

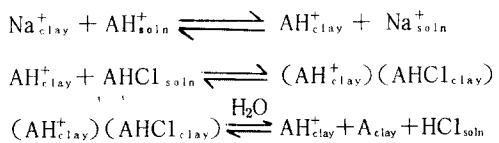
# 有機 Hectorite Gel의 Rheology에 미치는 極性添加劑에 관한 研究

金 昌 奎

(太平洋化學技術研究所)

## 1. 緒 論

Montmorillonite group의 粘土는 Hofmann, Endell 그리고 Willm<sup>1</sup>에 의하여 構造가 처음 밝혀진 이래 독특한 物性과 應用分野의 多樣性으로 인하여 많은 研究의 對象이 되어왔다. Montmorillonite 鐳物群 中에 montmorillonite  $[Na_{\frac{1}{3}}(Al_{\frac{5}{3}}Mg_{\frac{1}{3}})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$  와 hectorite  $[Na_{\frac{1}{3}}(Mg_{\frac{8}{3}}Al_{\frac{1}{3}})Si_4O_{10}(OH \cdot F)_2 \cdot nH_2O]$  는 母體인 pyrophyllite의 octahedral 위치에 있는  $Al^{3+}$  이  $Mg^{2+}$  와 같은 陽이온으로 置換되고 때로는 tetrahedral 층의  $Si^{4+}$  가  $Al^{3+}$  으로 置換된 형태이다. 이와같이 pyrophyllite 構造에서 同形置換이 일어남으로 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 silicate 층 表面이 陽電荷缺乏 때문에 表面의 산소가 약한 電子供與體의 性質을 갖게 되어 Na, K 및 Ca 등의 無機 陽이온들을 吸着하여 自然界에 存在하고 있다. 2-5 이런 無機 陽이온들은 아래 反應式과 같이 有機 陽이온들로 替換되어 有機錯物을 생성할 수 있다.



여기서 A 와  $AH^+$  는 각각 遊離아민과 알킬암모늄을 나타낸다. 이와같은 montmorillonite의 有機錯物은 Smith<sup>6</sup> 가 처음 製造한 이후

Giesecking 등<sup>7-10</sup>, Hendricks<sup>11</sup>, Erbring과 Lehman<sup>12</sup>, Jordan 등<sup>13-16</sup>, Hauser<sup>17</sup> 그리고 Hireshi 등<sup>18</sup>에 의하여 많은 研究가 되어왔다. 특히 Jordan 등<sup>13-16</sup>은 quaternary long-chain alkylammonium 이온을 置換시킨 有機粘土의 構造的 性質을 밝힘으로써 오늘날 工業的으로 多樣하게 이용되는 montmorillonite와 hectorite의 有機錯物에 관한 기초를 이루어 놓았으며 그 후 無機 montmorillonite의 有機 陽이온 置換反應에 관한 機構 및 吸着理論과 有機置換體의 構造에 관한 IR 研究 등<sup>19-28</sup> 많은 研究가 되어 왔다. 또 최근에는 quaternary long-chain alkylammonium 이온의 錯物 뿐 아니라 paraquat, 메틸렌블루 등과 같은 부과가 큰 構造의 有機 陽이온을 置換시켜 얻은 錯物<sup>29-30</sup>이나 폴리아크릴 아미드나 폴리아크릴레이트와 같은 폴리머가 置換된 錯物<sup>31-32</sup>에 관한 研究도 報告되어 있다.

이러한 montmorillonite나 hectorite의 有機錯物들은 有機溶媒 중에 分散되어 non-Newtonian 流體特性을 나타내는 젤이 용이하게 形成되므로 이 같은 性質을 이용하여 工業的으로 페인트, 윤활유, 인쇄잉크, plastisol 및 oil-base drilling fluid와 같은 여러 分野에 應用되고 있다. 따라서 有機粘土에 의한 有機溶媒의 젤화에 관한 研究가 점차 重要視되고 있다. 이와같이 有機置換體와 工業的 이

용에 대하여는 많은研究가 되어 있으나 non-Newtonian 流體特性 특히 thixotropy 現象과 같은 有機 hectorite의 래올로지에 관한報告<sup>33-36</sup>는 별로 많지 않다.

Bentonite 젤의 構造는 Goodeve<sup>37</sup>가 sc-affolding 構造를 提示하였고 van Olphen<sup>38</sup>은 bentonite 粒子가 물에 分散될 때 일어날 수 있는 edge-to-edge 또는 edge-to-face 構造를 提示하였으며 또 T.Ree<sup>39</sup>는 hectorite가 물에 分散되었을 때 나타나는 現象을 래올로지 側面에서 報告하였다. Granquist와 McAtee<sup>40</sup>는 有機 montmorillonite나 hectorite를 有機溶媒中에서 결화 시킬 때 極性添加劑로서 메탄올의 역할과 그 機構를 提示하였고 Slabaugh와 Hiltner<sup>41</sup>는 메탄올, 에탄올 등의 極性物質이 有機 montmorillonite에 吸着될 때 層間間隔의 變化를 X線廻折法으로 觀察하여 膨潤에 관한 two-step mechanism을 報告하였다. 이 機構는 極性物質의 吸着이 層間間隔의 變化를 가져오며 이때 silicate 層과 평행하게 놓여있는 4차알킬암모늄 이온의 알킬 사슬이 silicate 層으로부터 떨어져 일어나서 경사를 이루므로 빈 공간에 有機溶媒가 쉽게 沈透된다는 것을 提示하였다.

그리고 McAtee와 Cheng<sup>42</sup>은 dimethyl dioctadecyl ammonium montmorillonite의 層分離 現象에 대하여 有機溶媒의 分散效果를 電子顯微鏡으로 觀察하여 morphology 側面에서 報告하고 있으며, Lahav와 Shani<sup>43</sup>는 hydroxyaluminium oligomer로 Li-montmorillonite를 처리했을 때 Li-montmorillonite의 crosslinking을 報告하고 있다. 그러나 위의 報告들은 젤 構造의 인面에서 뚜렷한 形態의 차이를 보여주지 못하였을 뿐 아니라 極性添加劑의 결화에 미치는 效果를 살핀다는 점에서는 미흡하다.

一般的으로 極性添加劑가 有機 montmorillonite나 hectorite에 添加되면 層間間隔 (50) 化粧品化學會誌 제 10 호 (1984)

이增加한다. Montmorillonite 등 粘土의 層間間隔은 d(001) 값으로 表現하고 있는데 montmorillonite에 有機分子가 吸着될 때 일어나는 層間間隔의 增加現象은 X線廻折法으로 MacEwan<sup>44</sup> 이래 Green-Kelly<sup>45</sup>, Brindley 등<sup>46-47</sup> 및 Weiss<sup>48</sup>에 의하여 研究되어 왔으며, 4차알킬암모늄 이온이 금속陽이온과置換된 有機 montmorillonite의 層間間隔은 Jordan<sup>49</sup>에 의해 밝혀졌다. 또한 有機物質이 吸着될 때의 層間間隔增加에 관하여는 Barrer와 Kelsey<sup>49</sup>, McAtee와 Cheng<sup>50</sup> 및 Slabaugh와 Hilner<sup>41</sup> 등에 의하여 報告된 바 있는 데, 有機置換 hectorite에 極性添加劑 水溶液이 吸着되었을 때 層間間隔의 變化는 아직 報告되어 있지 않다.

本研究에서는 stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride를 hectorite와 反應시켜 얻은 stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH)에 여러가지 極性添加劑를 添加하여 濕潤시킨 것을 n-부틸아세테이트에 分散시켜 얻은 젤의 流動特性을 檢討하였다. 本研究에 使用한 極性添加劑는 메틸셀로솔브와 피라미드형 分子構造를 갖는 DMSO와 既히 研究發表된 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 프로필렌카르보네이트 및 니트로벤젠 등의 添加劑에 對하여도 동일한 實驗을 하여 極性添加劑의 極性度, 作用基 및 分子크기 등이 젤의 流動特性에 미치는 影響을 比較検討하였다. 또 저급알코올을 極性添加劑로 使用했을 때 95% 알코올 水溶液이 젤形成에 가장 좋은 效果를 나타낸다고 알려져 있으나<sup>35</sup> 다른 極性添加劑들의 水溶液이 젤形成과 流動特性에 미치는 影響에 관한 研究는 되어 있지 않다. 그러므로 極性添加劑에 물을 混合한 水溶液을 極性添加劑로 사용했을 때 SDBAH 젤의 粘度變化와 rheogram을 測定하여 最高粘度를 나타내는 極性添加劑 水溶液濃度 및 含量을 결정하였고, 일정 SDBAH 量에 대한 極

性添加劑 水溶液 濃度 및 含量에 따른 剪斷速度 - 剪斷應力간의 關係를 檢討하였다.

특히 이러한 極性添加劑에 의한 流動特性 變化의 原因을 살피기 위해 光學顯微鏡과 走査電子顯微鏡을 이용하여 겔의 分散狀態 및 構造를 確認하였고 겔 形成의 重要한 要因이 되는 SDBAH 層間間隔의 變化를 살피기 위해 SDBAH에 極性添加劑가 吸着되었을 때의 層間間隔을 X線廻折法으로 測定하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試料 및 試藥

Methanol	Merck	extra pure
Ethanol	Merck	extra pure
Isopropanol	Merck	extra pure
Methyl Cellosolve	Wako	一級
Carbitol	Wako	一級
Acetone	Wako	一級
Dimethyl Sulfoxide	Wako	一級
Propylene Carbonate	Wako	一級
Nitrobenzene	Wako	一級
<i>n</i> -Butyl Acetate	Union Carbide	99% 以上
有機 Hectorite	National Lead	
(Stearly dimethyl benzyl ammonium hectorite, Bentone 27 <sup>(R)</sup> )		

### 2.2 機 器

攪拌器 : Labo Homo mixer, impeller blade  
直徑 3 cm

(Tokusyu Kika Kogyo Co., Ltd.)  
超音波發振器 KC-200 F型, 28 KHz  
(京一超音波 產業)

Viscometer : Brookfield Viscometer  
LVF型

Haake Rotovisco RV 100型,  
RV 100 recorder, F 3-C  
circulator

Microscope : Nikon Biophoto-V microscope  
SEM: Hitachi S-405A scanning electron microscope

X-ray : Rigaku D/max-II A X-ray Diffractionmeter

### 2.3 SDBAH 겔 製造

極性添加劑 種類에 따른 粘度變化 및 流動特性 變化를 알아보기 위하여 SDBAH 粉末을 비이커에 넣고 Table I 과 같이 所定量의 極性添加劑를 넣어 교반봉으로 충분히 濕潤시킨 다음 여기에 溶媒인 *n*-부틸아세테이트를 서서히 가한 후 Labo Homo mixer로 5000 ± 100 rpm에서 30 분간 교반하여 겔화 시켰다.

Table I. Formulation of Gels Prepared with Various Polar Additives (% w/w).

Substances \ Gel No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SDBAH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	4.0	6.0	6.0
Methanol	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methyl Cellosolve	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbitol	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—
Acetone	—	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—
DMSO	—	—	—	—	2.4	—	—	1.8	1.2	2.4	3.0
Propylene Carbonate	—	—	—	—	—	2.4	—	—	—	—	—
Nitrobenzene	—	—	—	—	—	—	2.4	—	—	—	—
<i>n</i> -Butyl Acetate	89.6	89.6	89.6	89.6	89.6	89.6	89.6	92.2	94.8	91.6	91.0

Table II. Formulation of Gels Prepared with Methanol (% w/w)

Substances \ Gel No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SDBAH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
100% Methanol	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95% Methanol aq.soln.	-	-	-	-	-	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	-	-	-	-	-
90% Methanol aq.soln.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0
n-Butyl Acetate	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0

Substances \ Gel No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SDBAH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
85% Methanol aq.soln.	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80% Methanol aq.soln.	-	-	-	-	-	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	-	-	-	-	-
75% Methanol aq. soln.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0
n-Butyl Acetate	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0	90.4	88.8	87.2	85.6	84.0

한편 極性添加劑의 濃度 및 量에 따른 젤의 流動特性을 檢討하기 위해서는 SDBAH 분말에 極性添加劑를 加하여 濕潤시킨 다음 n-부틸아세테이트를 加하여 超音波發振器로 4分間 分散시켜 젤화하였다. 이때 사용된 메탄올의濃度 및 成分量은 Table II와 같으며, 메탄올, 이소프로판올, 메틸셀로솔브 및 DMSO의濃度 및 成分量도 이에 準하여 實驗하였다.

#### 2.4 粘度測定

製造한 젤은 30°C 항온조에서 24時間 放置한 후 Brookfield粘度計로 測定하였다. 이때 測定條件은 spindle No.3 또는 No. 4이며 spindle의 rpm은 實驗條件에 따라 정하고 time-dependant 流動特性에 따른 變化를 줄이기 위해 作動 1分 後의 數值로 하였다.

#### 2.5 Rheogram 測定

極性添加劑 種類에 따른 流動性質의 變化를 觀察하는 데는 젤 제조 후 30±0.1°C 항온조에서 1日間 보관한 후 rheogram을 測定하였

고 極性添加劑濃度變化에 따른 流動性質의 變化를 觀察할 때는 젤 제조 후 30±0.1°C에서 2日間 보관한 뒤에 rheogram을 測定하였다. Haake粘度計의 sensor system은 SV 1 cup과 rotor가 사용되었다. 試料를 cup에 담고 rotor를 裝置한 후에 30±0.1°C에서 15分間 정차시킨 후粘度計의 왕복 測定時間은 19分으로 하여 剪斷速度(D) - 剪斷應力( $\tau$ )의 rheogram을 구하였고, 時間(t) - 剪斷應力( $\tau$ ) 관계를 구할 때에는 一定剪斷速度下에서 7分間 測定하였다.

#### 2.6 젤의 分散將態와 構造確認

極性添加劑의 分散效果와 粘度의 聯關係를 살피기 위하여 n-부틸아세테이트로만 처리한 SDBAH 젤과 메탄올과 DMSO를 각각 添加한 n-부틸아세테이트-SDBAH 젤의 分散狀態와 構造變化를 比較觀察하였다. 위의 2.3에서 얻어진 젤을 micro slide glass에 coating rod로 均一하게 塗布하고 光學顯微鏡으로 分散狀態를 觀察하였다. 젤 構造의 變化는

겔 試料를 공기 중에서 서서히 말린 후 진공 Au coating을 하고 走査電子顯微鏡(SEM)으로 觀察하였다.

### 2.7 X線迴折分析

極性添加劑에 의한 層間間隔의 變化는 X線粉末迴折法으로 測定하였다. SDBAH 1.0 g을 99.0 g의 *n*-부틸아세테이트에 넣은 것과 SDBAH 粉末 1.0 g에 먼저 極性添加劑를 1.0 g 添加하여 98.0 g의 *n*-부틸아세테이트에 넣은 試料들을 超音波發振器로 10 分間 分散시킨다. 얻어진 試料를 遠心分離하여 上等액은 버리고 paste 狀態로 試料를 얻는다. 젖은 狀態의 試料를 glass slide에 살 塗布하여 glass slide를 X線迴折裝置에 고정시키고 回折角 1.5 ~ 25° 사이에서 Cu K $\alpha$  X 放射線을 使用하여 試料가 축축한 狀態에서 마른 狀態가 될 때까지 反復 測定하여 X線迴折 패턴을 구하였다. 한편 SDBAH 粉末의 層間間隔은 60°C 真空乾燥機 中에서 24 時間 건조시킨 후 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

炭素原子數가 10~18 사이의 1차 *n*-알킬암모늄 이온으로 換換된 montmorillonite錯物의 構造는 Fig. 2와 같이 二重層을 이루고 있으며  $d(001)$ 은 17.6 Å으로 두 silicate 層 사이의 公간 거리( $\Delta$ )는 8 Å에 해당한다. 따라서 本實驗에서 사용된 SDBAH도 二重層을 이루고 있는데  $\Delta$ 값은 SDBAH의 두 메틸基와 벤질基로 인하여 8 Å보다 조금 큼 것으로 생각된다. Montmorillonite와 hectorite有機錯物들은 上記한 層間間隔 때문에 有機分子를 silicate 層에 쉽게 吸着, 배열됨으로써 層間間隔의 變化를 가지오는데 X線迴折法으로 많은 研究가 되어 왔다. 따라서 montmorillonite와 hectorite 有機錯物들은 有機溶媒에서 쉽게 膨潤되고,一般的으로 分子 크기가

크지 않은 極性添加劑는 silicate 層에 沈透하여 各層을 分離시키는데 必要한 것으로 알려져 있다.

極性添加劑가 包含된 SDBAH系에서는 極性添加劑가 SDBAH層 表面으로 이동, 吸着되어 SDBAH 層間構造의 變化를 가져와 層間間隔이 커지게 된다. 層間間隔이 增加하면 層을 結合하고 있는 van der Waals force가 감소되어剪斷力이 가해지면 各層은 쉽게 分離되어 edge-to-edge 또는 edge-to-face 形態의 構造를 이루어 高粘度의 겔이 形成된다. 一定濃度의 SDBAH에 대하여 가장 높은 粘度의 겔을 形成하기 위해서는 最適量의 極性添加劑가 使用되어야 할 것이다. 만일 充分한 양이 가해지지 않으면 SDBAH層이 完全히 分離되지 않을 것이며, 과도하게 많은 양이 가해지면 SDBAH層 가장자리로 極性添加劑가 이동하여 겔화를 방해하여 겔 強度가 減少하게 될 것이다.

### 3.1 極性添加劑 種類에 따른 겔의 流動特性

#### 3.1.1 作用基의 影響

極性原子團을 가진 分子들이 montmorillonite에 吸着될 때 silicate 層 사이에서의 배열에 관하여 Brindley 등<sup>51</sup>은 저급알코올들의 경우 炭素 사슬의 zig-zag 面이 silicate 層에 수직으로 놓여 있으나 캐톤이나 에스테르와 같은 極性原子團을 갖고 있는 分子들은 炭素 사슬面이 silicate 層과 平行하게 놓인다고 報告하였다. 따라서 極性添加劑의 吸着狀態의 差異가 有機溶媒 - 有機粘土 겔의 流動性質에 일부 差異를 나타낼 수 있음을豫想할 수 있다.

이와 같은 差異를 確認하기 위해 SDBAH 8% (w/w)에 7種類의 極性添加劑 2.4%를 加하여 얻은 *n*-부틸아세테이트 SDBAH겔(Table I의 겔 No. 1~7)의 剪斷速度(D) - 剪斷應力

(τ) rheogram을 测定하여 Fig.3과 Fig.4를 얻었다.

Fig.3은 水酸基를 갖고 있는 極性添加劑로서 메탄올, 메틸셀로솔브, 카르비톨이 添加된 젤의 rheogram인데 剪斷速度가 增加함에 따라剪斷應力이 直線上으로 增加하기 시작하는 점인 upper yield point<sup>52</sup> 이후의剪斷速度에서는 젤의 일반적인 random network構造가 서서히 깨어지고 있음을 보여주고 있다. 또 Fig.4는 카르보닐基, 술포닐基, 니트로基를 갖고 있는 極性添加劑로서 아세톤, 프로필렌카르보네이트, 니트로벤젠, DMSO가 添加된 젤의 rheogram으로 極大點 이후의剪斷速度에서 random network 젤構造가 급격히 깨어지고 있음을 알 수 있다.

이같은 결과는 極性添加劑의 吸着狀態의 차이가 *n*-부틸아세테이트 溶媒中에서 SDBAH가 膨潤될 때 얻어지는 젤 狀態의 차이를 나타내기 때문이라고 생각된다. 水酸基를 가진 分子들은 水酸基가 silicate層의 電子供與體인 酸素과 水素結合을 쉽게 이루므로 水酸基의 水素는 *n*-부틸아세테이트의 카르보닐 酸素와는 水素結合이 아주 약해질 것이다. 그러나 아세톤, DMSO 등은 作用基의 雙極子로 인하여 silicate層의 酸素와 雙極子-雙極子相互作用을 하고 作用基의 酸素原子는 *n*-부틸아세테이트의 카르보닐 炭素와도 雙極子-雙極子相互作用을 할 수 있으므로 膨潤이 쉬워진다.

이에 따라 水酸基를 갖고 있는 Fig.3의 hysteresis loop와 카르보닐, 술포닐, 니트로基를 갖고 있는 Fig.4의 hysteresis loop는 많은 差異가 있음을 볼 수 있다. 따라서 이러한 hysteresis loop 差異는 極性添加劑의 作用基가 SDBAH 젤의 流動性質에 影響을 주고 있음을 알 수 있었다.

### 3.1.2 極性 및 誘電常數와 젤 強度

Fig.3과 Fig.4에서 低剪斷速度 부분으로

부터 形成된 젤 強度를 비교하기 위해 Fig.3에서 upper yield point로 부터 upper yield value( $\tau_{up}$ )를 구하였고 Fig.4에서 Ober<sup>53</sup> 등이 提案한 最大剪斷應力( $\tau_{max}$ )을 極大點으로 부터 구하였는데 이 값들은 젤 流動에 必要한 힘으로 젤 強度를 나타내며 Table III에 요약하였다.

極性添加劑는 silicate層 사이에 吸着됨으로써 層間 van der Waals 힘을 감소시켜 젤 強度에 効果를 나타낸다는 것은 이미 알려진 사실인데 그후 Granquist 등<sup>40</sup>은 有機粘土의 젤화에 ionic double layer理論을 導入하여 새로이 젤화 機構를 밝혔으며 동시에 極性添加劑로서의 條件을 높은 誘電常數와 親油-親水性의 均衡을 提示하였다. Table IV에 나와 있는 極性添加劑의 雙極子 모멘트와 誘電常數를 Table III의 젤强度와 比較 檢討하면 Granquist 등의 理論이 신빙성이 있음을 알 수 있었다. 그러나 誘電常數 뿐 아니라 雙極子모멘트에도 관계됨이 밝혀졌다. 즉 메탄올과 니트로벤젠의 경우 誘電常數는 비슷하나 젤强度는 엄청난 차이가 나고 있는데 이것을 雙極子모멘트로 比較檢討하면 쉽게 해결됨을 알 수 있다. 따라서 誘電常數 뿐 아니라 雙極子모멘트의 函數일 것으로 생각된다.

#### 3.1.3 分子크기와 젤 強度

위의 添加劑중 메틸셀로솔브와 카르비톨은 에틸렌글리콜의 유도체로 비슷한 크기의 雙極子모멘트와 誘電常數를 갖는 分子이다. 그러나 두 物質을 添加하여 얻은 젤의 粘度와 流動性質에 있어 큰 差異를 보이고 있다. 이것은 카르비톨의 경우 分子크기가 層間間隔 보다 크므로 silicate層 사이로 沈透하기가 어려워 粘度가 매우 낮은 서스펜션을 이루는 것으로 추측되며 메틸셀로솔브는 메탄올의 약 2배 정도 크기인데 에틸렌글리콜이나 에틸셀로솔브가 two-layer complex<sup>55-56</sup>를 이루는 것과 같은 形

Table III. Upper Yield Values and Maximum Shear Stresses of Gels  
Prepared with Various Polar Additives.

Polar additive	Upper yield value(Pa)	Maximum shear stress(Pa)
Methanol	21.1	-
Methyl Cellosolve	33.2	-
Carbitol	5.3	-
Acetone	-	30.8
DMSO	-	71.6
Propylene Carbonate	-	51.8
Nitrobenzene	-	43.8

Table IV. Dipole Moments (in gas phase) and Dielectric Constants of Various Polar Additives.<sup>54</sup>

Polar additive	Dipole moment(debye)	Dielectric constant
Methanol	1.70	32.63
Methyl Cellosolve	2.04	16.93
Carbitol	~2.08	16.25
Acetone	2.88	20.70
DMSO	3.96	40.88
Propylene Carbonate	~4.87	64.40
Nitrobenzene	4.22	34.80

態로 silicate 層에 쉽게 吸着될 수 있으므로粘度가 높은 젤을 만드는 것으로 생각된다.

#### 3.1.4 레올로지 變化

SDBAH를 Labo homo mixer로 分散하여 얻은 젤의 레올로지를 Fig.3과 Fig.4에서 살펴보았다. 3.1.1에서 言及한 바와 같이 Fig.3에 있는 水酸基를 가진 極性 添加劑를 添加하여 얻은 젤은剪斷力 to receive剪斷力을 받아 upper yield point를 지난 후에는剪斷速度의 增加에 따라剪斷應力이 거의一定하거나 서서히增加하

고 있는데 Fig.4에 있는 極性添加劑를 添加한 젤은 극대점을 지나면서剪斷速度가 增加함에 따라剪斷應力이 급격히 감소하고 있다. 이것은 Fig.3에서는  $\tau_{up}$  이상의剪斷應力에 대해서 젤構造가 일정하게變形되나 Fig.4에서는 극대점을 지나면서 젤構造가 급격히 파괴되기 때문일 것이다.

메탄올과 메틸셀로솔브를 添加한 젤은 각각  $271.3 \text{ sec}^{-1}$  이하에서는 thixotropy現象을, 그 이상에서는 rheopexy(또는 anti-thixotropy)現象을 보였고, 카르비톨을 添加한

겔은剪斷速度 전 영역에서 thixotropy 現象을 보였다. 또 DMSO를 添加한 겔은  $108.8 \text{ sec}^{-1}$ 에서부터 매우 심한 rheopexy 현상을 보여주고 있는데 그剪斷速度 이상에서는 겔 입자들 사이에 새로운結合이 이루어져 심한 rheopexy 現象이 일어난다고 생각된다. DMSO를 添加한 겔의構造는 3.3에서 자세히 言及하였다.

Fig.5는 Brookfield粘度計로 4種類의 極性添加劑를 添加하여 얻은 겔의 겉보기粘度를測定하여比較한 것인데 極性添加劑의 极성이 클수록 겔强度가 커짐을 보여주나 니트로벤젠에서는例外이고 그分子構造로 보아雙極子모멘트는 크나 水素結合或은 配位結合力이 없어 silicate面에 니트로벤젠이 單層膜만을 이루기 때문이라고 推測된다.

### 3.1.5 一定剪斷速度에서時間에 따른剪斷應力의變化

SDBAH 겔의 time-dependant 한 流動性質을 살피기 위하여 一定剪斷速度下에서時間에 따른 겔의剪斷應力의變化를 觀察하였다.

Fig.6은 DMSO, 메틸셀로솔브 및 니트로벤젠을添加하여 만든 겔을剪斷速度  $111.25$ ,  $222.5$  및  $445 \text{ sec}^{-1}$ 下에서時間(t)-剪斷應力( $\tau$ )曲線을 구한 것이다. DMSO를添加한 겔은剪斷速度에 따라 겔構造의急激한變化를 보여주고 있는데  $445 \text{ sec}^{-1}$ 의 높은剪斷速度下에서는 Haake粘度計의 rotor의 회전운동에 의하여 SDBAH입자 사이에 엉킴이 일어나粘度가增加하는 것으로 생각된다. 그러나  $222.5 \text{ sec}^{-1}$ 이하에서는 형성된 겔의結合이剪斷力에 의하여 파괴되고 있음을 보여준다. 니트로벤젠을添加한 겔은 모두 2分 이내에 겔構造가파괴되고 있음을 알 수 있었다. 結果的으로 낮은剪斷速度에서는 time-dependent한 thixotropy 現象을 나타내고 있음이 밝혀졌다.

### 3.1.6 DMSO의獨特한流動特性

DMSO는  $C_1, C_2, O$ 原子가 이루고 있는 삼각형으로부터  $0.706 \text{ \AA}$  떨어진 위치에 S原子가놓여 있는 피라미드構造이다. 따라서 silicate層에吸着될 때 아세톤과 달리 두 메틸基의立體障礙를 적게 반으며, 또한雙極子모멘트가크므로電荷分離가 잘되어 silicate層의酸素 및  $n$ -부틸아세테이트의 카르보닐炭素와雙極子-雙極子相互作用이 강하여吸着이 용이하게 될 것이다.(Scheme 1).

Fig.7은 SDBAH量을變化시키고 DMSO量의 30%添加하고 나머지는  $n$ -부틸아세테이트를 넣어一定量으로 하여 얻은 겔(Table I의 겔 No.5,8,9)의剪斷速度(D)-剪斷應力( $\tau$ )관계를 표시한 것이다. SDBAH 6%겔은 아세톤이나메틸셀로솔브를極性添加劑로 사용했을 때의 SDBAH 8%겔과 거의비슷한 겔效果를보여주었다. 그러나 SDBAH가 4%일 때는 겔이 거의形成되지 않았는데, 이것은SDBAH가溶液中에分散되었을 때 SDBAH濃度가적어서 silicate層입자들이멀리떨어져 겔構造를이루기위한network을形成하기 어렵기 때문이라고 생각되며 이와같이  $n$ -부틸아세테이트를溶媒로 사용한 SDBAH分散에있어 겔을形成하려면 SDBAH濃度는 4%이상이되어야 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

Fig.8은 SDBAH를 6%로固定시키되 DMSO는 SDBAH量에 대하여 각각 30, 40 및 50%씩添加하고 나머지는  $n$ -부틸아세테이트를 넣어一定量으로 하여 만든 겔(Table I의 겔 No.8,10,11)의剪斷速度(D)-剪斷應力( $\tau$ )관계를조사한 것이다. DMSO의量이增加함에 따라 겔의 rheopexy現象이현저히 나타나고 있으며粘度上昇效果도매우커지고 있다. Table V는 겔 No.8, 10 및 11의 겉보기粘度를 Brookfield粘度計로測定한 값을 나타낸 것이다. 實驗으로부터 SDBAH의量과 DMSO量을 조절함으로써 원하는流動性質과

적당한 粘度를 갖는 겔을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Table V. Viscosity of Gels Prepared with SDBAH( 6 %) and DMSO of Several Concentrations.

SDBAH (%)	DMSO (%)	Viscosity (cps)
6 . 0	1 . 8	1 , 680
6 . 0	2 . 4	2 , 400
6 . 0	3 . 0	3 , 280

\* Spindle ; No.3, rpm ; 6 rpm

### 3.2 極性添加劑 濃度와 含量에 따른 겔의 流動特性

#### 3.2.1 粘度變化

Fig.9~13은 極性添加劑로서 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 메틸셀로솔브 및 DMSO의 순수한 溶液과 이들의 水溶液을 만들어 Table II와 같이 實驗했을 때 얻어진 SDBAH 겔의 겔보기粘度를 Brookfield粘度計로 spindle No.4, rpm 12로 測定하여 나타낸 것이다. 實驗에서는 極性添加劑를 SDBAH量에 대하여 20, 40, 60, 80 및 100% (w/w)씩 添加하여 처리하였을 때, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올은 80% 水溶液을 添加했을 때가 가장 높은 粘度上昇을 보여주었다. 또한 메틸셀로솔브에서는 85% 水溶液이, DMSO는 95% 水溶液이 가장 높은 粘度數值를 보이고 있다. 알코올의 경우 工業的으로는 95% 알코올 水溶液을 사용한 것이 겔形成에 가장 좋은 것으로 되어 있으나<sup>35</sup> 실제 實驗結果는 80% 알코올 水溶液이 95% 水溶液보다 3배 이상 粘度上昇效果가 있음이 밝혀졌다.

또 알코올과 메틸셀로솔브의 경우 SDBAH量에 대한 最適濃度가 存在함을 알 수 있었다. Fig.9에서는 메탄올 濃度가 100%와 95% 일 때 SDBAH量에 대하여 80% 添加 됐을 때

極大點을 보이고 있으며 Fig.10과 Fig.11에서는 75, 80 및 85% 알코올 水溶液일 때 極大點을 보이고 있다. 또 Fig.12에서는 極大點이 이동하는 현상도 나타났다. DMSO의 경우는 Fig.13과 같고 DMSO의 添加量增加에 따라 粘度가 상승하고 있는데 極大點은 나타나지 않았다. 實驗結果로부터 DMSO의 最適濃度는 SDBAH量의 100% 이상에서 나타날 것으로 예상된다. 95% DMSO 水溶液을 添加한 겔은 다른 겔에 비하여 가장 높은 粘度를 갖는데 이는 3.1에서前述한 바와 같이 높은 極性度와 피라미드形의 分子構造 때문이라고 생각된다.

以上의 경우를 綜合하면 SDBAH 겔의 粘度는 極性添加劑의 含量에 따라 變化하는데 極性添加劑가 물과 적당한 比率로 混合될 때 粘度上昇效果가 크게 나타나며 SDBAH量에 대하여도 最適量이 사용되어야 SDBAH의 膨潤에效果가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉前述했듯이 極性添加劑量이 最適量보다 적으면 SDBAH의 silicate層이 충분히 分離되지 못하여 分散이 不完全하게 이루어지고, 너무 많을 때에는 silicate層 가장자리에 極性分子들이 모여 edge-to-edge 會合을 방해하므로 network構造를 形成하기 어려워 낮은

Table VI. Maximum Viscosity of *n*-Butyl Acetate - SDBAH Gels  
Prepared without and with Polar Additives.

Polar additive	Content based on weight of SDBAH(%)	Viscosity(cps)
None	0	1,390
80% Methanol aq. soln.	100	34,050
80% Ethanol aq. soln.	80	33,650
80% Isopropanol aq. soln.	80	31,260
85% Methyl Cellosolve aq. soln.	80	35,610
95% DMSO aq. soln.	100	~ 50,000

\* Spindle ; No. 4, rpm; 12

粘度를 나타내는 것으로 생각된다.

極性添加劑를 사용하지 않고 *n*-부틸아세테이트에 SDBAH를分散시켰을 때와 5 가지極性添加劑를 사용했을 때 最高粘度를 나타낸 점을 Table VI에 요약하였다.

### 3.2.2 래올로지 變化

極性添加劑가 添加되지 않은 SDBAH의 rheogram은 Fig.14와 같다. 剪斷速度 전반에 걸쳐 낮은剪斷應力を 받고 있으며 thixotropy 現象을 보이고 있다. 순수 메탄올과 80% 메탄올 水溶液을 添加한 젤의 rheogram을 Fig.15와 Fig.16에 나타내었다.

Fig.15와 Fig.16은 極性添加劑濃度變化에 따라 SDBAH 젤의 流動特性이 變化되는 것을 보여주고 있는데 極性添加劑含量이 SDBAH量의 40%일 때 thixotropy 性質에서 rheopexy 性質로 轉換되는 교차점이 나타나고 있다. 또 極性添加劑含量이 60% 이상일 때 hysteresis loop는 極性添加劑含量이增加할 수록 작아지는 傾向이 있는데 이는 SDBAH 젤의 構造變化가 작아진다는 것을 의미한다. 따라서 SDBAH 젤은 메탄올을 極性添加劑로 사용했을 경우 물의含量에 관계없

이 Fig.15와 Fig.16에서 보는 바와 같이一定剪斷速度에서 SDBAH量의 20, 40, 80 및 100% 넣은 것보다 60% 添加하였을 때剪斷應力의 차이가 가장 큰 것으로 보아 이때剪斷力에 의한構造變化가 가장 심함을 알 수 있다.

結論的으로 100% 메탄올과 80%메탄올水溶液을 添加한 젤의 流動性質은 SDBAH量에 대한 極性添加劑의 量에 따라 變化되고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 傾向은 다른 比率의 메탄올 water溶液을 사용했을 때에도 동일하게 나타났다. 여기서 特異한 것은 60% 젤은 약  $350 \text{ sec}^{-1}$  이상의剪斷速度에서는 100% 젤보다 큰剪斷應力を 받고 있는데, 이로부터系에 가해지는剪斷速度의 크기가 래올로지現象에 影響을 미친다는 것을 알 수 있었다.

Fig.16에서 80% 메탄올 water溶液을 SDBAH에 대하여 60% 添加한 젤의 流動曲線은 上向曲線 중  $0 \sim 230 \text{ sec}^{-1}$ 에서剪斷應力의 크기가 급격히 감소하고 있는데 sensor의 rotor가 회전할 때 젤 表面에서 미끄러지는 現象이 일어나 젤에剪斷力이 실제보다 적게 나타난 機械的 現象인 것으로 추측된다.

Fig.17과 Fig.18은 100 % 메틸셀로솔브와 85 % 메틸셀로솔브水溶液을 極性添加劑로 添加하여 얻은 겔의 rheogram이다. 이것들은 Fig.15 및 Fig.16과 비슷한 傾向을 보이고 있으나 메틸셀로솔브含量이 SDBAH量의 40 %일 때는 메탄올에서 나타나는 교차점은 없고 rheopexy現象만 보여 주고 있다. 메틸셀로솔브의 경우도 메틸셀로솔브의含量이增加함에 따라 hysteresis loop의 크기가減少하는 傾向은 메탄올의 경우와一致하였다.

Fig.19와 Fig.20은 순수한 DMSO와 95 % DMSO水溶液을 添加하여 얻은 겔의 rheogram이다. 메탄올에서와 같이 교차점은 95 % DMSO水溶液을 20 % 添加한 겔의 rheogram에서 나타나고 있는데,粘性이 큰 rigid한 겔일수록 thixotropy에서 rheopexy로變化하는 변이점은 極性添加劑含量이 낮은데서 나타나고 있다. DMSO를 添加한 겔은 Brookfield粘度計로 测定한結果와 같이 다른 極性添加劑보다 매우 높은粘度를 갖는다는 것을 rheogram으로부터 알 수 있었다. Fig.19의 rheogram도 極性添加劑含量이 60 % 이상일 때 hysteresis loop의 모양과 크기에 큰變化가 없는 테 이는 形成된 겔의構造들이 큰 차이가 없음을 뒷받침하고 있다.

以上으로부터 메탄올, 메틸셀로솔브 및 DMSO를 添加하여 얻은 SDBAH 겔의 流動特性은 極性添加劑 농도의增加에 따라 thixotropy現象에서 rheopexy現象으로 바뀌는데 SDBAH量의 40 % 이상 極性添加劑가 含有되면 대부분의 겔은剪斷速度가增加함에 따라 rheoplectic하였다.

Fig.21은 80 % 메탄올을 添加하여 얻은 겔을 Haake粘度計로 1회 测定한試料를 测定이 끝난 즉시 2회 测定하여 流動曲線의變化를 觀察한 것이다. 20 % 겔은剪斷力を重複하여 가하면 매우 낮은粘性을 갖는 Newtonian에 가까운 流動曲線을 나타내었다. 60 %

겔은剪斷力を重複하여 가하면 처음의 流動曲線에 비해 hysteresis loop가 크게 작아지고 있으며剪斷速度增加에 따라 약  $30\text{ sec}^{-1}$  이상에서는剪斷應力이 거의比例的으로增加하고 있다. 이것은剪斷력을 1회 받은 후에 network構造가 깨어진 새로운構造를 이루었기 때문일 것이다. 100 % 겔에서도 60 % 겔과類似한現象을 보이고 있다.

### 3.2.3 低剪斷速度에서의 thixotropy現象變化

Fig.14의 rheogram과 Fig.15~20에서 極性添加劑가 SDBAH量의 20 %含量이 rheogram을 보면 모두 低剪斷速度에서는 thixotropy現象을 나타내고 있다. 이들 rheogram의剪斷速度  $20\text{ sec}^{-1}$  부근에서 hysteresis loop의 上向曲線과 下向曲線의剪斷應力 차이를 계산해 보면 Table VII과 같다.

Table VII과 Fig.15~20에서 보는 바와 같이剪斷速度  $20\text{ sec}^{-1}$ 에서의上向曲線과下向曲線의剪斷應力 차이로부터 hysteresis loop 크기를 大略豫測할 수 있고 極性添加劑가 含有되지 않았을 때보다 極性添加劑가 含有되었을 때 thixotropy効果가 매우 큼을 알 수 있다.

### 3.2.4 極性添加劑의 最適濃度

Fig.15~20의 rheogram에서 나타난 특이한現象은 低剪斷速度 부분에서 rheogram으로부터 얻은 겔보기粘度 크기의順序는 각 極性添加劑의 경우 Brookfield粘度計로 测定한 값의順序와 거의一致하지만 高剪斷速度에서는粘度 크기의順序가變化하고 있다. Rheogram으로부터 구한 低剪斷速度와 高剪斷速度 부분의 겔보기粘度를 Table VIII에 요약하였다. Table VIII에서 보듯이 低剪斷速度에서는 極性添加劑에 따라最大粘度를 나타낼 때의 極性添加劑含量이 Brookfield粘度計로 测定했을 때最大粘度를 나타내는 값과一致하지만最大剪

Table VII. Difference of Shear Stress between Up-and Down-curve of Gels Prepared with Polar Additives by 20% of SDBAH Weight.

Polar additive	Difference of shear stress between up-and down-curve at shear rate 20 sec <sup>-1</sup> (Pa)
None	9
100% Methanol	50
80% Methanol aq. soln.	52
100% Methyl Cellosolve	33
85% Methyl Cellosolve aq. soln.	39
100% DMSO	55
95% DMSO aq. soln.	96

斷速度에서는 메탄올의 경우 SDBAH量의 60%로, 메틸셀로솔브는 40%로 이동하고 있으며, DMSO는 SDBAH量의 100%로變化가 없었다.

그리고 80%의 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 85% 메틸셀로솔브 그리고 95% D-MSO 각水溶液을極性添加劑로添加했을 때 가장 높은粘度를 나타내는最適濃度는 Table VI에 나와있다. 이때의極性添加劑와 물의mole比를 계산하여 Table IX에 정리하였다. 80% 메탄올水溶液의 경우 메탄올對물의mole比를 계산하면 2.25:1이다. 즉近似的으로 메탄올 2mole당 물 1mole比의水溶液이 가장理想的인極性添加劑라고 생각된다. 이와 같은實驗結果와有機陽이온의silicate層과 Coulomb force에 의해結合되어 있다는 사실과 Farmer 등<sup>57</sup>, Parfitt 등<sup>58</sup> 및 Prost<sup>59</sup>등이 증명한‘water bridge’理論을導入하여有機陽이온의SDBAH겔의silicate層사이에서메탄올과함께結合되어 있는構造를Fig.22와같이생각할수 있다. Fig.22는炭素數12이상의montmorillonite와hectorite有機錯物의二重層을

形成하고있으며層間間隔이8Å정도인것과메탄올 두分子와 합한길이가약7Å되는것을생각하면理想的인吸着에서나타날수있構造라고豫測된다.

### 3.3 겔分散狀態의確認

前述한 바와같이SDBAH겔은極性添加劑의種類와含量에의하여粘度와流動性質에影響을받는다는것을알수있었다. 특히粘度와流動特性은形成된겔構造의차이에기인한것으로豫測되었는데光學顯微鏡과走査電子顯微鏡을이용하여分散狀態와겔構造의變化를確認하였다.

#### 3.3.1 光學顯微鏡에의한確認

Fig.23(a), (b), (c) 및 (d)는각각SDBAH에極性添加劑를넣지않은것과80%메탄올水solution을SDBAH量의20%(w/w), 80%메탄올水solution을SDBAH量의100%(w/w)그리고95%DMSO水solution을SDBAH量의100%(w/w)씩添加하여얻은겔의分散狀態를光學顯微鏡으로600배의배율로觀察한사진이다.

極性添加劑를添加하지않고SDBAH를n

Table VII. Apparent Viscosity Obtained from Rheogram.

Polar additive	Content based on weight of SDBAH (%)	Apparent viscosity (cps)	
		at 20 sec <sup>-1</sup> on upward curve	at 445 sec <sup>-1</sup>
100 % Methanol	0	470	203
	20	1,260	36
	40	1,338	93
	60	2,029	205
	80	2,173	181
	100	1,839	139
80 % Methanol aq. soln.	20	2,352	47
	40	-	-
	60	2,430	342
	80	2,876	290
	100	3,154	250
100 % Methyl Cellosolve	20	1,605	45
	40	1,839	188
	60	1,449	127
	80	1,092	60
	100	1,003	47
	20	2,062	35
85 % Methyl Cellosolve aq. soln.	40	2,653	379
	60	2,731	319
	80	3,511	256
	100	3,277	155
	20	2,452	66
100 % DMSO	40	2,697	381
	60	2,943	354
	80	3,522	334
	100	3,790	375
	20	4,320	168
95 % DMSO aq. soln.	40	3,611	696
	60	4,659	878
	80	7,747	903
	100	11,659	1,179

~부틸아세테이트 중에 分散시켜 얻은 겔은 Fig. 23 (a)에서 보듯이 SDBAH 粒子들이 分散되지 않고 aggregation되어 있는 狀態로 있

는 것이 많이 있다. 따라서 network 構造를 이루기 어려우며 낮은 粘度를 띠게 된다. 4 가지 試料의 分散狀態를 비교하면 Fig. 23 (d)는

거의 完全한 分散狀態를 보여 주고 있으며 (c) > (b) > (a)의 順이다. 이것은 4 가지 試料의 粘度 크기의 順序와 一致한다. 위의 結果로부터 SDBAH의 分散을 위해서 極性添加劑가 必要하며 含量의 重要性을 알 수 있었다.

### 3.3.2 走査電子顯微鏡에 의한 確認

Fig. 24와 25는 몇 가지 SDBAH 젤의 構造를 각각 5,000배와 10,000배의 배율로 SEM을 사용하여 觀察한 사진이다. 사진 (a), (b) 및 (c)는 각각 極性添加劑를 添加하지 않은 젤, 메탄올과 그 水溶液을 添加한 젤 그리고 DMSO 水溶液을 添加한 젤의 構造變化를 보여 주고 있다.

SDBAH 젤의 分散狀態를 morphology面에서 考察하면 SDBAH 젤은 (a)→(b)→(c)의 狀態로 變化함을 알 수 있다. (a)에서는 SDBAH 層이 잘 分離되지 않아 aggregation 狀態로 存在하는 것이 많음을 알 수 있다. (b)는 SDBAH 層 사이로 極性添加劑가 沈透되어 溶媒 중에서 膨潤이 쉽게 되므로 swelling 된 狀態로 되어 있음을 알 수 있다. 80% 메탄올을 SDBAH量의 100% 添加한 젤의 分散

狀態가 100% 메탄올을 添加한 젤보다 膨潤이 더욱 잘 되어 있음을 알 수 있었다. (Fig. 24 (b) - 2). 그러나 random하게 分散되어 특별한 network構造는 발견할 수 없었다. (c)에서는 SDBAH 각 層이 分離되어 粒子의 끝 부분이 길게 연결된 方向性을 가진 rod와 같은 構造를 볼 수 있었다. 이같은 構造에서는 溶媒들이 分離된 silicate 層 사이의 공간 뿐 아니라 rod-like 構造 사이의 공간에도 잘 含有되어 free solvent가 減少하게 된다. 그러므로 粘度가 增加하여剪斷力이 加해질 때剪斷應力を 많이 받게 된다. 또 粒子들간에 결합이形成的 rigid 한 構造이므로剪斷力에 의한 저항이 다른 것보다 크게 된다. 특히 95% DMSO 水溶液을 SDBAH量의 100% 添加한 젤은 本 實驗에서 만든 젤 중 가장 높은 粘度를 갖고 rheopexy 現象이 현저하였는데 上記한 構造的 特徵 때문이라고 생각된다. 結論的으로 SDBAH 젤의 流動特性은 젤 構造에 크게 影響을 받으며 이것은 SDBAH에 添加된 極性添加劑의 種類와 含量에 左右됨을 알 수 있었다.

Table IX. Mole Numbers of Polar Additives and Water at Optimum Concentration.

Polar additive	Content based on weight of SDBAH (%)	A. Pure polar additive content (moles/g clay)	B. Water content (moles/g clay)	A/B
80% Methanol aq. soln.	100	0.0250	0.0111	2.25
80% Ethanol aq. soln.	80	0.0139	0.00889	1.56
80% Isopropanol aq. soln.	80	0.0107	0.00889	1.20
85% Methyl Cellosolve aq. soln.	80	0.00893	0.00666	1.34
95% DMSO aq. soln.	100 up	-	-	4.38 *

\* This ratio was calculated from concentration of 95% DMSO aq. soln.

### 3.4 X線廻折分析

SDBAH 켈 形成의 중요한 要因이 되는 層間間隔의 增加를 X線廻折分析法으로 測定하였다. Fig.26~29는 각각 SDBAH 粉末, n-부틸아세테이트를 吸着시킨 SDBAH, 100% DMSO를 吸着시킨 SDBAH 그리고 95% DMSO 水溶液을 吸着시킨 SDBAH의 X線 diffractogram이다. 一般的으로 粘土의 層間間隔을 測定하는 方法으로는 粘土粉末에 蒸氣를 吸着시켜 測定하는 方法과 粘土를 試驗溶液에 分散시켜 溶液狀態로 한 다음 測定하는 方法이 行하여지고 있는데 여기서는 후자의 方法을 택하였다. 溶媒 중에 分散시킨 試料를 遠心分離하여 SDBAH paste를 glass slide에 塗布시켜 젖은 狀態로 부터 마르면서 얇은 필름이 形成될 때까지 X線 diffractogram 을 ↗에 정리하였다.

Table X. Basal Spacings of SDBAH Layer.

Polar additive	Wet film. $d_{\max}(001)$ , Å	Dry film. $d(001)$ , Å
None (dry powder)	-	18.90
n-Butyl Acetate	-	19.86
100% DMSO	34.65	23.10
95% DMSO aq. soln.	41.09	25.61

Table X에서 SDBAH 친조 분말의 層間間隔은 Jordan<sup>14</sup>이 n-알킬암모늄 montmorillonite에 대하여 얻은 17.6 Å에 비하여 약 1.3 Å 정도 큰 데 SDBAH의 두 메틸기와 벤질기로 기인한 것이다. n-부틸아세테이트만으로 처리된 SDBAH는 0.96 Å 밖에 增加하지 못함을 보아 silicate 層 사이로 溶媒의沈透가 용이하지 않아 膨潤 現象이 크지 않음을 立證하고 있다. 100% DMSO와 95% DMSO 水溶液으로 처리된 켈은  $d(001)$  값이 현저히 增加하고 있는데 DMSO가 層間間隔을 넓혀 주는 極性添加劑로서 매우 유용함을 보여

反複하여 얻는다. 그러면 非晶質 狀態의 X線 diffractogram으로부터  $d(001)$  極大點이 나타나기 시작하는데 이 極大點은 뚜렷이 分離되면서 높은 각도로 이동하며 어느 時點에서는 위치가 거의 변하지 않게 된다.

Fig.28과 29의 (a), (b), (c) 및 (d)는 試料가 젖은 狀態에서 마르면서 極大點의 위치가變化하는 樣相을 보여주고 있다. 이때 최초로 나타나는 極大點의 위치가 極性添加劑가 silicate 層 表面에 吸着될 때 나타나는 最大層間間隔이며 極大點의 위치가 變動되지 않을 때는 試料가 完全히 필름을 形成하였을 때이다. Fig.26~29에 나타난 極大點으로부터 廻折角을 찾아 각 試料의 層間間隔  $d(001)$ 을 Bragg 방정식  $\lambda = 2d \sin \theta$ 로부터 구하여 Table X에 정리하였다.

주고 있다. 특히 95% DMSO 水溶液을 사용했을 때  $d(001)$  값이 가장 큰 것은 本實驗에서 製造된 켈 중 95% DMSO 水溶液으로 처리한 켈의 分散狀態가 가장 우수하며 粘度가 가장 높다는 사실을 뒷받침하고 있다.

X線廻折分析 結果에서 보듯이 誘電常數가 약 80인 물은 層間間隔 增加에 중요한 역할을 한다는 것이 밝혀졌다. 그러나 많은 量의 물은 4차알킬암모늄 이온의 알킬기와 相溶性이 낮아서 켈화에 좋은 効果를 얻기 어렵게 된다.

以上에서 보는 바와 같이 적당한 比率로 소량의 물이 包含된 極性添加劑는 SDBAH 層間

間隔의 큰增加를 가지와 SDBAH겔의 流動特性과 粘度變化에 큰影響을 미치게 되는 것이다.

#### 4. 結論

1) 極性添加劑의 作用基와 雙極子모멘트, 誘電常數 等의 極性이 SDBAH겔의 流動特性에 큰影響을 미치고 있음이 밝혀졌으며 일반적으로 極성이 增加할 수록剪斷應力의 增加와 粘度上昇을 나타내었다.

2) 極性添加劑의 分子크기는 SDBAH 層間間隔(약 8 Å)보다 작아야 겔形成에 效果가 있음을 알 수 있었다.

3) 메탄올, 프로필렌카르보네이트 등이 우수한 極性添加劑로 알려져 왔으나 메틸셀로솔브와 DMSO도 좋은 極性添加劑임을 알 수 있었다. 특히 DMSO는 높은 極性度와 立體障礙를 덜 받는 피라미드 形態의 分子構造로 인하여 다른 極性添加劑보다 월등히 높은 粘度의 겔을形成하였는데 SEM과 X線迴折分析으로 立證되었다.

4) 極性添加劑만 사용되었을 때의 SDBAH 겔보다 소량의 물이 含有된 極性添加劑 水溶液을 사용했을 때의 겔이 더욱 높은剪斷應力과 높은粘度를 나타내었다. 저금알코올류에서

는 80% 水溶液이, 메틸셀로솔브는 85% 水溶液, DMSO 경우에는 95% 水溶液이 가장 높은剪斷應力を 나타내었다.

5) 極性添加劑의 含量을 SDBAH 量의 40% 이하로 사용했을 때의 겔은 極性添加劑를 사용하지 않았을 때보다 낮은剪斷速度下에서 높은 thixotropy 現象을 나타내었고 SDBAH 量의 40% 이상에서는 높은剪斷速度下에서 대부분 높은剪斷應力과 rheopexy 現象을 나타내었다.

6) SDBAH겔의 流動特性變化는 겔構造와도 關係됨이 밝혀졌다. 겔構造가 random-network에서 rod-like 構造로 됨에 따라 높은剪斷應力과 rheopexy 現象을 나타내었다.

7) 極性添加劑만 사용했을 때보다 소량의 물이 含有된 極性添加劑 水溶液을 사용했을 때 silicate 層間間隔이 더욱增加함이 밝혀졌다. 極성이 큰 DMSO가 다른 極性添加劑보다 높은 層間間隔이 나타났으나 물이 소량 含有된 95% DMSO가 가장 큰 層間間隔을 보여 주었다.

8) SDBAH의 silicate 層間間隔의增加는 겔 流動特性과 겔의 粘度增加에 重要的因子가 됨을 알 수 있었다. 가장 높은剪斷應力を 나타내는 構造가 가장 큰 層間間隔을 나타내었다.

#### 引　用　文　獻

- [1] U. Hofmann, K. Endell and D. Wilm, *Z. Krist.*, **86**, 340 (1933)
- [2] 日本粘土學會編 “粘土ヘドブツク” 技報堂, p. 76 (1966)
- [3] B.K.G. Theng, “The Chemistry of Clay-Organic Reactions”, John Wiley & Sons, p. 211 (1974)
- [4] F. Cariati, L. Erre, G. Micera and C. Gessa, *Clays and Clay Minerals*, **29**, 157 (1981)
- [5] Laponite in Cosmetics and Toiletries, Laporte Industries Ltd., p. 2 (1976)
- [6] C.R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1561 (1934)
- [7] J.E. Giesecking and H. Jenny, *Soil Sci.*, **42**, 273 (1936)
- [8] J.E. Giesecking, *ibid.*, **47**, 1 (1939)

- [9] L.E. Ensminger and J.E. Giesecking, *ibid.*, **48**, 467 (1939)
- [10] L.E. Ensminger and J.E. Giesecking, *ibid.*, **51**, 125 (1941)
- [11] S.B. Hendricks, *J. Phys. Chem.*, **45**, 65 (1941)
- [12] J. Erbring and H. Lehmann, *Kolloid Z.*, **107**, 201 (1944)
- [13] J.W. Jordan, *Min. Mag.*, **28**, 598 (1949)
- [14] J.W. Jordan, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 294 (1949)
- [15] J.W. Jordan, B.J. Hook and C.M. Finlayson, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1196 (1950)
- [16] J.W. Jordan and F.J. Williams, *Kolloid Z.*, **137**, 40 (1954)
- [17] E.A. Hauser, U.S. Pat., 2,531,427 (1950)
- [18] H. Hireshi et al., U.S. Pat., 3,350,429 (1967)
- [19] J.L. McAtee, Jr., *Am. Mineralogist*, **44**, 1230 (1950)
- [20] J.L. McAtee, Jr., *Clays and Clay Minerals*, **10**, 153 (1963)
- [21] V.C. Farmer, and M.M. Mortlard, *J. Phy. Chem.*, **69**, 683 (1965)
- [22] B.K.G. Theng, D.J. Greenland and J.P. Quirk, *Clay Minerals*, **7**, 271 (1968)
- [23] J.M. Serratosa, *Am. Mineralogist*, **53**, 1244 (1968)
- [24] L. Heller and S. Yariv, *Israele J. Chem.*, **8**, 391 (1970)
- [25] N. Lahav, U. Shani and J. Shabtai, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 107 (1978)
- [26] Z.M. Yaremko, I.G. Uspenskaya, V.S. Kravtsov and F.D. Ovcharenko, *Kolloidn. Zh.*, **43**, 606 (1981)
- [27] J.L. McAtee, Jr., *Clays and Clay Minerals*, **9**, 444 (1962)
- [28] J.J. Fripiat, M. Pennequin, G. Poncelet and P. Cloos, *Clay Minerals*, **8**, 119 (1969)
- [29] M. Raupach, W.W. Emerson and P.G. Slade, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 309 (1979)
- [30] D.R. Narine and R.D. Guy, *Clays and Clay Minerals*, **29**, 205 (1981)
- [31] Th. Stutzmann and B. Siffert, *ibid.*, **25**, 392 (1977)
- [32] B. Siffert and P. Espinasse, *ibid.*, **28**, 381 (1980)
- [33] H. van Olphen, *Am. Perfumer*, **79**, 42 (1962)
- [34] V.V. Parkhomenko, V. Yu. Trentinnik, L.A. Kudra and V.L. Strel'chin, *Kolloidn. Zh.*, **3**, 506 (1981)
- [35] Bentone Gellants, National Lead Co., New York, N.Y., p. 12 (1961)
- [36] C.T. Lesshafft, *Am. Perfum. and Cosmetics*, **82**, 49 (1967)
- [37] C.F. Goodeve, Jr., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 342 (1939)
- [38] H. van Olphen, Proc. Fourth Natl. Conf. Clays and Clay Minerals, Natl. Acad. Sci. Natl. Coun. Pub., **456**, 204 (1956)
- [39] T. Ree, 化學과 工業의 進步, 4,378 (1962)
- [40] W.T. Granquist and J.L. McAtee, Jr., *J. Colloid Sci.*, **18**, 409 (1963)
- [41] W.H. Slabaugh and P.A. Hiltner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4295 (1968)
- [42] J.L. McAtee, Jr. and F.S. Cheng, *Am. Mineralogist*, **52**, 1725 (1967)
- [43] N. Lahav and U. Shani, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 116 (1978)
- [44] D.M.C MacEwan, "X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", Mineralogical Society, London, p. 86 (1951)

- [45] R. Greene-Kelly, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 412 (1955)
- [46] G.W. Brindley and M. Rustom, *Am. Mineralogist*, **43**, 627 (1958)
- [47] G.W. Brindley, *Clay Minerals*, **6**, 91 (1965)
- [48] A. Weiss, *Clays and Clay Minerals*, **10**, 191 (1963)
- [49] R.W. Barrer and K.E. Kelsey, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 625 (1961)
- [50] J.L. McAtee, Jr. and F.S. Cheng, *Am. Mineralogist*, **52**, 1386 (1967)
- [51] G.W. Brindley and R.W. Hoffmann, *Clays and Clay Minerals*, **9**, 546 (1962)
- [52] R. Houwink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter", Dover Publications, New York (1958)
- [53] S.S. Ober, H.C. Vincent, D.E. Simon and K.J. Frederick, *J. Am. Pharm. Asso.*, **XLVII**, 667 (1958)
- [54] Handbook of Chemistry and Physics, 59th. ed., CRC Press (1978-1979)
- [55] R.C. Reynolds, *Am. Mineralogist*, **50**, 990 (1965)
- [56] R.C. Reynolds, *ibid.*, **54**, 562 (1969)
- [57] V.C. Farmer and M.M. Mortland, *J. Chem. Soc. (A)*, 347 (1966)
- [58] R.L. Parfitt and M.M. Mortland, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 355 (1968)
- [59] R. Prost, Proc. International Clay Conference, 351 (1975)

## ABSTRACT

Rheology of gels prepared with stearyl dimethyl benzyl ammonium hectorite (SDBAH) and various polar additives in n-butyl acetate was investigated by measuring the viscosity and rheogram. Including generally recognized polar additives, additional studies on the rheogram and viscosity were made with ether-type methyl cellosolve and carbitol, with dimethyl sulfoxide (DMSO) having sulfonyl group, and furthermore with above-mentioned polar additives containing small quantity of water.

It was observed that molecular size, dipole moments and dielectric constants of polar additives had a great influence on viscosity increase and rheology of SDBAH gel, and the increase of SDBAH interlayer spacing was important factor in gel formation and viscosity change.

It was also shown that thixotropy effect was increased with the increase of polar additive concentration, finally changed to rheopexy from thixotropy as the concentration of polar additives was increased more than about 40% of SDBAH weight. In addition thixotropy changed to rheopexy as the increase of shear rate.

It was further found that the aqueous solutions of polar additives (water content, 5-25%) had more effects on rheology than additives without water, and particularly 95% DMSO solution was the most effective. And the optimum concentration of polar additives showing maximum viscosity in the same SDBAH concentration system was examined.

These mechanism and result were proved by the following results;

- (1) The increase of SDBAH dispersibility was observed with optical microscope.
- (2) Gel structure change from random network to rod-like was verified with scanning electron microscope.
- (3) The increase of SDBAH interlayer spacing was observed with X-ray diffraction method.

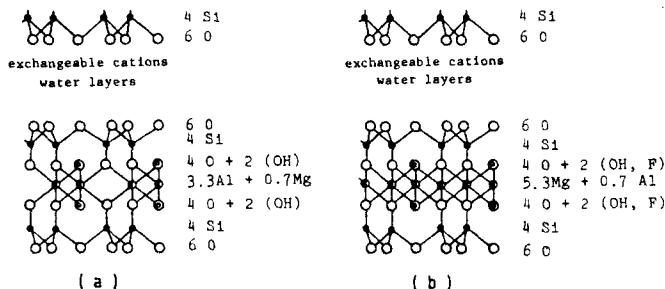


Fig. 1 The layer structure of (a) montmorillonite, (b) hectorite according to Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau and Hendricks, showing the occupancy of the interlayer space by exchangeable cations and water.

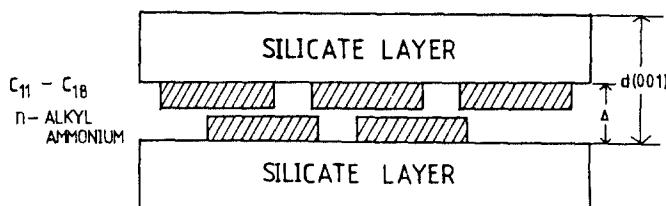
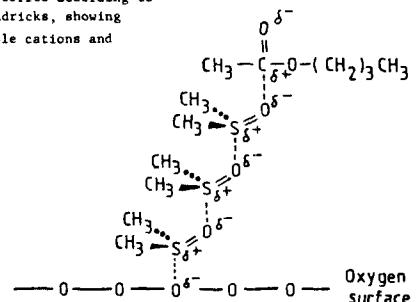


Fig. 2 Schematic diagram of organo-montmorillonite complex with primary n-alkylammonium ions ( $C_{11} - C_{18}$ ).



Scheme 1. Adsorption of DMSO on silicate surface.

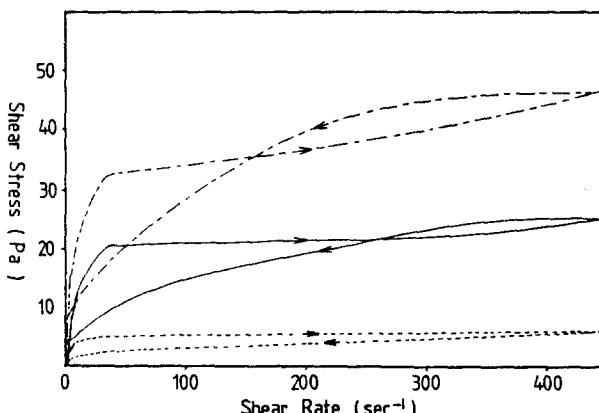


Fig. 3 Rheogram of gels prepared with SDBAH (8.0%) and various polar additives (2.4%).  
a) --- MC   b) —— Methanol   c) - - - Carbitol

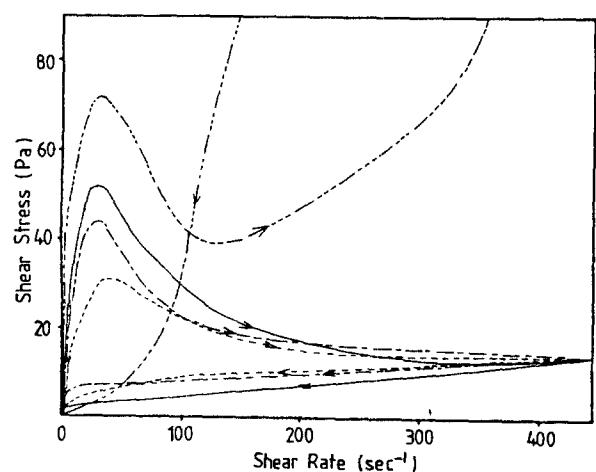


Fig. 4 Rheogram of gels prepared with SDBAH (8.0%) and various polar additives (2.4%).  
a) ----- DMSO   b) —— PC   c) - - - NB  
d) - - - - ACETONE

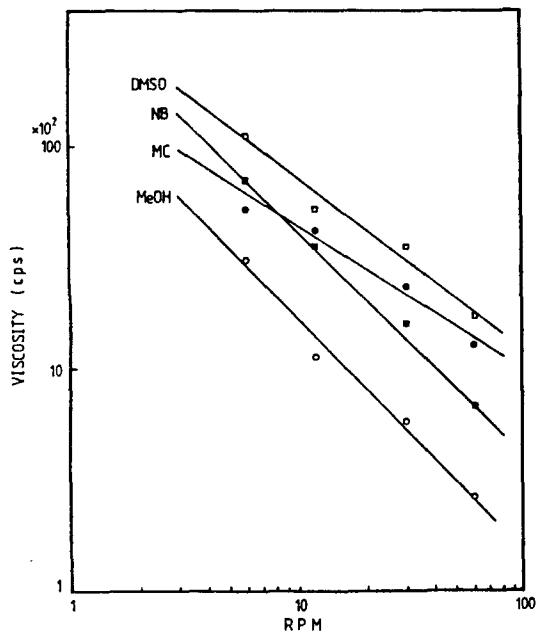


Fig. 5 Viscosity vs. rpm curves of gels prepared with SDBAH (8.0 %) and various polar additives (2.4 %).

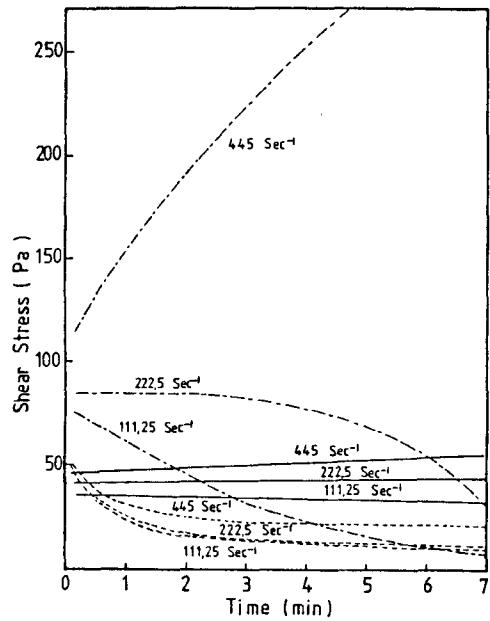


Fig. 6 Shear stress vs. time curves of gels prepared with SDBAH (8.0 %) and various additives (2.4 %).  
 a) --- DMSO b) — MC c) - - - NB

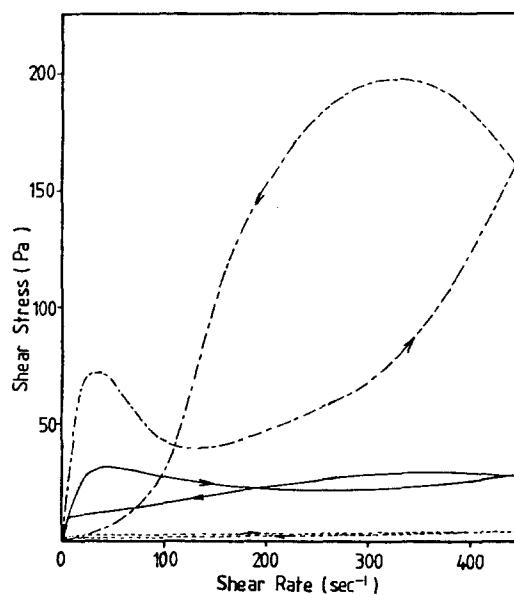


Fig. 7 Rheogram of gels prepared with SDBAH and DMSO.  
 a) --- SDBAH 8.0 %, DMSO 2.4 %  
 b) — SDBAH 6.0 %, DMSO 1.8 %  
 c) - - - SDBAH 4.0 %, DMSO 1.2 %

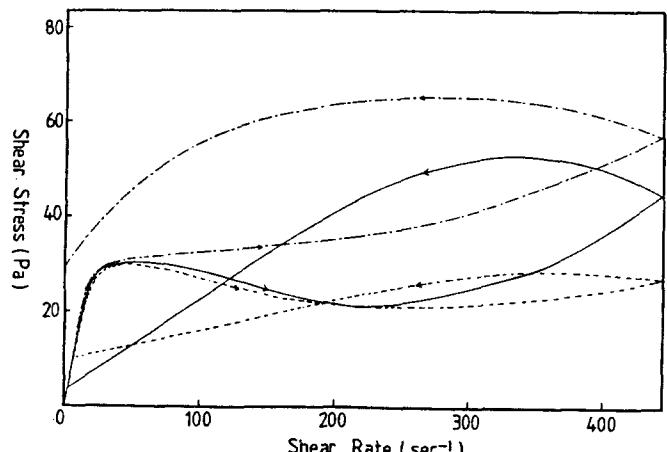


Fig. 8 Rheogram of gels prepared with SDBAH(6.0 %) and DMSO.  
 a) --- 3.0 % b) — 2.4 % c) - - - 1.8 %

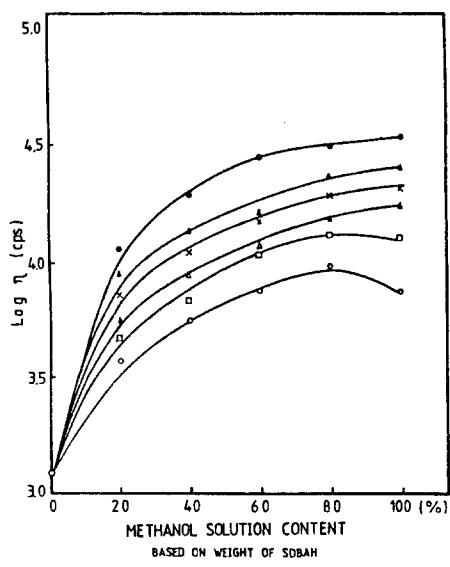


Fig. 9 Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous Methanol as polar additive :  
 a)  $\circ$ — $\circ$  100 % b)  $\times$ — $\times$  95 % c)  $\triangle$ — $\triangle$  90 %  
 d)  $\ast$ — $\ast$  85 % e)  $\bullet$ — $\bullet$  80 % f)  $\blacktriangleleft$ — $\blacktriangleleft$  75 %

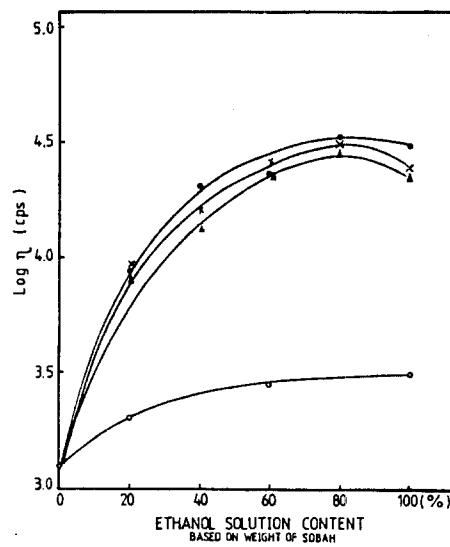


Fig. 10 Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous Ethanol as polar additive :  
 a)  $\circ$ — $\circ$  100 % b)  $\times$ — $\times$  85 % c)  $\triangle$ — $\triangle$  80 %  
 d)  $\blacktriangleleft$ — $\blacktriangleleft$  75 %

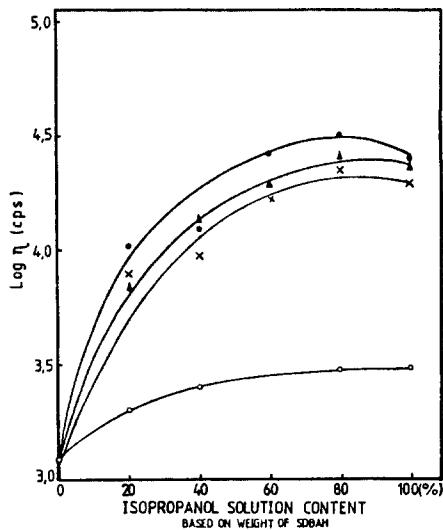


Fig. 11 Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous Isopropanol as polar additive :  
 a)  $\circ$ — $\circ$  100 % b)  $\ast$ — $\ast$  85 % c)  $\triangle$ — $\triangle$  80 %  
 d)  $\blacktriangleleft$ — $\blacktriangleleft$  75 %

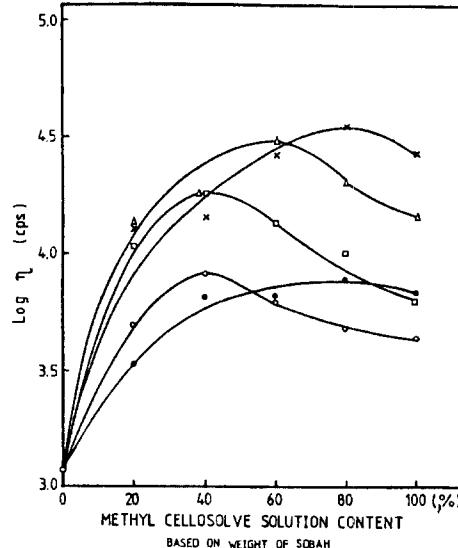


Fig. 12 Viscosity of SDBAH gels prepared with aqueous MC as polar additive :  
 a)  $\circ$ — $\circ$  100 % b)  $\times$ — $\times$  95 % c)  $\triangle$ — $\triangle$  90 %  
 d)  $\ast$ — $\ast$  85 % e)  $\bullet$ — $\bullet$  80 %

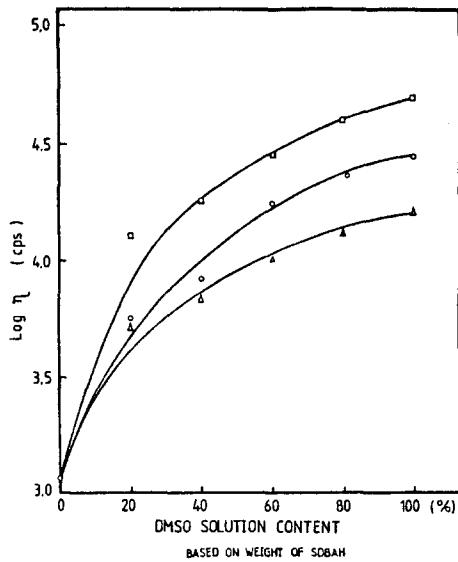


Fig. 13 Viscosity of gels prepared with aqueous DMSO as polar additive:  
a)○—○ 100% b)□—□ 95% c)△—△ 90%

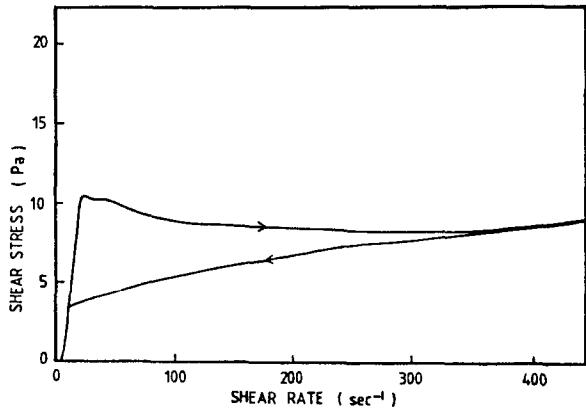


Fig. 14 Rheogram of SDBAH gel prepared without polar additive.

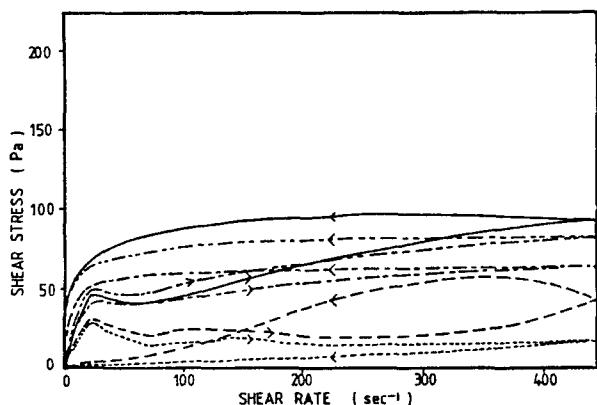


Fig. 15 Rheogram of SDBAH gels prepared with 100 % methanol as polar additive. Content of methanol based on weight of SDBAH:  
a)---- 20% b)--- 40% c)—— 60%  
d)--- 80% e)--- 100%

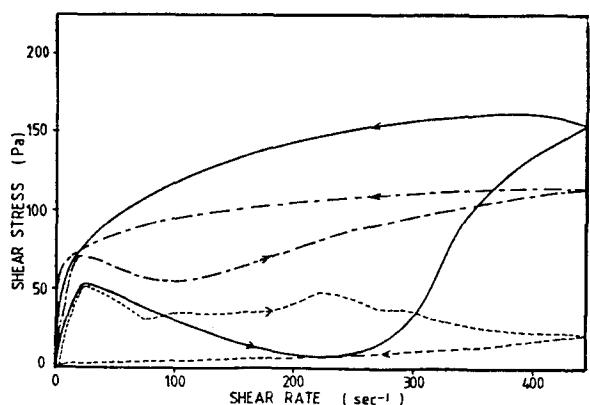


Fig. 16 Rheogram of SDBAH gels prepared with 80% methanol solution as polar additive. Content of methanol based on weight of SDBAH:  
a)---- 20% b)—— 60% c)--- 100%

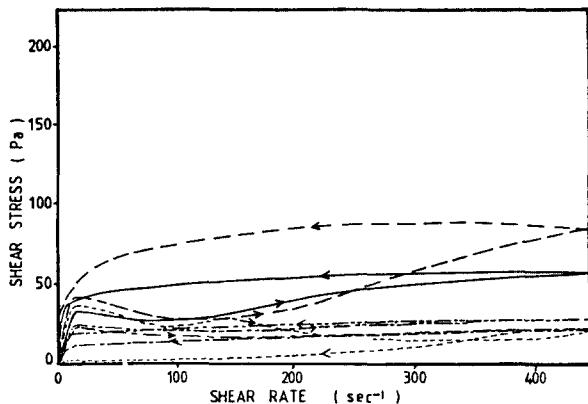


Fig. 17 Rheogram of SDBAH gels prepared with 100 % MC as polar additive. Content of MC based on weight of SDBAH :  
a) - - - 20 %   b) - - - 40 %   c) —— 60 %  
d) - - - - 80 %   e) - - - - 100 %

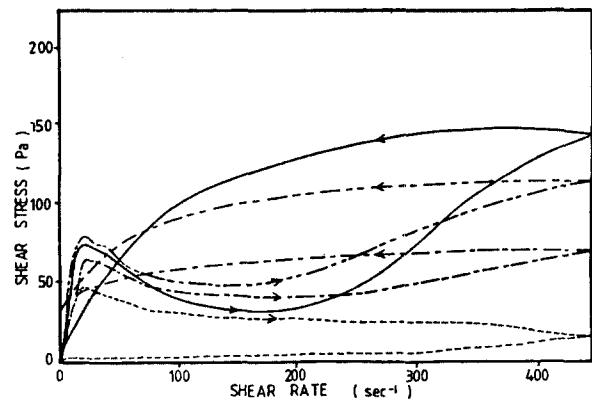


Fig. 18 Rheogram of SDBAH gels prepared with 85 % MC solution as polar additive. Content of MC based on weight of SDBAH :  
a) - - - 20 %   b) —— 60 %   c) - - - 80 %  
d) - - - - 100 %

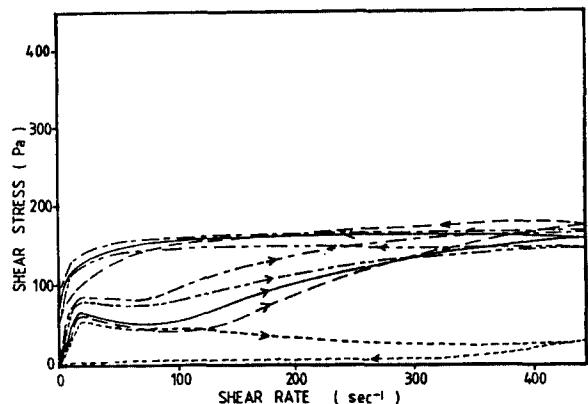


Fig. 19 Rheogram of SDBAH gels prepared with 100 % DMSO as polar additive. Content of DMSO based on weight of SDBAH :  
a) - - - 20 %   b) - - - 40 %   c) —— 60 %  
d) - - - - 80 %   e) - - - - 100 %

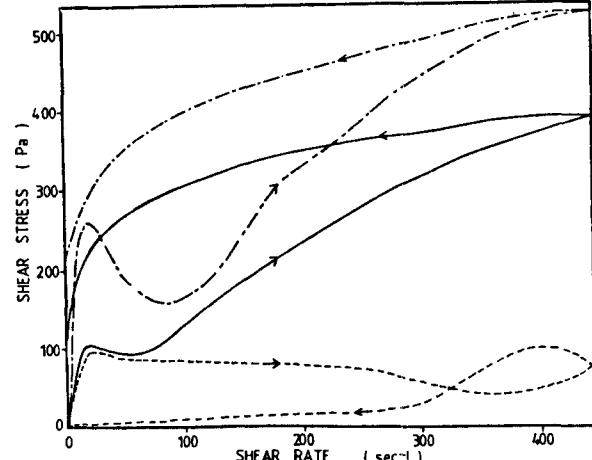


Fig. 20 Rheogram of SDBAH gels prepared with 95 % DMSO solution as polar additive. Content of DMSO based on weight of SDBAH :  
a) - - - 20 %   b) —— 60 %   c) - - - 100 %

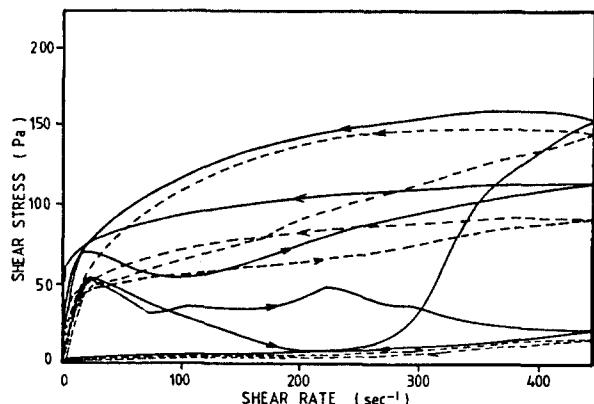


Fig. 21 Rheogram of SDBAH gels prepared with 80% methanol solution when the application of shear is repeated twice (— the first run,  
--- the second run ). Content of methanol based on weight  
of SDBAH :  
1) 20 %   2) 60 %   3) 100 %

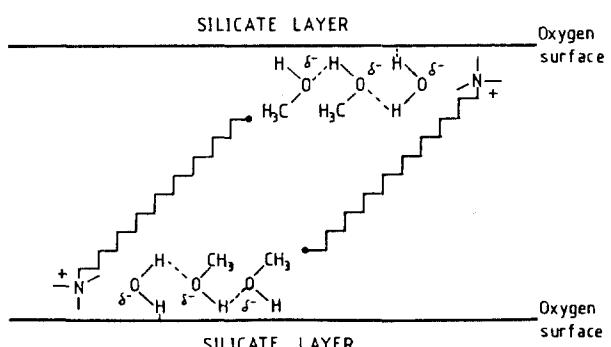
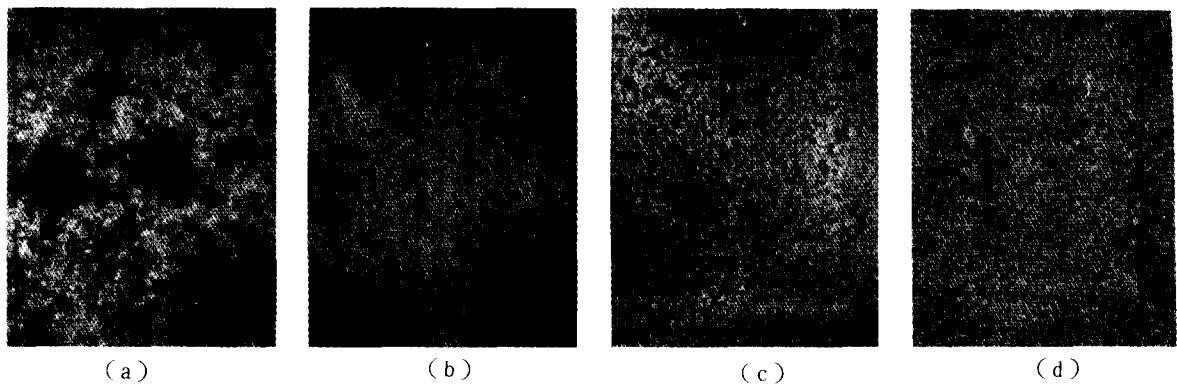


Fig. 22 Suggested structure when aqueous methanol is adsorbed on the silicate surface.



(a) (b) (c) (d)

Fig. 23 Optical micrographs of gels prepared ( $\times 600$ ).

- (a) no additive is added.
- (b) 80% methanol is added as much as 20% (w/w) based on SDBAH weight.
- (c) 80% methanol is added as much as 100% (w/w) based on SDBAH weight.
- (d) 95% DMSO is added as much as 100% (w/w) based on SDBAH weight.

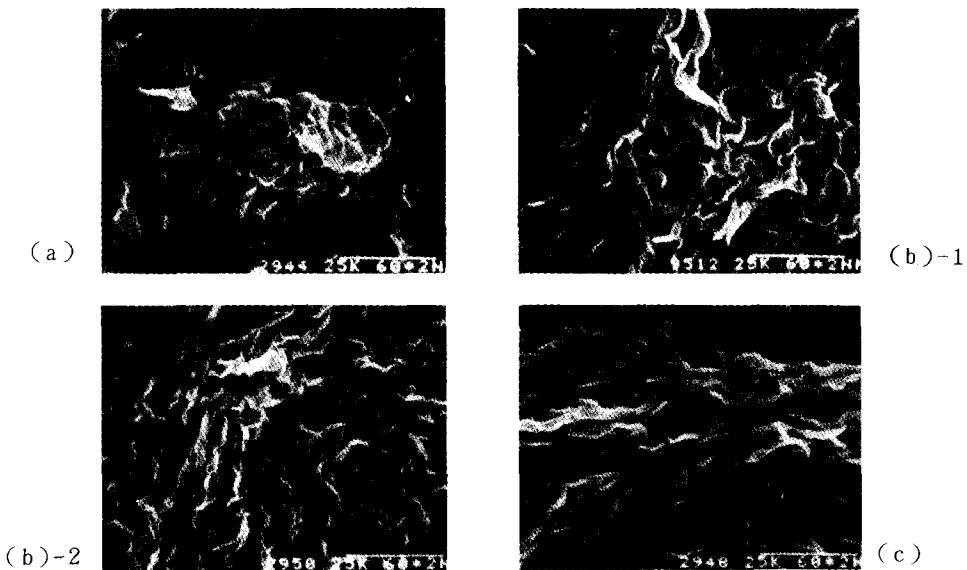


Fig. 24 Scanning electron micrograph of gel ( $\times 5,000$ ).

- (a) no additives are added.
- (b)-1 100% methanol is added as much as 80% (w/w) based on SDBAH weight.
- (b)-2 80% methanol solution is added as much as 100% (w/w) based on SDBAH weight.
- (c) 95% DMSO solution is added as much as 100% (w/w) based on SDBAH weight.

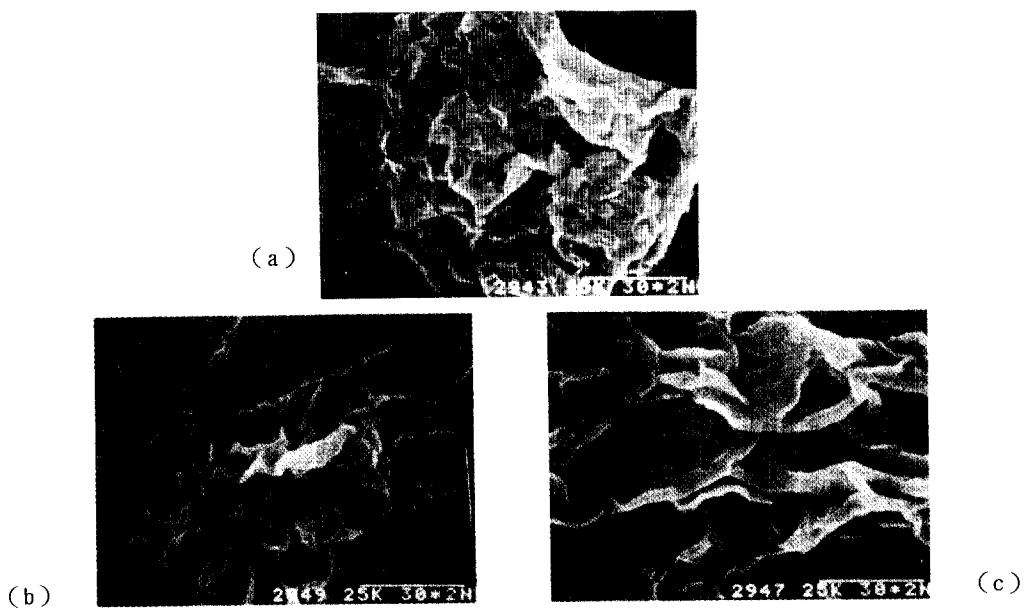


Fig. 25 Scanning electron micrograph of gel ( $\times 10,000$ )

- (a) no additives are added.
- (b) 100% methanol is added as much as 80% (w/w) based on SDBAH weight.
- (c) 95% DMSO solution is added as much as 100% (w/w) based on SDBAH weight.

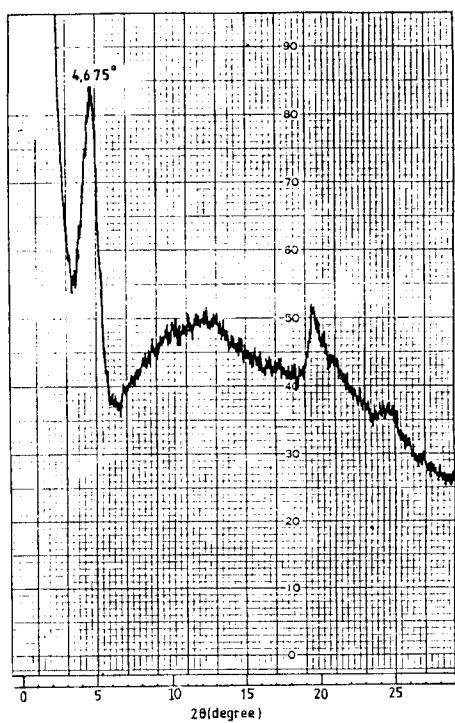


Fig. 26 X-ray diffractogram of SDBAH powder.

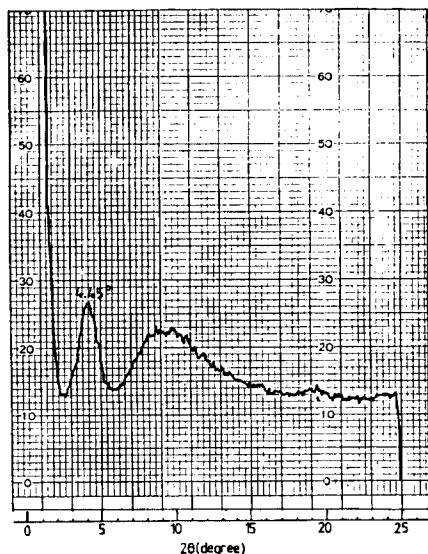


Fig. 27 X-ray diffractogram of SDBAH when no additives are added.

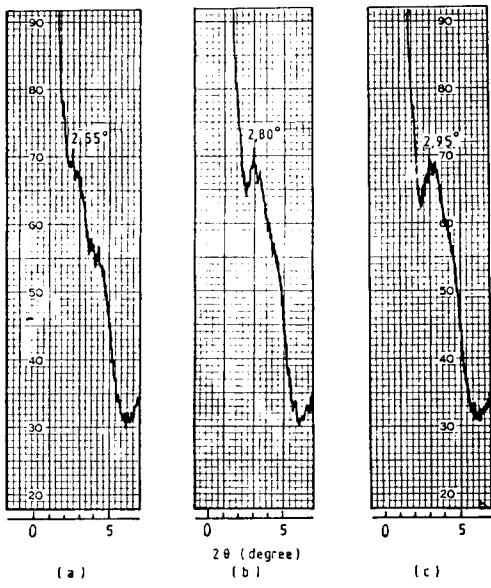


Fig.28 X-ray diffractogram of SDBAH when 100% DMSO is adsorbed.

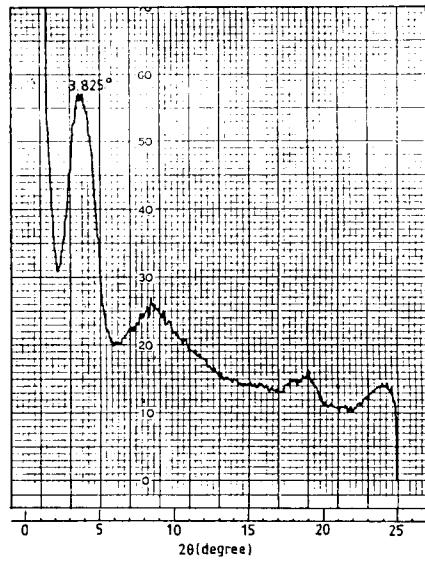


Fig.28(d) X-ray diffractogram of SDBAH when 100 % DMSO is added .

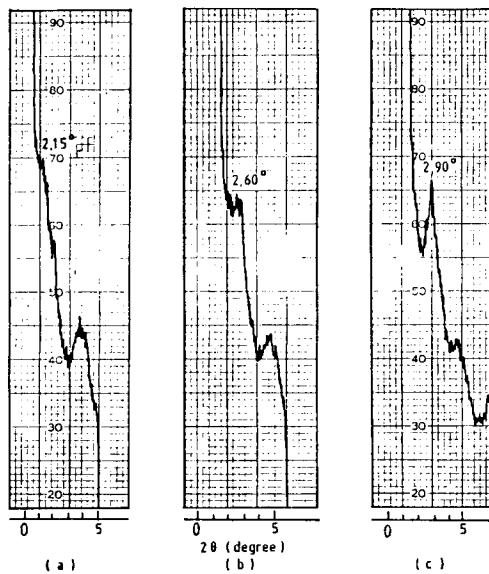


Fig.29 X-ray diffractogram of SDBAH when 95% DMSO solution is adsorbed.

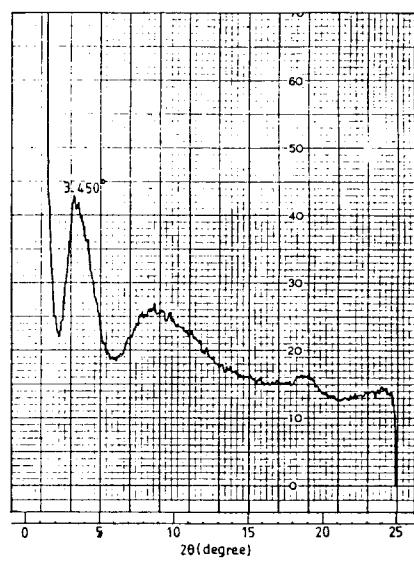


Fig.29 (d) X-ray diffractogram of SDBAH when 95 % DMSO solution is added.