

## 구형입자가 분산된 고분자용액의 점도에 관한 연구

김종업, 한민수  
충남대학교 고분자공학과

Studies on the viscosity of suspension in polymer solution  
Chongyoun Kim, Min Soo Han  
Department of Polymer Engineering, Chungnam National University

### 입자이동과 점도변화

고체입자가 다량 함유된 유체의 유동은 학문적인 관심으로서 뿐만 아니라 고체 로켓연료, fine ceramic 및 고분자 복합체 등의 산업분야에서도 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 이러한 물질들은 binder 등의 고분자를 함유한 고분자용액 또는 고분자용융체(polymer melt)같은 비뉴턴성유체내에 고체입자가 다량 분산된 진한 현탁액으로서 thixotropy 현상을 나타내는 등 유동현상이 매우 복잡한 것으로 잘 알려져 있다(Miller et al., 1991).

최근들어 현탁액의 점도뿐만 아니라 현탁액내에 분산된 입자농도 분포나 입자간의 상호배열, 즉 미세구조에 관한 관심이 증대되고 있다. 이는 고체입자의 분산정도와 분산된 입자의 미세구조(microstructure)가 복합재료의 물성과 기능에 중요한 영향을 미치기 때문이다. 예로서 로켓엔진의 성능을 좌우하는 균일한 연소속도와 기계적인 성질을 얻기 위하여는 혼합 및 casting과정에서 균일한 입자농도분포를 갖도록 하여야 하나, 실제로는 상당히 비균일한 상태로 충전되는 것으로 알려져 있다. 이러한 입자농도의 비균일성은 충전시에 비균일한 유동장(inhomogeneous flow field)에서 현탁된 고체입자가 유선(streamline)에 수직한 방향으로 이동하기 때문인 것으로 예상되고 있다(Koch, 1989). 이러한 입자이동은 또한 전단율(shear rate)이 큰 용기벽(vessel wall)이나 관벽(pipe wall)에서 전단율이 작은 내부로 이동하는 결과를 유도하여 용기 또는 관벽(wall)에서의 입자 농도가 작아지는 문제가 생기게 된다. 이 경우에는 벽에서의 점도가 감소하여 외형적으로는 wall slip과 같은 현상으로 나타나게 되며, 전체적인 유동장도 변화된다. 이러한 점들을 고려하면 suspension을 균일한 연속체로서가 아니라 내부에 농도분포가 존재하는 불균일한 계의 관점에서 연구할 필요가 있음을 알 수 있다. 이러한 농도분포는 시스템내에서 유변학적 물성측정시에 특히 주의하여야 할 필요가 있다.

Gadala-Maria와 Acrivos(1980)는 Couette점도계로 구형입자가 분산된 현탁액의 점도를 측정할 때, 점도가 초기에는 급격히 감소하다가 점차로 시간이 지남에 따라 일정하여지는 것을 보고하였고, Leighton과 Acrivos(1987)는 이론적인 해석을 통하여 이러한 현상의 원인이 입자가 전단력이 큰 원통사이로부터 전단력이 작은 아래쪽의 빈공간으로 확산되기 때문임을 주장하였다. 최근 Chow 등(1994)은 nuclear magnetic resonance imaging(NMRI)기법을 이용하여 Couette cell내에서의 입자이동에 따른 축방향의 농도분포를 측정하여 Leighton과 Acrivos의 예측대로 전단장에서 입자이동이 있음을 입증하였다.

현재까지 현탁액내에서 입자 이동에 관한 연구는 뉴턴성액체에 국한되어 있다. 본 연구에서는 점탄성을 갖는 고분자 용액내에서의 입자이동현상을 규명하기 위한 첫 단계로서 Couette cell을 이용하여 현탁액의 점도를 측정할 때 시간에 따른 점도변화에 관하여 연구하였다.

## 실 험

현탁액에 분산시키는 입자는 현탁중합으로 생산되는 PMMA 입자를 표준체로 분리하여 사용하였다. 입자 크기는 300-355, 355-425, 425-500 $\mu\text{m}$  의 것을 사용하였다. 분산매는 PMMA와 비중이 같아 중력의 영향이 배제되도록 glycerine과 ethylene glycol의 혼합용액(GL/EG)을 사용하였다. 고분자용액은 GL/EG에 분자량 5-6백만의 polyacrylamide를 25-200ppm 용해시켜 사용하였다. 고체입자는 50%농도로 혼합하였다.

현탁액의 점도는 Haake Rheometer를 사용하여 측정하였다. Couette cell은 Haake MV2 cup/rotor를 사용하였다. MV2의 rotor는 반경 18.4mm, 길이 60mm이고, cup의 내경은 21mm, rotor하부에 유체가 채워지는 공간의 부피는 35.7 mm<sup>3</sup>이며, rotor밑에는 공기가 trap되어 torque는 rotor의 옆면에서만 작용되도록 되어있다.

점도는 먼저 측정하고자 하는 전단율을 결정하고, 장치의 한계인 초기 0.1분에 원하는 전단율이 되도록 ramp함수로 올린 후, 전단율을 일정한 값으로 유지시키면서 연속적으로 측정하였다.

## 결 과

분산매를 뉴튼성유체로 사용하는 경우와 고분자용액을 사용하는 경우를 비교하기 위하여 먼저 뉴튼성유체인 GL/EG에 463 $\mu\text{m}$  크기의 입자를 분산시킨 현탁액을 대상으로 점도와 시간의 관계를 구하여 전형적인 결과를 그림 1에 도시하였다. 전단율을 8 로 하였을 때에는 점도가 단조적으로 감소하지만 4로 하였을 때에는 초기에 큰 값에서 감소후 다시 증가하는데 이는 반경방향의 확산에 의한 것으로 알려져 있다(Leighton and Acrivos, 1987). 전단율이 크면 점도가 감소되는 시간의 scale이 짧은 것을 알 수 있는데, 이는 축방향의 확산계수가 전단율에 따라 증가하기 때문이다. 최종점도값이 작은 것은 shear thinning 현상에 기인한다. 또한 입자의 크기가 커지면 점도의 감소율이 커지나, 일정한 전단율에서 도달되는 최종점도값은 입자 크기에 무관한 것도 실험적으로 알 수 있었다. 뉴튼성유체의 경우에 관찰된 이러한 현상들은 현재까지 문헌에 보고된 결과와 잘 일치한다.

그림 2에는 분산매를 고분자용액으로, 입자크기를 390 $\mu\text{m}$ 으로 사용 하고, 전단율을 2 /sec 으로 할 경우의 점도와 시간의 관계를 도시하였다. 고분자의 농도가 진하여 짐에 따라 초기에 점도가 증가되어 최대값에 이르는 시간이 점차 길어지며, 일단 점도가 증가된 후에 다시 감소되는 시간의 scale은 뉴튼성유체와 비교할 때 짧아지는 것을 볼 수 있다. 또한 용액의 농도가 진하여 짐에 따라 점도의 최대값과 최종점도값의 비가 점점 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 고분자용액내에서는 축방향으로의 입자이동을 억제하는 힘이 작용하고 있음을 의미한다. 뉴튼성유체에서와는 달리 고분자의 농도가 진해짐에 따라 점도가 시간에 따라 진동하는 것을 볼 수 있다. 그림 3에는 고분자 농도 200 ppm, 입자크기 463 $\mu\text{m}$ , 전단율 2/sec의 경우의 실험결과를 도시하였다. 그림에서도 강한 진동을 볼 수 있는데, 이러한 진동은 고분자의 농도가 진할 수록, 입자의 크기가 클 수록, 전단율이 낮을 수록 강한 것을 알 수 있었다. 한편 뉴튼성유체의 경우에도 장치의 회전과 관련하여 매우 규칙적인 진동은 있으나, 고분자용액에서는 장치의 회전과는 전혀 관계 없는 비교적 낮은 frequency의 진동이 있음을 Fourier transform을 통하여 알 수 있었다.

고분자현탁액의 점도와 시간에 관한 실험결과는 아직 문헌에 보고된 바가 없다. 앞으로 본 연구실에서 진행중인 NMRI에 의한 농도 및 속도측정결과와 비교하면 현탁액내의 입자이동과 고분자용액의 점탄성과의 관계를 규명할 수 있을 것이다.

### References

- Chow, A.W., S.W. Sinton and J.H. Iwamiya, 1994, "Shear-induced particle migration in Couette and parallel-plate viscometer:NMR imaging and stress imaging", *Phys. Fluids* 6, 2561-2576.
- Gadala-Maria, F. and A. Acrivos, 1980, "Shear-Induced structure in a concentrated suspension of solid spheres", *J. Rheol.* 24, 799-814.
- Koch, D. L., 1989, "On hydrodynamic diffusion and drift in sheared suspensions", *Phys. Fluids* A1, 1742-1745.
- Leighton, D. and A. Acrivos, 1987, "The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions", *J. Fluid Mech.* 181, 415-439.
- Miller, R. R., E. Lee and R. L. Powell, 1991, "Rheology of solid propellant dispersions", *J. Rheol.* 35, 901-920.

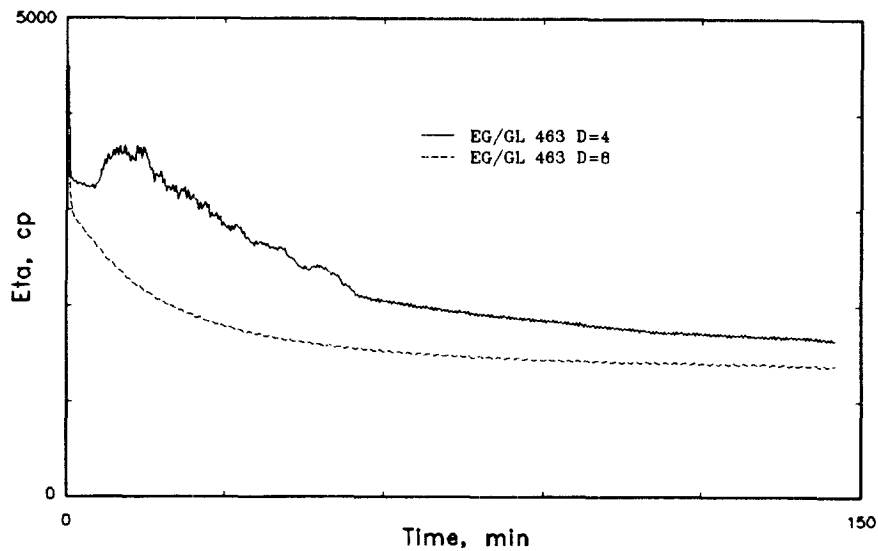


Fig. 1. Viscosity as a function of shearing time. 463  $\mu\text{m}$  spheres in a Newtonian fluid

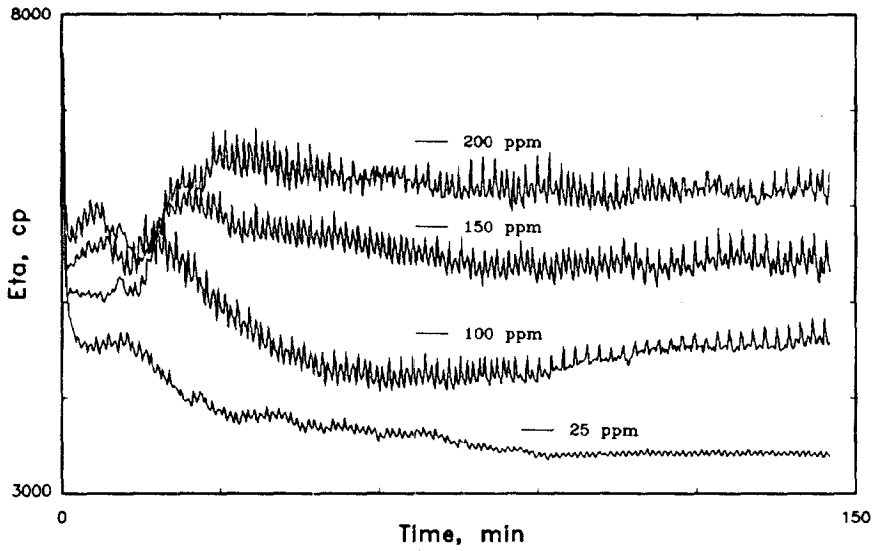


Fig. 2. Viscosity as a function of shearing time. 390  $\mu\text{m}$  spheres in Polymer solutions.

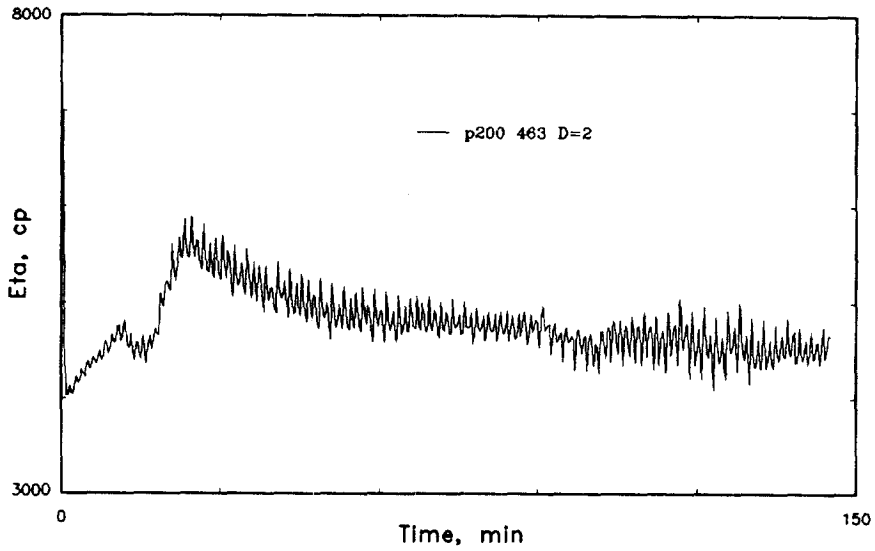


Fig. 3. Viscosity as a function of shearing time. 463  $\mu\text{m}$  spheres in 200ppm Polymer solution.