

양이온교환반응에 의한 Organophilic [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물의 형성과 그 팽윤거동에 관한 연구

김종옥 · 김택남 · 조성준
배재대학교 무기재료공학과
(1993년 9월 11일 접수)

A Study on the Synthesis of Organophilic Intercalations-complex of [RCOOH]-Montmorillonite and on It's Swelling Behavior

Jong-Ock Kim, Taik-Nam Kim and Sung-Jun Cho
Dept. of Inorg. Materials Eng., Pai Chai Univ.
(Received September 11, 1993)

요 약

본 연구에서는 긴 알킬사슬을 갖는 유기염 [RCOOH] Br을 화학적으로 합성하여, 이를 Na-Montmorillonite과 양이온교환반응시켜 organophilic [RCOOH]-Montmorillonite를 형성하였다. 이 [RCOOH]-Montmorillonite를 고진공상태하에서 건조시킨 후, dist. water, methanol, ethanol, acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, toluene 및 n-decanol 등과 같은 팽윤액체하에서 층간화합물을 형성하는지의 여부에 대하여 실험한 결과, 대부분의 팽윤액체하에서 상당할 정도의 층간거리가 확장됨을 알 수 있었으며, 그에 대한 층간거리로는 17.44 Å, 31.86 Å, 34.38 Å, 30.37 Å, 32.39 Å, 35.04 Å, 14.16 Å 및 14.63 Å 등이 각각 얻어졌다.

ABSTRACT

In this research, the organic salt [RCOOH] Br with long alkyl-chain was synthesized, and the organophilic [RCOOH]-Montmorillonite was formed by cation-exchange-reaction between Na-Montmorillonite and synthesized organic salt [RCOOH] Br. After drying of the organophilic [RCOOH]-Montmorillonite at 65°C in high vacuum, the experiments for the probability of forming its complexes with various swelling-solutions as dist. water, methanol, ethanol, acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, toluene and n-decanol were performed, and the corresponding basal spacings obtained were 17.44 Å, 31.86 Å, 34.38 Å, 30.37 Å, 32.39 Å, 35.04 Å, 14.16 Å and 14.63 Å respectively.

1. 서 론

Smectite group에 속하는^{1,2)} Montmorillonite는 mica-type의 layer-silicate^{3,4)}로, 층간화합물의 형성에 다양하게 이용되며, 또한 가장 잘 연구조사된 점토(host lattice)이다.

Montmorillonite의 현탁액은 thixotropy 특성을 지니고 있기 때문에 가스 또는 석유의 굴착공업에서 굴착액으로 이용된다⁵⁾.

Montmorillonite의 얇은 층(lamella)은 굴착공의 벽틈새를 잘 밀폐시켜 주는 작용을 하기 때문에, 건축공업

에서 건축용지에 지하수가 스며들지 않도록 밀폐제로도 또한 사용된다⁶⁾.

Montmorillonite는 그 외에 가소성을 지니고 있어 구조물 및 요업제품의 접착제 및 첨가제로도 역시 사용된다⁵⁾.

단백질(protein)이 산성용액상태하에서 montmorillonite층내에 삽입이 가능한 성질을 이용하여 단백질이 벗겨지기 쉬운 상태로 되지 않도록 해 줌으로써 포도주가 부패되지 않게 보호하고 또한 수출용 맥주를 안정화시켜 주는 데도 이용된다^{3,5,6)}.

또한 일반적인 조건하에서는 얻기 힘든 유기물질들

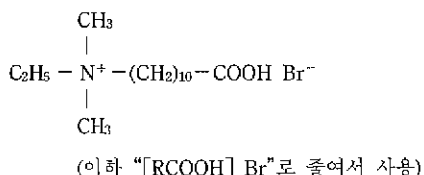
이러한 montmorillonite를 촉매로 하여 얻어낼 수 있다.^{2,3,7)}

공업적으로는 대부분 팽윤성이 특히 좋은 Na-Montmorillonite가 사용된다. 천연에서는 Na-Montmorillonite 외에 Ca-Montmorillonite 또는 Ca-Bentonite를 또한 자주 찾아 볼 수 있다. 이러한 Ca-Bentonite는 Na₂CO₃와의 반응과 같은 적절한 화학적 방법을 통한 양이온교환반응(cation-exchange-reaction)에 의해 Na-Montmorillonite로 전환될 수 있다.

이와 같이 silicate 가운데 공업적으로 그 이용도가 가장 높은 montmorillonite의 층내에 있는 교환가능한 금속 양이온을 양이온교환반응에 의해 긴 사슬을 지닌 유기 양이온 tenside(결합물질내의 분자들이 친수성과 반친수성을 동시에 포함할 경우, 이 물질을 tenside라고 함)로 치환시켜 줌으로써 "organophilic montmorillonite" 층간화합물이 형성된다. 이러한 organophilic montmorillonite는 또한 "bentone"이라고도 불리운다.³⁾

이와 같은 organophilic montmorillonite는 한편으로 유기화학물질로 오염된 공장폐수를 정제하는데 사용되기도 하며^{8,9)}, 다른 한편으로는 페인트, lacquer, greese, cosmetics 등의 첨가제로도 또한 이용되는 등 그 이용도가 다양하다.⁹⁾

이와 같이 다양하게 이용되는 Montmorillonite의 층간화합물은 여러 상이한 조건하에서의 거동을 밝혀 내는 model-system으로서도 또한 많이 이용되고 있다. 유기 양이온의 긴 알킬사슬에 극성을 띠는 group이 존재하고, montmorillonite층내부에 다른 극성을 띠는 화합물이 존재할 경우, 아주 안정된 bilayer가 형성된다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 점을 감안하여, 긴 알킬사슬에 극성의 COOH-group을 취하는 다음과 같은 유기양이온을 택하여, 이를 montmorillonite의 층사이에 삽입시켜 organophilic montmorillonite 층간화합물을 형성한 뒤, 이 층간화합물이 상이한 팽윤조건하에서 어떠한 거동을 취하는가에 대하여 연구하였다;

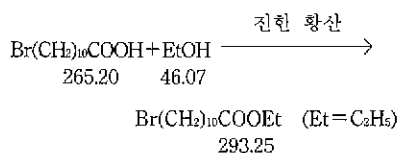


2. 실험방법

2.1. 10-Carboxy-n-decyldimethylethylammonium-bromide([RCOOH] Br)의 합성

위에서 이미 언급했듯이 유기 tenside [RCOOH] Br은 시중에서 구할 수 없기 때문에, 11-Bromoundecanoic acid으로부터 다음과 같은 세 단계의 과정을 거쳐 합성하였다; 첫째, carboxyl group을 보호해 주기 위해 11-Bromoundecanoic acid을 ethanol을 이용하여 에스터화해 주었다. 둘째로, 이렇게 해서 얻어진 11-Bromoundecanoic acid ethylester를 dimethylethylamine과 반응시켜 quaternary ammonium acid ester화합물을 형성해 주었다. 마지막으로, 이 ester화합물을 H⁺/H₂O와 반응시켜 saponifying시켜 줌으로써 tenside의 한쪽 끝에 free carboxyl group을 함유하는 [RCOOH] Br을 생성하였다.

2.1.1. 11-Bromoundecanoic acid ethylester(Br(CH₂)₁₀COOEt)의 합성¹¹⁾



실험절차 :

3 g(≅11.31 mmol)의 undecanoic acid bromide와 25 ml의 ethanol(99%)을 0.22 g(≅0.12 ml≅2.26 mmol)의 진한 황산과 혼합하여 약 34시간 동안 반응시켜 주었다. 반응이 종료된 뒤, 냉각시켜 준 후에 잔여 ethanol을 분리시켜 주었다. ethanol을 제거하고 남은 물질에 그 물질보다 약 5배 정도가 많은 얼음물을 첨가한 뒤에, 50 ml의 ether와 혼합해 주었다. 이어서 separating funnel을 이용하여 ether相을 혼합물로부터 분리해 주었고, 수용액相은 20 ml의 ether로 세번 추출(extracting)시켜 주었다. 이렇게 해서 모아진 약간의 황산을 함유하는 ether相을 Na₂CO₃-포화용액을 이용하여 이 탄산나트륨용액의 pH값이 더 이상 변하지 않을 때까지 산을 제거해 주었다. 그리고 나서, 증류수를 이용하여 중성이 될 때까지 세척해 준 뒤, CaCl₂로 ether相을 건조시키고 나서, 여과시켜 주었다. 이어서 용제를 제거해 줌으로써 oil과 같은 액체상태의 반응생성물이 얻어졌다.

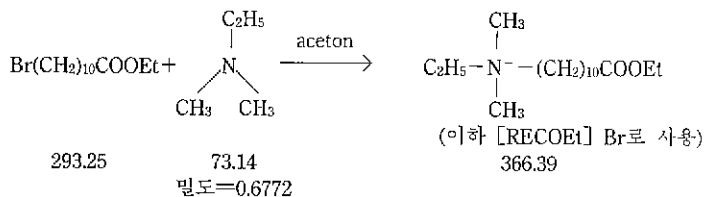
생성량(crude product) : 2.79 g(≅84.09%)

끓는점 : 15 torr하에서 184~186°C (문헌상으로는 18 torr하에서 188~189°C)

원소분석 : C ; 52.83%(이론치 53.25%)

H ; 8.54%(이론치 8.59%)

2.1.2. 10-Carboxylic acid ethylester-n-decyldimethylethylammonium-bromide ([RCOOEt] Br)의 합성



실험절차 :

2.81 g(≅9.85 mmol)의 Br(CH₂)₁₀COOEt를 30 ml의 아세톤과 섞어 준 뒤, 이 용액에 1.40 g(≅2.07 ml ≅19.16 mmol)의 dimethylethylamine을 첨가해주고 나서, 약 40 시간 동안 반응시켜 주었다. 반응이 종료된 후에 혼합 용액을 냉각시켜 준 뒤, 과잉의 ether를 첨가해 줌으로써 흰색의 고체물질이 침전되었다. Buchner funnel을 이용하여 이 흰색침전물을 분리해서, decicator내에서 P₂O₅로 건조시켜 주었다. 이렇게 건조된 물질은 isopropanol을 이용하여 재결정화되었다.

생성량 : 2.70 g(≅76.92%)

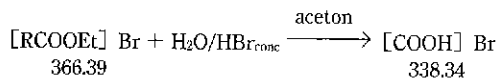
녹는점 : 89~90.5℃

원소분석 : C ; 56.74%(이론치 55.73%)

H ; 9.32%(이론치 9.90%)

N ; 3.92%(이론치 3.82%)

2.1.3. 10-Carboxy-n-decyldimethylethylammonium-bromide([RCOOH] Br)의 합성



실험절차 :

3 g(≅8.19 mmol)의 [RCOOEt] Br을 100 ml의 아세톤에 용해시켰다. 이 용액에 0.45 ml의 62%짜리 HBr(≅0.32 g H₂O≅16.38 mmol)을 첨가해 주었다. 전체 혼합 용액이 들어 있는 반응용기를 알루미늄 foil(HBr이 빛을 받아 Br₂로 분해되는 것을 막아 주기 위해)로 덮어 주고 나서, 약 48시간 동안 반응시켜 주었다. 반응이 끝난 뒤에 냉각시켜 준 뒤, 반응혼합물에 과잉의 ether를 첨가해 줌으로써 고체물질이 침전되었다. 이 침전물은 buchner funnel을 이용하여 분리되어, 우선 ether/acetone(1 : 1)의 혼합용액을 이용하여 세척되었고, 이어서 ether로 계속 세척되었다. 이렇게 해서 얻어진 백색의 침전물은 decicator에서 P₂O₅로 건조되었다. 이를 정제하기 위해서는 뜨거운 ethanol에 용해시켜 여과해 준 뒤에, ether로 다시 침전시켜 주었다.

생성량 : 2.23 g(≅81.24%)

녹는점 : 183~185℃

원소분석 : C ; 53.44%(이론치 53.25%)

H ; 9.47%(이론치 9.31%)

N ; 4.04%(이론치 4.14%)

Br ; 23.55%(이론치 23.62%)

2.2. Montmorillonite의 정제

실험에 사용된 Montmorillonite는 Ca-Montmorillonite로, 이는 Montmorillonite 광물외에도 약 10%의 quartz, 소량의 mica 및 cristobalite 등과 같은 다른 광물을 함유하고 있다²⁾. 따라서 우선적으로 Montmorillonite를 다음과 같은 방법으로 정제하여 균일화시켜 주었다 :

Ca-Montmorillonite, Na₂CO₃ 및 NaCl을 증류수와 혼합하여 균일한 분배가 이루어 질 때까지 흔들어 주었다. 이와 같이 해서 얻은 현탁액을 약 10분 동안 조용히 세워 놓았다. 그리고 나서 균일한 현탁액을 가라 앉은 불순물로부터 분리시켰으며, 이러한 과정을 이렇다 할 불순물이 가라 앉지 않을 때까지 계속해서 반복했다. 이렇게 해서 얻은 Na-Montmorillonite를 본 실험에 사용하였다.

2.3. [RCOOH] Br과 Na-Montmorillonite로부터 양이온교환반응에 의한 organophilic [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물의 합성

3g의 Na-Montmorillonite와 41 ml의 증류수를 이용하여 현탁액을 만들어 주었다. 이 현탁액에 1.73 g(≅5.1 mmol)의 [RCOOH] Br와 10 ml의 증류수로 이루어지는 용액을 교반상태하에서 첨가해 주었다. 이렇게 해서 얻은 전체 혼합용액은 65℃ 하에서 48시간 이상 놓아 두되, 이따금 흔들어 주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 [RCOOH] Br의 분석결과

[RCOOH] Br은 2.1.1, 2.1.2 및 2.1.3의 3단계에 걸쳐 합성되었으며, 이들 각 단계에서 합성된 생성물의 생성량, 끓는점, 녹는점 및 원소분석에 대한 결과는 각 해당 절에서 이미 다루었으며, [RCOOEt] Br과 [RCOOH]

Table 1. Solubility of Synthesized Quaternary Compounds

	[RCOOEt] Br	[RCOOH] Br
water	very good	very good
ethanol	very good	good
methanol	very good	very good
chloroform	very good	shows 2 phases
acetone	very good	little
dimethylsulfoxide	very good	good
methylene chloride	very good	almost nothing
isopropanol	very good	little
dioxan	very good	not soluble(also not in heating)
toluene	little	almost not soluble
ethyl acetate	good	almost not soluble
THF	moderate	not soluble(also not in heating)
CCl ₄	little	not soluble(also not in heating)
petroleum ether	almost not	not soluble(also not in heating)
ether	not soluble	not soluble(also not in heating)

Br의 두 화합물에 대한 용해성은 Table 1에 요약돼 있다.

합성된 각 화합물의 IR-분석결과는 Fig. 1에 나타내져 있으며, 이에 대한 설명은 다음과 같다:

3.1.1. Br(CH₂)₁₀COOC₂H₅의 IR-Spectrum(Fig. 1c)

이 화합물은 Br(CH₂)₁₀COOH 화합물의 OH-group을 OC₂H₅-group으로 치환해 줌으로써 합성되었다. 따라서 새로운 화합물의 생성여부는 다음과 같은 점에서 입증될 수 있다:

a) 2500~3000 cm⁻¹ 사이에서 carboxylic acid 화합물에 대하여 전형적으로 나타나는 넓은 peak은 새로이 생성된 ester 화합물에서는 사라져야 한다.

b) 새로운 ester 화합물의 경우, $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C} \end{matrix}$ (stretching vibration)의 작용기에 대한 전형적인 peak이 약 1030 cm⁻¹에서 나타나고, O-C₂H₅에 대한 전형적인 peak이 또한 약 855 cm⁻¹에서 나타나야 한다¹³⁾.

c) ester 화합물의 경우 aliphatic C-halogen-peak, 즉 C-Br-peak 역시 약 645 및 564 cm⁻¹에서 나타나야 한다¹⁴⁾.

d) carboxylic acid 화합물의 경우 1700과 1725 cm⁻¹

사이에서 carbonyl-group($\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$)에 대하여 전형적으로 나타나는 peak은 ester 화합물에서는 1735와 1750 cm⁻¹ 사이에서 나타나야 한다¹⁴⁾.

3.1.2. [RCOOEt] Br의 IR-Spectrum(Fig. 1d)

이 화합물은 일종의 quaternary ammonium 화합물, 즉 염화합물(salt compound)로서 다음과 같은 점에서 확인될 수 있다:

a) 모든 ammonium salt의 경우 NR₄⁺-group의 combination-peak으로 인해 2000과 3300 cm⁻¹ 사이에서 넓은 peak이 나타나게 된다(일반적으로 이 영역은 아주 복잡한 fine structure에 의해 겹치게 된다)¹⁵⁾.

b) 2780 cm⁻¹에서 tertiary amine에 대하여 전형적으로 나타나는 N-CH₂-peak¹⁶⁾은 새로 생성된 quaternary ammonium 화합물의 경우 사라져야 한다.

c) 645 및 564 cm⁻¹에서 나타나는 aliphatic C-Br-peak은 새로운 화합물에서 더 이상 나타나지 않아야 한다.

3.1.3. [RCOOH] Br의 IR-Spectrum(Fig. 1e)

이 화합물은 [RCOOEt] Br 화합물을 HBr/H₂O로 saponifying시켜 줌으로써 합성되었다. 따라서, 다음과 같은 점에서 입증될 수 있다:

a) 2500과 3000 cm⁻¹ 사이에서 나타나는 carboxyl acid 화합물에 대하여 전형적인 넓은 peak이 새로운 화합물의 경우 역시 나타나야 한다.

b) 새로운 carboxyl acid 화합물의 경우, 약 1030 cm⁻¹에서 나타나는 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C} \end{matrix}$ 에 대한 전형적인 peak과 약 885 cm⁻¹에서 나타나는 O-C₂H₅에 대한 전형적인 peak

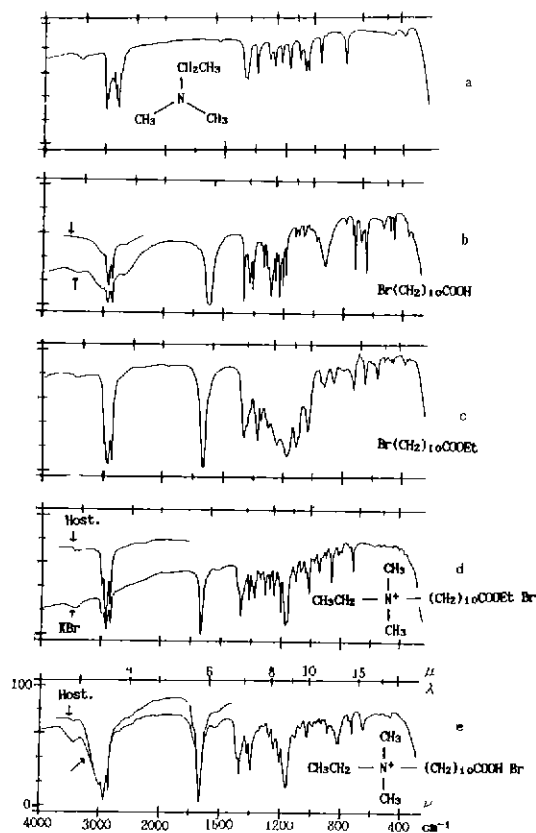


Fig. 1. IR-Spectra for starting substances and synthesized compounds.

- (a) dimethylethylamine
- (b) 11-Bromoundecanoic acid
- (c) 11-Bromoundecanoic acid ethylester
- (d) 10-Carboxylic acid ethylester-n-decyldimethylethylammonium-bromide
- (e) 10-Carboxy-n-decyldimethylethylammonium-bromide

이 더 이상 나타나지 않아야 한다.

c) ester 화합물의 경우, 1735와 1750 cm^{-1} 사이에서

나타나는 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 에 대한 전형적인 peak이 carboxylic acid 화합물에서는 1700과 1725 cm^{-1} 사이에서 나타나야 한다.

3.2. 교환용액(exchange solution)하에서의 [RCOOH]-Montmorillonite에 대한 결과

2.3절에 의거하여 합성된, 여전히 교환용액하에 놓여 있는 organophilic [RCOOH]-Montmorillonite층간화합

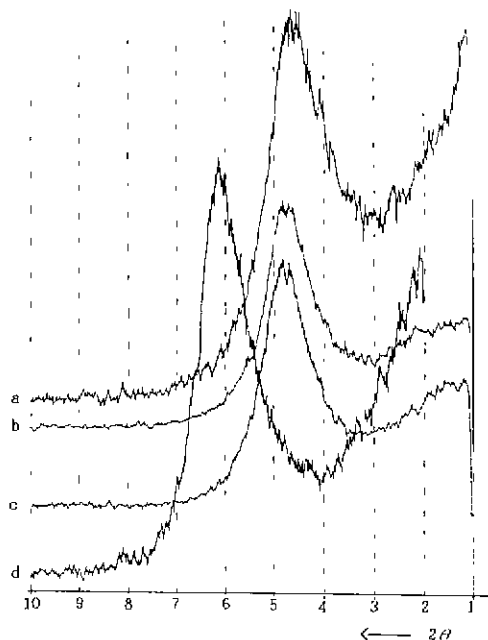


Fig. 2. XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite.

- (a) after 48 h exchange-time, measured under exchange-solution
- (b) after 4 times washing with dist. water, measured under H_2O
- (c) after 8 times washing with dist. water, measured under H_2O
- (d) after 30 h drying in high vacuum at 65°C

물을 다음과 같은 상태하에서 X-선 회절분석에 의해 조사하였다 :

a) 교환된 용액을 원심분리기로 분리한 후, 젖은 상태하에서 X-선 회절분석을 하였다(Fig. 2a).

b) 그리고 나서, 시료 a를 증류수로 halide가 제거될 때까지 세척해 주었다 ; 즉, 증류수로 4번 및 8번 세척한 후, 젖은 상태하에서 X-선회절분석을 하였다(Fig. 2b 및 c).

c) 세척된 시료 b를 고진공상태하에서 65°C로 30시간 이상 건조시킨 뒤, X-선 회절분석을 하였다(Fig. 2d).

이상과 같은 실험에 대한 결과가 Table 2에 요약되어 있다. 이 프로부터 출발물질인 Na-Montmorillonite와 반응생성물인 [RCOOH]-Montmorillonite의 값을 비교해 볼 때, 양이온교환반응에 의한 팽윤현상이 상당히 상이함을 알 수 있다.

[RCOOH]-Montmorillonite의 경우 교환용액하에서 19.62 Å의 층간거리가 얻어졌으며, 이 층간거리는 과잉의 유기양이온을 제거시켜 준 뒤에 1.13 Å이 낮아져 18.5

Table 2. Basal Spacings (Å), Measured in Still Wet Condition Under Exchange Solution and Dried Condition after Cation-Exchange-Reaction

Preliminary treatment of samples	Basal spacing (Å) of	
	[RCOOH]-Mont.*	Na-Mont.**
after more than 48 h exchange-time under exchange-solution (sample a)	19.62	—
after four times washing, measured under H ₂ O	18.71	toward unlimited
after eight times washing, measured under H ₂ O (sample b)	18.49	toward unlimited
sample b after 30 h drying in high vacuum at 65°C (sample c)	14.54	9.8~10.1

*[RCOOH]-Mont. = [RCOOH]-Montmorillonite

**Na-Mont. = Na-Montmorillonite

Table 3. Basal Spacings (Å), Measured in Wet and Solid Condition after Swelling of Dried Organophilic [RCOOH]-Montmorillonite

after Swelling in	Basal spacings (Å) of [RCOOH]-Montmorillonite
dist. water	17.44
methanol	31.86
ethanol	34.38
acetonitrile	30.47
propionitrile	32.39
butyronitrile	35.04
toluene	14.16
n-decanol	14.63

Å으로 감소되었다. 이러한 상태하에서는 시료가 여전히 상당량의 물분자를 층사이에 함유하고 있음이 분명하다고 할 수 있다. 따라서, 시료를 65°C 고진공상태하에서 건조시켜 주었으며, 이로 인해 좀 더 밀집된 충전상태 (closed packing)가 얻어졌으며, 층간거리 또한 3.95 Å이 낮아진 14.54 Å으로 감소되었다. 실험에 사용된 몬트모릴로나이트의 전하밀도는 아주 낮다. 따라서 많은 다른 연구로부터 잘 알려진 바와 같이, 이렇게 낮은 전하밀도하에서는 적어도 12개까지의 탄소원자를 갖는 alkyl-ammonium 화합물의 경우 수평하게 누운 단층(monolayer)이 형성된다.

출발물질로 사용된 Na-Montmorillonite는 증류수하에서 무한정으로 팽윤된다, 즉 결정체는 수용액하에서 개개의 층으로 분리되어 제각기 움직이게 된다. 서로 이웃하고 있는 층사이에 작용하는 인력이 몇 k.T만큼 낮아지게 된다. 고진공상태하에서 건조시킨 후의 Na-Montmorillonite의 층간거리는 9.8~10.1 Å으로 줄어든다.

Table 2에 요약된 상태에 대한 X-선 회절도표가 Fig. 2

에 나타내져 있다.

3.3. [RCOOH]-Montmorillonite의 팽윤실험결과

고진공상태하에서 건조된 [RCOOH]-Montmorillonite가 팽윤용액하에서도 층간화합물을 형성할 수 있는지의 여부를 알기 위해서, 건조된 [RCOOH]-Montmorillonite의 개개 시료를 여러가지의 상이한 액체와 각각 혼합하여 반응시켜 준 후 측정해 주었다. 상이한 성분에 대한 측정결과가 Table 3에 요약돼 있다.

Toluene 및 n-decanol과의 팽윤하에서는 층간거리의 확장이 실질적으로 일어나지 않았다. 증류수와 의 팽윤 시에는 2.9 Å의 층간거리가 확장되었다. 이러한 층간거리의 증가는 절대치의 관점에서 볼 때, 물분자의 직경보다도 더 작은 값이다. 따라서, 이러한 물분자들은 층 사이에 존재하는 hole space로 들어가 자리를 차지하기 때문에 약간의 층간거리확장만 부가적으로 일어나게 된다. 모든 다른 팽윤액체와는 층간거리가 상당할 정도로 확장되었다. 측정된 층간거리값은 30.47과 35.04 Å 사이에 놓인다. 따라서, 이러한 상태하에서는 [RCOOH]-Montmorillonite의 재배향이 크게 일어나게 된다. 그렇지 않고서는 이러한 커다란 층간거리의 확장은 불안정하게 된다. 각 팽윤결과에 해당되는 X-선 회절도표가 Fig. 3에 나타내져 있다. 이 X-선 그림으로부터 acetonitrile과의 팽윤시에만 어느 정도 sharp한 (001)-interference가 나타남을 알 수 있다. 모든 다른 경우에는 interference가 넓게 퍼진 상태를 취한다. 따라서, 이러한 경우에는 층간거리 역시 많은 오차를 초래하게 되므로, 이러한 사실을 층간거리의 확장에 대하여 논의할 경우 고려해야만 한다.

팽윤거동의 결과로부터 toluene과 n-decanol을 제외한 실험에 사용된 모든 팽윤액체가 [RCOOH]-Montmorillonite와 층간화합물을 형성한다는 사실을 알 수 있다.

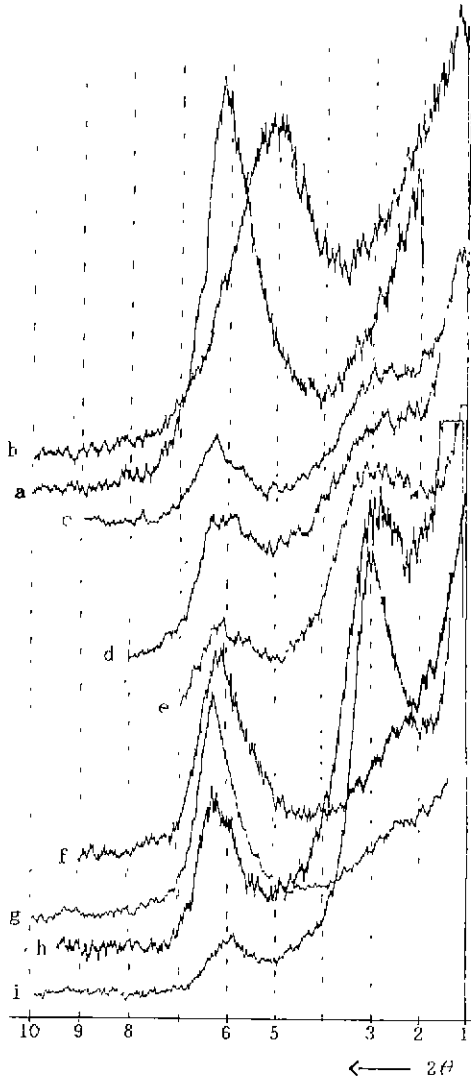


Fig. 3. XRD-patterns after swelling of dried [RCOOH]-Montmorillonite.

- (a) starting substance, dried im high vaccum (Fig. 2d) (=sample a)
- (b) sample a with dist. water
- (c) sample a with ethanol
- (d) sample a with butyronirile
- (e) sample a with propionitrile
- (f) sample a with n-decanol
- (g) sample a with toluene
- (h) sample a with methanol
- (i) sample a with acetonitrile

그러나 삽입된 분자들과 유기양이온이 층사이에서 이루는 배열상태는 부분적으로 아주 상이하다. 증류수와의

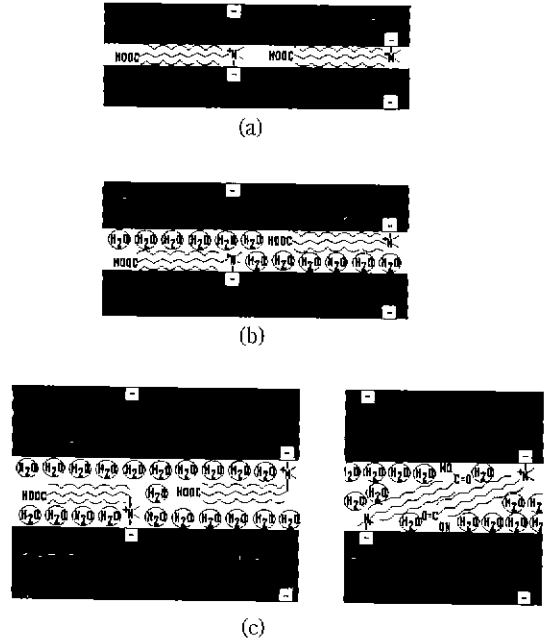


Fig. 4. (a) [RCOOH]-cations lie flat between the silicate layers ($\delta \cong 14.54 \text{ \AA}$, dried im high vaccum), (b) [RCOOH]-cations lie flat, and additionally water is intercalated (under H_2O : $\delta \cong 17.44 \text{ \AA}$), (c) under H_2O , [RCOOH]-cations either lie flat with H_2O -layers (left), or [RCOOH]-cations link about 30° to silicate layer: hole space is filled with water(right) ($\delta \cong 18.49 \text{ \AA}$)

팽윤시에는 유기양이온이 층사이에 여전히 수평하게 위치할 것이라는 사실은 의심할 여지가 없다. Fig. 4에 규산염층(silicate layer) 사이에서 취할 수 있는 가능한 배열상태가 도식적으로 나타내져 있다. Fig. 4a는 층사이에 수평하게 위치한 [RCOOH]-Montmorillonite의 상태를 나타내 준다. 수용액하에서 팽윤될 경우에는 Fig. 4 b에서의 같이 hole space에 수분이 적게 들어 있는 경우 (이는 수분을 고진공하에서 완전히 제거해 준 뒤, 수용액하에서 재팽윤을 시켜 줄 경우에 나타나는 현상임)와 Fig. 4c의 경우에서의 같이 층사이에 수분이 많이 침입된 경우가 있다. 이 경우에는 그림에서 보듯이 두 가지 상태가 있을 수 있다. 그림의 오른쪽과 같은 배열상태에서는 [RCOOH]-cation이 규산염층(silicate layer)에 대하여 30° 의 각도를 이루는 이상적인 all-anti-conformation을 취하게 된다. 이때, 빈 hole space는 불분자로 채워지게 된다. 그러나 층간거리로부터는 왼쪽과 오른쪽의 두 상태 중 어느 상태가 존재하는지 구별할 수 없다.

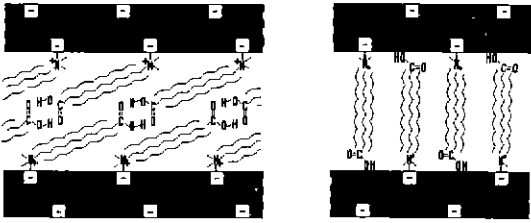


Fig. 5. [RCOOH]-Montmorillonite after swelling under methanol, acetonitrile or propionitrile left: idealized [RCOOH]-bilayer, linked about 30° right: idealized [RCOOH]-monolayer, stand vertically hole spaces are filled with intercalat-molecules.

커다란 층간거리의 확장을 나타내는 시료들에 대해서도 역시 여러가지 해석이 가능하다. 이 가운데 가장 중요한 두 가지 가능성이 Fig. 5에 도식적으로 표시되어 있다. 이러한 경우, 층사이에 삽입된 강한 극성을 띠는 분자들의 영향으로 인해, 양이온 [RCOOH]의 알킬사슬(alkyl chain)이 다소 수직하게 배열됨으로써(Fig. 5의 오른쪽) 층간거리가 확장되어 hole space가 팽윤액체로 채워질 수 있게 된다. 층간거리로부터는 어느 상태인지 구별할 수 없는 두 경우 중 한 경우가 역시 Fig. 5의 왼쪽에 표시되어 있다. 이 경우 [RCOOH]-양이온은 규산염층에 대하여 30°의 각도로 double layer(이중층)를 형성하며, 여기서도 역시 hole space는 삽입된 팽윤액체분자들에 의해 채워질 수 있다. 이러한 경사진 double layer의 층간거리는 규산염에 수직하게(Fig. 5의 오른쪽) 배열된 [RCOOH]-양이온의 monolayer(단층)로부터 얻어지는 층간거리와 동일하다.

그러나, Fig. 5의 두 상태는 너무 단순화된 것이다. 즉, methanol, ethanol, acetonitrile, propionitrile 및 butyronitrile 등의 층사이에 삽입된 분자들이 양이온 사이의 빈공간(hole space)에만 위치하게 된다면, 삽입된 화합물이 어떤 화합물이나에 관계없이 오차한계내에서 항상 동일한 층간거리가 얻어지게 될 것이다. 그러나, 팽윤실험에 사용된 여러 분자들이 상이한 층간거리를 나타내 보여주는 점으로 미루어 보아, 팽윤액체분자들 자체 역시 층간거리확장에 일조를 함에 틀림이 없다. 팽윤액체분자들은 아마도 Fig. 5의 오른쪽 배열의 규산염층과 free carboxyl-group 사이에 끼어 들어가거나, 또는 Fig. 5의 왼쪽 배열의 double layer 사이에 있는 carboxyl기의 끝에 위치하게 될지도 모른다.

메탄올이 삽입되어 얻어진 메탄올-층간화합물과 에탄올이 삽입되어 얻어진 에탄올-층간화합물 사이의 층간거리차는 2.52 Å이다. 또 이에 상응하는 acetonitrile-층

간화합물과 propionitrile-층간화합물 사이의 층간거리는 약 1.92 Å이며, propionitrile-층간화합물과 butyronitrile-층간화합물 사이의 층간거리치는 2.65 Å이다. 몬트모릴로나이트층 사이에 삽입된 분자들 가운데 층간거리를 결정지어 주는 부분이 각각 어떤 규칙에 따라 규산염층(silicate layer)에 배열된다고 하면, ethanol-methanol-complex 사이의 층간거리차와 butyronitrile-propionitrile-complex 사이의 층간거리차를 서로 비교해 볼 수 있다. 이들 층간거리차는 절대값으로 볼 때 각각 2.52와 2.65 Å으로 비교적 비슷하다고 볼 수 있다. 반면에 propionitrile-complex와 acetonitrile-complex 사이의 층간거리는 훨씬 더 작다(1.92 Å). 이 결과는 당연하다고 볼 수 있는데, 그 이유는 acetonitrile 분자가 nitrile-group으로 인해 자체적으로 선형분자(linear molecule)를 형성하기 때문이다.

Fig. 5에 나타내진 바와 같이 모든 경우에 있어서 (001)-interference가 비교적 넓은 편이다. 이러한 사실은 각 층간거리값이 비교적 커다란 오차를 수반하게 됨을 의미한다. 더우기, 단 한 가지의 크기변화에 의거해서 분자들이 층사이에 이루는 배열상태에 대하여 논한다는 것은 상당히 과감한 시도이다. 따라서, 여기서 논의된 사항은 변화가 어떠한 영역내에서 일어나며, 또 어떤 단순한 이상적인 배열상태를 이용하여 실험실에서 관찰된 층간거리의 크기정도를 올바르게 설명할 수 있을까 하는 점만을 의미해 준다는 사실을 주지해야 한다.

4. 결 론

[RCOOH]-cation과 Na-Montmorillonite를 양이온교환반응시켜 얻은 organophilic [RCOOH]-Montmorillonite에 대한 분석결과는 다음과 같다;

- 1) 양이온교환반응후의 젖은 상태하에서의 X-선 회절 분석결과 19.62 Å의 층간거리가 얻어졌다(=시료 ①).
 - 2) 시료 ①을 halide가 제거될 때까지 증류수로 세척해 준 후에는 18.71 Å(4번 세척후) 및 18.49 Å(8번 세척후; 시료 ②)의 층간거리가 각각 얻어졌다.
 - 3) 시료 ②를 고진공상태하에서 65°C로 건조시켜 준 후에는 층간거리가 14.5 Å으로 낮아졌다(=시료 ③).
- 이렇게 해서 얻은 시료 ③, 즉 고진공상태하에서 건조된 [RCOOH]-Montmorillonite가 팽윤용액하에서도 층간화합물을 형성하는지의 여부에 대한 실험결과는 다음과 같다;
- 4) toluene 및 n-decanol하에서는 층간거리가 실질적으로 확장되지 않았다.

5) 증류수하에서는 2.9 Å의 층간거리 확장이 발생하였다. 이러한 층간거리의 증가는 절대치의 관점에서 볼 때, 물분자의 직경보다도 더 작은 값이다. 따라서, 이러한 물분자들은 층사이에 존재하는 hole space로 들어가 자리를 차지하기 때문에 약간의 층간거리확장만 부가적으로 일어나게 된다.

6) 모든 다른 팽윤액체하에서는 층간거리가 상당히 확장되었다. 측정된 층간거리값은 30.47과 35.04 Å 사이에 놓인다. 따라서, 이러한 상태하에서는 [RCOOH]-Montmorillonite의 재배향이 크게 일어나게 된다. 그렇지 않고서는 이러한 커다란 층간거리의 확장은 불안정하게 된다.

결과적으로 본 실험으로부터 organophilic [RCOOH]-Montmorillonite가 여러가지 팽윤액체하에서 층간화합물을 형성한다는 사실을 알 수 있었다. intercalat-molecule(팽윤액체)과 [RCOOH]-cation 사이의 관계 및 층간거리확장에 따른 [RCOOH]-cation의 가능한 층간재배열상태는 Fig. 4와 5에 나타내진 바와 같다.

감사의 글

본 논문은 1992년도 교육부지원 학술진흥재단의 자유공모(지방대육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. Holleman. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100, verb. und stark erw. Aufl. von Nils Wiberg, Berlin; New York: de Gruyter, 1985.
2. M.I. Rozengart, G.M. Vyunova and G.V. Isagulyants, "Layered Silicates as Catalysts," *Russian Chemical Reviews*, 57(2), 115 (1988).

3. Armin Weiss, "Organische Derivate der Glimmerartigen Schichtsilicate," *Angew. Chem.*, 75, 113 (1963).
4. G. Lagaly und Armin Weiss, "Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberfl chen (IV. Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten)," *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 243, 48-55 (1971).
5. U. Hofmann, "Aus der Chemie der hochquellh igen Tone(Bentonite)," *Angew. Chemie*, 68. Jahrg. 1956, Nr. 2.
6. U. Hofmann, "Aus der Chemie des Tones," *Angew. Chem.*, 80(18), 736-747 (1968).
7. Peter Brunner, "Studien über n-Alkylkomplexe von Montmorilloniten mit 3d-bergangsmetalkationen und über Katalytische Reaktionen von Oleylalkohol am Montmorilloniten," Dissertation, München 1977.
8. K. Kuhn, "Beeinflussung der Sorptionseigenschaften von organophilerten Bentoniten," Diplomarbeit, Uni. München 1985.
9. K. Kuhn and A. Weiss, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* 4, 141-159 (1988).
10. 조성준, 김종옥, "Model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(I)," *요업학회지*, 5(1), 78 (1992).
11. Organikum, 2. berichtiger Nachdruck der 15. bearbeiteten Auflage, VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN Berlin (1981), s. 499.
12. Ulrich Hofmann, Kurd Endell und Diedrich Wilm, "R ntgenographische und Kolloidchemische Untersuchung ber Ton," *Angew. Chemie*, 540 (1934), Nr. 30.
13. C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Edition 3. Band 1.
14. H. Messe u. H. Meier u. B. Zeeh, *Spektroskopische Methode in der orgn. Chemie*, 2. Aufl. Georg Thieme Verlag (1984).
15. H.G nzler u. H.Böck, *IR-Spektroskopie*, Chemie. Physik Verlag, 1975, 213-217