

Model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구 (I)

조성준 · 김종옥
배재대학교 이공대학 무기재료공학과

A Study of Intercalations-complexes of Montmorillonite as Model-Systems

Sung-Jun CHO and Jong-Ock KIM
Dept. of Inorganic Materials Eng. Pai Chai University

양이온 교환반응에 의해 몬트모릴로나이트내의 금속 양이온을 긴 chain을 갖는 유기 양이온 *tenside*로 치환시킴으로써 물성이 다른 몬트모릴로나이트의 층간화합물을 형성하게 된다. 이러한 층간화합물은 공업적으로 아주 광범위하게 이용되는가 하면, *model-systems*로서 물질의 거동을 밝혀내는 학문적 연구에 또한 많이 이용되기도 한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 몬트모릴로나이트의 층간화합물을 형성하여 여러 상이한 조건하에서의 이들의 거동에 대하여 연구했다.

By cation-exchange-reaction long-chain organic cationic *tensides* can be intercalated in the montmorillonite layer space, and thus intercalations-complexes of montmorillonite with different properties of materials can be obtained. Such intercalations-complexes are finding strong technical appliances in many areas and are also used very often as *model-systems* for studying behaviors of materials. Therefore in this research intercalations-complexes of montmorillonite with organic cationic *tensides* as *model-systems* were synthesized and their behaviors under various different conditions were studied.

Keywords ; Intercalations-complex, Montmorillonite, Cation-exchange-reaction, organic cationic *tenside*, Silicate-layer, basal spacing

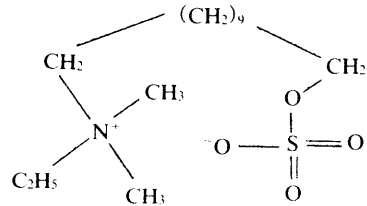
1. 서 론

몬트모릴로나이트는 smectite group에 속하는 layer-silicate로 결정내에서의 팽윤으로 인해 자체 부피를 증가시킬 수 있다. 이와 같이 팽윤성이 좋은 몬트모릴로나이트는 공업적으로 아주 다양하게 이용되고 있다. 특히 층간에 존재하는 금속 양이온이 긴 chain을 갖는 유기 양이온으로 교환됨으로써 물성이 다른 층간화합물이 형성되고, 이러한 층간 화합물은 안료, 점성이 강한 페인트, 고온에 사용되는 grease, 접착제, cosmetic등의 첨가제로 사용되는 등 그 이용도가 다양하다.

이와 같이 다양하게 이용되는 몬트모릴로나이트의 층간화합물은 여러 상이한 조건하에서의 거동을 밝혀내는 model-system으로서도 또한 많이 이용되고 있다. 적어도 하나의 긴 alkyl chain을 갖는 n-alkylammonium-cation은 몬트모릴로나이트의 층 내부에서 다른 극성을 갖는 화합물질이 존재할 경우 아주 안정된 bilayer층을 형성한다. 그러한 ammonium-화합물내의 alkyl chain의 ω-위치에 산성을 띄는 group이 형성되고, 이러한 분자들이 또한 bilayer층을 형성할 수 있다면, 이러한 system은 soap lamella의 model로 이용될 수 있을 것이며, 이는 정규 soap lamella에 비해서 다음과 같은 장점을 가질 수 있다; 즉 몬트모릴로나이트의 층간격자가 주기성을 띄고 있으므로 이에 상응해서 그러한 bilayer층역시 주기적으로 반복될 것이며, 따라서 이러한 경우에는 soap lamella의 거동이 정확한 X-선 회절분석에 의해 밝혀질 수 있을 것이다. 이러한 방법으로 전해질을 포함하지 않는 수용액계(diluted system) 및 전해질을 포함하는 수용액계내에서의 soap lamella의 거동에 대한 지금까지의 사례 내지는 제안을 확증하거나 또는 반증할 수 있게 된다.

이러한 관점에서 soap lamella를 형성하는 이온과 유사한 구조를 취하는 n-alkyl-화합물, 즉 유기염이온(그림 1 참조)을 선택하여 몬트모릴로나이트의 층간화합물을 생성하고, 극성을 갖는 화합물질이 존재할 경우에 이 유기염이온이 몬트모릴로나이트내에서 어떠한 거동을 취하는 가에 대하여 살펴보고, 또 동시에 위의 내용에 상응하는 bilayer층(그림 1 참조)을 형성할수 있는가의 여부에 대하여 연구해 보고자 했다. 이러한 n-alkyl-화합물(유기염이온)로는 이 화합물의 한 끝에는 quaternary ammonium group이 위치하고, 다른 한 끝에는 acid

group이 위치하는 화합물을 택했으며, 가능한 acid group으로는 sulfate group을 선정했다, 즉 model substance로 다음과 같은 긴 chain을 갖는 betaine-화합물을 선택했다.



11-sulfato-n-undecyl-dimethylethlammoniumbataine
(이후 R₁₁OSO₃⁻로 줄여서 사용)

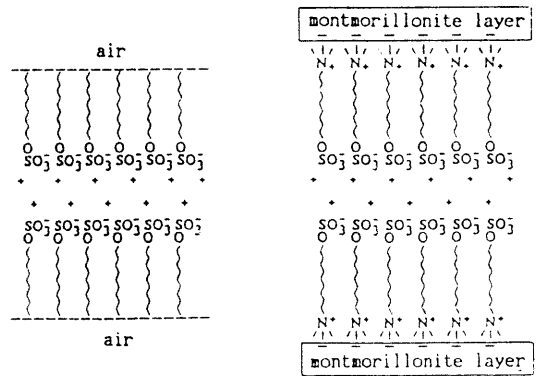
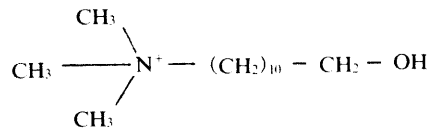


Fig 1. Comparison of a tenside-stabilized foam-lamella (left) with an intercalations-complex of montmorillonite with 11-sulfato-n-undecyl-dimethyl-ammonium(right)

그러나 몬트모릴로나이트에 있어서의 이러한 betaine-화합물의 거동에 대해 지금까지 하등의 경험 내지는 연구가 없었기 때문에 우선적으로 다음과 같은 유기 양이온 화합물에 대한 거동에 대해 조



11-hydroxi-n-undecyl-dimethylethlammonium
(이후 R₁₁OH로 줄여서 사용)

사해 보았다.

긴 alkyl chain을 갖는 유기 양이온은 몬트모릴로나이트내에서 층간 양이온과 아주 쉽게 교환되어 지고, 따라서 Ion-exchange-isotherm-curve가 초기에 상당히 가파르게 올라 간다. 이러한 초기의 가파른 정도는 긴 alkyl chain이 길수록 더욱 증가한다.

극성을 갖는 적절한 유기 용매하에서의 팽윤시에 유기 양이온은 몬트모릴로나이트내에서 bilayer층을 형성하며, 이러한 bilayer층내에서 긴 alkyl chain은 흔히 all-trans-conformation형태로 위치한다. 그러나 S. Fitz의 박사학위 연구에서는 alkyl chain의 ω -위치에 극성을 갖는 원자, 예를 들어 염소원자 또는 브롬원자가 존재할 경우 n-alkylammonium ion이 의아스럽게도 완전히 다른 거동을 취하고 있음이 관찰되었다. 이러한 경우 all-trans-conformation형태는 일반적으로 더 이상 얻어지지 않는다.

이러한 이유로 해서 model substance로 선정된 ω -hydroxi-alkylammonium-ion도 역시 정규 n-alkylammonium-ion의 거동과는 상당히 벗어난 특성을 보여 줄 수 있을 지도 모른다. 정상적인 거동으로부터의 이러한 이탈현상은 ω -브롬-화합물에 있어서보다 더욱 두드러질 것으로 기대되며, 이는 hydroxi(OH)-화합물이 silicate layer의 산소원자와 수소결합(hydrogen bond)을 형성할 수 있고, 따라서 quaternary ammonium group뿐만 아니라 hydroxi-chain의 끝부분 역시 음으로 하전된 silicate layer에 위치하게 되기 때문이다. 더욱 더 두드러진 현상은 위에 언급된 betaine과의 관계에서 유래되는 차이에서 나타난다. 이 경우 근본적으로 두가지 가능성이 생기게 된다; 첫째로, betaine이 cation-exchange-ability에 영향을 끼치지 않고 형식상(formally) 중성분자로서 몬트모릴로나이트내에 삽입될 수 있다. 둘째로, 적절한 pH-조건하에서는 betaine이 양이온 형태로 전환됨이 가능하게 되는데, 이 경우에는 양이온 교환(cation exchange)이 가능할 수도 있게 될 것이다. 그렇게 되면 많은 흥미있는 연구를 위한 다양한 실험적인 가능성이 얻어지게 될 것이다. 그러나 몬트모릴로나이트가 화학적으로 여전히 안정한 상태에 있는 그러한 pH-영역내에서 상당히 강한 acid sulfate group의 경우 이의 양이온 형태가 생성될 수 있느냐 하는 문제는 아직 해결되어야 할 과제로 이 역시 본 연구에서

다루어 질 것이다.

연구의 초기 기반을 넓히기 위해 6-hydroxi-n-hexyldimethylethylammonium-ion(이후 R_6OH 로 줄여서 사용)에 대한 유사한 실험이 또한 우선적으로 수행되어졌다.

2. 실험

2.1. 몬트모릴로나이트의 정제

실험에 사용된 몬트모릴로나이트는 Ca-Montmorillonite로, 이는 몬트모릴로나이트 광물 이외에도 약 10%의 quartz, 소량의 mica 및 cristobalite 등과 같은 다른 광물을 함유하고 있다. 따라서 우선적으로 몬트모릴로나이트를 다음과 같은 방법으로 정제(refining)하여 균질화(homogenizing) 했다.

Ca-Montmorillonite, Na_2CO_3 및 NaCl를 증류수와 혼합하여 균일한 분배가 이루어질 때까지 흔들어서 주었다. 이와 같이 해서 얻은 suspension을 약 10분 동안 조용히 세워 놓았다. 그리고 나서 homogeneous dispersion을 가라 앉은 불순물로부터 분리시켰으며, 이러한 과정을 이렇다할 불순물이 가라앉지 않을 때까지 계속해서 반복 했다. 이렇게 해서 얻은 Na-Montmorillonite를 본 실험에 사용하였다.

2.2. 양이온 교환 반응(cation-exchange-reaction)에 의한 R_6OH Cl 과 montmorillonite(R_6OH - Mont.) 및 $R_{11}OH$ Br 과 montmorillonite($R_{11}OH$ - Mont.)로부터의 organophilic montmorillonite의 생성

정제된 Na-Montmorillonite를 증류수와 혼합하여 intensive하게 저어 주었다. 이렇게 해서 얻어진 homogeneous suspension을 tenside(R_6OH Cl 내지 $R_{11}OH$ Br)와 증류수를 혼합해서 얻은 solution과 섞은 후 일정 시간동안 저어 주었다. 그리고 나서 약 65°C에서 적어도 48 시간 이상 놓아 두되, 이따금 흔들어서 주었다.

2.3. 결과 및 고찰

2.3.1. 교환 용액하에서 R_6OH - 및 $R_{11}OH$ -Montmorillonite에 대하여 얻은 결과

위의 2.2.절에 의거하여 생성된, 여전히 교환 용액하에 놓여 있는 organophilic R_6OH - 및 $R_{11}OH$ -Montmorillonite를 다음과 같은 상태하에서 X-선 회절분석으로 조사했다:

- 교환된 용액을 원심 분리기로 분리한 후 젖은 상태하에서 X-Ray 회절 분석 (그림 2a 및 3a=sample a)
- 그리고 나서 시료 a 를 halide가 없어질 때까지 증류수로 세척한 후 젖은 상태하에서 X-Ray 회절 분석 (그림 2 b 및 3b=sample b)
- b)에 의거하여 세척한 organophilic montmorillonite를 증류수와 메탄올의 혼합액 (부피비 1 : 1)으로 2번 세척한 후 여전히 습한 상태하에서 X-Ray 회절분석(그림 2c 및 3c=sample c)
- 시료 c의 일부를 65°C의 고진공 상태하에서 30시간 건조시킨 후 X-Ray 회절분석(그림 2d 및 3d=sample d)

표 2의 결과로 부터 R_6OH -Montmorillonite에 대한 층간거리가 거의 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 한편으로 양이온 교환 반응이 아주 성공적으로 이루어 졌음을 나타내 주고 (왜냐하면 출발물질인 Na-Montmorillonite는 동일 조건하에서 전적으로 다른 거동을 취하기 때문임). 다른 한편으로는 교환용액 또는 증류수(증류수로 세척 후) 하에서 측정된 층간거리 및 메탄올/증류수의 혼합액으로 세척한 후 측정된 층간거리가 모두 오차 범위내에서 거의 차이가 없음을 나타내 준다. 고진공 상태에서 건조시킨 후에는 층간거리가 약 0.4Å 정도 작아 졌다. 이는 증류수 또는 메탄올이 이루는

층간거리에 비해 훨씬 작은 값이다. 따라서 이러한 사실은 액체상태하에서 그와 같은 액상의 분자가 층사이에 존재하다가 고진공 상태하에서 휘발되어 날아 가더라도, 이로 인해 층간거리가 작아지지 않음을 의미하는데, 이는 단지 층사이의 공간(hollow space)만을 메꾸고 있으므로 solvent molecule을 제거하더라도 packing density가 아주 작은 정도 밖에는 변하지 않기 때문이다.

이러한 해설(explanation)을 정확한 해설이라고 간주한다면, $R_{11}OH$ -Montmorillonite가 R_6OH -Montmorillonite와 비교해서 아주 약간만 달라야 함은 쉽게 알 수 있는 일이다. 따라서 $R_{11}OH$ -Montmorillonite에 있어서는 기타 동일한 조건하에서 층간거리가 약간 더 커져야만 하며, 본 실험이 이러한 사실을 확증해 주고 있다. 이 몬트모릴로나이트의 층간화합물의 경우 교환 용액하에서의 층간거리가 17.7Å 이며, 이는 과잉의 유기 양이온을 제거한 후 약 1Å 정도 낮아 졌고, 이어서 메탄올/증류수의 혼합액으로 세척을 한 후에는 또다시 약 0.8Å 정도가 낮아 졌다. $R_{11}OH$ -Montmorillonite의 경우에는 alkyl chain이 훨씬 길기 때문에 가장 밀집된 packing을 얻기가 더욱 어렵다. 때문에 이러한 가장 밀집된 packing은 고진공 상태하에서 건조시킴으로써 비로서 얻어지게 되는데, 본 실험에서도 $R_{11}OH$ -Montmorillonite의 경우 건조후에 층간거리가 또 한번 약 1.8Å 정도 낮아 졌다. 고진공 상태하에서 건조된 후의 R_6 - 와 R_{11} -시료의 층간거리는 거의 같다.

Table 1. Basal spacings(Å), measured in still wet condition in exchange-solution and in dried condition after cation-exchange-reaction

Preliminary treatment of samples	basal spacing(Å) of	
	R_6OH -Mont.	$R_{11}OH$ -Mont.
after more than 48 h exchange-time under exchange-solution (sample a)	14.52	17.72
after four times washing up to free of halide, under H ₂ O (sample b)	14.49	16.74
after two times washing with a mixture of methanol and water(1 : 1), under wet condition (sample c)	14.43	15.96
sample c after 30 h drying in high vacuum at 65°C (sample d)	14.07	14.14

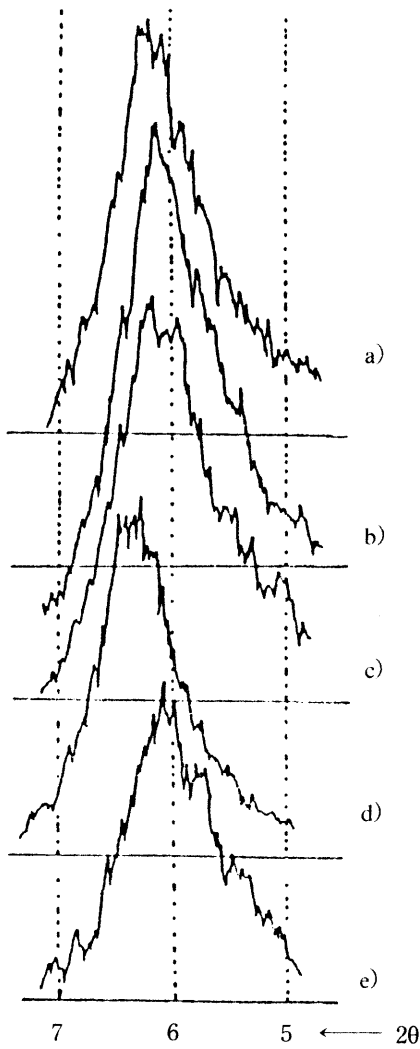


Fig. 2 : (001) of $R_0\text{OH}$ -Montmorillonite

- a) after more than 48 h exchange-time, under exchange-solution(=sample a)
- b) after four times washing up to free of Cl^- under H_2O (=sample b)
- c) after two times washing with a mixture of methanol and water(1 : 1) (under still wet condition) (=sample c)
- d) sample c after 30 h drying in high vacuum at 65°C (=sample d)
- e) after swelling of sample d in water

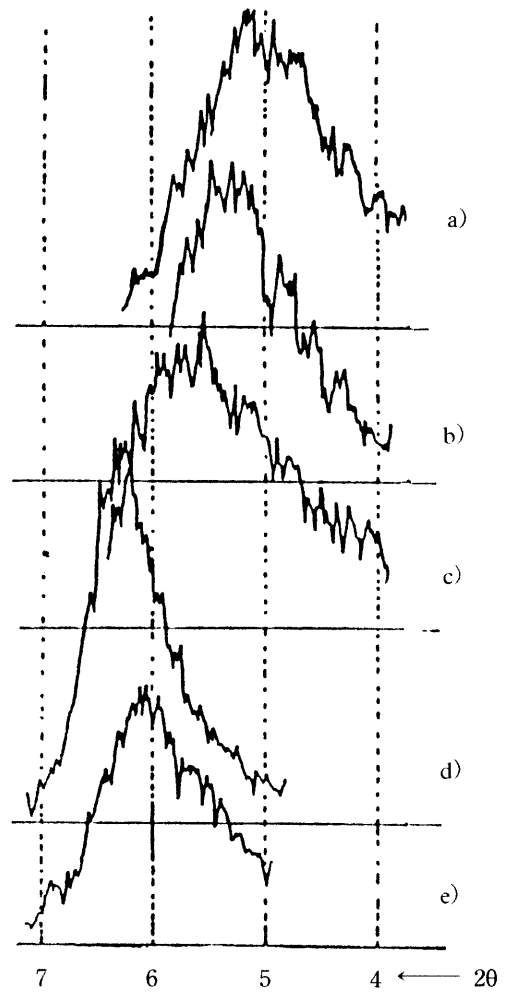


Fig. 3 : (001) of $R_1\text{OH}$ -Montmorillonite

- a) after more than 48 h exchange-time, under exchange-solution (=sample a)
- b) after four times washing up to free of Cl^- under H_2O (=sample b)
- c) after two times washing with a mixture of methanol and water(1 : 1) (under still wet condition) (=sample c)
- d) sample c after 30 h drying in high vacuum at 65°C (=sample d)
- e) after swelling of sample d in water

Table 2. Basal spacings(\AA), obtained in still wet condition after swelling of dried organophilic montmorillonite

	basal spacing(\AA) of	
	$R_6\text{OH-Mont.}$	$R_{11}\text{OH-Mont.}$
after swelling in dist. water	14.75	14.64
after swelling in methanol	14.84	14.92
after swelling in nitrobenzene	14.09	14.17
after swelling in benzonitrile	14.55	14.25
after swelling in n-decyl alcohol	14.23	14.19

2.3.2. $R_6\text{OH-}$ 및 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 의 팽윤 실험 결과

2.3.2.1. 팽윤실험 및 결과

앞 절에 기술된 X-선 회절 분석에 의해 조사된 시료가 증류수하에서 또는 다른 팽윤액체하에서 또 다시 층간거리의 증가를 가져 올 것인가에 대한 실험을 했다.

고진공 상태에서 건조된 $R_6\text{OH-}$ 및 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 를 다음과 같은 팽윤액체와 다루었다:

- a) water b) methanol c) benzonitrile
d) nitrobenzene e) n-decyl alcohol

건조된 시료를 각각 pellet형태의 작은 유리용기 내에서 팽윤물질과 잘 혼합하여 suspension시킨 후, 65°C 에서 2일 이상 보관해 놓았다; methanol-시료는 상온에서 보관했다. 보관중 이들 두 종류의 시료를 가끔 intensive하게 흔들어 주었다. X-선 회절 분석 사진과 측정하여 얻은 결과가 그림 4 및 5와 표 2에 각각 실려 있다.

표 2의 결과와 표 1의 마지막 줄에 있는 값을 비교해 볼 때 water와 더불어 약간의 팽윤이 일어남을 알 수 있다. 이러한 사실은 그림 2 및 3에서 시료 d 와 e를 비교해 봄으로써 또한 분명해 질 수 있다. 위와 같은 사실에 부합해서 하등의 연관된 water layer도 부가적으로 점토층사이에 intercalation될 수 없는데, 이는 층간거리의 확장이 $0.5-0.7\text{\AA}$ 정도밖에 안되기 때문이다. 따라서 유기 양이온층 내에 water가 intercalation됨으로써 동시에 양이온의 배열에 약간의 변화가 일어나 소정의 층간거리 확장이 발생할 수 있는 그러한 빈 공간이 존재함이 틀림없다.

Methanol도 water와 비슷한 거동을 취하고 있

으나, 층간거리 확장은 약간 더 큰 편이며, 따라서 methanol의 methyl group이 유기 양이온의 methylene methyl group과 상호작용(interaction)을 더 잘 하고 있는 것 같다.

Nitrobenzene하에서는 층간거리가 실제로 거의 확장되지 않았다. Nitrobenzene하에서 얻은 표 2의 값은 실험상의 오차한계내에서 고진공 상태에서 건조된 시료에 대하여 얻은 값에 상응한다.

n-decyl alcohol과의 팽윤후에 얻은 결과도 비슷한 관계를 나타내고 있으며, benzonitrile과의 팽윤후에 얻은 결과도 그다지 대수롭지 못하다. 그림 4와 5에 해당 시료에 대한 (001)-interferences가 나타나져 있다. 이로 부터 시료 c 및 e에 있어서 층간거리가 거의 변하지 않았고, 다른 시료들에 있어서는 층간거리에 약간의 변화가 있음을 알 수 있다. 또한 시료 a 및 d에 있어서 전하분포가 아주 균일하지 못하고, (001)-interference의 band 폭이 상당히 넓다.

2.3.2.2. $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 를 formamide 및 urea와 취급한 후에 얻은 결과

상기한 팽윤액체하에서 관찰된 층간거리의 확장이 1\AA 미만일 경우, 이는 하등의 연관된 용매체(팽윤액체)층이 intercalation될 수 없음을 의미한다. Silicate layer와 Water 또는 methanol 또는 강한 dipole molecule인 benzonitrile, nitrobenzene간의 상호작용(interaction)이 층간거리를 크게 확장하기 위해서는 너무 약한것 같다. 이러한 제한을 주는 요인가운데 하나로 삽입(intercalation)된 양이온의 침단에 위치하는 OH-group과 silicate layer의 산 소원자사이에 형성되는 수소결합(hydrogen bond)이 될 수도 있다.

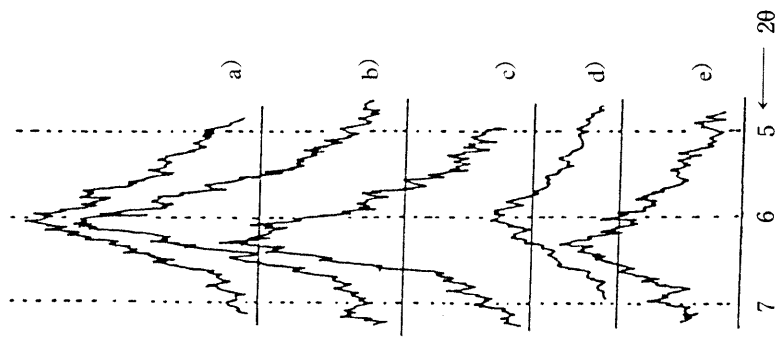


Fig. 4 : (001) after swelling of R₀OH-Montmorillonite
 a) in water b) in benzonitrile
 c) in n-decanol d) in methanol
 e) in nitrobenzene

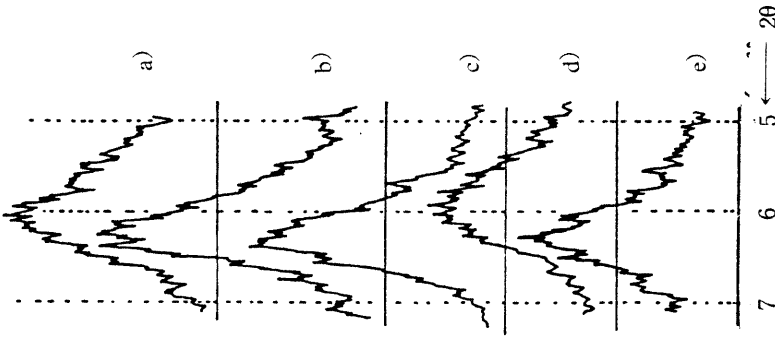


Fig. 5 : (001) after swelling of R₁₁OH-Montmorillonite
 a) in water b) in benzonitrile
 c) in n-decanol d) in methanol
 e) in nitrobenzene

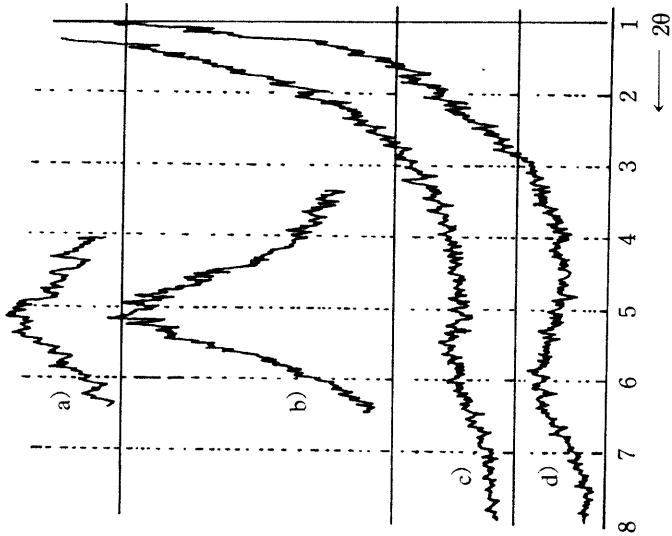


Fig. 6 : (001) of R₁₁OH-Montmorillonite after treatment
 a) with formamide solution in n-hexanol
 b) with formamide solution in n-decanol
 c) with pure formamide
 d) (001) of R₀OH-Montmorillonite after treatment mit pure formamide

Table 3. Basal spacings(\AA), obtained after treatment of $R_6\text{OH-}$ and $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ with pure formamide(a)

$R_6\text{OH-Montmorillonite}$	14.49
$R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$	16.22

Table 4. Basal spacings(\AA), measured after treatment of $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ with formamide and urea in various swelling-liquids

	formamide-solution (b)	saturated urea-solution (c)
in water		14.72
in methanol		17.21
in ethanol		16.96
in n-hexanol	17.07	14.49
in n-decanol	17.60	14.38

Table 5. Basal spacings(\AA), measured after treatment of Ethanol- $R_{11}\text{OH-Mont-complex}$ with n-hexanol and n-decanol (d)

in n-hexanol	16.48
in n-decanol	16.65

이러한 가정이 맞다면, 수소결합에 대한 아주 강한 주게인자(donator) 및 받게인자(acceptor)로 잘 알려진, 또는 달리 표현해서 수소결합에 대한 아주 좋은 파괴인자(breaker)로서 잘 알려진 팽윤 액체를 사용하면 강한 팽윤이 일어 날 수도 있다. Formamide와 urea가 수소결합에 대하여 이와 같은 영향을 미친다는 사실이 오래전 부터 잘 알려져 있다. 이러한 이유로 본 실험에서는 다음과 같은 팽윤실험을 수행했다:

- pure formamide하에서 $R_{11}\text{OH-}$ 및 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 의 팽윤
- n-hexanol-formamide- 및 n-decanol-formamide-혼합액하에서 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 의 팽윤
- 포화상태의 urea solution을 포함하는 water, methanol, ethanol, n-hexanol 및 n-decanol하에서 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 의 팽윤
- 포화상태의 urea solution을 포함하는 ethanol하에서 팽윤된 $R_{11}\text{OH-Montmorillonite}$ 를 다시 n-hexanol하에서 팽윤시키고, 이를 또 다시 n-decanol하에서 팽윤시킨다.

그림 7에서 볼 수 있듯이, urea와 취급할 경우에 단지 methanol과 ethanol하에서만 팽윤이 일어났

고, n-hexanol과 n-decanol하에서는 층간거리가 오히려 작아졌다. 해당 d(층간거리) 값이 표 4에 종합해서 실려 있다.

그림 8의 X-ray diagrams으로부터 『propping-open』 원칙(이는 intercalation시 보다 작은 chain을 갖는 alcohol을 하나 또는 두 개의 CH_2 -group이 더 많은 보다 긴 chain을 갖는 alcohol로 치환시키는 방법임)이 이루어지지 않았음을 알 수 있다; 즉, 포화상태의 urea solution을 포함하는 n-hexanol하에서 팽윤된 시료에 대하여 $2\theta = 6.10^\circ$ 의 위치에 (001)-interference가 관찰되었다. 이와는 반대로 ethanol하에서는 층간거리가 더 커졌으며, 이에 대한 (001)-interference는 $2\theta = 5.21^\circ$ 에 위치한다. 이 시료에 있어서 ethanol을 n-hexanol 또는 n-decanol에 의해 치환하고자 한 시도는 이루어지지 않았다. 즉 interference는 오차한계내에서 불변한 상태로 남아 있다 (표 5 참고).

Formamide를 사용한 경우에는 n-hexanol 및 n-decanol과 더불어 뚜렷한 차이를 가져 왔다. 여기서는 층간거리가 17.07 내지 17.60 \AA 으로 확장되었다. 그림 6의 X-선 회절 분석표로부터 pure formamide하에서 얻은 X-ray diagrams가 비교적 diffuse함을 알 수 있다. $2\theta = 4-7^\circ$ 의 영역내에 있는

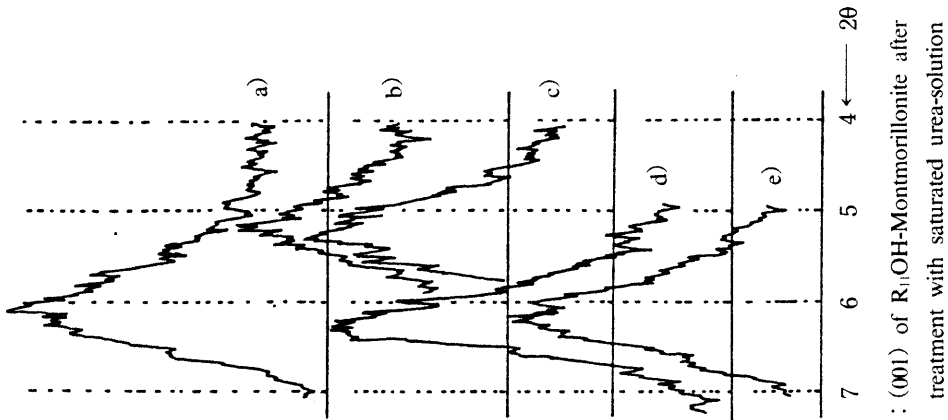


Fig. 7 : (001) of R₁₁OH-Montmorillonite after treatment with saturated urea-solution

- a) in water
- b) in methanol
- c) in ethanol
- d) in n-decanol
- e) in n-hexanol

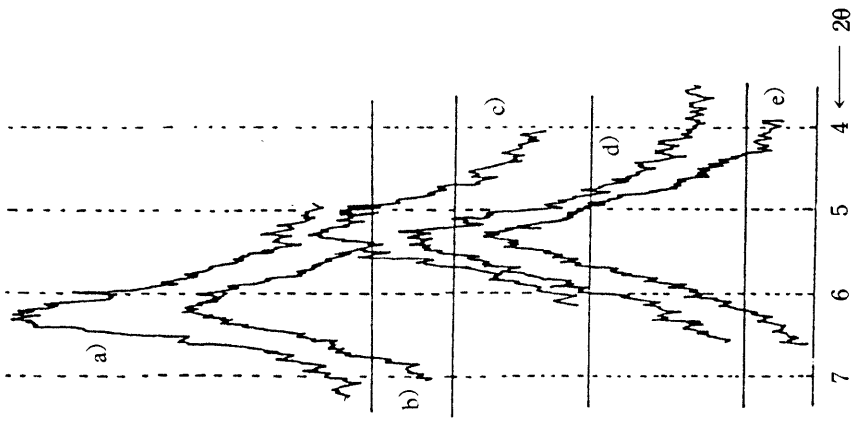


Fig. 8 : (001) of R₁₁OH-Montmorillonite after treatment with saturated urea-solution

- a) in n-decanol
- b) in n-hexanol
- c) in ethanol (ethanol-R₁₁OH-Mont.-complex)
- d) sample c) after treatment with n-hexanol
- e) sample c) after treatment with n-decanol

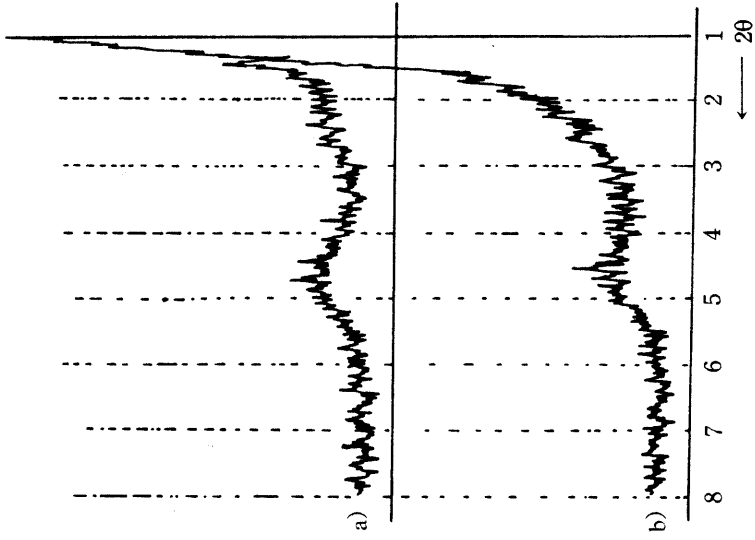


Fig. 9 : (001) after treatment with dimethylsulfoxide

- a) R₀OH-Montmorillonite
- b) R₁₁OH-Montmorillonite

reflex의 intensity가 상당히 낮다. 이와는 반대로 2θ가 3°보다 작을 경우의 intensity는 아주 높다. 이러한 이유로 이 조사 결과를 해석하기가 아주 어렵다. Formamide하에서 얻은 층들이 서로 아주 멀리 떨어짐으로써 층들의 잘 정렬된 parallel order가 더 이상 얻어지지 못함이 실제로 가능할 지도 모르는 일이다.

2.3.2.3. R₆OH- 및 R₁₁OH-Montmorillonite를 dimethylsulfoxide와 취급후 얻은 결과

앞 절에서 수소결합이 실제로 중요한 역할을 한다는 사실을 보아 왔다. 왜냐하면 formamide하에서, 그리고 몇몇 경우에는 urea하에서도 이러한 수소결합에 강한 영향을 끼치는 화합물들의 부재 시보다 더 큰 층간거리의 확장이 관찰되었기 때문이다. 층간거리의 확장은 2.5-3.5Å 정도이다.

층간거리를 확장하는데 물론 dipole moment가 또한 중요한 역할을 할지도 모른다. 앞 절에 이미 nitrobenzene 및 benzonitrile과 더불어 얻은 결과에 대하여 기술했다. 두 화합물이 아주 높은 dipole moment를 갖고 있음에도 불구하고 이렇다할 팽윤이 일어나지 않았다. 층간거리를 확장하는데 dipole moment외에도 dimethylsulfoxide의 다른 특성이 영향을 미칠 수 있을지도 모른다. 이와 같이 dimethylsulfoxide는 수소결합에 대한 acceptor로서 작용할 수 있는 부가적인 가능성을 지니고 있다. 게다가 이 화합물에서는 dipole character가 아주 강해서 betaine형태의 구조가 또한 존재한다. 이러한 속고로부터 dimethylsulfoxide하에서의 팽윤을 역시 조사했다.

Table 6. Basal spacings(Å), obtained after treatment of R₆OH- and R₁₁OH-Montmorillonite with dimethylsulfoxide

R ₆ OH-Montmorillonite	19.13
R ₁₁ OH-Montmorillonite	19.31

R₆OH- 및 R₁₁OH-Montmorillonite의 두경우에 있어서 층간거리가 모두 크게 확장됐다. 이는 위에 언급된 가정이 옳은 것으로 입증되었음을 나타내 준다.

Dimethylsulfoxide는 높은 끓는점을 갖고 있으며,

휘발성이 아주 적고, silicate층사이에 아주 완강하게 남아 있다. 그래서 formamide에서와같이 팽윤된 점토를 시판(object holder)위에서 균일한 표면을 갖도록 하기가 어렵다. 이런 이유로 X-선 분석 사진을 foil을 사용하여 찍었기 때문에 그림 9에서 보듯이 X-선 peaks가 크지도 않고, sharp 하지도 않다.

참 고 문 헌

1. S. Fitz, Dissertation, München 1977
2. U. Hofmann, Angew. Chem. 68(2), 53-8(1956)
3. U. Hofmann, Angew. Chem. 80(18), 736-747 (1968)
4. Armin Weiss, Angew. Chem. 75, 113 (1963)
5. P. Brunner, Dissertation, München 1977
6. G. W. Brindley u. S. Ray, A. Min. 49, 106-115 (1964)