

국산 벤투나이트 혼탁액의 유동학적 성질

김은희 · 이계주

충남대학교 약학대학

(Received August 1, 1990)

Rheological Studies on the Aqueous Suspension of Korean Bentonite

Eun Hee Kim and Gye Ju Rhee

College of Pharmacy Chung Nam National University

Abstract—A study has been made of the Korean bentonite aqueous suspension contrast with American bentonite by means of XRD IR swelling, gel formation and rheogram at various conditions such as concentration, temperature and pH. The Korean bentonite was identified as montmorillonite clay containing a small proportion of crystoballite and mordenite, and its swelling power were acceptable for requirements of Korean pharmacopeia regulations though its values were not satisfied. Korean bentonite swelled to 10 times and American one did to 15 times compared to its bulkiness of powder. The rheogram of Korean bentonite suspension reveals bulged pseudoplastic flow with yield value at higher concentration and pseudoplastic flow without yield value at lower concentration. The higher the concentration, the greater were the apparent viscosity and hysteresis loop. Korean bentonite suspension showed insignificant temperature dependence on both apparent viscosity and hysteresis loop and it was more temperature dependent on viscosity but less on hysteresis loop than those of American sample. The pH dependence was so high on viscosity that apparent minimum value was near pH 7 and maximum value at pH 3 or 7. The hysteresis loop appeared minimum over the pH range 5-7 and maximum near pH 3 or 11. The Korean bentonite was inferior to the American bentonite in swelling volume, gel formation, thixotropy, however, it would be possible to improve the quality of Korean bentonite by developing the method of purification for bentonite clay.

Keywords □ Thixotropy, rheogram, hysteresis loop, pseudo plastic flow, bentonite

Bentonite는 화산화의 변질작용으로 형성된 것으로 물에 넣으면 팽윤하여 gel 형성능력이 있는 천연 콜로이드성 함수 규산 알루미늄으로서 흡착력, 결합력, 가소성부여력, 충전력, 혼탁력, 염기치환력 및 팽윤력 등 특이한 유동학적 성질을 가지고 있어서, 각종 공업·의약품 및 화장품으로서 그 적용 범위가 매우 넓다.

Bentonite의 유동성은 다른 점토와는 달리 오변성이 다르다.^{1,2)} 즉 bentonite 혼탁액의 고질화학적 안정성과 유동학적 성질은 다른 점토혼탁액보다 더 복잡하다. clay를 물에 혼탁시키면 입자의 분포상태가 block house aggregate의 비교적 규칙성이 있는 상태와, card house aggregate의 전연 규칙

성이 없는 구조의 2가지 상태를 이룬다.

혼탁화제의 thixotropy는 제제의 안정성 보관 및 응용시에 매우 중요한 성질로서 이상적인 혼탁액제는 용기내에서 높은 조도를 유지하고 있으면서 작은 전단력에 의하여 쉽게 따라지거나 피부에 퍼져야 한다. 따라서 잘 제제설계된 thixotropy 성 혼탁액제는 용기내에서 쉽게 가라앉지 않으며 흔들어주면 유동성을 갖게 되고 입자들이 혼탁된 상태를 유지하기에 충분할 정도로 신속하게 조도를 회복하게 된다.

따라서 bentonite 혼탁액은 제제의 유화제 및 혼탁화제로서의 중요성 때문에 그 유동학적 성질에 관한 연구는 광범위하게 실시되어 왔다. 즉 Park 및 Ree³⁾와 Kister⁴⁾는 bentonite 혼탁액의 오변성에

관한 유동학적 특성을 보고한 바 있고, Pawlak-ezyk⁵⁾와 Davydova V.A.⁶⁾ 등은 혼탁액의 안정화 제에 관한 연구를 하였으며, 기타 외용제의 기제^{7,8)}로서의 적용에 관한 보고가 있고 최근에는 Lee⁹⁾ 등이 bentonite 와 alginate 의 혼합액에 대한 유동성을 연구한 바가 있다. 특히 bentonite 는 국내에서 생산되고 그의 적용범위가 넓음에도 불구하고 국산 bentonite 에 관한 유동학적 성질은 아직 연구된 바 없다. 이에 저자들은 경주산 bentonite 의 유동학적 성질을 미국산 bentonite 와 대비하여 측정 분석하고 그 결과를 제제의 기초자료를 제공하고자 몇 가지의 약전규정과 물성을 측정하였다.

실험방법

시료—본 실험에 사용한 시료는 경북 경주산 bentonite 원광(분석치 : SiO₂ 60.43%, Al₂O₃ 19.65%, MgO 4.37%, Fe₂O₃ 2.26%, Ma₂O 2.78%, CaO 1.92%, K₂O 0.39%, H₂O 8.29%)을 정제 처리하여 시료로 사용하였으며, 대조로 미국산 bentonite (Sigma Chem. Co.)를 사용하였다.

기기—Roto viscometer (HAAKE RV20), X-ray diffractometer (Philips PW-1710), Infra red spectrophotometer (Perkin Elmer 783), pH meter (DMS Model DP-135), Centrifuger, Shaker, Ball mill

시료의 처리—경주지방에서 채취한 bentonite 원광을 실온에서 음건시킨 후 분쇄하여 200 mesh 이하의 분말을 만들고 시료 30g에 교반하면서 중류수를 조금씩 가하여 1l로 만들어 1l 메스실린더에 넣고 하룻밤 방치한 후 혼탁된 윗부분을 원심분리시켜서 상동액을 버리고 아래의 침전물을 모아 60°C에서 전조시킨 후 ball mill 로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

X-선 회절분석—분석시의 조건은 Target Cu K α , Filter Ni, range 2000 cps, scan speed 8°/min, 회절각 5~100°로 하여 측정하였다.

적외선 흡광분석—KBr 법으로 직경 12 mm disk 를 만들고 scan time 5 min, multiplier 1.7×80 으로 4000~200 cm⁻¹ 구간을 측정하였다.

팽윤력의 측정—KP 의 bentonite 항 팽윤력 시험 법에 따라 시료 2.0g 을 물 100 ml 를 넣은 메스실

린더에 10 회 나누어 넣고, 그 상태로 24 시간 방치한 후 밑의 덩어리 부피를 측정하였다.

겔·형성능력—KP 벤토나이트항 겔·형성능력 측정법에 따라 시료 6.0g 을 달아 측정하였다.

유동학적 성질—건조시료 일정량을 해당량의 증류수에 분산시켜 충분히 팽윤시킨 다음, viscometer 의 cup에 표시선까지 채우고 일정한 온도로 조절하여 열평형에 도달시켰다. 시료의 점도측정에 적합한 % τ , %D, 전단시간 등을 조절하고, 측정하고자 하는 시료의 점도범위를 모두 측정할 수 있도록 sensor system MVI 400st 를 사용하여 다음의 조건으로 rheogram 을 작성하였다.

Rheogram 의 x 축은 전단속도 (S_D), y 축은 전단응력 (S_τ) 값으로 하고 %D 및 % τ 는 시료의 점도에 따라 다음과 같이 측정하였다.

10% τ : 한국산 bentonite 5.0%, 6.6%, 8.3%, 10.0%, 미국산 bentonite 5.0%, 6.6%

100% τ : 미국산 bentonite 8.3%, 10.0%

위의 각 조건별로 rheogram 을 작성하고 각 구간마다 viscosity 를 계산하여 최대값과 최소값 및 평균 점도를 산출하고 각 전단속도와 전단응력 값을 Trapezoidal rule 에 의하여 상향곡선 아래 면적과 하향곡선 아래 면적을 구한 뒤 그 값의 차이로 hysteresis loop area 를 전산처리하여 산출하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$\eta = \tau / D(Pa \cdot S) \dots\dots (1)$$

η : viscosity, τ : shear stress, D : shear rate, S⁻¹ : reciprocal second

$$D = M \cdot \%D \cdot S_D(S^{-1}) \dots\dots (2)$$

D : shear rate, S_D : scale value, M : shear rate factor, %D : preset shear rate value at RV20

$$\tau = A \cdot \% \tau \cdot S_\tau(Pa) \dots\dots (3)$$

τ : shear stress, S _{τ} : scale value, A : shear stress factor, % τ : preset shear stress value at RV20

농도의존성 시험—각 시료의 5%, 6.6%, 8.3% 및 10% 수성 혼탁액에 대하여 rheogram 을 작성하였다.

온도의존성 시험—경주산 bentonite 6.6%, 8.3%, 10% 및 20% 와 미국산 bentonite 5%, 6.6%, 8.3%

및 10% 수성현탁액에 대하여 온도 20° , 30° , 40° 및 50°C 에서 rheogram을 측정 비교하였다.

pH 의존성 시험—팽윤력이 경주산 bentonite는 10배이고, 미국산 bentonite는 15배 팽윤하였기 때문에 경주산은 10%, 미국산은 6, 6% 수성현탁액에 대하여 pH 3, 5, 7, 9 및 11에서 rheogram을 측정하였다.

결과 및 고찰

X-선 회절분석—회절각 100° 까지 측정한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. 2θ 값 5.8° 에서 나타나는 peak는 reference의 peak와 일치하여, 국산 bentonite 주성분이 montmorillonite임을 확인할 수 있다. 기타 2θ 19.9° 에서 cristobalite, 26.6° 에서 mordenite의 peak가 확인되어 이들이 혼재함을 알 수 있다. Montmorillonite의 peak는 국산 시료보다 미국산 시료에서 더 크게 나타났고, 부성분

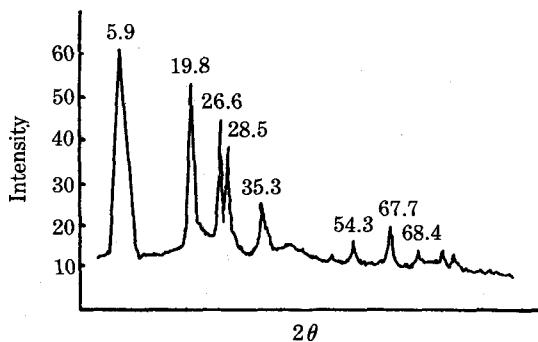


Fig. 1—Typical X-ray powder diffraction patterns obtained for solid phases of Korean bentonite.

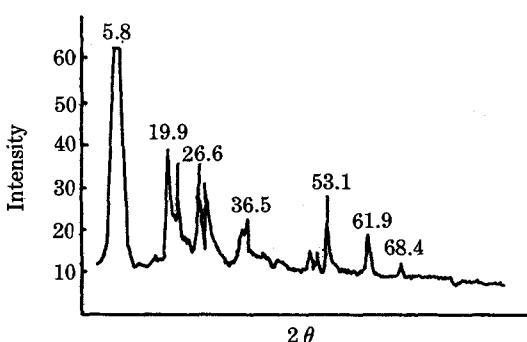


Fig. 2—X-ray powder diffraction pattern of American bentonite.

은 미국산 시료가 국산 시료보다 더 작게 나타나서 순도면에서 Sigma 사 제품이 양호함을 알 수 있었다.

IR—Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 500 cm^{-1} 부근에서 silicate의 Si-O bending이, 1000 cm^{-1} 부근에서 Si-O stretching이 나타났고, 3600 cm^{-1} 부근에서 수화물의 stretching이 나타났다. 이와 같은 pattern은 미국산 시료와도 유사하게 나타나서 국산 및 미국산 bentonite 모두 montmorillonite로 확인이 되었으며 이는 타문헌과도 잘 일치하였다.

팽윤력—국산 시료의 평균된 부피가 21.3 mL 이며, 미국산 시료는 31.5 mL 로서 약전기준에 적합하였으나 미국산에 비하여서는 팽윤력이 상당히 떨어짐을 알 수 있다.

국산 bentonite의 팽윤 부피가 미국산 시료에 비하여 낮은 것은 미국산이 Sigma 사의 시약급인데 비하여 국산은 원광을 정제한 시료이며 이는 X-선 회절에서 나타난 바와 같이 국산 시료의 montmorillonite 함유량이 적고, 부성분의 혼재성이 큰 결과와도 일치하여, bentonite의 순도에 기인된다고 생각된다.

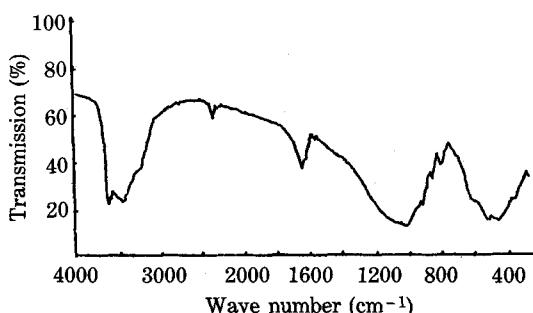


Fig. 3—IR spectrum of the Korean bentonite.

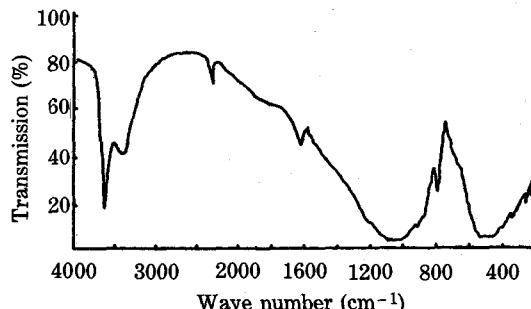


Fig. 4—IR spectrum of the American bentonite.

Table I—Apparent volume obtained by swelling power test.

Apparent volume (ml)	
Korean bentonite	$21.3 \pm 1.40^*$
American bentonite	$31.5 \pm 1.10^*$

* Values are mean \pm SD for ten experiments.

Table II—Volume of supernatant liquid appeared on the interface after gel formation.

Korean bentonite	$1.13 \pm 0.22^*$
American bentonite	$0.03 \pm 0.04^*$

* Values are mean \pm SD for ten experiments.

겔·형성력—국산 시료와 미국산 시료는 상등액의 부피가 각각 1.13 ml 및 0.03 ml 로서 약전기준 2 ml 이하에 적합하였다(Table II). 이는 팽윤력과 더불어 미국산이 순수한데 비하여 한국산은 순도가 떨어지는데 그 원인 있다고 생각된다.

유동학적 성질—Bentonite 혼탁액의 흐름의 유형은 Fig. 5와 같이 전형적인 bentonite rheogram을 나타내었다. 즉 bentonite의 aqueous suspension은 외부의 힘을 가하면 yield value를 갖는 변형된 plastic flow 현상의 bulge 형 hysteresis loop을 나타내었다. 이들 rheogram은 상향곡선과 하향곡선이 일치하지 않아서 hysteresis loop가 생기는데 이 hysteresis loop의 면적은 thixotropy 파괴의 척도로 표현된다. 10%-bentonite 수성혼탁액이 bulge를 갖는 독특한 hysteresis loop을 형성하는 것은 bentonite의 결정성면이 house of cards structure를 형성하며, 이 구조가 bentonite magma를 팽윤시키고, 이와 같은 삼차원구조가 bulged hysteresis loop을 형성한다고 생각된다. 더욱이 고도로 구조화된 계에 있어서는, 균율주사로 제제설계된 procain penicillin gel과 같이, 부푼곡선이 박차형의 돌출로 발전¹⁰⁾하기도 한다.

Bentonite의 흐름은 shear rate를 증가시켜 상향곡선을 형성할 때는 힘이 많이 들고, 전난속도를 줄여서 하향곡선으로 내려올 때에는 힘이 적게 들어 hysteresis loop가 생기고 있다. 또한 동일 시료를 가지고 실험을 중복 계속하면 hysteresis loop가

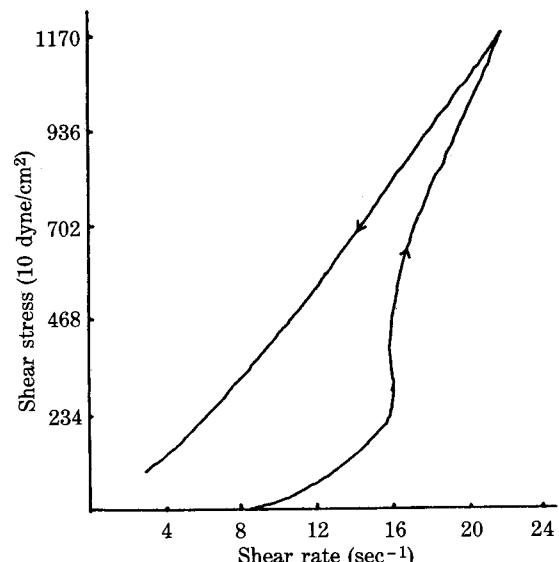


Fig. 5—Flow curve for a 10.0% Korean bentonite suspension at 20°C .

점점 적어지다가 수차의 실험 끝에는 up-curve와 down curve가 일치되어 loop가 없어진다. 즉 shear thining 계의 거동을 나타낸다. Bentonite의 경우에는 좌편으로 이동하여 전단응력이 감소하는 경향을 보이는데 반해 kaolin 점토의 경우에는 우편으로 이동하여 전단응력이 증가하는 경향을 보인다. 즉 bentonite는 실험을 계속함에 따라 흐름이 쉬어지고 kaolin은 실험을 계속함에 따라 흐르기가 어려워진다.

또한 bentonite 수성혼탁액의 흐름현상을 물에 혼탁되어 있는 물질의 분자분포상태로 관찰할 때, plastic 계와는 달리 혼탁액 중에 입자가 응집입자로 구성되어 있어서 외부의 힘을 가하면 인접 분자층이 떨어져 흐름이 쉽게 된다고 해석된다. 물질이 고체 상태로 있을 때에는 각 분자가 서로 망상으로 붙어 있다가 액체상태로 있을 때에는 그 중 한분자 또는 몇 분자가 격자점에서 떨어져나가 그 자리에 hole을 형성하게 되고, 이 hole 옆에 있는 분자들은 다른 분자와의 bond를 끊고 그 hole로 이동할 수 있다. 이러한 분자이동으로 인하여 흐름이라는 현상이 생긴다.

흐름현상의 이론적 고찰—흐름에 있어서 이웃 분자간의 결합을 끊고 옆의 hole로 이동할려면 어떠한 energy 장벽을 넘어야 한다. Bingham body에

Table III—Viscosity and Hysteresis loop area in the rheogram for bentonite aqueous suspensions with various concentrations.

Conc. (%)	Korean bentonite				American bentonite			
	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
5.0	2.74	13.76	5.87	1.45	13.32	55.05	19.33	3.83
6.6	7.86	24.79	10.89	1.95	21.41	118.38	35.65	7.58
8.3	11.62	49.57	17.39	3.62	48.93	357.78	87.46	15.49
10.0	18.35	110.09	31.10	6.61	90.82	715.56	175.73	26.18

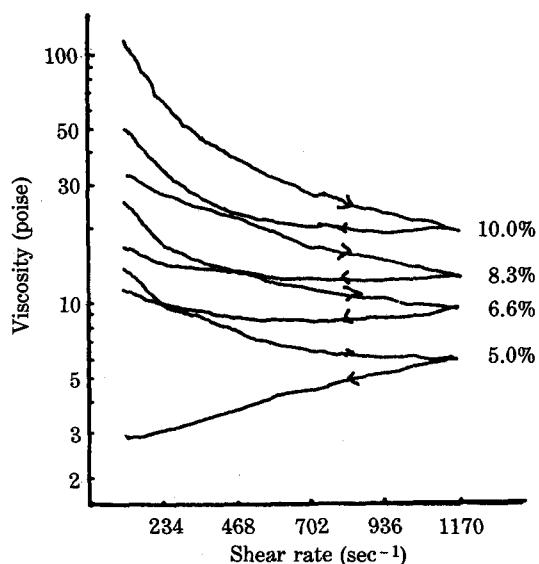


Fig. 6—Apparent viscosity vs. shear rate at various concentrations at 20°C for Korean bentonite suspension.

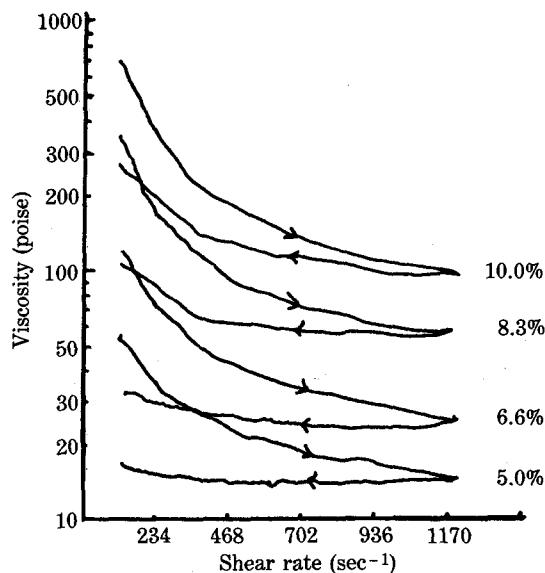


Fig. 7—Apparent viscosity vs. shear rate at various concentrations at 20°C for American bentonite suspension.

응력을 가하면 potential barrier에 변화가 일어나게 된다. 이 때에 응력을 가함으로써 일어나는 potential energy의 변화량을 다음과 같이 표현한다.

$$\omega = \int G s ds = G s^2 / 2 k_f^2 = C S^2$$

(ω : strain energy, G : shear modulus, k_f : specific rate for forward reaction, s : shear rate)

Bentonite의 수성현탁액은 2 가지의 flow unit로 구성되어 있다고 볼 수 있다. 한 unit은 현탁된 입자가 서로 붙어 있어서 흐르기가 어려운 unit이며 다른 unit은 현탁된 bentonite 입자가 각각 떨어져 있어서 흐르기 쉬운 unit라고 본다. Bentonite suspension에 전단응력을 가하면 한 flow

unit의 상태로 있는 입자의 한 부분이 다른 unit로 변하는데 그 변하는 양을 다음 식으로 표시하고 있다.

$$-\frac{dx^2}{dt} = x_2 k_f e^{Cs^2/kT} - (1-x_2) k_b e^{-Cs^2/kT} \quad (1)$$

(x_2 : 흐르기 어려운 unit 2, k_f : rate constant of forward reaction, k_b : rate constant of backward reaction, k = Boltzman constant)

(1)식을 x_2 에 대하여 풀어 up-curve 때의 boundary condition을 대입하면

$$x_2 = \exp(-k_f \gamma l - k_b \gamma l') [x_2^0 + \int_0^y k_b \gamma \exp(-y^2) \cdot \exp(k_f \gamma J + k_b \gamma J') dy] \quad (2)$$

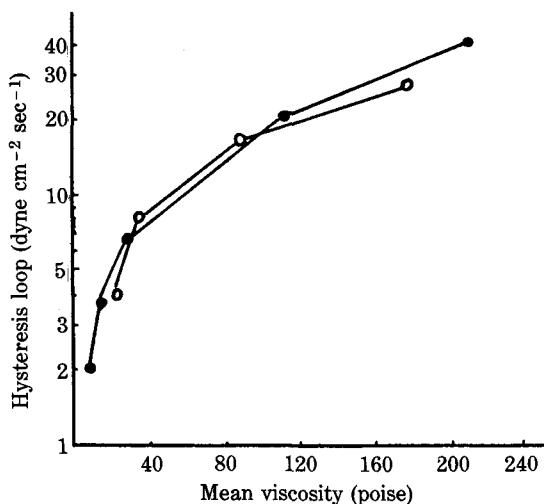


Fig. 8—Hysteresis loop area change with viscosity for Korean and American bentonite.
●: Korean bentonite, ○: American bentonite.

이 되고, down-curve 때의 boundary condition을 대입하면 (3)식이 된다.

$$x_2 = \exp(-k_s \gamma J + k_b \gamma J') [x_2^0 + \int_y^{y_m} k_s \gamma J \cdot \exp(-y^2) \cdot \exp(k_s \gamma J + k_b \gamma J') dy] \quad (3)$$

$$s = \rho t \quad y = s/\rho \gamma = t/\gamma \dots \text{up curve}, \quad s_m - s = \rho t, \\ y_m - y = t/\gamma \dots \text{down curve}, \quad \gamma = (kT/c)^{1/2} \rho^{-1},$$

$$I = \int_0^y \exp(y^2) dy,$$

$$J' = \int_0^y \exp(-y^2) dy, \quad J = \int_y^{y_m} \exp(y^2) dy,$$

$$J' = \int_y^{y_m} \exp(-y^2) dy$$

농도의 영향—Table III 및 Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 점도는 농도에 비례하여 증가함을 확인할 수 있다. 국산 bentonite 5% 수성 혼탁액의 평균 점도가 5.87 cps에서 10% 혼탁액은 31.10 cps로 증가하였고, 미국산 bentonite는 5% 혼탁액의 평균 점도가 19.33 cps에서 10% 혼탁액은 175.73 cps로 증가하였다. 즉, 농도가 크면 클수록 분자들이 서로 가까이 있을 가능성이 많기 때문에 분자간의 결합을 끊는데 더 많은 힘이 들어 흐름이 어려워진다고 본다. 두 시료의 hysteresis loop를 비교하여 보면 역시 농도의 증가에 따라 요변성이 증가함을 볼 수

Table IV—N values of Korean and American bentonite.

Conc. (%)	Korean bentonite	American bentonite
5.0	1.047	1.065
6.6	1.068	1.072
8.3	1.078	1.075
10.0	1.091	1.077

있다. 국산 bentonite 5% 혼탁액의 hysteresis loop이 1.45%에서 10% 혼탁액은 6.61로 증가하였고, 미국산 bentonite는 5% 혼탁액이 3.83에서 10% 혼탁액은 26.18로 증가하였다.

동일 농도에서 국산 bentonite와 미국산 bentonite의 점도와 hysteresis loop가 큰 차이를 나타내어서 미국산 시료가 3~6배 가량 큰 값을 갖는다. 이는 미국산 시료가 순수시약인데 비하여 국산 시료의 정제가 불충분한데 큰 원인이 있을 것으로 생각된다. 그러나 최대 점도는 국산이나 미국산 시료 모두가 rheogram의 첫 구간에서 나타났으며 최소 점도는 대부분 전단속도 감소 직후에 나타났다.

전단속도 변화에 따른 점도의 변화를 graph로 도시하면 Fig. 7, 8과 같이 5% 국산 bentonite 혼탁액을 제외하고는 모든 시료가 전단속도가 증가함에 따라 점도가 점차 작아졌다가 속도를 감소시킴에 따라서 조금씩 점도가 커지는 경향을 나타내었다. 또한 저농도의 흐름의 형태는 yield value가 없는 pseudoplastic flow 현상을 나타내었으며 고농도의 혼탁액은 yield value를 갖는 bulge 형 plastic flow 현상을 보였다.

Pseudoplastic flow를 나타내는 물질들을 비교할 수 있는 parameter는 여러 가지 방법들로 표현되어 왔으며 그 중에서 Martin¹¹⁾ 등에 의하여 제의된 식을 보면 $F^N = \eta' G$ 와 같다. 이 식에서 유동이 점점 비뉴우튼성이 가까워짐에 따라 N값은 커진다. 실험에서 얻은 rheogram을 지수식에 의하여 농도별 N값을 구해보면 Table IV와 같고, 모든 시료가 농도가 높을수록 N값이 커져서 농도가 높을수록 비뉴우튼성이 증가함을 알 수 있다.

즉 국산 bentonite의 경우는 5% 혼탁액에서 N값이 1.047, 10% 혼탁액에서 1.091이고, 미국산 시료는 5% 혼탁액에서 1.065이며 10% 혼탁액에서 1.077로서 국산 bentonite의 지수차가 0.044로 미국산

Table V—Viscosity and Hysteresis loop area in the rheogram of Korean bentonite suspensions with various concentrations at various temperature.

6.6%					8.3%			
Temp (°C)	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
20	7.86	24.79	10.89	1.95	11.62	49.57	17.39	3.62
30	7.79	24.79	10.88	1.96	10.23	44.02	15.57	3.17
40	6.29	19.23	8.89	1.85	9.17	41.28	14.30	3.13
50	5.01	16.50	7.48	1.77	8.57	38.55	13.80	3.07
10%					20%			
Temp (°C)	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
20	18.35	110.09	31.10	6.61	82.56	935.73	212.32	39.92
30	16.75	101.80	28.68	6.20	82.56	825.64	211.25	24.85
40	14.37	93.59	25.01	5.80	74.31	825.64	200.08	24.57
50	13.46	88.03	23.89	5.27	71.56	743.08	183.66	22.03

Table VI—Viscosity and Hysteresis loop in the rheogram of American bentonite suspensions with various concentrations at various temperature.

Conc. (%)		5				6.6		
Temp (°C)	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
20	13.32	55.05	19.33	3.83	21.51	118.38	36.65	7.58
30	12.54	49.57	17.90	3.20	22.29	118.38	34.83	7.08
40	10.72	41.28	15.70	2.54	19.54	112.11	32.03	6.86
50	9.24	35.96	13.89	2.33	18.35	112.82	29.94	6.59
Conc. (%)		8.3				10		
Temp (°C)	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
20	48.93	357.78	87.46	15.49	90.82	715.56	175.73	26.18
30	41.89	344.02	87.08	15.32	76.01	660.51	154.76	25.74
40	41.28	315.0	74.92	12.51	72.10	575.21	134.47	24.70
50	36.70	311.03	70.50	11.53	64.82	528.29	123.74	19.63

시료 0.012 보다 훨씬 큰 차이를 나타내어서 약물제제의 흐름에는 역시 Martin 등의 식이 만족스런 적용이 되지 않음을 보여주었다. 그러나 동일한 점도에서의 점도변화와 hysteresis loop 와의 관계를 살펴보면 Fig. 9에서와 같이 국산 시료나 미국산 시료 간에 점도증가에 따른 hysteresis loop 증가율 사이에는 별차이가 없었다.

유동학적 성질에 미치는 온도의 영향—Table V, VI 및 Fig. 9, 10에서와 같이 각 농도에서의 점도와

hysteresis loop 의 온도영향을 살펴보면은 온도의 상승에 따라 점도가 감소하고, hysteresis loop 도 작아짐을 볼 수 있다. 점도의 온도의존성은 미국산에 비하여 한국산이 큰 반면, hysteresis loop 는 미국산이 수치가 큼으로서 그 차이도 크게 나타나서 국산에 비하여 미국산이 요변성이 큰 것을 알 수 있다. 이는 온도가 높아지면 volume 이 커지며 분자간의 거리가 멀어지므로 자연흐름이 쉬워지는 것으로 생각된다.

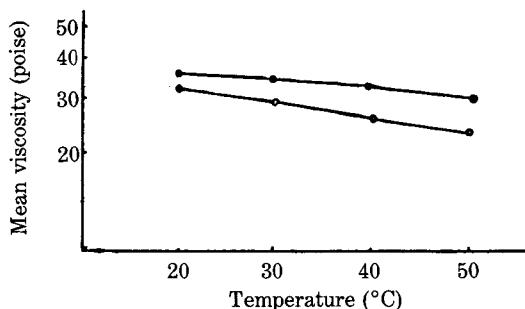


Fig. 9—Average viscosity change with temperature for 10% Korean bentonite and 6.6% American bentonite aqueous suspension.

●: American bentonite, ○: Korean bentonite.

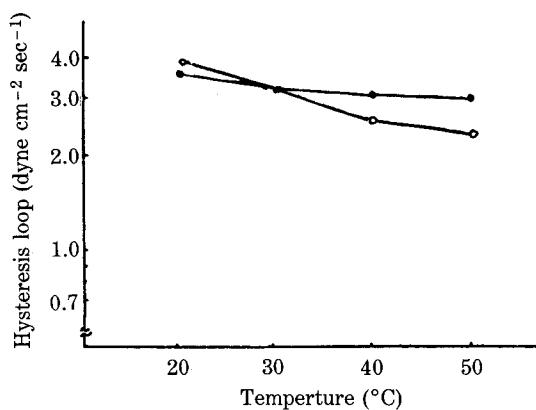


Fig. 10—Hysteresis loop area change with temperature for 8.3% Korean and 5% American bentonite suspension.

●: Korean bentonite, ○: American bentonite.

유동학적 성질에 미치는 pH 영향—Table VII와

Fig. 11, 12에서 보는 바와 같이 평균점도와 최소 점도값 및 최대 점도값이, 국산 시료와 미국산 시료가 모두 같은 양상을 나타낸다. 즉 시험범위의 pH 3에서 pH 9 사이의 전단응력의 변화를 보면은 pH 3에

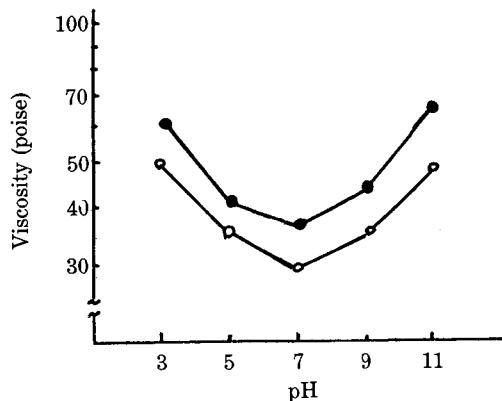


Fig. 11—Viscosity (mean) vs. pH at 20°C for bentonite aqueous suspensions.

●: Korean bentonite (10%), ○: American bentonite (6.6%).

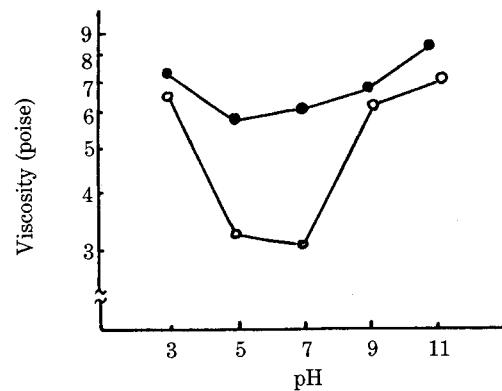


Fig. 12 Hysteresis loop area vs. pH for bentonite aqueous suspensions at 20°C.

●: American bentonite (6.6%), ○: Korean bentonite (10%).

서 전단응력이 크다가 pH가 상승함에 따라서 점차 감소하고 pH 약 7에서 최소값을 나타내며 다시 그 이상 pH를 높이면은 다시 pH 증가에 따라 전단응

Table VII—Viscosity and Hysteresis loop at various pH for bentonite aqueous suspensions.

pH	Korean bentonite (10.0%)				American bentonite (6.6%)			
	Vmin	Vmax	Vmean	HLA	Vmin	Vmax	Vmean	HLA
3	27.80	222.91	61.54	6.59	24.50	181.62	49.41	7.35
5	20.92	143.08	41.33	3.23	21.41	118.38	35.58	5.78
7	19.54	118.38	36.26	3.09	20.48	74.27	29.49	6.02
9	27.25	192.65	43.20	6.21	20.80	118.38	35.61	6.72
11	31.38	250.43	65.43	6.92	27.83	151.37	47.59	9.46

력이 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 외국산 점토의 경우와 같으나 최대점 pH와 최소점 pH는 일치하지 않음을 볼 수 있었다. pH 변화가 bentonite 점토의 점도에 영향을 크게 주는 이유는 colloid system의 isoelectric point와 이온교환성으로 설명할 수 있겠다.

Hysteresis loop도 점도와 동일한 양상으로 나타나서 국산 시료나 미국산 시료가 같은 경향을 보였고, hysteresis loop도 pH 3에서 큰 값을 나타내다가 pH 5~7에서 감소하고 다시 pH 상승과 더불어 hysteresis loop가 증가하여 pH 11에서 최대값을 나타내었다. 또한 국산 시료에 비하여 미국산 시료가 pH 5~7에서 감소율이 크게 떨어져 pH가 점도보다 요변성에 더 크게 영향을 미치고 있었다.

결 론

경북 경주산 bentonite 광을 elutriation에 의하여 정제하여 X-선 회절, IR, 팽윤력, 겔 형성력 및 유동학적 성질을 측정한 결과 다음과 같다.

1. 국산 Bentonite 광은 Montmorillonite를 주성분으로 하고 Cristobalite 및 Mordenite를 혼재하는 점토광물임을 확인하였다.

2. 국산 Bentonite 시료는 약전규격에 적합하였으나 팽윤력과 겔 형성력은 Sigma 사 시약에 비하여 품질이 떨어졌다.

3. Bentonite 혼탁액의 rheogram은 저농도에서 yield value가 없는 pseudo plastic flow, 고농도에서는 yield value를 갖는 bulged pseudo plastic flow 현상을 나타내었으며 농도증가에 따라 요변성이 증가하였다.

4. 농도의 증가는 점도와 hysteresis loop를 증가시켰으며, 온도의 증가는 점도와 hysteresis loop를 감소시켰으나 온도의존성은 비교적 작은 편이었고, 국산 bentonite 가 Sigma 사 시료에 비하여 온도의존성은 크고 요변성을 작았다.

5. pH의 영향은 대단히 커졌으며 pH 7 부근에서 점도가 가장 작고 pH 3 부근과 11 부근에서 가장 커졌다. Hysteresis loop는 pH 5~7에서 최소값을 나타내고 pH 3 부근과 11 부근에서 가장 큰 값을 나타내었다.

감사의 말씀

본 연구는 충남대학교 약학대학 교수연구 조성비에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

문 현

- 1) R.E. Grin, *Applied Mineralogy*, 16-20, McGraw-Hill N.Y. 422 (1962).
- 2) T.F. Bats, *Publication of the Mineral Industries Experiment station*. The pennsylvania state Univ. Circular No. 51, (1958).
- 3) K.S. Park and T.K. Ree, Kinetics of thixotropy of aqueous bentonite suspenson. *Daehan Hwaehak Huoejee* 15(6), 293-303 (1971).
- 4) E.G. Kister and L.I. Shchegolevskii, Rheological behavior of aqueous clay suspensions during heating, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 195(1), 140-2 (1970).
- 5) Jan Pawlaczyk, and Mieczyslaw Gorecki, Rheological studies on some dispersing agents used in the pharmaceutical industry. *Ann. Pharm.*, 12, 145-52 (1977).
- 6) V.A. Davydova and N.V. Kirsanov, *Bentonites as stabilizers of suspensions used for medical purpose*, *Bentonity*, 208-11 (1980).
- 7) R. Sivapunyan, Ramakrishman, S. Palanichamy, A scanning study of ointment bases for the stability and release of gentamycin. *Indican J. Hosp. Pharm.*, 20(6), 238-41 (1983).
- 8) Yujin Tabata, Takagasu Miura and Koich Matumoto, Base materials for pharmaceuticals for external application. *Jpn. Kakai Tokkyo Koh*, 79, 11, 227, 27 (1979).
- 9) Shin Yeong Shim and Kwang Pyo Lee, A study on the rheological property and the aqueous suspension of sodium alginate and bentonite mixture. *Chung Ang J. Pharm. Sci.*, 2, 32 (1988).
- 10) S.S. Ober, H.C. Vincent, D.E. Simon and K.J. Frederick, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 47, 667 (1958).
- 11) A.N. Martin, G.S. Bunker and A.H.C. Chun, in *Advances in Pharmaceutical Sciences*, edited by H.S. Bean et al., Academic Press, London, 1964, Chapter 1.