

## 톨루엔중 유기 Hectorite의 분산에 관한 연구

김 점 식 · 임 성 팔

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1983년 10월 5일 접수, 1984년 1월 5일 심사완료)

**요약** : Dimethyl dioctadecyl hectorite(DDAH)-톨루엔계의 분산은 DDAH층사이에 톨루엔에 의한 팽윤현상이 쉽게 일어나, 가하여 주는 기계적 힘이 극성첨가제 효과와 함께 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 이 계에서 극성첨가제의 최저 농도는 가하여 주는 기계적 힘에 따라 변화하였으며 낮은 농도의 DDAH-톨루엔용액의 경우 기계적 힘만에 의하여도 충분한 분산을 이룰 수 있었다. 또한 X-선 회절분석법을 이용하여 이와 같은 사실을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

Montmorillonite group의 유기점토중 공업적으로 많이 이용되고 있는 것으로는 stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite(SDBAH), dimethyl dioctadecyl ammonium montmorillonite, dimethyl dioctadecyl ammonium hectorite(DDAH)등이 있는데 유기치환체의 구조, 유기점토의 극성 및 사용 유기용매의 극성에 따라 그 사용범위가 각기 다르다<sup>1</sup>. 일반적으로 SDBAH는 비교적 극성이 큰 용기용매류 즉, 알코올류나 케톤류등에 사용되며, dimethyl dioctadecyl montmorillonite는 극성이 비교적 작은 에폭시드류, 폴리우레탄류, 폴리아미드류, 알키드수지류 및 이보다 극성이 더욱 작은 벤젠, 톨루엔, 크실렌류와 탄화수소류에 주로 사용되고 있다. DDAH는 비교적 넓은 범위의 극성영역에서 사용되고 있다. 따라서 유기점토의 유기치환체의 종류 및 구조, 그 극성과 사용 용매의 구조 및 그 극성등은 분산에 밀접한 관계를 가지며<sup>2-5</sup>, 분산에 필요한 기계적 힘 및 극성첨가제 효과에도 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 이 중 극성첨가제의 필요성 및 그 역할에 관하여는 Granquist와 McAtee<sup>6</sup>등이 유기 montmorillonite의

젤화에 미치는 유기 극성첨가제로서의 메탄올의 역할과 그 작용기구를 제시한 바 있으며 Sla-baugh와 Hiltner<sup>7</sup>등은 흡착과 층간간격을 X-선 회절방법으로 관찰하여 팽윤에 관한 two step mechanism을 발표하였다. 또한 유기점토의 극성첨가제에 의한 겔의 rheology에 관하여는 전보<sup>8,9</sup>에서 연구보고한 바 있다. 그런데 유기점토에 따라서는 그 구조, 극성, 사용 유기용매와의 상용성등에 의하여 가하여 주는 기계적 힘이 극성 첨가제효과와 그 분산에 큰 영향을 미친다. 가하여 주는 기계적 힘이 분산에 미치는 영향에 관하여는 Jordan과 Williams<sup>5</sup>등이 가하여 주는 기계적 힘을 제공하는 장치의 종류 및 그 작용기구등을 보고한 바 있을 뿐 보다 상세한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 비극성 용매인 톨루엔에 비극성 용매에 주로 사용되는 DDAH(National Lead Co., Bentone 38)을 사용하여 가하여 주는 기계적 힘 및 메탄올(95v/v%), 프로펠렌 카보네이트, 디메틸 설펝시드, 아세톤등의 몇몇 극성첨가제의 농도를 변화시켜가며, 이들이 분산에 미치는 영향을 관찰하였다. 아울러 X-선 회절분석법을 이용하여 전보에서 실험한 SDBAH-부틸아세테이트계에서와 DDAH-톨루엔계에서의 극성첨가

제에 따른 층간간격의 변화를 측정하여 이들이 분산에 미치는 영향도 함께 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 유기점토는 dimethyl dioctadecyl ammonium hectorite(National Lead Co., Bentone 38)로 그 밀도는  $1.70\text{g/cm}^3$ , 입자 크기는 분산된 상태에서  $0.8(\mu)\times 0.8(\mu)\times 0.0025(\mu)$ 이며 분산되지 않은 powder상태는 No. 200 sieve(ASTM) 95% 통과분을 사용하였다. 유기용매로는 비극성용매인 톨루엔 시약 1급을 사용하였으며 극성첨가제인 메탄올, 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 및 아세톤등도 시약 1급을 사용하였다.

### 2-2. 분산장치 및 점도측정

Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 톨루엔에 DDAH를 분산시켰다. 이 장치의 재질은 스테인리스 스틸로 그 내부는 직경 7cm, 높이 20cm, 용적  $50\text{cm}^3$ 의 크기로 시료를 상부 주입구를 통하여 주입하고 질소가스를 이용하여 압력을 가하면

Fig. 1의 헤드(head) 부분을 통과할 때 전단력을 받게 되어 분산이 이루어 진다. 장치 내부에는 시료가 균일히 혼합되도록 magnetic stirrer bar를 넣어 교반하였다. 이때 가하여 주는 압력을  $15\text{kg/cm}^2$ 로 일정히 하였으며 시료는 DDAH 1g에 톨루엔 50g을 가하고 2시간 팽윤시킨 후 시료에 따라 DD H량의 1~200%에 해당하는 극성첨가제를 넣고 전체 무게가 100g이 되도록 톨루엔을 가하여 잘 저은 다음, 장치에 주입시켜 통과시켰다. 극성첨가제는 DDAH량에 대한 무게비로 첨가하였으며, 통과하는 횟수를 증가시킴으로써 가하는 기계적 힘을 변화시켰다. 최종 통과되어 나온 분산용액은 agitator를 사용하여 600rpm으로 5분간 탈포시킨 후  $30^\circ\text{C}$ 에서 24시간 방치하여 Brookfield LVF형 점도계로서 Spindle No. 1, 12rpm,  $30^\circ\text{C}$ 의 조건하에서 점도를 측정하였다.

### 2-3. X-선 회절분석법에 의한 층간간격의 변화 측정

유기점토 분산시 층간간격의 변화를 X-선 회절분석법을 이용하여, DDAH-톨루엔계 및 전보<sup>8,9</sup>에서 실험한 SDBAH-부틸아세테이트계에 대하여 측정하였다. 기계적 힘만 가하여 분산시킨 1% DDAH-톨루엔, 1% SDBAH-부틸아세테이트용액과 각 극성첨가제를 넣어 분산시킨 DDAH-톨루엔, SDBAH-부틸아세테이트용액을 원심분리하여 상등액은 버리고 paste상태의 시료를 제조한다. 이 시료를 얇게 도포시킨 glass slide를 X-선 회절장치에 고정시키고 회절각  $1.5\sim 25^\circ$  사이에서  $\text{Cu K}\alpha$  X방사선을 사용하여 비정질상태에서 정질상태로 될 때까지 반복측정하여 X-선회절 pattern을 구하였다. 실험에 사용할 기기는 Rigaku D/max-III A X-ray Diffractometer였다.

## 3. 결과 및 고찰

유기용매중 유기점토의 분산은 유기점토층사이의 분리에 의하여 이루어지며, 그 분산정도는 점도와 밀접한 관계를 갖는다. 비극성 용매인 톨루엔에 DDAH를 분산시키기 위하여 극성첨가제를 넣지 않고 기계적 힘만으로 분산시킨 경우와 95

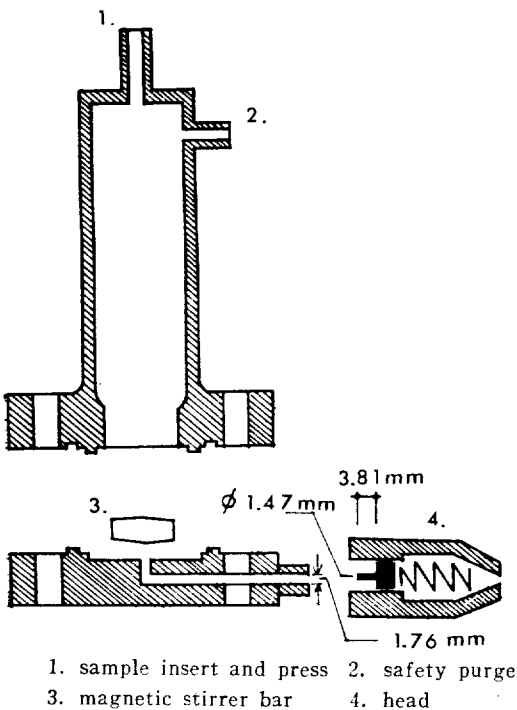


Fig. 1. Dispersion device.

톨루엔중 유기 Hectorite의 분산에 관한 연구

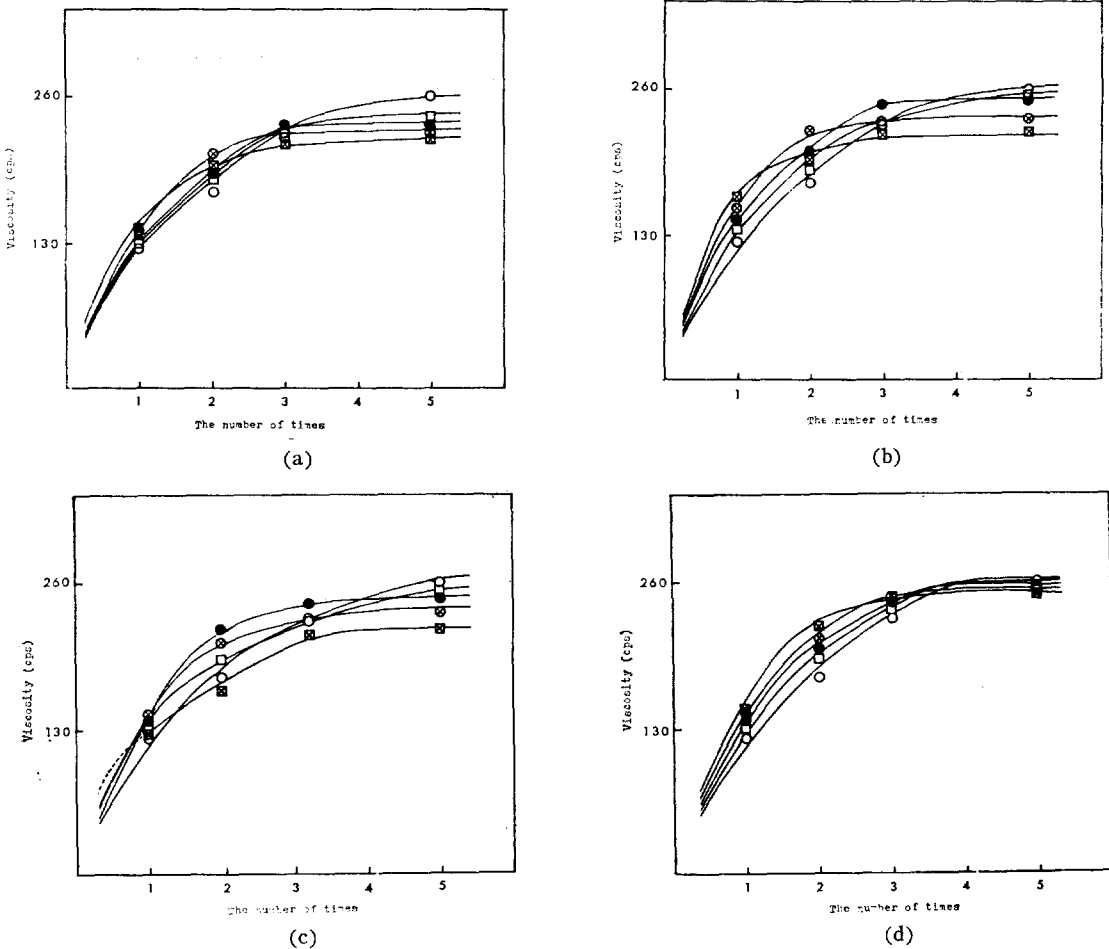


Fig. 2. Viscosity of dispersions prepared with mechanical shear force (the number of times which pass the device) and polar additives.

- a) 95% (v/v) methanol ○ : no additive
- b) propylene carbonate □ : 3%
- c) dimethylsulfoxide ● : 10%
- d) acetone ⊗ : 30%
- ⊠ : 50%

% (v/v) 메탄올, PC, DMSO, 아세톤 등을 극성첨가제로 사용하여 가하여 주는 기계적 힘을 변화시켜 가며 점도를 측정하는 결과는 Fig 2와 같다. 극성첨가제를 사용하지 않은 시료와 극성첨가제를 사용한 시료 모두, 장치에의 통과횟수(즉 가하여 주는 기계적 힘)가 증가함에 따라 어느 일정 통과횟수까지는 점도가 점차 증가하나 그 이상에서는 증가율이 크게 감소하며 어느 일정 점도에 도달하게 된다. 이 결과는 어느 정도 이상의 기계적 힘이 가하여지면 더 이상 기계적 힘에 의하여는 점도증가가 일어나지 않거나 또는 가하여 주는 기계적 힘에 비하여 매우 작은 증가율을 보이며 이때의 점도는 그 제가 도달할 수 있는 한계값을 나타낸다. 다음 Fig.3은 각 통과횟수에서의 극성첨가제 농도에 따른 점도변화를 나타낸 것

으로 1회 통과시 95% (v/v) 메탄올, PC, 아세톤 등은 DDAH량의 50% 첨가시 까지, 계속 농도가 증가할수록 점도도 증가하였으며 DMSO의 경우, 30% 정도에서 최고 점도가 얻어졌다. 2회 통과하면 최고 점도를 나타내는 첨가제의 농도는 95% (v/v) 메탄올, PC, DMSO의 경우 각각 30%, 30%, 15% 부근이었으며, 아세톤 첨가시는 50% 범위 내에서 계속 점도가 증가하였다. 따라서 가

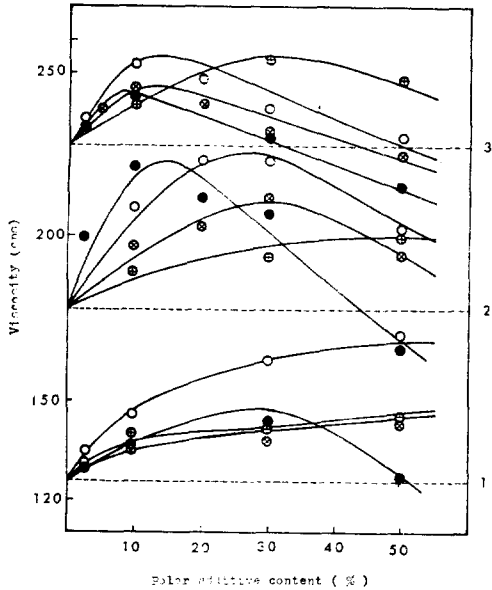


Fig. 3. Effects of polar additives at each number of times which pass through the device.

- ⊗ 95% (v/v) methanol
- propylene carbonate
- dimethyl sulfoxide
- ⊕ acetone

하여 주는 기계적 힘에 따라 극성첨가제의 효과가 영향을 받게 되며 가하여 주는 기계적 힘이 증가할수록 최고점도를 나타내는 극성첨가제의 농도는 작게 된다. 3회 통과시 최고점도를 나타내는 극성첨가제의 농도는 더욱 작은 농도범위로 이동하고 있다. 여기서 최고점도를 나타내는 극성첨가제농도이상의 극성첨가제 첨가시 일어나는 점도의 감소는 분산에 필요한 유기점토층 사이의 분리에 기인하는 현상이 아니라 계의 점성을 나타내는 분리된 유기점토층사이의 edge to edge 또는 edge to face 수소결합을, 분리에 이용되고 남은 극성첨가제가 방해함으로써 나타나는 현상<sup>9</sup>으로 최고점도를 나타내는 상태에 비하여 유기점토층사이의 분리도는 더 좋을지도 모르나 점도의 저하로 인하여 유기점토 분산시, 분산상태가 바람직하다고 보기 어렵다. 그러므로 극성첨가제의 최적농도는 최고점도를 나타낼 때로 볼 수 있으며 최적농도이상의 극성첨가제는 더 이상 분산에 도움이 되지 않으며 이는 다

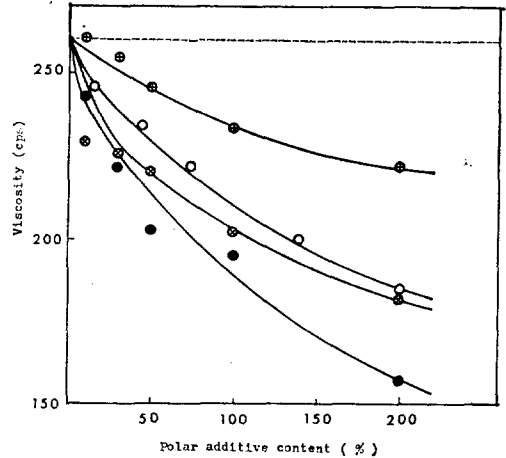


Fig. 4. Viscosity of dispersion when pass the device 5 times.

- ⊗ 95% (v/v) methanol
- propylene carbonate
- dimethyl sulfoxide
- ⊕ acetone

음 결과에서 더욱 잘 나타나고 있다. Fig.4는 5회 통과시의 결과로 기계적 힘만에 의하여 분산시킨 시료의 점도가 가장 크게 나타났으며 극성첨가제를 첨가할수록 점도는 감소하였다. 이상의 결과로 극성첨가제 없이도 툴루엔중에 1% DDAH를 기계적 힘만에 의하여도 완전한 분산을 시킬 수 있으며, 이때의 점도는 그 DDAH농도에서 계가 달할 수 있는 최고점도가 됨을 알 수 있었다. 가하여 주는 기계적 힘이 이 기계적 힘에 미치지 못할 경우 극성첨가제는 기계적 힘과 함께 그 효과를 나타내며, 극성첨가제 효과가 가장 크게 나타나는 기계적 힘의 범위가 존재하는 것으로 추측되는 데 본 실험장치의 경우 2~3회 통과시 극성첨가제 효과가 가장 크게 나타났다. 이는 극성첨가제의 종류에 따라 다소 영향을 받고 있다. Fig.5는 DDAH농도를 변화시켰을 때 가하여 주는 기계적 힘은 5회 통과로 고정시키고 극성첨가제 효과를 나타낸 것으로 DDAH농도가 증가할수록 극성첨가제 효과는 낮은 DDAH농도에 비해 크게 나타나고 있는데 이는 그 분산에 더 큰 기계적 힘이 필요하다는 것을 의미한다. 만약 더 큰 기계적 힘이 가하여 진다면 점도는 더욱 증가하며 극성첨가제의 최적농도는 작

아지게 될 것이다.

이상과 같이 DDAH-톨루엔계에 있어 가하여

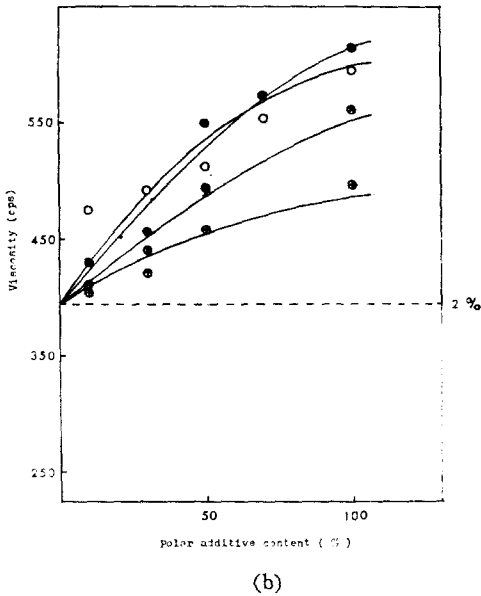
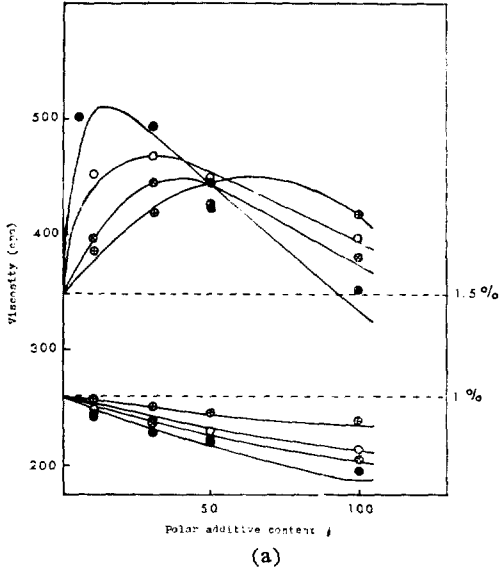


Fig. 5. Effects of polar additives on various concentration of DDAH dispersion when pass through the device 5 times.

a) 1% DDAH and 1.5% DDAH in toluene

b) 2% DDAH in toluene

⊗ 95% (v/v) methanol

○ propylene carbonate

● dimethyl sulfoxide

⊕ acetone

주는 힘과 극성첨가제와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있는데 X-선 회절 분석에 의한 층간간격의 변화를 관찰함으로써 분산에 관여하는 이들 효과를 더욱 명확히 규명할 수 있었다. 일반적으로 무기 또는 유기점토의 층간간격을 측정하는 방법으로는 점도분말에 증기를 흡착시켜 측정하는 방법<sup>7</sup>과 점토를 시험용액에 분산시켜 용액상태로 한 다음 측정하는 방법<sup>10</sup>이 행하여지고 있는데 본 실험에서는 후자의 방법을 택하였다. 유기용매중에 분산시킨 시료를 원심분리하여 얻은 paste를 glass slide에 도포시켜 젖은 상태에서(비정질) 서서히 말리며 얇은 필름이 형성(정질)될 때까지 X-선 diffractogram을 반복 측정하면 분산상태인 비정질상태의 X-선 diffractogram으로부터 정질이 형성되는 d(001)면의 극대점이 나타나기 시작하며 이 극대점은 뚜렷이 분리되면서 높은 각도로 이동하여 어느 시점에서는 위치가 거의 변하지 않게 된다. Fig.6과 Fig.7은 각각 DDAH-톨루엔계 및 전보에서 실험한 SDBAH-부틸아세테이트계의 극대점의 위치가 변화하고 있는 양상을 나타내는 X-선 diffractogram이다. 이때 최초로 나타나는 극대점의 위치는, 기계적 힘만에 의하여 분산시킨 경우, 사용

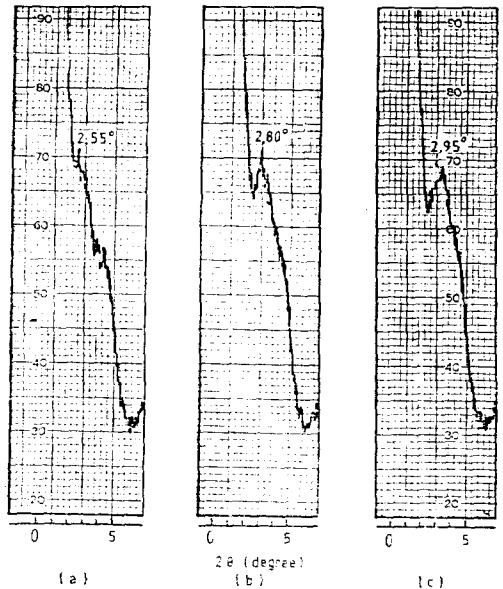


Fig. 6. X-ray diffractogram of SDBAH when 100% DMSO is adsorbed.

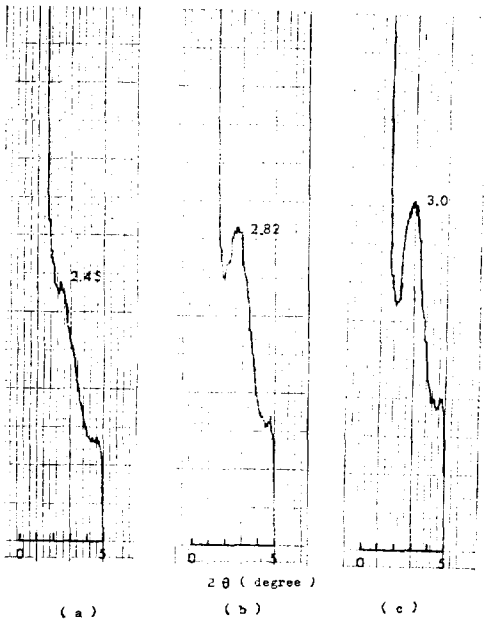


Fig. 7. X-ray diffractogram of DDAH when swelled in toluene by mechanical shear force.

용매에 의하여 팽윤된 최대층간간격이며, 극성첨가제를 사용한 경우에는 극성첨가제가 silicate 층 표면에 흡착될 때 나타나는 최대층간간격이다. 여기서 나타난 극대점으로부터 회절각을 측정하여 각 시료의 층간간격  $d(001)$ 을 Bragg방정식  $\lambda = 2d \sin \theta$ 로부터 구하여 다음 Table 1 및 Table 2에 나타내었다. SDBAH-부틸아세테이트계는(기계적 힘만으로 분산시켰을 경우) 부틸아세테이트에 의한 층간간격의 변화는  $0.96\text{\AA}$  정도였으나, DDAH-톨루엔계는  $9.8\text{\AA}$  정도의 매우 큰 층간간격의 변화를 보이고 있는데 이는 톨루엔과 DDAH의 유기치환기와와의 상용성이 매우 커 층사이에 침투가 용이하므로 팽윤현상이 큰 것으로 추측되며, 따라서 SDBAH-부틸아세테이트계에 비하여 가하여 주는 기계적 힘의 영향이 매우 크게 나타나는 것 같다. SDBAH-부틸아세테이트계에서 100% DMSO와 95% DMSO 수용액으로 처리된 시료는  $d(001)$  값이 현저히 증가하고 있으며 특히 95% DMSO 수용액을 사용하였을 때  $d(001)$  값이 매우 크다는 것을 전보에 보고한, 95% DMSO 수용액으로 처리한 겔의 분산상태가 가장 우수하다는 사실을 잘 뒷받침해 주고 있다.

Table 1. Basal Spacing of DDAH Layer

	Wet film $d_{\max}(001), \text{\AA}$	Dry film $d_{\max}(001), \text{\AA}$
Dry powder	—	23.21
Toluene	35.04	25.36
95% Methanol	38.38	26.83
Propylene carbonate	41.55	36.78
Dimethylsulfoxide	40.12	39.77
Acetone	36.78	26.83

Table 2. Basal Spacing of SDBAH Layer

	Wet film $d_{\max}(001), \text{\AA}$	Dry film $d_{\max}(001), \text{\AA}$
Dry powder	—	18.9
n-Butyl acetate	—	19.86
100% Dimethyl sulfoxide	34.65	23.10
95% Dimethyl sulfoxide a.p. soln.	41.09	25.61

DDAH-톨루엔계에서도 극성첨가제의 부가로 역시 층간간격이 더 넓어지기는 하나, SDBAH-부틸아세테이트계에 비하여 그 변화율이 크지 않기 때문에 가하여 주는 기계적 힘이 극성첨가제와 함께 분산에 큰 영향을 미치는 것으로 사려된다.

#### 4. 결 론

DDAH-톨루엔계의 분산에 미치는 기계적 힘과 극성첨가제 효과와의 관계를 실험하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 극성첨가제의 최적농도는 가하여 주는 기계적 힘에 따라 변화하였다.
- 2) 1% DDAH-톨루엔용액은 가하여 주는 기계적 힘만에 의하여도 충분한 분산을 이룰 수 있었으며 이때 극성첨가제의 부가는 점도의 저하를 초래하였다.
- 3) X-선 회절분석 결과 SDBAH-부틸아세테이트계는 부틸아세테이트만에 의한 층간간격의 변화는 크지 않았으나, 극성첨가제 특히 95% DMSO 수용액에 의하여는 SDBAH의 층간간격이 매

우 큰 증가를 보였다.

4) DDAH-톨루엔계의 경우 극성첨가제의 부가에 의하여 역시 DDAH의 층간간격은 증가하나 톨루엔만에 의하여도 상당히 큰 증가를 나타내었다.

#### 인 용 문 헌

1. J. W. Jordan, *Clay & Clay Minerals*, **10**, 299 (1963).
2. C. T. Lesshafft, *Am. Perfum. and Cosmetics*, **82**, 49 (1967).
3. J. W. Jordan, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 294 (1949).
4. J. W. Jordan, B. J. Hook, and C. M. Fi-

nlayson, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1196 (1950).

5. J. W. Jordan and F. J. Williams, *Kolloid Z.*, **137**, 40 (1954).
6. W. T. Granquist and J. L. McAtee, Jr., *J. Colloid Sci.*, **18**, 409 (1963).
7. W. H. Slabaugh and P. A. Hiltner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4295 (1968).
8. J. S. Kim and C. K. Km, *Polymer(Korea)* **6**, 398 (1982).
9. J. K. Kim, C. K. Kim, J. Lee and S. P. Yim, *Polymer(Korea)*, **7**, 228 (1983).
10. J. L. McAtee, Jr and F. S. Cheng, *Am. Mineralogist*, **52**, 1386 (1967).

## A Study on Dispersion of Organic Hectorite in Toluene

Jum Sik Kim and Sung Paal Yim

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

(Received October 5, 1983 ; Accepted January 5, 1984)

**Abstract :** Dimethyl dioctadecyl ammonium hectorite (DDAH) was dispersed in toluene by mechanical shear force only, and with polar additives. Since DDAH was easily swollen in toluene, mechanical shear force largely affected the dispersion of this system as well as polar additives. Mechanical shear force influenced the optimum concentration of polar additives, and good dispersion of DDAH in toluene could be obtained by mechanical shear force only, without polar additives. With X-ray diffraction method, effect of increase of interlayer spacing on dispersion was observed.