

## Polar Additive 농도에 따른 Organo-Hectorite Gel의 Rheology

金點植 · 金昌奎\* · 李鍾守\* · 任聖八

漢陽大學校 工科大學 工業化學科

\*太平洋化學 技術研究所

(1983년 3월 17일 접수, 1983년 5월 19일 심사완료)

**要約**: Stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH)-organic solvent gel은 일반적으로 thixotropic하다고 알려져 왔으나 gel의流動性質은 첨가되는 polar additive 농도에 좌우됨을 알 수 있었다. Polar additive 함량이 SDBAH 양의 약 40% 이상되면 대부분의 경우에 rheopectic 하였다. 또 순수한 polar additive를 사용하는 것보다 소량의 물을 포함한 수용액을 사용했을 때 높은 粘度를 나타내었다. 本實驗에서는 methanol, methylcellosolve 및 dimethyl sulfoxide와 이들의 수용액을 polar additive로 첨가하여 얻은 SDBAH의 *n*-butyl acetate gel에서 나타나는 rheology를 관찰하였다.

### 1. 序論

粘土의 構造的인 면과 독특한 팽윤 現象은 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 특히 粘土의 gel화 현상에 있어 粘土층의 분리를 용이하게 하는 polar additive의 역할은 理論的인 면 뿐 만 아니라 應用面에서도 많이 研究 報告되고 있다<sup>1-6</sup>.

Goodeve<sup>7</sup>에 의하여 bentonite gel의 scaffolding 구조가 제시된 이래 van Olphen<sup>8</sup>은 bentonite가 물에 分散될 때 일어날 수 있는 edge-to-face 또는 edge-to-edge 구조를 제시하였고 gel의 粘度測定에 의하여 粒子間力을 밝히었다. 또 T.Ree<sup>9</sup>는 hectorite를 물에 分散시켰을 때 나타나는 여러 性質을 rheology面에서 報告하였다. 그후 Granquist와 McAtee<sup>2</sup>는 유기 montmorillonite의 gel화에 대하여 polar additive로서 methanol의 역할과 그의 mechanism을 제시하였고 Slabaugh와 Hiltner<sup>4</sup>는 흡착과 층간간격을 X線 回析方法으로

관찰하여 팽윤에 관한 two step mechanism을 발표하였다. 그러나 現在까지는 유기 montmorillonite나 hectorite gel의 rheology 現象에 관하여 상세히 보고되어 있지 않아 前報<sup>10</sup>에서는 유기 치환 hectorite의 polar additive 종류에 따라 유기 용매에서 얻어진 gel의 rheology 現象을 연구 보고하였다.

本 研究는 前報에서 사용한 polar additive 가운데 methanol, methylcellosolve(MC) 및 dimethyl sulfoxide(DMSO)와 이들의 수용액 (물함량 5~25%)을 polar additive로 사용하여 polar additive 농도 변화에 따른 유기 hectorite gel의 流動性質의 변화와 流動性質에 미치는 물의 영향 등을 Brookfield 粘度計와 Haake 粘度計를 사용하여 조사함으로써 gel 형성에 이상적인 polar additive의 粘土에 대한 함량과 물의 함량을 제시하고 유기 hectorite gel의 流動特性을 밝히었다.

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 polar additive로서 methanol, methylcellosolve(MC) 및 dimethyl sulfoxide(DMSO)는 一級 試藥을 使用하였다.

2-2. 機器

本 實驗에 使用된 機器중 교반장치로는 Tip이 부착된 초음파 발진기 KC-200型 (경일 초음파 산업)을 使用하였고 gel의 粘度는 Brookfield 粘度計 LVF型으로 測定하였다. 그리고 rheogram은 Haake Rotovisco RV 100型 粘度計를 使用하여 얻었다.

2-3. SDBAH gel의 製造

SDBAH gel은 SDBAH 8.0g에 polar additive를 SDBAH 양의 20, 40, 60, 80 및 100%(w/w)가 되도록 각각 첨가하여 3分間 교반용으로 잘 섞어 습윤시킨 후 n-butyl acetate를 넣어 전체 무게가 100.0g이 되게 한 다음 초음파 발진기를 使用하여 4分間 分散시켜 얻었다. 공시험은 n-butyl acetate 92.0g에 SDBAH 8.0g을 分散시켜 비교 시험하였다. Polar additive는 methanol, MC 및 DMSO 모두 순수한 100% 용액과 95, 90, 85, 80 및 75% 수용액 (물함량 5~25%)을 만들어 使用하였다.

2-4. 粘度와 Rheogram 測定

각 polar additive를 첨가하여 얻은 gel은 30°C 항온조에서 24時間 보관한 후 Brookfield 粘度計를 使用하여 spindle No.4로 12 rpm에서 1分 후의 값을 測定하였다.

또 rheogram은 gel을 만든 뒤 3日 후에 Haake 粘度計 SV 1 sensor system을 使用하여 試料를 cup에 담고 15分 동안 靜置하여 평형이 되게 한 후 30±0.1°C에서 Haake 粘度計로 測定하였다.

3. 結果 및 考察

일반적으로 극성 polar additive는 SDBAH의 폴리머 제 7 권 제 4 호 1983년 8월

silicate sheet를 완전히 분리하여 충분히 活性化하는데 필요한 것으로 알려져 있다.

SDBAH를 포함한 system에 polar additive를 가하면 SDBAH 층 표면으로 이동 흡착되어 SDBAH의 층간 구조의 변화를 가져와 층간 간격이 커지게 된다. 층간 간격이 증가하면 층을 결합하고 있는 van der Waals force가 감소되어 전단력이 가해지면 각 층은 쉽게 분리되므로 edge-to-face 또는 edge-to-edge 形態의 구조를 이루어 gel이 形成된다.

안정한 gel을 形成하기 위해서는 최적량의 polar additive가 使用되어야 할 것이다. 充分한 양이 가해지지 않을 경우에는 SDBAH 층이 완전히 분리되지 않으며 과도하게 많은 양이 가해지면 SDBAH 층 가장자리에 polar additive가 이동하여 gelation force를 약화시켜 gel 強度가 감소하게 될 것이다.

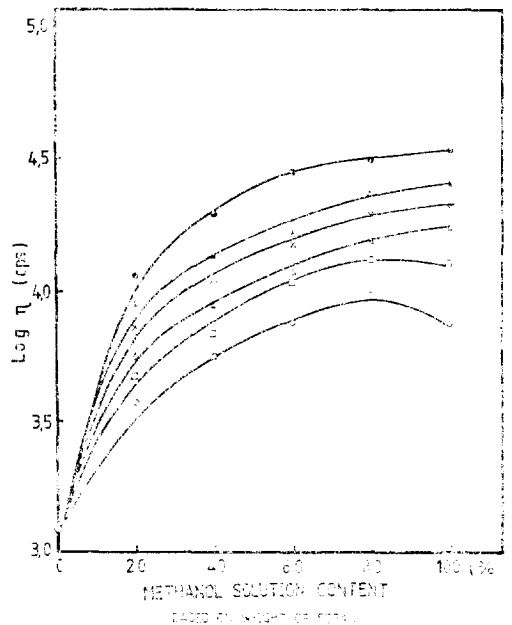


Fig. 1. Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous methanol as polar additive.

- a) ○—○—100%
- b) □—□—95%
- c) △—△—90%
- d) ×—×—85%
- e) ●—●—80%
- f) ▲—▲—75%

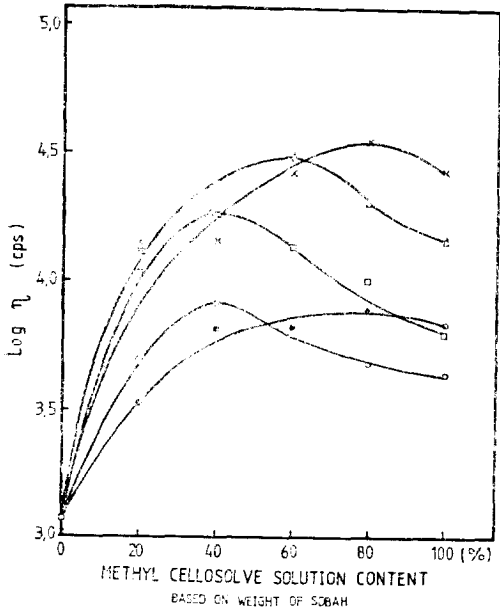


Fig. 2. Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous MC as polar additive.

- a) —○—○—100%
- b) —□—□—95%
- c) —△—△—90%
- d) —×—×—85%
- e) —●—●—80%

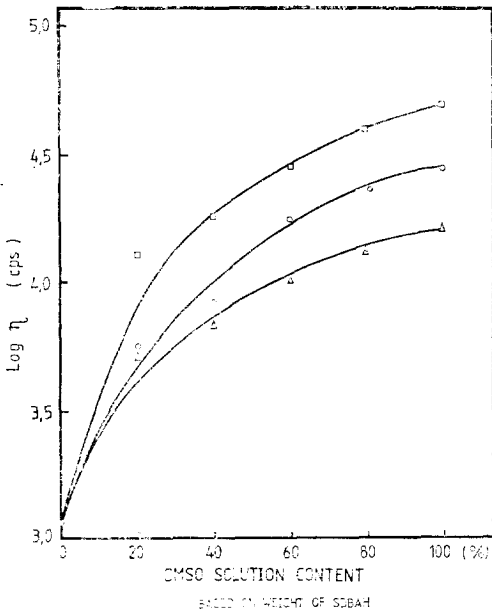


Fig. 3. Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous DMSO as polar additive.

- a) —○—○—100%
- b) —□—□—95%
- c) —△—△—90%

### 3-1. Polar Additive 종류와 농도에 따른 粘度變化

Fig. 1, 2 및 3은 polar additive로서 methanol, MC 및 DMSO와 이들의 水溶液을 농도별로 처리하여 SDBAH에 첨가한 SDBAH gel을 Brookfield 粘度計로 測定하여 겔보기 粘度값을 나타낸 것이다.

前報<sup>10</sup>에서 이들 polar additive를 SDBAH에 전처리하여 gel화 시켰을때 처리되지 않은 경우보다 粘度上昇이 높았다는 것은 밝혀졌고 이번 實驗에서 methanol에서는 75%, 85%, 90% 및 95% 수용액과 100% methanol 보다 80% methanol 수용액이 가장 높은 粘度를 나타내었다. 또한 MC에서는 85% 수용액이, DMSO에선 95% 수용액이 가장 높은 粘度數值를 보이고 있다. 工業적으로는 95% methanol을 사용한다고 되어 있으나 실제 實驗結果는 80% methanol 수용액이 95% methanol 수용액보다 3배이상 粘度上昇效果가 있음이 밝혀졌다. Methanol과 MC의 경우를 종합하면 viscous한 gel을 얻기 위해서는 polar additive가 물과 적당비율로 혼합되어 사용되어야 SDBAH의 팽윤에 效果가 있음을 알수 있었다. 즉 polar additive양이 최적 농도보다 적으면 SDBAH의 silicate층이 완전히 分離되지 못하여 분산이 不完全하게 이루어지며 너무 많을 때에는 silicate층 가장자리 부분에 극성분자들이 모여 edge-to-edge association을 방해하므로 rheological structure를 形成하기 어려워 낮은 粘度를 나타내게 된다.

DMSO를 polar additive로 使用했을 때는 Fig. 3과 같이 polar additive의 함량 증가에 따라 粘度가 상승하고 있는데 peak는 찾을 수 없었다. 實驗結果로부터 DMSO의 최적 농도는 SDBAH양의 100% 이상에서 나타날 것으로 예상된다. 전반적으로 DMSO를 첨가한 gel은 다른 gel에 비해 매우 높은 粘度를 갖고 있는데 DMSO의 높은 극성도와 독특한 分子構造 때문이라고 생각된다.

DMSO는 S=O bond로 인해 높은 dipole moment (3.96D)를 갖고 O=S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조가 S를 중심으로 피라미드형의 四面體(OC<sub>1</sub>=2.656Å, OC<sub>2</sub>=2.697Å, C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>=2.685Å)를 갖기 때문에 silicate

층에 확산될 때 methyl radical에 의한 입체장애를 덜 받아 빠른 흡착이 일어나며 methanol보다 bulky 하므로 粘度上昇效果가 크게 나타난다.

Polar additive를 使用하지 않았을 때와 세가지 polar additive를 使用했을 때 가장 높은 粘度를 나타낸 경우를 Table 1에 요약하였다.

3-2. Polar Additive 농도 변화에 따른 Rheology 現象

Polar additive가 첨가되지 않은 SDBAH gel의 rheogram은 Fig.4와 같다. 전단속도 전환에 걸쳐 낮은 전단응력을 받고 있으며 thixotropic 現象을 보이고 있다.

100% methanol과 80% 수용액을 첨가한 gel의 rheogram은 Fig.5와 6에 나타내었다. Fig.5와 6은 polar additive 농도 변화에 따라 SDBAH gel의 流動性質이 변화됨을 보여주고 있는데 polar additive 함량이 20%일 때는 thixotropic하며 40%

%에서는 교차점이 생기고 있다. 따라서 교차점 이하의 전단속도에서는 thixotropic하나 그 이상에서는 rheopectic하게 변하고 있다. Polar additive를 60%이상 첨가했을 때는 모두 rheopectic 現象을 나타내고 있다. 또 hysteresis loop는 polar additive 함량이 증가할수록 작아지는 경향이있는데 SDBAH gel의 구조는 polar additive 양이 많을수록 전단속도의 증가에 따라 큰 변화를 받지 않아 流動變化가 적은 것을 의미한다. 따라서 SDBAH gel은 물의 함유량에 관계없이 methanol을 polar additive로 使用했을 경우 Fig.5에서 보는 바와 같이 같은 전단속도에서 20%, 40%,

Table 1. Maximum Viscosity\* of Unsheared Gels Prepared without and with Polar Additive

Polar additive	Content based on weight of SDBAH (%)	Viscosity(cps)
None	—	1,390
80% Methanol aq. soln.	100	34,050
85% MC aq. soln.	80	35,610
95% DMSO aq. soln.	100	~50,000

\*Measured with a Brookfield Viscometer.

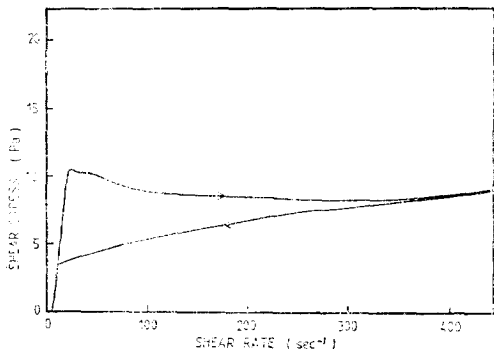


Fig. 4. Rheogram of SDBAH gel prepared without polar additive.

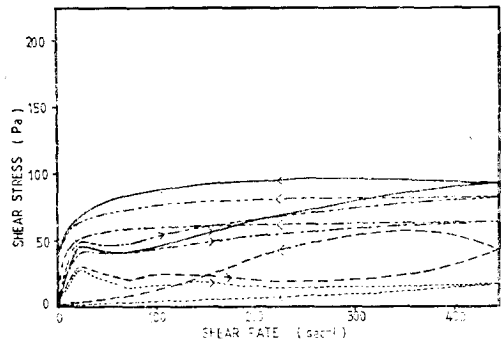


Fig. 5. Rheogram of SDBAH gels prepared with 100% methanol as polar additive.

Content of methanol based on weight of SDBAH; a).....20% b) ----40%  
c) ——60% d) - - - -80%  
e) ———100%

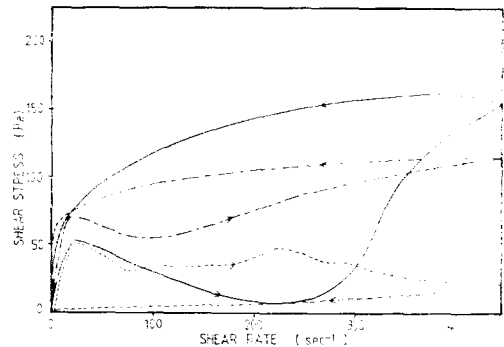


Fig. 6. Rheogram of SDBAH gels prepared with 80% methanol solution as polar additive. Content of methanol based on weight of SDBAH; a) ... 20% b) ——60%  
c) — . — 100%

80%, 100%보다 60% 일때 높은 전단 응력을 나타냄을 보아 SDBAH 양의 60%만큼 methanol을 가할때 구조변화가 가장 심함을 알 수 있다. 결과적으로 100% methanol과 85% 수용액을 첨가한 gel은 粘度의 차이는 있으나 流動性質은 SDBAH 양에 대한 polar additive 양에 따라 決定되고 있음을 알 수 있었다. 이런 양상은 다른 비율의 methanol 수용액을 使用했을 때에도 동일하게 나타났다.

Fig.7과 8은 100% MC와 85% 수용액을 polar additive로 첨가하여 얻은 gel의 rheogram이다.

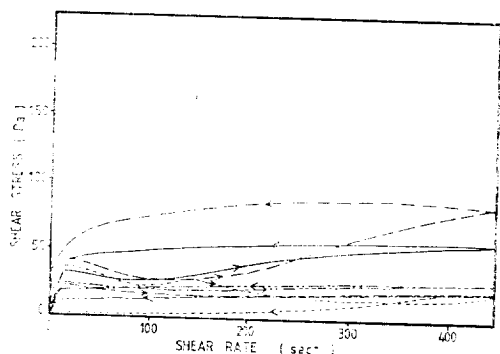


Fig. 7. Rheogram of SDBAH gels prepared with 100% MC as polar additive.

Content of MC based on weight of SDBAH: a) .....20%    b) ----40%  
 c) ——60%            d) -.-.-80%  
 e) -.-.-100%

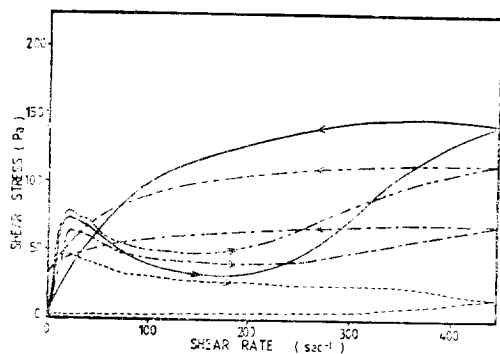


Fig. 8. Rheogram of SDBAH gels prepared with 85% MC solution as polar additive.

Content of MC based on weight of SDBAH: a) .....20%    b) ——60%  
 c) -.-.-80%        d) -.-.-100%

이것은 Fig.5, 6과 비슷한 양상을 보이고 있으나 MC의 함량이 40%일 때 methanol에서 나타나는 교차점은 없고 rheopectic 現象을 보이고 있다. MC의 경우도 polar additive 함량이 증가함에 따라 hysteresis loop의 크기가 감소하는 것은 methanol의 경우와 一致하였다.

Fig.9와 10은 100% DMSO와 95% 수용액을 첨가하여 얻은 gel의 rheogram이다. Methanol에서와 같은 교차점은 95% DMSO 수용액을 20% 첨가한 gel의 rheogram에서 나타나고 있는데 rigid한 gel일수록 thixotropy에서 rheopecty로 변

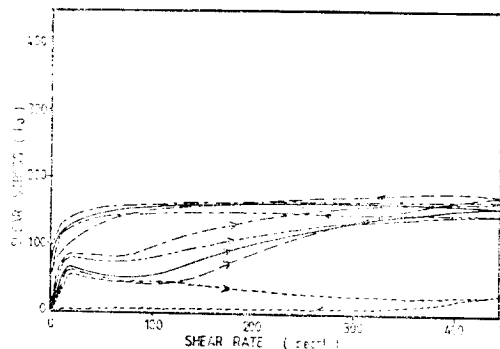


Fig. 9. Rheogram of SDBAH gels prepared with 100% DMSO as polar additive.

Content of DMSO based on weight of SDBAH: a) .....20%    b) ----40%  
 c) ——60%            d) -.-.-80%  
 e) -.-.-100%

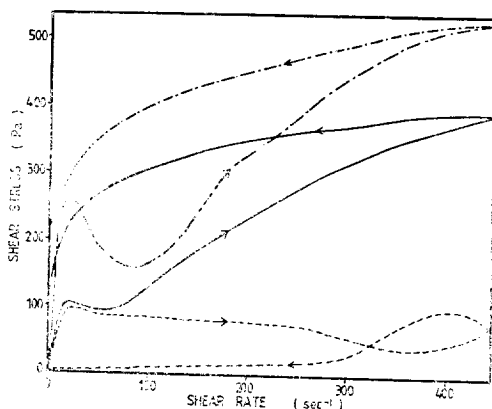


Fig. 10. Rheogram of SDBAH gels prepared with 95% DMSO solution as polar additive.

Content of DMSO based on weight of SDBAH: a) .....20%    b) ——60%  
 c) -.-.-80%        d) -.-.-100%

Polar Additive 농도에 따른 Organo-Hectorite Gel의 Rheology

화하는 변이점은 polar additive 함량이 낮을수록 나타나고 있다. DMSO를 첨가한 gel은 Brookfield 粘度計로 測定한 結果와 같이 다른 polar additive보다 매우 높은 粘度를 갖는다는 것을 rheogram으로부터 알 수 있었다. Fig.9의 rheogram은 polar additive 함량이 60% 이상일 때 hysteresis loop의 모양과 크기에 큰 변화가 없는데 形成된 gel의 構造가 큰 차이가 없음을 뒷받침하고 있다.

이상으로부터 methanol, MC 및 DMSO를 첨가하여 얻은 SDBAH gel의 流動性質은 polar additive 농도의 증가에 따라 thixotropic 現象에서 rheopectic 現象으로 바뀌는데 SDBAH 양의 40% 이상 polar additive가 포함되면 대부분의 gel은 rheopectic하였다.

Fig.11은 80% methanol을 첨가하여 얻은 gel에 전단력을 중복가했을 때 流動曲線의 변화를 나타낸 것이다. 20% gel은 전단력을 중복가하면 매우 낮은 粘度의 Newtonian에 가까운 流動曲線을 나타내었다. 전단력을 중복 가한 뒤 試料를 관찰하면 sedimentation 現象을 볼 수 있는데 이는 安定된 gel이 形成되지 못했기 때문이다. 60% gel은 전단력을 중복 가하면 처음 流動曲線에 비해 hysteresis loop가 크게 작아지고 있으며 전단속도 증가에 따라  $22.25\text{sec}^{-1}$  이상에서는 비례적으로 증가하고 있다. 이것은 처음 전단력을 받은 후에 안정된 새로운 構造를 이루었기 때문

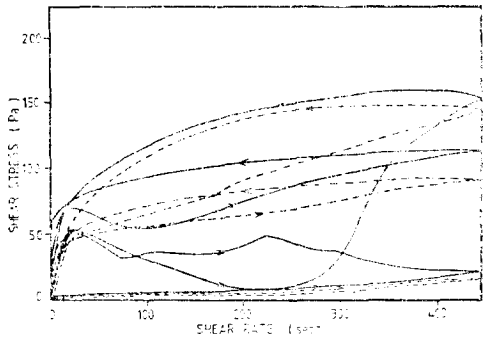


Fig. 11. Rheogram of SDBAH gels prepared with 80% methanol solution when the application of shear is repeated twice (— the first run, ..... the second run) Content of methanol based on weight of SDBAH: 1. 20% 2. 60% 3. 100%

일 것이다. 100% gel에서도 60% gel과 유사한 現象을 보이고 있다. 여기서 特異한 점은 60% gel은  $350\text{sec}^{-1}$  이상의 전단속도에서는 100% gel보다 큰 전단응력을 받고 있는 것인데 이것은 system에 가해지는 전단속도의 크기가 rheology 現象에 영향을 미친다고 할 수 있다.

3-3. Polar Additive의 최적 농도

Table 2. Apparent Viscosity Obtained from Rheogram.

Polar additive	Content based on weight of SDBAH(%)	Apparent viscosity(cps)		
		at $22.25\text{sec}^{-1}$ on upward curve	at $445\text{sec}^{-1}$	
None	—	470	20	
100%	20	1,260	36	
	40	1,338	94	
	60	2,029	205	
	80	2,173	181	
Methanol	100	1,839	139	
	80%	20	2,352	47
		40	—	—
		60	2,430	342
80		2,876	290	
aq. soln.	100	3,154	250	
	100%	20	1,605	45
		40	1,839	188
		60	1,449	127
80		1,092	61	
MC	100	1,003	47	
	85%	20	2,062	35
		40	2,653	379
		60	2,731	319
80		3,511	256	
aq. soln.	100	3,277	155	
	100%	20	2,452	67
		40	2,697	381
		60	2,943	354
80		3,522	334	
DMSO	100	3,790	375	
	95%	20	4,320	168
		40	3,611	696
		60	4,659	878
80		7,747	903	
aq. soln.	100	11,659	1,179	

Fig.5~10의 rheogram에서 특이한 점은 저전단속도 부분에서 rheogram으로부터 얻은 粘度 크기 순서의 경향은 Brookfield 粘度計로 測定한 값의 경향과 거의 一致하나 高전단속도에서는 粘度 크기의 順序가 변화하고 있다. Rheogram으로부터 구한 低전단속도와 高전단속도 부분에서의 점도를 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 보듯이 低전단속도에서는 polar additive에 따라 最大 粘度를 나타내는 polar additive 함량이 Brookfield 粘度計로부터 얻은 값과 一致하지만 最大 전단속도에서는 methanol의 경우 SDBAH 양의 60%, MC는 40%로 이동하고 있으며 DMSO는 100%로 변화가 없었다. 80% methanol과 85% MC를 polar additive로 첨가했을 때 最低농도에서 소비된 methanol, MC 및 H<sub>2</sub>O의 分子量을 계산한 것을 Table 3에 정리하였다.

80% methanol 수용액의 경우 methanol 對 물의 mole 比를 계산하면 2.25 : 1이다. 즉 근사적으로 methanol 2mole 당 물 1mole의 比의 수용액이 가장 이상적인 polar additive라고 생각된다. 위의 사실을 가정하면 Granquist와 McAtee<sup>2</sup>가 제안한 유기 montmorillonite의 gelation mecha-

nism과 Mortland<sup>11,12</sup> 등이 증명한 water bridge 이론을 도입하여 층 사이에서 나타날 수 있는 구조를 Fig.12와 같이 생각할 수 있다. Fig.12는 탄소수 12 이상의 유기 montmorillonite가 double layer를 형성하고 있으며 층간 간격이 8Å 정도<sup>13</sup>인 사실과 methanol 두 分子의 합한 길이가 약 7Å 되는 것을 생각하면 이상적인 흡착에서 나타날 수 있는 構造라고 예측된다.

DMSO는 다른 polar additive보다 分散力이 매우 높은 polar additive임이 다시 입증되었고 最高농도는 100% 이상에서 나타날 것으로 예상된다.

4. 結 論

1) SDBAH gel을 製造하는데 극성 polar additive가 필요하다. 本 實驗에서는 polar additive를 使用했을 때 2.3~36.0배의 점도 상승을 보였는데 특히 DMSO 경우에 가장 좋은 점증 효과를 나타내었다.

2) SDBAH gel은 polar additive 양에 따라 流動性質이 변화됨을 알 수 있었다. 일반적으로 polar additive가 SDBAH 양의 40% 이하일 때는 thixotropic 하나 그 이상에서는 rheopectic하게 변화하였고 물의 存在는 粘度에 영향을 주고 있으나 流動性質에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

3) Polar additive의 最低농도 存在 : 순수한 polar additive를 使用하는 것보다 물을 적절히 비율로 혼합할 때 높은 점증 효과를 나타내었다. 本 實驗에서는 methanol은 80% 수용액을 SDBAH 양의 60%, MC는 85% 수용액을 40%, DMSO는 95% 수용액을 100% 使用했을 때 가장 높은 粘度를 보였다.

引用 文 獻

1. J.W. Jordan, B.J. Hooke and C.M. Finlayson, *J. Phys. Colloid Chem.*, 54, 1196 (1950).
2. W.T. Granquist and J.L. McAtee, Jr., *J. Colloid Sci.*, 18, 409 (1963).
3. C.T. Lesshaft, Jr., *Am. Perfum. and Polymer(Korea) Vol. 7, No. 4, August 1983*

Table 3. Mole Numbers of Wasted Gelling Agent and Water.

Polar additive	Content based on weight of SDBAH(%)	Polar additive content, moles/g clay	Water content, moles/g clay
80% Methanol aq. soln.	60	0.0150	0.00666
	100	0.0250	0.0111
85% MC aq. soln.	40	0.00447	0.00333
	80	0.00893	0.00666

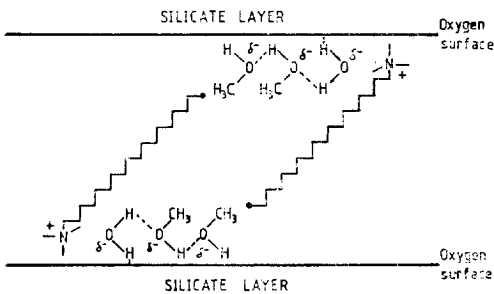


Fig. 12. Suggested structure when aqueous methanol is adsorbed on the silicate surface.

- Cosmetics*, **82**, 49 (1967).
4. W.H. Slabaugh and P.A. Hiltner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4295 (1968).
5. W.H. Slabaugh and A.D. St. Clair, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 586 (1969).
6. V.V. Pakhomenko, V.Y. Tretinnik, L.A. Kudra and V.L. Strel'chin, *Kolloidnyi Zhurnal*, **43**, 506 (1981).
7. C.E. Goodeve, Jr., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 342 (1939).
8. H. van Olphen, *Proc. Fourth Nat'l. Conf. Clays and Clay Minerals, Nat'l. Acad. Sci. Natl. Res. Coun. Pub.*, **456**, 204 (1956).
9. T. Ree, *化學과 工業의 進歩*, **4**, 378(1962)
10. J.S. Kim and C.K. Kim, *Polymer (Korea)* **6**, 398 (1982).
11. R.L. Parfitt and M.M. Mortland, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 355 (1968).
12. M.M. Mortland, *Adv. Agron.*, **22**, 75 (1970)
13. J.W. Jordan, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 249 (1949).

## Effect of Polar Additive Concentration on the Rheology of Organo-Hectorite Gel

J.S. Kim, C.K. Kim,\* J. Lee and\* S.P. Yim

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

*\*Pacific Institute of Research and Development, Seoul, Korea*

(Received March 17, 1983 ; Accepted May 19, 1983)

**Abstract:** Rheology of stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH)-*n*-butyl acetate gel prepared with methanol, methylcellosolve, dimethyl sulfoxide and their aqueous solution as polar additives was observed. The flow behavior of SDBAH-organic solvent gel is generally known to be thixotropic but it was observed in the present experiments that its flow properties were mainly influenced by the concentration of polar additives added into the system. In most cases the gel with more than 40% of polar additive content based on SDBAH weight showed rheopexy. The addition of small portion of water as polar additive caused a gel to exhibit higher viscosity than that of anhydrous polar additive.