

## [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물내에서의 $\epsilon$ -Caprolactame의 고분자화반응에 관한 연구

조 성 준

배재대학교 신소재공학부  
(1998년 10월 14일 접수)

### A Study on the Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactame in [RCOOH]-Montmorillonite Intercalations-Complex

Sung-Jun Cho

Division for New Matrls. Engineering, Pai Chai University, Taejon, 302-735, Korea  
(Received October 14, 1998)

#### 초 록

유기단분자인  $\epsilon$ -Caprolactame을 montmorillonite의 층사이에 삽입하여 중합반응시켜 고분자화해 줌으로써 무기고분자와 유기고분자를 화학결합에 의해 연결시켜 주었다. X-선 및 IR-분석결과 층내에서의  $\epsilon$ -Caprolactame의 고분자반응이 성공적으로 이루어졌음이 입증되었다. 고분자 반응생성물을 좀 더 자세히 분석조사하기 위해 고분자 물질을 층사이로부터 격리시켜 X-선회절분석 및 IR분석한 결과와 montmorillonite없이  $\epsilon$ -Caprolactame만 고분자화시켜 얻은 순수고분자에 대한 동일한 분석결과를 비교해 본 결과 서로 동일한 화합물임이 입증되었다.

#### ABSTRACT

$\epsilon$ -Caprolactame as organic monomer was intercalated in the interlayer space of montmorillonite and polymerized by polymerization reaction so that the inorganic polymer and organic polymer could be combined each other by chemical bonding. The results of X-ray and IR analysis showed that the polymerization reaction of  $\epsilon$ -caprolactame between the interlayer spaces has been performed successfully. In order to study polymeric reaction product in detail we have isolated the polymerized material from the interlayer space and analyzed it by X-ray diffractometer and IR-Spectroscopy. The comparison of these results with them of the analyses for the pure polymer which has been synthesized by polymeric reaction of  $\epsilon$ -caprolactame without montmorillonite showed that the obtained both polymeric materials are the same compounds.

**Key words :**  $\epsilon$ -Caprolactame, Organic monomer, Interlayer space, Polymerization, Polymer, Montmorillonite

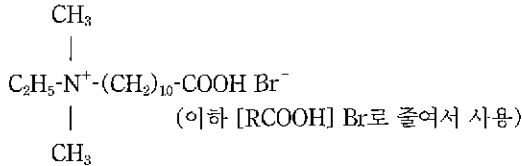
#### 1. 서 론

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.<sup>1,4)</sup> 이와 같이 다양한 규산염이 복합재료의 강화재 또는 첨가제로 사용되는 반면에, 규산염가운데 공업적으로 이용도가 가장 높은 montmorillonite는 아직도 복합재료의 강화재로 폭 넓게 이용되고 있지 못한 실정이다. 이론적으로 볼 때, 높은 분자량을 지니는 무기고분자(예; inorganic montmorillonite)와 유기고분자(organic polymer)를 함유하

는 실질적인 무기-유기 화학결합물질의 생성이 가능할 수 있으며, 이에 대한 연구 또한 시도되고 있다.<sup>5,6)</sup> 이렇게 해서 얻게 되는 무기-유기 복합체, 즉 montmorillonite로 강화된 플라스틱 복합재료의 여러 가지 응용예 가운데 하나로 자동차의 bumper를 들 수 있다. 이러한 복합재료 bumper를 사용함으로써 접촉 또는 충돌시 충격완화의 효과를 가져 올 수 있어 안정성이 좋아지고, 내파괴성이 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  $\text{Na}^+$ -이온을 다음과 같은 긴 사슬을 취하는 유기 양이온으로 치환했다;



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

이렇게 해서 얻은 [RCOOH]-Montmorillonite층간화합물 내에 유기 단분자(organic monomer)  $\epsilon$ -Caprolactame를 추가적으로 삽입시켜, 이 유기 단분자를 montmorillonite의 층내에서 중합반응시켜 고분자화해 줌으로써 무기고분자인 montmorillonite와 유기고분자인 polyamide가 서로 결합된 무기-유기고분자 결합물질을 형성하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물의 합성

3 g의 Na-Montmorillonite와 41 ml의 증류수를 이용하여 현탁액을 만들었다. 이 현탁액에 1.73 g( $\approx 5.1$  mmol)의 [RCOOH] Br와 10 ml의 증류수로 이루어지는 용액을 교반상태하에서 첨가했다. 이렇게 해서 얻은 전체 혼합용액은 65°C하에서 48시간 이상 방치하면서, 2-3시간 마다 흔들었다. 그리고 나서 원심분리기를 이용하여 시료로부터 팽윤액을 분리시켜 준 후, 합성된 [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물을 우선 오븐(oven)에서 100°C의 온도하에 1차 건조를 시켜 주고, 이어서 65°C, 고진공( $10^{-3}$  torr)상태하에서 계속 건조했다.

### 2.2. [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactam-Montmorillonite의 합성

고분자반응을 시킬 출발물질로 가능한 한 균일한 [RCOOH]-Caprolactam-Montmorillonite층간화합물을 얻기 위해 다음과 같이 진행되었다:

2.1.절에 의거 합성된 [RCOOH]-Montmorillonite 14 g을 9.9 g의  $\epsilon$ -caprolactame과 혼합한 후, 질소가스분위 기하에서 30분동안 방치하면서, 5분마다 흔들었다. 그리고 나서 caprolactame이 모두 용융되어 [RCOOH]-Montmorillonite와 반응할 때까지 혼합시료를 75°C로 가열한 후, 이 온도하에서 15분동안 계속해서 더 방치했

다. 이어서 반응용기(reaction flask)를 37°C 까지 냉각한 후 유발을 이용하여 시료를 잘 혼합했다. 이렇게 해서 얻은 시료를 반응용기에 담아 질소분위기하에 약 30분동안 방치하면서 5분마다 흔들었다. 그런 후에 시료를 짧은 시간동안 75°C로 가열한 후, 37°C까지 냉각하고, 다시 75°C로 가열한 후에 다시 천천히(약 2.5시간동안에 걸쳐) 37°C까지 냉각했다. 이어서 이 온도하에 3일동안 방치하였다(시료 A). 시료 A를 잘 혼합한 후 질소가스분위기하에서 약 5분간격으로 흔들며 주면서 약 30분동안 방치한 후, 반응용기를 밀폐시키고 37°C의 온도하에서 3일동안 계속 방치했다(시료 B). 시료B에 대한 과정을 반복한 뒤 얻은 시료 C를 다시 75°C로 가열한 뒤, 37°C까지 냉각한 후, 이어서 이 온도하에 2일동안 방치했다(시료 D).

시료 D에 대한 X-선 회절분석(Fig. 1b)에서 보듯이 이와 같은 취급을 한 후에는 층사이에 삽입되지 않은 자유  $\epsilon$ -caprolactame이 아주 미세한 양만 남아 있음을 알 수 있다. 이와 같이 해서 얻은 층간화합물(시료 D)은 caprolactame이 풍부한 화합물이다. 고진공( $10^{-3}$  torr), 65°C

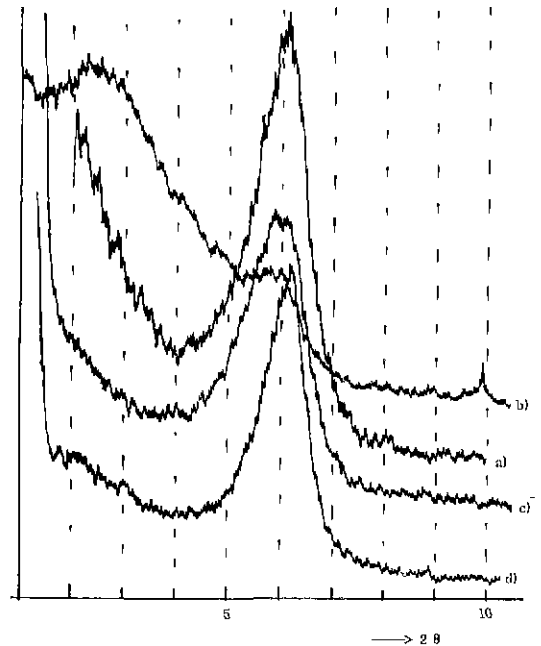


Fig. 1. XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with  $\epsilon$ -Caprolactame before Polymerization a) [RCOOH]-Montmorillonite as a starting material. b) after Intercalation (=sample D), c) sample D after drying for 24 h in high vacuum at 65°C and d) sample D after extraction with methanol and drying in high vacuum at 65°C for 24 h.

하에서 24시간동안 건조시킨 뒤에는 caprolactame이 거의 없는 화합물이 존재한다(Fig. 1c & 1d).

### 2.3. [RCOOH]-Montmorillonite내에서의 $\epsilon$ -Caprolactame의 고분자화반응

2.2.절에 의거 합성된 시료 D를 [RCOOH]-Montmorillonite의 층사이에서  $\epsilon$ -caprolactame을 고분자화시키는데 계속 사용하였으며, 이에 대한 고분자 중합반응은 다음과 같이 수행되었다;

두꺼운 quartz ampule에 2.2.절에 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	56
240	14	28	42	56

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

### 2.4. Montmorillonite부재하의 $\epsilon$ -Caprolactame과 [RCOOH] Br의 중합반응

2.3.절에 의거 얻어진 고분자물질과 비교하기 위해, montmorillonite를 사용하지 않고  $\epsilon$ -caprolactame과 [RCOOH] Br의 고분자화반응을 2.3.절과 유사한 방법으로 수행하였다. 즉, 유발을 이용하여 특정한 양의 [RCOOH] Br을  $\epsilon$ -caprolactame과 균일하게 섞어 준 후, 240°C하에서 28시간동안 가열하였다. 혼합비율은 다음과 같다:

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

반응후에 얻은 각 시료는 물(water)로 세척한 후 고진공( $10^{-3}$  torr), 65°C하에서 24시간동안 건조시켜 정제(purifying)했다.

### 2.5. 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. 분해반응은 다음과 같이 진행되었다:

**Table 1.** Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactame in [RCOOH]-Montmorillonite (basal spacings of starting materials: 14.6 Å ; dried in high vacuum at 65°C, 24 h)

Treatment before X-ray measurement	Basal spacings(Å) of mixture[RCOOH]-mont.** + monomer before polymerization 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	36.3								
After polymerization		33.7	34.1	45.0	48.0	33.7	39.0	43.2	47.6
Dried in H.V.* at 65°C, 24h	14.9	25.7	28.0	40.2	46.5	29.6	35.5	41.5	44.7
Sample, extr. with MeOH, wet with MeOH	37.2	33.8	34.0	44.2	47.9	36.5	37.2	43.2	47.9
Dried in air	15.1	22.4	27.0	40.4	43.6	27.5	34.0	40.4	46.0
H.V.*,65°C, 24h	14.6	21.4	25.9	39.0	45.0	27.0	32.5	39.4	45.7
Sample, extr. with EtOH, wet with EtOH	36.9	38.6	34.8	44.3	-	34.9	37.2	43.2	46.7
Dried in air	15.5	25.4	30.2	42.9	-	27.3	34.5	42.9	46.7
H.V.*,65°C, 24h	14.9	21.1	26.7	39.4	45.7	26.7	30.7	40.3	45.1

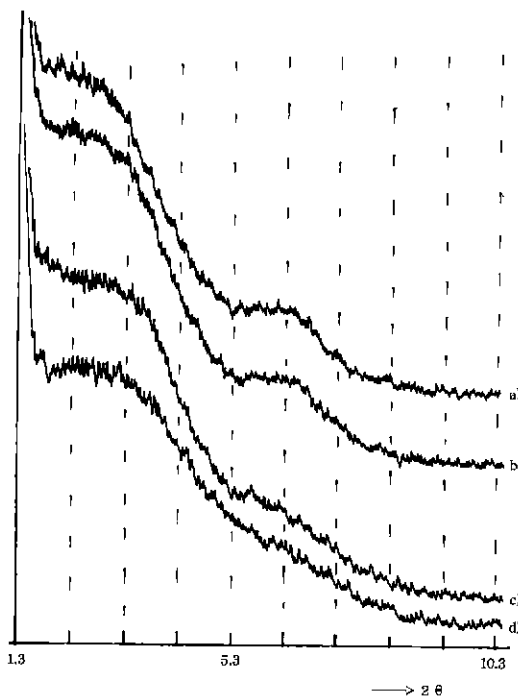
\*H.V.=high vacuum

\*\*Mont.=Montmorillonite

Na- 및 Polyamide-Montmorillonite를 각각 과잉의  $1 \text{ n NH}_4[\text{HF}_2]$ -용액과 혼합했다. 각각의 혼합용액은 약 3.5의 pH값을 나타냈다. 이 혼합용액을 상온에서 교반상태하에 2일동안 방치한 후, 진한 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 이용하여 중성내지는 약알칼리성으로 만들었다; pH 7-7.5 침전물은 filter를 이용하여 용액으로부터 분리한 뒤, 건조오븐(drying oven)에서  $65^\circ\text{C}$ 로 짧은 시간동안 예비 건조시키고 나서, rotary pump를 이용하여 고진공장치에서  $100^\circ\text{C}$ ,  $10^{-2}$  torr의 압력하에 24시간동안 서서히 건조했다. 이렇게 건조된 시료를 과잉의 100% 빙초산(glacial acetic acid)과 혼합하여,  $60-70^\circ\text{C}$ 의 온도하에 filtering했다. 분리된 빙초산상에 과잉의 diethylether를 첨가함으로써 고분자가 다시 침전된다. 이렇게 해서 얻은 고분자침전물을  $65^\circ\text{C}$ , 고진공( $10^{-3}$  torr)하에서 24시간 건조했다.

### 3. 결과 및 고찰

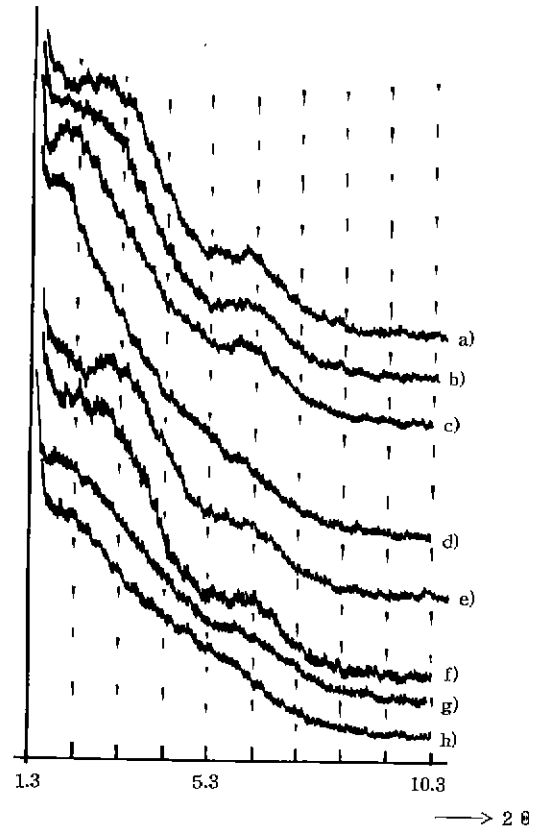
#### 3.1. 고분자화반응의 결과



**Fig. 2.** XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with  $\epsilon$ -Caprolactame after Polymerization. a) after polymerization for 28 h at  $240^\circ\text{C}$ , b) sample a) after drying in high vacuum at  $65^\circ\text{C}$  for 24 h, c) sample a) after extraction with ethanol and drying in high vacuum at  $65^\circ\text{C}$  for 24 h and d) sample a) after extraction with methanol and drying in high vacuum at  $65^\circ\text{C}$  for 24 h.

2.3.절에 의거 수행된 고분자화반응이 성공적으로 진행되었는가를 알아 보기 위해 시료를 고진공( $10^{-3}$  torr),  $65^\circ\text{C}$ 하에서 24시간동안 다루었다. 이러한 조건하에서는 층사이에 삽입된  $\epsilon$ -caprolactame이 층밖으로 제거되었기 때문에 고분자화반응후에 층간거리가  $36.3 \text{ \AA}$ 로 감소되었다(Table 1). 이와는 별도로 caprolactame단분자 내지는 작은 oligomer는 용해되나, 고분자는 용해되지 않는 에탄올(ethanol) 및 메탄올(methanol)과 같은 용매를 사용하여 고분자 반응물질을 추출했다. 이러한 추출작업 후에 얻은 시료에 대해 젖은 상태, 공기중에서 건조시킨 상태 및 고진공,  $65^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 상태하에서 각각 X-선회절 분석을 하였으며, 그 결과는 Table 1과 Fig. 2 및 3에 각각 나타내었다.

Table 1의 결과와 Fig. 1 및 2의 X-선회절로부터 보듯



**Fig. 3.** XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with  $\epsilon$ -Caprolactame of a) 14 h, b) 28 h, c) 42 h and d) 56 h before treatment in high vacuum( $10^{-2}$  torr) 2) after polymerization at  $240^\circ\text{C}$  and for polymerization time of e) 14 h, f) 28 h, g) 42 h and h) 56 h after treatment in high vacuum( $10^{-2}$  torr).

이 고분자화되지 않고 단지 [RCOOH]-Montmorillonite 층사이에 삽입된 caprolactame(Fig. 1b)이 다른 조치를 취하지 않고 삽입반응후에 얻은 그대로 고진공, 65°C에서 24시간동안 건조시킨 후(Fig. 1c)에는 물론이고, 삽입반응후에 얻은 시료를 용매(여기서는 메탄올의 예를 들었음)를 사용하여 추출한 다음 고진공, 65°C에서 24시간동안 건조한 후(Fig. 1d)에도 역시 층사이로부터 거의 완전히 제거되었으나, 고분자화반응을 수행한 후에는  $\epsilon$ -caprolactame이 층사이로부터 거의 제거되지 않고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 [RCOOH]-Montmorillonite 층사이에서의 caprolactame의 고분자화반응이 성공적으로 이루어졌음을 의미한다.

Table 1의 두번째 열에는 고분자화반응을 위한 출발물질, 즉  $\epsilon$ -caprolactame을 [RCOOH]-Montmorillonite 층사이에 삽입시켜 얻은 물질에 대한 층간거리가 실려 있다. 앞서서도 언급했듯이 반응후에 얻은 층간거리는 36.3 Å이였으나, 이 시료를 고진공( $10^{-2}$  torr), 65°C에서 24시간동안 건조한 후의 층간거리는 14.9 Å으로 감소되었는데, 그 이유는 모든 caprolactame이 층사이로부터 증발되어 제거되었기 때문이다. 고분자화되지 않고 단지 층사이에 삽입된 caprolactame은 단분자가 용해되는 용매(ethanol 및 methanol)에 의해서도 역시 층사이로부터 제거됨을 Table 1과 Fig. 1로부터 알 수 있다. 이러한 용매를 사용하여 extracting시켜 고진공, 65°C하에서 건조한 후에 얻은 층간거리는 모든 경우에 있어 14.6 Å와 14.9 Å사이의 값을 취한다.

Table 1의 다음 열에는 220°C와 240°C하에서 고분자화반응을 시킨 뒤에 얻은 층간거리가 나타내져 있다. 측정된 층간거리로부터 고분자중합반응이 성공적으로 이루어졌음을 명백히 알 수 있다. 모든 경우에 있어서 고분자화 반응시간이 증가함에 따라 층간거리가 증가함을 관찰할 수 있다. 반응온도가 220°C인 경우를 살펴 보면 14시간동안의 고분자화 반응을 시킨 뒤에는 33.7 Å의 층간거리가 얻어졌으나, 반응시간의 증가에 따라 층간거리가 증가하다가 56시간의 반응후에는 48.0 Å의 층간거리까지 증가하였다. 이와 거의 동일한 층간거리값이 240°C의 반응온도하에서 56시간동안 반응시킨 후에도 역시 얻어졌다. Table 1의 각 반응온도에 대한 층간거리값을 비교해 봄으로써 더 높은 온도에서 반응이 더 빨리 진행되고 있음을 또한 알 수 있다.

65°C, 고진공상태하에서 24시간동안 건조시킨 후에 측정된 층간거리값을 살펴 봄으로써 고분자화반응의 진행에 대해 더 잘 알 수 있다. 이 경우 고분자화 반응후에 얻은 층간거리값이 부분적으로 아주 미세할 정도로만 변하고 있으며, 고분자중합반응시간이 길수록 층간거리 변화가 더 작아짐을 또한 관찰할 수 있다. 220°C의 반응

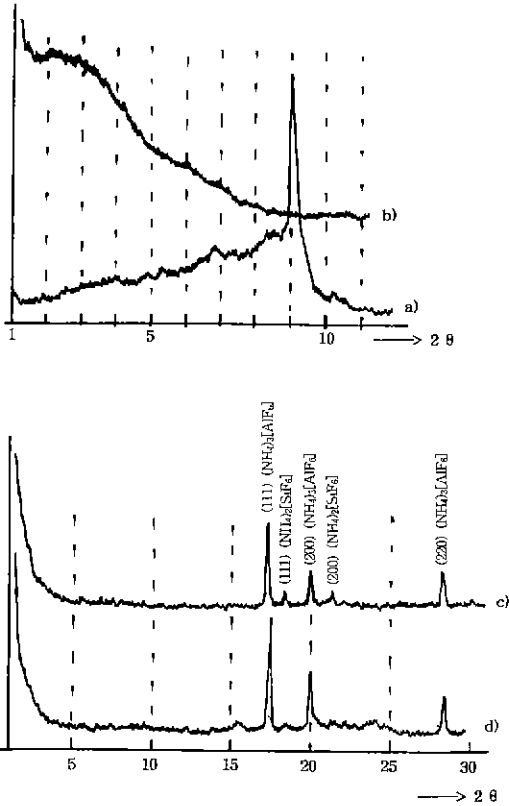
온도하에서 14시간 가열하여 얻은 시료에 대한 층간거리가 33.7 Å인데, 이 시료를 65°C, 고진공하에서 건조한 뒤에 얻은 층간거리는 25.7 Å으로 상당히 큰 층간거리의 변화가 일어났다. 이로부터 층사이에 삽입된 caprolactame의 상당량이 층사이로부터 증발되어 제거되었음을 알 수 있다. 그러나 동일한 온도하에서 56시간 가열시켜 얻은 시료 및 이 시료를 65°C, 고진공상태하에서 건조시킨 뒤에 얻은 층간거리값은 각각 48.0 Å 및 46.5 Å으로 층간거리값의 변화가 상당히 작다. 이는 고진공상태하에서 쉽게 휘발될 수 있는 단분자( $\epsilon$ -caprolactame)가 아주 적은 양만 존재함을 의미한다.

단분자 및 작은 oligomer가 용해되는 용매(ethanol과 methanol)를 사용하여 extracting시킨 뒤에 얻은 층간거리값들을 비교해 보아도 역시 고분자화반응이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다. 고분자중합반응을 수행하기 전에는 extracting에 의해  $\epsilon$ -caprolactame이 층사이로부터 모두 제거되어 14.6 Å과 14.9 Å사이의 층간거리값이 관찰된 반면, 고분자반응이 수행된 후에는 이 값을 훨씬 넘어 모두 20 Å이상의 층간거리값이 얻어졌음을 알 수 있다. 전반적으로 보면 용매를 이용하여 extracting해 줌으로써 일어나는 층간거리값의 감소현상은 220°C 및 240°C의 두 반응온도하에서 모두 반응시간이 길어질 수록 더 작아짐을 알 수 있다.

Fig. 1과 2를 비교해 보면 고분자반응을 수행한 후에 얻은 X-선 peak이 고분자반응전에 얻은 X-선 peak보다 sharp하지 못하고 훨씬 더 강하게 퍼져 있음을 알 수 있다. 이로 인해 고분자반응후에 얻은 X-선 peak에 대한 층간거리값이 반응전에 얻은 X-선 peak에 대한 층간거리값보다 훨씬 덜 정확하며, 따라서 반응후에 얻은 X-선 peak에 대한 층간거리값을 정확히 계산하기가 어렵기 때문에 대략적인 값을 Table 1에 표시할 수 밖에 없었음을 고려해야 하고, 오차한계를 3 Å 또는 그 이상으로 생각해야 한다.

### 3.2. 층사이로부터 분리된 고분자에 대한 분석결과

고분자반응생성물을 좀 더 자세히 분석조사하기 위해 고분자물질을 층사이로부터 격리시켰다. 3.1.절의 용매에 의한 extracting의 결과에서 알 수 있듯이 고분자중합반응에 의해 층사이에서 형성된 고분자물질을 용매를 이용한 extracting에 의해서는 층사이로부터 분리시킬 수 없다. 높은 중량의 이온이 낮은 중량의 이온보다 montmorillonite의 층사이에서 montmorillonite와 훨씬 더 강하게 결합되어 있기 때문에 양이온교환반응에 의해서도 층사이에 있는 고분자이온을 또한 분리시킬 수 없었다. 따라서 층사이로부터 고분자이온을 분리시키기 위해서는  $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$  용액을 이용하여 규산염격자(silicate lattice)



**Fig. 4.** XRD-patterns of a) Na-Montmorillonite, dried in high vacuum at 65oC for 24 h, b) [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite, polymerized for 28 h at 240°C, extraction with methanol and dried in high vacuum at 65oC for 24 h, c) unsoluble residue in water and NH<sub>4</sub>[HF<sub>2</sub>]-water solution of Na-Montmorillonite after decomposition reaction and d) unsoluble residue in water and NH<sub>4</sub>[HF<sub>2</sub>]-water solution of [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite after decomposition reaction

를 파괴해야 한다.

2.5.절에 의거 분리된 시료를 X-선 분석기 및 IR-분광기를 이용하여 조사하였으며, 그 분석결과는 Fig. 4-10에 각각 나타내져 있다.

3.2.1. X-선회절 분석결과

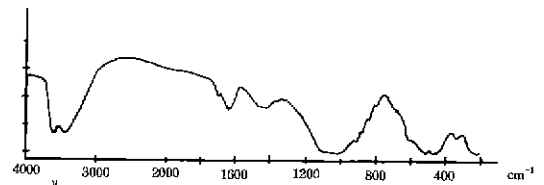
Na-Montmorillonite와 [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite의 분해반응(decomposition reaction)전후에 대한 X-선 회절분석결과가 Fig. 4에 나타내져 있다. 이 결과로부터 분해반응이 성공적으로 이루어졌음을, 즉 montmorillonite가 ammonium hydrogen fluoride (NH<sub>4</sub>[HF<sub>2</sub>])와의 화학반응에 의해 파괴되었음을 관찰할

수 있다. Fig. 4에서 보듯이 분해반응후에 montmorillonite에 전형적인 (001)-peak이 사라지고, 대신에 물과 NH<sub>4</sub>[HF<sub>2</sub>]수용액에 용해되지 않는 침전물에 해당되는 peak들만 찾아 볼 수 있다; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[AlF<sub>6</sub>]침전물에 해당되는 sharp한 (111)-, (200)- 및 (220)-peak과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]침전물에 해당되는 (111)-및 (200)-peak. 여기서 [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>음이온 및 [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>음이온의 Al 및 Si는 montmorillonite의 격자층으로부터만 연유될 수 있다.

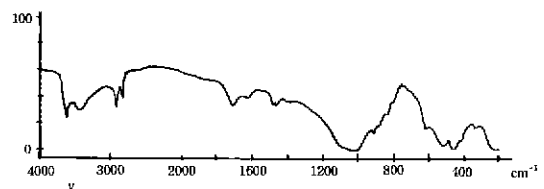
3.2.2. IR-분석결과

각 시료에 대한 IR-spectrum 분석결과를 Fig. 5-10에 나타내었다. Fig. 5에 잘 알려진 Na-Montmorillonite에 대한 IR-spectrum이 나타내져 있다. 이 스펙트럼은 그다지 큰 특징이 없는 넓은 peak들을 포함하고 있다. Fig. 6은 유기 층간양이온을 함유하는 [RCOOH]-Montmorillonite에 대한 IR-spectrum이다. 이 스펙트럼에는 Na-Montmorillonite에 대한 IR-spectrum에는 없던 sharp한 peak이 2825-2913 cm<sup>-1</sup> 및 1465-1485 cm<sup>-1</sup>의 영역에 걸쳐 존재함을 알 수 있는데, 이는 층사이에 삽입된 유기 양이온으로부터 연유된 것이다.

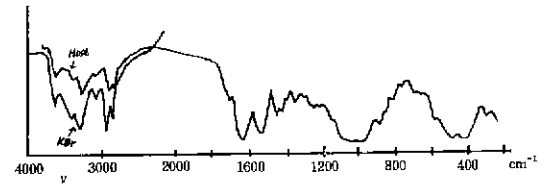
Fig. 7은 [RCOOH]-Montmorillonite층사이에서 ε-caprolactame을 고분자화시켜 얻은 [RCOOH]-Poly-



**Fig. 5.** Na-Montmorillonite.



**Fig. 6.** [RCOOH]-Montmorillonite.



**Fig. 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.

amide-Montmorillonite를 우선 methanol용매를 이용하여 반응하지 않은 caprolactame과 분자량이 작은 oligomer를 extracting시키고 나서 65°C, 고진공하에서 24시간동안 건조시킨 후에 얻은 시료에 대한 IR-spectrum이다. 이 경우에는 더 sharp한 peak들이 추가적으로 나타남을 확인할 수 있다. 즉 Fig. 7을 Fig. 5 및 6과 비교해 볼 때, 전체적으로, 특히 3080-3420  $\text{cm}^{-1}$  및 1540-1640  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 고분자중합반응의 결과 화학반응이 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 8은  $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ 를 이용하여 [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite 층간화합물을 분해시킨 후 물 및  $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ 용액에 용해되지 않고 남은 침전물에 대한 IR-spectrum을 나타내 주고 있다.

생성된 고분자(polyamide)를 좀 더 잘 분석하기 위해, 위의 침전물을 순수 빙초산(pure glacial acetic acid)을 이용하여 추출했다. 주성분인 고분자는 가열된 빙초산에 용해되기 때문에 고분자가 녹아 있는 빙초산 용액을 filter를 이용하여 다른 침전물로부터 걸러 주고, 이렇게 해서 얻은 투명한 빙초산용액에 diethylether를 첨가하면 용해되었던 고분자가 다시 침전된다. 이와 같이 재침전시켜 얻은 고분자에 대한 IR-Spectrum이 Fig. 9에 나타내져 있다. 이와 비교하기 위해 2.4.절에 의거 montmorillonite없이  $\epsilon$ -caprolactame과

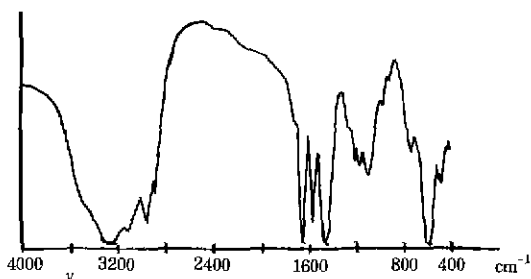


Fig. 8. Insoluble residue in water and  $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -water solution of [RCOOH]-Polyamide-Montmorillonite after decomposition reaction.

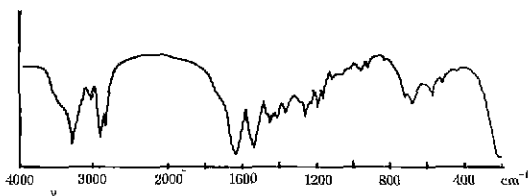


Fig. 9. Polymer, isolated from interlayer space of montmorillonite(original polymerization in interlayer space at 240°C for 28h, extraction with methanol, then isolated by  $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ -process).

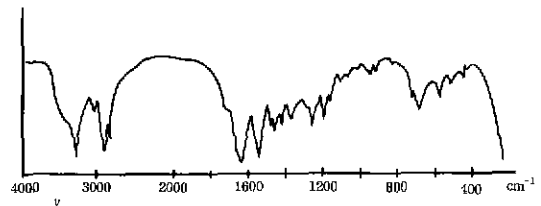


Fig. 10. Polyamide, synthesized without montmorillonite with molar ratio of 1:10, after extraction with water and drying in high vacuum at 65°C for 24 h.

[RCOOH] Br을 중합반응시켜 합성된 고분자에 대한 IR-spectrum을 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 9와 10을 비교해 보면, 상이한 조건하에서 형성된 두 고분자가 서로 동일한 화합물임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Na-Montmorillonite와 (10-Carboxy-n-decyl) dimethylethylammonium ion을 반응시켜 얻은 organophilic montmorillonite([RCOOH]-Montmorillonite)에 유기 단분자  $\epsilon$ -caprolactame을 추가적으로 삽입시켜, 이 유기 단분자를 montmorillonite와 유기 고분자인 polyamide가 서로 결합된 무기-유기 고분자 결합물질을 형성하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 합성하여 얻은 시료에 대한 X-선회절분석을 한 결과 고분자반응을 수행하기전의 건조된 출발물질에 대한 층간거리가 14.6 Å이었던 것이 고분자반응을 수행한 뒤에는 각 취급조건(wet, 건조, extraction 등)에 따라 21-48 Å의 넓은 범위에 걸친 층간거리가 얻어졌다.

2. 특히 반응시간이 길수록 상이한 조건하에서 다루어진 시료의 층간거리변화가 더욱 더 작아짐을 알 수 있었다.

3. 고분자 반응을 수행하기 전의 출발 물질과 고분자 반응을 수행한 후에 얻은 생성물질에 대한 IR-분석을 한 결과 층간화합물의 층사이에서 고분자중합반응이 이루어졌음을 알 수 있었다.

4. 고분자물질을 층간화합물의 층사이로부터 분리시켜 X-선회절분석 및 IR분석을 수행한 결과와 montmorillonite가 없는 상태에서  $\epsilon$ -Caprolactame만 고분자화시켜 얻은 순수 고분자에 대한 X-선회절분석 및 IR 분석을 수행한 결과를 비교한 결과 두 고분자물질이 동일한 화합물임이 입증되었다.

이상과 같은 연구분석결과로부터 층간화합물의 층사이에서 고분자중합반응이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. Dip.-Ing. Hans Domininghaus, "Zusatzstoffe für Kunststoffe," Zechner & H thig Verlag GmbH Speyer am Rhein, 114-120(1978).
2. Dankwerth, A.J., "Daolin Clay," Modern plastics Encyclopedea, 393-394, 1972/73.
3. Jack H. Etlinger, "Glass," Modern Plastics Encyclopedia, 393, 1972/73.
4. Raymond B. Seymour, "Fillers for polymers," Modern plastics Encyclopedia, 382-388, 1972/73.
5. Yoshiaki Fukushima and Shinji Inagaki, "Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-polyamide," Journal of Inclusion Phenomena 5 (1987), 473-482.
6. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi and O. Kamigaito, "Swelling Behaviour of Montmorillonite by Poly-6-amide," Clay Minerals (1988) 23, 27-34.