

## 고체-고체 반응을 통한 유기기로 치환된 몬모리로나이트의 합성

최 현 국\* · 류 정 결 · 유 성 구 · 김 봉 식 · 서 길 수<sup>†</sup>

영남대학교 공과대학 응용화학공학부, \*상주대학교 화학공학과  
(1999년 5월 19일 접수, 1999년 8월 4일 채택)

### Preparation of Organically Modified Montmorillonite by Solid-Solid Reactions

H. K. Choi\*, J. G. Ryu, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

(Received May 19, 1999; accepted August 4, 1999)

요 약: Sodium montmorillonite( $\text{Na}^+$ -MMT)와 알킬 암모늄 브로마이드(스테아릴트리메틸 브로마이드와 세틸트리메틸 브로마이드)를 일정한 온도와 가압 하에서 고체-고체 반응시켜 유기 montmorillonite(MMT)를 합성하였다. 고체-고체 반응에 의해 얻어진 복합체는 통상적인 수용액법에 의해 얻어진 복합체와 유사하였다.

**Abstract:** Organically modified montmorillonites were synthesized from sodium montmorillonite and alkylammonium halids (stearyltrimethyl bromide and cetyltrimethyl bromide) by solid-solid reactions. The structure of the products by solid-solid reactions was similar to that observed in a conventional solution method.

**Keywords:** solid-solid reaction, sodium montmorillonite, nanocomposite

#### 1. 서 론

운모나 몬모리로나이트(montmorillonite, 이하 MMT)와 같은 이온 교환능이 있는 점토광물의 층간에 유기분자를 삽입시켜, 유기금속착체, 유기/무기 혹은 고분자 등을 포접하는 복합체는 삽입되는 분자의 형상 및 크기, 극성기의 유무, 층격자의 전하밀도분포에 따라 특이한 배열상태를 보이기 때문에 학술적 및 실용면에서 많은 주목을 받고 있다[1-7].

특히 무기 증점제의 용도로 공업적으로 사용되는 유기 벤토나이트는 친수성인 MMT와 onium염(예: 암모늄염, 포스포늄염)을 반응시켜 제조하는데, 이 반응은 MMT를 물에 충분히 분산시킨 후 onium염을 가하여 이온교환 반응을 시킨 다음 원심분리와 여과의 단계를 거치는 공정으로 구성되어 있으며, 이때 다량의 물이 사용되는 문제점을 갖고 있다. 이미 친수성 고분자인 Poly(ethylene oxide)를  $\text{Na}^+$ -MMT에 용융삽입법으로 직접 삽입할 수 있음을 보고하였다[8].

이에 본 연구에서는 고체-고체 반응을 통하여 guest인 유기 암모늄염을 host인 MMT에 삽입시켜 유기 벤토나이트 제조를 시도하였다. 즉 stearyltrimethylammonium bromide(STA)와 cetyltrimethylammonium bromide(CTA)를 MMT에 삽입하여 STAMMT와 CTAMMT를 제조하고 X-선 회절(X-Ray Diffraction, XRD)과 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 각각의 구조적 특성을 조사하였으며, thermogravimetry analyzer(TGA)를 이용하여 이들의 열적 거동을 파악하였다. 그리고 수용

액법에 의해 합성한 STAMMT와 CTAMMT와 비교 분석하였다.

#### 2. 실 험

##### 2.1. 재 료

$\text{Na}^+$ -MMT는 Kunipia F(일본 Kunimine사 제품)을 정제하여 사용하였으며, 이것의 양이온교환능(cationic exchange capacity; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g였다. 그의 본 연구에서 사용된 STA 및 CTA를 포함한 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 곧장 사용하였다.

##### 2.2. STAMMT와 CTAMMT의 합성

전보[8,9]에 기술된 방법에 의해 정제된  $\text{Na}^+$ -MMT를 얻고 이를 동결건조 후 분급하여 53  $\mu\text{m}$  이하 부분만 다음 반응에 이용하였다. 우선 STA와  $\text{Na}^+$ -MMT를 각각 무게비로 25:75로 잘 혼합하여 70  $^{\circ}\text{C}$ 에서 500  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 힘을 가하여 pellet로 만든 후, 250  $^{\circ}\text{C}$ 에서 일정시간 동안 고체-고체 반응을 시켜 STAMMT를 얻었다. CTAMMT도 동일한 방법으로 합성하였다. 한편, 수용액법에 의한 STAMMT와 CTAMMT의 합성은 전보[9]의 방법을 따랐다.

##### 2.3. XRD, TEM 및 TGA

Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 STAMMT 및 CTAMMT의 X-ray 회절 패턴을 얻었다. 또 실리콘계층에 STA 및 CTA의 삽입 정도를 관찰하기 위하여 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600의 TEM을 사용하였다. 한편, TEM용 샘플은

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: gssur@yucc.yeungnam.ac.kr)

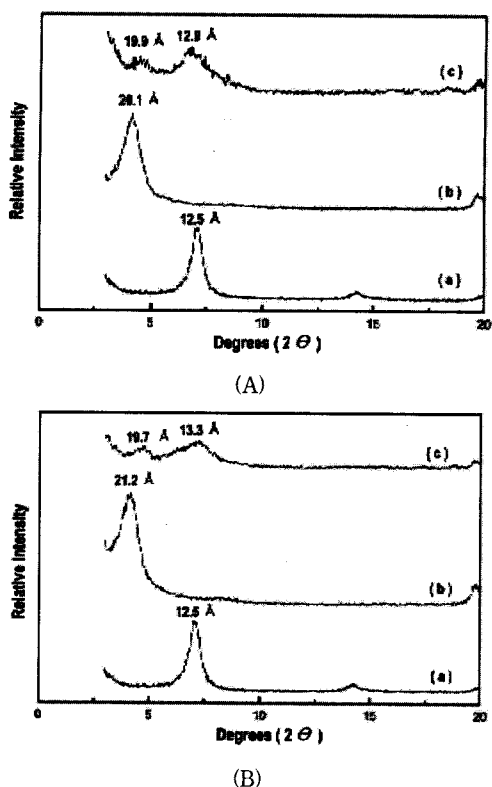


Figure 1. X-Ray diffraction patterns of (A) CTAMMT and (B) STAMMT: (a) pristine Na<sup>+</sup>-MMT, (b) solution reaction and (c) solid-solid reaction.

embedding 시약(Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 60 °C로 중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70~90 nm로 잘라 만들었다. 열적 성질은 질소 (50 mL/min) 분위기 하에서 TGA(Polymer Laboratories TGA 1500)로 승온속도 20 °C/min으로 올리면서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

MMT는 층간에 교환이 가능한 양이온을 지니고 있으며, 다양한 유기 양이온과 이온 교환반응을 통하여 유기/무기 복합체를 형성할 수 있는 층상광물이다. 유기/무기 복합체는 주로 수용액중에 MMT를 분산시킨 후, 유기 암모늄염을 가하여 이온교환 반응을 시키기 때문에 다량의 물을 사용하는 단점이 있다. 이에 따라, STA와 CTA를 MMT와 일정한 온도와 압력하에서 고체-고체 반응을 시킨 복합체와 통상의 이온교환 방법인 수용액법으로 얻은 복합체를 비교 분석하였다.

먼저 MMT에 CTA와 STA를 각각 고체-고체 반응과 수용액법에 의해서 삽입시킨 CTAMMT와 STAMMT의 XRD패턴을 Figure 1에 나타내었다. 수용액법에 의해 얻어진 CTAMMT(Figure 1(A))와 STAMMT(Figure 1(B))의 실리케이트층간 간격이 각각 20.1과 21.2 Å으로 나타났으며 순수 MMT의 층간 간격이 12.5 Å임을 감안하면, 복합체가 형성되면 층간 거리가 7.6, 그리고 8.7 Å이 늘어남을 알 수 있었다. 또 고체-고체 반응에 의해서는 층간 간격이 19.9과 19.7 Å로 나타나 복합체가 형성되면서 층간 거리가 7.4와 7.2 Å이 늘어남을 알 수 있었다. 따라서 통상적인 수용액법과 마찬가지로 고체-고체 반응에 의해서도 복합체가 쉽게 형성됨을 알 수 있었다. 그런데, STA경우 수용액법을 통해 합성한 복합체는

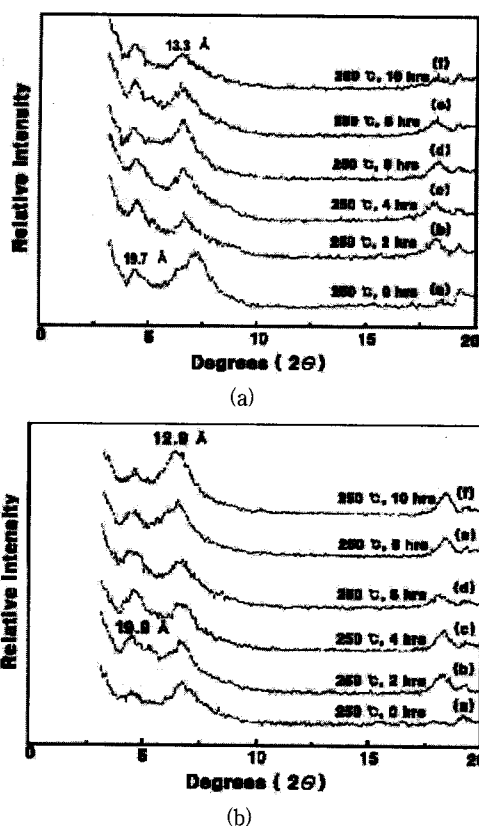


Figure 2. X-Ray diffraction patterns of (a) CTAMMT and (b) STAMMT.

8.7 Å 증가한 반면, 고체-고체 반응을 통해서서는 7.2 Å 증가에 그쳤다. 따라서, 고체-고체 반응에서는 유기화합물의 크기가 크짐에 따라 실리케이트 층간에 유기화합물의 삽입이 어렵다는 사실을 알 수 있었다. 또, 탄소 체인의 반데르발스 반경을 고려하면, 본 연구에서 관찰된 스테아릴트리메틸암모늄 이온은 MMT의 실리케이트 층내에서 2중층을 이루고 있는 것으로 판단되었다.

Figure 2는 고체-고체 반응을 통하여 얻은 반응물을 250 °C로 고정하고 경시 변화에 따른 반응물의 XRD패턴을 도시한 것이다. Figure 2(a) 및 2(b)는 CTAMMT와 STAMMT이며 두 반응물 모두 250 °C에서 2시간이 경과함에 따라, 거의 동일하게 두 개의 피크가 공존함을 알 수 있었다. 이에 따라 통상적인 수용액법은 이온 교환 반응에 의해 균일한 복합체가 얻어지는 반면, 고체-고체 반응에서는 실리케이트층 사이에 유기 암모늄 이온이 불완전하게 치환된 복합체가 얻어짐을 알 수 있었다.

수용액법과 고체-고체 반응을 통하여 합성한 CTAMMT 및 STAMMT의 TEM사진을 Figure 3에 나타내었다. (a)와 (b)에서 보는바와 같이, 유기 암모늄 화합물인 CTA가 MMT내에 삽입되는 경우에는 실리케이트층이 완전 분리(exfoliation)되는 것이 아니라, 실리케이트층 7~10개가 뭉쳐진 상태로 분산되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 STA경우에도 CTA의 경우와 유사한 결과를 얻었다.

고체-고체 반응에 의해 합성한 CTAMMT와 STAMMT의 반응 시간에 따른 열 안정성을 TGA로 관찰하여 Figure 4에 도시하였다. Figure 4(a)는 70 °C, 500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 CTAMMT를 제조한 즉시 얻은 TGA 곡선이며, Figure 4(b)는 CTAMMT를 250 °C로 고정하고 10시간 방치 후의 TGA 곡선으로 4(b)가 4(a)에 비해서 열 안정성이 우수함을 알 수 있었고 STAMMT도 동일한 결과를 얻었다. 따라서, 실리케이트층사이로 삽입된 CTA나

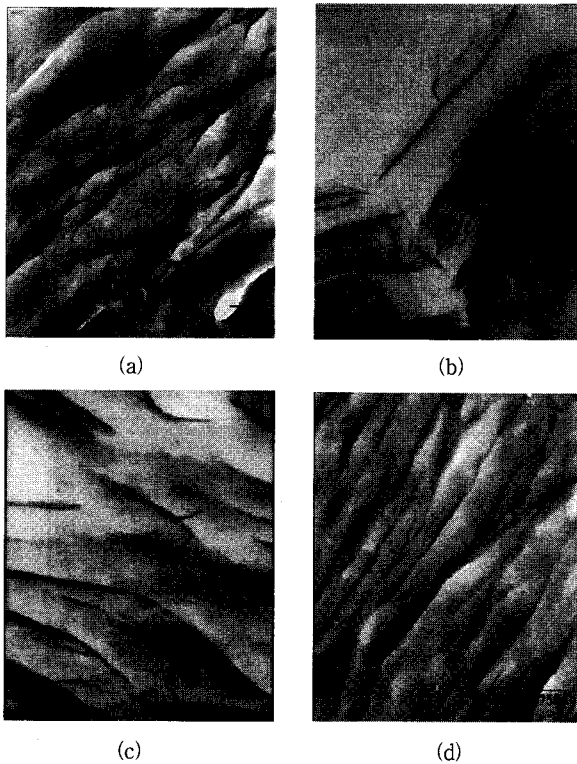


Figure 3. TEM image( $\times 80,000$ ) of composites in different physical states: (a) CTAMMT(solution reaction); (b) CTAMMT (solid-solid reaction); (c) STAMMT(solution reaction); (d) STAMMT(solid-solid reaction).

STA는 열에 의해 더욱 안정하다는 사실을 알 수 있었다. 따라서, 수용액법 뿐만 아니라, 고체-고체 반응법을 적용하여 유기/무기 복합체를 합성 할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

통상적인 수용액법과 마찬가지로 고체-고체 반응을 통해서도 MMT내 실리테이트의 층간에 존재하는 양이온과 CTA 및 STA가 이온 교환반응이 쉽게 일어나 층간 거리가 각각 7.4와 7.2 Å이 늘어남을 알았고, 이를 TEM으로 확인하였다. 따라서, host와 guest가 모두 고체인 경우에는 고체-고체 반응법을 적용할 수 있음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

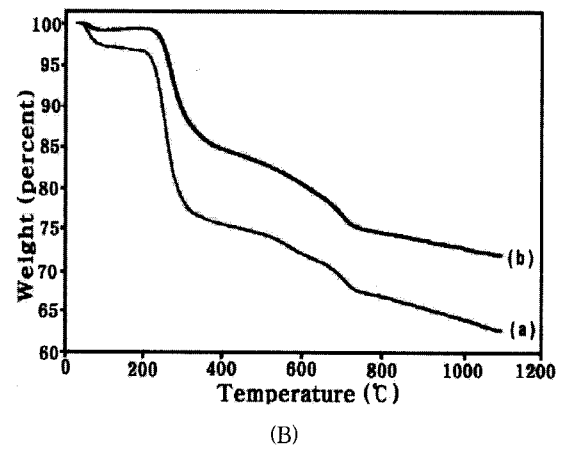
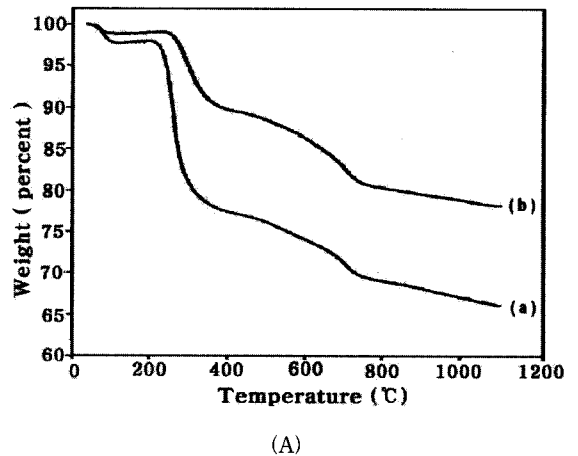


Figure 4. Thermogravimetric analysis curve of (A) CTAMMT, (B) STAMMT; (a) 0 hr; (b) after 10 hrs.

참 고 문 헌

1. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983).
2. P. L. Shao, K. A. Mauritz, and R. B. Moore, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 873 (1996).
3. S. Wong, R. Vaia, S. Vasudevan, E. P. Giannelis, and D. B. Zax, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7568 (1995).
4. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
5. L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).
6. H. L. Frisch and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **8**, 1735 (1996).
7. G. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
8. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, **23**, 456 (1999).
9. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).