

비 뉴턴 유동 메카니즘에서 텍소트로피 식과 유변 파라메타

김남정[†]

삼육대학교 화학과

(2015년 7월 28일 접수; 2015년 8월 20일 수정; 2015년 8월 26일 채택)

Thixotropic Equation and Rheological Parameters on Non-Newtonian Flow Mechanism

Nam Jeong Kim[†]

Department of Chemistry, Sahmyook University

26-21, Kongrung2-dong, Nowon-gu, Seoul 138-742, Korea

(Received July 28, 2015; Revised August 20, 2015; Accepted August 26, 2015)

요약 : 콜로이드 분산계와 같은 복잡한 물질의 유변성질은 전단 흐름이 일어날 때 비뉴턴 유동현상을 나타낸다. 이들 유변성질은 유동단위의 성질과 유동 세그먼트 사이의 상호작용에 의하여 영향을 받는다. 유동곡선을 이론적인 텍소트로피식에 적용하여 여러 텍소트로피 유동 곡선에 대한 유동파라메타, 완화시간, $(\beta_2)_0$, 구조적인 요인, C_2 , 전단 모듈러스, X_2/α_2 을 구하였다. 유변 파라메타의 변화는 비뉴턴 유동, 점도, 유동 세그먼트의 유동 활성화 에너지와 직접적인 관계가 있다.

주제어 : 콜로이드 분산계, 유변성질, 비뉴턴 유동, 유변 파라메타, 텍소트로피식

Abstract : The rheological properties of complex materials such as colloid dispersion show complicated non-Newtonian flow phenomena when they are subjected to shear flow. These flow properties are controlled by the characteristics of flow units and the interactions among the flow segments. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for various thixotropic flow curves was obtained by applying thixotropic equation to flow curves. The variations of rheological parameters are directly related to non-Newtonian flows, viscosities and activation energies of flow segments.

Keywords : colloid dispersion, rheological properties, non-Newtonian flow, rheological parameters, thixotropic equation

[†]Corresponding author
(E-mail: kimnj@syu.ac.kr)

1. 서론

텍스트로피 현상[1]은 유화제품, 페인트, 화장품, 플라스틱 뿐 아니라 최근 의약품[2], 세라믹[3], 프린팅 잉크[4], 식품[5] 등에서도 많은 연구가 진행되고 있으며, 이러한 물질에서 나타나는 시간 의존성 전단 박화 현상이다. 텍스트로피 현상에 대한 연구는 처음에는 비탄성 유동계에서 시작하였지만 지금은 고분자 용액과 같은 점탄성 유동계 뿐 아니라 점탄성 고체의 변형과 연관되어 연구가 발전되어 가고 있다.

계면활성제 미셀이나 콜로이드 분산계는 복잡한 non-Newtonian 유동현상을 나타내며, 이 유동현상은 flow unit들의 구조, 입자크기, 분산정도에 영향을 받는다. 무기물 수용성 현탁계에 있어서는 flow unit 표면의 전기적인 이중층과 zeta potential이 계의 유동에 중요한 인자로 작용한다. 이러한 non-Newtonian 유동현상과 유동계에 미치는 여러 요인과의 관계에 대한 연구가 순수과학과 산업적인 응용의 연구대상으로 많은 과학자들이 관심을 갖고 있다.

Kim 등은 Ree-Eyring 이론에 근거하여 유도한 thixotropy flow 방정식을 제시하였고, 그것을 starch-물 서스펜션 계에 적용하였으며 shear에 따라 dilatancy로부터 thixotropy로의 flow 전환이 일어나는 것을 연구, 조사하여 실험적 결과와 이론적인 해석을 고찰하였다[6]. dilatancy와 thixotropy 모두 기계적 응력에 의해 가역적으로 상태를 바꾸는 현상이다. dilatancy는 정지 상태에서 유체의 상태로 안정해지는 반면, thixotropy는 정지 상태에서 강체의 상태로 안정해진다. 또 dilatancy를 나타내는 분산계에서는 입자가 분산 용매 속에서 침강하여 뭉뚱한 집합을 이루는데 반해, thixotropy를 나타내는 분산계에서는 입자가 느슨한 집합을 한다. 외부에서 힘을 가할 때, dilatancy의 경우 구조가 생기는 변화가 일어나는 반면, thixotropy의 경우 구조가 깨지는 변화가 일어난다. 정지 상태에서의 안정성은 입자의 크기, 형태, 표면의 성질, 분산매의 성질 등에 의한다. dilatancy 계에서는 대체로 입자가 비교적 거칠고 매질의 액체에 의해 젖기 쉬운 것이 유리한 조건인 데 반해, thixotropy 계에서는 대체로 입자가 비교적 작고, 또 평판형, 봉형의 모양을 갖는 것과, 입자간에 응착력이 작용하는 것이 유리한 조건이다. 그리고 dilatancy나 thixotropy 모두 시간인자에 영향을 받는 특징을 갖고 있다

[7,8].

Kim[9]은 이론식을 합성조건에 따른 polyacrylamide hydrogel의 thixotropy 성질에 적용하여 유동단위의 특성과 유동 분질사이의 상호관계를 규명하였다. Ree와 Eyring[10]은 절대반응속도의 활성화 이론을 불균일한 유동계에 적용시킨 일반화 된 점도식을 제안했으며, 이로부터 Hahn등[11]은 thixotropy물질에 대한 flow mechanism을 제안하여[12] thixotropy 이론식을 유도한 바 있다.

본 연구에서는 non-Newtonian 유동식으로부터 thixotropy 유동방정식을 유도하였다. 유동계가 전단 속도가 증가함에 따라 thixotropy 현상이 나타내는 것을 thixotropy 유동 방정식을 이용하여 유변학적인 파라메타, 완화시간, $(\beta_2)_0$, 구조적인 요인, C_2 , 전단 모듈러스, X_2/α_2 을 구하고, 유동 파라메타의 변화에 따른 유동곡선의 변화현상을 고찰하였다. thixotropy 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 유동 방정식에 대입함으로써 얻는다.

2. 이론

2.1. Ree-Eyring의 비뉴톤 유동 방정식

Eyring의 방정식에 따르면 전단 속도는 다음 식과 같이 비뉴톤 성질을 나타낸다.

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)_i 2k_i' \sinh(\alpha_i f_i) \quad (1)$$

여기서, k_i' 은 flow unit중의 i 번째 group에 속하는 한 개의 unit의 flow process에 대한 속도 상수이고, $\alpha_i = (\lambda \lambda_2 \lambda_3)_i / 2kT$ 이다. 또한, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 및 λ 는 비슷한 분자 parameter이며, parameter와 삼입구 밖의 첨자 i 는 그 값들이 i 번째 group의 flow unit에 속함을 의미하는 것이다.

i 번째 group에 속한 flow unit에 작용하는 힘은 $X_i f_i$ 이며, 따라서 전체 응력 f 는 아래 식으로 나타내어진다.

$$f = \sum_{i=1}^N X_i f_i \quad (2)$$

여기서 X_i 는 i 번째 group의 mole fraction이 된다. 이때, (2)식에 대해 (1)식으로부터 정리한 f_N 을 대입하면, 다음의 식이 얻어진다.

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i}{\alpha_i} \right) \sinh^{-1}(\beta_i \dot{S}) \quad (3)$$

여기서, $\beta_i = 1/((\lambda/\lambda_i)2k_i')$ 이 되는데, 그것은 N번째 group의 완화 시간을 의미하는 것이다.

2.2. 뉴턴 유동 단위

(3)식을 다시 써보면 다음과 같다.

$$f = \sum_{i=1}^N \frac{X_i \beta_i \dot{S}}{\alpha_i} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} \quad (4)$$

(4)식 중 함수 $(\sinh^{-1}X)/X$ 는 다음과 같은 성질이 있다.

$$\lim_{\beta_i \dot{S} \rightarrow 0} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} = 1 \quad (5)$$

이 특성으로 인하여 $\beta_i \dot{S} \ll 1$ 인 조건에 대한 flow unit 1은 Newtonian flow unit로서 역할을 한다. 때문에 Newtonian flow unit의 응력 f_1 은 다음 식과같이 나타난다.

$$f_1 = \left(\frac{X_1 \beta_1}{\alpha_1} \right) \dot{S} \quad (6)$$

2.3. 텍소트로피 비뉴턴 유동식

전단 속도가 증가함에 따라 내부의 구조적 변화가 존재함이 가정될 수 있다. 그러한 구조적 변화가 일어난다면, shear에 의해 일(work)이 행해지는 것이다. 그 구조적 변화를 위해 필요한 일은 strain energy로서 W 로 나타내지며, 그 strain energy는 다음 식으로 계산된다.

$$W = \int_0^S f dS = \int_0^S G S dS = G \frac{(\gamma \dot{S})^2}{2k_f'^2} = C \dot{S}^2 \quad (7)$$

여기서, G 는 spring constant이고, S 는 구조적 변화가 일어나는 molecular displacement로서, $S = \gamma \dot{S}/k_f'$ 으로 표현되며, 이때의 γ 는 비례상수이다. 그런데 그 때의 S 에 대한 식은 전단 응력에 의해 행해진 단위 시간당 molecular 또는 granular displacement가 전단 속도에 직접적으로 비례한다는 가정으로부터 얻어진 것이다. Strain energy는 activation free energy에 대한 조건에서 disentanglement (앞으로는 D 로 약칭)와 entanglement(앞으로는 E 로 약칭)사이의 구조적 변화 과정에 따라 달라진다.

$D \rightarrow E$ 라는 구조적 변화를 수반하는 flow process를 거치는 flow unit 2에 대해서, flow의 activation free energy는 구조 형성에 기인하는 strain energy($C_2 \dot{S}^2$)만큼 증가하게 된다. 따라서 flow unit 2에 관한 속도상수 k_2' 은 다음과 같은 식으로 나타내진다.

$$\begin{aligned} k_2' &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger + C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \\ &= k_0 \exp\left(\frac{-C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

여기서, k_0 는 constraint가 전혀 없을 때의 flow unit에 대한 속도상수이다.

그에 관해서 free energy diagram은 jumping process에 대하여 가정된 것으로서 activation energy가 constraint가 전혀 없을 때의 것에 비하여 $C_2 \dot{S}^2$ 만큼 증가되었음을 보여준다.

그러므로, 완화 시간 β_2 는

$$\beta_2 = (\beta_2)_0 \exp\left(\frac{C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \quad (9)$$

가 되고 여기서,

$$(\beta_2)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right)_2 \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right)_2 \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (10)$$

이다. flow unit 2에 대해서 (3)식을 다시 써보면, $D \rightarrow E$ 와 같은 구조적 변화에 관한 전단 응력 f_2 는 다음과 같이 나타내진다.

$$f_2 = \frac{X_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{S} \exp\left(\frac{C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

이 식은 thixotropy이론식으로 유동 곡선에 적용하여 유변 파라메타를 구하였으며, 이들 유변 파라메타의 변화로부터 비뉴턴 유동현상을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전단 응력 곡선

Brookfield사의 Model DV-III rheometer로부터 얻은 응력 완화 곡선은 일정한 변형율로 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력값이 변하는 정도를 보여주는 up-curve와 전단 속도가 감소함에 따라 전단 응력값이 변하는 정도를 보여주는 down-curve로 나타내었다. 본 연구에서는 up-curve에 대한 값만을 취하여 고찰하였으며, 실험에 의해 얻은 값에 근거하여 근사적인 유동

파라미터 값을 구한 후, Ree-Eyring 유동방정식에 대입함으로써 이론치를 구하였다.

Bang 등은 전단 속도에 따라 dilatancy에서 thixotropy로 전환되는 유동 메카니즘을 연구하면서 dilatancy에서의 parameter와 thixotropy에서의 parameter의 값이 근사적으로 같다는 가정을 하고 고찰하였으나 본 연구에서는 thixotropy 특성을 나타내는 thixotropy 현상만을 고찰하였다.

Fig. 1은 일정한 structure factor와 shear modulus에서 relaxation times, $(\beta_2)_0$ 의 변화에 따른 유동곡선을 나타내며, relaxation times이 커질수록 shear stress가 증가하고 있다. 응력완화가 증가할수록 전단 응력이 커지는 것은 flow의 activation free energy가 커지는 것에 기인하는 것으로 고찰할 수 있다. Fig. 2는 일정한 shear modulus와 relaxation times에서 structure factor의 변화에 따른 shear stress의 변화를 나타내는 유동곡선으로 초기 전단응력은 변화가 없으나 전단속도가 증가하면 증가할수록 구조인자가 커지면 전단응력이 더 커지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 낮은 전단 속도에서는 구조의 변화가 아주 적으며 전단속도가 커질수록 입자간의 구조적인 작용이 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 일정한 relaxation times과 structure factor에서 shear modulus 증가시키며 shear stress를 측정할 결과이고, shear modulus 증가시키면 전단응력이 커지며 전단속도가 커질수록 변화가 더 커지는 것을 알 수가 있다. Fig. 4는 일정한 shear modulus에서 relaxation time은 증가시키고 structure factor는 감소시키면서 유동곡선의 변화를 나타낸 것으로 초기 전단속도에서는 전단응력이 커지다가 전단속도가 커질수록 변화가 작아지고 결국에는 유동곡선이 역전 전환점을 맞게 된다. Fig. 5에 일정한 structure factor에서 relaxation time의 증가와 shear modulus의 감소에 따른 유동곡선의 변화를 비교하여 나타내었으며, 초기 전단속도에서 전단응력이 조금 증가하다가 전환점을 맞고 다시 유동곡선이 크게 역전되는 현상을 보이고 있다. Fig. 6은 일정한 relaxation times에서 structure factor는 증가시키고 shear modulus는 감소시키며 shear stress를 측정할 결과이고, 초기 전단속도에서는 전단응력이 감소하며, 전환점을 지나 큰 전단속도에서 전단응력이 커지는 현상을 보이고 있다. Fig. 7은 일정한 shear modulus와 relaxation times에서

structure factor의 부호변화에 따른 shear stress의 변화를 나타내는 유동곡선으로 초기 전단응력은 변화가 없으나 전단속도가 증가하면 증가할수록 전단응력이 급격히 작아지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 낮은 전단 속도에서는 구조의 변화가 아주 적으며 전단속도가 커질수록 입자간의 구조적인 작용이 크게 작아지는 것을 알 수 있다.

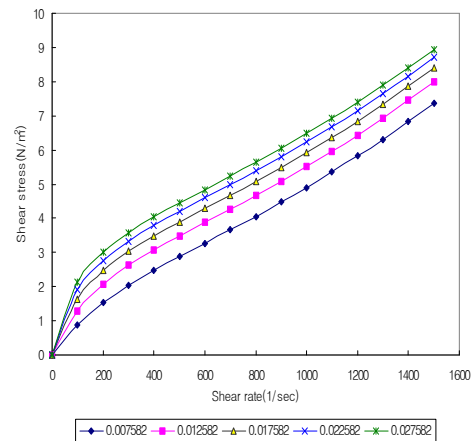


Fig. 1. The flow curves for various relaxation times, $(\beta_2)_0$ on non-Newtonian flow mechanism.

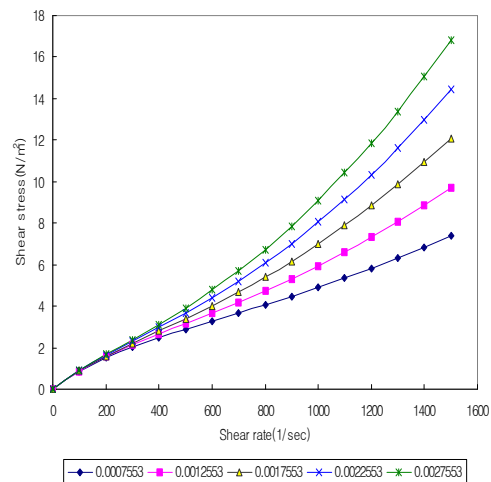


Fig. 2. The flow curves for various structure factors on non-Newtonian flow mechanism.

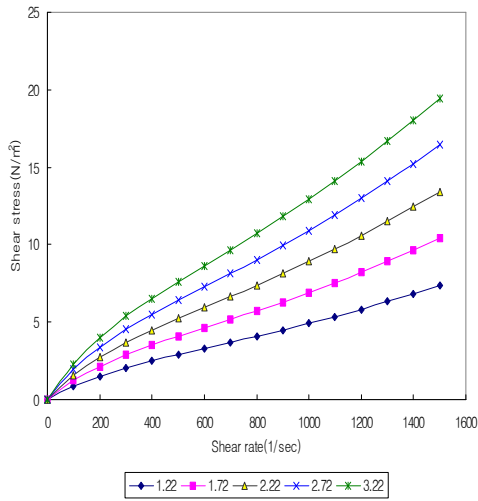


Fig. 3. The flow curves for various shear modulus on non-Newtonian flow mechanism.

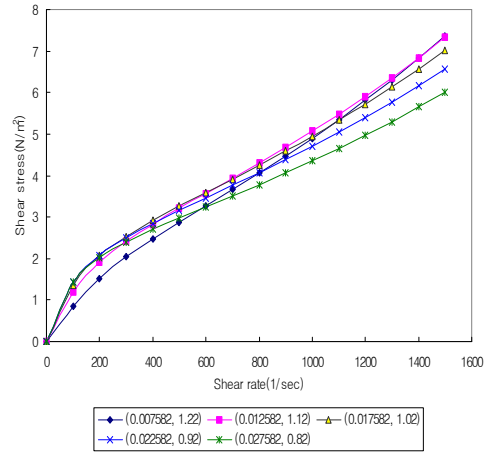


Fig. 5. The flow curves for increasing relaxation time and decreasing shear modulus on non-Newtonian flow mechanism.

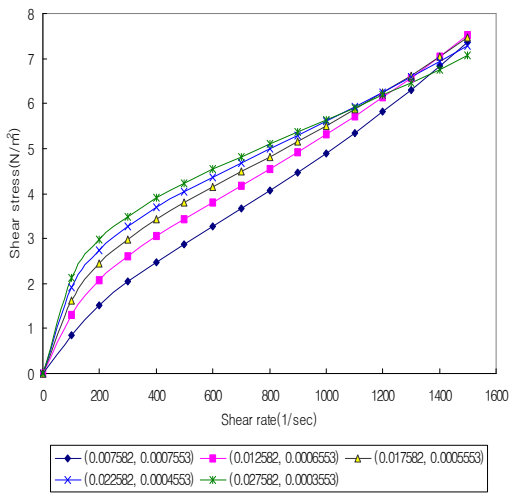


Fig. 4. The flow curves for increasing relaxation time and decreasing structure factor on non-Newtonian flow mechanism.

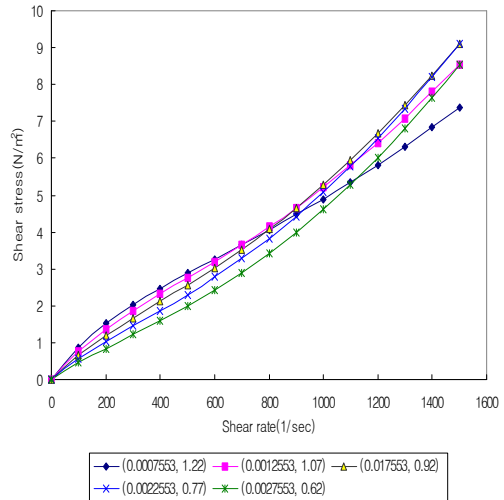


Fig. 6. The flow curves for increasing structure factor and decreasing shear modulus on non-Newtonian flow mechanism.

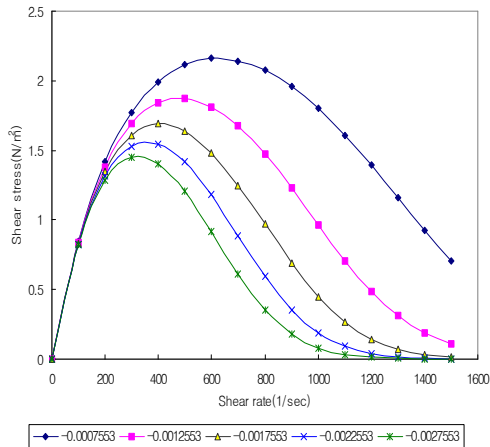


Fig. 7. The flow curves for various inverse structure factors on non-Newtonian flow mechanism.

3.2 유변학적 파라메타의 고찰

Table 1에는 한가지의 유동파라메타의 변화 조건에서 thixotropic 경향을 나타내는 유동곡선을 이론적인 thixotropy 식에 적용하여 얻은 $(\beta_2)_0$, C_2 그리고 X_2/α_2 의 값을 수치로 나타냈다. C_2 는 고분자의 내부구조에 밀접한 관계를 가지고 있는 structure factor를 나타내고, $(\beta_2)_0$ 값은 flow에 크게 영향을 미치는 완화 시간이며, X_2/α_2 는 shear modulus이다. 완화 시간 β 의 값이 커질수록 flow 현상이 작아지는 경향을 보이며, 전단속도가 커짐에 따라 일정하게 flow 현상이 작아지는 것으로 고찰된다. structure factor C_2 가 증가할수록 전단응력이 커지며, 내부 구조의 영향이 증가 되면 shear stress가 증가됨을 알 수 있고, 전단속도가 증가할수록 전단응력이 기하급수적으로 커지는 현상을 나타낸다. 음 부호의 structure factor C_2 의 변화는 전혀 반대의 유동현상을 보이고 있다. X_2/α_2 로 나타내지는 shear modulus가 증가할수록 전단응력이 커지며, 전단속도의 증

Table 1. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for various thixotropic flow curves

parameters	variation of parameters			
	increasing $(\beta_2)_0$	increasing C_2	increasing X_2/α_2	inverse C_2
$(\beta_2)_0 \times 10^3$	7.582	7.582	7.582	7.582
1 $C_2 \times 10^4$	7.553	7.553	7.553	-7.553
X_2/α_2	1.220	1.220	1.220	1.220
$(\beta_2)_0 \times 10^3$	12.582	7.582	7.582	7.582
2 $C_2 \times 10^4$	7.553	12.553	7.553	-12.553
X_2/α_2	1.220	1.220	1.720	1.220
$(\beta_2)_0 \times 10^3$	17.582	7.582	7.582	7.582
3 $C_2 \times 10^4$	7.553	17.553	7.553	-17.553
X_2/α_2	1.220	1.220	2.220	1.220
$(\beta_2)_0 \times 10^3$	22.582	7.582	7.582	7.582
4 $C_2 \times 10^4$	7.553	22.553	7.553	-22.553
X_2/α_2	1.220	1.220	2.720	1.220
$(\beta_2)_0 \times 10^3$	27.582	7.582	7.582	7.582
5 $C_2 \times 10^4$	7.553	27.553	7.553	-27.553
X_2/α_2	1.220	1.220	3.220	1.220

$(\beta_2)_0$: sec, C_2 : cal-sec²/mol, X_2/α_2 : N/m²

Table 2. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for variation of two parameters

parameters	Concentration(wt%)			
	increasing $(\beta_2)_0$, decreasing C_2	increasing $(\beta_2)_0$, decreasing X_2/α_2	increasing C_2 , decreasing X_2/α_2	
1	$(\beta_2)_0 \times 10^3$	7.582	7.582	7.582
	$C_2 \times 10^4$	7.553	7.553	7.553
	X_2/α_2	1.220	1.220	1.220
2	$(\beta_2)_0 \times 10^3$	12.582	12.582	7.582
	$C_2 \times 10^4$	6.553	7.553	12.553
	X_2/α_2	1.220	1.120	1.070
3	$(\beta_2)_0 \times 10^3$	17.582	17.582	7.582
	$C_2 \times 10^4$	5.553	7.553	17.553
	X_2/α_2	1.220	1.020	0.920
4	$(\beta_2)_0 \times 10^3$	22.582	22.582	7.582
	$C_2 \times 10^4$	4.553	7.553	22.553
	X_2/α_2	1.220	0.920	0.770
5	$(\beta_2)_0 \times 10^3$	27.582	27.582	7.582
	$C_2 \times 10^4$	3.553	7.553	27.553
	X_2/α_2	1.220	0.820	0.620

$(\beta_2)_0$: sec, C_2 : cal·sec²/mol, X_2/α_2 : N/m²

가에 따라 전단응력의 차이가 점점 더 커지는 경향을 나타내고 있다. Table 2에는 두 가지의 유동파라메타가 하나는 증가하고 하나는 감소할 때의 유동곡선을 이론적인 thixotropy식에 적용하여 얻은 $(\beta_2)_0$, C_2 , X_2/α_2 의 값을 수치로 나타냈다. 세 가지의 유동성 파라메타는 크기 기율기가 다른 서로 상보적인 유동성을 나타내는 것으로 고찰된다.

4. 결론

본 연구에서는 비뉴톤 유동식으로부터 이론적인 thixotropy 유동방정식을 유도하였다. 유동계가 전단 속도가 증가함에 따라 thixotropy 현상이 나타내는 것을 thixotropy 유동 방정식을 이용하여 유변학적인 파라메타, $(\beta_2)_0$, C_2 , X_2/α_2 의 값을 구하고, 유동 파라메타의 변화에 따른 유동곡선의 변화현상을 분석하였다. 여기서 C_2 는 고분자의 내부구조에 밀접한 관계를 가지고 있는 structure factor를 나타내고, $(\beta_2)_0$ 값은 flow에

크게 영향을 미치는 완화 시간이며, X_2/α_2 는 shear modulus이다. 완화 시간 β 의 값이 커질수록 flow현상이 작아지는 경향을 보이며, 전단속도가 커짐에 따라 일정하게 flow현상이 작아지는 것으로 고찰된다. structure factor C_2 가 증가할수록 전단응력이 커지며, 내부 구조의 영향이 증가되면 shear stress가 증가됨을 알 수 있고, 전단속도가 증가할수록 전단응력이 기하급수적으로 커지는 현상을 나타낸다. 음 부호의 structure factor C_2 의 변화는 전혀 반대의 유동현상을 보이고 있다. X_2/α_2 로 나타내지는 shear modulus가 증가할수록 전단응력이 커지며, 전단속도의 증가에 따라 전단응력의 차이가 점점 더 커지는 경향을 나타내고 있다.

References

1. I. Wagstaff and C.E. Chaffey, "Shear thinning and thickening rheology : I. Concentrated acrylic dispersions", *J. Colloid and Int*

- erface Sci.*, **59**, 53 (1977).
2. C. H. Lee, V. Moturi, Y. Lee, "Thixotropic property in pharmaceutical formulations", *Journal of Controlled Release*, **136**, 88 (2009).
 3. J. Lin, Z. Wen, Y. Liu, X. Xu, S. Song, N. Li, "Rheological behavior of aqueous polymer-plasticized γ -LiAlO₂ pastes for plastic forming", *Ceramics International*, **35**, 2289 (2009).
 4. R. Durairaj, S. Ramesh, S. Mallik, A. Seman, and N. Ekere, "Rheological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes", *Materials & Design*, **30**, 3812 (2009).
 5. B. S. Ghotra, T. Vasanthan, and F. Temelli, "Rheological properties of aqueous blends of high purity barley β -glucan with high purity commercial food gums", *Food Chemistry*, **117**, 417 (2009).
 6. J. H. Bang, N. J. Kim, S. W. Choi, E. R. Kim, and S. J. Hahn, "The equilibrium between dilatant and thixotropic flow units", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 262(1996).
 7. T. Lemke, F. Bagusat, K. Köhnke, K. Husemann, and H. J. Mögel, "Time dependent viscosity of concentrated alumina suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **150**, 283 (1999).
 8. J. Mewis and R. de Bleyser, "Dynamic behavior of thixotropic systems", *J. Colloid and Interface Sci.*, **40(3)**, 360(1972).
 9. N. J. Kim, "Thixotropic properties of polyacrylamide hydrogels with various synthetic conditions", *Journal of the Korean Chemical Society*, **50**, 447 (2006).
 10. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "A theory of thixotropy", *JNLGI Spokesman*, **21**, 12(1957).
 11. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "Flow mechanism of thixotropic substances", *JNLGI Spokesman*, **23**, 129(1959).
 12. Y. S. Lee and J. Ree and T. Ree, "Effect of zeta-potential on the viscosity of clay-water suspension", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3(3)**, 83(1982).