

벤토나이트 유동성 개질제의 제조 및 특성

이석기* · 구광모* · 양경수** · 박성우 · 이병교†

경북대학교 무기재료공학과

*경일대학교 공업화학과

**경북대학교 고분자공학과

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 23일 승인)

Preparation and Characterization of Bentonite Rheology Modifiers

Suk-Kee Lee*, Kwang-Mo Koo*, Kyung-Su Yang**, Sung-Woo Park and Byung-Kyo Lee†

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

**Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 23, 2002)

초 록

몬모릴로나이트군의 벤토나이트(BEN)와 첨가제로서 폴립제 및 음이온 계면활성제를 배합하여 6종의 수팽윤성 BEN 유동성 개질제(WSB-1~WSB-6)를 제조하였다. 제조한 WSB의 평균입경, 입자형태, 용액점도, 수팽윤성 및 첨가제에 따른 점도를 각각 측정하였고, WSB의 유동학적 거동을 레오메타를 이용하여 조사하였다. WSB-1의 점도는 pH가 낮을수록 BEN의 평균입경이 작을수록 각각 증가하였고, 폴립제로서 Na_2CO_3 를 처리한 WSB-2의 점도가 가장 높게 나타났다. 이 결과는 WSB에 포함된 BEN 입자가 edge-to-face의 구조로 재배열이 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 WSB에 폴립제 및 음이온 계면활성제가 포함된 WSB-4, WSB-5 및 WSB-6은 전단력에 따라 점도의 변화가 거의 없는 졸(sol)상으로 존재하지만, 음이온 계면활성제로서 Tetrasodium Pyrophosphate(TSPP)를 첨가한 WSB-3의 경우는 전단력에 따른 점도가 1000배의 차이가 남으로서 요변성(thixotropy)을 나타내었고, 이 결과로부터 TSPP의 음이온이 WSB-3에 포함된 BEN 입자의 edge에 배열된다고 설명할 수 있다.

ABSTRACT

Six different composition of water-swallowable bentonite rheology modifiers(WSB-1~WSB-6) were prepared by the compounding of peptizers and anionic surfactants as an additives with Bentonite(BEN) of montmorillonite group. Average particle size, particle morphology and water-swallowability of WSB and the viscosity with additives were measured, respectively. And the rheological behavior of WSB were investigated using the rheometer. The viscosity of WSB-1 increased with decreasing both pH and average particle size of BEN, WSB-2 treated Na_2CO_3 as a peptizer showed the maximum viscosity. These results can be interpreted cause for rearrangement as the edge-to-face structure of BEN particles containing WSB. Also, WSB-4~WSB-6 containing both peptizer and anionic surfactant was sol phase that their viscosity was not nearly with the shear rate, however, WSB-3 containing Tetrasodium Pyrophosphate(TSPP) as an anionic surfactant showed the thixotropy by the viscosity difference of 1000 times with the shear rate. From this result, the anions of TSPP can be explained to arrange in edge of BEN particles containing WSB-3.

Key words : Bentonite, Rheology modifier, Peptizer, Anionic surfactant, Thixotropy

1. 서 론

일반적으로 셀룰로오스(cellulose)계의 유기물 증점제(thickener)가 수성 및 유화제품용 유동성 개질제(rheology modifier)로서 많이 사용되고 있다. 그러나 셀룰로오스계 증점제가 포함된 수성 및 유화제품은 1개월 이상 보관시

상분리(phase separation) 현상이 나타날 뿐만 아니라 낮은 분산안정성 및 저장안정성으로 완제품의 품질을 저하시키는 고질적인 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점들로 인하여 산업체 현장에서의 작업성 및 완제품의 품질관리가 어려운 실정에 있다. 따라서 시판되고 있는 수성 및 유화제품의 제반물성중에서 상분리 현상을 방지할 수 있고, 각종 가공첨가제와 배합(compounding) 및 상용성(compatibility)이 우수하며, 요변성(thixotropy)을 함유한 증점제로서 새로운 유동성 개질제(rheology modifier)의 개발이 절실히 요구되고 있다.

†Corresponding author : Byung-Kyo Lee

E-mail : leebk@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5633 Fax : +82-53-950-5645

최근 층상실리케이트(phyllsilicate) 구조를 가지는 규산염계 스멕타이트(smectite) 광물, 즉 몬토릴로나이트(monmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 벤토나이트(Bentonite: BEN), 사포나이트(saponite) 등은 수팽윤성(water-swelling), 수분산성, 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity: CEC)이 우수하다. 이러한 점토광물을 나노스케일 sheet상의 기본단위로 박리(exfoliation)하여 고분자에 분산하거나 혹은 고분자를 삽입(intercalation)시킴으로서 열가소성수지, 탄성체, 고분자 코팅분야 등에 이용할 수 있는 무기/유기 나노복합재료의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 수팽윤성 규산염계 점토는 수성 및 유화제품의 겔화제(gelling agent), 증점제, 유동성 개질제 등으로 그 공업적인 이용가치가 높은 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁹⁾ 그러나 천연의 점토는 수분산액에서 낮은 분산투명성을 나타내므로 각종 재료에 표면처리하기 위해서 많은 불순물을 제거하여야만 고유의 기능을 나타낼 수 있다.^{10,11)} 이러한 천연점토의 단점을 보완하기 위해서 수팽윤성이 우수한 점토를 합성하여 쓸 수 있고, 또한 시판되는 점토를 정제하여 사용할 수도 있다. 표면처리용 유화제품, 섬유 및 제지용 수성코팅제, 세라믹 표면처리제 등을 실용적으로 많이 응용하기 위해서 수팽윤성 점토의 유동학적인 성질을 이해하는 것이 무엇보다 중요하며 플립제(peptizer), 양이온 및 음이온 계면활성제(surfactant)의 첨가에 따른 유동학적인 연구가 많이 보고되어지고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

본 연구에서는 양이온 교환능 및 무기/유기 복합체 형성능이 우수하고, 인체에 무해하며 환경친화적인 규산염계 점토광물 중 국내에서 생산되는 BEN을 산-염기로 정제한 후, 플립제 및 음이온 계면활성제를 배합하여 수팽윤성 BEN(Water Swellable Bentonite : WSB) 유동성 개질제 6종을 제조하였다. 제조한 유동성 개질제 WSB의 각종 물성 및 표면형상을 관찰하였고, pH 및 BEN 입경에 따른 WSB의 분산성을 살펴 보았으며, 플립제 및 음이온 계면활성제의 효과를 전단력에 따른 유동학적인 거동으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 원료 및 재료

본 연구의 점토 유동성 개질제인 WSB 제조에 사용한 국산 벤토나이트(BEN, 왕표화학제)는 평균입경이 10 μm 내외인 것을 사용하여 이전 연구¹⁵⁾에서와 같이 산-염기 전처리 과정을 거쳐 정제하였다. 먼저 0.1 N HCl에 일정량의 BEN을 투입하여 80°C에서 1시간 동안 교반하고, 상기 용액을 증류수로 3회 세척한 후, 0.1 N NaOH로 80°C 및 1시간 동안 중화하고 증류수로 3회 세척하였다. 산-염기 처리된 BEN은 80°C에서 24시간 건조한 후 ball mill로 분쇄하였고, 정제된 BEN 분말의 평균입경은 2.50 μm였

다. 또한 BEN 입경의 영향을 고찰하고자, 정제분말을 수화하여 시간에 따라 원심분리(1800 rpm, 10~30분)한 상층액에서 얻어진 BEN의 입경은 0.28~0.45 μm의 범위로 나타났다.

플립제로서 sodium carbonate(Na₂CO₃, 동양화학제), sodium silicate(Na₂SiO₃, 동양화학제)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또한 정제된 BEN의 수분산성을 향상시키기 위해 음이온 계면활성제(anionic surfactant)로서 Tetrasodium Pyrophosphate(TSPP, Na₂P₂O₇, 시그마제), sodium hexametaphosphate(SPP, (NaPO₃)₆, 동양화학제), 및 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, 대정화학제)를 정제없이 그대로 사용하였다. WSB의 pH는 묽은 H₂SO₄과 NaOH로서 1.0~12.0의 범위로 조절하였다.

2.2. WSB의 제조

본 연구에서는 전술한 바와 같이 산-염기로 정제 및 건조된 BEN 분말과 증류수를 혼합하여 전동교반기(600 rpm)로 상온에서 6시간 동안 교반하고 수분산시켜 BEN을 수화시킨다. 수화된 BEN 수용액을 12시간 동안 숙성시킨 후, 상층액을 3회 조용히 따르기(decantation)하여 WSB-1을 제조하였다. 제조한 WSB-1에 과량의 7.0% Na₂CO₃ 플립제 용액을 첨가하고 24시간 숙성한 후, 증류수로 3회 세척하여 WSB-2를 제조하였고, 또한 이온강도가 다른 플립제로써 다양한 농도의 Na₂SiO₃ 용액을 처리하여 WSB를 제조하였다. 한편, WSB-2에 음이온 계면활성제인 TSPP, SPP 및 SDS를 첨가하고 전동교반기(>1000 rpm)로 30분간 배합하여 WSB-4~WSB-6를 각각 제조하였고, WSB-3는 WSB-1에 1.0% TSPP만 첨가하여 제조하였다. WSB의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었고, Table 1에는 제조한 WSB 6종의 조성을 나타내었다.

본 연구자들이 수팽윤성 점토를 함유한 수성코팅제 제조에 관한 이전 연구들^{16,17)}에서 설명한 바와 같이 제조한 WSB는 수분산된 BEN 입자의 층상구조에 삼투압과 첨가제(플립제 및 음이온 계면활성제)에 의한 정전기적 인력의 발생으로 인하여 분리(separation) 및 박리(exfoliation) 현상이 발생하고, BEN 입자 표면(face)의 음전하와 가장자리(edge)의 양전하에 의해서 “house of cards structure” 즉 edge-to-face로 재배열하여 공극율이 극대화됨으로서 수팽윤성이 증대될 것이다.^{18,19)} 점토의 수분산법은 기계적, 물리적, 화학적인 방법과는 근본적으로 다른 첨가제에 의해 점토의 표면 및 가장자리의 전하를 조절함으로써 낮은 점도의 출상에서 높은 점도의 겔상으로 유동성의 조정이 가능하게 된다.

2.3. WSB의 분석 및 유동학적 성질 측정

본 연구에 사용한 BEN(원료분말, 정제분말, 원심분리)의 입경은 Particle Size Analyzer(PSA, Shimadzu Co., SA-

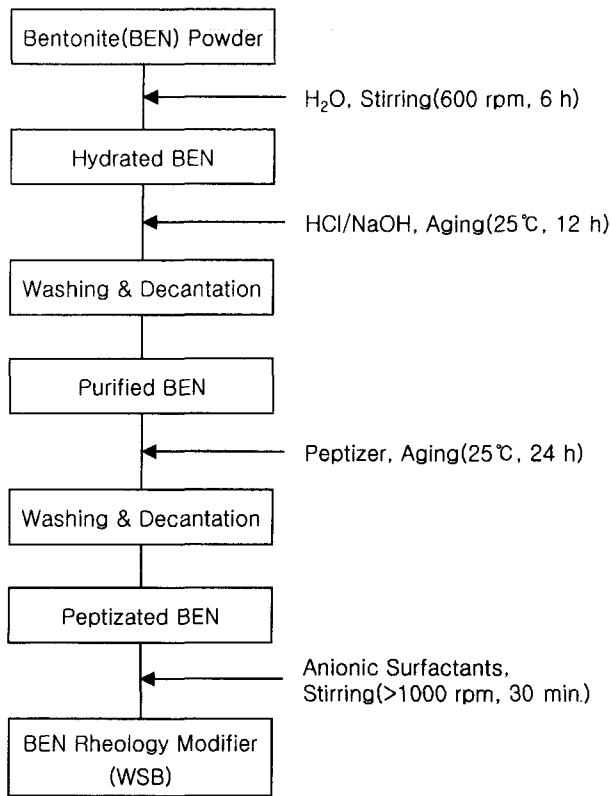


Fig. 1. Schematic diagram of WSB preparation procedure.

Table 1. Composition of WSBs

| Component | Composition (%) | | | | | |
|---------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | WSB-1 | WSB-2 | WSB-3 | WSB-4 | WSB-5 | WSB-6 |
| Bentonite(BEN) | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 |
| Peptizer | Na ₂ CO ₃ | - | 7.0 | - | 7.0 | 7.0 |
| Anionic surfactants | TSPP | - | - | 1.0 | 1.0 | - |
| | SPP | - | - | - | - | 1.0 |
| | SDS | - | - | - | - | - |
| Distilled water | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

CP3)로 측정하였다. BEN의 양이온 교환능(CEC)은 methylene blue 흡착법(halo method)으로 측정하였고,²⁰⁾ 수팽윤성은 정제된 BEN 분말 1.0 g 및 Table 1과 같은 조성으로 메스실린더에 각각 넣고 분산시켜 24시간 방치 후, 수팽윤된 BEN의 부피를 측정하였다. 또한 정제된 BEN의 결정성은 X-선 회절분석장치(XRD, MAC-Science Co., M03-XHF)를 사용하여 회절각도 5~50° 범위에서의 상을 확인하였다.

제조한 벤토나이트 유동성 개질제 WSB의 용액점도는 25°C에서 Brookfield 점도계(DV-II+, spindle No. 31, Brookfield Co.)를 이용하여 측정하였고, WSB의 유동학적 성질을 고찰하기 위해 corn & plate형의 레오메터(Physica

Co., UDS200)를 사용하여 25°C에서 전단력(shear rate)을 10⁻¹~10³ s⁻¹의 범위로 하여 점도변화를 측정하였다.

2.4. WSB의 미세구조 관찰

정제된 BEN 입자의 형태는 진공에서 gold 코팅한 후, 주사전자현미경(SEM, Hitachi Co., S-4200)을 사용하여 관찰하였다. 또한 본 연구에서 제조한 WSB에 포함된 BEN 입자의 표면형상(surface topology)를 살펴보기 위해서 TSPP가 포함된 WSB-3 용액 일정량을 20 mm×20 mm의 slide glass위에 적하한 후, spin coater(ECH Co., SC-300)를 이용하여 1단계로 800 rpm 및 2단계로 2200 rpm의 속도로 스핀코팅하고, 상온에서 30분 및 40°C의 진공건조기에서 24시간 건조하였다. 스핀코팅한 WSB 필름의 표면형상은 주사탐침현미경(SPM, Digital Instrument Co., nanoscope IIIa AFM)을 이용하여 tapping mode로 측정하였고, WSB 필름의 두께는 1.0±0.2 μm였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. WSB의 성질

본 연구의 점토 유동성 개질제 WSB 제조를 위해 적용한 BEN은 화학적조성이 SiO₂ 64%, Al₂O₃ 14.0%, MgO 1.6%, CaO 1.0%, Na₂O 1.5% 및 Fe₂O₃ 3.0%인 분말상을 사용하여 산-염기로 전처리하였고, 정제된 BEN 분말의 양이온 교환능은 110 meq/100 g으로 나타났다. Table 2에는 제조한 WSB 6종의 물리적인 성질을 나타내었으며, 7% Na₂CO₃로 처리된 WSB-2는 낮은 고형분에도 불구하고 점도 및 수팽윤성이 가장 높게 나타나 BEN의 분산 및 풀림(peptization) 효과가 우수하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 제조한 WSB-1의 pH 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 것처럼 WSB-1(pH=9.0)에 포함된 층상실리케이트 구조를 가지는 BEN 결정면에 의한 전형적인 XRD 특성피크가 7, 20, 28° 등에서 각각 나타났다. 또한강염기성의 WSB(pH=12.0)는 약 염기성인 WSB-1(pH=9.0)에 비해 XRD 패턴에는 아무 변

Table 2. Physical Properties of WSBs

| Property | WSB-1 | WSB-2 | WSB-3 | WSB-4 | WSB-5 | WSB-6 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 9.0 | 9.7 | 9.2 | 10.4 | 10.1 | 10.2 |
| Total solid content (%) | 5.0 | 4.7 | 5.8 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| Brookfield viscosity (25°C, cP) | 42.7 | 115.0 | 47.0 | 70.0 | 45.0 | 43.3 |
| Average particle size (μm) | 0.8 | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.5 | 0.4 |
| Water swellability (ml H ₂ O/1 g BEN) | 10.0 | 30.0 | 15.0 | 15.0 | 10.0 | 15.0 |

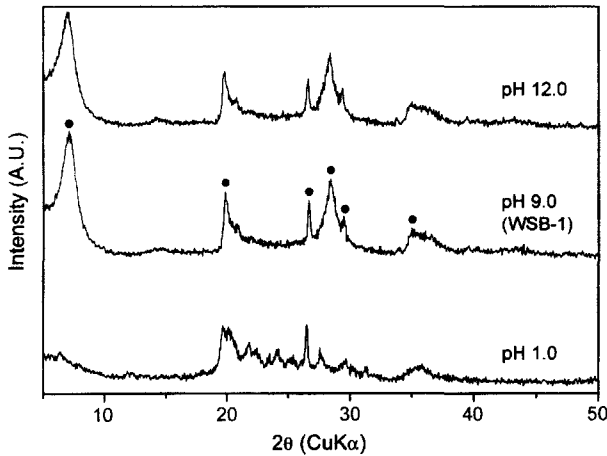


Fig. 2. XRD patterns of WSB-1 with pH.

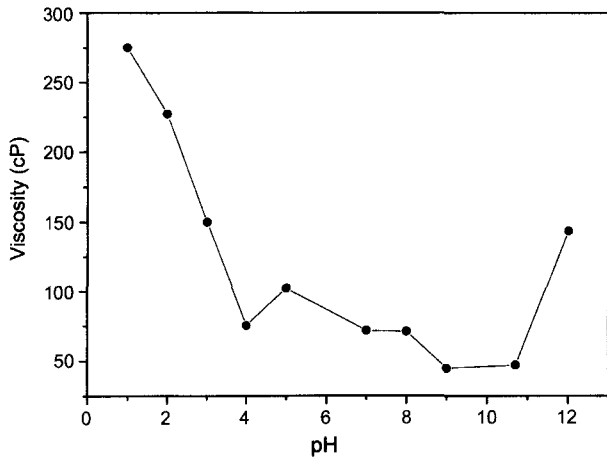


Fig. 3. Relationship between pH and the viscosity in WSB-1.

화가 없었으나 강산성의 WSB(pH=1.0)는 BEN의 basal spacing(001면)인 7°의 특성피크 및 28°의 결정면 피크가 사라지는 것을 볼 수 있고, 20° 부근에서는 새로운 결정면에 대한 피크가 나타나고 있다. 이러한 결과는 WSB의 pH 변화에 따라 정전기적 인력으로 인해 BEN 입자의 결정면이 서로 분리되고 재배열이 일어나서 나타난 현상^{16,17)}으로 생각되며, 다음절에서 설명할 Fig. 3의 점도 결과와도 일치한다.

3.2. WSB의 분산성

3.2.1. pH 및 입경의 영향

Fig. 3은 WSB-1의 pH에 따른 점도변화를 살펴본 결과를 나타낸 것이다. 정제된 BEN 분말로 제조한 WSB 슬러리의 pH는 9.0이었고, 묽은황산 및 가성소다로서 pH를 1.0~12.0의 범위로 조절하였다. Fig. 3에서 보듯이 WSB-1의 점도는 pH가 9.0을 전후해서 각각 증가하는 현상을 나타내었다. 이 현상은 Fig. 2의 XRD 패턴에서도 본 바와

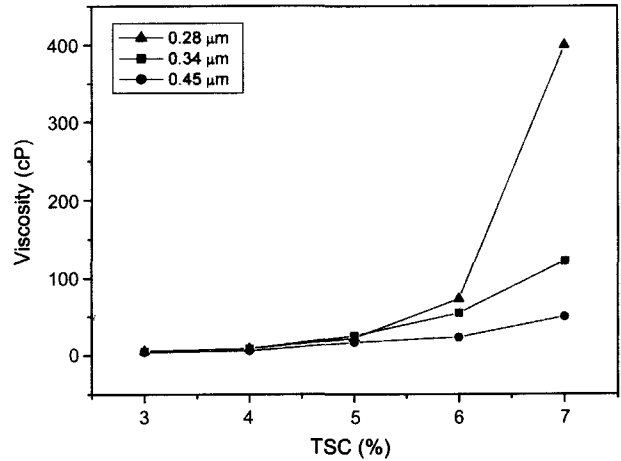


Fig. 4. Relationship between the total solid content and the viscosity in WSB with particle size of BEN.

같이 산성으로 갈수록 양이온성이 우세해지기 때문에 WSB-1에 포함된 BEN의 층상입자사이에 edge-to-face attraction이 지배적으로 발생하여 “house of card structure”로 재배열되고 분산성이 우수해짐으로서 점도가 상승한 것이다. 이에 반하여 염기성으로 갈수록 음이온성이 강해지므로 face-to-face 및 edge-to-edge의 double layer repulsion이 지배적으로 생성되어 BEN 입자가 분리 및 박리되어 점도가 증가한다고 해석하였다.²¹⁾

또한 Fig. 4는 BEN 입자의 평균입경에 따른 WSB의 분산성을 조사하고자, 제조한 WSB-1을 시간에 따라 원심분리하여 서로 다른 입경의 BEN을 포함하는 WSB의 고형분(Total Solid Content : TSC)에 대해 점도를 도신했 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 WSB의 점도는 고형분이 증가할수록 BEN의 평균입경이 작을수록 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 BEN의 입경이 0.28 μm인 1차 입자로 구성된 WSB는 고형분이 6.0% 이상에서 점도가 급격히 증가하는 경향을 나타냄으로서 BEN 입자가 작을수록 겔화가 촉진된다는 사실을 알 수 있었다.

3.2.2. 플립제 및 음이온 계면활성제의 효과

Fig. 5는 본 연구의 유동성 개질제로 제조한 WSB-1에 대해 첨가제(플립제 및 음이온 계면활성제)의 효과를 살펴보기 위해, 플립제로서 Na₂CO₃와 Na₂SiO₃, 음이온 계면활성제로 Na₄P₂O₇(TSPP), (NaPO₃)₆(SPP) 및 NaCH₃(CH₂)₁₁SO₄(SDS)을 각각 첨가하여 제조한 WSB에서 첨가제의 농도에 따라 점도를 도신했 것이다. 일반적으로 수성 및 유화제품의 pH는 8~10의 범위로서 pH의 큰 변동 없이 유동성 개질제를 적용하여야만 한다. 따라서 본 연구에서는 약염기성(pH=9.0)인 WSB-1 슬러리에 포함된 BEN 입자의 분산성을 더욱 증대시키고자 첨가제의 영향을 고찰하였다. Fig. 5에서 보는 것처럼 WSB에 처리한 플립제 효과는 Na₂SiO₃에 비해 Na₂CO₃가 농도에 따라

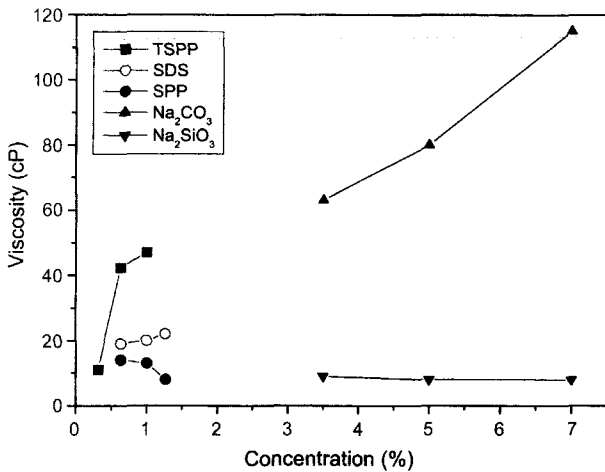


Fig. 5. Relationship between the concentration and the viscosity in WSBs with addition of peptizers and anionic surfactants.

WSB의 점도를 더욱 증가시켰고, 이 결과는 상대적으로 이온강도가 큰 Na_2CO_3 의 Na^+ 양이온에 의해 BEN 입자 층간의 불순물인 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 등이 양이온 교환(cationic exchange)되어 점도를 증가시키는 것으로 생각된다. 한편 음이온 계면활성제에서 SPP 및 SDS는 그 함량이 증가할수록 WSB의 점도에는 큰 영향을 미치지 못하지만, TSPP의 경우는 그 함량이 증가할수록 점도가 점점 증가하는 경향을 나타내었을 뿐만 아니라 폴림제보다 훨씬 낮은 농도(0.7%)에서도 점도 상승효과는 크게 나타났다. 이 사실로부터 TSPP의 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 음이온이 양이온성을 띠는 BEN 입자의 가장자리(edge)에 배열되어 정전기적 인력(electrostatic interaction)이 발생하고, 더불어 분리 및 박리 현상이 나타남으로서 TSPP의 농도가 증가함에 따라 WSB의 점도가 점점 상승된다고 해석하였다.¹⁷⁾ 결국 본 연구의 점토 유동성 개질제 WSB의 분산성은 폴림제 및 음이온 계면활성제의 첨가효과가 나타남으로서 유동학적 거동에 영향을 미치게 될 것이다.

3.3. WBC의 유동학적 성질

본 연구에서 제조한 WSB의 전단력에 따른 점도변화, 즉 유동학적 거동을 고찰하기 위해 corn & plate형 레오메타로 측정된 결과를 pH 및 첨가제의 영향에 따라 Figs. 6 및 7에 각각 나타내었다.

Fig. 6은 pH 변화에 따른 WSB-1의 유동성을 나타낸 것으로서, 전술한 pH 영향의 결과와 마찬가지로 강산성(pH=1.0) 및 강염기성(pH=12.0)의 WSB는 낮은 전단력에서는 점도가 높은 겔상으로 존재하지만 높은 전단력에서는 점도가 낮은 졸상으로 상전이되는 요변성(thixotropy)을 나타내었고, 그 정도의 차이는 pH 1.0에서 뚜렷하게 나타났다. 그러나 pH가 9.0인 WSB-1은 전단력에 따라서 점도

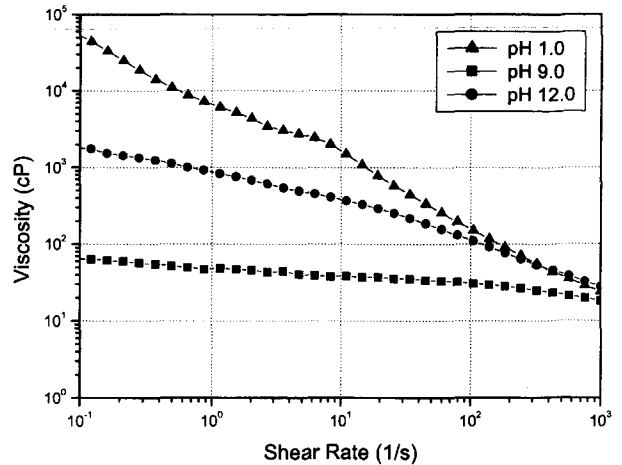


Fig. 6. Relationship between the shear rate and the viscosity in WSB-1 with pH.

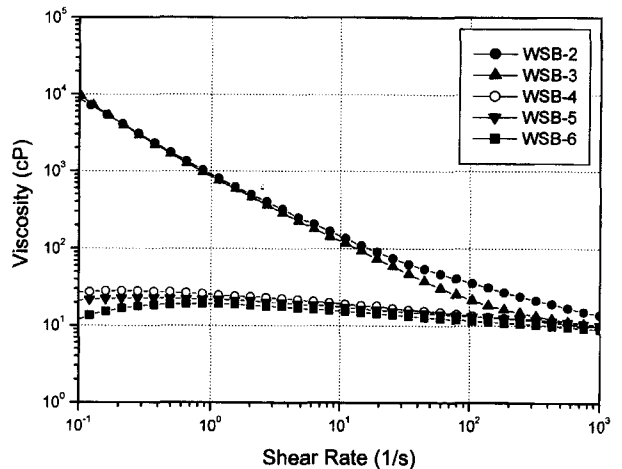


Fig. 7. Relationship between the shear rate and the viscosity in WSBs.

의 차이가 크게 나지 않았다. 이 결과는 전술한 바와 같이 pH 변화에 따른 WSB내의 전하(charge) 변화가 발생함으로서 정전기적 인력의 영향으로 생각된다.

Fig. 7은 첨가제에 따른 유동학적 성질을 살펴보기 위해 Table 2에서 WSB-2~WSB-6의 전단력에 따른 점도변화를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것처럼 폴림제 및 음이온 계면활성제가 함께 포함된 WSB-4~WSB-6는 전단력($10^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)에 따라 점도변화가 거의 없는 졸(sol)상을 나타내었고, 이 결과로부터 양이온성 폴림제와 음이온성 계면활성제 사이에 친화력이 발생되어 겔화를 억제하는 사실을 알 수 있었다. 또한 WSB-1 슬러리에 7.0% Na_2CO_3 로 처리한 WSB-2 및 1.0%의 TSPP가 첨가된 WSB-3는 낮은 전단력(10^{-1} s^{-1})과 높은 전단력(10^3 s^{-1})에서의 점도가 약 1000배의 차이가 남으로서 요변성이 분명히 나타났고, 그 정도의 차이는 WSB-3가 WSB-2 보다

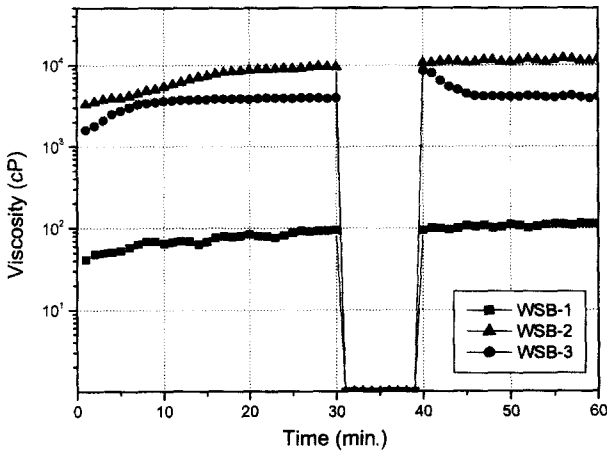


Fig. 8. Time dependence of rheological behavior in WSBs.

크게 나타났다. 이 사실로부터 본 연구의 요변성을 함유한 WSB-3는 수성코팅제나 다른 유화제 품에 유동성 개질제 및 증점제로 적용할 경우, 점도조절 뿐만 아니라 분산성 및 저장안정성 등의 제반 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 8은 WSB의 유동학적 거동의 시간의존성을 알아보기 위해, 수화된 BEN 수분산액 WSB-1 슬러리, WSB-1을 폴립제인 Na₂CO₃로 처리한 WSB-2, WSB-1에 음이온 교환제인 TSPP를 첨가한 WSB-3에 대해서 전단력을 10 s⁻¹로 고정시키고 30분간 점도변화를 측정하다가 8분간 정지기를 두고 다시 동일한 전단력에서 20분동안 점도를 측정 한 결과이다. Fig. 8에서 보는 것처럼, BEN의 분산성이 가장 우수하고 안정한 겔상을 나타낸 WSB-3는 정지기 직후에서 점도가 급격히 증가하다가 다시 감소하였다. 이 현상은 전단력에 의해서 WSB-3에 포함된 BEN의 양이온성 edge에 TSPP의 음이온이 다시 배열함으로써 일어나는 전형적인 thixotropy 현상을 나타내었다. 그러나 WSB-1 및 WSB-2는 시간에 따라 점도가 증가하다가 정지기를 지난 후에도 계속하여 약간의 점도상승이 일어났으며, 이는 BEN 입자의 불균질 응집(coagulation)에 의해 겔화가 일어나는 것으로 생각된다.⁹⁾

3.4. WSB의 미세구조

Fig. 9는 본 연구의 산-염기로 정제된 BEN 입자의 형태(morphology)를 살펴보기 위한 SEM 사진(a) 및 WSB에 포함된 BEN 입자의 표면형상(surface topology)를 보기 위해 WSB-3를 필름 주조하여 관찰한 SPM 사진(b)을 각각 나타낸 것이다. Fig. 9(a)에서 보는 것처럼 BEN 입자는 입경이 0.5~10.0 μm의 미립자상으로 응집되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 9(b)에서 분산성 및 요변성이 가장 우수한 WSB-3 필름의 표면형상을 살펴보면, WSB에 포함된 BEN 입자는 TSPP의 음이온에 의한 정전기적 인력으

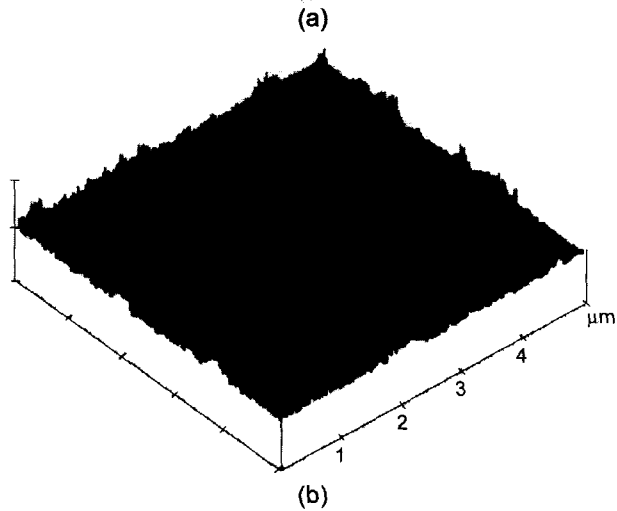
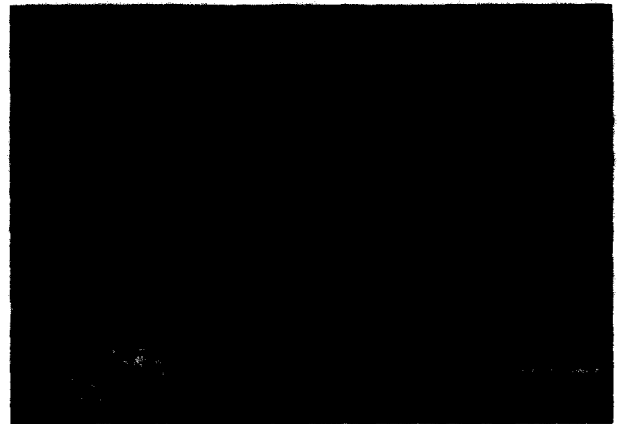


Fig. 9. SEM micrograph of purified BEN (a) and SPM image of WSB-3 film (b).

로 대부분 1차입자로서 실리케이트 층간이 분리 및 박리되어 0.2 μm 내외의 침상결정을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

수팽윤성 점토로서 벤토나이트(BEN)와 첨가제로서 폴립제 및 음이온 계면활성제를 배합하여 6종의 유동성 개질제(WSB-1~WSB-6)를 제조하였다. 제조한 WSB의 평균 입경, 입자형태, 용액점도 및 수팽윤성을 각각 측정하였으며, 첨가제의 영향과 pH 및 입경에 따른 점도변화를 측정하였다. 또한 WSB의 유동학적 거동을 레오메타를 사용하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. WSB-1의 점도는 pH가 강산성으로 갈수록 BEN의 평균입경이 작을수록 증가하여 겔화가 촉진되다.
2. 폴립제로서 Na₂SiO₃ 보다 Na₂CO₃를 처리한 WSB-2의 점도가 가장 높게 나타났으며, 이 결과는 BEN 입자가 edge-to-face 구조로 재배열이 일어나기 때문으로 해석하

였다.

3. 음이온 계면활성제로서 Tetrasodium Pyrophosphate (TSPP)가 첨가된 WSB-3에서 TSPP의 농도가 증가할수록 점도를 더욱 증가시켰을 뿐만 아니라 전단력에 따라 점도가 1000배의 차이가 남으로서 졸상과 겔상의 상전이가 일어나는 요변성(thixotropy)을 나타내었고, 이 현상으로부터 WSB-3에 포함된 BEN 입자의 edge에 TSPP의 음이온이 배열된다는 사실을 알 수 있었다.

4. WSB 필름의 표면형상을 관찰한 결과, WSB에 포함된 BEN 입자는 0.2 μm 내외의 침상결정을 나타내었다.

REFERENCES

1. L. Yang, Y. Wang, Y. Sui and D. Yu, "Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **78** 1873-78 (2000).
2. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase and A. Usuki, "Polyolefin-clay Hybrids Based on Modified Polyolefins and Organophilic Clay," *Macromol. Mater. & Eng.*, **208** 76-9 (2000).
3. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-clay Nanocomposites," pp. 97-109, John Wiley & Sons, New York, 2000.
4. B. S. Neumann and K. G. Sansom, "The Formation of Stable Sols from Laponite," *Clay Minerals*, **8** 398-404 (1970).
5. B. Velde, "Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems," pp. 60-100, Elsevier, New York, 1977.
6. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-polymer Complexes," pp. 1-36, Elsevier, New York, 1979.
7. W. Alexander and N. Ill, "Hydrogen Enriched Water Swellable Clay Having Reduced Acid Demand and Stable at Low pH," U. S. Patent 4,514,510 (1985).
8. C. E. Kim, J. H. Choy and K. W. Hyung, "Synthesis of Organo-montmorillonite by Intercalation Reaction and its Kinetic Study," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** [1] 67-73 (1984).
9. K. G. Lee, C. J. Park, Y. T. Kim, S. B. Kim and J. H. Kim, "Rheological Behavior of Coal-fly-ash and Clay Slip," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [2] 180-84 (1998).
10. F. Bergaya and G. Lagaly, "Surface Modification of Clay Minerals," *Appl. Clay Sci.*, **19** 1-3 (2001).
11. F. Gessner, C. C. Schmitt and M. G. Neumann, "Time-dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays," *Langmuir*, **10** 3749-53 (1994).
12. D. Penner, G. Lagaly, "Influence of Anions on the Rheological Properties of Clay Mineral Dispersions," *Appl. Clay Sci.*, **19** 131-42 (2001).
13. N. Gungor, A. Alemdar, O. Atici and I. O. Ece, "The Effect of SDS Surfactant on the Flow and Zeta Potential of Bentonite Suspensions," *Mater. Lett.*, **51** 250-54 (2001).
14. T. Yalcin, A. Alemdar, O. I. Ece, N. Gungor and F. Coban, "By Particle Interactions and Rheological Properties of Bentonite+ALS Suspensions," *Mater. Lett.*, **53** 211-15 (2002).
15. S. K. Lee, K. M. Koo and B. K. Lee, "Preparation and Properties of Autoxidation Drying Type Waterborne Coatings Containing Bentonite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1067-74 (2001).
16. S. K. Lee and B. K. Lee, "Preparation of Heat-resistance Waterborne Coatings Containing Synthetic Hectorite Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [2] 122-27 (2001).
17. S. K. Lee, M. C. Kim and B. K. Lee, "Preparation of Waterborne Coatings Containing Water Swellable Clay and its Characteristics of the Printed-paper Coating," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **12** [2] 229-34 (2001).
18. H. Van Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, 1997.
19. D. R. Karsa and W. D. Davies, "Waterborne Coatings and Additives," pp. 217-25, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
20. G. Kahr and F. T. Madsen, "Determination of the Cation Exchange Capacity and the Surface Area of Bentonite, Illite and Kaolinite by Methylene Blue Adsorption," *Appl. Clay Sci.*, **9** 327-36 (1995).
21. M. Benna, N. Kbir-Arighuib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, **218** 442-55 (1999).