

## Gelling Agent 種類에 따른 有機 Hectorite의 Thixotropic 겔에 관한 Rheology 研究

金 點 植 · 金 昌 奎\*

漢陽大學校 工科大學 工業化學科  
\*太平洋化學技術研究所

(1982년 9월 16일 접수)

## A Study on Rheology of Thixotropic Gels Prepared with Organic Hectorite and Various Gelling Agents.

J.S.Kim and C.K.Kim\*

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang  
University, Seoul 133, Korea.*

*\* Pacific Institute of Research & Technology, Seoul, Korea*

(Received September 16, 1982)

**요약 :** Stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite(SDBAH)에 여러가지 gelling agent를 첨가하여 유기 용매 중에서 얻어진 gel의 rheology를 관찰한 결과 gelling agent의 분자 크기와 극성이 gelation에 영향을 미친다는 사실과 관능기에 따라 gel의流動性質이 변화된다는 것을 알 수 있었다. 우수한 gelling agent로 알려진 methanol이나 propylene carbonate(PC) 뿐만 아니라 methylcellosolve(MC), dimethyl sulfoxide(DMSO) 및 nitrobenzene(NB) 등도 매우 우수한 gel 효과를 얻을 수 있었으며 특히 DMSO 첨가시에는 독특한流動性質을 나타내고 있는데 그것의 분자 구조의인 면이 고려되었다.

**ABSTRACT :** Rheology of gels prepared with stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH) and various gelling agents in n-butyl acetate was investigated. It was found that molecular size and polarity of gelling agent molecule have influence on gelation of organic-hectorite and that the functional groups of gelling agent are related to the flow behavior of gels. From the results some gelling agents such as dimethyl sulfoxide (DMSO), nitrobenzene (NB) and methylcellosolve (MC) showed better gelling effect than methanol which was known as one of the best gelling agents. When DMSO was added as gelling agent, the resulted gel showed the characteristic flow properties. So the structure of DMSO molecule was considered to explain these phenomena.

1. 序 論

粘土 가운데 montmorillonite [ $Na_3(Al_3Mg_3)Si_4O_{10} \cdot nH_2O$ ]와 hectorite [ $Na_3(Mg_3Al_3)Si_4O_{10} \cdot (OH \cdot F)_2 \cdot nH_2O$ ]의 構造特徵은 silicate층의 表面이 양전하 결핍때문에 表面의 산소가 약한 전자공여체의 性質을 갖게되어 Na, K 및 Ca등의 무기 양이온들을 吸着하여 自然界에 존재하고 있다<sup>1,2,8</sup>(Fig. 1). 이러한 무기 양이온들을 유기 양이온들로 치환시킨 유기치환 montmorillonite 착체나 hectorite 착체들은 유기용매 중에서 non-Newtonian fluid의 特性을 나타내어 thixotropic gel을 용이하게 形成하므로 이러한 性質을 이용하여 공업적으로 lubricating grease, paint, printing ink, plastisol, rubber 및 oil-base drilling fluid와 같은 여러가지 分野에 응용하고 있다. 이에 따라 rheology에 관한 研究가 점차 重要視 되었다<sup>4,5,6</sup>.

그러나 粘土에 대한 rheology 研究는 주로 Na-montmorillonite등 무기 양이온치환 montmorillonite에 관하여 이루어졌을 뿐, 유기 montmorillonite나 hectorite에 대해서는 많은 報告가 發表되어 있지 않다<sup>7-13</sup>. 유기 montmorillonite나 hectorite의 유기용매에서의 gelation에 대한 研

究는 Slabaugh와 St. Clair<sup>14</sup>, 그리고 Granquist와 그의 공동연구자<sup>15,16</sup>들에 의하여 이루어졌는데 이들은 용매 함량의 변화와 용매 分子 크기에 따른 gelation과 그 mechanism을 제시하였을 뿐 gel의 독특한 物性인 rheology에 관해서는 확실하게 지적한 바 없다.

本 實驗에서는 stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride를 hectorite와 반응시켜 얻어진 stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH)에 극성액체로 유기용매인 n-butyl acetate에 잘 녹는 gelling agent를 첨가하여 n-butyl acetate 중에서 얻은 gel의 rheology를 검토하였는데 특히 rheogram으로부터 전단력을 가하면 gel 構造가 파괴되었다가 제거하면 構造가 회복되는 sol-gel과 같은 지속성의 가역적 변화(시간과 온도에 종속적)인 thixotropic 현상을 관찰하여 gel 構造에 미치는 gelling agent의 영향을 극성도와 비교 조사하였고 유동곡선 상에서 yield value( $\tau_0$ ), upper yield value( $\tau_{up}$ )<sup>17</sup> 및 최대전단응력(maximum shear stress,  $\tau_{max}$ )을 구하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

本 實驗에서 使用된 粘土는 stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite(National Lead Co., Bentone® 27)이고 용매로는 n-butyl acetate(Union Carbide Co.)를 使用하였으며 gelling agent로서 methanol, methylcellosolve(MC), carbitol, acetone, dimethyl sulfoxide(DMSO), nitrobenzene(NB) 및 propylene carbonate(PC)는 一級 試藥을 使用하였다.

2-2. 機 器

本 實驗에 使用된 機器중 교반장치로는 직경이 3.0cm인 impeller blade가 부착된 Tokusyo Kika Labo 교반기(M型)를 使用하였고 rheogram을 얻기 위해서 Haake Rotovisco RV100型 粘度計를

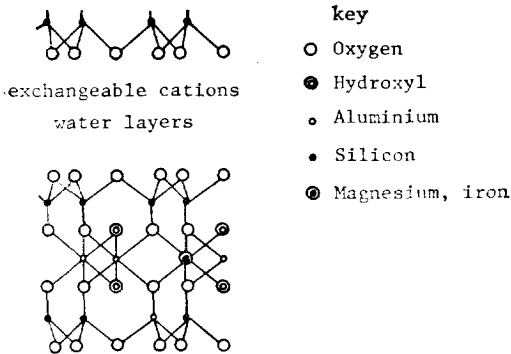


Figure 1. The layer structure of montmorillonite according Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau and Hendricks, showing the occurrence of isomorphous replacement and the occupancy of the interlayer space by exchangeable cations and water.

RV100 recorder와 F3-C circulator와 연결시켜 使用하였다. Gel의 粘度를 간단히 測定하는 때는 Brookfield 粘度計 LVF型을 利用하였다.

### 2-3 SDBAH gel의 製造

SDBAH를 비이커에 넣고 gelling agent를 첨가하여 교반용으로 약 2分間 均일하게 혼합시킨 후 여기에 용매로 n-butyl acetate를 서서히 첨가하여 粘土를 완전히 습윤시키고 교반기를 使用하여 5,000±100rpm으로 30分 동안 교반하였다. Gelling agent種類에 따른 SDBAH gel의 製造는 SDBAH 8% gel의 경우에는 gelling agent를 2.4% 첨가시켰고 DMSO로 使用하였을 때는 SDBAH 8%, 6% 및 4% gel을 만드는데 SDBAH量의 30%씩 첨가하였으며 SDBAH 6% gel에 있어서는 DMSO를 SDBAH量의 30%, 40% 및 50%로 변화시켜 gel을 만들었다.

### 2-4 測定 方法

#### 2-4-1. Rheogram 測定

각각의 gelling agent를 첨가하여 얻은 SDBAH gel은 製造 후 24時間 동안 실온에서 방치한 후 測定하였다. Sensor system은 SV 1 cup과 rotor가 使用되었다. 試料를 cup에 담고 rotor를 장치한 후에 30分 동안 30±0.1°C로 유지시킨 후 粘度計의 측정시간을 19分으로 하여 rheogram을 구하였다. 각 rheogram의 초기 저전단속도(0~5<sub>sec</sub><sup>-1</sup>)부분에서는 유동곡선이 수직적으로 나타나다가 곡선으로 바뀌는 변곡점이 나타나고 있는데 이 점의 전단응력 값이 yield value( $\tau_0$ )이다. 또 methanol, MC 및 carbitol을 첨가하여 얻은 gel의 rheogram에서는 Houwink<sup>17</sup>가 제안한, 유동곡선에서 직선상의 유동이 시작되는 점의 전단응력 값인 upper yield value( $\tau_{up}$ )를 구하였고 acetone, PC, DMSO 및 NB를 첨가하여 얻은 gel의 rheogram에서는 특징적인 peak로부터 최대전단응력( $\tau_{max}$ )를 구하였다.

#### 2-4-2. 粘度 測定

MC, DMSO 및 NB로 처리된 SDBAH 8% gel

의 粘度는 제조 후 24時間 동안 방치한 후에 LVF型 Brookfield 粘度計를 使用하여 6, 12, 30 및 60rpm에서 spindle No. 3으로 1分후의 값을 測定하였다. DMSO 함량의 변화에 따른 SDBAH 6% gel의 粘度는 교반이 끝난 후 試料의 온도를 측정온도로 유지시키고 spindle No.3로 6rpm에서 1分후의 값을 測定하여 비교하였다. 모든 測定은 25±0.5°C에서 이루어졌다.

### 3. 結果 및 考察

Jordan<sup>18)</sup>에 의하면 탄소 원자수가 10~18 사이의 pri-n-alkylammonium ion으로 치환된 montmorillonite 착체 構造는 Fig.2와 같이 이중층을 이루고 있다. 따라서 本實驗에서 使用된 SDBAH도 이중층 構造의 착체라고 생각되며 층간 간격은 8Å보다 조금 클 것이다. 그리고 유기 montmorillonite착체와 hectorite착체들은 유기 용매에서 팽윤되는데 특히 gelling agent로서 극성 용매와 비극성 용매를 적당히 혼합하여 使用했을 때는 gel 效果를 크게 나타낸다. 이것은 극성 分子들이 silicate층 表面에 용매화되는 것과 비극성 分子와 유기 양이온의 알킬기 사이에 van der Waals 상호작용이 있기 때문이다. 本實驗에서 먼저 gelling agent를 SDBAH계 첨가하여 充分히 혼합하여 습윤시킨 것은 silicate층에 完全히 吸着시켜 용매화가 잘 되게 하기 위함이다. 그러나 n-butyl acetate로 먼저 팽윤시킨 후 gelling agent를 첨가하면 용매화가 쉽게 이루어지지 않으므로 gel 效果는 감소하게 된다. 유기 용매로 팽윤된 SDBAH계 강한 전단력을 가하면 silicate층이 쉽게 떨어지고 전단력을 제거하면 분리된

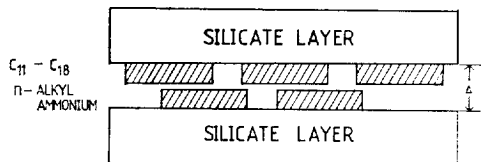


Figure 2. Schematic diagram of organic-montmorillonite complex with primary n-alkylammonium ions(C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>).

silicate층은 새로운 構造를 이루어 高粘度를 띠게 된다.

### 3-1. Gelling agent 종류에 따른 Gel의 Rheology 現象

7종류의 gelling agent를 각각 첨가하여 만든 SDBAH 8% gel의 전단응력( $\tau$ )—전단속도(D) 곡선은 Fig.3과 Fig.4와 같다. 그리고 粘度는  $\eta = \tau/D$ 로 주어지므로 粘度( $\eta$ )—전단속도(D) 관계도 알 수 있다. Fig.3과 Fig.4의 thixotropic hysteresis loop는 매우 대조적인데 methanol, MC 및 carbitol은 모두 수산기를 가지고 있으며 acetone,

PC, DMSO 및 NB는 carbonyl 또는 sulfonyl기 그리고 nitro기를 가지고 있는 分子들이다. 따라서 thixotropic hysteresis loop는 gelling agent들의 관능기가 gelation에 영향을 주고 있음을 보여 주고 있다. 수산기는 silicate층의 산소와 水素 結合을 쉽게 이루나 n-butyl acetate와는 상호작용이 거의 없다. 반면에 acetone DMSO, PC 및 NB는 관능기로 인하여 쌍극자를 갖게 되어 silicate층의 산소와 쌍극자—쌍극자 상호작용을 하고 n-butyl acetate의 carbonyl 탄소와도 쌍극자—쌍극자 상호작용을 하여 층간 간격을 보다 크게 하므로 silicate층의 분리가 용이해져서 gel 効果를 높인다는 것을 알 수 있다. SDBAH gel에 영향을 주는 gelling agent의 극성도를 나타내는 쌍극자 능률은 Table I에 표시하였다. 대체로 gelling agent의 극성이 클수록 高粘度의 gel이 얻어졌다. Acetone이 MC보다 극성은 크지만 낮은 粘度를 갖는 것은 두 methyl기의 입체 장애로 인하여 silicate층과 상호작용이 작아지기 때문일 것이다. 마찬가지로 PC와 NB도 매우 큰 극성 分子이나 分子 크기가 커서 구조적으로 silicate층과의 상호작용이 용이하지 않게 된다. 그러나 피라미드 구조를 이루고 있는 DMSO는 silicate층에 접근할 때 입체 장애를 덜 받아 쌍극자—쌍극자 상호작용이 잘되어 점도상승효과가 가장 크게 일어난다고 생각된다. Carbitol은 쌍극자 능률은 비교적 크지만 수소결합능력이 작고 分子가 커서 gel 効果는 크지 않았다. 分子 크기가 층간 간격( $\sim 8\text{\AA}$ )보다 크게 되면 gelling agent가 silicate층 사이로 침투하기가 어려워 gel 效

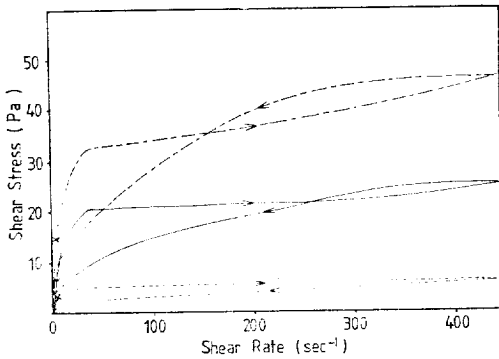


Figure 3. Rheogram of gels prepared with SDBAH(8.0%) and various gelling agents(2.4%). a) ---MC b) —methanol c) .....carbitol (x ; yield value)

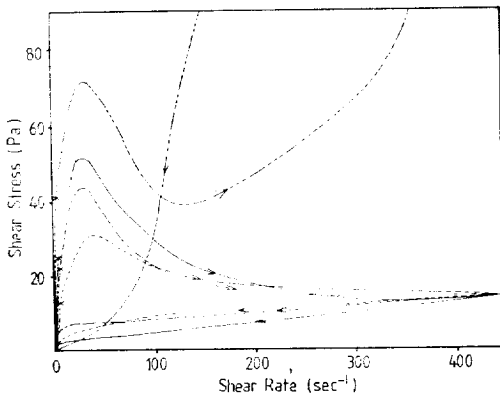


Figure 4. Rheogram of gels prepared with SDBAH (8.0%) and various gelling agents (2.4%) a) .....DMSO b) —PC c) ---NB d) .....acetone (x ; yield value)

Table I. Dipole Moment(in gas phase) of Various Gelling Agents

Gelling agent	Dipole moment(debye)
Methanol	1.70
methylcellosolve	2.04
carbitol	$\sim 2.03$
acetone	2.88
DMSO	3.96
propylene carbonate	$\sim 4.87$
nitrobenzene	4.22

果가 낮아지게 된다.

Table II는 Fig.3과 Fig.4로부터 物質을 流動시키는데 필요한 최소의 힘인 yield value( $\tau_0$ )와 upper yield value( $\tau_{up}$ ) 및 최대전단응력( $\tau_{max}$ )을 얻어 요약한 것이다. Fig.3에 있는 수산기를 가진 gelling agent를 첨가한 gel은 초기에 전단응력을 받아 流動이 시작된 후에는 전단속도의 증가에 따라 전단응력이 거의 一定하거나 서서히 증가하고 있는데 Fig.4에 나타난 gelling agent를 첨가한 gel은 peak 부분을 지나면서 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 급격히 감소하여 쉽게 흐르고 있다. 이것은 Fig.3에서는  $\tau_{up}$  이상의 전단응력에 대해서 gel 構造가 일정하게 변형되거나 Fig.4에서는 peak를 지나면서 gel 構造가 크게 파괴되기 때문이라고 생각된다. Methanol과 MC를 첨가한 gel은 각각  $271.3 \text{ sec}^{-1}$ 와  $157.5 \text{ sec}^{-1}$  이하에서는 thixotropic 현상을, 그 이상에서는 rheopectic(또는 anti-thixotropic) 현상을 보였고 carbitol을 첨가한 gel은 전단속도 전영역에서 thixotropic 현상을 나타내었다. 이로부터 高粘度的 SDBAH gel일수록 rheopectic 현상이 커짐을 알 수 있었다. 또 DMSO를 첨가한 gel은  $108.8 \text{ sec}^{-1}$ 에서부터 매우 심한 rheopectic 현상을 보여 주고 있는데 그 전단속도 이상에서는 gel 입자들 사이에 새로운 결합(linkage)이 이루어져 전단력의 방향에 反하는 gel 構造를 갖으므로 粘度 상승 효과가 현저히 나타난다고 생각된다. Fig.5는 Fig.3과 4의 유동곡선 중 up curve의 저

Table II. Yield Value and Upper Yield Value of Gels Prepared with Various Gelling Agents (2.4%) and SDBAH(8.0%)

Gelling agent	yield value(Pa)	Upper yield value (Pa)	Maximum shear stress (Pa)
methanol	6.8	21.1	—
methylcellosolve	14.8	33.2	—
carbitol	3.0	5.3	—
acetone	12.9	—	30.8
DMSO	41.5	—	71.6
Propylene carbonate	24.8	—	51.8
nitrobenzene	21.5	—	43.8

전단속도 부분을 자세히 보기 위하여 대수를 취해서 그린 것이다.  $\tau_0$ (X),  $\tau_{up}$ (□) 및  $\tau_{max}$ (○)를 그림상에 표시하였다.

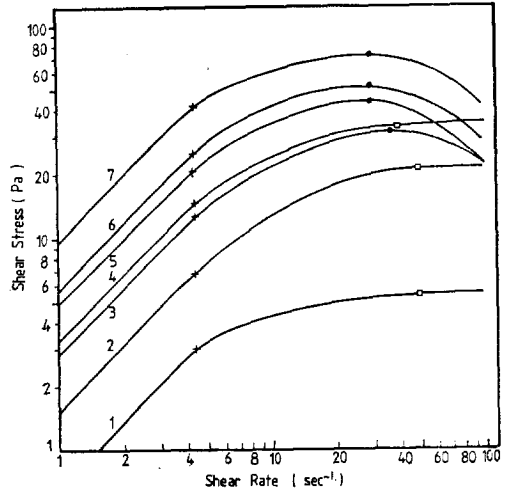


Figure 5. Rheogram of gels in Fig.3 and 4 in the low shear rate region 1. carbitol 2. methanol 3. acetone 4. MC 5. NB 6. PC 7. DMSO

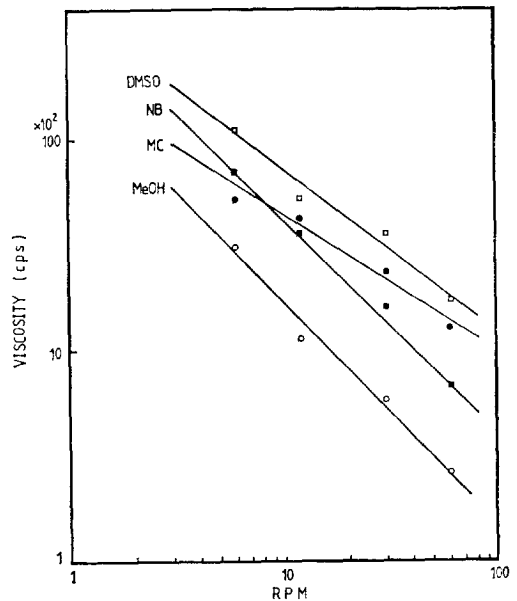


Figure 6. Viscosity vs. rpm curves of gels prepared with SDBAH (8.0%) and various gelling agents(2.4%).

\* Viscosity of gel prepared with SDBAH and DMSO at 6 and 12 rpm was measured with spindle No.4.

Brookfield 粘度計를 使用하여 4종류의 gelling agent를 첨가하여 얻은 gel의 粘度를 測定 비교한 Fig.6의 결과도 使用된 용매의 종류나 gelling agent의 극성이 gel 효과에 큰 영향을 주고 있음을 다시 보여주고 있다.

3-2. 一定 전단속도에서 時間에 따른 전단응력의 변화

Fig.7은 DMSO, MC 및 NB를 첨가하여 만든 gel을 445, 222.5 및 111.25sec<sup>-1</sup>의 전단속도하에서 전단응력(τ)-시간(t) 곡선을 구한 것이다.

DMSO를 첨가한 gel은 전단속도에 따라 gel 構造의 급격한 파괴와 형성을 보여주고 있으며 MC를 첨가한 gel은 전단속도에 따라 構造가 별로 영향을 받지 않고 있음을 보여주고 있는데 이것은 Fig.3과 Fig.4의 τ-D곡선에서 나타난 결과와 유사함을 알 수 있다. NB를 첨가한 gel은 전단속도가 변화하여도 곡선의 양상은 비슷한데 모두 2분 이내에 gel 構造가 파괴됨을 알 수 있었

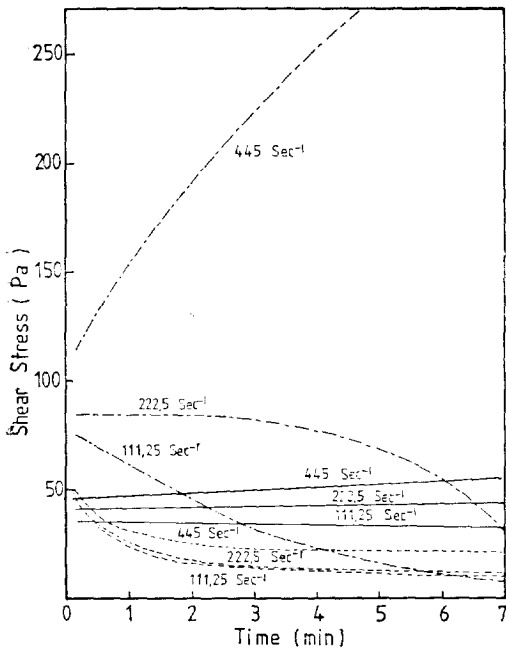


Figure 7. Shear stress vs. time curves of gels prepared with SDBAH(8.0%) and various gelling agents (2.4%).  
a) ---DMSO b) ——MC c) .....NB

다.

3-3. DMSO의 독특한 Rheology 현상

DMSO는 3-1에서 언급한 바와 같이 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, O가 이루고 있는 정삼각형으로부터 0.706Å 떨어진 위치에 S 원자가 놓여 있는 피라미드 構造이다. 따라서 silicate층에 접근할 때 두 methyl기의 입체 장애를 적게 받는다. 그리고 쌍극자능률이 크므로 전하 분리가 잘되어 silicate층의 산소와 n-butyl acetate의 carbonyl 탄소와 쌍극자-쌍극자 상호작용이 용이하게 될 것이다. 즉  $-Si-O^{\delta-} \dots C^{\delta+}=O^{\delta-} \dots C^{\delta+}=O^{\delta-}$ 와 같은 構造를 갖게 되므로 층간 간격을 넓혀 층사이의 van der Waals 힘을 약하게 하여 응력에 의한 층의 분리가 용이해져 gel 효과가 커진다고 생각된다.

Fig.8은 SDBAH양을 변화시키고 DMSO는 SDBAH양의 30%를 使用하여 만든 gel의 전단응력(τ)-전단속도(D) 관계를 얻은 것이다. SDBAH 6% gel은 acetone이나 MC를 gelling agent로 사용하였을 때의 8% gel과 비슷한 정도의 gel 효

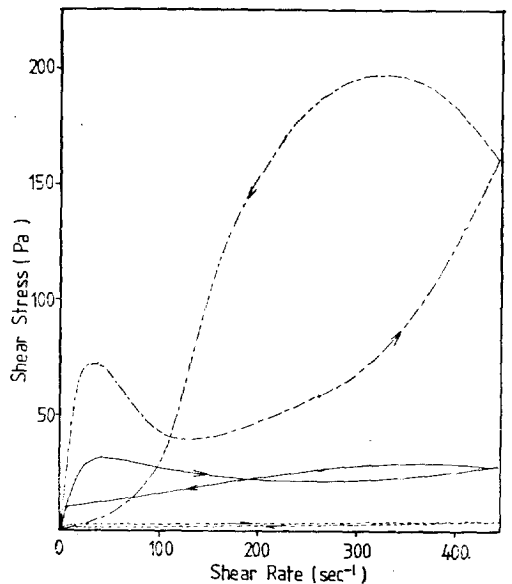


Figure 8. Rheogram of gels prepared with SDBAH and DMSO  
a) ---SDBAH 8.0% DMSO 2.4%  
b) ——SDBAH 6.0% DMSO 1.8%  
c) .....SDBAH 4.0% DMSO 1.2%

- 46 (1932).
7. Z.M. Yaremko, I.G. Uspenskaya, V.S. Kravtsov, and F.D. Ovcharenko, *Kolloidnyi Zhurnal*, **43**, 606—609 (1981).
  8. H. Hiresi et. al., *U.S.Pat.* 3,350,429(1967).
  9. N. Lahav, U. Shani and J. Shabtai, *Clays Clay Mineral*, **26**, 107—113(1978).
  10. B.K.G. Theng, D.J. Greenland and J.P. Quirk, *Clay Minerals*, **7**, 271—293(1968).
  11. L. Heller and S. Yariv, *Israele J.Chem*, **8**, 391—397(1970).
  12. J.L. McAtee, Jr., *Clays Clay Minerals*, **10**, 153—162 (1963).
  13. J.L. McAtee, Jr. *Am. Mineralogist*, **44**, 1230—1233(1939).
  14. W.H.Slabaugh and A.D. St. Clair, *J. Colloid Interface Sci*, **29**, 583—589(1969).
  15. W.T. Granquist, and J.L.McAtee, Jr., *J. Colloid Sci.*, **18**, 409—420(1963).
  16. J.V. Kennedy and W.T. Granquist, *NLGI spokesman*, August(1965).
  17. R. Houwink, "*Elasticity, Plasticity, and Structure of Matter*", Dover Publications, New York (1958).
  18. J.W. Jordan, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 294—303(1949).