

극성유기용매 수용액 중에서의 합성 Hectorite겔의 거동

김점식 · 윤홍식* · 최형기

한양대학교 공업화학과 · *승전대학교 화학공학과

(1984년 8월 16일 접수, 1984년 9월 11일 심사완료)

요약 : 극성유기용매 수용액에 합성 hectorite를 분산시켜 얻어지는 겔의 물성 및 유동특성을 연구하였다. 수용액의 유전상수가 작아지면서 전기이중층의 두께는 작아져 점토 입자간 강한 edge-to-face 결합이 이루어지고 이 결합으로 card house형태의 겔구조가 형성된다. 이러한 겔은 전해질첨가에 의해서도 얻어진다. 투명한 분산을 이룰 수 있는 각 극성용매의 최대농도가 있었고 이 농도는 극성용매의 분자량에 비례하였다. 전해질과 극성유기용매의 첨가는 점도와 yield value의 증가를 가져오나 파잉 첨가되면 flocculation이 일어났다.

1. 서 론

천연점토 중 공업적으로 많이 이용되는 것은 독특한 유동특성을 갖는 hectorite이다. 그러나 천연 hectorite는 유동특성이 우수한 반면 산출되는 지리적 위치에 따른 성분차이와 정제비용과다 등의 문제점이 있다. 근래에는 구조적으로 천연 hectorite와 같은 층상 magnesium silicate 이면서 품질이 비교적 좋은 합성 hectorite가 개발되고 있는데 본 연구에 사용한 점토도 그 중 하나인 Laponite이다. 이 합성 hectorite는 천연 hectorite와 같이 수용액 내에서 콜로이드와 같은 분산을 하고, 팽윤하여 thixotropic한 겔을 형성하는데 입자크기가 천연 hectorite보다 작아서 고점도겔을 얻는데 유리하다. 또 이 합성 hectorite는 수용액에 분산되면 전해질이 많지 않은 상태에서는 매우 투명하며, 사용용도에 따라 성분과 입도를 조절할 수 있는 이점이 있고 다른 광물질에 의한 오염이 거의 없는 것이 특징이다¹.

Hectorite가 물에 분산되면 exchangeable cation이 물에 녹으면서 음전하로 대전된 입자표면간의 반발력에 의해서 안정한 분산을 이룬다.

여기에 전해질이 첨가되면 점토표면에 흡착되는 양이온의 양이 많아지면서 전기이중층의 두께는 작아지고^{2,3,4} 입자간의 반발력이 작아져서 양전하로 대전된 edge가 음전하인 표면으로의 침투가 용이하여 edge-to-face결합을 하며 그 결과 Fig. 2와 같은 card house형태의 겔구조를 형성한다^{1,2}. 전해질에 의한 이러한 효과는 극성용매의 흡착에 의해서도 관측되는데 극성용매나 전해질을 파잉 첨가하면 입자간 반발력은 거의 없어지고 van der Waals인력에 의하여 face-to-face 결합 등에 의한 응집으로 flocculation된다⁵. 전기이중층은 내부영역과 확산영역으로 구분된다. 표면전하를 띤 입자가 전해질이나 극성용매와 접하면 이온분포에 영향을 미치는데 카운터이온(반대전하의 이온)은 표면쪽으로 끌리고 코이온(같은 전하의 이온)은 표면으로부터 멀어진다. 카운터이온은 주로 입자 표면쪽으로 끌려 부착되지만 이와 동시에 일부는 용액속으로 확산된다. 이때 카운터이온이 표면에 부착되어 입자와 함께 거동하는 부분이 내부영역이고 코이온과 확산된 카운터이온이 Brown 운동하는 부분이 확산영역이다.

점토의 공업적 응용에 관하여 많은 연구가 진

행되어 왔는데 non-Newtonian젤의 구조 및 유동 특성에 대한 연구로는 Van Olphen⁶⁾이 montmorillonite 입자가 물에 분산될 때의 전해질의 영향과 가능한 결합구조를 제시하였으며, T. Ree⁷ 등은 hectorite가 물에 분산되었을 때 나타나는 유동현상을 소개하였다. 또 Hoffman과 Brindley⁸는 수용액 내에서 점토표면에 흡착되는 극성유기용매의 양은 용매의 분자쇄길이에 비례한다고 밝혔다.

본 연구에서는 물 및 여러가지 극성유기용매 수용액에 합성hectorite를 분산시켜 얻어진 겔의 물성 및 유동특성을 측정하였으며, 이 수용액에 전해질을 첨가하여 전해질농도에 따른 영향을 규명하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

실험에 사용한 합성hectorite는 Laporte사(영국)의 Laponite XLG 타입으로 그 구조와 성분 및 물성을 Fig. 1과 Table 1에 표시하였다. 기본구조는 smectite군의 다른 점토와 같으나 천연 hectorite에 있는 불소가 거의 없고 분산되었을 때의 입자크기가 다른 점토에 비해서 매우 작아 표면적이 크다.

2-2. 시 약

극성유기용매로는 1가알코올과 다가알코올, 아세톤 및 디메틸설폭사이드(DMSO)를 사용하였고 1가알코올로는 Shinyo제(일본) 메탄올 시약 1급 Merck제(독일)에탄올 시약특급, Junsei제(일본) iso-프로판올 시약 1급 및 Junsei제(일본) n-프로판올 시약 1급을 사용하였다. 다가알코올로는 Shinyo제(일본) 에틸렌글리콜 시약 1급, Shinyo제(일본) 디에틸렌글리콜 시약 1급 및 Junsei제

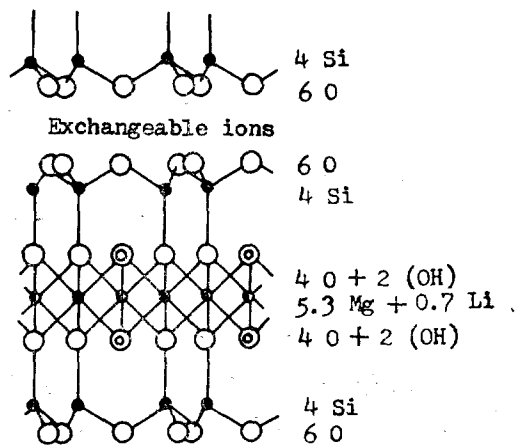
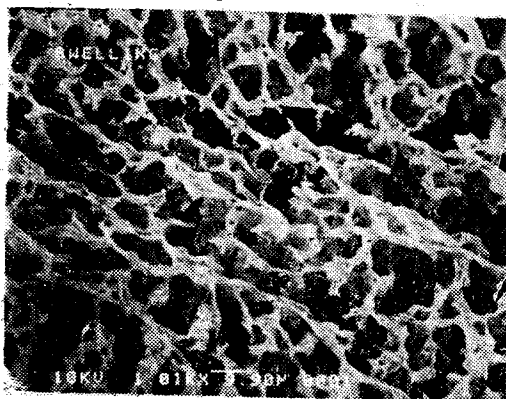
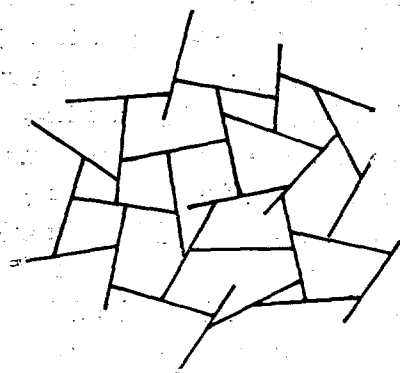


Fig. 1. The schematic structure of synthetic hectorite used.



(a) Scanning electron micrograph(X1000)



(b) Two dimensional representation

Fig. 2. Card house gel formation by edge-to-face bonding.

Table 1. Chemical and Physical Data on Synthetic Hectorite

Analysis(Dry basis)	% (w/w)
SiO ₂	59.8
MgO	27.2
Na ₂ O	4.4
Li ₂ O	0.8
Structural H ₂ O	7.8
Trace Metals	
PbO	<10 ppm
As ₂ O ₃	<2 ppm
Sb ₂ O ₃	<2 ppm
CdO	<2 ppm
HgO	<2 ppm
Physical Properties	
Colour	White
True specific gravity	2.53
Apparent bulk density (g/ml at 8% moisture)	1.0
Moisture (lost at 105°C)	8
Sieve analysis (60 mesh)	<1%
Cation exchange capacity	0.79 me/g
Size of average primary particle	40×10×1 nm ³
PH (2% dispersion)	8.5

Table 2. Dielectric Constant and Viscosity of Various Solvents

Solvents	Dielectric constant (25°C)	Viscosity (cps) (25°C)
Water	78.39	0.89
Methanol	32.70	0.54
Ethanol	24.55	1.08
n-Propanol	20.33	1.72(30°C)
Isopropanol	19.92	1.77(30°C)
Ethylene Glycol	37.70	13.55(30°C)
Diethylene Glycol	31.69(20°C)	30
Triethylene Glycol	23.69(20°C)	49(20°C)
Glycerol	42.50	945
Acetone	20.70	0.30
Dimethyl Sulfoxide	46.68	1.99

(일본) 트리에틸렌글리콜 시약 1급과 태평양화학제(한국)의약품용 글리세롤 및 Roquette제(프랑스)의 70% 솔비톨수용액을 사용하였으며,

Acetone은 Shinyo제(일본) 시약 1급을, DMSO는 Junsei제(일본)시약 1급을 사용하였다. Table 2에 사용한 시약의 유전상수와 점도를 표시하였다. 물은 증류수를 사용하였고 전해질로는 0.1N NaCl 용액을 조제 사용하였다.

2-3. 시료의 조제

극성유기용매 수용액에 필요한 양의 NaCl용액을 넣고 상온에서 교반하면서 2%(w/w)의 합성 hectorite를 첨가한 후 일본 특수기화공업사의 M타입 homo mixer를 사용하여 6,000rpm으로 10분간 교반시켜 시료를 조제하였다.

2-4. 점도 및 rheogram 측정

조제한 겔은 25°C의 항온조에서 7일간 방치한 후 Brookfield LVF Viscometer로 겔보기점도를 측정하였다. 측정조건은 Spindle No.4를 사용하여 12rpm으로 하였으며 측정 1분 후의 수치를 겔보기점도로 택하였다. Rheogram은 Haake RV 100 Rotovisco로 측정하였고 Sensor system은 SV II cup과 rotor를 사용하였다. 시료를 cup에 담고 rotor를 장치한 후에 25°C에서 10분간 정지시킨 후 전단속도-전단응력의 rheogram은 전단속도 0~445s⁻¹ 범위에서 왕복 측정시간 6분으로 시간-전단응력 관계의 측정은 전단속도 445s⁻¹에서 3분간 하였다.

2-5. 흡광도 측정

겔의 투명도를 측정하기 위하여 조제한 겔을 7일간 방치한 다음 Bausch & Lomb(미국)제의 Spectronic 20 colorimeter로 파장 435nm에서 측정하였다.

2-6. 분산상태 및 구조확인

겔의 결합구조와 분산상태는 시료를 대기 중에서 서서히 말린 후 금 진공증착하여 일본 Akashi제 DS-130 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 합성 hectorite는 물이나 극성유기용매 수용액에 쉽게 분산되어 겔을 형성하는데 극성유기용매나 첨가되는 전해질은 점토표면 근처에 있는 전기가이층층의 두께를 작게 하여 점토입자간의 간격을 좁혀주는 역할을 한다. 전

기이중층이론에 의한 이들의 해석은 극히 어려운 문제이나 기초가 되는 Gouy-Chapman이론⁸에 의하면 용매는 이중층에 영향을 미치며 그 요인은 유전상수때문이고 전해질 중 코이온은 이론 전개에 문제가 되지 않는다는 것이다.

3-1. 경시변화

Fig. 3은 물과 극성유기용매 수용액에 합성 hectorite를 분산시키고 첨가하는 전해질의 양을 변화시켰을 때 이 분산액의 방치시간에 따른 점도변화를 나타낸 그림이다. 전해질이 없는 상태 (Fig.3-a)에서는 증류수에서나 25%(w/w) 메탄올수용액에서 모두 방치시간이 길수록 점점 점도가 커져서 7일정도 경과 후 일정점도를 유지하나 전해질 첨가량이 많아질수록 (Fig.3-b, Fig.3-c) 고점도에 이르는 시간은 매우 짧아짐을 알 수 있었다. 전해질의 첨가없이 증류수에 분산된 경우 초기에 입자들은 완전히 콜로이드분산상태가 되나 시간이 지나면서 해리된 exchangeable

cation 등 미량 전해질의 작용으로 입자간의 반발력이 약간 작아지고 점도가 평유했던데서 입자간 van der Waals힘이 작용하여 약한 결합이 이루어진다고 생각된다. 극성유기용매나 전해질이 첨가되면 이들의 흡착에 의해서 초기점도가 증류수에 분산시켰을 때보다 높으며 시간이 경과하면서 흡착량은 많아지고 silicate층도 평유했기 때문에 더욱 고점도를 나타내고 평형점도에 이르는 시간도 빨라졌다고 추측된다. 그러나 NaCl 0.5me/g-clay (Fig.3-d)를 첨가했을 때 물에 분산된 겔의 점도가 메탄올수용액에서보다 높은데 이 까닭은 물에 분산된 경우 입자간 결합력이 강하여 안정한 겔을 형성하고 있으나 메탄올수용액에서는 전해질 허용치를 초과하여 flocculation이 일어났기 때문으로 생각된다. flocculation이 일어나기 시작하는 전해질농도보다 더 많은 양의 전해질을 첨가하여도 침강은 일어나지 않으나 일부 극성용매에 분산된 시료에서

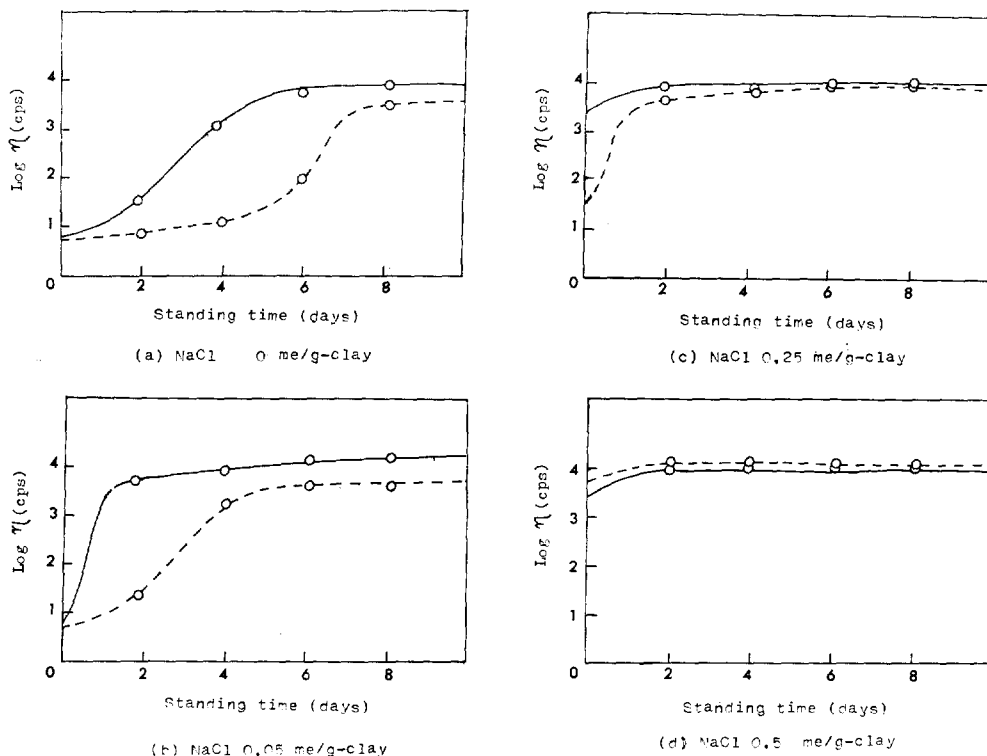


Fig. 3. Viscosity with standing time for water system and methanol-water system of 2% hectorite at 25°C (--○-- Water, —○— 25% Methanol).

는 침출현상이 일어나기도 한다.

3-2. 물에의 분산

Fig. 4는 합성 hectorite를 전해질 첨가량을 변화시키면서 물에 분산시킨 시료를 점도계의 회

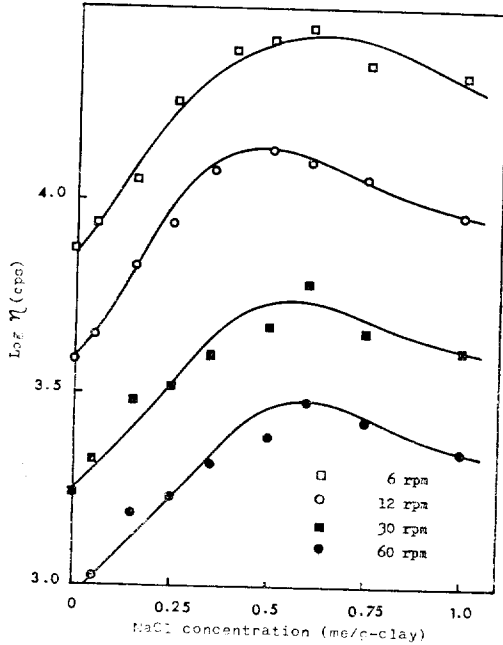


Fig. 4. Effect of rotational speed of the Brookfield LVF viscometer on the viscosity of water system of 2% hectorite at 25°C.

전속도를 변화시키면서 겔보기점도를 측정한 값으로 점도변화의 경향은 비슷하나 회전속도가 증가되면서 점도는 낮아져 6rpm일 때 최고점도가 28,000cps정도였으나 60rpm에서는 3,000cps정도로 떨어졌다. 이러한 현상은 전단속도가 커지면서 겔구조가 크게 파괴되어 일어나는 까닭으로 shear thinning성질의 겔임을 짐작할 수

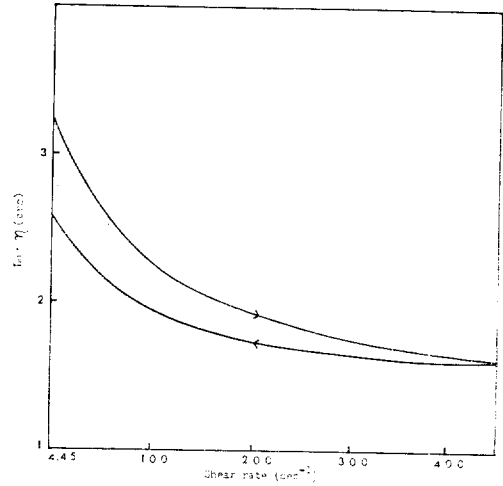


Fig. 6. Relation between viscosity and shear rate for pure water system of 2% hectorite at 25°C.

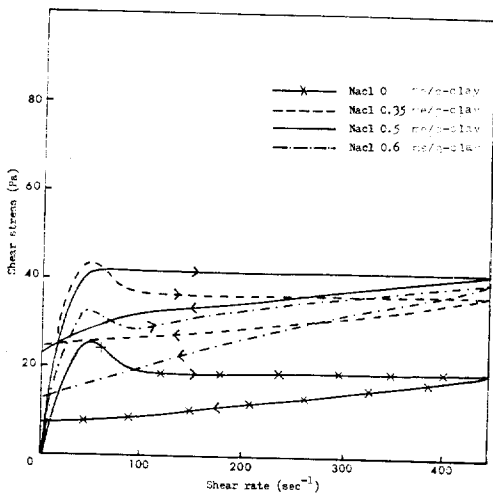


Fig. 5. Effect of NaCl concentration on shear rate vs. shear stress of water system of 2% hectorite at 25°C.

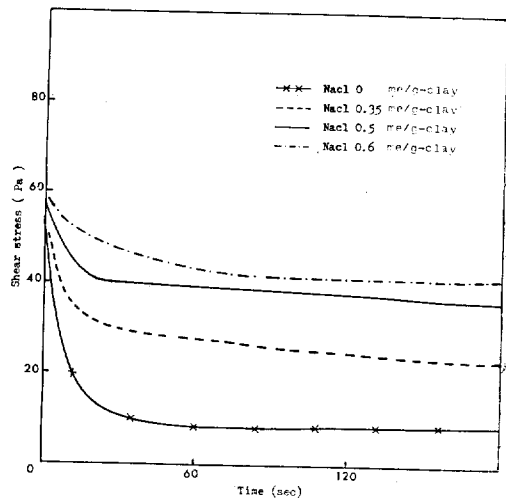


Fig. 7. Effect of NaCl concentration on shear stress vs. time of water system of 2% hectorite at 25°C.

있었다. Fig. 5는 2%합성 hectorite를 물에 분산시킨 겔의 rheogram이다. 모든 전단속도-전단응력곡선에서 전단속도가 증가하면서 겔구조가 파괴되어 점도가 낮아지고 있으며 전단속도를 감소시킬 때 상승곡선의 점도보다 상당히 낮고 이 점도의 회복에 어느정도의 시간을 요하는 thixotropic한 성질을 보여주었다. 전해질을 첨가하지 않은 겔은 전단속도 $40s^{-1}$ 근처에서 전단응력이 크게 떨어졌는데 이러한 peak의 존재는 전해질을 첨가할 때 NaCl 0.5me/g-clay 미만까지는 계속되다가 NaCl 0.5me/g-clay에서는 peak가 없이 높은 전단응력에서 수평으로 나타났다. Peak가 나타나는 전단속도에서는 겔구조의 파괴가 심하게 일어나고 있고 수평부분에서는 겔구조의 파괴가 서서히 일어나고 있다고 추측할 수 있는데 NaCl 0.5me/g-clay일 때는 입자간 결합력이 매우 강하여 초기부터 구조가 서서히 파괴된다고 생각된다. NaCl 0.5me/g-clay 이상의 농도에서는 약간의 peak가 나타나긴 하나 이 전단속도 이상에서 전단응력은 서서히 증가하였다. 이때는 flocculation이 일어난 상태로 초기에 약한 구조가 거의 파괴된 다음 전단속도가 증가하여도 응집된 겔구조의 파괴는 어렵기 때문으로 추측된다. Fig. 6은 전해질 첨가가 없는 증류수에서의 전단속도-전단응력곡선을 전단속도에 따른 점도변화로 나타낸 그림이다. Fig. 7은 물에서 전해질의 첨가농도를 변화시킬 때 겔의 시간-전단응력 관계를 전단속도 $445s^{-1}$ 에서 측정한 그림이며 주어진 전단속도에서는 초기에 겔구조가 거의 파괴되어 시간이 경과하여도 더 이상의 파괴는 없다고 생각된다. 물에 분산시킨 합성 hectorite겔의 점도변화를 Fig. 8에, yield value 변화를 Fig. 10에 도시하였다. Yield value로는, rheogram에서 상승곡선 peak에서의 initial gel strength(IGS) 값을 택하였는데 일부 peak가 나타나지 않은 시료에서는 extrapolated shear stress(ESS) 값을 택하였다¹.

3-3. 1가 알코올수용액에의 분산

Smectite군의 점토는 표면에 극성유기용매가 흡착되는데 이 흡착기구에는 극성유기용매의 분자쇄 길이와 유전상수가 주로 영향을 미치는 것

으로 알려져 있다. 또 물과 알코올은 경쟁적으로 흡착위치를 결정하는데 일반적으로 알코올은

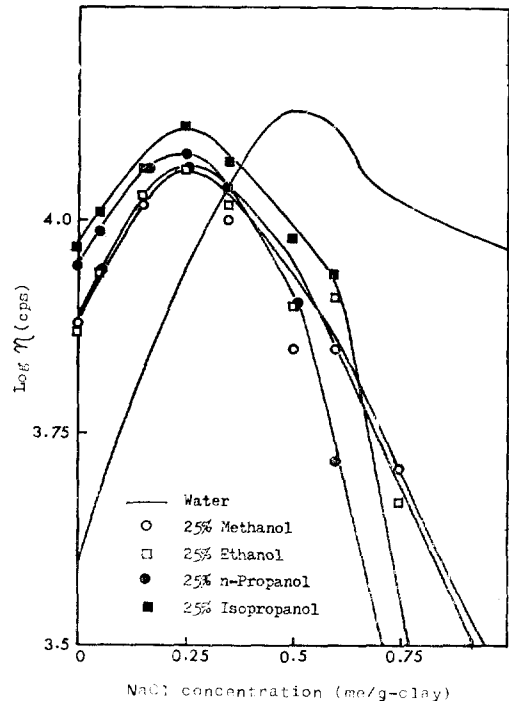


Fig. 8. Effect of NaCl concentration on the viscoisty of monohydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

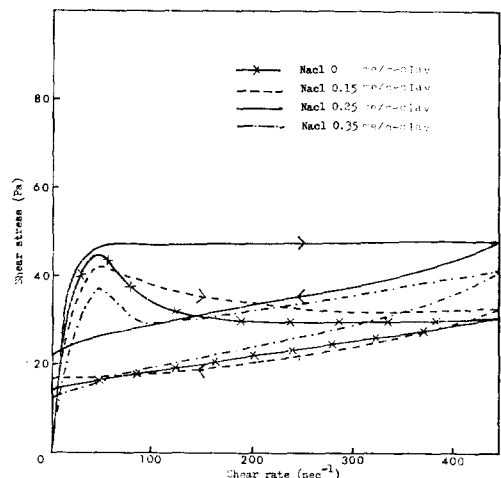


Fig. 9. Effect of NaCl concentration on shear rate vs. shear stress of methanol-water system of 2% hectorite at 25°C.

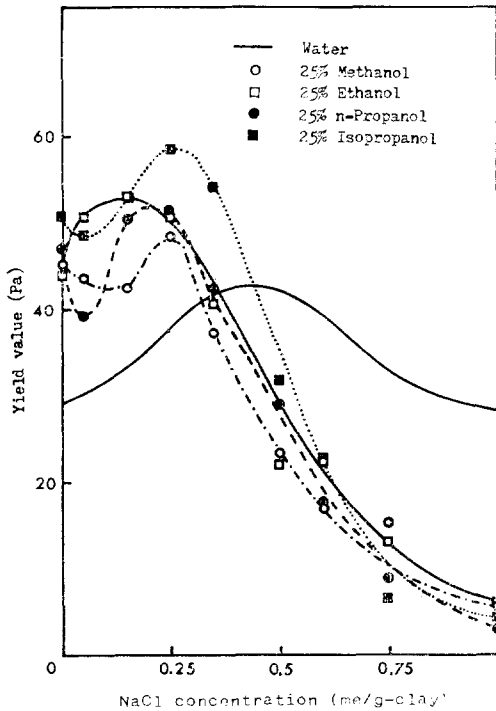


Fig. 10. Effect of NaCl concentration on the yield value of monohydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

물보다 먼저 점토표면에 흡착된다.⁸ Fig. 8은 25 % (w/w) 1가알코올수용액에 분산된 합성 hectorite겔의 겔보기점도이다. 최고점도를 나타내는 전해질농도는 물에서의 0.5me/g-clay보다 작은 0.25me/g-clay였고 이때의 최고점도도 물에 분산된 겔보다 작았다. 알코올수용액에 분산된 점토에는 물대신 알코올분자가 흡착되어 층간 양이온과 전해질의 영향이 더 크게 나타나는데⁸ 전해질농도가 작은 겔에서는 물에서보다 점도가 매우 높으나 최고점도를 나타내는 전해질농도 이상의 농도에서는 물에서보다 급격히 점도가 낮아졌다. 알코올수용액에의 분산겔은 알코올분자쇄 길이가 길거나 가지가 있으면 점도가 높게 나타났는데 이 현상은 유전상수가 비교적 큰 메탄올수용액에서는 전기이중층의 두께가 어느 정도 커서 점토입자간의 반발영역이 커지나 유전상수가 작은 n-프로판올과 iso-프로판올수용액에서는 전기이중층의 두께가 비교적 작아 결합력

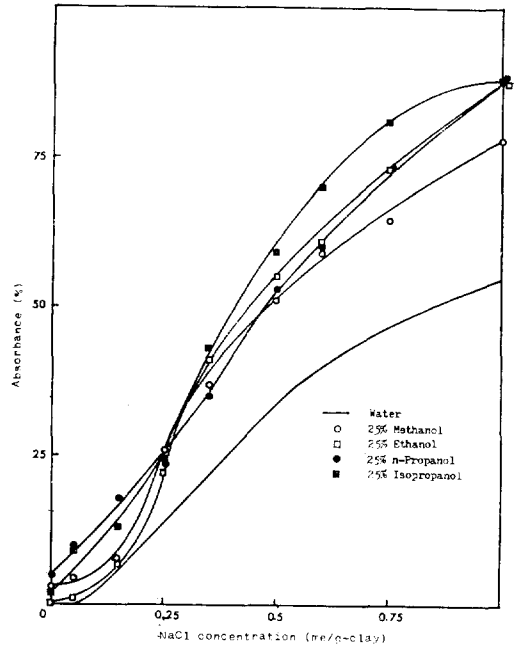


Fig. 11. Effect of NaCl concentration on the absorbance of monohydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

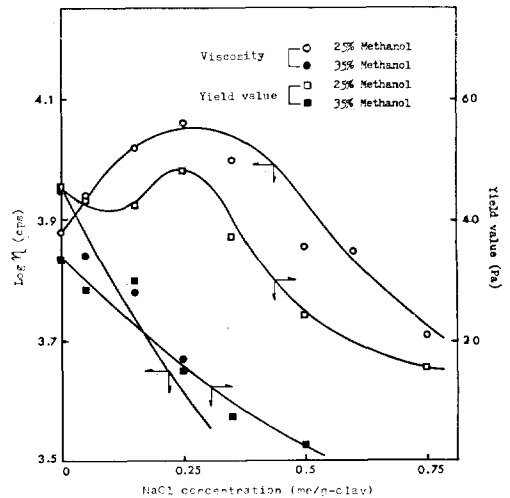


Fig. 12. Effect of NaCl concentration on the viscosity of two methanol-water systems (25%, 35%) of 2% hectorite at 25°C.

이 강한 겔을 형성하기 때문으로 생각된다.

Fig. 9는 1가알코올수용액에 분산된 겔의 rhe-

ogram이다. 물에 분산된 겔과 비슷한 경향으로 최고점도가 나타나는 전해질농도 미만의 농도에서는 겔구조가 급격히 파괴되는데 기인하는 peak가 존재하나 최고점도를 나타내는 NaCl 0.25 me/g-clay일 때는 peak가 없이 수평으로 나타났다. Fig. 10은 yield value 변화로 점도변화와 마찬가지로 최고값은 전해질농도 NaCl 0.25 me/g-clay에서 나타났고 이 농도 미만의 전해질이 첨가된 겔의 yield value는 물에서보다 매우 높았다. Fig. 11은 1가알코올수용액에 분산된 hectorite 겔의 흡광도이다. 전해질농도가 증가하면서 겔의 투명도는 점점 떨어지는데 대체로 흡광도 30%까지는 투명하였고 그 이상에서는 불투명하였다. 이러한 현상을 겔의 점도와 연관지어 보면 최고점도를 나타내는 전해질농도 이하에서는 투명하였고 그 이상의 전해질이 첨가된 겔은 불투명하였다. 전반적으로 물에서보다 투명도는 떨어졌고 메탄올과 에탄올수용액에서보다 n-프로판올과 iso-프로판올수용액에서 더 불투명하였다.

모든 극성용매 수용액은 합성 hectorite가 분산될 수 있는 최대농도가 있었으며 그 이상의 농도에서는 분산이 완전하게 이루어지지 않았다. Table 3에 2% 합성 hectorite가 완전히 분산될 수 있는 극성용매의 최대 수용액농도를 표시하였다. Fig. 12는 25% 메탄올수용액과 35% 메탄올수용액에서 전해질농도 변화에 따른 겔의 겔보기점도와 yield value를 측정한 그림이다. 25% 메탄올수용액에서 겔은 전해질농도 0.25 me/g-clay에

서 점도와 yield value는 최대였으나 35% 메탄올수용액에 분산된 겔은 전해질이 첨가되지 않았을 때 최대였다. 이는 미량 전해질의 첨가도 35% 메탄올수용액에서는 증점효과를 기대할 수 없음을 나타낸 것이다. 다른 1가알코올수용액에 분산된 겔도 수용액의 농도가 같을 경우 비슷한 결과를 나타냈다.

3-4. 다가알코올수용액에의 분산

다가알코올수용액에 분산된 겔은 1가알코올수용액이나 물에 분산된 겔보다 점도와 yield value가 높았다. Fig. 13은 25% (w/w) 다가알코올수용액에 분산된 2% 합성 hectorite 겔의 겔보기 점도로서 최고점도가 나타나는 전해질농도는 0.35 me/g-clay였다. 최고점도가 나타나는 전해질농도 이상에서는 1가알코올수용액에서보다 flocculation이 약하게 일어나 고점도를 유지하였다. 전반적으로 겔의 점도는 1가알코올수용액에서와 마찬가지로 분자쇄가 길고 유전상수가 작은 용매 수용액에서 높았다. 1가알코올수용액에 분산된 겔보다 점도가 높은 이유는 알코올 수용액에서는 silicate 표면의 산소와 알코올 수산기의 수소가 수소결합을 한다⁸고 알려져 있는데 수산기가 많은 다가알코올수용액에서 수소결합이 유리하기 때문이다. 이러한 이론은 Fig. 13에서 유전상수가 큰 글리세롤수용액에서의 점도가 에틸렌 글리콜수용액에서보다 크거나 비슷하며 이들 수용액에서보다 솔비톨수용액에서의 겔의 점도가 매우 큰 현상으로도 뒷받침된다. Fig. 14는 다가알코올 중 솔비톨수용액에서의 rheogram으로 전술한 다른 용매 수용액에서의 rheogram과 비슷하였다. Fig. 15의 yield value 변화도 겔보기점도변화와 비슷한 경향이였다. Fig. 16은 다가알코올수용액에 분산된 겔의 투명도를 알기 위해 흡광도를 측정한 그림으로 물에서의 겔보다는 흡광도가 크나 1가알코올수용액에서보다는 작아 투명성은 비교적 좋았다. Fig. 17은 25% 글리세롤수용액과 50% 글리세롤수용액에서의 겔보기 점도변화와 yield value 변화로서 50% 수용액에서도 이들 값이 상당히 크게 나타났으며 다만 최대값이 나타나는 전해질의 농도가 25% 수용액에서보다 작았고 이 농도 이상에서 flocculation

Table 3. Maximum Concentration of Various Solvents in Which a Clear 2% Clay Dispersion is Obtained

Compound	Concentration(w/w %)
Methanol	40
Ethanol	40
n-Propanol	40
Isopropanol	45
Acetone	55
Ethylene Glycol	55
Glycerol	60
Sorbitol	70

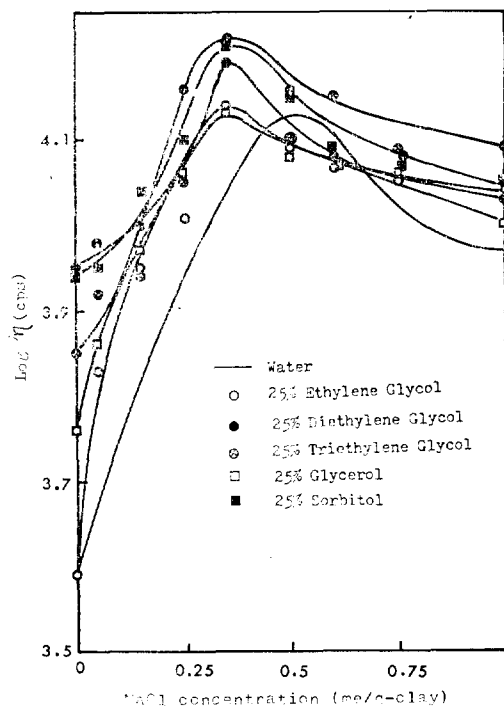


Fig. 13. Effect of NaCl concentration on the viscosity of polyhydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

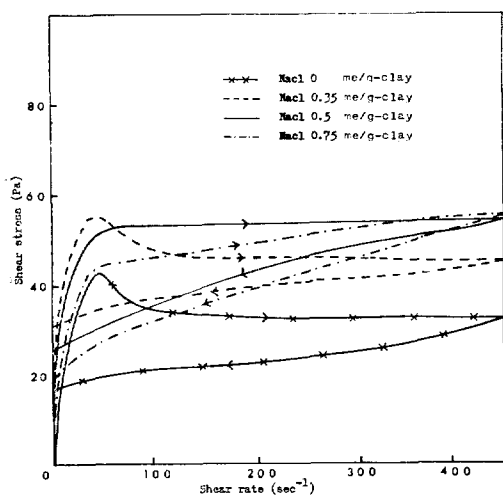


Fig. 14. Effect of NaCl concentration on shear rate vs. shear stress of sorbitol-water system of 2% hectorite at 25°C.

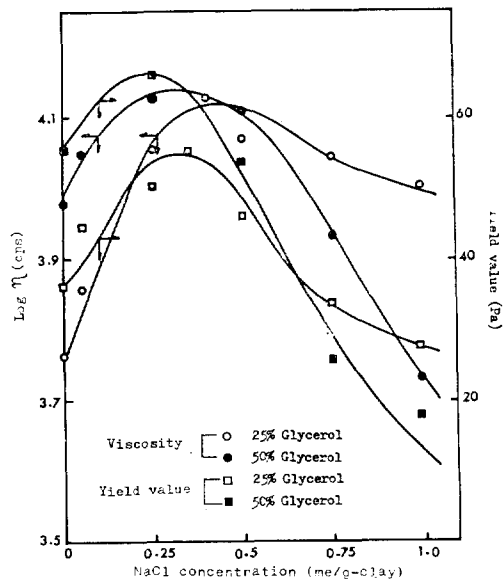


Fig. 15. Effect of NaCl concentration on the yield value of polyhydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

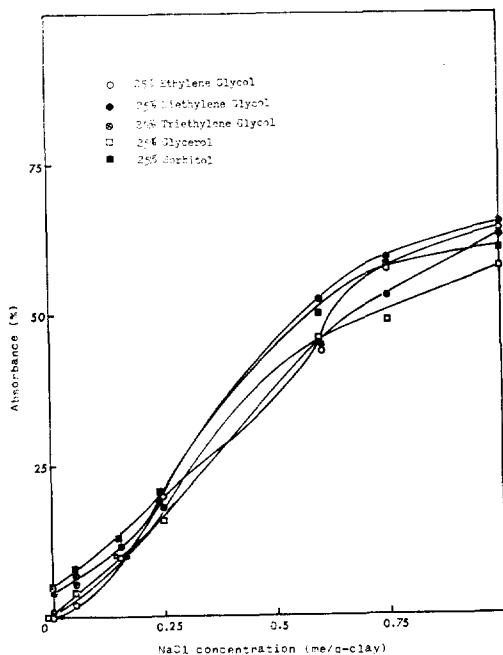


Fig. 16. Effect of NaCl concentration on the absorbance of polyhydric alcohol-water systems of 2% hectorite at 25°C.

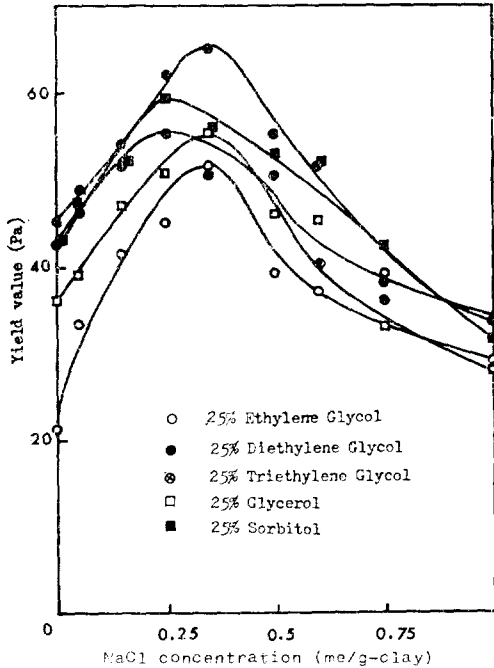


Fig. 17. Effect of NaCl concentration on the viscosity of two glycerol-water systems (25%, 50%) of 2% hectorite at 25°C.

이 25% 수용액에서보다 더 심하게 진행되는 것 같았다.

3-5. 아세톤과 DMSO수용액에의 분산

알코올수용액에 분산된 겔의 입자간 결합력에 용매의 유전상수가 큰 요인임을 알 수 있었는데 이를 뒷받침하기 위해 비슷한 크기의 분자쇄를 갖고 있으나 유전상수 차이가 큰 아세톤과 DMSO 수용액에 합성 hectorite를 분산시켜 얻어진 겔의 유동특성을 비교 관찰하였다. 유전상수가 20.70인 아세톤분자는 점토표면에 흡착되어 전기이중층의 두께를 작게 하고 이에따라 입자간 인력이 크게 작용하여 결합력이 강한 겔구조를 형성하여 고점도의 겔을 만드나 유전상수가 46.68인 DMSO분자는 전기이중층의 두께를 상당히 크게 하여 입자간 거리가 멀어지므로 결합력이 약한 겔구조를 형성한다고 생각한다. Fig. 18과 Fig. 20은 25%(w/w)아세톤수용액과 DMSO수용액에서의 겔보기점도 변화와 yield value 변화로서 아세톤수용액에 분산된 겔이 이들 값이 크다. Fig. 19는 25% 아세톤수용액에 분산된 겔의

rheogram으로 전해질농도에 따른 유동특성은 전술한 rheogram들과 비슷하나 전단응력이 대체로 크게 나타났다. 아세톤수용액에서는 최대값이 NaCl 0.75me/g-clay에서 나타났고, DMSO수용액에서는 1.0me/g-clay에서 나타났다. Fig. 21은 흠광도를 측정된 그림으로 물에 분산된 겔보다 낮으며 특히 DMSO 수용액에 분산된 겔은 높은 전해질농도에서도 매우 투명하였다. Fig. 22는 25%와 35% 아세톤수용액에서의 겔보기점도변화의 yield value변화를 측정된 값이다. 35% 아세톤수용액에서의 겔점도는 전해질농도 0.5me/g-clay까지는 커지다가 급격히 작아지고 있으나 yield value는 전해질농도가 증가하여도 계속 작아졌다.

Table 4에는 실험에 사용한 여러가지 극성유기용매 수용액농도를 변화시키고 전해질을 첨가하였을 때 이 수용액에 분산된 2%합성hectorite 겔의 최고겔보기점도와 최고 yield value를 종합하여 표시하였고 이들 값이 나타나는 전해질농도도 아울러 표시하였다.

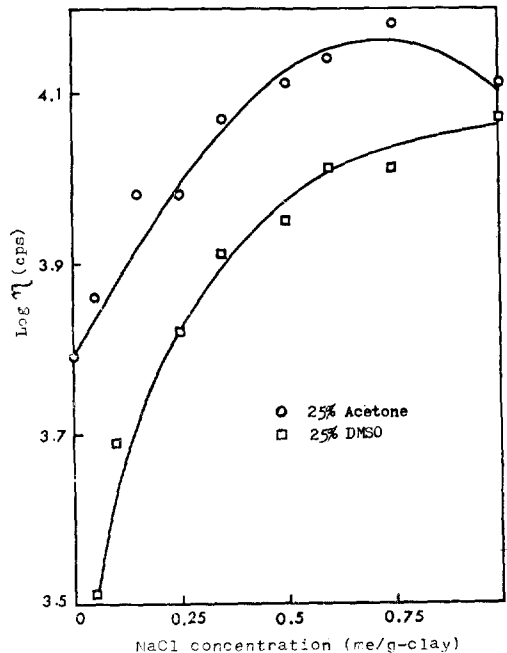


Fig. 18. Effect of NaCl concentration on the viscosity of acetone-water system and DMSO-water system of 2% hectorite at 25°C.

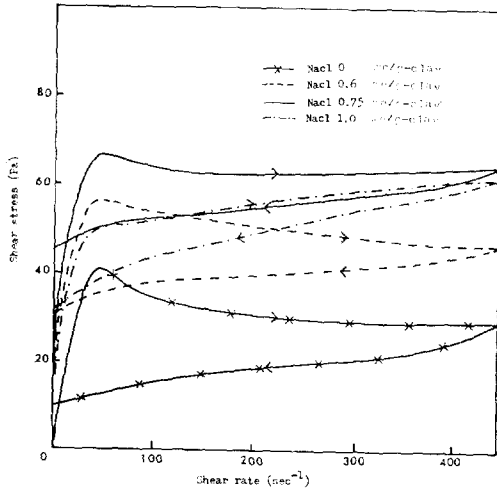


Fig. 19. Effect of NaCl concentration on shear rate vs. shear stress of acetone-water system of 2% hectorite at 25°C.

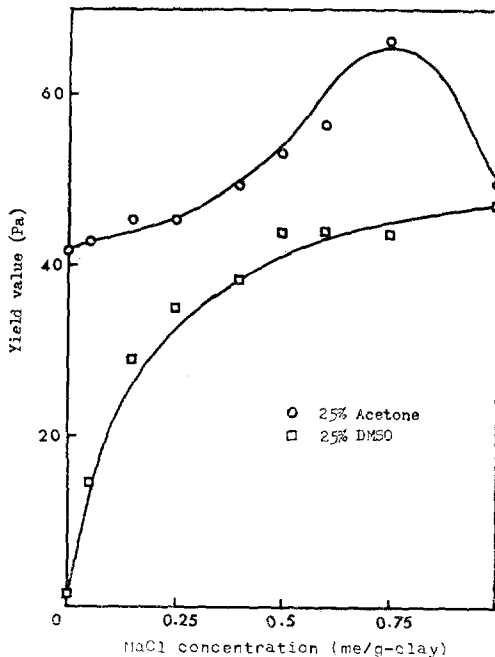


Fig. 20. Effect of NaCl concentration on the yield value of acetone-water system and DMSO-water system of 2% hectorite at 25°C.

3-6. 겔 상태 확인

Fig. 23은 물에 분산된 합성 hectorite겔의 상태로 전해질이 첨가되지 않은 경우(Fig.23-a) 팽

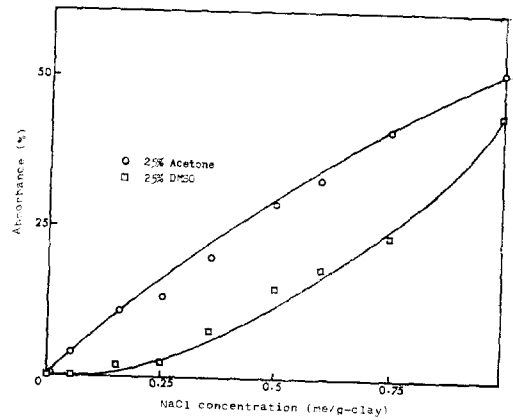


Fig. 21. Effect of NaCl concentration on the absorbance of acetone-water system and DMSO-water system of 2% hectorite at 25°C.

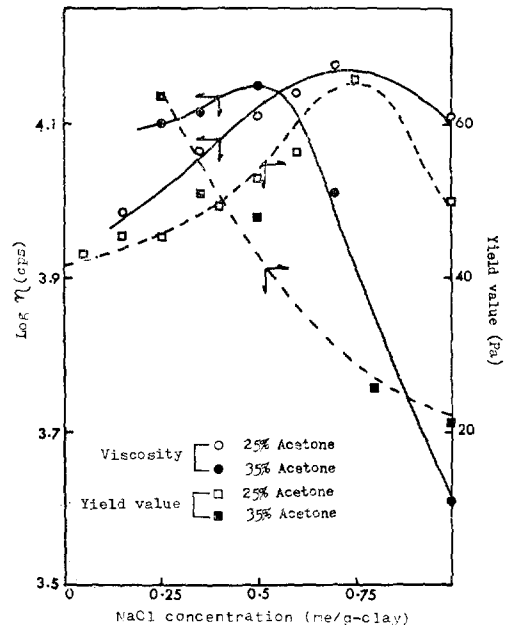


Fig. 22. Effect of NaCl concentration on the viscosity of two acetone-water systems (25%, 35%) of 2% hectorite at 25°C.

윤은 잘 되었으나 균일한 겔구조를 형성하지 못하였으며, 전해질이 첨가되어 고점도를 나타내는 겔 상태는(Fig.23-b) 균일하게 나타났다. 또 과량의 전해질이 첨가된 경우(Fig.23-c) 응집때문에 점토가 잘 팽윤하지 못하였음을 알 수 있었다.

Table 4. Maximum Values of Various Solvent-Water Systems

Solvent systems	Maximum viscosity (cps)	Maximum yield value (Pa)	Maximum electrolyte tolerance(me/g-clay)
Pure water	13550	42.8	0.5
25% Methanol	11650	48.5	0.25
35% Methanol	9000	33.8	0
40% Methanol	10850	42.8	0
25% Ethanol	11650	53.0	0.25
25% n-Propanol	12100	51.9	0.25
25% Isopropanol	13150	58.7	0.25
35% Isopropanol	10400	55.3	0
25% Ethylene Glycol	14000	51.9	0.35
35% Ethylene Glycol	12350	45.1	0.25
50% Ethylene Glycol	6200	32.7	0.05
25% Diethylene Glycol	15650	55.3	0.25
25% Triethylene Glycol	16650	65.4	0.35
25% Glycerol	13500	55.3	0.35
50% Glycerol	15900	67.7	0.25
25% Sorbitol	16500	59.8	0.25
25% Acetone	15150	66.6	0.75
35% Acetone	14300	63.7	0.25
25% Dimethyl Sulfoxide	11750	47.4	1.0

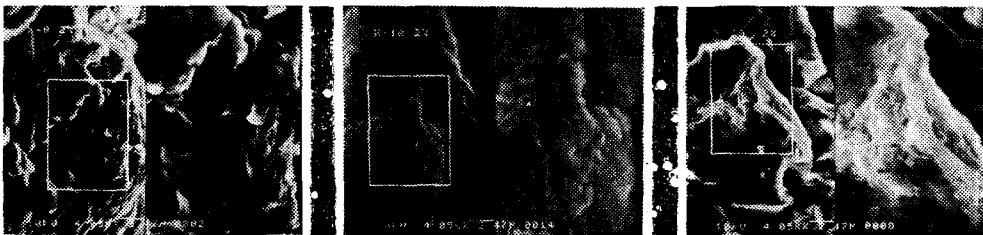


Fig. 23. Scanning electron micrograph of synthetic hectorite gel in pure water system of 2% hectorite ($\times 4,000$, $\times 8,000$).

4. 결 론

합성 hectorite를 극성유기용매 수용액에 분산시켜 얻어진 겔의 물성 및 유동특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 극성유기용매의 분자쇄가 길수록, 유전상수가 작을수록 결합력이 강한 겔을 형성하였다.

2) 전해질농도가 증가하면 점도와 yield value는 커지나 일정 허용치를 넘으면 flocculation이 일어나 이들 값은 작아졌다. 전해질 허용치는 물에서는 0.5me/g-clay였고 25% 극성유기용매 수용액의 경우 1가알코올수용액에서는 0.25me/

g-clay, 다가알코올수용액에서는 0.35me/g-clay, 아세톤수용액에서는 0.75me/g-clay, DMSO수용액에서는 1.0me/g-clay였다.

3) 극성유기용매농도가 클수록 점도와 yield value는 커지나 각 극성용매마다 합성 hectorite가 완전하게 분산될 수 있는 농도의 한계값이 있으며 이 값은 극성용매의 분자량에 비례하였다.

4) 극성유기용매의 농도나 전해질농도가 증가할수록 겔의 흡광도는 커졌는데 대체로 최고점도가 될 때까지는 투명하다가 그 이상의 농도에서는 불투명하였다. 흡광도는 전해질 허용치가

큰 극성용매의 수용액일수록 작았다.

인 용 문 헌

1. B.J.R. Mayes, B. Sc, The University of Birmingham, Minerals Engineering Society, Technical Magazine (1975).
2. B.K.G. Theng, Clay-Polymer Complexes, p.22 (1979).
3. B.S. Neumann and K.G. Sansom, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **21**, 237 (1970).
4. B.S. Neumann and K.G. Sansom, *Clay Minerals*, **8**, 389 (1970).
5. H.A. Mercer, Ph. D. Thesis, pH. D., The University of Rochester, p.14 (1973).
6. H. Van Olphen, Proc. Fourth Natl. Conf., *Clays and Clay Minerals*, **456**, 204 (1956).
7. T. Ree, 化學과 工業의 進歩, **4**, 378 (1964).
8. B.K.G. Theng, The Chemistry of Clay-Organic Reactions, p.21, (1974).
9. D.J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", p.151, (1970).

Behavior of Synthetic Hectorite Gel in Aqueous Solution of Polar Organic Solvents

Jum Sik Kim, Hong Sik Yoon*, Hyeong Ki Choi

Dept. of Industrial Chemistry, Han Yang Univ.

*Dept. of Chemical Engineering, Soong Jun Univ.

(Received August 16, 1984 ; Accepted September 11, 1984)

Abstract: The formation of gels in aqueous solutions of polar organic solvents by the use of a synthetic hectorite has been studied. The thickness of the electrical double layer decreases when the dielectric constant of the medium is reduced, allowing stronger edge-to-face interparticle bonding. This edge-to-face bonding causes a card house like structure of the clay particles within the solution. This can also be achieved by the addition of electrolyte. There was a maximum concentration for each solvent in which clear dispersions could be made, and this was increased with the molecular weight of the organic solvent. Addition of electrolyte and further increased amounts of organic solvent caused an increase in the yield value and the viscosity, but flocculation was occurred at high levels.