

유기 바이델라이트의 합성 및 거동 연구

Preparation and Performance of Synthetic Organo-beidellite

류 경 원 (Gyoung-Won Ryu)¹ · 장 영 남 (Young-Nam Jang)² ·
조 성 준 (Sung-Jun Cho)³ · 최 상 훈 (Sang-Hoon Choi)¹

¹충북대학교 지구환경과학과

(Chungbuk University, Department of Earth and Environmental Sciences, Cheongju 361-763, Korea)

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division, Daejeon 305-350, Korea)

³배재대학교 무기재료공학과

(Pai Chai University, Division for Polymer Materials Engineering, Daejeon 302-735, Korea)

요약 : 디카이트를 출발물질로 이용하여 이팔면체형 스멕타이트인 바이델라이트를 수열합성한 후, 바이델라이트의 층 내의 금속 양이온을 유기 양이온인 10-Carboxy-n-decyldimethylethyl-ammonium bromide와 교환 반응시켜 유기 [DEACOOH]-바이델라이트를 제조하였다. [DEACOOH]-바이델라이트는 고진공 상태 하에서 건조시킨 후 증류수, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 아세토니트릴 및 카프로락탐 등 상이한 팽윤용액과 반응시켜 팽윤거동에 대하여 연구하였다. 실험한 결과, 고진공하에서의 층간거리는 15.1 Å 이었고, 증류수, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 아세토니트릴, 카프로락탐에서 반응 후에는 각각 19.4, 29.9, 15.9, 16.8, 14.8, 26.5, 14.8 Å의 층간거리가 얻어졌다. 또한 합성 바이델라이트와 자연산 몬모릴로나이트의 층간화합물 및 팽윤거동에 대하여 비교 분석하였다.

주요어 : 디카이트, 스멕타이트, 바이델라이트, 층간화합물, 팽윤거동

ABSTRACT : Beidellite, a member of the dioctahedral smectite group, was synthesized hydrothermally from dickite. Organophilic [DEACOOH]-beidellite intercalation complex was formed by the cation exchange reaction between synthetic Na-beidellite and [DEACOOH]Br. The products dried in high vacuum were treated with various organic solvent such as methanol, ethanol, acetone, ether, acetonitrile and caprolactam in order to determine the swelling behaviour of the prepared complexes. After drying under high vacuum, basal spacing of [DEACOOH]-beidellite shows 15.1 Å, and it changed to 19.4, 29.9, 15.9, 16.8, 14.8, 26.5 and 14.8 Å under distilled water, methanol, ethanol, acetone, ether, acetonitrile and caprolactam, respectively. Especially, the characteristics of the intercalation complexes and their swelling behavior of the synthetic beidellite and natural montmorillonite were compared.

Key words : dickite, smectite, beidellite, intercalation complexes, swelling behavior

서 론

유/무기 나노 복합소재 제조기술은 층상 구조를 지나는 점토층 사이로 유기분자사슬을 삽입 (intercalation)하여 나노 크기의 층상으로 분산시키는 새로운 과학기술 분야다. 나노 복합소재에 사용되는 층상 규산염 광물은 대부분 2:1 구조를 갖는 스멕타이트로, 층의 두께는 약 1 nm이거나 혹은 이보다 작은 크기도 있다. 스멕타이트는 약한 층간 결합력을 갖고 있어서, 양이온 교환능력, 팽윤능력 및 흡착특성이 우수하다. 넓은 비표면적, 표면 반발력 그리고 유·무기 층간화합물 형성 능력 등의 독특한 물리·화학적 특성은 나노 복합체(nanocomposite) 형성을 유리하게 한다. 나노복합소재를 만드는데 가장 흔히 사용되는 스멕타이트는 몬토릴로나이트, 헥토라이트 및 사포나이트다(Roelofs and Berben, 2006).

유기 스멕타이트는 페인트, 고온용 그리스(grease), 접착제, 화장품 등의 점성을 제고시키고 (Weiss, 1963a), 플라스틱 복합재료의 강화제 및 세라믹 구조재료인 사이알론(sialon) 제조시 출발물질로 사용될 수 있으므로 다양한 산업분야에서 사용이 가능한 광물이다. 또한 스멕타이트의 층간화합물은 여러 상이한 조건하에서 여러 가지 거동을 밝혀내는 모델시스템(model-system)으로서도 이용되고 있다(조성준 외, 1993; 조성준, 2001). 유기 양이온의 긴 알킬사슬에 극성을 띠는 화합물이 존재 할 경우, 아주 안정된 이중층(double layer)이 형성된다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 점을 고려하여, 긴 알킬사슬에 극성의 COOH-group을 취하는 유기 양이온을 바이텔라이트의 층 사이에 삽입시켜 유기 바이텔라이트(organophilic-beidellite)를 합성하고 이 층간 화합물에 대하여 상이한 팽윤조건 하에서의 팽윤거동변화를 연구하였다. 또한 이와 동일한 방법으로 합성한 유기 몬토릴로나이트(Yang and Cho, 2005)와 유기 바이텔라이트에 대하여 층간화합물 및 팽윤거동을 비교 분석하였다.

출발물질 및 실험방법

바이텔라이트는 합성 Na-바이텔라이트를 사용하였다. 합성 바이텔라이트는 전남 해남의 납석광산에서 채취한 디카이트를 사용하여 수열합성하였으며, 합성 방법 및 결과는 이미 발표된 바

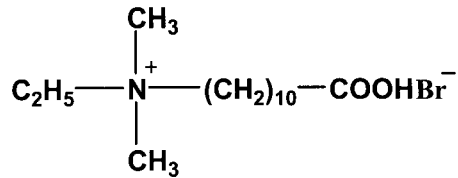


Fig. 1. 10-Carboxy-n-decyldimethyl ethylammonium bromide (will be abbreviated as [DEACOOH]Br after now).

있다(Ryu et al., 2006). 유기 바이텔라이트를 합성하기위한 알킬암모늄 이온(alkylammonium ion)은 10-Carboxy-n-decyldimethylethyl-ammonium bromide(이하 [DEACOOH]Br로 표기)를 사용하였다. 유기분자 구조식은 아래와 같다(그림 1).

[DEACOOH]-바이텔라이트의 합성 방법은 다음과 같다. 3 g의 Na-바이텔라이트에 50 mL의 증류수를 첨가하여 각각의 현탁액을 제조하였다. 이 현탁액에 2.75 g의 [DEACOOH]Br과 20 mL의 증류수를 첨가하여 혼합 한 후, 일정 시간 동안 저어 주었다. 그리고 이 혼합용액은 65°C 온도 하에서 48시간 이상 방치시키되 이따금씩 흔들어 주었다. 반응물들은 원심분리하여 회수하고, 증류수를 사용하여 할로젠 화합물(halide)이 완전히 제거될 때 까지 세척해 주었다. 세척된 시료는 80°C의 온도로 건조한 뒤, 65°C 및 10⁻² torr의 고진공하에서 24시간 동안 건조하였다.

또한 [DEACOOH]-바이텔라이트의 층간 화합물이 증류수 및 다른 유기용매 하에서의 거동을 규명하고자 하였다. 따라서 고진공하에서 건조된 시료는, 각각 펠렛(pellet) 형태의 작은 유리 용기 내에 증류수, 메탄올, 아세톤, 에테르 및 아세토니트릴 등의 팽윤물질과 혼합하여 현탁시켰다. 현탁 물질은 48시간 이상 방치시켜 이따금씩 흔들어 주었다. 반응물질은 원심분리하여 회수하였다.

이상과 같은 방법으로 얻어진 [DEACOOH]-바이텔라이트의 층간 화합물 합성 및 유기 용매 하에서의 팽윤 결과를 확인하기위해 X-선 회절 분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 흑연 모노크로메이터가 장착된 Analytical X-ray B.V. X'pert MPD (Phillips)의 기종을 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건 하에서 실시하였다.

모든 시료는 증류수 및 각각의 유기용매를 1방울 씩 떨어뜨려, 젖은 상태 하에서 X-선 회절 분석을 실시하였다.

Table 1. Basal spacings (Å) measured after cation exchange reaction

Sample Treatment	Basal Spacings (Å) of	
	[DEACOOH]-Beidellite	*[DEACOOH]-Montmorillonite
after 48 h exchange time.	27	22.7
after four times washing with dist. water.	22.4	18.5
after eight times washing with dist. water.	21.0	18.3
after drying in oven at 80°C	15.2	14.3
after drying in high vacuum at 65°C for 24 h	15.1	14.1

*Yang and Cho, 2005

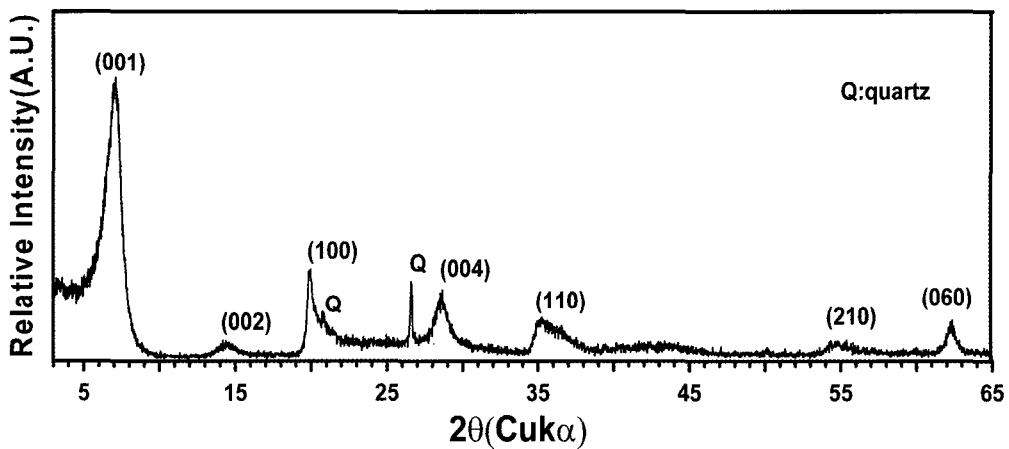


Fig. 2. XRD pattern of synthetic Na-beidellite.

실험결과

딕카이트로부터 수열 합성된 Na-바이테라이트의 (001) 면의 저면간격은 12.2 Å에서, (060) 면의 저면간격은 1.49 Å에서 관찰된다(그림 2).

합성 Na-바이테라이트의 층간에 [DEACOOH]Br를 첨가하여, [DEACOOH]-바이테라이트를 합성한 결과를 그림 3과 표 1에 제시하였다. 교환용액 하에서의 [DEACOOH]-바이테라이트 층간화합물은 출발물질인 합성 Na-바이테라이트와 비교하여 볼 때, (001)면의 저면간격은 12.2 Å(그림 3a)에서 27 Å으로 팽창함으로서(그림 3b) 상이한 차이를 나타낸다. 따라서 바이테라이트의 층간에 존재하던 Na이온이 유기 양이온인 [DEACOOH]Br와 양이온 교환반응이 일어난 결과로 판단된다. 또한 증류수를 사용하여 4회 세척한 결과 22.4 Å으로(그림 3c), 8회 세척한 결과, 21.3 Å으로 다소 수축하는데(그림 3d), 이는 과

잉의 유기 양이온 및 NaBr의 제거에 의한 결과로 추정된다. 젖은 상태의 조건하에서는 층간 화합물의 층 사이에 여전히 많은 양의 수분이 함유되어 있다. 따라서 이러한 수분을 제거하기 위해, 우선 세척한 시료를 80°C의 오븐에서 건조한 후, 고진공하에서 건조한 결과, 각각 15.2 Å, 15.1 Å으로 거의 차이를 나타내지 않는다(그림. 3e, 그림 3f).

자연산 몬모릴로나이트에 [DEACOOH]Br를 치환시킨 결과, 22.7 Å으로 [DEACOOH]-바이테라이트 보다 약 4.3 Å 작은 저면간격을 나타낸다. 합성 바이테라이트가 자연산 몬모릴로나이트 보다 팽윤 용액 하에서 (001) 면의 저면간격이 다소 팽창하는 이유는 양이온 교환능력(CEC)의 차이에 의한 것으로 사료된다. 합성 바이테라이트와 자연산 몬모릴로나이트의 양이온교환능력은 각각 110 cmol/kg과 87 cmol/kg이다. 또한 증류수로 4회와 8회 세척한 [DEACOOH]-몬모릴로나

Table 2. Basal spacings (Å) measured after swelling reaction of organophillic [DEACOOH]-beidellite and -montmorillonite dried in high vacuum

after swelling in	Basal Spacings (Å) of	
	[DEACOOH]-Beidellite	*[DEACOOH]-Montmorillonite
dist. water	19.4	17.5
methanol	29.9	16.3
ethanol	15.9	-
acetone	16.8	14.2
ether	14.8	14.2
acetonitrile	26.5	21.7
caprolactam	14.8	-

*Yang and Cho, 2005

이트의 저면간격은 각각 18.5 Å과 18.3 Å이며, 80°C에서 건조한 시료는 14.3 Å, 고진공 건조시료는 14.1 Å으로 [DEACOOH]-바이텔라이트와 비교하여 약 1-4 Å 차이를 나타낸다.

[DEACOOH]-바이텔라이트 층간화합물은 고진공하에서 건조한 후 증류수 및 다른 유기용매 하에서, 2차적인 층간거리의 증가를 가져올 것인가에 대한 실험을 수행하였다.

합성 바이텔라이트의 층간 화합물간의 팽윤 실험 결과는 그림 4에 나타내었으며, 자연산 몬모릴로나이트와의 비교 수치를 표 2에 제시하였다. 고진공 건조시킨 [DEACOOH]-바이텔라이트를 팽윤 용액 하에서 처리한 결과, (001)면의 저면간격은 메탄올에서 29.9 Å(그림 4c), 아세토니트릴에서 26.5 Å(그림 4g)으로 가장 많이 팽창되어, 고진공하에서 건조된 시료와 비교하여 약 14.8 Å과 11.4 Å의 층간거리의 팽창이 관찰된다. 따라서 층 사이에 삽입된 유기 양이온, 즉 [DEACOOH]이 메탄올 및 아세토니트릴의 팽윤용액 하에서 크게 팽창함으로써 유기 양이온과 유기 용매간의 분자결합, 수소결합 및 쌍극자 결합 등에 의한 반응이 진행된 것을 시사한다.

증류수에서는 19.4 Å으로 (그림 4b), 에탄올에서는 15.9 Å(그림 4d), 아세톤에서는 16.8 Å(그림 4e)으로 관찰되어 고진공 건조된 시료보다 각각 4.3 Å, 0.8 Å, 1.7 Å의 층간거리 팽창이 확인된다. 이들 층간거리의 팽창은 절대치로 볼 때 층 사이에 삽입된 팽윤액체의 분자크기보다 작은 값으로 팽윤액체의 일부분은 층 사이에 존

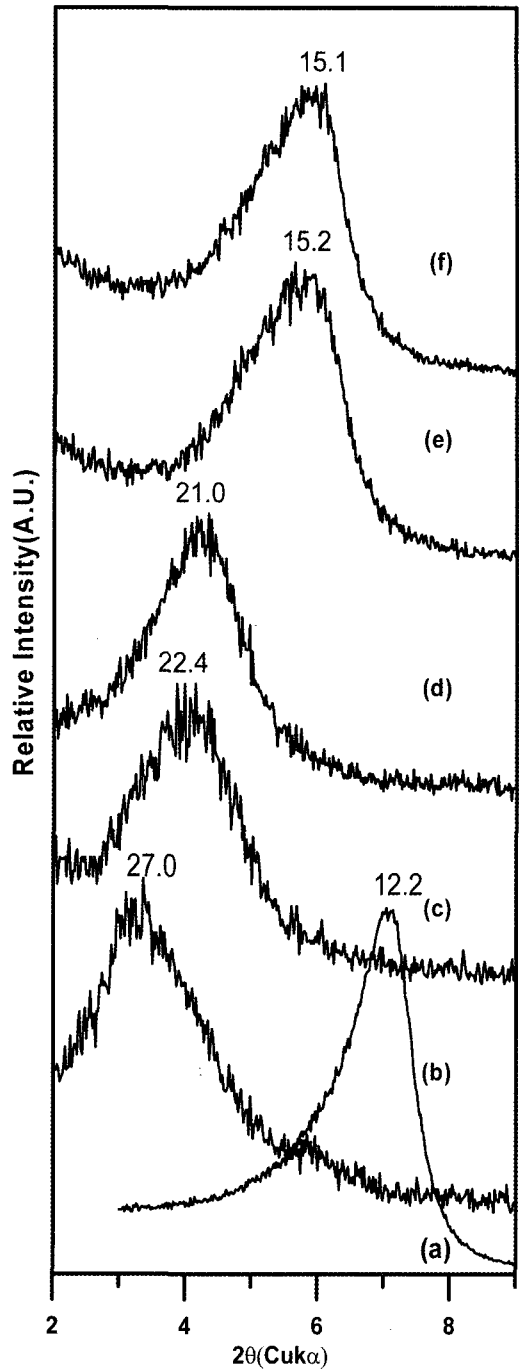


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of [DEACOOH]-beidellite after various treatments (unit : Å) a) Na-beidellite, b) [DEACOOH]-beidellite, c) after 4 times washing with distilled water, d) after 8 times washing with distilled water, e) after drying in oven, f) after drying in high vacuum (10^{-3} torr) at 65°C.

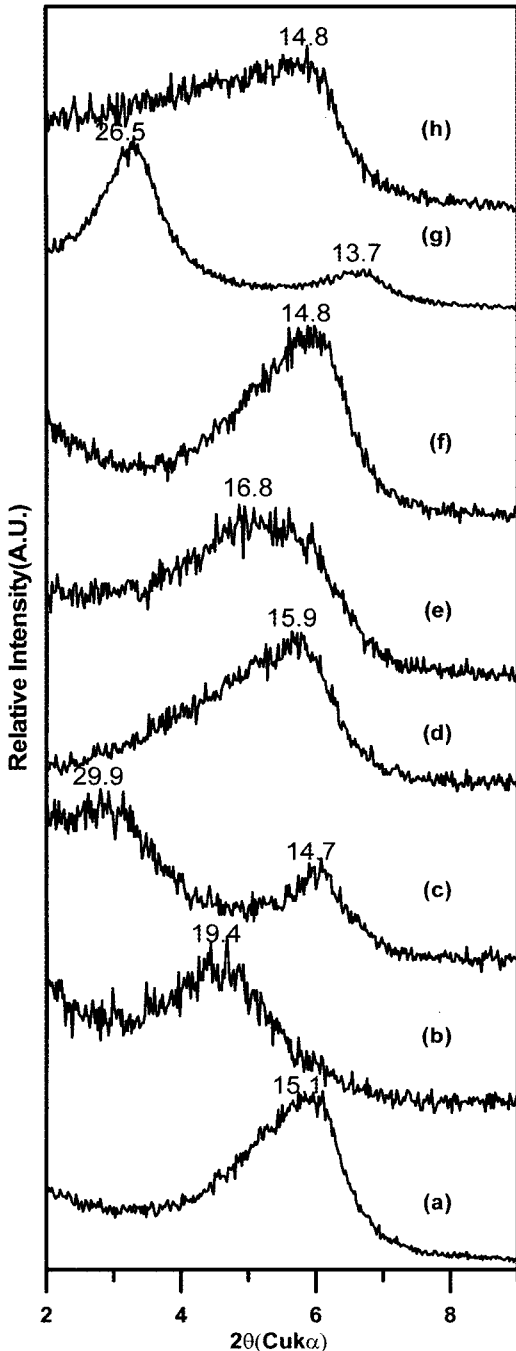


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthetic [DEACOOH]-beidellite treated in various solvents (unit: Å). (a) dried in a high vacuum, (b) reated in distilled water, (c) reated in methanol, (d) reated in ethanol, (e) reated in acetone, (f) reated in ether, (g) reated in acetonitrile, (h) reated in caprolactam.

재하는 빈 공간에 채워지고, 이로 인해 약간의 층간 팽창이 이루어진 것으로 간주된다. 그러나 에테르와 캐프로락탐에서는 14.8 Å으로 고진공 건조후의 저면간격보다 다소 낮은 결과를 나타낸다(그림 3f, 그림 3h). 아세토니트릴과 메탄올의 유기용매에서 처리한 유기 바이델라이트만이 (001), (002) 피크가 관찰되는데, 이러한 결과는 유기용매들이 유기 바이델라이트 내에서 규칙적인 층간 삽입이 이루어지지 못한 결과로 사료된다.

팽윤용액 하에서 [DEACOOH]-바이델라이트는 [DEACOOH]-몬모릴로나이트 보다 저면 간격이 크게 팽창된다. 특히 메탄올의 유기용매 하에서 13.6 Å, 아세토니트릴에서 4.8 Å의 저면간격의 차이를 나타냄으로서 [DEACOOH]-몬모릴로나이트보다 [DEACOOH]-바이델라이트가 유기용매 하에서 반응성의 우수함이 확인된다. [DEACOOH]-몬모릴로나이트는 아세토니트릴과의 팽윤실험의 경우, 고진공하에서 건조된 시료(14.1 Å) 보다 약 7.6 Å의 저면간격의 팽창이 일어남으로서 층 사이에 삽입된 유기 양이온인 [DEACOOH]Br과 아세토니트릴과의 반응으로 유기양이온이 층 사이에서 재배열된 것으로 판단된다.

토의 및 결론

합성 Na-바이델라이트를 사용하여 유기양이온 [DEACOOH]Br을 층간 삽입시킨 결과, 층간거리가 12.2 Å(그림 3a)인 Na-바이델라이트가 27 Å(그림 3b)으로 팽창됨으로서 양이온교환 반응은 성공적으로 이루어져 유기 바이델라이트가 합성된 것으로 판단된다. 합성된 [DEACOOH]-바이델라이트의 저면간격은 증류수를 사용하여 세척하고 고진공 건조시킨 결과, 15.1 Å으로 약 12 Å 낮아졌다. 일반적으로 수평하게 누운 단일층(monolayer)의 경우, 13.5 ± 0.5 Å의 층간거리가, 수평하게 누운 이중층(double layer)의 경우, 17.6 ± 0.5 Å의 층간거리가 나타난다(Weiss, 1963b, Lagaly, 1982). 따라서 이와 같은 고진공 건조는 유기-바이델라이트가 최밀충진(close packing) 상태가 되고, 11개의 C 원자를 갖고 있는 알킬암모늄이온이 수평하게 누운 단일층을 형성하는 것으로 판단된다(Yang and Cho, 2005). 그러므로 본 연구에서 사용된 바이델라이트는 전하밀도가 낮은 것으로 판단된다.

[DEACOOH]-바이델라이트의 저면간격(27 Å)

은 [DEACOOH]-몬모릴로나이트(22.7 Å)와 비교하여 약 4.3 Å 크며(표 1), 8번 그리고 4번 세척 후에는 두 시료간의 층간 팽창의 차이가 각각 3.9 Å 및 2.7 Å로 점점 감소된다. 최종적으로 고진공 건조 후 약 1 Å의 차이를 나타냄으로써, 유기양이온이 바이텔라이트와 몬모릴로나이트의 층간에 삽입될 때, 유기양이온의 배열 형태가 유사한 것으로 판단된다.

합성된 [DEACOOH]-바이텔라이트의 고진공 건조 시료에 유기 용매를 사용하여 2차 층간 팽창실험을 한 결과, 메탄올과 아세토니티릴에서 각각 29.9 Å과 26.5 Å의 저면간격을 나타낸다. 즉 이들의 저면간격은 수평하게 누운 상태의 단일 층을 형성하고 있는 초기의 고진공 건조시료(15.1 Å) 보다 각각 14.8 Å과 11.4 Å의 층간거리 팽창이 관찰된다. 따라서 고진공 건조시료는 메탄올과 아세토니티릴과 반응하여 단일층의 형태에서 다른 형태로 층간구조가 형성되는 것을 시사한다. 또한 에테르와 카프로락탐은 팽윤용액 하에서 층간거리의 팽창이 실질적으로 일어나지 않았으며, 증류수와 팽윤시에는 4.3 Å의 층간거리가 확장되었다. 따라서 물분자들이 층 사이에 존재하는 “hole space”로 들어가 자리를 차지하기 때문에 약간의 층간거리 확장이 부가적으로 발생한 것으로 해석된다.

[DEACOOH]-바이텔라이트가 [DEACOOH]-몬모릴로나이트보다 메탄올 유기용매하에서 저면간격이 약 13.6 Å 크게 관찰될 뿐 다른 유기 용매에서는 큰 차이가 관찰되지 않는다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 일반사업인 ‘광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술개발’과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 조성준, 고영신, 김인기, 오원춘 (1993) Model-System으로서의 몬모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(II). 요업학회지, 30, 259-264.
- 조성준 (2001) Model-System으로서의 몬모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(III). 요업학회지, 38, 431-437.
- Lagaly, G. (1982) Characterization of clays by organic compounds. Clay Minerals, 16, 1-21.
- Roelofs, J.C.A.A., Berben, P.H. (2006) Preparation and performance of synthetic organoclays. Applied Clay Science, 33, 13-20.
- Ryu, K.W., Jang, Y.N., Chae, S.C., Bae, I.K. and Choi S.H. (2006) Hydrothermal synthesis of smectite from dickite. Clays and Clay minerals, 54, 1, 80-86.
- Weiss, A. (1963 a) Organic Derivatives of Mica-type Layered Silicates. Angew. Chem. 75, 113-148.
- Weiss, A. (1963 b) Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. Clays Clay Minerals, 10, 191-224.
- Yang, S.Y. and Cho, S.J. (2005) Formation of organophilic [DEACOOH]/ Montmorillonite intercalation complexes. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 11, 62-65.

2006년 6월 13일 원고접수, 2006년 6월 23일 게재승인.