

다양한 구조의 알킬기를 함유한 친유성 몬모릴로나이트의 제조 및 특성 연구

심종천 · 김용운 · 원종찬 · 최길영 · 이미혜[†]

한국화학연구원 화학소재연구부

(2002년 12월 3일 접수, 2003년 2월 6일 채택)

Synthesis and Characterization of Organophilic Montmorillonites Modified with Various Alkyl Substituents

Jong Chun Shim, Yong Woon Kim, Jong Chan Won,
Kil-Yeong Choi, and Mi Hie Yi[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

100 Jang-dong, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : mhyi@kRICT.re.kr

(Received December 3, 2002; accepted February 6, 2003)

초록 : 몬모릴로나이트에 사슬 길이가 긴 알킬기를 삽입하면 층간 거리가 증가할 뿐만 아니라 소수성도 증가하며 이와 같은 특성은 다양한 고분자에 적용하여 나노복합체를 형성할 때 몬모릴로나이트의 박리 거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 물/이소프로필 알코올 용액에 몬모릴로나이트를 분산하고 여러 치환 구조를 가지고 있는 알킬 아민들의 암모늄염을 이용하여 친유성 몬모릴로나이트를 제조하여 열분해 특성, 층간 간격, 소수성 등을 조사하였다. X-선 회절 실험에 의해 알킬 치환기의 길이가 증가함에 따라 실리케이트 층간 간격이 13.1 Å에서 29.4 Å까지 증가함을 확인하였으며 또한 알킬 아민에 치환된 알킬 사슬의 수에 따라 친유성 몬모릴로나이트의 흡수성은 2.7%까지 감소하는 것을 확인하였다.

ABSTRACT : It has been known that the intercalation of long alkyl chains in montmorillonites (MMT) increased the hydrophobicity as well as gallery spacing of MMT, which has influenced on the exfoliation behavior of various polymers. A series of organophilic MMTs were synthesized from the water/isopropyl alcohol solution of MMT with ammonium salts of various alkyl amines. The properties of obtained MMTs such as thermal decomposition temperature, gallery spacing as well as hydrophobic property were investigated. The X-ray diffraction experiments on organophilic montmorillonite demonstrated that the increase of length of alkyl substituent resulted in increase in the spacing between silicate layers, which was ranged from 13.1 to 29.4 Å. On the other hand, introduction of (di-, tri-) alkyl substituents in ammonium salts decreased water absorption of organophilic montmorillonite to 2.7%.

Keywords : montmorillonite, hydrophobic, alkylamine, d-spacing, intercalation.

1. 서론

이종의 재료를 조합하여 제조되는 고분자 복합소재는 서로 다른 재료 사이의 접촉 계면이 존재하게 되며, 따라서 안정한 복합체의 형성을 위해서는 두 상의 친화력을 증가시켜 계면장력을 극도로 낮추는 것이 매우 중요하다. 특히 나노복합소재의 경우, 분산상이 나노차원의 초미립자이기 때문에 낮은 농도에서조차도 입자

간 거리가 짧게 되고 표면적은 넓게 된다. 따라서, 계를 안정화하고 응집 혹은 분리를 일으키지 않도록 하는 것이 나노복합체 제조 기술의 요점이라 할 수 있다.¹⁻³

대표적인 고분자 나노복합체 제조법인 층간 삽입법 (intercalation)은 무기 층상물질에 단량체 혹은 고분자를 혼입시킨 다음, 중합 혹은 용융 혼련에 의해 한층씩 박리시켜 고분자 중에 분산시키는 방법이다. 이 공정은 유기-무기 혼성 복합 소재의 제조에 가장 효과적인 방법 중의

하나로써 유기고분자 소재가 마이카 혹은 몬모릴로나이트(이하 MMT)와 같은 무기 층상 소재의 층상에 삽입되는 공정이다. 잘 알려진 바와 같이 MMT는 양이온교환이 가능한 1 nm 두께의 층상 무기 소재로서 층간을 유기친화제로 변성하여 단량체 혹은 고분자와의 친화력을 향상시키며, 이를 위해 onium ion을 MMT 층간의 소듐 이온과 이온 교환하는 방법이 적용된다.^{4,8}

현재 사용되고 있는 유기 친화형 무기 층상물은 알킬 탈로우계 암모늄염이 도입된 Cloisite series가 대표적이며, MMT와 다양한 구조의 알킬 아민 반응들의 제조, 아미노프로필 실록산 구조의 도입 및 이들의 열적 특성 연구 등이 이미 보고된 바 있다.^{9,10}

그러나, 나노복합재에 적용되는 고분자의 구조가 다양화됨에 따라, 고분자의 극성의 차이에 따른 MMT 극성의 정밀 제어가 요구될 뿐만 아니라, 각종 내열성 고분자와의 나노 복합화를 위해서는 MMT의 열적 특성 평가를 통한 내열성의 개선이 요구되는 실정이다.¹¹

본 연구에서는 극성이 큰 MMT와 저극성 고분자와의 상용성을 증가시키기 위한 시도로서 비극성 알킬기 구조를 MMT의 소듐 이온과 양이온 교환반응함으로써 다양한 구조의 친유성 MMT를 제조하였으며, 제조된 친유성 MMT의 층간 간격, 열분해 거동 및 수분 흡수 등을 조사하였다. 즉, Scheme 1에서 보여주듯이 다양한 구조의 친유성 MMT가 제조되었으며, 도입 알킬기

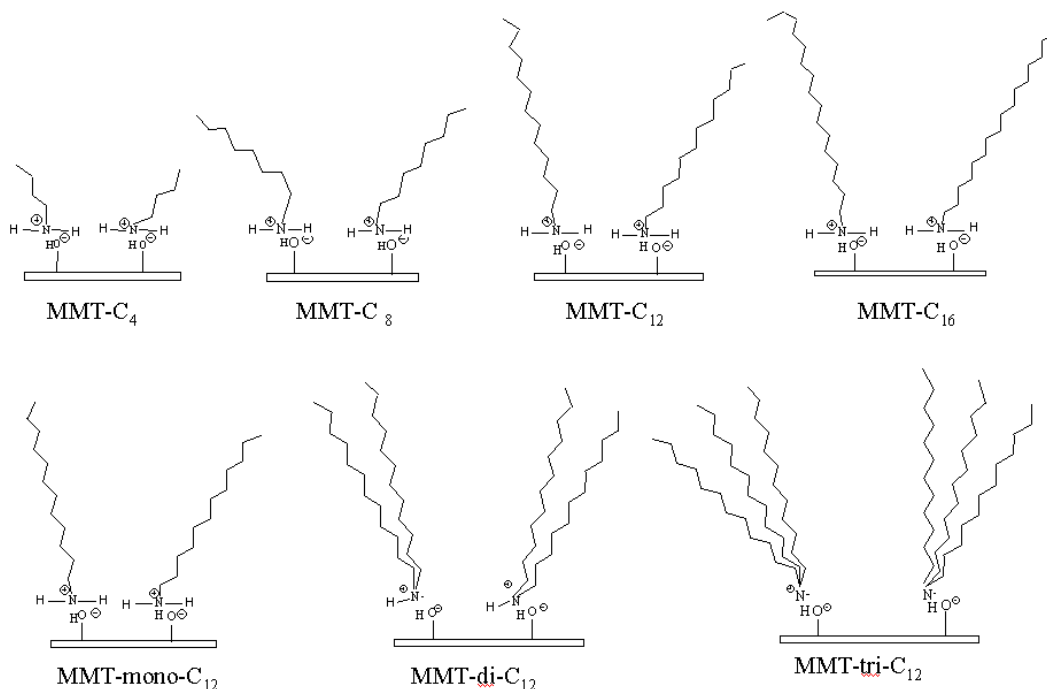
의 탄소수 혹은 도입 알킬 사슬의 수와 친유성 MMT의 제반 특성과의 상관관계를 연구하였다. 본 연구에서는 비극성 알킬기로서 *n*-butyl, *n*-octyl, *n*-dodecyl, *n*-hexadecyl, di(*n*-dodecyl) 및 tri(*n*-dodecyl)기 등을 도입하였다.

2. 실험

재료. 스펙타이트계 층상 실리케이트인 MMT는 Southern Clay Product (USA)의 Cloisite Na (Na-MMT)를 사용하였으며 ICP-MS를 이용하여 측정된 양이온 교환능[Cation Exchange Capacity(CEC)]은 187 meq/100g이었다. Na-MMT의 유화기를 위해서 *n*-butylamine (TCI), *n*-octylamine (TCI), *n*-dodecylamine (TCI), *n*-hexadecylamine (TCI), di(*n*-dodecyl)amine (TCI), tri(*n*-dodecyl)amine (TCI) 등의 알킬 아민 화합물을 도입하였으며, 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

친유성 층상 실리케이트의 제조.

MMT-C₄의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 2000 mL의 반응기에 100 mL의 증류수를 넣고, 3.45 g(9.45×10^{-2} mol)의 35% HCl 수용액 및 6.90 g(9.45×10^{-2} mol)의 *n*-butylamine을 첨가한 후, 반응기 내의 온도를 70~75 °C 까지 승온하였다. 이어서 20 g(189 meq/100g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 앞서 제조한 알킬 아민염 수용액에 서서히 첨가한 후 기계적 교반기를 이



Scheme 1. Structures of organophilic montmorillonite.

용하여 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 생성된 고체 반응물을 여과한 후, 1 L의 더운물(약 80 °C)로 3회 세척하고, 80 °C의 진공건조기에서 건조하여 친유성 층상 무기 소재(MMT-C₄)를 제조하였다. 알킬 아민의 사슬길이 다른 여러 친유성 MMT인 MMT-C₈, MMT-mono-C₁₂ 및 MMT-C₁₆도 동일한 방법으로 제조하였다.

MMT-di-C₁₂의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 2000 mL의 반응기에 33 mL의 증류수를 넣고, 3.45 g (9.45×10^{-2} mol)의 35% HCl 수용액 및 29.2 g (9.45×10^{-2} mol)의 di(*n*-dodecyl)amine을 첨가하여 1시간 30분 교반한 후, 66 mL의 이소프로필을 첨가하고, 반응기 내의 온도를 70~75 °C까지 승온하였다. 이어서 20 g(189 meq/100g)의 Na-MMT를 150 mL의 증류수에 분산시켜 1시간 30분 교반하고, 여기에 300 mL의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 반응혼합물을 앞서 제조한 알킬 아민 염 수용액에 서서히 첨가하고 기계적 교반기를 이용하여 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 생성된 고체 반응물을 여과한 후, 물과 이소프로필 알코올의 혼합용액(부피비 : 1/2, 온도 : 80 °C)으로 3회 세척하고 80 °C의 진공건조기에서 건조하여 친유성 층상 무기 소재 (MMT-di-C₁₂)를 제조하였다. MMT-tri-C₁₂의 경우에도 동일한 방법으로 제조하였다.

친유성 MMT의 구조 분석. 친유성 MMT의 열적 성질은 TGA(TA Instrument TGA 2950)를 이용하여 질소기류 하에서 10 °C/min의 속도로 승온하며 측정하였다. X-선 회절 패턴은 CuK α radiation ($\lambda=1.5405$ nm)이 부착된 D8-Discover XRD with GADDS (Bruker)를 이용하여 얻었다. 수분 흡수율은 본 연구팀에서 제작한 수분 흡수율 측정 장비를 사용하였으며, 80 °C에서 12시간 진공 건조 후 시료의 무게와 포화수증기 하에서 24시간 상온에서 방치한 시료의 무게차를 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 극성이 큰 MMT와 비극성 고분자와의 상용성을 증가시키기 위한 연구로서 비극성 알킬기 구조를 Na-MMT의 소듐 이온과 양이온 교환 반응함으로써 다양한 구조의 친유성 MMT를 제조하였다. 즉, Scheme 1에서 보듯이 알킬기의 길이 혹은 도입 알킬 사슬의 수를 변화시켜 친유성 MMT의 특성 변화를 관찰하였다. 본 연구에서 도입한 알킬기는 *n*-butyl, octyl, dodecyl, hexadecyl, di(*n*-dodecyl) 및 tri(*n*-dodecyl)기 등이다.

친유성 MMT의 치환율. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT의 치환율은 ICP-MS 및 EA분석을 이용하여 결정

하였다. 즉, ICP-MS 분석 결과, 본 연구에서 사용한 Na-MMT의 Na 함량은 4.3% 이었으며, 이로부터 계산된 Na-MMT의 양이온교환능은 187 meq/100 g 임이 확인되었다. 소듐 이온과 알킬 아민과의 치환율은 원소분석에 의해 확인하였는데, 각 원소의 이론적인 중량 대 실험적인 중량을 비교하여 결정하였으며, 그 결과를 Table 1 및 2에 정리하였다. Table 1, 2에서 보여주듯이 알킬 아민의 치환율은 monoamine의 경우 64~95% 정도의 비교적 높은 치환율을 나타낸 반면 치환기의 수가 증가할수록 치환율은 감소하였는데, 이는 di(*n*-dodecyl)amine 혹은 tri(*n*-dodecyl)amine의 steric hindrance에 기인된 결과로 해석된다. 이는 Vermiculite에 적용한 경우와 일치하는 경향으로 Vermiculite에는 tri(*n*-dodecyl)amine의 친유기화 반응이 일어나지 않는 결과를 보였었다.¹²

치환기의 구조와 층간 거리 (gallery spacing)와의 관계. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT인 MMT-mono-C₄, MMT-mono-C₈, MMT-mono-C₁₂, MMT-mono-C₁₆, MMT-di-C₁₂ 및 MMT-tri-C₁₂의 층간 거리는 WAXS를 이용하여 확인하였으며, 그 결과를 Figure 1 및 2에 도시하였다. Figure 1에는 친유성 MMT의 치환기 탄소수와 층간 거리 (d-spacing)와의 관계를 도시하였으며, Figure 2에는 도입 dodecyl기의 수 증가에 따른 층간 거리의 변화 결과를 도시하였다. Figure 1, 2에서 보여주듯이, 알킬기의 탄소 수가 증가함에 따라 친유성 MMT의 층간 거리는 증가하는 경향을 나타내었으며 MMT-C₁₆의 경우 29.4

Table 1. Characteristic Evaluation of Organophilic-MMTs according to Length of Alkyl Chain in Alkyl-amine

modified MMTs	amines	degree of substitution (%)	2 θ (°)	gallery spacing (Å)
Na-MMT	-	-	7.2	12.3
MMT-C ₄	<i>n</i> -butyl amine	64.9	6.7	13.1
MMT-C ₈	<i>n</i> -octyl amine	64.9	6.5	13.6
MMT-C ₁₂	<i>n</i> -dodecyl amine	74.4	5.3	16.6
MMT-C ₁₆	<i>n</i> -hexadecyl amine	95.4	3.0	29.4

Table 2. Characteristic Evaluation of Organophilic-MMTs according to Number of Alkyl Chain in Substituted Alkylamines

modified MMTs	amines	degree of substitution (%)	2 θ (°)	gallery spacing (Å)
Na-MMT	-	-	7.2	12.3
MMT-C ₁₂	<i>n</i> -dodecyl amine	74.4	5.3	16.6
MMT-di-C ₁₂	di(<i>n</i> -dodecyl) amine	66.3	3.8	23.0
MMT-tri-C ₁₂	tri(<i>n</i> -dodecyl)amine	38.7	3.6	24.3

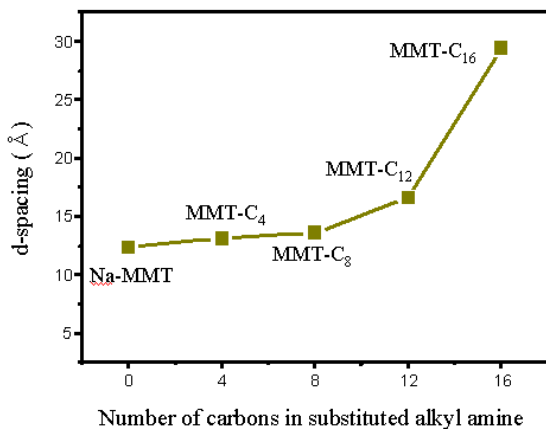


Figure 1. Relationship of d-spacing of silicate layer and numbers of carbons in substituted alkyl amines in organo-MMT.

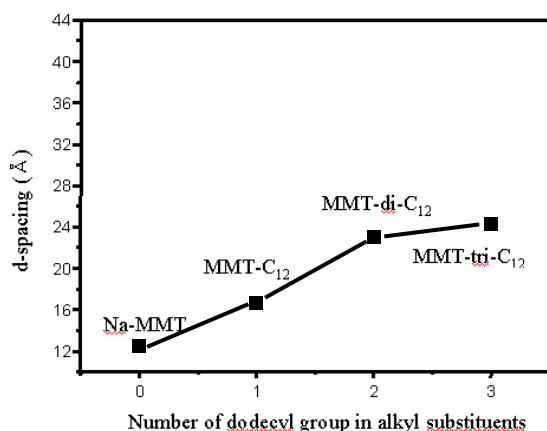


Figure 2. Variation of d-spacing according to number of alkyl chain in substituted alkyl amines in organo-MMT.

Å의 층간 거리를 나타내었다. 또한 도입 알킬기 수의 증가 역시 친유성 MMT의 층간 거리의 증가에 기여하고 있음을 알 수 있었으나, tri(*n*-dodecyl)기가 도입된 MMT-tri-C₁₂의 층간 거리는 24.3 Å 정도로서, 층간 거리는 도입 알킬기의 길이에 더 많은 영향을 받고 있음이 확인되었다.

내열성 평가. 일반적으로 알킬기 구조가 도입된 친유성 MMT의 경우, 극성의 감소로 인해 대부분의 저극성 중합체와의 상용성은 증가하는 반면, 유기 화합물 고유의 낮은 내열성으로 인해, 나노 복합화 공정 온도에 있어서 제약을 받게 된다. 본 연구에서는 TGA를 이용하여 제조된 친유성 MMT의 내열성을 평가하였으며, 치환기의 구조와 열분해 거동과의 상관관계를 연구하였다. Figure 3에 도시한 바와 같이 유기기 구조가 도입되지 않은 Na-MMT의 경우, 600 °C 이상의 우수한 열안정성을 나타낸 반면, 알킬 아민이 치환된 친유성 MMT의

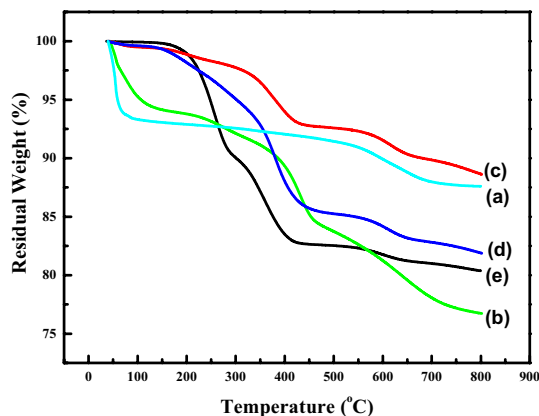


Figure 3. TGA pyrograms of organo-MMTs. (a) Na-MMT, (b) MMT-C₄, (c) MMT-C₈, (d) MMT-C₁₂, and (e) MMT-C₁₆.

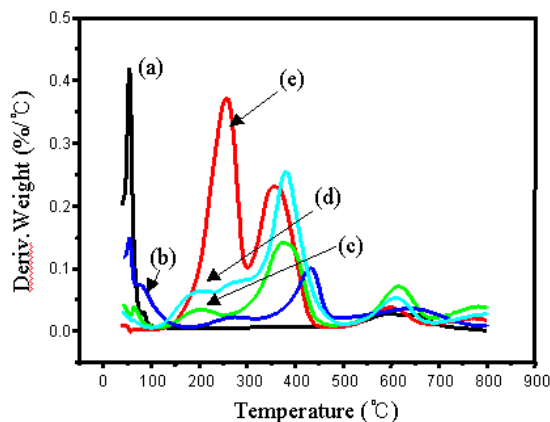


Figure 4. First derivatives of TGA pyrograms for organo-MMTs. (a) Na-MMT, (b) MMT-C₄, (c) MMT-C₈, (d) MMT-C₁₂, and (e) MMT-C₁₆.

경우, 200 °C 부근의 온도에서 열분해가 시작되는 양상을 보여주었다. 특히 치환 알킬기의 길이가 가장 짧은 MMT-C₄의 경우 열분해 개시온도가 100 °C 부근으로 가장 낮았으며, *n*-hexadecyl기가 도입된 MMT-C₁₆의 경우 가장 높은 내열성을 보였다.

Figure 4는 친유성 MMT의 TGA 미분 곡선으로서 친유성 MMT의 열분해는 2단계로 진행되었으며, 최고분해온도(maximum decomposition temperature)는 350~400 °C의 범위에 있음을 알 수가 있었다 또한 유기화제의 탄소수가 증가할수록 열분해 개시온도가 증가하는 것을 알 수가 있었다. 이와 같은 연구 결과는 알킬 암모늄염을 함유한 가진 친유성 MMT의 열분해 온도가 320 °C 이상이라는 A. Oya 등의 연구결과와는 많은 차이를 보이고 있다.⁴ 따라서, 본 연구에서는 MMT-C₁₆의 200~220 °C에서의 열분해 부산물을 TGA-IR 스펙트럼에 의해 분석하였으며, 그 결과를 Figure 5(a) 및 (b)에 도시

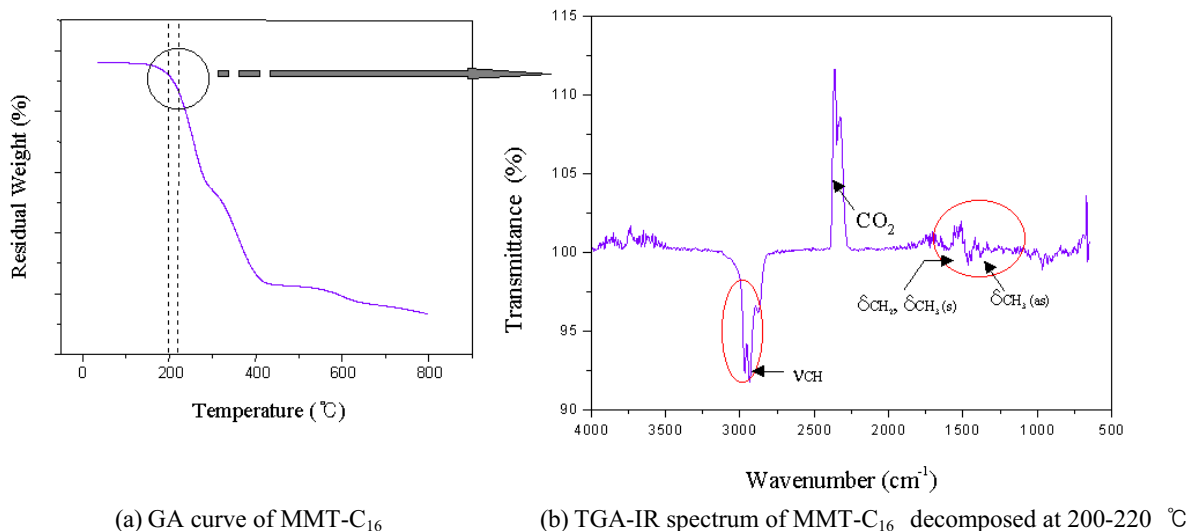


Figure 5. Investigation of thermal decomposition behavior of MMT-C₁₆. (a) TGA curve of MMT-C₁₆ and (b) TGA-IR spectrum of MMT-C₁₆ decomposed at 200-220 °C.

하였다. (a)는 MMT-C₁₆의 가열에 의한 무게 감소 (열분해 거동)을 나타내고 있는 데, MMT-C₁₆는 기 보고된 연구결과와는 달리 200 °C 이하의 온도에서 열분해가 시작됨을 알 수가 있다. 동시에 열분해 부산물의 구조를 TGA-IR을 이용하여 분석한 결과 (b)에 나타내었는데, 2950~2900cm⁻¹에서 -CH stretching vibration에 기인하는 흡수띠가 나타났으며, 1450~1400 및 1350~1300 cm⁻¹에서 -CH₂ 및 -CH₃ bending vibration으로 추정되는 흡수띠가 관찰되었다. 따라서, 200~220 °C에서 MMT-C₁₆의 열분해 부산물은 -(CH₂)_nCH₃ 구조를 가지는 탄화수소 화합물임을 알 수가 있었으며, 이는 기존의 발표된 연구와는 상이한 결과를 보여주는 것이라고 할 수가 있다.⁴

반면, Figure 6 및 7에는 도입 알킬기의 수가 변화된 친유성 MMTs의 TGA 곡선 및 TGA 미분 곡선을 도시하였는데, Figure 6 및 7에서 보여주듯이 알킬 치환기의 수가 증가함에 따라 초기 열분해 온도는 증가하였으며, 최고 열분해 온도는 비슷한 수준을 나타내었다. 즉, 동일 길이의 유기화제의 경우 치환기의 수가 증가함에 따라 열분해 개시온도가 증가하는 것을 알 수가 있었다.

본 연구를 통해 유기화제의 탄소수 및 치환기수의 증가는 친유성 MMT의 열안정성의 증가에 기여할 수 있음을 알 수 있었으나, 그럼에도 불구하고 대부분의 친유성 MMT는 200~250 °C의 온도 범위에서 열분해가 시작되었으며 폴리이미드 등과 같은 고온 처리가 요구되는 고분자와의 나노 복합화를 위해서는 열적 특성의 개선이 요구됨을 알 수 있었다.

수분 흡수율. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT의 수

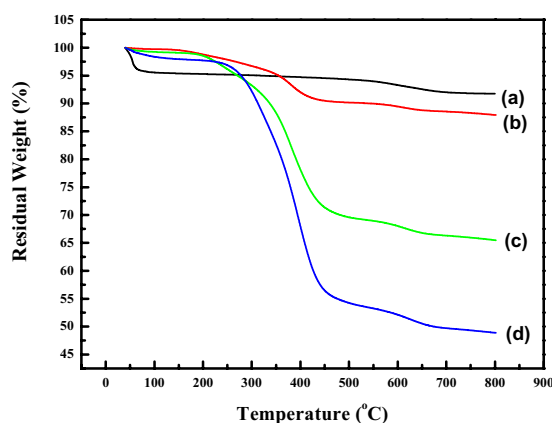


Figure 6. TGA pyrograms of organo-MMTs (II). (a) Na-MMT, (b) MMT-C₁₂, (c) MMT-di-C₁₂, and (d) MMT-tri-C₁₂.

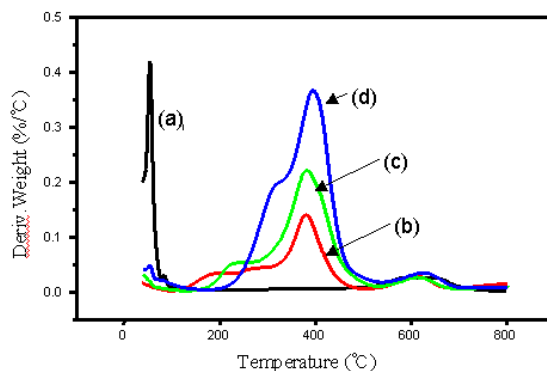


Figure 7. First derivatives of TGA pyrograms for organo-MMTs. (a) Na-MMT, (b) MMT-C₁₂, (c) MMT-di-C₁₂, and (d) MMT-tri-C₁₂.

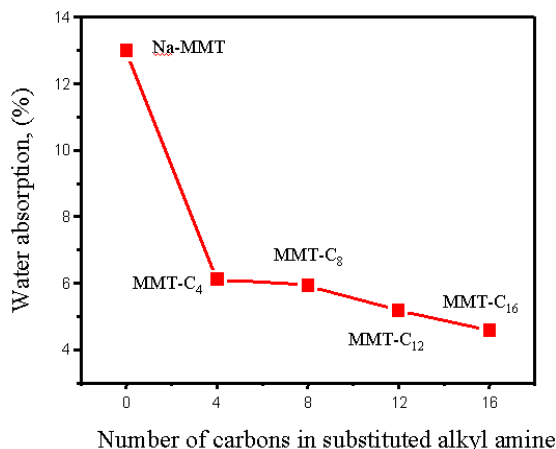


Figure 8. Variation of water absorption properties for carbon numbers in alkylamine.

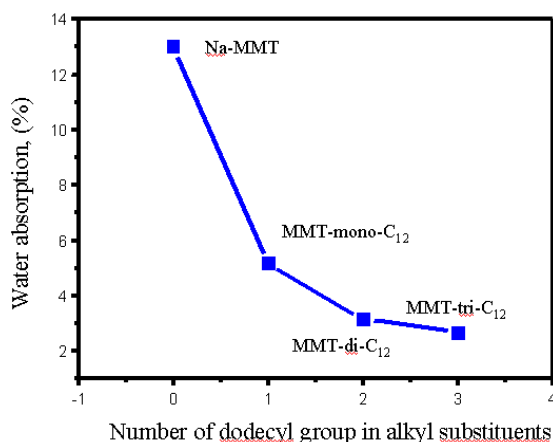


Figure 9. Variation of water absorption properties for number of alkyl chain in substituted alkyl amines.

분 흡수율과 도입된 알킬기의 구조와의 상관관계를 관찰하여 그 결과를 Figure 8 및 9에 도시하였다. Figure 8 및 9에서 보여주듯이 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 MMT의 비극성이 증가하게 되고 수분 흡수율은 감소하는 경향을 보였다. 또한 동일한 길이의 치환기라 하더라도 치환기의 수가 증가함에 따라 Figure 9에 도시한 바와 같이 수분 흡수율은 감소하는 경향을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 종류의 알킬 아민과 Na-MMT와의 양이온 치환반응을 통해 다양한 종류의 친유성 MMT를 제조하였으며, 도입된 알킬기의 구조와 친유성 MMT 특성과의 상관관계를 조사하였다. 그 결과 친유성 MMT의 열분해 개시온도는 200~220 °C의 범위에 있음이 밝혀졌고, 알킬기의 길이 및 치환기의 수가 증가할수록 열분해 개시온도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 알킬기의 길이 및 치환기의 수의 증가는 무기 층상구조의 층간 거리를 증가시켰으며, 수분 흡수율은 감소하는 결과를 보여주었다.

References

1. K. Chujo, *Advanced Technology and Application of Polymer Nano-Composite*, CMC, Japan, 2002; p 14.
2. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
3. M. Alexandre and P. Dubois, *Mat. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
4. K. Chujo, *Advanced Technology and Application of Polymer Nano-Composite*, CMC, Japan, 2002; p 23.
5. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573 (1994).
6. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
7. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
9. Y. Yang, Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-y. Wang, and Z. Qi, *Polymer*, **40**, 4407 (1999).
10. A. Oya, M. Saito, and S. Otani, *Appl. Clay Sci.*, **3**, 291 (1988).
11. A. Szabo, D. Gournis, M. A. Karakassides, and D. Prttridis, *Chem. Mater.*, **10**, 639 (1998).
12. K.-Y. Choi, B. Y. Lee, J. C. Won, and J. H. Lee, *Macromol. Chem. Symp.*, **14**, 179 (2001).