

Model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(III)

조성준[†]

배재대학교 신소재공학부

(2001년 1월 16일 접수; 2001년 5월 7일 승인)

A Study of Intercalations-complex of Montmorillonite as Model-system (III)

Sung-Jun Cho[†]

Div. for New Matrls. Eng., Pai Chai Univ., Taejeon 302-735, Korea

(Received January 16, 2001; Accepted May 7, 2001)

요 약

본 연구에서는 양이온 교환반응에 의해 Na-Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 로부터 $R_{11}SO_4^-$ -Mont 층간화합물을 합성한 후, 이 $R_{11}SO_4^-$ -Mont 층간화합물을 다시 제 4차 유기 양이온인 $(Et)_4N^+$ 이온 및 $(Bu)_4N^+$ 이온과 반응시켜 그 거동을 살펴보았다. $R_{11}SO_4^-$ -Mont를 $(Et)_4N^+$ 이온과 반응시켰을 때보다 $(Bu)_4N^+$ 이온과 반응시킨 경우에 좀 더 큰 층간거리가 얻어졌다. $R_{11}SO_4^-$ -Mont를 $(Et)_4N^+$ 및 $(Bu)_4N^+$ 과 반응 시켜 얻은 층간화합물을 다시 아세토니트릴, 에탄올 및 디옥산과 팽윤반응을 수행한 결과 층간거리가 확장되었으나, 이는 Na-Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 48시간 교환반응시킨 후에 교환용액하에서 얻은 $R_{11}SO_4^-$ -Mont의 층간거리에 불과했다. 원소분석결과, $R_{11}SO_4^-$ -Mont와 $(Bu)_4N^+$ 를 반응시킬 경우 반응이 반응식 b에 의거 진행되고, $(Bu)_4N^-$ -Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시킬 경우에는 반응식 c에 의거 진행됨을 예측할 수 있었다.

ABSTRACT

In this research, $R_{11}SO_4^-$ -Mont was synthesized from Na-Mont and $R_{11}SO_4^-$ by cation-exchange-reaction, and its behaviour with organic quaternary cation, $(Et)_4N^+$ ion and $(Bu)_4N^+$ ion, was studied. Basal spacings of $R_{11}SO_4^-$ -Mont with $(Bu)_4N^+$ ion were larger than those with $(Et)_4N^+$ ion. After swelling reaction with acetonitrile, ethanol and dioxane of the intercalation complexes which became from the reaction of $R_{11}SO_4^-$ -Mont with $(Et)_4N^+$ and $(Bu)_4N^+$ we have become enlarged basal spacings which are almost the same as the basal spacing under exchange solution of the intercalation complex which was synthesized by 48 h reaction of Na-Mont with $R_{11}SO_4^-$. From the elemental analysis it could be expected that the reaction proceeds according to the reaction equation b when $R_{11}SO_4^-$ -Mont was treated with $(Bu)_4N^+$, but to the reaction equation c when $(Bu)_4N^-$ -Mont was reacted with $R_{11}SO_4^-$.

Key words : Montmorillonite, Intercalation complex, Cation-exchange-reaction, Organic quaternary cation, Swelling reaction, Basal spacing

1. 서 론

Smectite group^{1,2)}에 속하는 montmorillonite는 mica type의 layer silicate^{3,4)}로 층간화합물의 형성에 다양하게 이용되며, 가장 잘 연구조사된 점토이다. 이러한 montmorillonite는 그 결정내에서의 팽윤으로 인해 자체 부피를 증가시킬 수 있다.^{5,6)} 이와 같이 팽윤성이 좋은 montmorillonite는 공업적으로 아주 다양하게 이용되고 있다. 특히 montmorillonite의 층내에 존재하는 교환가능한 급속 양이온을 양이온교환반응에 의해 긴 사슬을 지닌 유기 양이온으로 치환시켜 줌으로써 물성이 다른 층간화합물, 즉 “organophilic montmori-

llonite” 층간화합물이 형성된다. 이와 같은 organophilic montmorillonite는 유기화학물질로 오염된 공장폐수라든가,^{7,8)} 페인트, lacquer, greese, cosmetics 등의 첨가제로 사용되는 가 하면³⁾ 여러 가지 상이한 조건하에서의 거동을 밝혀 내는 model-system으로서도 또한 이용된다. 이에 대하여는 part (I)⁹⁾과 part(II)¹⁰⁾에서 이미 다루었다. 이 가운데 part(II)에서는 Na-Mont와 11-sulfato-n-undecyldimethylethy-lammonium-betaine(이하 $R_{11}SO_4^-$)을 반응시켜 얻은 층간화합물 $R_{11}SO_4^-$ -Montmori-llonite(이하 $R_{11}SO_4^-$ -Mont)을 합성하고, 이 층간화합물과 H_2O -Montmorillonite 사이의 다양한 거동에 대하여 살펴보았다. 따라서, 본 실험에서는 $R_{11}SO_4^-$ -Mont와 제 4차 유기 양이온(organic quaternary cation) 사이의 거동에 대하여 조사해 보았다.

[†]Corresponding author : sjcho@mail.paichai.ac.kr

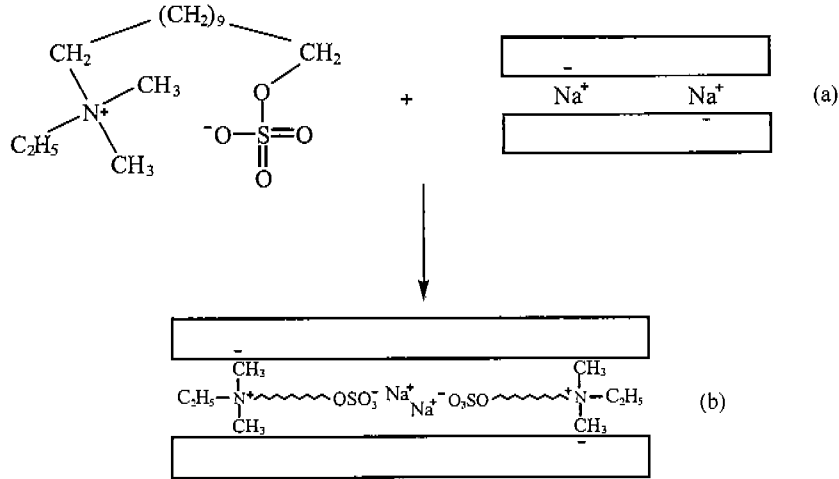


Fig. 1. Cation-exchange-reaction process of Na-Montmorillonite and $R_{11}SO_4^-$.

Na-Montmorillonite(이하 Na-Mont)를 수용액 상태에서 $R_{11}SO_4^-$ 과 반응시킬 경우 양이온 교환반응에 의해 얻어진 $R_{11}SO_4^-$ -Mont 층간 화합물을 고진공상태하에서 건조시킨 후 층간거리를 측정할 결과 순수한 Na-Mont가 취하는 낮은 층간 거리가 얻어지지 않았다고 해서 Na^+ 이온들이 상기 양이온 교환반응에서 $R_{11}SO_4^-$ 들에 의해 실제로 치환되어졌음을 입증해 주는 것은 또한 아니다. 반면에 betaine 화합물인 $R_{11}SO_4^-$ 이 층사이에 삽입되어 $R_{11}SO_4^-$ 의 양으로 하전된 제 4차 암모늄 그룹이 규산염층의 음하전상태를 상쇄하고 Na^+ 이온이 $R_{11}SO_4^-$ 의 황산이온그룹(sulfate group)의 하전상태를 상쇄해 줄 수 있다. 이러한 반응과정을 간략히 도식적으로 나타내 보면 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 a)는 출발물질인 Na-Mont와 자유로운 상태의 betaine 화합물을 도식적으로 나타내 주고 있다. 반면에 b)에는 양쪽성이온인 betaine 화합물이 규산염층사이에 층과 평행한 상태로 놓여 있고, 황산이온의 음하전은 원래부터 규산염층사이에 존재하고 있던 Na^+ 이온에 의해 중화된 상태이다. 이러한 경우 제 4차 암모늄그룹과 Na^+ 양이온이 가운데 어떤 양이온이 규산염층의 음하전 상태를 상쇄해 주고 있는지 구별하기가 어렵다.

이에 대한 좀 더 자세한 정보를 얻기 위해서는 다음과 같은 실험을 추가적으로 수행해야 한다. 즉 이 실험에서는 Fig. 1(b)에서와 같이 층사이에 표시된 Na^+ 이온들이 다른 좀 더 큰 양이온들에 의해서 역시 치환되어질 수 있는지의 여부가 밝혀져야 한다. 이러한 실험을 수행하고 그 결과를 알아보기 위해 Fig. 2와 같이 서로 독립적인 두 가지 경로에 의한 실험이 진행될 수 있다. 첫째로, 경로 1의 경우 우선 betaine 화합물인 $R_{11}SO_4^-$ 가 Na-Mont내에 삽입되어지고, 이어서 이렇게 해서 얻어진 반응생성물이 작은 사슬을 갖는 제 4차 암모늄 양이온과 반응할 경우 역시 Na^+ 이온이 제 4차 암모늄 이온에 의해 치환되어지는 양이온 교환반응이 일

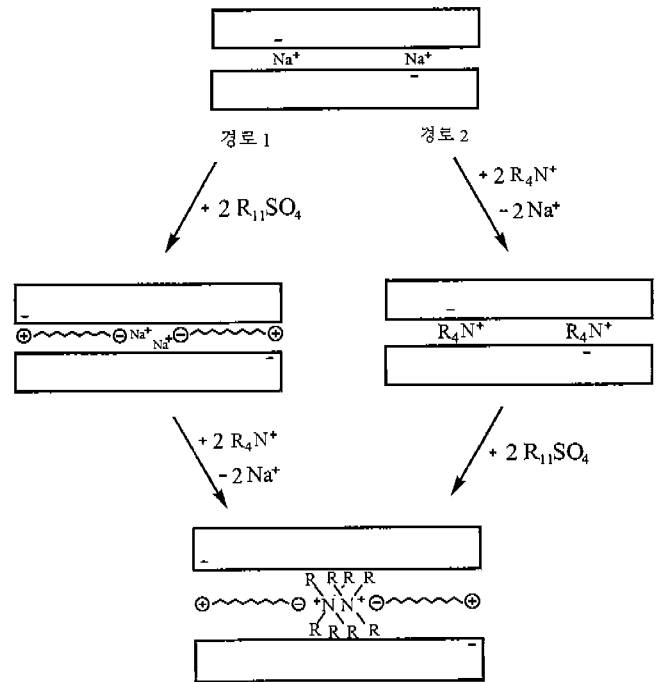


Fig. 2. Way 1) Reaction between Na-Montmorillonite and $R_{11}SO_4^-$ followed by the reaction with R_4N^+
Way 2) Reaction between Na-Montmorillonite and R_4N^+ followed by the reaction with $R_{11}SO_4^-$.

어나게 된다. 독립적인 두 번째 실험(경로 2)에서는 우선 Na-Mont와 경로 1에서 사용된 동일한 제 4차 암모늄 양이온과 반응하여 층간화합물을 형성하고, 이 층간화합물을 계속해서 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시키게 된다. 이러한 두 경로의 실험과정에서 동일한 최종반응생성물이 얻어지는지의 여부에 대해서 밝혀져야 한다. 이들 실험에서 상이한 사슬크기의 영향을 고려하기 위해 한 번은 테트라에틸암모늄 이온(tetraethy-

lammonium ion, $(Et)_4N^+$)을 사용하고 다른 한 번은 테트라부틸암모늄 이온(tetra-n-butylammonium ion, $(Bu)_4N^+$)을 사용하여 실험을 수행한다. 반응절차는 Fig. 2의 도식적으로 요약되어져 있다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Na-Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 는 이미 발표된 정제법⁹⁾과 합성법¹⁰⁾에 의거 정제 및 합성되었다.

2.1. $R_{11}SO_4^-$ -Mont와 $(Et)_4N^+Br^-$ 및 $(Bu)_4N^+OH^-$ 의 반응 (경로 1)

우선 3.0 g Na-Mont를 120 mL 증류수와 혼합하여 현탁액을 만들었다. 이 현탁액에 1.01 g(≈ 3.09 mmol) $R_{11}SO_4^-$ 를 60 mL 증류수에 용해시킨 수용액을 65°C의 온도하에서 첨가해 주었다. 이어서 전체 혼합용액을 65°C에서 48시간 동안 놓아두되 이따금 흔들어 주었다. 그리고 나서 시료를 원심분리하여 수용액으로 세척한 뒤 공기중에서 건조시켰다. 이와 같이 공기중에서 건조된 시료를 $(Et)_4N^+Br^-$ 및 $(Bu)_4N^+OH^-$ 와 계속해서 반응시켰다. 건조된 시료 $R_{11}SO_4^-$ -Mont 0.5 g을 3 mL 증류수에 현탁시키고, 이 현탁액을 각각 0.5 mL 1 M $(Et)_4N^+Br^-$ 및 $(Bu)_4N^+OH^-$ 수용액과 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 개개 혼합용액을 65°C의 온도에서 교반하에 48시간 동안 놓아두었다.

2.2. $(Et)_4N^+$ 및 $(Bu)_4N$ -Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 의 반응(경로 2)

2.1절의 반응에서 얻어진 결과와 비교하기 위해 우선 $(Et)_4N^+$ 및 $(Bu)_4N$ -Mont를 합성하고, 이를 다시 $R_{11}SO_4^-$ 와 계속 반응시켰다. 2.2 g Na-Mont를 80 mL 수용액에 현탁시키고, 이 현탁액에 한번은 0.44 g(≈ 2.10 mmol) $(Et)_4N^+Br^-$ 를 20 mL 증류수에 용해시킨 수용액을 첨가하고, 다른 한번은 0.34 g(≈ 2.10 mmol) $(Bu)_4N^+OH^-$ 를 20 mL 증류수에 용해시킨 수용액을 첨가시켰다. 개개의 혼합용액을 65°C에서 48시간 동안 이따금씩의 교반하에 놓아둔 뒤 원심분리하여 증류수로 세척한 후 공기중에서 건조시켰다. 이와 같이 건조된 시료를 각각 $R_{11}SO_4^-$ 와 계속해서 반응시켜 주었다. 0.5 g의 건조된 시료 $(Et)_4N^+$ 및 $(Bu)_4N$ -Mont를 각각 3 mL 증류수와 혼합하여 현탁액을 만들어 준 후, 개개의 현탁액에 0.16 g $R_{11}SO_4^-$ 를 약 1 mL 증류수에 용해시킨 수용액을 65°C에서 교반하에 첨가시켜 주었다. 이어서 개개의 혼합용액을 동일온도하에 48시간 동안 놓아두었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교환용액하에서의 결과

2.1절과 2.2절에 의거 합성된 유기 점토 층간화합물의 결과가 Fig. 1, 2 및 3과 Table 1 및 2에 요약되어져 있다. Table 1에서 보듯이 Na-Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 를 48시간 동안 반응시켜 얻은 반응생성물 $R_{11}SO_4^-$ -Mont가 교환용액하에서

Table 1. X-ray Analysis Data of the Products Obtained by the Reaction of $R_{11}SO_4^-$ -Mont/ $(Et)_4N^+$ and $(Et)_4N$ -Mont/ $R_{11}SO_4^-$

treatment of samples	basal spacings (Å) of			
	Na-Mont + $R_{11}SO_4^-$ ($R_{11}SO_4^-$ -Mont)	$(Et)_4N$ -Mont	Na-Mont + $R_{11}SO_4^-$, and with $(Et)_4N^+$	$(Et)_4N$ -Mont + $R_{11}SO_4^-$
after 48 h reaction time under reaction solution	25.4 (sample a)	14.51	14.61	14.54
after 5 times washing with water	21.71	14.51	14.56	14.47
after 8 times washing with water	20.36 (sample b)			
after short drying on air	20.22	14.47	14.39 (sample e)	14.39
after long drying on air	14.56 (sample c)	14.37 (sample d)		

Table 2. X-ray Analysis Data of the Products Obtained by the Reaction of $R_{11}SO_4^-$ -Mont/ $(Bu)_4N^+$ and $(Bu)_4N$ -Mont/ $R_{11}SO_4^-$

treatment of samples	basal spacings (Å) of			
	Na-Mont + $R_{11}SO_4^-$ ($R_{11}SO_4^-$ -Mont)	$(Bu)_4N$ -Mont	Na-Mont + $R_{11}SO_4^-$, and with $(Bu)_4N^+$	$(Bu)_4N$ -Mont + $R_{11}SO_4^-$
after 48 h reaction time under reaction solution	25.4 (sample a)	17.29	18.37	18.07
after 5 times washing with water	21.71	17.29	18.15	17.23
after 8 times washing with water	20.36 (sample b)			
after short drying on air	20.22	17.26	17.36 (sample g)	17.16
after long drying on air	14.56 (sample c)	15.92 (sample f)		

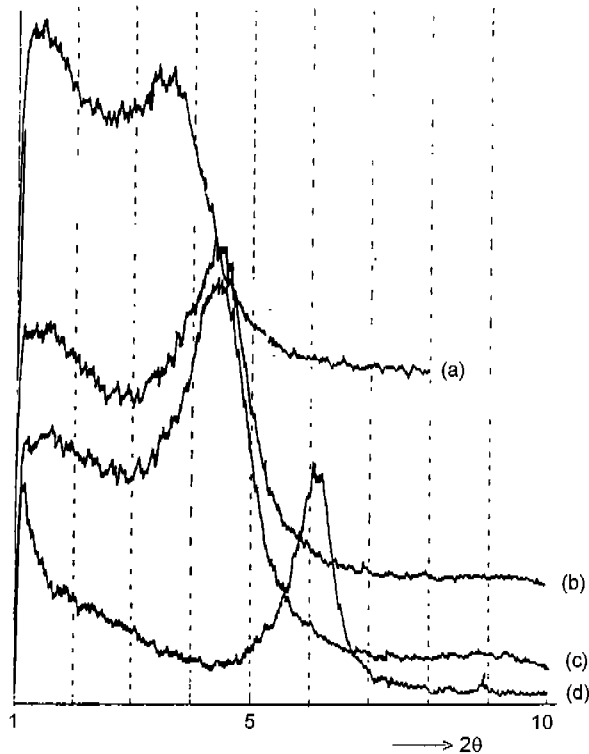


Fig. 3. (001) of $R_{11}SO_4$ -Mont in dist. H_2O .
 a) after more than 48 h exchange time, under exchange solution, b) after 8 times washing until free from halogen under H_2O , c) b) after short drying on the air under room temperature, d) b) after long drying on the air under room temperature.

25.2Å의 높은 층간거리를 취하는 반면, $(Et)_4N$ -Mont는 교환용액하에서 단지 14.5Å의 층간거리밖에 취하지 못한다. 이러한 결과로 볼 때 Na-Mont의 층사이에 테트라에틸암모늄 이온이 삽입될 경우에는 더 이상 강하게 팽윤될 수 없음이 분명하다.

Na-Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 를 반응시켜 얻은 반응생성물을 테트라에틸암모늄 염 수용액과 반응시킨 경우에도 역시 층간거리가 낮아져 14.6Å에 불과하다. $(Et)_4N$ -Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시킬 경우에도 Table 1에서 보듯이 아주 유사한 값(14.5Å)이 얻어진다.

Na-Mont와 $R_{11}SO_4^-$ 를 48시간 동안 반응시켜 얻은 반응생성물 $R_{11}SO_4$ -Mont를 물로 5번 세척한 후에는 층간거리가 25.2Å에서 21.7Å으로 낮아졌다. 테트라에틸암모늄 이온을 함유하는 모든 시료는 그 시료가 어떻게 얻어졌든간에 관계 없이 동일한 조건(5번 세척)하에서 14.5Å에서 14.6Å에 이르는 층간거리밖에 취하지 못한다. 이는 세척에 의해 오차범위 한도내에서 아무런 층간거리의 변화도 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 동일한 현상이 시료들을 공기중에서 건조시킨 후에도 역시 일어남을 Table 1로부터 알 수 있다. 이 경우 층간거리는 14.4Å에서 14.5Å 사이에 놓인다. 이러

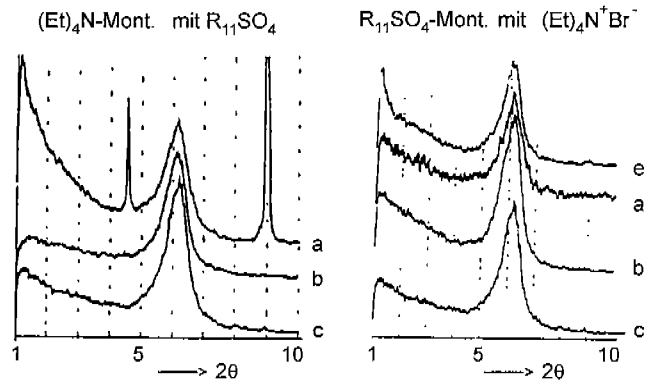
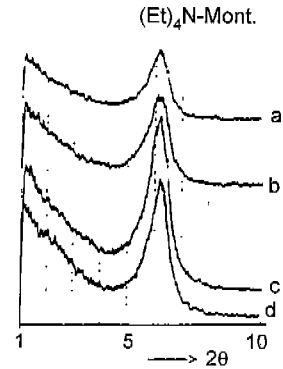


Fig. 4. (001) of $(Et)_4N$ -Mont, $(Et)_4N$ -Mont with $R_{11}SO_4$ and $R_{11}SO_4$ -Mont with $(Et)_4N^+$.
 a) after more than 48 h exchange time, under exchange solution, b) after 5 times washing, under H_2O , c) b) after short drying on the air under room temperature, d) b) after long drying on the air under room temperature, e) starting material (Fig. 1d).

한 층간거리는 테트라에틸암모늄 이온이 아닌 $R_{11}SO_4^-$ 과 반응해서 얻어진 층간화합물의 층간거리 14.6Å와 더 이상 차이가 없다.

테트라부틸암모늄 이온은 테트라에틸암모늄 이온보다 크다. 따라서, 테트라부틸암모늄 이온을 함유하는 층간화합물의 경우 더 큰 층간거리가 요구된다. 이에 부응하여 Table 2로부터 테트라에틸암모늄 이온 대신에 테트라부틸암모늄 이온이 이용되어 얻어진 시료의 경우 더 큰 층간거리가 얻어졌음을 볼 수 있다. Na-Mont와 테트라부틸암모늄 이온을 48 시간 반응한 후 얻은 층간화합물에 대한 층간거리는 교환용액하에서 17.3Å이고, 이 시료를 물로 세척하고, 이어서 공기중에서 짧은 시간동안 건조시킨 후에도 층간거리는 거의 변하지 않았음을 Table 2로부터 알 수 있다. 반면에 공기중에서 오랜 시간동안 건조시킨 후에는 층간거리가 15.9Å으로 낮아졌다. 또한 Na-Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시켜 얻은 층간화합물($R_{11}SO_4$ -Mont)를 테트라부틸암모늄 이온과 계속 반응시킬 경우 교환용액하에서 층간거리는 25.2Å에서 18.4Å으로 낮아졌다. 이러한 층간거리는 Na-Mont와 부틸암

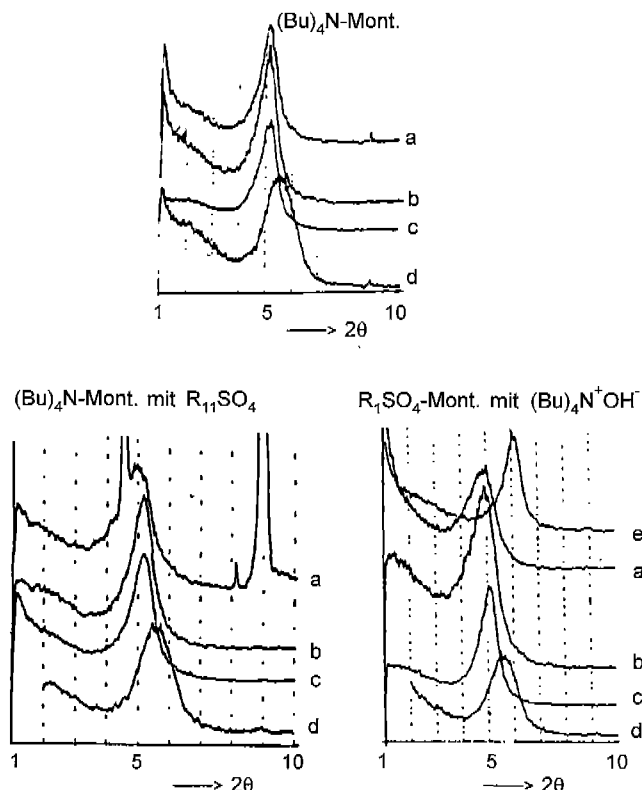


Fig. 5. (001) of $(\text{Bu})_4\text{N-Mont}$, $(\text{Bu})_4\text{N-Mont}$ with R_{11}SO_4 and $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont}$ with $(\text{Bu})_4\text{N}^+$.
 a) after more than 48 h exchange time, under exchange solution, b) after 5 times washing, under H_2O , c) b) after short drying on the air under room temperature, d) b) after long drying on the air under room temperature, e) starting material (Fig. 1d).

모늄 이온만 반응시켜 얻은 층간화합물의 층간거리(17.3Å) 보다는 더 큰 값으로, 이로부터 betaine 화합물 R_{11}SO_4 가 층간거리에 영향을 미치며 R_{11}SO_4 의 전부 또는 일부가 규산염층사이에 여전히 삽입되어져 있음이 분명함을 알 수 있다. Table 2의 마지막 열에서 보듯이 $(\text{Bu})_4\text{-Mont}$ 를 $\text{R}_{11}\text{SO}_4^-$ 와 반응시킬 경우에도 유사한 결과가 얻어진다. 이 경우에도 역시 교환용액하에서의 층간거리(18.1Å)가 순수한 $(\text{Bu})_4\text{-Mont}$ 의 층간거리(17.3Å)보다 더 크며, 층간거리차는 약 0.8 Å이다. 테트라부틸암모늄 이온을 함유하는 시료를 물로 세척한 다음 공기중에서 짧은 시간동안 건조시킨 후의 층간거리는 Table 2에서 보듯이 아주 약간만 변했다.

이와 같이 테트라에틸암모늄 이온을 이용한 실험의 경우에는 이 실험에서 얻은 층간거리로부터 betaine 화합물 R_{11}SO_4 와의 반응에 대하여 아무런 해명자료도 얻어질 수 없었던 반면, 테트라부틸암모늄 이온을 이용한 실험에서는 동일한 반응에 대한 설명자료가 충분히 얻어졌다. 즉, 후자의 경우에는 적어도 앞에서 기대했던 반응이 부분적으로나마 일어났음을 알 수 있다. 그러나, 이러한 X-선 회절분석결과

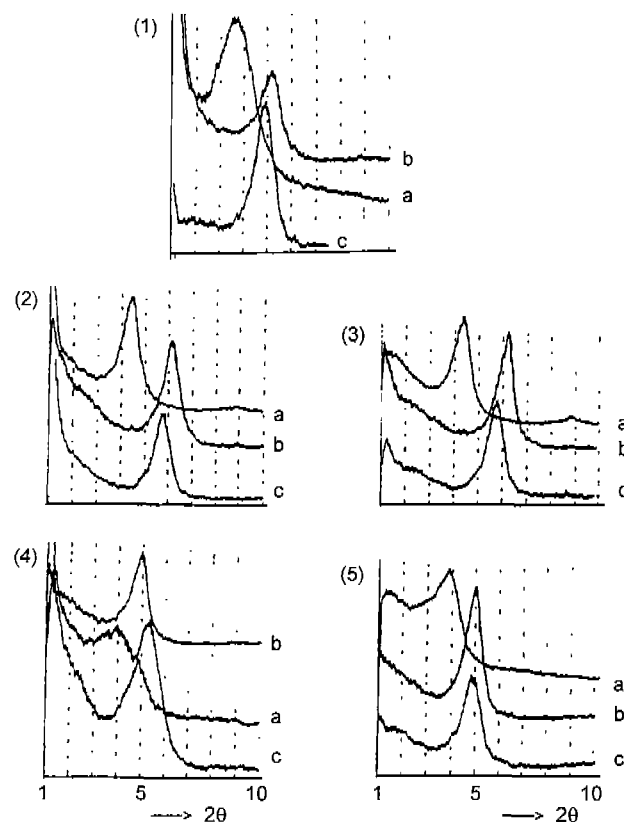


Fig. 6. (001) after swelling of
 1) $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont}$ with a) CH_3CN b) EtOH c) dioxan
 2) $(\text{Et})_4\text{N-Mont}$ "
 3) $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont} + (\text{Et})_4\text{N}^+$ "
 4) $(\text{Bu})_4\text{N-Mont}$ "
 5) $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont} + (\text{Bu})_4\text{N}^+$ "

만으로는 정확한 반응진행에 대해서 알 수 없다.

3.2. 팽윤실험에 대한 결과

앞절에서 다루어진 시료가 다른 팽윤용액하에서 또 다시 층간거리확장을 일으키는지의 여부를 알아보기 위해 공기중에서 건조된 $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont}$ 와 $(\text{Et})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 및 $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ 로부터 얻어진 유기점토층간화합물을 다음과 같은 팽윤용액과 계속 반응시켰다. a) acetonitril, b) ethanol 및 c) dioxan. 건조된 시료를 각각 모세관통내에서 팽윤용액과 혼합시킨 후 상온에서 48시간 이상 방치해 두되, 혼합용액을 이따금 흔들어 주었다. 실험결과는 Fig. 4 및 Table 3에 요약되어 있다.

Table 3에서 보듯이 모든 경우에 있어서 층간거리가 확장되었다. 즉, 팽윤용액하에서 층간거리가 확장되긴 하였으나, 이러한 확장된 층간거리는 전체적으로 볼 때 최대 48시간의 교환반응후에 생성된 $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont}$ 층간화합물에 대한 교환용액하에서의 층간거리를 얻은 데 불과했다. 이러한 결과는 $(\text{Et})_4\text{N-Mont}$, $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{-Mont}$ 와 $(\text{Et})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 를 반응시켜

Table 3. Basal Spacings (Å) which are Received under Wet Status after Swelling of Air-dried Samples c to g

swelling in	basal spacings (Å) of				
	sample c R ₁₁ SO ₄ -Mont	sample d (Et) ₄ N-Mont	sample e R ₁₁ SO ₄ -Mont with (Et) ₄ N ⁺	sample f (Bu) ₄ N-Mont	sample g R ₁₁ SO ₄ -Mont with (Bu) ₄ N ⁺
acetonitrile	24.41	20.17	20.55	23.50	23.25
ethanol	17.19	14.47	14.42	17.89	17.82
dioxan	18.18	15.42	15.45	17.13	18.03

얻은 층간화합물, (Bu)₄N-Mont 및 R₁₁SO₄-Mont와 (Bu)₄N⁺OH⁻를 반응시켜 얻은 층간화합물 등에 대한 팽윤용액에서의 층간거리에서도 역시 유사하게 나타났다. 팽윤실험 결과에서도 역시 반응생성물에 대한 확실한 정보가 얻어지지 못했다. 따라서 시료에 대한 원소분석을 하였다.

3.3. 반응생성물의 원소분석결과

3.1절 및 3.2절에서 언급했듯이 X선 분석결과만으로는 반응진행과정을 정확히 예측할 수 없기 때문에 이에 대한 정보를 더 얻기 위해 원소분석을 하였다.

- a) [Na]⁺-Mont + R₁₁SO₄ ⇌ [R₁₁SO₄ · Na]⁺-Mont
 b) [R₁₁SO₄ · Na]⁺-Mont + R₄N⁺
 ⇌ [R₁₁SO₄ · R₄N]⁺-Mont + Na⁺
 c) [R₄N]⁺-Mont + R₁₁SO₄ ⇌ [R₁₁SO₄ · R₄N]⁺-Mont
 d) [R₄N]⁺-Mont + H⁺ + R₁₁SO₄ ⇌ [R₁₁SO₄H]⁺-Mont + R₄N⁺
 e) [R₁₁SO₄ · Na]⁺-Mont + R₄N⁺
 ⇌ [R₄N]⁺-Mont + [R₁₁SO₄ · Na]⁺

2절에서 3.2절까지 다루어진 결과에서 보듯이 반응은 d와 e에 의거해서 진행되기 보다는 오히려 b와 c에 의거하여 일어난다고 볼 수 있다.

e의 경우 반응생성물에는 황이 함유되지 않을 것이며, 반응 d의 경우에는 S : N의 원소비율이 1 : 1이 될 것으로 기대된다; 반면에 반응 b의 경우에는 S : N의 원소비율이 1 : 2에 가까울 것이다. 이러한 이론적 사실을 입증하기 위해 C, N, H 및 S의 양에 대한 원소분석을 하였으며, 그 결과는 Table 4와 5에 요약되어 있다.

Table 4에서 보듯이 R₁₁SO₄-Mont와 (Bu)₄N⁺OH⁻를 반응시켜 얻은 화합물에 대하여 C ≃ 11.24%, H ≃ 2.87%, N ≃ 0.82% 및 S ≃ 0.96%가 얻어졌다. 이로부터 원소비율 S : N ≃ 1.00 : 1.97이 얻어진다. 이러한 사실은 반응이 화학반응식 b에 의거하여 진행됨을 암시해 준다. 분석결과로부터 C : N의 비율로는 약 31.17 : 1.97가 얻어지는데, 반응 b의 경우 C : N에 대한 이상적인 값은 31.0 : 2.02이 된다.

(Bu)₄N-Mont를 R₁₁SO₄와 반응시켜 얻은 화합물에 대하여는 11.43% C, 3.04% H, 0.82% N 및 0.77% S가 얻어졌다(Table 5). 이로부터 1 : 2.46의 S : N 원소비율이 얻어

Table 4. Analysis Results (%) of Samples from the Reaction of R₁₁SO₄-Mont and (Bu)₄N⁺

	R ₁₁ SO ₄ -Mont with (Bu) ₄ N ⁺	atom weight	atom number	related to S
C	11.24	12.011	0.935	31.17
H	2.87			
N	0.82	14.007	0.059	1.97
S	0.96	32.064	0.030	1.00

Table 5. Analysis Results (%) of Samples from the Reaction of (Bu)₄N-Mont and R₁₁SO₄⁻

	(Bu) ₄ N-Mont with R ₁₁ SO ₄ ⁻	atom weight	atom number	related to S
C	11.43	12.011	0.952	39.67
H	3.04			
N	0.82	14.007	0.059	2.46
S	0.77	32.064	0.024	1.00

진다. 이는 반응이 정량적으로 진행되지는 않으나, 대부분 반응식 c에 의거 진행됨을 암시해 준다. 이러한 사실은 원소분석결과 얻어진 32.25 : 2.00의 C : N 비율에 의해 입증되어진다. 반응이 정량적으로 진행될 경우 C : N 비율은 약 31.0 : 2.0이 되어야 한다.

4. 결 론

양이온 교환반응에 의해 Na-Mont와 R₁₁SO₄⁻로부터 R₁₁SO₄-Mont 층간화합물을 합성한 후, 이 R₁₁SO₄-Mont 층간화합물을 다시 제 4차 유기 양이온인 (Et)₄N⁺ 이온 및 (Bu)₄N⁺ 이온과 반응시켜 그 거동을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론이 얻어졌다:

1. Na-Mont를 R₁₁SO₄⁻와 반응시켜 얻은 R₁₁SO₄-Mont 층간화합물에 대한 교환용액에서의 층간거리로 25.4Å이 얻어졌고, 이를 5번 및 8번 세척한 후에는 층간거리가 각각 21.71 및 20.36Å으로 낮아졌으며, 공기중에서 단시간 및 장시간 건조시킨 다음에는 20.22 및 14.56Å의 층간거리가 각각 얻어졌다.

2. Na-Mont와 (Et)₄N⁺을 반응하여 생성된 (Et)₄N-Mont에

REFERENCES

대한 교환용액하에서의 층간거리, 5번 세척한 후 및 공기중에서 단시간 건조시킨 후의 층간거리로 각각 14.51, 14.51 및 14.47Å이 얻어졌다. $R_{11}SO_4$ -Mont를 $(Et)_4N^+$ 와 취급한 뒤의 거동 및 $(Et)_4N$ -Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시킨 후의 거동 역시 모든 경우에 있어서 $(Et)_4N$ -Mont의 거동과 유사했다.

3. $(Et)_4N^+$ 이온 대신에 $(Bu)_4N^+$ 이온을 사용한 경우에는 좀 더 큰 층간거리가 얻어졌다. 즉, $(Et)_4N$ -Mont에 대한 층간거리로 교환용액하에서 17.29Å, 5번 세척 및 공기중에서 단 시간 건조한 후에는 각각 17.29 및 17.26Å이 얻어졌다. $R_{11}SO_4$ -Mont를 $(Bu)_4N^+$ 와 취급 한 뒤의 거동 및 $(Bu)_4N$ -Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시킨 후의 거동 역시 모든 경우에 있어서 $(Bu)_4N$ -Mont의 거동과 유사했다.

4. 팽윤실험결과 $R_{11}SO_4$ -Mont의 층간거리가 확장되었으나, 이러한 확장된 층간거리는 전체적으로 볼 때 Na-Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 48시간 교환반응시킨 후에 교환용액하에서 얻은 $R_{11}SO_4$ -Mont의 층간거리에 불과했다.

5. 이상의 X-선 회절 분석 결과만으로는 반응진행에 대해 정확히 예측할 수 없어 원소 분석을 한 결과, $R_{11}SO_4$ -Mont와 $(Bu)_4N^+$ 를 반응시킬 경우 반응이 반응식 b에 의거 진행되고, $(Bu)_4N$ -Mont를 $R_{11}SO_4^-$ 와 반응시킬 경우에는 반응식 c에 의거 진행됨을 예측할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 배재대학교 교내학술연구비지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다.

1. H. Wiberg, "Textbook of Inorganic Chemistry," 91-100, Brodened and Enlargemently Ed. by 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), 115-128 (1988).
3. A. Weiss, "Organic Derivatives of Mica-type Layered Silicates," *Angew. Chem.*, **75**, 113-148 (1963).
4. G. Lagaly and A. Weiss, "Arrangement and Orientation of Cationic Tensides on Silicate surface (4th Arrangement of n-Alkylammonium Ions in Low Loaded Layered Silicates)," *Angew. Chem.*, **68**(2) (1956).
5. U. Hofmann, "From Chemistry of High Swellable Bentonites," *Angew. Chem.*, **68**(2), 53-80 (1956).
6. U. Hofmann, "From Chemistry of High Swellable Bentonites," *Angew. Chem.*, **80**(18), 736-747 (1968).
7. K. Kuhn, "Influence of Sorptionspropersties of Organophilic Bentonites," Thesis of Diploma, Univ. Munchen 1985.
8. K. Kuhn and A. Weiss, "Study on the Absorption of Solvent by Organophilic Bentonites," *Schriftenreihe Angew. Geol. Karlsruhe* **4**, 141-159 (1988).
9. 조성준, 김종욱, "Model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합물에 관한 연구(I)," *The Journal of National Science, Pai Chai Uniniversity*, **5**(1), 77-86 (1992).
10. 조성준, 고영신, 김인기, 오원훈, "Model-system으로서의 몬트모릴로나이트의 층간화합 물에 관한 연구(II)," *요업학회지*, **30**(4), 259-264 (1993).