

유기폴리머 용액에 혼합한 몬모릴로나이트의 응집 거동 및 특성

황진연*

Flocculation Behavior and Properties of Montmorillonites Mixed with Organic Polymer Solutions

Jin-Yeon Hwang*

ABSTRACT: Four organic polymers were mixed with montmorillonite. Two cationic polymers include a high molecular weight polyacrylamide (494C) and a low molecular weight polymer (587C). Two anionic polymers include a high molecular weight polyacrylamide (836A) and a low molecular weight polymer (Aerotil). Each clay suspension series were allowed to stand for 24 hours and were centrifuged, and the clay plugs were washed and dried. The dried samples were investigated by XRD, IR and CEC measurement. The suspended clay containing anionic polymers was not flocculated at any concentrations of polymer. But the suspensions containing two cationic polymers were rapidly flocculated at almost all concentrations. The $d(001)$ spacings of Na-montmorillonite after being treated with cationic polymer 587C show about 15 Å suggesting the polymers may have entered the interlayer spaces. The polymer 494C-treated sample produced double peaks of about 12 and 15 Å in XRD. It indicates that the low molecular weight polymer was more apt to penetrate into interlayers of montmorillonite than the high molecular weight polymer. And cationic polymer 494C may be adsorbed mainly on the outside surface of clay, and some polymers may penetrate into only interlayers in the margin of montmorillonite particles because of its high molecular weight. CEC of polymer 587C-treated sample was reduced markedly suggesting polymer blocks CEC sites. The $d(001)$ spacings of Ca-montmorillonite after being treated with cationic polymers show about 15 Å suggesting that the interlayer spaces have not been expanded. In the experiment using a dilute Ca-bearing solution, the suspended clay containing anionic polymers was flocculated. The results indicate that the flocculation behavior of montmorillonite-polymer suspension depends on not only polymer properties such as concentration, electric charge and molecular weight but also compositions of solvent.

서 론

폴리머 (polymer)는 한 종류의 단위화합물 분자가 2 개 이상 결합해서 단위화합물의 정수배 분자량을 가지는 화합물로서 중합체라고도 부르며, 이러한 단위화합물의 중복도가 큰 것을 고중합체 혹은 고분자화합물이라 한다. 폴리머에는 생물의 구성물질과 토양 중의 유기물질 등의 천연폴리머와 함께, 합성섬유, 합성고무, 유지, 도료, 식품, 신재료 등에 사용하는 다양한 합성폴리머가

있다. 따라서 폴리머는 화학, 재료, 고분자 등의 공업분야에 널리 이용되는 물질로서 공학적으로 많은 연구가 되고 있다. 점토물질과 관련된 폴리머의 연구도 아주 오래 전부터 시작되었는데, 특히 유기폴리머와 점토와의 반응에 대해서는 토양학자들에 의해서 많은 관심의 대상이 되었다. 토양은 점토물질을 다량 함유할 뿐만 아니라 부식물질 (humic substance)과 같은 유기폴리머도 다량 포함되어 있다. 그리고 토양의 유실을 방지하고 토양을 개선하는데에도 합성유기폴리머를 널리 이용하고 있으며 이에 관한 연구도 많다 (Barvenik, 1994; Ben-Hur, 1994). 특히 PAM (Polyacrylamide)과 같은 유기합성폴리머는 응집제 및 토양개량제로서 널리 사용되고 있다. 점토 현탁액 중의 폴리머는 분자량, 농도, 전하량,

* 부산대학교 지질학과 (Department of Geology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea), E-mail: hwangjy@hyowon.pusan.ac.kr

흡착 정도, 용매 등과 같은 폴리머의 특성에 따라 응집제 혹은 분산제로서의 역할을 하는 것으로 알려졌다 (Sato and Ruch, 1980). 일반적으로 고분자 유기폴리머 용액 중의 점토의 응집은 거대 분자들에 의한 입자간의 가교 (bridging)에 의한 것으로 알려지고 있다. 그리고 양이온 폴리머의 응집현상은 전기적 결합에 의한 중성화에 기인되고, 음이온폴리머의 응집은 입자간 가교와 삼투인력 (osmotic attraction)에 기인되는 것으로 알려졌다 (Aly and Letey, 1988). 양이온폴리머는 점토입자의 전기이중층을 압축시키고 입자간의 가교를 만드는 두가지의 응집역할을 하는 것으로 알려졌다 (Helalia and Letey, 1988). 점토광물과 폴리머의 흡착에 관한 연구도 많이 있다 (Greenland, 1972; Harris *et al.*, 1966; Theng, 1979; 1982). Theng (1982)에 의하면, 양이온 폴리머들은 음전하를 띠는 점토표면에 정전기 인력에 의하여 주로 흡착하지만, 음전하를 띠는 폴리머는 전기적 반발력에 의해 흡착이 잘 일어나지 않는 것으로 알려졌다. 그러나 음이온 폴리머는 점토입자의 파단면에서는 노출된 양전하를 띠는 Al³⁺이온과의 전기적 인력에 의해 흡착될 수 있는 것으로 알려졌다 (Greenland, 1972). 그리고 Ben-Hur *et al* (1992)는 몇몇 폴리머 (polysaccharides and polyacrylamides)의 흡착실험에 의해 양전하>중성>음전하의 순서로 폴리머가 더 잘 흡착하는 것으로 나타났고, 이러한 결과는 점토 입자의 외부표면에 폴리머의 흡착이 잘 일어나는 것으로 해석하였다. 그 동안 단순한 유기화합물에 대해서는 점토광물의 표면 흡착 및 결합양식 등에 대해서는 많은 부분이 해석되게 되었다 (Morland, 1970; Theng, 1979). 그러나 큰 고분자에 대해서는 그 원리를 그대로 적용하기에는 구조 및 기능이 복잡하여 어려운 점이 많다. 그리고 계속해서 다양한 제품의 합성폴리머가 생산되고 있어 이들에 관한 점토물질과의 반응에 대한 연구는 미흡한 점이 많다.

본 연구에서는 최근에 토양개량제 및 응집제로 주로 사용하는 합성유기폴리머 4종을 선택하여 보편적인 점토광물인 몬모릴로나이트와 용액상태에서 반응시켜 그 결과를 검토하였다. 용액내에 있어서 폴리머와 점토의 반응은 점토의 분산-응집현상과 폴리머의 흡착이 포함

된다. 따라서 여러 가지 농도의 폴리머 용액에 있어서 몬모릴로나이트의 분산-응집 거동과, 반응 후 폴리머-몬모릴로나이트 복합체의 특성을 X-선회절분석 (XRD), 적외선분광분석 (IR), 양이온교환용량 (CEC)의 측정 등을 통하여 검토하였다. 이러한 연구를 통하여 농도, 전하량, 분자량 등과 같은 폴리머의 성질이 응집 거동에 미치는 효과를 밝히고, 반응 후 폴리머-점토 복합체의 구조를 파악하여 몬모릴로나이트와 폴리머의 반응 메커니즘을 규명하는데 유용한 자료를 제공하고자 한다.

시료 및 방법

폴리머는 수용성의 합성유기폴리머로 CYTEC사 (Indianapolis, USA)에서 제조된 4종을 사용하였으며, 이 중에 두 종은 양이온폴리머이고 두 종은 음이온폴리머이다. 양이온폴리머로는 높은 분자량과 낮은 전하량을 가지는 494C와, 낮은 분자량과 높은 전하량을 가지는 587C를 사용하였고, 음이온폴리머로는 높은 분자량과 낮은 전하량을 가지는 836A와, 낮은 분자량과 높은 전하량을 가지는 Aerotil을 사용했다. 이들 폴리머의 분자량, 전하량, 성분 등은 Table 1에 자세히 나타났다. 몬모릴로나이트의 점토시료는 와이오밍 (Wyoming) 벤토나이트 (SWy-2)를 침강법에 의해 <2 μm 이하로 분리시킨 점토분을 사용하였다. 이들 점토를 1 N NaCl과 1 N CaCl₂에 각각 충분히 포화시켰으며, 그 후 탈이온수로 세정하고 Cl⁻이 완전 제거될 때까지 고속원심분리기로 수차례 반복하였다. 상등액에 질산은용액 (AgNO₃)과 반응시켜 Cl⁻의 제거를 확인하였다. 이러한 처리 이후에 냉각건조시켰으며 이를 데시케이트에 보존하여 Na-몬모릴로나이트 및 Ca-몬모릴로나이트 시료로 사용하였다.

폴리머 용액과 점토의 반응실험은 상술과 같이 만든 몬모릴로나이트 시료 1g을 목이 긴 600 mL비커 속에 200 mL의 탈이온수와 함께 투입한 후 균질하게 잘 혼합하여 분산시킨 후 여러 농도로 조정된 폴리머용액 300 mL를 투입하였다. 폴리머용액을 넣은 즉시 마그네틱스틸러로 한시간 동안 혼합하였다. 그리고 고정된 위치에서 24 시간 동안 방치하면서 응집 및 분산 거동을

Table 1. Properties of four organic polymers used in this study.

Polymer	Charge	Molecular weight	Composition
494C	cationic, 20%	5,000,000 g/mol	polyacrylamide, ammonium sulfate
587C	cationic, 100%	100,000 g/mol	polyquaternary ammonium resin
836A	anionic, 18%	15,000,000 g/mol	polyacrylamide, sodium acrylate
Aerotil	anionic, 70%	200,000 g/mol	polyacrylamide

관찰하였다. 이 방치시간 동안에 일정한 시간 간격으로 혼합액의 상등액 표층에서 2 cm 부근의 액체를 피펫으로 소량 채취하여, 이 액체의 투과도를 색도계를 사용하여 측정하였다. 24 시간 방치 후 비이커 중의 모든 혼합액을 5,000 rpm, 30 분간 원심분리기에서 액체 및 고체를 분리하였다. 그 후 액체는 따라 버리고 침강물은 500 mL의 탈이온수를 첨가한 후 진동수 3 회/초의 진동기로 10 분간 흔든 후에 원심분리하여 상등액을 버렸다. 이러한 방법을 2 번 반복하여 침강물을 탈이온수로 세정하였다. 그리고 이 침강물을 50°C의 건조기에서 건조시켰다. 건조된 것을 아게트 모르타르 (마노주발)로 가볍게 분쇄하였으며, 이 분말을 XRD, IR, CEC측정 등의 분석에 사용하였다. 비교를 위하여 폴리머를 넣지 않은 실험도 병행하였으며, 폴리머의 농도는 0, 6, 60, 120, 300, 600 mg/L로 하였다. 폴리머의 농도는 제조회사에 표시된 순폴리머 농도를 보정하여 용액을 만들었다. 음이온폴리머의 응집을 유도하기 위해 탈이온수 대신에 0.01 M CaCl₂ 용액을 용매로 사용하여 같은 방법의 실험도 일부 행하였다.

혼합액의 응집 정도를 파악하기 위한 투과도의 측정은 Milton Roy사제 모델 Spectronic 20의 색도계를 사용하여 파장 410 nm에서 행하였다. 건조시료 25 mg을 슬라이드글라스에 물과 혼합하여 고루 퍼서 X선 회절분석을 행하였다. X선회절분석은 Philips Norelco diffractometer를 사용하여 Cu α 선, 30 kV, 18 mA의 조건으로 측정하였다. d값은 시료 속에 약 20%로 함유된 석영의 회절선을 기준으로 보정하였다. 적외선분광 분석은 Perkin-Elmer사제 모델2000의 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 400 mg KBr과 분말시료 8 mg을 일정하게 혼합하여 측정하였다. 양이온교환용량은 Jackson (1974)에 의한 Mg-Ca치환법으로 측정하였으며, Ca 이온의 함량은 원자흡광분광분석기로 측정하였다.

연구 결과

현탁액의 응집 현상

폴리머용액과 점토의 혼합 후 분산 및 응집 현상은 육안적으로도 잘 관찰되었다. 먼저 Na-몬모릴로나이트 시료에 있어서는 494C과 587C 양이온폴리머는 점토와 혼합 즉시 빠른 속도로 응집체 (flocs)들이 형성되었으며, 그 후 방치시에 응집체들이 침전되는 응집 현상이 잘 관찰되었다. 494C폴리머의 경우는 길이 0.5~1.0 cm에 해당하는 길쭉한 타원체의 응집체들이 형성되었으

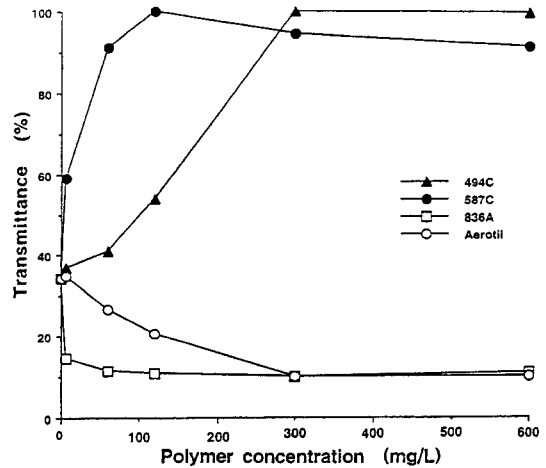


Fig. 1. Light transmittance for estimating turbidity of the supernatant solution at 24 hours after mixing of polymer and Na-montmorillonite.

며, 반면에 587C폴리머는 아주 작은 0.1 cm 미만의 구상의 응집체가 형성되는 것이 관찰되었다. 그리고 24 시간 방치후 침전층의 두께는 모든 농도에서 494C의 것이 587C의 것보다 작게 나타났다. 836A과 Aerotil 음이온 폴리머에 의한 실험에서는 어떤 농도에서도 응집현상은 나타나지 않고 거의 모두 분산된 상태를 유지하였다.

폴리머용액과 점토시료의 혼합 후 24시간 경과시 액체의 혼탁도에 해당하는 투과도를 농도별로 측정한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 여기서 양이온폴리머의 경우는 농도에 따라 큰 폭으로 투과도가 증가하고 있으나, 반면에 음이온폴리머의 경우는 모든 농도에서 폴리머를 넣지 않은 콘트롤 (control) 시료의 것보다 낮은 투과도를 나타낸다. 이러한 투과도는 응집속도 혹은 침전속도에 대응되는 것이므로 양이온폴리머에 의해 매우 빨리 점토입자의 응집이 일어나서 빨리 침전되는 것으로 볼 수 있다. 폴리머의 농도에 따라서도 투과도의 차이가 나타난다. 즉 494C의 것은 300 mg/L 농도 이상에서 최고의 투과도를 나타내고, 587C은 120 mg/L 농도에서 최고의 투과도를 보이며 더 높은 농도에서 약간 감소하는 경향이 있다. 음이온 폴리머의 경우에는 매우 낮은 농도에서는 836A이 Aerotil보다 투과도가 약간 낮게 나타난다. 이는 용액의 점성에 의한 차이로 생각된다.

Ca-몬모릴로나이트 시료에 대한 실험은 300 mg/L의 농도에서만 행하였다. 이 실험에서도 양이온폴리머에 의해 응집현상이 비교적 잘 나타났고, 반면에 음이온폴리머의 경우는 응집보다는 분산상태가 유지 되었다. Na-

Table 2. X-ray diffraction data for the Na-montmorillonite treated with polymers.

(Unit: Å)

Polymer concn. (mg/L)	494C			587C			836A			Aerotil		
	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd
6	12.9	19.5	6.6	13.4	20.0	6.6	12.9	22.0	9.1	12.7	21.9	9.2
60	13.1 14.7	18.6	5.5 3.9	13.9	17.3	3.4	12.5	20.4	7.9	12.9	22.6	9.7
120	12.8 14.9	18.4	5.6 3.5	12.6 14.6	16.8	4.2 2.2	12.5	20.5	8.0	12.5	22.2	9.7
300	12.6 14.8	18.2	5.6 3.4	15.5	16.8	1.3	12.7	21.0	8.3	12.8	21.6	8.8
600	12.7 14.9	16.6	3.9 1.7	15.5	16.8	1.3	12.9	20.8	7.9	12.9	22.4	9.5

glyc.; d-spacing after treated with glycerol, Δd ; a numerical difference between the two d-spacings.

몬모릴로나이트 시료에 의한 실험과 유사하게 494C 양이온폴리머가 아주 큰 응집체를 보였고, 587C 양이온폴리머는 아주 작은 응집체를 나타냈다. 24시간 방치 후의 침전층의 두께에서도 494C 폴리머가 587C 폴리머의 것보다 더 작게 나타났다. 투과도에서 494C는 Na-몬모릴로나이트와 같이 95이상의 높은 투과도를 나타냈으나, 587C 양이온폴리머는 다소 낮은 66~68%의 투과도를 보였다. 음이온폴리머들은 15%이하의 낮은 투과도를 나타냈다.

탈이온수 대신에 0.001 M CaCl_2 용액을 기본 용매로 사용하여 폴리머와 점토의 분산-응집 거동을 관찰하였다. 여기서는 음이온폴리머를 사용한 혼합액도 응집현상이 일어났다. Na- 및 Ca- 몬모릴로나이트 시료에 의한 폴리머 농도 300 mg/L의 양쪽 실험에서 모두 494C 양이온 폴리머와 함께 836A 및 Aerotil 음이온 폴리머의 혼합액이 혼합 후 빠르게 응집현상을 잘 나타냈다. 그러나 587C 양이온폴리머는 분산상태가 오래 유지되어 응집 및 침강속도가 아주 느리게 나타났다. 음이온폴리머 중에서도 분자량이 매우 큰 836A 음이온폴리머가 비교적 큰 응집체를 만들었으며 반면에 분자량이 작은 Aerotil 음이온폴리머는 육안으로 식별이 어려울 정도로 매우 작은 응집체를 만들었다.

반응물의 X-선회절분석

Na-몬모릴로나이트와 폴리머의 반응후 잔류물에 대해 X-선회절분석한 결과를 Table 2에 정리하여 나타냈다. 494C 양이온폴리머에 의한 시료는 d(001) 값이 12.9~14.9Å의 범위이고, 587C는 13.4~15.5Å의 넓은 범위를 나타낸다. 이들은 폴리머의 농도가 높을수록 대체적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 494C는 60

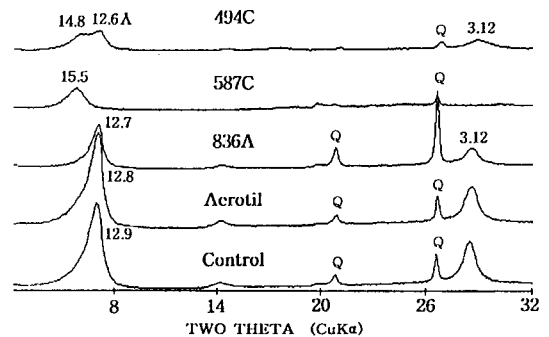


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Na-montmorillonite treated with polymer at 300 mg/L concentration. Q; quartz.

mg/L의 농도 이상에서는 모두 몬모릴로나이트의 저면 반사 회절선이 더볼피크를 나타내고 그 d값도 거의 비슷하게 나타난다. 587C는 6 mg/L의 낮은 농도에서도 13.4Å의 층간격을 나타내며 300 mg/L까지 층간격이 점진적으로 증가하는 경향이 있다. 낮은 농도에서는 브로드한 피크가 나타나나 300 mg/L의 높은 농도에서는 비교적 뚜렷한 15.5Å의 피크가 관찰된다 (Fig. 2). 이들 양이온폴리머의 시료를 글리세롤 처리한 후의 d값은 16.6~20Å의 범위로 팽윤되어 나타나며, 폴리머의 농도가 증가할수록 팽윤된 d값이 대체로 감소하고 있다. 즉 양이온 폴리머의 처리에 층간격이 커진 시료일수록 글리세롤처리에 의한 팽윤 정도가 작아지는 상관 관계를 나타낸다. 그리고 글리세롤처리에 의한 팽윤된 그 차이 값 (Δd)은 비교적 큰 폭으로 변화한다. 특히 587C 폴리머에서는 1.3~6.6Å의 큰 범위를 나타내며, 농도의 증가에 따라 연속적으로 감소되는 경향이 잘 나타난다 (Table 2). 그러나 두 음이온 폴리머와 반응한 잔류물의 X-선회절분석 결과에 있어서는 모두 콘트롤시료와 유사한 층간격 (12.5~12.9Å)을 나타내고, 글리세롤 처

리후의 d값도 20.4~22.6Å을 보여 모든 농도에서 거의 변화가 없이 대체로 일정하다.

Ca-몬모릴로나이트와 폴리머의 반응후 잔류물에 대한 X-선회절선을 Fig. 3에 나타냈다. 폴리머와 반응한 Ca-몬모릴로나이트의 d(001)값은 15.0~15.6Å으로 모든 시료에서 거의 비슷하게 나타난다. 또한 이들은 콘트롤 시료의 d값과 유사하므로 층간격의 변화는 없는 것으로 나타났다. (001)회절선의 강도에 있어서 양이온폴리머에 의한 것이 콘트롤시료와 음이온폴리머 시료에 비교해서 약하게 나타는데 이는 Na-몬모릴로나이트의 경우와 같이 잔류물내에 흡착된 폴리머가 다량 포함되기 때문으로 생각된다. 그리고 300 mg/L의 같은 농도에서 비교한 여러 경우의 실험 결과를 비교하여 Table 3에 나타냈다. 탈이온수 대신에 0.001 M CaCl₂용액을 사용한 실험에서는 모든 폴리머와 혼합된 잔류물들의 X-선회절선이 상술한 Ca-몬모릴로나이트의 결과와 유사하게 나타났다. 즉 Ca용액을 사용한 Na-몬모릴로나이트 시료에서는 d(001)값이 15.3~15.6Å으로 콘트롤시료와 유사하고, Ca-몬모릴로나이트 시료에서도 15.4~15.6Å으

로 콘트롤시료와 유사하게 나타났다 (Table 3).

적외선분광분석

Na-몬모릴로나이트와 폴리머의 반응후 잔류물에 대해 적외선분광분석을 행하였다. 그 중에 300 mg/L의

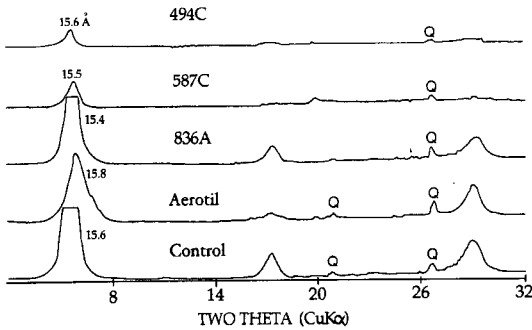


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ca-montmorillonite treated with polymer at 300 mg/L concentration. Q; quartz

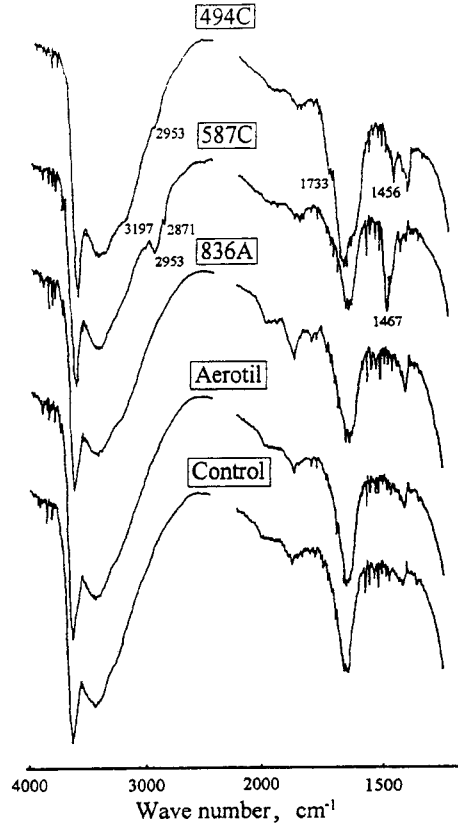


Fig. 4. Infrared absorption spectra of Na-montmorillonite treated with polymer at 300 mg/L concentration.

Table 3. X-ray diffraction data for the montmorillonites treated with polymers at the concentration of 300 mg/L.

(Unit: Å)

	494C			587C			836A			Aerotil		
	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd	d(001)	glyc.	Δd
Na-mont.	12.6	18.2	5.6	15.5	16.8	1.3	12.7	21.0	8.3	12.8	21.6	8.8
	14.8		3.4									
Ca-mont.	15.6	19.5	3.9	15.5	19.5	4.0	15.4	19.5	4.1	15.0	20.4	5.4
Na-mont. in Ca-solution	15.6	19.5	3.9	15.6	18.2	2.6	15.6	19.6	4.0	15.5	19.5	4.0
Ca-mont. in Ca-solution	15.5	19.5	4.0	15.4	17.5	2.1	15.6	19.6	4.0	15.5	19.5	4.0

glyc.; d-spacing after treated with glycerol, Δd; a numerical difference between the two d-spacings

농도에 반응시킨 시료에 대한 흡수선을 Fig. 4에 나타냈다. 494C양이온폴리머에 반응시킨 시료에서는 3197, 2953, 1733, 1456 cm^{-1} 의 흡수선이 특징적으로 나타나는데 이는 폴리머에 기인된 것으로 생각된다. 이는 순수 폴리머에 대한 적외선분광분석에서도 이들의 흡수선이 강하게 나타났기 때문이다. 또한 이들의 흡수선은 폴리머의 농도가 높은 것일수록 흡수선의 강도가 약간씩 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 흡수선의 강도를 이용하여 494C폴리머와 점토시료를 여러 배율로 인공적으로 배합한 시료에 대한 흡수선으로부터 폴리머의 혼합 함량을 검토한 결과 60 mg/L 이상의 농도에서는 투입한 폴리머의 전함량이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 즉 60 mg/L 이상의 농도에서는 반응한 모든 폴리머가 모두 몬모릴로나이트에 흡착된 것으로 생각된다. 587C양이온폴리머와 반응한 시료에서는 몬모릴로나이트에 기인된 것 이외에 2953과 1467 cm^{-1} 의 폴리머에 의한 흡수선이 나타나고 이들도 대체로 농도의 증가에 따라 그 강도가 약간 증가하는 경향이 있다. 음이온폴리머에 의한 시료는 콘트롤시료와 같이 몬모릴로나이트

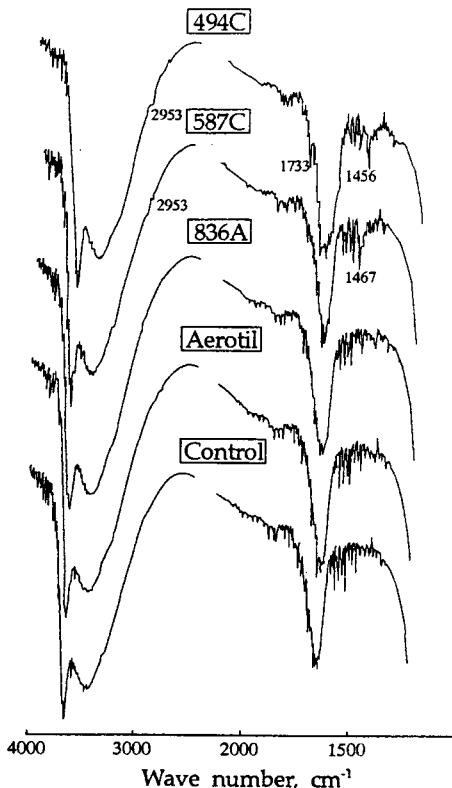


Fig. 5. Infrared absorption spectra of Ca-montmorillonite treated with polymer at 300 mg/L concentration.

에 기인된 흡수선 이외에 별다른 흡수선은 인정되지 않았다.

Ca-몬모릴로나이트 시료에 대한 실험의 적외선흡수선에서도 응집현상이 잘 나타나는 494C양이온폴리머의 경우는 폴리머에 기인된 흡수선이 잘 관찰된다 (Fig. 5). 여기서도 음이온폴리머에 처리한 시료들은 콘트롤시료와 같이 몬모릴로나이트에 기인된 흡수선 이외에 별다른 흡수선은 인정되지 않았다.

양이온교환용량

Na-몬모릴로나이트와 폴리머의 반응후 잔류물의 양이온교환용량 (CEC)을 측정 한 결과, 양이온 폴리머 (494C, 587C)를 처리한 시료의 것은 폴리머 농도의 증가에 따라 대체로 감소하는 경향이 나타난다 (Table 4). 그 중에서도 494C폴리머의 것은 모든 농도에서 44.9~53.2 meq/100 g의 비교적 적은 범위를 나타내지만, 587C의 경우는 CEC가 1.91~51.3 meq/100 g의 범위로 그 변화폭이 매우 크며 농도에 따라 크게 감소되는 경향이 뚜렷하다 (Table 4). 여기서 폴리머를 처리하지 않은 콘트롤시료의 CEC는 54.1 meq/100 g이므로 낮은 농도에서는 이와 비슷한 값을 보인다. 음이온 폴리머인 Aerotil폴리머에 의한 시료에서는 52.8~54.4 meq/100 g의 범위를 나타내어 콘트롤시료와 비슷하므로 거의 변화가 없이 일정한 것으로 생각된다. 그리고 음이온 폴리머인 836A의 것은 54.9~37.2 meq/100 g의 범위를 보이고 농도의 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 이러한 결과는 실험시의 관찰로 판단해 볼 때, 다른 폴리머에 비해 특히 점성이 큰 고분자량의 폴리머이기 때문으로 생각된다. 즉 농도의 증가에 따라 용액의 점성이 커지게 되므로 반응후의 원심분리시에 점토 중의 미립물질은 잘 침강되지 않고 상등액으로 제거되기 쉽기 때문이다. X-선회절분석의 결과에서도 836A폴리머와 반응한 시료에는 상대적으로 석영의 회절선 강도가 다른 시료에 비해 높게 나타나

Table 4. Cation exchange capacities (CEC) of the Na-montmorillonite treated with polymers. (Unit : meq/100 g)

Polymer concentration (mg/L)	494C	587C	836A	Aerotil
6	53.2	51.3	52.1	52.8
60	48.3	44.9	54.9	54.4
120	44.9	34.7	41.8	53.7
300	45.3	8.4	41.0	53.5
600	46.1	1.9	37.2	54.4

Table 5. Cation exchange capacities (CEC) of montmorillonite treated with polymers at the concentration of 300 mg/L (Unit : meq/100 g)

	494C	587C	836A	Aerofil	Control
Na-montmorillonite	45.3	8.4	41.0	53.5	54.1
Ca-montmorillonite	51.7	41.3	57.0	57.1	57.7
Na-mont. in Ca-solution	39.7	17.3	63.2	63.8	55.6
Ca-mont. in Ca-solution	49.6	30.0	63.1	70.9	58.6

는 사실 (Fig. 2)이 이를 뒷받침한다.

Ca-몬모릴로나이트와 300 mg/L의 폴리머 농도와 반응시킨 시료의 CEC에서도 양이온 폴리머의 경우가 다소 낮은 값을 나타냈다 (Table 5). 여기서도 587C 폴리머의 것이 494C폴리머의 것 보다 더 크게 감소되었다. 그러나 이들은 Na-몬모릴로나이트의 것과 비교해 볼 때 CEC의 감소량이 적은 편이다. 음이온폴리머에 의한 시료에서는 거의 콘트롤 시료의 것과 유사하여 변화가 나타나지 않았다.

탈이온수 대신에 0.001 M CaCl₂용액을 기본 용매로 한 실험에서도 Na- 및 Ca-몬모릴로나이트 시료 모두 양이온폴리머의 CEC가 음이온폴리머에 비해 작은 값을 나타냈다 (Table 5). 그리고 이 중에서도 587C폴리머의 것이 약간 더 작은 값을 나타냈다. 음이온폴리머를 반응시킨 시료에서는 콘트롤 시료의 것보다 오히려 약간 더 높은 CEC를 나타냈다. 이것은 몬모릴로나이트와 폴리머의 표면에 Ca 이온이 상당량 흡착되어 있기 때문으로 생각된다. Na-몬모릴로나이트의 경우 Ca 용액에 의한 것이 양이온폴리머 시료에서 CEC의 감소가 더 작게 나타나는데 이는 Na-몬모릴로나이트가 Ca 용액에 의해 치환되어 Ca-몬모릴로나이트와 유사한 성질로 바뀌게 되기 때문으로 생각된다.

고 찰

양이온폴리머용액과 혼합된 몬모릴로나이트의 분산액은 모든 실험에서 빠른 응집현상이 일어났으며, 반면에 음이온폴리머에서는 분산상태가 유지되었다. 이것은 일반적으로 알려진 바 (Theng, 1982)와 같이 점토광물의 입자 표면에 대전된 음전하가 폴리머의 양이온과의 정전기적 결합력에 의해 결합되기 때문이고, 반면에 음이온폴리머는 전기적으로 서로 반발하기 때문에 광물입자에 결합되지 못한 것으로 생각된다. 그리고 응집에 의한 응집체의 크기에 있어서 494C폴리머의 응집체가 587C의 것보다 매우 크게 나타났다. 이것은 아마도 494C폴리머의 분자량이 매우 크기 때문에 분자의 길이

가 길어서 많은 입자들과 뭉치기 쉽기 때문으로 생각된다. 즉 분자의 크기 때문에 입자간의 가교적 역할 (bridging)을 할 수 있는 영향반경이 넓기 때문으로 보인다. Ca-몬모릴로나이트에 의한 실험에 있어서도 양이온폴리머와의 반응에 의해 응집이 잘 일어나고, 음이온폴리머에 의해서는 분산상태가 유지되었으므로 전술한 바와 같이 Na-몬모릴로나이트의 경우와 근본적으로 유사한 결과를 나타내는 것으로 생각된다. 이는 두가지 몬모릴로나이트에 있어 입자표면의 전기적 성질이 서로 유사하기 때문으로 보인다.

Na-몬모릴로나이트와 양이온폴리머의 반응실험에서 폴리머 농도의 증가에 따라 대체로 현탁액의 투과도가 증가하는 경향이 나타났다. 그러나 587C폴리머에서 300 mg/L 이상의 고농도에서는 약간 투과도가 감소하는 경향을 보였는데 이러한 결과는 너무 많은 과잉의 폴리머 농도는 응집현상에 도움이 되지 않기 때문으로 생각된다. 즉 많은 양이온폴리머 농도는 전체 용액의 전해질 농도를 높혀 주고, 폴리머들의 반발력이 작용하여 분산의 효과가 다소 나타나기 때문이다. 이번의 연구를 통하여 효과적인 응집현상을 나타내는 농도는 587C의 경우는 약 120 mg/L의 농도 부근이고, 494C 폴리머는 300 mg/L 이상인 것으로 생각된다.

물은 Ca 용액에 의한 반응실험에서는 양이온폴리머 뿐만아니라 음이온폴리머의 경우도 응집현상을 나타내었다. 그리고 분자량이 큰 836A폴리머의 경우가 큰 응집체를 나타내었는데 이것도 앞에서 설명한 바와 같이 분자의 크기에 따른 것으로 생각된다. 이러한 Ca 용액 내의 음이온폴리머와 몬모릴로나이트의 응집은 Aly and Letey (1988) 등의 연구와 같이 입자간의 가교에 의한 것으로 생각되며, 그리고 Ca 이온에 의해 점토 입자의 전기이중층이 얇아지게 되어 입자간 인력이 함께 작용되기 때문으로 생각된다. 또한 점토표면의 음전하에 Ca 이온이 흡착되게 되어 음이온폴리머와 결합하기 쉬운 연결고리의 역할을 하기 때문으로도 생각된다. 따라서 폴리머 용액 중의 점토의 응집은 폴리머의 종류와 함께 용액의 화학성분과도 관련되는 것으로 나타났다.

Na-몬모릴로나이트를 양이온 폴리머에 반응시킨 후의 시료들은 X-선회절분석에 의해 몬모릴로나이트의 d (001)값이 증가되어 나타났는데, 이는 몬모릴로나이트의 층간에 폴리머가 침투하여 폴리머-점토 복합체가 형성되었기 때문인 것으로 보인다. 특히 494C에 비하여 587C폴리머의 것이 d(001)치가 더 크게 증가되었는데, 이는 분자량이 적은 587C폴리머가 분자량이 큰 494C

폴리머 보다 층간에 침투하기 쉽기 때문에 해석된다. 그리고 494C 폴리머의 경우 X-선회절선이 약 12 및 14Å에서 이중 피크로 나타났다. 이것은 모든 몬모릴로나이트의 층간에 일률적으로 고르게 폴리머가 침투되지 않고 부분적으로 폴리머가 침투하여 층간격이 증가되었기 때문으로 생각된다. 아주 높은 폴리머 농도를 포함하는 60~600 mg/L의 넓은 농도 범위에서 모두 거의 비슷한 형태의 이중피크가 나타났다. 이러한 결과는 몬모릴로나이트의 층간에 494C 폴리머가 침투할 수 있는 범위가 비교적 제한적이기 때문으로 보인다. 즉 494C는 큰 분자이므로 몬모릴로나이트 입자의 외각 가장자리에 있는 층간 영역에만 폴리머가 침투할 수 있고 그 중심 안쪽까지는 침투가 어렵기 때문으로 사료된다. 그러나 587C 폴리머의 경우는 비교적 낮은 농도 이상에서 모두 15Å의 회절선을 나타내어 몬모릴로나이트의 모든 층간에 쉽게 폴리머가 침투하여 층간격을 일률적으로 증가시켰기 때문으로 생각된다. 이와같이 폴리머에 의해 층간격이 증가되는 시료들일수록 글리세롤 처리에 의한 팽윤성이 감소되는 것도 관찰되었다. 이것은 이미 층간에 침투한 폴리머에 의해 몬모릴로나이트의 층간내에서 글리세롤 복합체의 형성이 방해받기 때문으로 생각된다. 즉 층간내 폴리머들이 층간 사이를 결합하는 힘을 가지게 될 수 있고, 또 층간내에 폴리머가 많이 들어 있으므로 글리세롤에 의한 복합체형성의 충분한 공간이 없기 때문으로 생각된다. 587C 양이온폴리머와 반응시킨 시료들은 다른 시료들과 비교해서 건조된 후에 매우 단단한 덩이 형태로 나타났다. 즉 이것은 점토입자와 폴리머가 매우 강하게 결합되어 있기 때문으로 보인다. 이러한 결과는 아마도 587C 폴리머가 494C에 비해 상대적으로 짧은 분자이면서 또 높은 전하량을 가지기 때문에 입자들이 매우 밀접히 강하게 결합할 수 있기 때문으로 생각된다.

Ca-몬모릴로나이트에 대한 실험에서는 d(001)의 X-선회절선이 약 15Å으로 거의 변화없이 무처리의 것과 유사하게 나타났다. 이것은 폴리머들이 몬모릴로나이트의 입자 표면에 주로 흡착되고 층간으로는 잘 침투되지 못하거나 혹은 층간에 침투되더라도 이미 층간격이 크기 때문에 층간내에서 층간을 증가시킬 만큼의 복합체 형성이 잘 되지 못하기 때문으로 생각된다.

587C 폴리머 처리에 의한 시료에 있어 CEC의 감소량이 매우 많이 나타났다. 이를 X-선회절분석의 결과와 같이 생각해 볼 때 스멕타이트의 층간에 폴리머가 다

량 침투 흡착하여 층간의 대부분의 교환성양이온을 밀어내어 교환성양이온 사이트를 막아버리기 때문으로 사료된다. 494C에 의한 시료에서는 CEC의 감소량이 적고, 60 mg/L 이상의 농도에서 CEC 함량이 거의 비슷하게 나타났는데 이는 앞에서 설명한 바와 같은 폴리머의 층간침투가 한정적으로 일어났기 때문으로 생각된다.

음이온폴리머들은 모든 농도에서도 응집은 일어나지 않고 분산상태를 유지하였으며, 처리 후 시료의 XRD, IR, CEC에서도 거의 변화를 나타내지 않고 콘트롤 시료의 것과 유사한 결과를 나타냈다. 이것은 음이온 폴리머가 스멕타이트의 층간이나 표면에 흡착되지 못하고 용액과 같이 제거되었기 때문으로 생각된다.

이상과 같이 폴리머의 종류, 분자량, 전하량, 농도, 용매성분 등에 따라 몬모릴로나이트의 응집 및 흡착의 거동이 다르게 나타났다. 따라서 점토광물과 폴리머의 반응 메커니즘을 밝히고 효과적 응용을 하기 위해서는 여러 조건에 따른 더 많은 검토가 필요하다. 일반적으로 응집제로 이용되는 합성유기폴리머는 토양의 개선 및 수처리 등에 많이 이용되고 있다. 이것은 토양의 점토입자와 폴리머의 상호반응에 의한 점토의 분산 및 응집 현상이 관계된다. 예를들어 토양 중의 작은 점토입자를 폴리머에 의해 응집시키게 하므로써 토양의 유실이 방지되며 또 투수도를 증가시켜 토양을 개선할 수 있게된다. 이와같이 폴리머에 의한 점토의 응집현상은 토양개량 등의 여러 분야에 응용되므로 매우 중요하다. 국내의 지질 및 광물학 분야에서는 아직 폴리머에 대해 다소 생소한 감이 있으나, 앞으로 토양개량, 폐수처리 및 연약지반 안정화 등의 환경 및 토목에 관련된 응용분야의 폴리머 이용에 많은 관심이 요구된다.

결 론

금번 연구의 내용을 결론적으로 요약하면 아래와 같다.

1. 금번의 실험에서 양이온폴리머 용액은 몬모릴로나이트와 혼합 반응시 응집이 빠르게 일어났으나, 음이온폴리머 용액과의 혼합액은 계속 분산상태가 유지되었다. 이것은 음전하를 띠는 점토입자의 전기적인 결합과 반발력에 의한 것으로 사료된다.

2. 양이온폴리머와 반응한 후 Na-몬모릴로나이트의 층간격은 약 15Å으로 팽창되어 나타나, 폴리머가 몬모릴로나이트의 층간에 침투하여 흡착된 것으로 나타났다.

그리고 분자량이 적은 587C폴리머는 모든 층간에 잘 흡착되어 층간격을 증가시키지만, 분자량이 극히 큰 494C폴리머는 일부 층간에만 제한적으로 침투되는 것으로 나타났다.

3. Ca-몬모릴로나이트에 의한 실험에 있어서도 Na-몬모릴로나이트의 경우와 같이 양이온폴리머와의 반응에 의해 응집이 잘 일어났으나, 그 반응물의 층간격은 약 15Å으로 거의 변화없이 무처리의 것과 유사하게 나타났다.

4. 양이온폴리머를 처리한 시료에서 CEC가 감소되었으며, 특히 587C폴리머에서는 CEC의 감소량이 매우 크게 나타났다. 이는 몬모릴로나이트의 층간에 폴리머가 다량 침투하여 교환성양이온의 사이트를 막아버리기 때문으로 사료된다.

5. 음이온 폴리머를 처리한 시료는 XRD, IR, CEC의 분석결과, 거의 변화를 나타내지 않았다. 이것은 음이온폴리머가 몬모릴로나이트의 층간 이나 표면에 흡착되지 못하기 때문으로 생각된다.

6. 몬모릴로나이트와 폴리머용액과의 혼합에 의한 응집 거동 및 반응물의 특성은 폴리머의 종류, 분자량, 전하량, 농도, 용매성분 등의 조건에 따라 다르게 나타났다.

사 사

본 연구는 1997년도 학술진흥재단의 자유공모 학술연구비(과제번호: 1997-001-D00396)에 의해 수행되었으며, 이에 감사한다.

참고문헌

- Aly, S.M. and Letey, J. (1988) Polymer and water quality effects on flocculation of montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 52, p. 1453-1458.
- Barvenik, F.W. (1994) Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Science*, v. 158, p. 235-243.
- Ben-Hur, M. (1994) Runoff, erosion, and polymer application in moving-sprinkler irrigation. *Soil Science*, v. 158, p. 283-290.
- Ben-Hur, M., Malik, M., Letey, J., and Mingelgrin, U. (1992) Adsorption of polymers on clays as affected by clay charge and structure, polymer properties, and water quality. *Soil Sci.*, v. 153, p. 349-356.
- Greenland, D.J. (1972) Interactions between organic polymers and inorganic soil particles. In *Proceedings Symposium on the Fundamentals of Soil Conditioning*. M. DeBoot (ed.). State University of Ghent, Faculty of Agricultural Science.
- Harris, R.F, Chesters, G., and Allen, O.N. (1966) Organics of soil aggregation. *Adv. Agron.*, v. 18, p. 107-169.
- Helalia, A.M. and Letey J. (1988) Cationic polymer effects on infiltration rates with a rainfall simulator. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 52, p. 247-250.
- Jackson, M.L. (1974) *Soil chemical analysis-advanced course*. Publ. by author, Dept. of Soil, Univ. of Mortland, M.M. (1970) Clay-organic complexes and interactions. *Advances in Agronomy*, v. 22, p. 75-117.
- Mortland, M.M. (1970) Clay-organic complexes and interactions. *Advance in Agronomy*, v. 22, p. 75-117.
- Sato, T. and Ruch R. (1980) *Stabilization of colloidal dispersions by polymeric adsorption*. Marcel Dekker, New York.
- Theng, B.K.G. (1979) *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier, Amsterdam, 362 p.
- Theng, B.K.G. (1982) *Clay-polymer interaction: summary and perspectives*. *Clays & Clay Miner.*, v. 30, p. 1-10.

1999년 2월 18일 원고접수, 1999년 3월 22일 게재승인.