

헥토라이트 점토의 수열합성 및 특성

이석기* · 구광모* · 이정훈 · 이병교
*경일대학교 공업화학과, 경북대학교 무기재료공학과
(2000년 9월 15일 접수)

Synthesis and Characteristics of Hectorite Clay by Hydrothermal Process

Suk-Kee Lee*, Kwang-Mo Koo*, Jung-Hun Lee and Byung-Kyo Lee

*Dept. of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received September 15, 2000)

초 록

Si-Mg 침전물, LiOH, NaOH로 부터 제조한 슬러리의 수열반응으로 헥토라이트 점토를 합성하였다. 수열합성의 온도와 반응 시간에 따른 합성헥토라이트 점토의 화학적 조성과 결정형태를 조사하였고, 합성헥토라이트 0.2~1.0% 수분산액의 투과도와 입경을 UV-VIS 분광광도계와 투과전자현미경으로 각각 측정하였다. 합성헥토라이트 수분산액의 투과도와 유동성은 250°C, 6시간의 합성조건과 Si/Mg/Li/Na=8.0/5.4/0.6/0.6의 조성에서 최대치를 나타내었고, Mg/Si=5.4/8.0의 슬러리 조성으로부터 합성된 헥토라이트(Hec-6)가 최적의 투명성과 용액점도를 나타내었다. 또한 Hec-6의 수분산액은 높은 전단력에서 낮은 점도의 출상으로 전환됨으로써 요변성을 나타내었고, 1.0% Hec-6/sodium carboxymethyl cellulose(50/50) 혼합용액은 전단력이 1.0 s⁻¹ 이상에서 1.0% Hec-6 수분산액보다 더욱 높은 점도를 나타냄으로써 점도의 상승효과가 나타났다.

ABSTRACT

Hectorite clays were synthesized by the hydrothermal reaction of slurries prepared from Si-Mg precipitates, LiOH and NaOH. The chemical composition and the crystal shape of synthetic hectorite clays were investigated with the hydrothermal synthesis temperature and the reaction time. The transmittance and the particle size of synthetic hectorite dispersions on the range of 0.2~1.0% were measured by UV-VIS spectrophotometer and TEM, respectively. The transmittance and the rheological properties attained their maxima for materials synthesis at 250°C in 6h and at system composition of Si/Mg/Li/Na=8.0/5.4/0.6/0.6, the synthetic hectorite(Hec-6) produced from a slurry composition of Mg/Si=5.4/8.0 showed optimum transparency and solution viscosity. Also, Hec-6 dispersions showed the thixotropic property as conversion of low viscosity sol in high shear rate. And 1.0% mixed solution of Hec-6/sodium carboxymethyl cellulose(50/50) has a synergistic effect of the viscosity higher than the viscosity of 1.0% Hec-6 dispersion at a shear rate of over 1.0 s⁻¹.

Key words : Synthetic hectorite clay, Hydrothermal reaction, Transparency, Rheological property, Thixotropy

1. 서 론

천연점토의 이용이 세라믹산업을 비롯하여 제지, 섬유, 화장품, 의약, 농약 등 다양하고, 그 수요가 급격히 증가되어 전 세계적으로는 양질의 점토가 고갈되어 감으로서 이를 극복하기 위해 합성점토의 개발 및 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁶⁾ Smectite 미네랄, 즉 벤토나이트, 사포나이트, 헥토라이트 등은 수팽윤성, 수분산성, 양이온 교환능 및 유무기 복합체 형성능이 우수하여 공업적인 겔화제(gelling agent)로서 그 이용도가 높다. 그러나 천연 smectite는 미네랄 및 전이금속 등의 불순물이 함유되어 있기 때문에 수분산 용액에서 낮은 수팽윤성과 낮은 수분산 투명성을 나타낸다. 이러한 천연점토의 단점을 보완하기 위해 유사한 smectite 점

토를 합성하여 제품으로 적용하고 있으나, 연구자들⁷⁻¹²⁾이 합성한 점토는 낮은 투명성, 매우 약한 겔 형성능 그리고 제품의 유동성 저하 등의 문제점을 안고 있다.

최근 안료(pigment), 증점제(thickener) 및 유동성 개선제(rheology modifier)의 공업적인 용도로 사용되는 수팽윤성 헥토라이트 점토(water swellable hectorite clay)는 수용액중에서 유기물과 복합물¹³⁻¹⁵⁾을 형성할 수 있는 능력을 보유하고 있기 때문에 Newmann,¹⁾ Daimon,²⁾ Olphen,³⁾ Sugimori,⁸⁾ Ramsey,⁹⁾ Torii¹¹⁾등의 많은 연구자들이 유동학적 측면과 분광학적측면에 초점을 맞추어 연구하고 있다. 그러나 합성헥토라이트의 우수한 기능성에도 불구하고 각종 제품의 용도에 맞는 투명성과 유동성의 조절이 어렵기 때문에 국내에서는 헥토라이트의 합성 및 특성에 관한 연구보고는

없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 칼라인쇄지, 식품포장재, 천연섬유 등과 같은 재료의 표면코팅제용 무기안료로서 사용되는 점토중에서 수팽윤성과 수분산 투명성이 우수한 헥토라이트 점토를 수열법으로 합성하였다. 합성한 헥토라이트는 수열 반응조건에 따라 점토의 조성과 입경을 조사하였고, 수분산액 중에서의 투명성 및 전단력에 따른 점도를 측정하여 유용화적인 성질을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구의 합성점토를 제조하기 위한 출발원료로서 sodium silicate($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 덕산화학제), magnesium chloride($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 동양화학제), sodium hydroxide (NaOH, 대종화학제), lithium hydroxide($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 약리화학제)를 정제없이 사용하였고, 용매로는 2회 증류한 2차 증류수를, 촉매로는 NH_4OH (덕산화학제)를 사용하여 Fig. 1 과 같은 방법으로 실험을 행하였다.

2.2. Si-Mg gel의 합성

500 ml 삼각플라스크에 sodium silicate를 넣고 증류수로 용해한 후 질산을 첨가하여 acidic silicate 용액을 만들었고, 이 silicate 용액에 증류수에 용해된 magnesium chloride를

첨가하여 산성용액을 제조하였다. 제조한 산성용액에 촉매인 암모니아수를 서서히 첨가하고, 4시간동안 교반하여 겔상인 Si-Mg 침전물($\text{Si/Mg}=8.0/5.0\sim 6.5$)을 만들었다.

2.3. Hectorite의 수열합성

수열반응은 고압반응기(autoclave, Parr사, 4843 model, 용량 500 ml)를 사용하여 다음과 같이 헥토라이트를 합성하였다. 제조한 Si-Mg gel의 부산물을 없애기 위해 증류수로 세척과 여과과정을 5회 반복하였고, 정제한 Si-Mg gel에 증류수 250 ml와 sodium hydroxide ($\text{Si/Na}=8.0/0.7\sim 1.5$)와 lithium hydroxide($\text{Si/Li}=8.0/0.5\sim 1.5$)를 첨가하여 슬러리를 만들어 autoclave에 넣고, Fig. 1에 나타난 바와 같이 $200\sim 250^\circ\text{C}$, 2~6시간 반응시킨 후 80°C 에서 32시간 건조하였다. 건조물을 증류수로 세척한 후, 백색의 미세분말 헥토라이트 시료를 얻었다. Table 1에 합성헥토라이트 6종 Hec-1~Hec-6의 수열합성 조건 및 화학적 조성을 나타냈다.

2.4. 합성시료의 분석

수열법으로 합성된 헥토라이트는 X-선 회절분석기(XRD, Mac Science사, M03-XHF)를 사용하여 회절각 $5^\circ\sim 65^\circ$ 범위에서 합성시료의 상(相)을 확인하였다. 또한 시료의 화학 조성분석은 X-선 형광분석기(XRF, Philips사, PW2400)로 행하였다. 합성시료의 입자의 크기와 형상은 입도분석기(PSA, Shimadzu사, SACP3) 및 시차주사현미경(SEM, Jeol사, JSM5400)으로 관찰하였다. 시료의 TG-DTA(Rigaku사, 8078G2) 분석은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 행하였다.

2.5. 수분산 투명성 및 수팽윤성 관찰

시료의 수분산 투명성을 관찰하기 위해 서로 농도가 다른 몇 가지 수분산액(0.2~1.0%)을 제조하여, UV-VIS 분광광도계(Shimadzu사, UV-2401PC)로 500 nm 파장의 빛에 대

Table 1. The Condition of Hydrothermal Synthesis and Chemical Composition of Synthetic Hectorite Clays

Sample	Hydrothermal condition		Chemical composition ^{a)} (%)			
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	Si	Mg	Na	Li
Starting slurry	25	4	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-1	200	2	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-2	200	4	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-3	200	6	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-4	250	2	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-5	250	4	8.0	5.4	0.6	0.6
Hec-6	250	6	8.0	5.4	0.6	0.6

^{a)} Quantitative analysis by XRF.

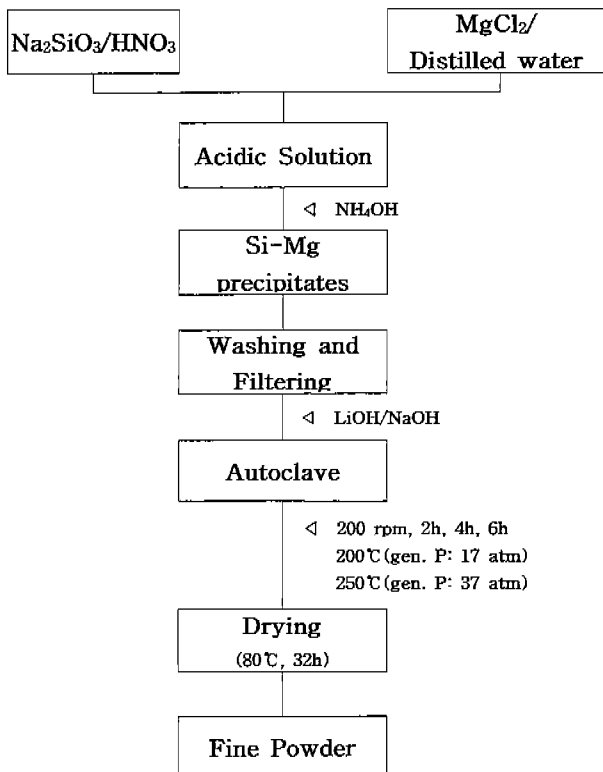


Fig. 1. Schemetic diagram of experimental procedure.

한 투과도를 측정하였다. 또한 시료의 수분산액에서 팽윤된 입자 및 크기를 관찰하고자 투과전자현미경(TEM, Hitachi 사, H-7100)을 사용하였다.

2.6. 유동학적 성질 측정

시료의 수분산 농도에 따른 유동성 변화를 살펴보고, 유기증점제로 사용되는 sodium carboxymethyl cellulose (CMC, 약리화학제)와의 증점효과를 비교하기 위해 1.0%와 2.0%의 시료 수분산액, 1.0% CMC 및 1.0% 합성헥토라이트/CMC(50/50) 혼합용액을 각각 제조하였다. 제조된 수분산액은 plate형의 레오미터(Rheometer, Physica사, UDS200)를 사용하여 전단력(shear rate)이 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ 범위에서 25°C의 용액점도(solution viscosity, cP)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 헥토라이트 점토의 합성온도와 시간의 변화

본 실험에서 수열반응으로 합성한 헥토라이트 점토는 물에 대한 친화성이 매우 높아 상온에서 수팽윤성 겔(gel)을 형성한다. Fig. 2는 출발물질인 Si-Mg 침전물과 수열반응조건에 따른 헥토라이트 점토의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 수열법으로 합성된 헥토라이트는 결정성이 아주 작은 smectite와 유사한 구조를 나타내었다. 합성헥토라이트의 XRD 패턴은 broad하고, 낮은 강도의 회절상을 이루면서 무정형을 나타내었고, Torii 등¹¹⁾이 합성한 헥토라이트의 XRD 패턴과 거의 일치하였다. 본 연구에서 목적하는 합성 점토는 수분산액에서 우수한 투명성 및 증점효과를 나타내는 합성헥토라이트를 필요로 한다. 따라서 Si/Mg, Si/Na 및

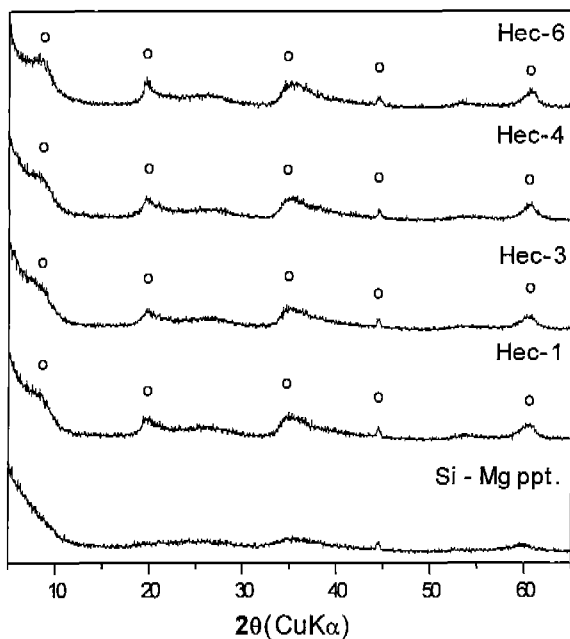
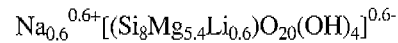


Fig. 2. XRD patterns of synthetic hectorite clays.

Si/Li의 조성비를 달리하여 실험한 결과, Si/Mg/Li/Na=8.0/5.4/0.6/0.6의 화학조성에서 투명성이 가장 우수하였기 때문에 이 조성으로 헥토라이트를 합성하였다. 또한 Si-Mg 슬러리의 조성비를 8.0/5.0~6.5의 범위로 변화시켜 합성한 결과, Mg의 양이 증가할수록 투명성은 감소하였고 Si/Mg=8.0/5.4의 조성에서 투명성이 가장 우수하였다. Table 1에는 Si-Mg 슬러리와 수열합성조건이 서로 다른 6종 합성헥토라이트의 X선 형광분석(XRF)에 의한 화학적 조성을 나타내었고, 합성한 헥토라이트 점토의 조성은 Si-Mg 슬러리와 일치함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 합성한 헥토라이트 점토의 화학식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이전 연구자들¹⁵⁾이 합성한 헥토라이트의 화학식은 $\text{Na}_{0.7}^{0.7+}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7-}$ 로서 보고되어 합성한 헥토라이트의 조성과 유사하였다. 한편, 이상적인 헥토라이트의 결정구조는 4개의 사면체로 배열된 Si 원소들의 두층사이에 6개의 육면체 Mg이온들로 구성된 unit cell의 trioctahedral smectite 구조를 가지고, 합성 헥토라이트는 이들 unit cell내에 20개의 산소원소와 4개의 수산기에 의해서 균형을 이루고 있다고 보고하고 있다.¹⁴⁾

Fig. 3은 각 반응온도에서 6시간 동안 합성한 헥토라이트

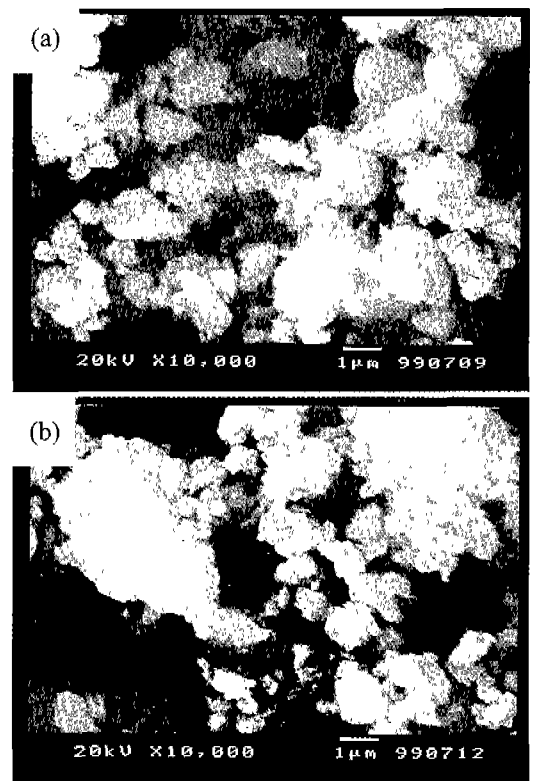


Fig. 3. SEM photographs of synthetic hectorite clays: (a) Hec-3, (b) Hec-6.

점토 (a) Hec-3과 (b) Hec-6의 전자현미경(SEM) 사진으로서 수열법으로 합성한 헥토라이트 점토는 미립자상의 무정형을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 반면에 천연 헥토라이트의 1차 입자의 크기는 0.4-1.0 μm 으로서 판상의 결정성 입자를 가지며, 미네랄 및 전이금속 등의 불순물이 포함되어 있기 때문에 각종 색깔을 나타낸다고 알려져 있다. 한편 Fig. 3에서 알 수 있듯이 본 실험에서 합성한 헥토라이트 점토는 백색의 분말로 얻어졌으며, 입도분석기로 분석한 1차 입자의 크기는 0.01~0.1 μm 범위였다. 또한 200°C에서 합성한 Hec-3 보다 250°C의 Hec-6의 입자들이 더 크게 aggregation되어 있는 현상을 볼 수 있고, 이 현상은 3.2절에서도 언급되었지만 본 실험에서 수행한 수열합성조건 중에서 250°C, 6시간이 수팽윤성과 수분산 투명성이 우수한 헥토라이트 점토를 합성할 수 있는 최적의 조건이라고 할 수 있다.

Fig. 4에 합성한 헥토라이트 Hec-6의 TG-DTA 열분석 결과를 나타내었다. Fig. 4의 thermogram에서 알 수 있듯이 700~800°C 부근에서 헥토라이트의 수산기에 의한 dehydration이 일어났음을 알 수 있으며, 750°C의 발열피크는 헥토라이트가 보다 치밀한 구조로의 전이¹¹⁾에 기인한 것으로 생각된다.

3.2. 합성헥토라이트의 수분산 투명성 및 유동성

본 실험에서 합성한 헥토라이트 점토를 칼라인쇄지, 식품포장재 및 섬유 등 각종 재료의 표면코팅제용 무기안료 및 증점제(thickener)로 사용하기 위해 수팽윤성, 수분산 투명성 및 유동학적 성질을 조사하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 200°C와 250°C에서 2 h, 4 h, 6 h 동안 반응시킨 헥토라이트 0.2~1.0% 수분산액의 500 nm 파장의 빛에 대한 투과도를 측정하여 각각 도시한 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 200°C에서 2 h, 4 h 합성한 헥토라이트 수분산액(Hec-1, Hec-2)의 투과도는 6 h의 Hec-3 보다 전체 농도범위에서 낮게 나타났다. Fig. 6에서 250°C

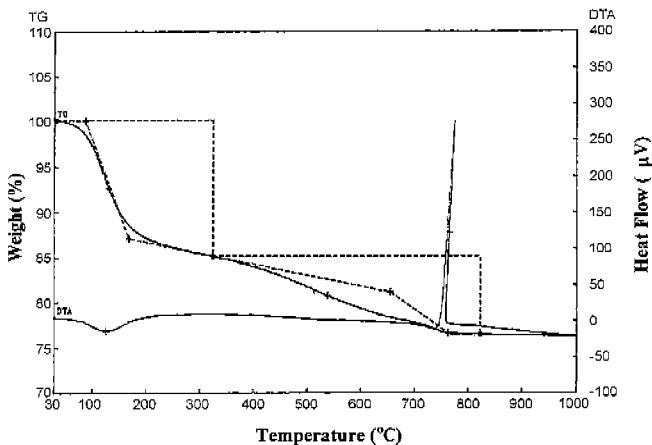


Fig. 4. TG-DTA thermogram of synthetic hectorite clay Hec-6.

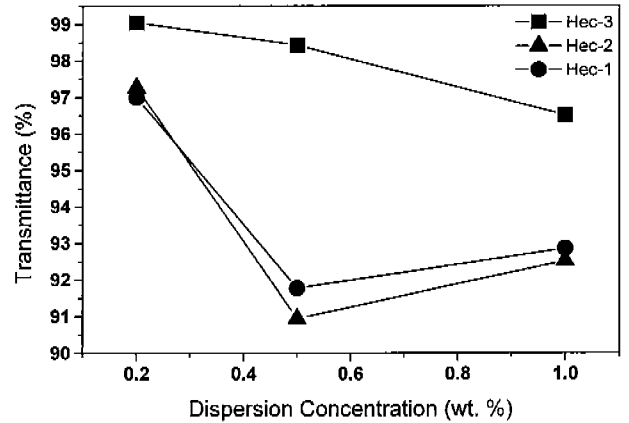


Fig. 5. Transmittance in dispersions of synthetic hectorite clays at 200°C.

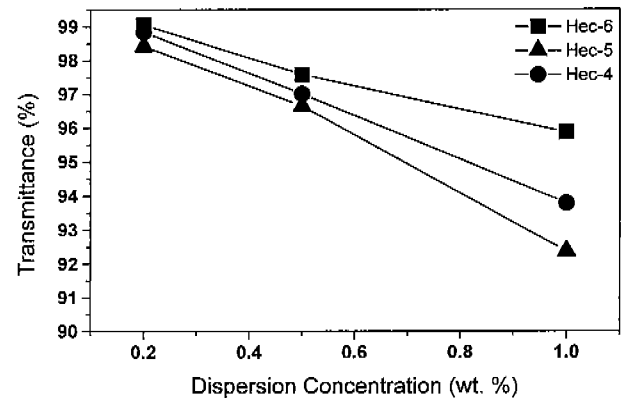


Fig. 6. Transmittance in dispersions of synthetic hectorite clays at 250°C.

의 조건으로 합성한 헥토라이트 수분산액(Hec-4~Hec-6)의 투과도는 농도가 증가할 수록 감소하였으며, 또한 200°C에서 합성한 헥토라이트의 수분산액(Fig. 5)보다 농도에 따른 투과도가 높다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 합성헥토라이트 수분산액의 투명도를 분광법으로 조사한 결과, 수열합성조건이 200°C와 250°C에서 6시간 반응시킨 Hec-3과 Hec-6의 투명도가 가장 우수하게 나타났다.

Fig. 7은 합성헥토라이트 수분산액의 수분산 투명성과 수팽윤된 입자의 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다. Fig. 7에서는 수열반응조건에 따른 헥토라이트의 수팽윤된 겔입자를 확인할 수 있고, 수팽윤된 1차 입자는 투명하며, 서로 aggregation이 되어 2차 입자를 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 수팽윤된 2차 입자의 크기는 250°C의 합성헥토라이트((a), (b), (c))가 200°C의 합성헥토라이트((d), (e), (f))보다 크게 나타났다. 또한 수열반응 시간이 증가함에 따라 수팽윤된 2차 입자의 크기가 커짐을 알 수 있고, 본 실험의 합성헥토라이트 중에서 Hec-6의 입자크기가 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

합성한 헥토라이트 점토가 각종재료의 표면코팅용 증점제

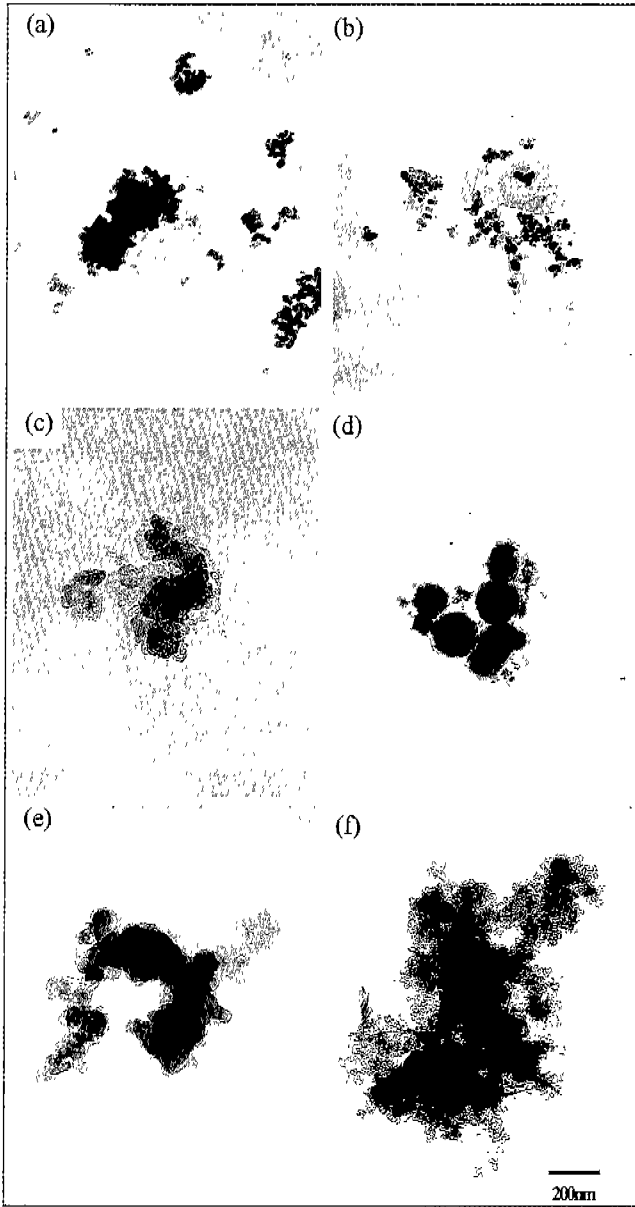


Fig. 7. TEM photographs(× 50000) of synthetic hectorite dispersions: (a) Hec-1, (b) Hec-2, (c) Hec-3, (d) Hec-4, (e) Hec-5, (f) Hec-6.

(thickener)로서의 역할을 검토하기 위해, 합성헥토라이트 수분산액의 유동학적 성질을 상온에서 레오미터를 사용하여 조사하였다. Fig. 8은 250°C, 6 h의 조건으로 합성한 Hec-6의 1.0%와 2.0% 수분산액의 전단력에 따른 점도변화를 측정한 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 전단력이 낮은 10^{-2} s^{-1} 에서의 헥토라이트 수분산액의 점도는 $2 \sim 10 \times 10^5 \text{ cP}$ 를 나타내었으나, 10^2 s^{-1} 의 높은 전단력에서의 점도는 단지 30~100 cP로서 아주 급격하게 감소하였다. 이 현상에서 합성헥토라이트의 수분산액은 매우 낮은 전단력하에서는 겔(gel)상으로 존재하지만, 전단력이 높아질 수록 흐름에 대한

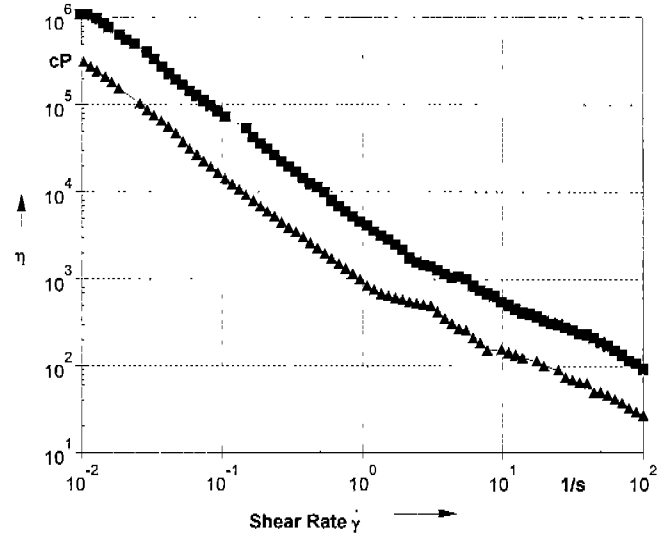


Fig. 8. Relationship between the shear rate and the solution viscosity in dispersions of Hec-6. ▲: 1% Hec-6, ■: 2% Hec-6.

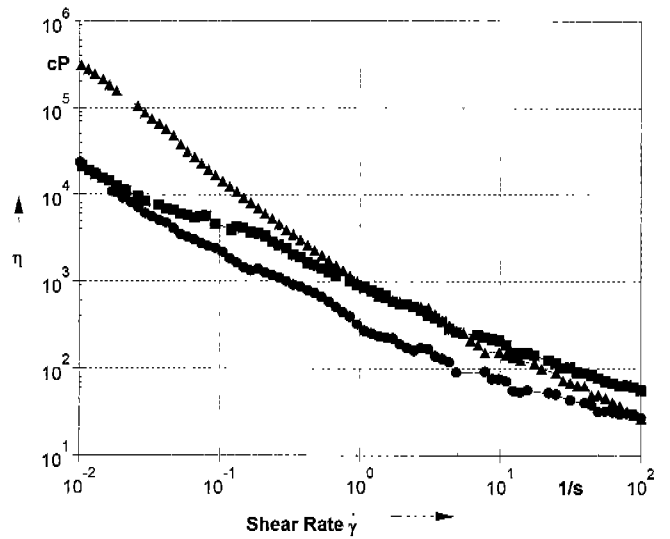


Fig. 9. Relationship between the shear rate and the solution viscosity in 1% dispersions of Hec-6, CMC, and Hec-6/CMC(50/50). ▲ : Hec-6, ● : CMC, ■ : Hec-6/CMC(50/50).

저항이 아주 작아지기 때문에 점도가 낮은 졸(sol)상으로 상전이가 일어난다는 사실을 알 수 있었다. 합성헥토라이트의 수분산액은 상온에서 방치시에는 겔상을 형성하였다가 전단력이 증가함에 따라 졸상태로 변화하는 요변성(thixotropy)을 함유한다고 할 수 있다. 결국 표면코팅제의 증점제로서 적용 가능할 것이며 더불어 코팅제의 저장안정성(storage stability)을 증대시킬 수 있을 것이라고 예상된다.

합성헥토라이트(Hec-6), 셀룰로스계 증점제인 sodium carboxymethyl cellulose(CMC) 및 Hec-6/CMC 혼합용액의 전단력에 따른 유동성을 측정한 것이 Fig. 9이다. Fig. 9에

서 1.0% Hec-6와 1.0% CMC 용액은 낮은 전단력(10^2 s^{-1})과 높은 전단력(10^2 s^{-1})에서 점도의 차이가 각각 $2 \times 10^4 \text{ cP}$, $2 \times 10^5 \text{ cP}$ 로서 약 10배의 차이가 났으며, 이 결과는 합성헥토라이트 Hec-6의 요변성에 기인한 것으로 생각된다. 그리고 특이하게 1.0% Hec-6/CMC(50/50) 혼합용액은 전단력이 1.0 s^{-1} 이상에서부터 1.0% Hec-6보다 더욱 높은 점도를 나타내었다. 이 현상으로 부터 합성헥토라이트(Hec-6)와 CMC를 혼합하여 사용하면 증점제로서 용액점도를 더욱 높이는 상승효과(synergistic effect)가 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

Si-Mg 침전물, LiOH, NaOH로 부터 제조한 슬러리의 수열반응으로 헥토라이트 점토를 합성하였다. 수열합성의 온도, 반응시간에 따른 합성헥토라이트 점토의 화학적 조성, 결정형태를 조사하였다. 또한 합성헥토라이트 수분산액의 수분산 투명성, 수팽윤 입경을 측정하였으며, 더불어 유동학적 성질을 전단력에 따른 점도의 변화로 측정한 결과, 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

합성헥토라이트 점토는 250°C , 6 h의 합성조건과 Si/Mg/Li/Na=8.0/5.4/0.6/0.6의 화학적 조성에서 수분산액의 투과도와 입경이 최대치를 나타내었고, Mg/Si=5.4/8.0의 슬러리 조성에서 증점제로 사용하기에 적합한 수분산 투명성과 용액 점도를 나타내었다. 또한 합성헥토라이트(Hec-6)의 수분산액은 높은 전단력에서 낮은 점도의 출상으로 전환되는 요변성(thixotropy)을 나타내었고, 1% Hec-6/sodium carboxymethyl cellulose (50/50) 혼합용액은 전단력이 1.0 s^{-1} 이상에서 1% Hec-6 보다 더욱 높은 점도를 나타냄으로서 점도의 상승효과(synergistic effect)가 나타났다.

REFERENCES

1. B. S. Neumann and K. G. Sansom, "The Formation of Stable Sols from Laponite: a Synthetic Hectorite-like Clay,"

Clay Minerals, 8, 398-404 (1970).
 2. N. Daimon and K. Kitajima, "Mica Production Method of Its Dispersion," JP 51-24598 (1976).
 3. H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," 2nd Ed., pp. 95-103 Wiley, New York, 1977.
 4. 김남일, 박계혁, 정창주, "미정질 Alumino-Silicate로부터 수열반응에 의한 Kaolinite질 인공점토의 합성에 관한 연구," *요업학회지*, 31(9), 1076-1086 (1994).
 5. 이용상, 이상훈, "수열반응에 의한 인공점토의 합성연구(I) 강화도산 백운모질 풍화 화강암의 수열처리," *요업학회지*, 32(1), 71-82 (1995).
 6. 이용상, 이상훈, "수열반응에 의한 인공점토의 합성연구(II) 경남 산청산 화장석으로부터 인공점토의 수열합성에 관한 연구," *요업학회지*, 32(6), 735-747 (1995).
 7. W. Alexander and N. Ill, "Hydrogen Enriched Water Swellable Clay Having Reduced Acid Demand and Stable at Low pH," USP 4,514,510 (1985).
 8. K. Sugimori, "Synthetic Clays," *Nendo Kagaku*, 26, 127-137 (1986).
 9. J. D. F. Ramsey, "Colloidal Properties of Synthetic Hectorite Dispersions I. Rheology," *J. Colloid and Interface Science*, 109(2), 441-447 (1986).
 10. N. Tadahisa, U. Koichi, O. Masahide, S. Teiji, T. Masanori and N. Hitoshi, "Synthesis of Hectorite," JP 62-59518 (1987).
 11. K. Torii and T. Iwasaki, "Synthesis of Hectorite," *Clay Science*, 6, 1-16 (1987).
 12. C. J. Van Oss, R. F. Giese and P. M. Constanzo, "DLVO and non DLVO Interactions in Hectorite," *Clays and Clay Colloids*, 38(2), 151 (1990).
 13. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes," Chap. 1, Elsevier, 1979.
 14. P. K. Jenness, "Synthetic Clay Rheology Modifiers for Water Based Coatings," pp. 217-231, The Royal Society of Chemistry, UK, 1995.
 15. D. C. McCarthy, D. C. Taber and D. D. Bowers, "Synthetic Hectorite Coated Flexible Film." USP 5,523,338 (1996).