

유기물로 수식된 몬트모릴로나이트 제조 및 특성조사

김재명 · 유중환[†] · 최의석 · 이성민 · 김형태
요업기술원 도자 · 구조세라믹본부 소재팀
(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 17일 승인)

Synthesis and Characterization of Organo-modified Montmorillonite by Ion-exchange Method

Jae Myung Kim, Jung Whan Yoo,[†] Eui-Seok Choi, Sung-Min Lee, and Hyung-Tae Kim

Material Team, Whiteware · Structural Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering
and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted December 17, 2003)

초 록

층상구조를 갖는 점토광물은 층상의 이온교환자리에 친소수성 유기물을 화학적으로 치환할 수 있어 도자기 소지의 친소수성 정도를 조절할 수 있다. 본 연구에서는 Montmorillonite를 이온교환법으로 dodecylamine, hexadecylamine과 반응시켜 유기물이 점토광물에 복합화된 유기-점토 복합체를 제조하였다. 유기물이 점토광물 구조에 치환된 위치 및 층상구조의 간격변화는 FT-IR과 WAXD로, 수식된 유기물의 양은 TG-DSC, C/S 기기를 사용하여 조사하였다. 분석을 통하여 유기물은 층상에 선택적으로 치환하여 층간격을 증가(12 Å→16 Å)시키는 역할을 하였고, 비교적 친수성을 보이는 MMT가 첨가된 가소제로 인하여 소수성으로 변하고 있음을 발견하였다.

ABSTRACT

Hydrophilicity and hydrophobicity of pottery bodies can be controlled via chemical substitution of layered clay with hydrophilic and hydrophobic organics. In this study, organo-clay nanocomposites were prepared by ion-exchange of montmorillonite with dodecylamine and hexadecylamine, respectively. Substitution sites of organics and the interval changes of layered materials are characterized by FT-IR and WAXD and organics amounts loaded and water contents contained by C/S analysis and TG-DSC. The organics were selectively intercalated so that increase layer interval from 12 Å to 20 Å. Organo-modified clay is changed to more hydrophobic comparing to clay itself.

Key words : Clay, Modification, Organics, Montmorillonite, Dodecylamine, Hexadecylamine

1. 서 론

점토를 분산제로 사용한 유무기 복합은 난연제, 가소제, 충전제, 기능성 첨가제 등 다양한 용도로 고분자를 중심으로 광범위한 분야에서 연구되고 있다.^{1,2)} 그러나 점토가 중심인 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 점토는 과거로부터 도자기산업, 즉, 생활식기, 위생도기, 타일 및 벽돌분야에서 핵심적인 역할을 해왔다. 그러나 최근 새로운 형태의 제품, 즉 얇고 가벼우면서 대형의 제품에 대한 요구가 절실하므로 적절한 점토소재의 개발은 불가피하다. 간헐적으로 소개된 점토에 관한 연구의 예로서 점토광물에 유기물을 처리하여 특성연구를 한 논문들이 발표되었

다.³⁻⁷⁾ 이 논문에서는 주로 층상점토광물에 유기물을 다양한 팽윤용액하에서 삽입하여 점토광물의 층간간격을 변화시키고, 제조된 복합체의 구조적 특성을 연구하는데 주 관심을 두었다. 나노접근방식을 활용한 점토개질방법은 보고되고 있으나 그 연구의 대부분이 기초 연구자료이고, 더욱 아쉬운 것은 용도의 목적성이 미약하다는 것이다.

본 연구에서는 기존의 접근방법과 유사하지만 도자기 소지의 친소수성을 조절할 수 있는 기술을 개발하고자 시도되었다. 층상구조를 갖는 점토광물은 층상의 이온교환 자리에 친소수성 유기물을 화학적으로 치환할 수 있어 도자기 소지의 친소수성 정도를 조절할 수 있을 것으로 예측된다. 또한 소수성 유기물을 점토광물에 담지하여 수분이 적은 고비중 슬러리를 제조할 수 있어 생활식기, 타일, 위생도기 생산 공정에서 건조/소성시간을 단축할 수 있을뿐만 아니라 에너지 절감효과를 기대할 수 있고, 다공성 도자기를 제조함으로써 일정강도를 갖는 가벼운 도자기

[†]Corresponding author : Jung Whan Yoo
E-mail : jwyoo@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2468 Fax : +82-2-867-6251

제조가 가능할 것으로 예측한다.

본 연구에서는 대표적인 층상구조 점토인 Montmorillonite (MMT)를 이온교환법을 이용하여 dodecylamine, hexadecylamine과 반응시켜 유기물이 점토광물에 복합화된 유기-점토 복합체를 제조하였다. 제조된 유기-점토 복합체는 WAXD, FT-IR, TG-DSC, C/S 분석을 통하여 특성조사를 하였다. 이러한 특성조사를 통하여 유기물의 담지량, MMT의 표면적 변화율과 유기물이 점토광물 구조에 치환된 위치 및 층상구조의 간격변화에 관한 정보뿐만 아니라 유기물 담지량과 소수성과의 관계도 설명하였다.

2. 실험방법

출발점토광물의 대상으로 전형적인 층상구조를 갖는 MMT에 소수성의 특성을 갖는 알킬아민으로 이온교환하여 유기물로 수식된 MMT를 제조하였다. 우선 수용액(200 ml)에 용해되지 않는 알킬아민(0.0476 mol, dodecylamine, Junsei Chem., Co., 98%, hexadecylamine, Aldrich, 98%)에 염산(0.43 mol, 35%)을 첨가한 후 상온에서 교반하여 각각 dodecylammonium chloride와 hexadecylamine chloride를 제조하였다. 제조된 염화알킬암모늄은 물에 잘 용해되었으며, 이 용액에 20 g의 MMT를 각각 첨가한 후 80°C에서 12시간이상 교반하였다. 그 후 따뜻한 증류수를 이용하여 세척(3 liter/10 g)하고 80°C에서 12시간이상 건조하여 유기물로 수식된 MMT를 제조하였다.

MMT의 정성분석을 위해 X선 형광분석기(Rigaku 3270S)를, 정량분석을 위해 습식분석과 유도결합플라즈마 질량분석기(Perkin Elmer DRC II)를 사용하였다. 결정상 관찰과 층간거리(d)는 분말 X선 회절법(Mac Science KFX-987228-SE)으로 측정하였다. XRD 분석에서는 Cu-K α 타켓을 사용하고 스캔속도는 2°/min, 회절각은 10–60°의 범위 까지 측정하였다. 그리고 유기물의 점토 층간 삽입으로 변화된 층간거리를 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)로 분석하였다. 푸리에 변환 적외선 분광기(Simazu Prestage 21)를 이용하여 4000–400 cm⁻¹ 범위에서 유기물이 MMT에 치환된 증거 및 위치에 관한 정보를 알 수 있었다. 이온교환법으로 첨가된 유기물의 양과 유기물의 온도별 분해현상은 각각 탄소/황 원소분석기(Eltra GmbH CS-2000)와 열중량분석기(TG-DSC, Netzsch STA409C/3/F)를 이용하여 분석하였다. 또한 유기물 첨가 전후의 MMT 비표면적을 가스흡착식 비표면적 측정기(Micromeritics ASAP 2010)를 사용하여 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 유기물을 담지하는데 사용된 MMT의 조성을 나타내었다. MMT는 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이고, 3.7%

Table 1. Composition of Montmorillonite

Chemical component	Wt.%
SiO ₂	60.65
Al ₂ O ₃	21.62
CaO	0.52
MgO	3.42
Fe ₂ O ₃	2.17
K ₂ O	0.15
Na ₂ O	3.66
SO ₃	0.14
TiO ₂	0.16
ZnO	0.47
SrO	0.10
Ig loss	6.93

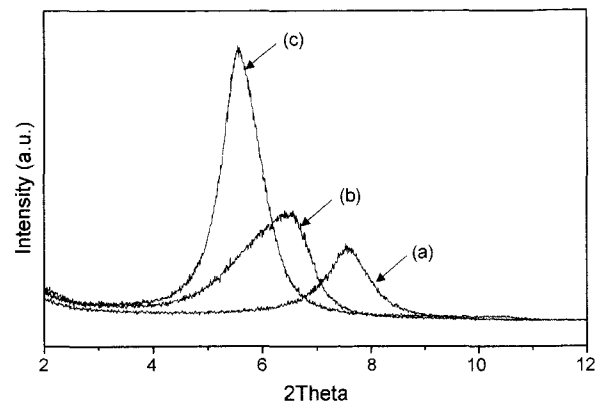


Fig. 1. Wide angle XRD patterns of (a) MMT, (b) HA/MMT, and (c) DA/MMT.

Na₂O가 함유되어 있어 상당한 정도 양이온 교환자리가 있음을 확인하였다. 층상점토광물인 MMT와 유기물로 수식된 MMT의 WAXD를 Fig. 1에 제시하였다. 유기물을 처리하기 전인 MMT의 층간간격은 12 Å을 나타냈고, hexadecylamine chloride를 처리한 HA/MMT(Hexadecylamine/Montmorillonite)는 14 Å을, dodecylammonium chloride를 이온교환한 DA/MMT(Dodecylamine/Montmorillonite)는 16 Å을 나타내었다. 각각의 유기물을 처리한 MMT가 처리전의 MMT와 비교해서 층간간격이 증가한 것은 이온교환법으로 염화알킬암모늄을 80°C에서 반응시켰을 때 알킬암모늄 양이온이 MMT층간에 있는 양이온과 이온교환하여 층간간격이 증가했을 것으로 예상된다. 이러한 현상은 친소수성 유기-MMT 제조 및 특성에 관한 논문결과와 잘 일치하고 있다.⁴⁾ 다만 처음에 기대한 것과 달리 탄소 16개로 구성된 hexadecylamine이 치환된 HA/MMT의 층간간격이 탄소 12개로 수식된 DA/MMT보다 2 Å 작게 나타났다. 이 현상은 수식된 유기물의 크기만으론 설명하기 어렵고, 뒷부분에서 추가적인 설명을 하였다.

Table 2는 유기물을 MMT에 수식하기 전후의 BET 표면적 변화와 담지된 탄소의 양을 분석하였다. MMT의 표

Table 2. BET Surface Areas and Carbon Contents of MMT and Organo-modified MMT

	MMT	HA/MMT	DA/MMT
BET surface area (m ² /g)	10.8	8.2	6.4
Carbon content (wt%)	-	8.5	14.1

면적은 10.8 m²/g이고, hexadecylamine이 담지된 후 약 25%의 표면적이 감소하였고, 탄소함유량은 8.5 wt%를 나타내었다. DA/MMT의 경우 표면적은 6.4 m²/g, 담지량은 14.1 wt%가 측정되었다. 즉 탄소의 담지량과 반비례하여 MMT의 표면적이 감소하는 현상을 나타내었다. BET 표면적과 탄소함량분석으로부터 상대적으로 탄소의 숫자가 적은, 즉 길이가 짧은 dodecylamine이 담지된 DA/MMT가 HA/MMT보다 큰 층간간격을 보인 것은 다량의 dodecylamine이 MMT의 층간에 삽입되었기 때문인 것으로 예측된다.

Fig. 2는 MMT와 유기물로 수식된 MMT의 적외선 분광기 스펙트럼이다. 적외선 분광기 시료는 2-3 mg의 샘플을 200 mg의 KBr에 분산가압하여 제조 후 4000-400 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 각각 측정한 스펙트럼은 1038 cm⁻¹에서 나타나는 MMT의 Si-O stretching 밴드를 중심으로 표준화하여 제시되었다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 3622 cm⁻¹와 3445 cm⁻¹에서 각각 Si-OH와 Al-OH의 stretching vibration 밴드가 관찰되었다. 비록 그림에 나타나지 않았지만 1038 cm⁻¹ 위치에서 Si-O의 큰 밴드가 관찰되어 전형적인 MMT의 특징적인 밴드가 관찰되었다. Hexadecylamine이 처리된 HA/MMT 스펙트럼에서 2927 cm⁻¹과 2853 cm⁻¹ 위치에서 각각 -CH의 asymmetric과 symmetric vibration 밴드가 관찰되어 hexadecylamine이 담지되어 있음을 다시 한번 확인하였다. MMT에서 hexadecylamine의 담지위치를 조

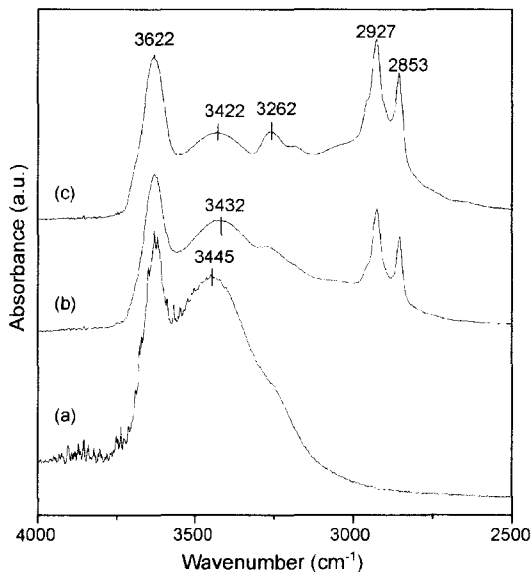


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) MMT, (b) HA/MMT, and (c) DA/MMT.

사하기 위해 스펙트럼을 자세히 분석한 결과, 3622cm⁻¹에서 관찰되는 Si-OH 밴드는 hexadecylamine 처리전후에 큰 차이가 관찰되지 않아 hexadecylammonium 양이온과 MMT의 Si-OH와는 반응하지 않음을 확인하였다. 반면에 3432 cm⁻¹에 있는 Al-OH 밴드는 유기물 담지후 밴드의 크기가 급격히 감소함을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 유기물의 양이온이 점토의 Al-OH와 선택적으로 반응하여 담지하기 때문이다. DA/MMT는 상대적으로 HA/MMT보다 dodecylamine의 특징적인 밴드(2927 cm⁻¹, 2853 cm⁻¹)가 크게 나타났고, MMT에서 나타나는 Al-OH 밴드도 크게 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이는 WAXD에서 길이가 짧은 dodecylamine이 담지된 DA/MMT가 길이가 긴 탄소화합물이 담지된 HA/MMT보다 큰 층간간격을 보인 것이 설명된다. 즉 hexadecylammonium 양이온보다 상대적으로 다량의 dodecylammonium 양이온이 MMT의 Al-OH와 반응하여 삽입됐기 때문이다. 이러한 현상은 BET 표면적과 탄소 분석을 통해서도 간접적으로 알 수 있다.

유기물이 담지된 MMT의 열에 관한 거동을 관찰하기 위해 열중량분석을 하였다(Fig. 3). MMT의 경우, 수분(80-120°C)이 약 5%이고, 유기물을 포함하여 전체적으로 약 10%의 무게감량이 관찰되었다. 반면 HA/MMT는 MMT 자체와 비교하여 수분함유율이 거의 절반인 3%로 관찰되어 소수성의 유기물이 첨가된 MMT의 물성이 소수성으로 변하고 있음을 알 수 있었다. 같은 맥락으로 HA/MMT보다 탄소량이 65% 더 담지되어 있는 DA/MMT에서는 거의 수분이 발견되지 않았다. 본 실험을 통하여 친소수성을 갖는 유기물을 활용하여 점토광물의 친수성 및 소수성을 조절할 수 있음을 시사한다.

Fig. 4는 MMT, HA/MMT, DA/MMT의 SEM 사진을 나타내고 있는데 보는 바와 같이 기본적으로 판상형 구조가 발달되었음을 보여주고 있고, 유기물이 담지후 입자의 크기 및 형태가 달라짐을 확인하였다. 이는 유기물이 층간에 삽입되면서 층이 분리되기 때문인 것으로 사료된다.

점토광물의 층간모양과 삽입된 유기물의 형상을 관찰

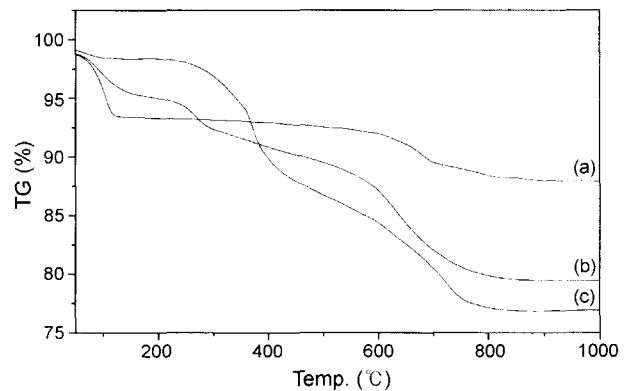


Fig. 3. TGA curves of (a) MMT, (b) HA/MMT, and (c) DA/MMT.

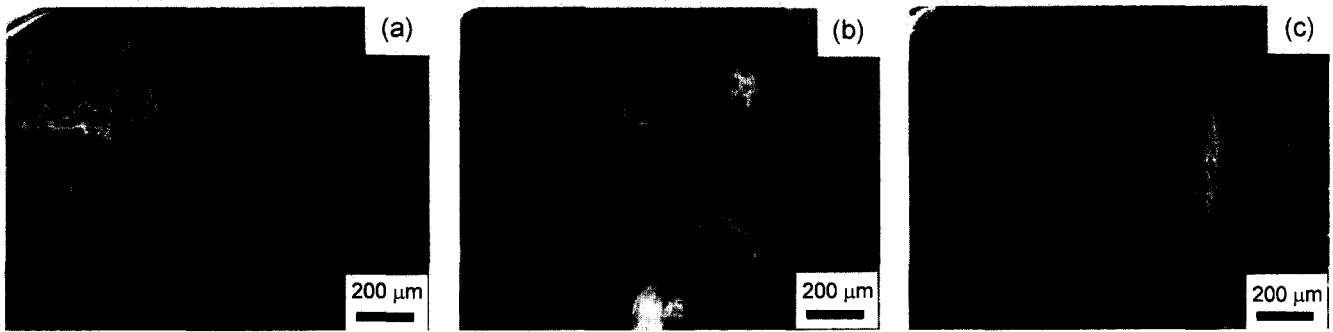


Fig. 4. SEM images of (a) MMT, (b) HA/MMT, and (c) DA/MMT.

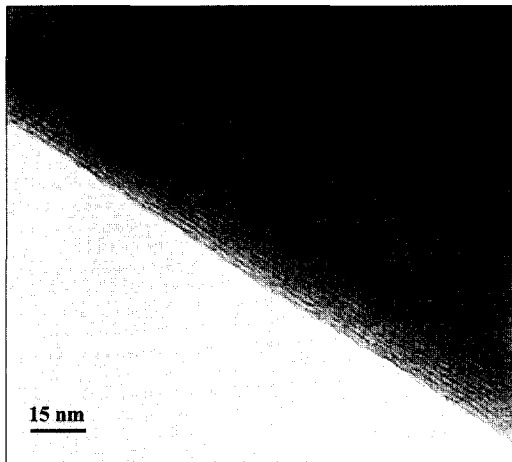


Fig. 5. TEM picture of DA/MMT.

하기 위해 투과전자현미경 분석을 하였다(Fig. 5). 전자현미경 사진의 아래부분에 일정크기의 MMT 채널이 반복적으로 배열되어 있다. 그러나 채널내부에 유기물의 존재 여부는 확인하기가 어려운데 그 이유는 고에너지의 투과전자현미경 빛이 삽입되어져 있는 유기물에 닿을 경우 강한 에너지로 인해 유기물이 분해되기 때문이다. 비록 삽입된 유기물은 관찰되지 못했지만 일정 채널을 갖은 MMT의 형상은 확인하였다.

4. 결 론

유기물을 활용하여 점토광물의 친소수성을 조절하기 위하여 층상구조를 갖는 MMT에 소수성의 특성을 갖는 알킬아민을 염산으로 처리한 후 이온교환하여 유기물로 수식된 MMT를 제조하였다. 수식된 유기물은 탄소가 12개인 dodecylamine과 16개인 hexadecylamine을 사용하였다. 제조된 유기물-MMT는 화학성분, 비표면적, 담지된 탄소양, 층간간격 변화, 담지위치 및 형상에 관한 특성조사를 다양한 분광학적 기기를 이용하였다. 이온교환법으로 처리한 MMT의 층간간격은 2-4 Å정도 증가하여 유기물이 점토층간에 삽입되고 있음을 확인하였다. WAXD에서 길

이가 짧은 유기물이 담지된 DA/MMT의 층간간격이 HA/MMT 보다 크게 관찰되었다. 이는 많은 양의 dodecylamine이 MMT 층간에 삽입되었기 때문이다. 열중량 분석으로부터 유기물의 담지량이 증가할수록 수분 함유량이 반비례하여 감소하는 현상으로 미루어 친수성 및 소수성을 갖는 유기물을 선택하여 점토광물의 친소수성을 각각 조절할 수 있음을 시사한다. 본 점토광물의 소수성 연구로 기존의 도자기 소지를 이용한 산업에 영향을 미칠것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 요업기술원 기본과제와 에너지관리공단 2003년 에너지자원기술개발(과제번호 : 2003-T-0160)의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered Silicate Nanocomposites : Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials," *Materi. Sci. and Eng.*, **28** 1-63 (2000).
2. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: an Overview," *Appl. Clay Sci.*, **15** 11-29 (1999).
3. S.-J. Cho, "A Study on the Synthesis of Organophilic Montmorillonite from Na-montmollonite and Octadecylenetri-methylammonium Ion and on its Swelling Behavior," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [6] 703-09 (1995).
4. J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-S. Han, and B.-W. Kim, "New Organo-montmorillonite Complexes with Hydrophobic and Hydrophilic Functions," *Mater. Lett.*, **33** 143-47 (1997).
5. S.-J. Park, D.-I Seo, and J.-R. Lee, "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites," *J. of Coll. and Int. Sci.*, **251** 160-65 (2002).
6. H. Kim, Y.-D. Kim, and K.-C. Shin, "Characterization of Korean Montmorillonite by *n*-alkylammonium Derivatives," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [6] 53-7 (1985).
7. D.-S. Han, K.-J. Hwang, K.-J. Kim, and S.-Y. Jeong, "Synthesis of Organo-kaolinite," *J. of Kor. Ind. and Eng. Chem.*, **12** [5] 576-83 (2001).