와 같이 고령토 표면의 흡착능력이 큰 개시제나 comonomer를 사용하면 친수성 무기물인 고령토와 소수성인 폴리머와의 결합력을 증가시켜줌으로써 플라스틱의 충전제로 사용할 때 그 기계적 성질을 크게 향상시킬 수 있을 것이다. Nielsen의 모델<sup>25</sup>에 의하면 충전제와 기질 폴리머 사이의 결합력이 좋

은 경우에는 기계적 성질이 기질 폴리머보다도 더 좋아질 수가 있다고 한다. 고령토 무게의 8% 정도만 폴리머가 덮여져 있어도 완전히 고령토가 물에 뜰 정도로 소수성이 컸다.

#### 4. 고령토 표면에서의 AN의 중합

중합된 폴리머의 양은 0.6% W/W Clay로서 매우 소량이였다. 중합시간을 오래두어도 생성된 폴리머의 양은 증가하지 않았다. 특히 AN이 다른 비닐 모노머보다도 중합이 현저하게 억제되는 이유는 AN이 고령토 표면의 Lewis 산성에 의해 다른 모노머 보다도 더 큰 중합금지 작용을 받고 있는 것으로 추정된다<sup>3</sup>.

5. 점토들간의 중합속도 비교

Halloysite가 다른 점토와 비교하여 중합속도 및 중합조건이 어떻게 다른가를 보기 위해 여러 가지 점토를 동일한 조건 밑에서 실험하여 비교하였다. Bentonite는 물에 대부분 갈아 앉을 정도로 중합량이 적었으며 규조토의 중합량은 산처리한 halloysite의 3배 정도로 매우 많았으나 용매로 추출되고 남은 폴리머의 양은 극히 적었다. 활석의 중합량은 산처리 halloysite의 2배 정도 많았다.

규조토는 약한 산성도를 갖는 다공성 SiO<sub>2</sub>로서 Lewis 산성도를 나타내지 않을 뿐만 아니라 철이금속이 적게 들어 있기 때문에 규조토 표면에서의 중합역제 작용이 적게 일어나서 중합량이 많았으나 규조토와 폴리머 사이의 결합력이 적고 세공의 크기 때문에 중합된 폴리머가 대부분 추출된 것으로 생각된다.

약한 산성인 활석은 magnesium-silicate가 주 성분으로 aluminium oxide의 양이 적기 때문에 Lewis 산점이 적어서 halloysite 보다 많은 중합체가 얻어진 것으로 추정된다. 이러한 서로 다른 점토와의 비교실험결과는 vinyl monomer를 중합하는데 있어 고령토를 넣으면 중합속도가 느려지거나 억제되는 이유는 개시제에 의해서 생성된 라디칼이나 성장하는 폴리머 사슬의 라디칼이 Lewis 산점, 특히 결정 표면에 있는 무기물에 의해서 중합이 억제된다는 Solomon<sup>3,17</sup>의 연구결과와 일치한다. 고령토 표면의 중합 억제작용을 하는 부분의 양을 줄이거나 다른 물질로 덮어 씌우는 등의 방법을 사용하면 중합속도가 크게 증가할 것이다.

6. 점토 표면의 산성도와 발색

고령토에 개시제로 BPO와 DMA를 사용한 redox 중합을 시키면 고령토 표면이 녹색으로 변했으나 AIBN을 개시제로 사용하거나 DMAEMA를 comonomer로 사용한 경우는 무색이었다. 또한 고령토의 다른 계의 redox 중합에서는 역시 색이 없거나 옅은 노란색을 나타냈다. 이러한 색의 생성원인을 밝혀보기 위해 여러가지 모

델 실험을 하였다.

모노머를 넣지 않고 benzene 용매에 BPO와 DMA 만을 섞은 후 점토를 넣고 redox 반응을 시켜도 역시 녹색이 나왔다. 산처리 halloysite가 산처리하지 않는 halloysite 보다 진한 녹색을 나타냈으며, talc는 옅은 녹색을 나타내나 규조토와 aluminium oxide는 무색이었다. 그런데 규조토는 약한 Brønsted산성을 나타내고 aluminium oxide는 산성을 나타내지 않은 것으로 보아 고령토에서 나타나는 색은 Lewis 산성에 의하거나 미량들어 있는 철이금속에 의한 것으로 추정된다. 또한 Lewis 산인 aluminium chloride와 zinc chloride를 넣었을 때에도 각기 짙은 녹색과 옅은 녹색을 나타냈다.

그러나 aluminium chloride에 DMA를 먼저 넣은 후 BPO를 넣었을 때에는 고동색이 되면서 침전했으며, zinc chloride의 경우는 가열하니 다시 옅은 녹색으로 변했다. 그러나 고령토의 경우는 순서에 영향을 받지 않고 녹색을 나타냈다. 이러한 변색 현상을 중합하여 보면 BPO와 DMA가 반응하여 생성된 DMA의 라디칼 양이온이 Lewis 산점과 반응하여 착물을 형성함으로써 녹색을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 고령토와 같은 약한 Lewis 산성도를 나타내는 무기물에서는 DMA가 먼저 Lewis 산점과 반응했어도, 온도가 높아지면 다시 DMA가 BPO와 반응하여 DMA 라디칼 양이온이 생성되어서 무기물과 착물을 형성하는 것으로 추정된다.

Table V. Color Development by Redox Reaction of Benzoyl Peroxide and N,N-Dimethylaniline on Clay Surfaces

Clay	Color
Halloystite	Bright green
Acid-treated halloysite	Dark green
Diatomaceous earth	None
Talc	Light green
Aluminium oxide	None
Aluminium chloride	Dark green
Zinc chloride	Light green

Reaction condition: in benzene at 20°C.

7. 고령토 /Paraffin oil 분산계의 점도

Table VI에서 보는 바와 같이 산처리 halloysite가 산처리 하지 않은 halloysite 보다 점도가 증가했으며, PMMA로 표면처리된 halloysite의 점도가 가장 적었다. 시료의 점도가 적을수록 고령토가 paraffin oil에 분산이 잘 된다고 볼수 있다. 즉 고령토의 표면이 소수성이 되어 유기물과의 친화도가 증가된다는 것을 나타낸다. Halloysite 보다 산처리한 halloysite가 더 큰 점도를 보이는 이유는 산처리로 표면적이 증가했기 때문인 것으로 추정된다.

Table VI. The Viscosity of 20% Surface Modified Halloysite Dispersions in Paraffin Oil

Halloysite*	Viscosity* (poise)
Halloysite	10.8
Acid treated halloysite	13.8
PMMA-encapsulated halloysite	6

# Dried at 120°C for 1hr.

\* Measured at 21°C at 30 rpm using spindle 3 on a Brookfield viscometer

8. 중합체의 분석

1) 적외선 분광분석

Figure 1은 PMMA로 표면처리된 고령토의 IR Spectrum이다. 2980과 2940cm<sup>-1</sup>의 흡수띠는 CH<sub>3</sub>와 CH<sub>2</sub>의 stretching 띠이며 1725cm<sup>-1</sup>에 강한 ester 흡수띠를 나타내고 있다. Figure 2는 PVC-encapsulated halloysite의 I.R. Spectrum 으로서 약하지만 2960과 2900cm<sup>-1</sup>에 CH<sub>2</sub> stretching 흡수띠를 관찰할 수 있다.

2) Thermogravimetric Analysis

Figure 3은 TGA curve로서 고령토는 440°C 정도에서부터 수화된 물이 빠져나가고 있음을 보여주고 있으며 PMMA 처리 고령토는 320°C에서 급격히 분해되고 PVC 처리 고령토는 290°C에서 본격적인 분해가 일어남을 보여주고 있다.

3) X-ray

Figure 4의 X-ray 회절실험 결과에 의하면, 본 실험에 사용된 고령토는 대부분 halloysite (2θ=12.3, 20.1, 25.0)이며 석영 (2θ=21.1, 26.6)이 일부 존재함을 보여주고 있다. 2θ가 22.6인 곳에서 PVC에 대한 X-ray 회절이 일어났다.

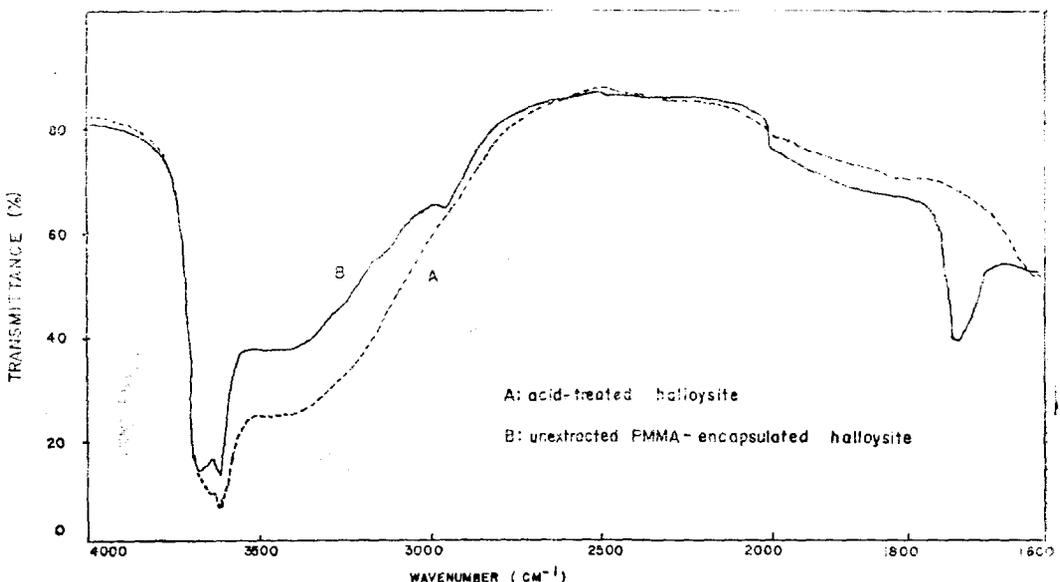


Figure 1. IR Spectrum of PMMA-encapsulated halloysite.

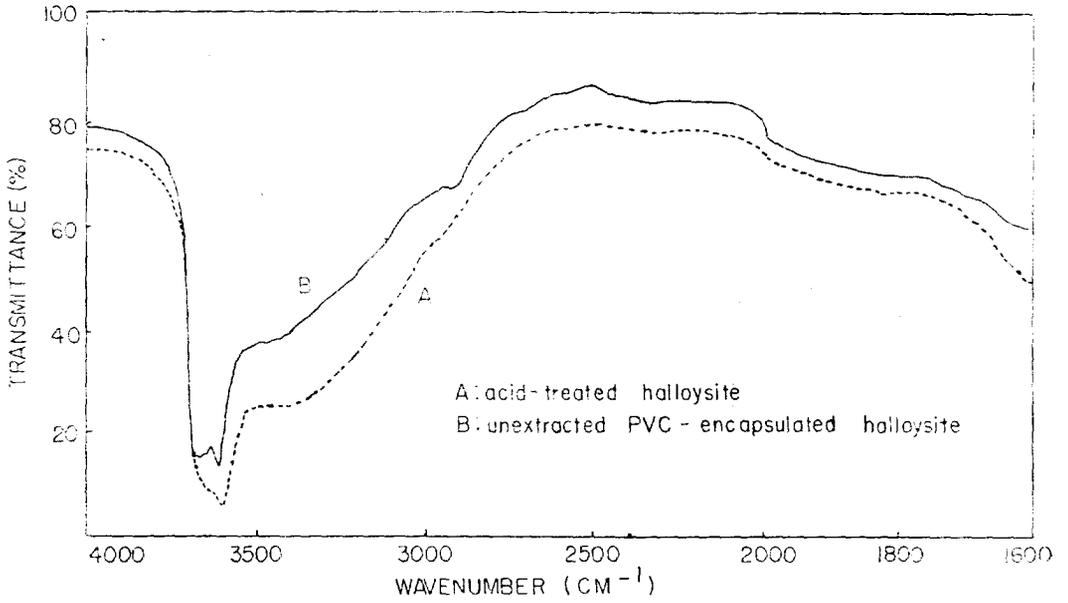


Figure 2. IR Spectrum of PVC-encapsulated halloysite.

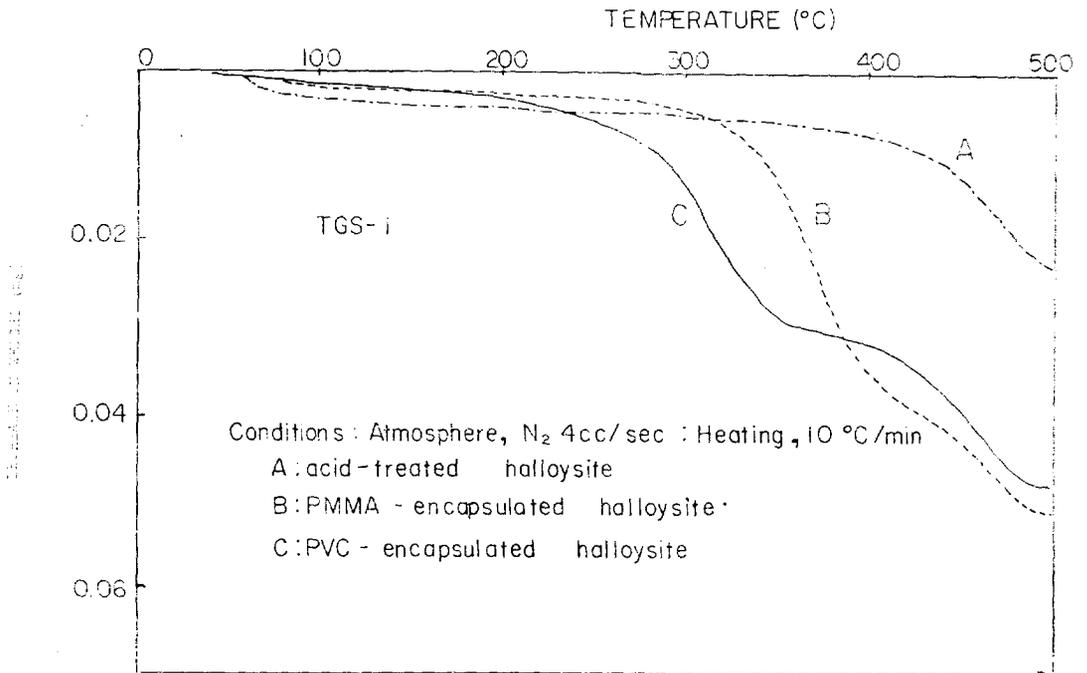


Figure 3. Thermal analysis of polymer-encapsulated halloysite.

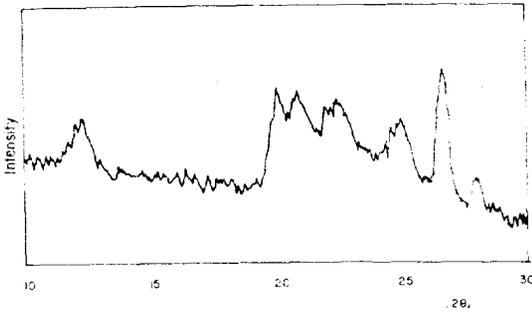


Figure 4. X-RAY diffraction pattern.

#### IV. 결 론

고령토에 개시제와 모노머를 흡착시켜 고령토 표면에서 라디칼 중합시키는 반응에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고령토를 황산에서 산처리하여 표면을 활성화 시키면 산성도와 표면적이 증가하여 흡착되는 개시제의 양이 많아지고 중합된 폴리머의 수율과 고령토 표면에서 추출되지 않은 폴리머의 양이 모두 증가했다.
- 2) 고령토 표면에서의 MMA 중합은 단단계는 잘 중합되었으나 용액중합의 경우는 MMA 농도의 용매의 종류에 따라 크게 폴리머의 수율에 차이가 생겼다. MMA의 농도가 작아지면 현저히 중합속도가 감소되었으며, 개시제로 BPO를 사용한 경우에 용매로 n-hexane을 사용하면 중합수율이 벤젠이나 n-heptane을 사용했을 때 보다 현저히 감소했다. 이것은 용매에 대한 BPO의 용해도 차이 때문이다. 개시 촉진제로 DMA를 사용하거나 comonomer로 DMAEMA를 사용하면 고령토에서 추출되지 않은 PMMA의 양이 증가했다.
- 3) 고령토 표면에서의 VCM 중합의 수율을 높이기 위해서는 고령토를 산처리하여 활성화시켜야 하고 질소로 압력을 가해주면서 온도를 높여야 한다.
- 4) 중합반응은 대부분 고령토 표면에 흡착된 개시제로부터 일어났으며, DMA나 DMAEMA와 같이 고령토 표면에서의 흡착력이 큰 개시제나 comonomer를 사용하면 친수성 무기물인

고령토와 소수성인 폴리머와의 결합력을 크게 증가시켜 주었다.

- 5) 고령토 표면에 고령토 무게의 8% 정도만 폴리머가 덮여져 있어도 완전히 물에 뜰 정도로 고령토가 소수성이 되었다.
- 6) 고령토 표면에서의 AN의 중합은 AN이 고령토 표면의 Lewis 산성에 의해 다른 모노머보다도 더 큰 중합금지 작용을 받아 중합 수율이 매우 적었다.
- 7) 활석은 고령토보다 중합이 잘 일어났으며 구조는 가장 중합이 잘 일어났으나 폴리머와의 결합이 작아 용매에 대부분 추출되었다. 이와 같은 점토들 간의 비교 실험결과에 의하면, 점토표면에서 비닐 모노머를 중합 시키면 Lewis 산성도가 커지는데 비례해서 중합속도가 느려지거나 억제되었다. 그의미량 포함된 철이금속의 존재도 영향을 주는 것으로 추정된다. 이러한 점토에 의해 중합억제 효과는 개시제에 의해서 생성된 라디칼이나 성장하는 폴리머 사슬의 라디칼이 Lewis 산점, 특히 결정 모서리에 있는 무기물에 의해서 중합이 억제 된다는 Solomon<sup>3,17</sup>의 연구결과와 일치한다.
- 8) 고령토에 개시제로 BPO와 DMA를 사용한 redox 중합을 하면 고령토 표면이 녹색으로 변했으나 AIBN을 개시제로 사용하거나 DMA-EMA를 comonomer로 사용한 경우는 무색이었다. 이러한 착색현상은 BPO와 DMA가 반응하여 생성된 DMA의 라디칼 양이온이 점토 표면의 Lewis 산점과 반응하거나 일부는 미량 들어있는 철이금속에 의한 것으로 추정된다.

#### V. 인 용 문 헌

1. D.G. Hawthorne and D.H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A 8(3), 659-671 (1974).
2. D.G. Hawthorne, J.H. Hodikin, B.C. Loft and D.H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A 8(3), 649-657 (1974).
3. D.H. Solomon and J.D. Swift, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2567-2575 (1967).

4. J. H. Hodgkin and D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 8(3)**, 635-647 (1974).
5. J. H. Hodgkin and D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 8(3)**, 621-633 (1974).
6. N. W. Johnstone, A. C. Frechtling and R. G. Show, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr.*, **V17(n2)**, 491-494 (1976).
7. J. C. Nease, U. S. Patent, 3594204 (July 20, 1971)
8. Harris J. Bixler and Gary J. Fallick, U. S. Patent, 3471439 (Oct. 7, 1969).
9. Wayne M. Bundy, U. S. Patent, 3080256 (March 5, 1963).
10. Ernst A. Hauser and Robert C. Kollman, U. S. Patent, 2951087 (Aug. 30, 1960).
11. H. Z. Friedlander, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.*, **4(2)**, 300 (1963).
12. Todashi Yamaguchi, Takayuki Ono and Hiroshi Ito, *Angewante Macromolekulare Chemie*, **32**, 177-180 (1973).
13. Todashi Yamaguchi, Takayuki One and Yukio Saito, *Chemistry and Industry*, **3**, 619 (1974).
14. 山口格, 田中弘文, 小野堯之, 板橋修, 伊藤博, 高分子論文集, **32 (2)**, 126 (1975).
15. 山口格, 田中弘文, 小野堯之, 還藤道雄, 伊藤博, 高分子論文集, **32 (2)**, 120 (1975).
16. D. H. Solomon, B. C. Loft and J. D. Swift, *Clay Minerals*, **7**, 399 (1968).
17. D. H. Solomon, H. H. Murray, *Clay and Clay Minerals*, **20**, 135-141 (1972).
18. Thomas A. Grillo, *Rubber Age*, August 1971.
19. Ward T. Collins and Iari L. Kludt, *Plast. Des. Process*, **16 (2)**, 12-15 (1976).
20. J. L. Benton and C. A. Brighton, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 14. 320-345, John Wiley & Sons, N. Y. (1966).
21. A. H. Abdel-alim and A. E. Hamielec, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1603-1609 (1974).
22. C. A. Brighton, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 14, 345-358, John Wiley & Sons, N. Y. (1966).
23. George Odian, "Principles of Polymerization," PP. 189-191, McGraw-Hill, N. Y. (1970).
24. Lawrence E. Nielson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97-103 (1966).