

Model-System으로서의 몬트모릴로나이트의 총간화합물에 관한 연구(II)

조성준 · 고영신* · 김인기** · 오원춘***

배재대학교 이공대학 무기재료공학과

*서울교육대학

**한양대학교 공과대학 무기재료공학과

***단국대학교 이과대학 화학과

(1993년 2월 25일 접수)

A Study of Intercalations-complex of Montmorillonite as Model-System (II)

Sung-Jun Choi, Youngshin Ko*, In Ki Kim** and Wonchun Oh***

Dept. of Inorg. Materials Eng., Pai Chai Univ.

*Seoul National Teachers College

**Dept. of Inorg. Materials Eng., Han Yang Univ.

***Dept. of Chemistry, Dan Kook Univ.

(Received February 25, 1993)

요 약

본 연구에서는 긴 알킬사슬을 갖는 유기 tenside $R_{11}OSO_3^-$ 를 화학적으로 합성하여, 이를 다음과 같은 두 가지 방법에 의해 몬트모릴로나이트총사이에 존재하는 금속 양이온과 치환해 줌으로써 총간화합물을 형성하였고, 이러한 총간화합물의 총사이에 삽입된 $R_{11}OSO_3^-$ 가 어떠한 거리를 취하는가에 대하여 조사하였다:

1) $R_{11}OSO_3^-$ 의 sulfate group를 proton화시켜 주기 위해 산성을 띠는 H_2O -Montmorillonite를 합성해서, 이 몬트모릴로나이트에 유기 tenside를 삽입시켜 총간화합물 $R_{11}S-H_2O$ -Montmorillonite를 생성하였으며, 이의 총간거리로는 33.84 Å이 얻어졌다.

2) 또한 중성분자로서 betaine 화합물 $R_{11}OSO_3^-$ 을 수용액하에서 직접 몬트모릴로나이트내에 intercalation시켜, 총간화합물 $R_{11}S-H_2O$ -Montmorillonite를 형성하였으며, 이 경우 약 23.62 Å의 총간거리가 얻어졌다.

ABSTRACT

In this research, the organic tenside $R_{11}OSO_3^-$ with long alkyl-chain was synthesized, and the intercalations-complexes of montmorillonite were formed by the substitution of metallic cation in the montmorillonite by the synthesized organic tenside in following two methods, and the behaviors of the tenside $R_{11}OSO_3^-$ in the interlamellar space of montmorillonite were studied under various conditions:

1) In order to protonize the sulfate group of $R_{11}OSO_3^-$, the H_2O -Montmorillonite, which acts as acid, was synthesized. And then, the organic tenside was intercalated in the interlamellar space of this H_2O -Montmorillonite. And thus, the intercalations-complex of $R_{11}S-H_2O$ -Montmorillonite was formed. The basal spacing obtained was about 33.84 Å.

2) The betaine compound $R_{11}OSO_3^-$ as a neutral molecule was direct intercalated in the interlamellar space of Na-Montmorillonite under water, and the intercalations-complexes of $R_{11}S-H_2O$ -Montmorillonite was synthesized. In this case, the basal spacing of bout 23.62 Å was obtained.

1. 서 론

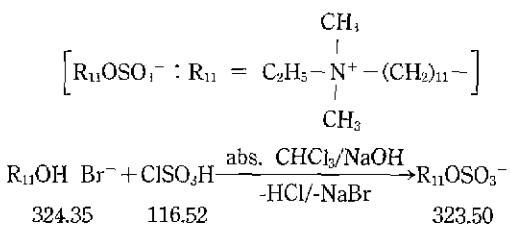
몬트모릴로나이트는 smectite group에 속하는 layer-silicate로 결정내에서의 팽윤으로 인해 자체 부피를 증가시킬 수 있다^{1,2)}. 이와 같이 팽윤성이 좋은 몬트모릴로나이트는 공업적으로 아주 다양하게 이용되고 있다. 특히 층간에 존재하는 금속 양이온이 긴 사슬을 갖는 유기 양이온으로 교환됨으로써 물성이 다른 층간화합물이 형성되고, 이러한 층간화합물을 안료, 접착제, cosmetics 등의 첨가제로 사용되는 등 그 이용도가 다양하다³⁾.

이와 같이 다양하게 이용되는 몬트모릴로나이트의 층간화합물은 여러가지 상이한 조건하에서의 거동을 밝혀내는 model-system으로서도 또한 많이 이용되고 있다. 이러한 model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 대하여 연구하기 위해 몬트모릴로나이트층사이에 있는 천연 금속 양이온을 치환시켜 줄 유기 양이온tenside로 6-hydroxi-n-hexyldimethylmethylethylammonium-ion(R₆OH), 11-hydroxi-n-undecyldimethyl-ethylammonium-ion(R₁₁OH) 및 11-sulfato-n-undecyldimethylethylammonium-betaine(R₁₁OSO₃⁻)을 선택하여 part(I)⁴⁾에서 몬트모릴로나이트와 R₆OH 및 R₁₁OH 사이의 층간화합물을 형성하고, 이 층간화합물이 여러가지 용액상태에서 취하는 거동에 대하여 살펴보았다. 따라서 본 실험에서는 betaine 화합물인 R₁₁OSO₃⁻와 몬트모릴로나이트 사이에서 형성되는 층간화합물에 대하여 조사해 보았다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 zwitterion인 R₁₁OSO₃⁻은 시중에서 구할 수 없는 화합물이기 때문에 본 실험에서 직접 합성하여 사용하였다.

2.1. 11-sulfato-n-undecyldimethylethylammonium-betaine의 합성



실험진행방법 :

2 g(\equiv 6.166 mmol)의 R₁₁OH Br⁻를 갖 중류된 abs.

chloroform(CHCl₃) 60 ml에 용해시켜, 이를 공기가 차단되고, 얼음용기내에서 냉각되며, 또한 교반되는 상태 하에서 20 ml abs. CHCl₃와 0.4 ml(\equiv 6.166 mmol) chlorosulfonic acid(CISO₃H)로 된 용액내에 약 1시간에 걸쳐 한 방울씩 조심스럽게 떨어뜨려 준다(이때 용액이 노란색으로 변함). 그리고 나서 얼음용기(icce-bath)를 반응 플라스크로부터 제거하고, 공기가 차단된 상태 하에서 반응용액을 약 2시간 동안 저어 주고 나서, 실온에서 약 2시간 동안 세워 놓은 뒤에, 약 20 ml의 에테르(ether)를 반응용액에 넣어 준다. 여기에다 2 n NaOH-용액을 첨가해 주게 되면 침전물이 가라앉게 된다. 이 백색 침전물을 büchner funnel을 이용하여 용액으로부터 분리시킨 뒤, desicator내에서 P₂O₁₀으로 2~3일 동안 건조시켜 주고, desicator를 이따금 새롭게 진공상태로 만들어 준다. 건조된 백색 결정을 뜨거운 물을 사용하여 재결정화(recrystallization)시켜 준다.

2.2. H₃O-Montmorillonite의 합성

양이온 교환반응(Cation-Exchange-Reaction)⁵⁾이 일어나기 위해서는 R₁₁OSO₃⁻의 sulfate group(SO₄⁻)을 산성상태 하에서 proton화시켜 주어 R₁₁OSO₃H의 유기 양이온이 형성되도록 해주어야 한다. 이러한 proton화는 intercalation 반응을 수행하기 전에 산성을 띠는 하이드로나이트 몬트모릴로나이트(H₃O-Montmorillonite)⁶⁾를 합성하여 사용하거나 또는 intercalation 반응시에 강산(strong acid)을 직접 사용함으로써 가능할 수 있다. 본 연구에서는 우선 전자의 방법을 이용하여 양이온 교환을 시켜 주어 Organophilic Montmorillonite(R₁₁S-H₃O-Montmorillonite)를 형성하고, 이를 betaine의 양이온 교환능력(Cation-Exchange-Capacity)에 영향을 끼치지 않고 형식상의 중성분자로서 몬트모릴로나이트내에 intercalation되어 형성된 Organophilic Montmorillonite(R₁₁S-H₃O-Montmorillonite)와 비교해 보았다.

실험진행방법 :

part (I)의 2.1절에 의거 정제된 Na-Montmorillonite가 H₃O-Montmorillonite의 형성에 사용되었으며, 이를 위해 다음과 같은 이온교환법이 수행되어졌다 :

10 g의 Na-Montmorillonite를 1리터의 중류수와 혼합한 뒤, 균일한 혼탁액(homogeneous dispersion)이 얻어질 때까지 저어 주고 나서, 이 혼탁액을 양이온 교환수지를 함유하는 column을 통과시켜 준다; 양이온 교환수지는 사전에 2 n HCl을 사용하여 H-form으로 만들어 진 뒤, column으로부터 중성상태의 물(neutral water)만

흘러 나올 때까지 중류수로 세척되었다. 이렇게 하여 얻어진 H_3O -Montmorillonite를 원심분리기에 의해 분리 시켜, 메탄을 여러번 세척해 주고, 압력하에서 filtering해 준 뒤에, 고전공상태에서 전조시켜 준다.

2.3. $R_{11}S-H_2O$ - 및 $R_{11}S-H_3O$ -Montmorillonite의 합성
part (I)의 2.1절과 본 실험의 2.2절에서 얻어진 Na -및 H_3O -Montmorillonite를 각각 중류수(H_2O) 및 메탄을 용해된 $R_{11}OSO_3^-$ 와 다음과 같이 반응을 시켜 주어 $R_{11}S-H_2O$ - 및 $R_{11}S-H_3O$ -Montmorillonite를 생성했다:

1g의 Na -Montmorillonite 및 H_3O -Montmorillonite를 각각 40mL의 중류수 및 80mL의 메탄을 실온에서 저어주면서 혼합하여 혼탁액을 만들어 준다. 이 혼탁액에 65°C에서 0.335g(≈ 1.03 mmol)의 betaine과 20mL의 중류수로부터 얻어진 용액 및 실온에서 0.335g의 betaine과 40mL의 메탄을로부터 얻어진 용액의 일부(약 2/3)를 각각 intensive하게 저어 주면서 첨가해 준 뒤에, 혼합액을 15분 동안 계속 저어 준다. 그리고 나서 각각의 잔여 용액을 동일한 방법으로 다시 첨가해 준 뒤, 전체 중류수 및 메탄을 혼합액을 각각 65°C 및 실온에서 48시간 이상 놓아 두되, 이따금 혼들어 준다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 $R_{11}OSO_3^-$ 의 분석 결과

2.1절의 실험에 의거 합성된 $R_{11}OSO_3^-$ 의 생성량, 녹는점, 용해성(Table 1) 및 IR 분석(Fig. 1 및 2) 결과는 다음과 같다:

생성량: 재결정화 전 1.91g($\equiv 95.74\%$)

재결정화 후 1.71g($\equiv 85.71\%$)

녹는점: 291~293°C(화합물의 분해 및 적갈색으로

의 변색 현상이 일어남)
원소분석: C : 56.14%(이론치 55.69%)
H : 10.40%(이론치 10.28%)
N : 4.14%(이론치 4.33%)
S : 10.22%(이론치 9.91%)

$R_{11}OSO_3^-$ 화합물은 $R_{11}OH Br^-$ 의 OH-group를 $ClSO_3H$ 를 사용하여 sulfate(SO_4^{2-}) group으로 치환해 중으로써 얻어지기 때문에, $R_{11}OSO_3^-$ 화합물의 생성여부는 IR 분석에 의해 다음과 같은 두가지 점에서 확인될 수 있다:

a) $R_{11}OH Br^-$ 화합물의 OH-group의 sulfate(SO_4^{2-}) group으로 치환되었기 때문에 3600~3200 cm^{-1} 사이에서⁶⁾ 나타나는 OH peak이 사라져야 함.

b) 새로 생성된 betaine 화합물에는 사라진 OH-group 대신에 sulfate-ion(SO_4^{2-})에 특징적인 peak이 1130~1080 cm^{-1} 사이에서⁷⁾ 나타나야 함.

3.2. 생성된 H_3O -Montmorillonite에 대한 결과

2.2절의 방법에 의거 H_3O -Montmorillonite를 합성할 경우, 몬트모릴로나이트 격자가 화학적으로 강한 공격을 받아 심한 파괴를 입었는지의 여부에 대해서는 불확실한 상태이며, 따라서 Na -Montmorillonite 혼탁액이 장기간에 걸쳐 이온교환컬럼(ion-exchange-column)을 통과할 경우 몬트모릴로나이트의 구조가 심하게 파괴되었는지의 여부에 대하여 확실히 해두어야 한다. 이러한 이유로 해서 2.2절에서 얻어진 생성물을 계속해서 사용하기 전에, 우선 이에 대한 X-선 회절분석을 하여 다양한 상태에 대한 충간거리를 조사했다(Fig. 3 참고). Fig. 3으로부터 H_3O -Montmorillonite가 파괴되지 않고 온전한 상태에 있음을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 합성된 H_3O -Montmorillonite를 많은 경우에 H-Montmorillonite라고

Table 1. Solubility of $R_{11}OSO_3^-$ and $R_{11}OH Br^-$

용매 용질	H_2O	MeOH	EtOH	$H_2O/MeOH$ (1:1)	$H_2O/EtOH$ (1:1)
$R_{11}OH Br^-$	잘 녹음	잘 녹음	잘 녹지 않음	안 녹음	안 녹음
$R_{11}OSO_3^-$	아주 약간 녹음, 그러나 50°C에서 서는 잘 녹음	보통으로 녹음	아주 약간 녹음	순수한 메탄 올에서 보다 더 잘 녹음	안 녹으나, 36°C에서는 잘 녹음
용매 용질	$CHCl_3$	ether	DMSO	glacial acetic acid	$NaOH$ 2n
$R_{11}OH Br^-$	약간 녹음	안 녹음	잘 녹음	안 녹음	잘 녹음
$R_{11}OSO_3^-$	거의 안 녹음	안 녹음	보통으로 녹음	잘 녹음	안 녹음

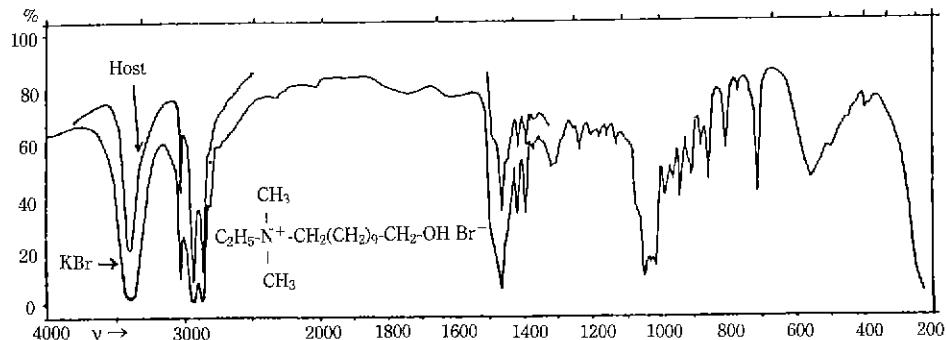


Fig. 1. IR-analysis for 11-Hydroxy-n-undecyldimethylmethylethylammonium-bromide.

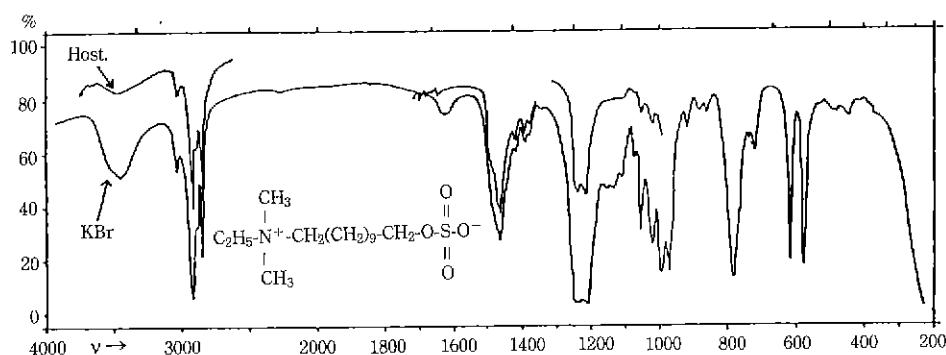


Fig. 2. IR-analysis for 11-sulfato-n-undecyldimethylmethylethylammonium-betaine.

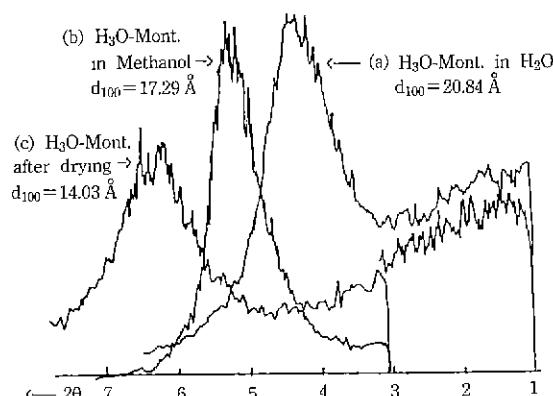


Fig. 3. XRD-patterns of H₂O-Montmorillonite in H₂O synthesized by ion-exchange, washed with methanol and dried in high vaccum for about 7 h. (a) under water, (b) under methanol, (c) sample, which is handled with methanol, is dried in high vaccum

도 표시한다.

3.3. R₁₁S-H₂O-Montmorillonite에 대한 결과

Hydronium-Montmorillonite와 betaine으로부터 생성된, 여전히 메탄올을 평유액하에 놓여 있는 층간화합물 R₁₁S-H₂O-Montmorillonite(Fig. 3의 sample a)에 대한 X-선 회절 패턴으로부터 33.84 Å 및 16.67 Å의 d(층간거리) 값에 해당하는 두 개의 peak가 있음을 볼 수 있다. 이 두 개의 peak는 각각 (001)- 및 (002)-interference에 해당된다고 볼 수 있다.

커다란 층간거리로부터 2.3절에서 취해진 조건하에서 실제로 순수한 양이온 교환이 수행되었으며, 또한 화합물의 ω -position에 free acid(자유산)이 존재함을 알 수 있다. 그렇지 않고서는 이와 같이 큰 층간거리값이 얻어진 것에 대해 이해하기가 쉽지 않다. 또한 이러한 층간거리로부터 alkyl chain이 silicate-layer에 수직하게(축방향으로) 놓여 있지 않음을 알 수 있는데, 그 이유는 단일 alkyl chain이 수직으로 놓일 경우 이론적으로 볼 때 39.44 Å(all-anti-conformation, double-layer)의 층간거리가 되어야 하기 때문이다. 따라서 관찰된 33.84 Å의 층간거리값은 all-anti-conformation 및 double-layer가 존재한다는 가정하에 alkyl chain이 약 56°(33.98 Å에 해당함)의 경사각을 갖고 층사이에 배열되어 있음을 나

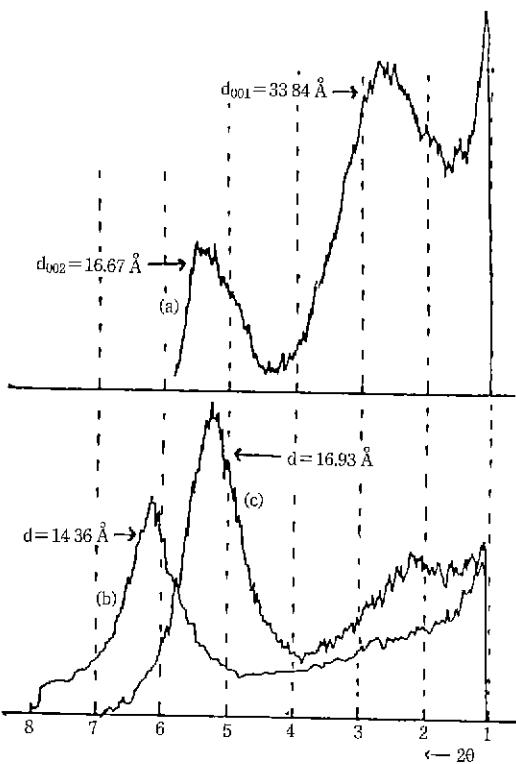


Fig. 4. XRD-patterns of $R_{11}S\text{-H}_2\text{O}$ -Montmorillonite.
(a) after about 64 h exchange-time in methanol (=sample a), (b) sample a after drying in high vaccum (=sample b), (c) sample b after overnight in methanol (=sample c)

타내준다 : 이는 일종의 파라핀 형태의 double-layer이다.
① sample a의 일부를 고진공하에서 약 8 h 동안 건조시킨다(sample b). 이렇게 해서 얻은 sample b를 다시 메탄올과 혼합하여 밤시간 동안에 걸쳐 실온에 놓아 둔 후에, X-선 회절분석을 하였다(sample c).

Fig. 4에서 보듯이 sample a와 sample c에 대한 X-ray diagram이 서로 동일하지가 않다. 따라서 이로부터 팽윤현상이 reproducible하지 못함을 알 수 있다.

3.4. $R_{11}S\text{-H}_2\text{O}$ -Montmorillonite에 대한 결과

2.3절에 의거 Na-Montmorillonite로부터 얻어진 $R_{11}S\text{-H}_2\text{O}$ -Montmorillonite를 한편으로는 약 49 h의 exchange-time(교환시간) 후에, 그리고 다른 한편으로는 약 72 h의 exchange-time 후에 원심분리기에 의해 분리한 뒤에, 각각에 대한 X-ray diagram(Fig. 5의 sample a 및 b)을 얻었다. Fig. 5(a) 및 (b)에서 보듯이 두 경우에 대한 층간거리가 서로 유사하다. 이러한 사실로부터 교환반응이

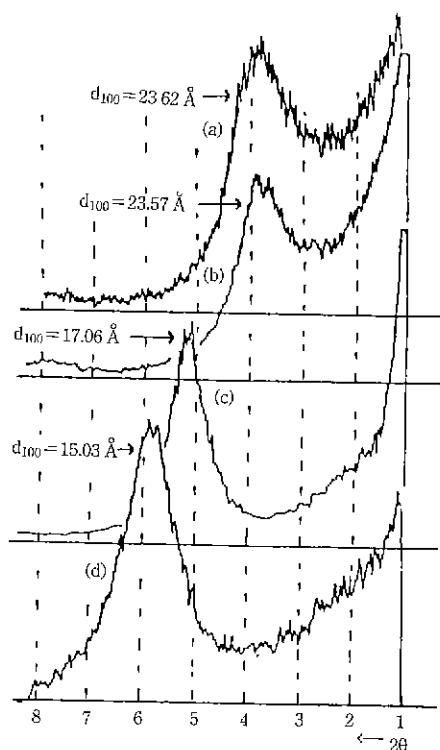


Fig. 5. XRD-patterns of $R_{11}S\text{-H}_2\text{O}$ -Montmorillonite.
(a) after about 49 h exchange-time in H_2O , (b) after about 72 h exchange-time in H_2O , (c) after washing (3 times with a mixture of methanol and water <1:1> and 5 times with methanol), (d) after drying in high vaccum for about 5 h

49시간 후에 이미 완전히 종료되었음을 알 수 있다. 두 경우에 있어서 측정된 약 23.6 Å의 커다란 층간거리로부터 intercalation된 zwitterion(betaine)이 silicate-layer에 수직으로 놓인 mono-layer를 형성하고 있다고 생각할 수 있다. double-layer가 되기 위해서는 3.3절에서 이미 언급했듯이 이 층간거리가 너무 작다.

시료를 methanol/water-mixture(1 : 1)로 3번 세척해 준 후, 다시 다시 메탄올만 사용하여 5번 세척해 준 뒤에 얻은 층간거리는 약 23.62 Å에서 약 17.06 Å으로 낮아졌다으며, 이를 다시 고진공하에서 약 5시간 동안 건조시킨 후의 층간거리는 약 15.03 Å으로 낮아졌다.

4. 결 론

$R_{11}\text{OSO}_4$ 의 sulfate group을 proton화시켜 주는 방법 가운데 한가지 방법으로 intercalation 반응을 수행하기

전에 산성을 띠는 H_2O -Montmorillonite를 합성해서 이를 사용하여 $\text{R}_{11}\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ -Montmorillonite 층간화합물을 생성하여 조사한 결과 33.84 \AA 의 커다란 층간거리를 얻었다. 이는 all-anti-conformation 및 double layer가 존재한다는 가정하에 alkyl chain이 약 56° 의 경사각을 갖고 층사이에 배열되어 있음을 나타내 주나, 이 팽윤과정이 reproducible하지 못한 것으로 밝혀졌다. 따라서 betaine 화합물 $\text{R}_{11}\text{OSO}_3^-$ 의 sulfate group을 proton화시켜 주는 다른 방법, 즉 intercalation 반응시에 강산을 직접 사용하여 층간화합물을 형성하는 방법을 이용하여 실험을 계속해 볼 가치가 있다고 본다.

Betaine 화합물이 중성분자로서 직접 몬트모릴로나이트내에 intercalation되어 형성된 $\text{R}_{11}\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ -Montmorillonite 층간화합물의 경우 약 23.62 \AA 의 층간거리가 얻어졌으나, 이 층간화합물을 methanol/water 혼합용액(1:1) 및 메탄올 단독으로 세척한 뒤에는 층간거리가 약 17.06 \AA 으로 낮아졌으며, 고진공하에서 다시 건조시켰을 경우에는 약 15.03 \AA 으로 낮아졌다. 이러한 사실은 이 층간화합물에 대하여 계속해서 연구할 필요성이 있음을 시사해주고 있다. 즉 이러한 계속적인 연구에 대한 필요성은 다음과 같은 두가지 관점에서 생각해 볼 수 있다.

1) Na-Montmorillonite에 intercalation된 유기화합물(betaine)은 교환용액하에서 단지 하나의 단분자(monomolecular) 중간층만을 형성하고 있다고 볼 수 있다; 이때 유기화합물은 silicate-layer에 수직한 방향으로 완전히 펼쳐진 형태의 alkyl chain을 취하게 된다. 따라서 model-system으로서의 soap lamella 형태가 얻어질 가능성이 없게 된다. 그러나 여기서 몬트모릴로나이트의 양이온 교환능력(Cation-Exchange-Capacity)을 감안해 볼 때, 개개의 유기 양이온 사이의 평균거리가 비교적 크다는 사실을 또한 고려해야만 한다. 이러한 사실로

인해 double-layer의 형성이 어렵게 될 수 있다. 따라서 유기 양이온인 zwitterion 사이의 공간을 매꾸어 주기에 적합한 긴 사슬의 화합물을 사용하여 이에 대한 실험이 계속 수행될 가치가 크다고 할 수 있다.

2) 시료를 고진공하에서 건조시킨 후의 층간거리가 15.03 \AA 까지 낮아진 사실로 볼 때 이 층간화합물에 있어서 free hydrogen sulfate가 몬트모릴로나이트사이에 존재한다는 것은 있음직하지 못한 일이다. 따라서 zwitterion외에도 고진공상태에서의 전조조건하에서 무수형태(water-free form)로 될 수 있는 나트륨이온이 또한 존재할 수 있다. 그러므로 이 화합물에 대한 팽윤현상을 자세히 연구하는 것은 아주 가치있는 일이라 하겠다.

REFERENCES

- U. Hofmann, "Aus der Chemie der Hochquellfähigen Tone," *Angew. Chem.*, **68**(2), 53-80 (1956).
- U. Hofmann, "Aus der Chemie des Tones," *Angew. Chem.*, **80**(18), 736-747 (1968).
- Armin Weiß, "Organische Derivate der Glimmerartigen Schichtsilikate," *Angew. Chem.*, **75**, 113 (1963).
- 조성준, 김종옥, "Model-System으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(I)," 배재대학교 첨단과학연구소 자연과학논집 제 5권(1), 77-86, 1992.
- U. Hofmann und H. Friedrich, "Die Säurestärke der an Tonminerale gebundenen Wasserstoffionen," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **342**, 20 (1966).
- M. Hesse u. H. Meier U. b. Zeeh, Spektroskopische Methode in der Organ. Chemie, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, 74 (1984).
- M. Hesse u. H. Meier u. B. Zeeh, Spektroskopische Methode in der Organ. Chemie, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, 58 (1984)