

양이온 계면활성용액에서의 벽면미끄러짐 현상을
포함한 유변학적 거동에 관한 연구

한민수, 성기범, 김종엽
고려대학교 화공생명공학과, 유변공정연구센터

Rheological behavior containing wall slip of cationic
surfactant solutions

Min Soo Han, Kibum Sung, Chongyup Kim
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University,
Applied Rheology Center

서론

계면활성제는 친수성과 친유성을 동시에 띠고 있는 분자로 구성되어 있으며 용액상에서 농도 및 counter ion의 농도 등에 따라 구형(spheroidal), worm-like micelles, vesicle, 그리고 bilayers 등의 형태를 이루게 된다. 계면활성제용액과 같이 유변학적으로 복잡한 유체의 유동과 이의 유동 안정성의 문제는 이론적인 해석의 관점에서 뿐만 유체수송, 코팅공정, 인쇄, 윤활 등 산업적으로도 중요한 문제이다(Larson, 1992). 이러한 유체들은 점성뿐만 아니라 탄성을 가지므로 연속체 역학(continuum mechanics)의 관점에서 매우 복잡하다. 더욱이 유동장내에서 용해된 고분자 또는 계면활성제가 전단에 의하여 배향을 하거나 구조를 형성하기 때문에 더욱 복잡하여 진다. 현재 유동안정성 및 구조형성에 관한 연구가 매우 활기를 띠고 있으며 특히 단순한 이론적인 해석으로 그치는 것이 아니라, 많은 경우에 실험으로 증명하여 이론해석의 타당성을 검증하고 있다. 그러나 대부분의 경우 계면활성제용액의 유동과 이의 수력학적안정성에 대한 이해는 아직 초보적인 상태에 머물러 있는 것이 사실이다. 이의 주요한 원인으로서는 계면활성제 용액의 경우에는 단순전단장 안에서조차 shear banding과 같은 현상으로 인하여 전단율이 다른 영역이 존재하는 경우가 있을 뿐만 아니라, shear induced structure(SIS)가 형성됨으로 인한 복잡한 상거동 문제가 생기기 때문이다. 또한 막대형 micelle이 존재하는 계면활성제 용액은 micelle의 분리 및 재접합 메커니즘에 의하여 단일분자량을 갖는 고분자와 같이 plateau modulus를 갖는 특징도 있다 (Spenly et al., 1993).

일반적으로 counter-ion의 농도가 고정되었을 때 계면활성제 농도에 따라 물은 영역과 반물은 영역으로 나눌 수 있으며, 두 영역은 갑작스런 zero-shear viscosity 변화등 아주 상이한 유변학적 거동으로 분명하게 구분 될 수 있다 (Hoffmann, 1994). 한편 반물은 영역에서는 계면활성제의 농도에 따라 zero-shear viscosity가 역전되는 부분이 생기며, 이러한 영역에서의 유변학적 거동은 이전 고분자용액등에서 발견할 수 없었던 특이한 거동을 보여준다 (Kim and Sung, 2001). 반물은 영역에서의 점도 역전 현상 및 특이거동을 해석하기 위해 분자모델링적인 접근은 활발히 진행되고 있지만 (Narayanan et al., 1998), 상대적으로 유변학적 접근은 매우 미미한 것이 사실이다. 따라서 본 연구에서는 parallel plate disc 유동에서 반물은 양이온 계면활성제 용액의 zero-shear viscosity를 포함한 유변학적 거동을 관찰하였으며, 또한 각 용액에서의 벽면 미끄러짐 현상을 측정하였다. 아울러 벽면 미끄러짐 현상을 통하여 반물은 용액의 농도에 따른 특이거동과의 관계에 대해 알아보았다.

실험

계면활성제로는 현재 많은 관심의 대상이 되고 있는 양이온 계면활성제인 CPyCl(C₂₁H₃₈NCl)을 사용하였고 counter ion으로서 NaSal을 사용하여 농도가 0.001mol/0.001mol ~ 0.09mol/0.09mol (surfactant/counterion) 인 용액을 제조하였다. 용액의 점도와 벽면미끄러짐 현상을 관찰하기 위하여 strain type의 ARES-LS (Rheometrics)와 stress type인 AR-2000 (TA Instruments) 장치를 사용하였다. 벽면미끄러짐 실험은 parallel plate geometry에서 수행하였다. 일정한 stress하에서 plate 의 gap을 변화시키면서 apparent shear rate를 측정하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 계면활성제 농도에 따른 zero shear viscosity를 나타내고 있다. 그림 1에서 알 수 있듯이 묽은 영역에서는 (< 0.03 mol) 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 zero shear viscosity도 급격히 증가하다가, 어느 일정 농도 이상, 즉 반 묽은 영역에서는 (>0.03 mol) 오히려 zero shear viscosity가 감소하는 영역을 관찰할 수 있다. 그림 2는 ARES-LS Couette geometry를 이용한 실험에서 전단율에 따른 점도 변화를 도시하였다. 그림 2을 관찰해 보면 계면활성제의 농도가 묽은 범위에서는 전단율에 따라 점도가 거의 변하지 않은 Newtonian 용액의 거동을 보이다가 특정 전단율 이상에서 명확히 밝혀지진 않았지만 SIS, 내지는 유동의 불안정성 (instability)에 기인한 급격한 점도 증가 현상을 관찰할 수 있다. 반면에, 반묽은 영역에서는 (>0.03 mol) 농도가 낮은 경우 특히 강한 shear thinning 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 아울러 반묽은 영역에서 농도가 증가함에 따라 점도의 plateau한 영역의 증가가 관찰되는 것을 알 수 있다. 한편 그림 1과 2에서 확인 할 수 있듯이 묽은 영역과 반묽은 영역을 나누는 기준이 되는 zero shear viscosity의 역전현상은 근래 들어 diffusion theory등을 통한 분자모델링 적인 접근이 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 반묽은 영역에서 농도 증가에 따른 점도의 plateau한 영역 증가 현상에 대해서는 아직 특별히 보고 또는 연구된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 반묽은 영역에서, 점도의 plateau한 영역의 증가와 벽면 미끄러짐 현상과의 관계를 알아보기 위해 계면활성제의 농도에 따른 벽면 미끄러짐 속도를 측정하였다. 벽면 미끄러짐 현상이란, 고분자 용융체에서는 일정한 전단응력 이상에서 plate면에 붙어 있지 않는 현상을 말하며, 이와는 달리 고분자 및 계면활성제 용액에서는 plate 사이에 준비된 시료의 중앙부분과 plate에 근접한 부분의 shear rate 차이에 의해 기인된 겉보기 벽면 미끄러짐 효과(apparent wall slip)를 관찰할 수 있다. 따라서 rheometry를 통해 계면활성제 용액의 유변학적 거동 측정시 시료와 plate 접촉면에서 미끄러짐이 없다는 가정은 실제 측정 조건에서는 수정되어야 하며, 유체의 속도식에도 벽면 미끄러짐을 고려해준 항 (V_s)이 도입되어야 한다. Parallel plate geometry에서 벽면 미끄러짐을 고려해주었을 때 apparent shear rate와 벽면 미끄러짐 속도와의 관계는 다음과 같이 유도된다. (Yoshimura and Prud'homme, 1988)

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_{bulk} + \frac{2V_s}{h} \quad (1)$$

여기서 $\dot{\gamma}_{app}$ 는 apparent shear rate, $\dot{\gamma}_{bulk}$ 는 true bulk shear rate, V_s 는 벽면미끄러짐 속도, 그리고 h 는 plate의 gap을 나타낸다. 따라서 일정한 stress하에서 다양한 plate의 gap에 따른 apparent shear rate와의 관계를 얻은 후, 식 (1)에 의하여 벽면 미끄러짐 속도를 구할 수 있다. 그림 3은 0.06 mol에서 gap에 따른

apparent shear rate를 나타내고 있는데, 0.1Pa에서 5.5Pa까지 일정한 stress하에서 gap과 apparent shear rate간에는 선형성을 찾을 수 있으며, 이러한 선형성으로부터 얻어지는 기울기가 곧 벽면 미끄러짐 속도가 된다. 또한 그림 3에서 볼 수 있듯이, 시료에 작용하는 stress가 커짐에 따라 기울기가 증가함을 관찰할 수 있다. 그러나 식 (1)을 이용하여 벽면 미끄러짐 속도를 구할 경우, 벽면 미끄러짐 현상이 shear stress만의 함수인 것을 가정으로 하며, 이러한 가정을 통해 벽면 미끄러짐 속도를 구하는 법을 Mooney analysis라 한다. 최근 Hu and Larson (2002)은 particle image velocimetry (PIV) 방법을 이용하여 CTAB/NaSal 계면활성제 용액의 벽면 미끄러짐 속도를 측정하였고, 이를 Mooney analysis를 이용하여 얻은 값과 비교한 결과 정량적으로 서로 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

그림 4는 Mooney analysis법을 이용하여 구한 CPyCl/NaSal 용액의 벽면 미끄러짐 속도를 나타내고 있는데, 묽은 농도영역에서 점도의 급격한 변화가 존재하지 않는 전단율이하에서는 벽면 미끄러짐 현상이 거의 관찰되지 않으나, 반묽은 영역의 경계가 될 수 있는 0.03 mol에서는 apparent shear rate에 따라 벽면 미끄러짐 속도가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 그러나 0.03 mol 이상의 농도에서는 오히려 농도 증가에 따라 벽면 미끄러짐 현상이 감소하는 경향을 보이며, 이러한 특정 전단율 이상에서의 급격한 벽면미끄러짐 현상은 반묽은 영역에서 농도 증가에 따른 점도의 plateau한 영역의 증가 현상과 관련이 있음을 볼 수 있다. 따라서 본 실험을 통하여 묽은 그리고 반묽은 영역에서의 점도거동과 벽면 미끄러짐 현상은 점도등 유변학적 거동에 영향을 주며, 이와 관련되어 향후 유변광학적 (rheo-optics) 또는 유동 상태에서의 광산란 (dynamic scattering) 방법을 도입하여 유동상태에서 계면활성제의 벽면 미끄러짐 현상과 형태학적 구조 변화 등과의 상관관계에 대한 검토가 이루어진다면, 보다 정확한 미시적 해석 (microscopic analysis)이 가능하리라고 생각된다.

감사의글

본 연구는 유변공정연구센터 (한국과학재단 ERC;과제번호: R11-2000-08801001-0)의 연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Larson, R.G., 1992, "Instabilities in viscoelastic flows", *Rheol. Acta* **31**, 213-263.
- Spenly, N.A., M.E., Cates and T.C.B. McLeish, 1993, "Non-linear rheology of wormlike micelles", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 939-942.
- Hoffman, H., 1994, "Viscoelastic Surfactant Solution in Structure and Flow in surfactant Solutions", Edited by Herb, C.A. and R.K. Prud'home, *ACS symposium Series* **578**, 2-31.
- Kim, C. and K. Sung, 2002, "Rheological behavior of cationic surfactant solutions", *Proc. KSR Spring Annual Meeting*, **6**(1), 93-96
- Narayanan, J., Urbach, W., Langevin, D., Manohar, C., and R. Zana, 1998, "Self-diffusion in wormlike micelles networks with electrostatic interaction: A universal behavior?", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 228-231.
- Yosimura, A. and R. K. Prud'homme, 1988, "Wall slip corrections for couette and parallel disk viscometers", *J. Rheol.*, **32**(1), 53-67.
- H. Hu, R.G. Larson, and J.J. Magda, 2002, "Measurement of wall-slip-layer rheology in shear-thickening wormy micelle solutions", *J. Rheol.*, **46**(4), 1001-1021.

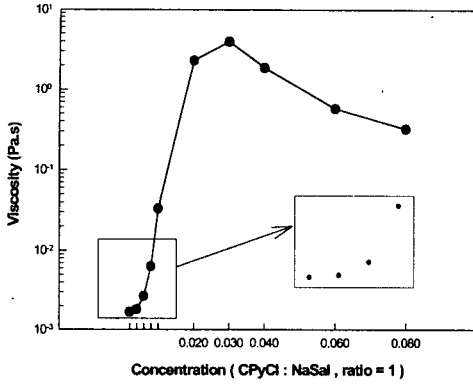


그림 1. 계면활성제 용액의 농도에 따른 zero shear viscosity 변화

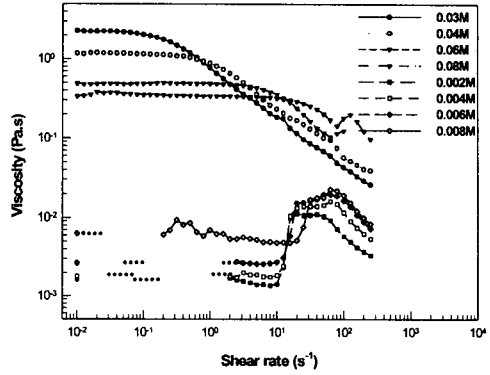


그림 2. 계면활성제 용액의 농도와 전단율에 따른 점도 변화

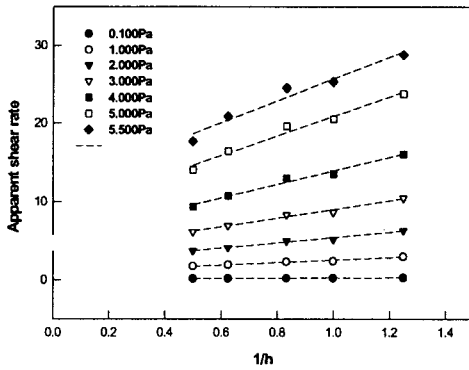


그림 3. Plate gap에 따른 apparent shear rate의 변화

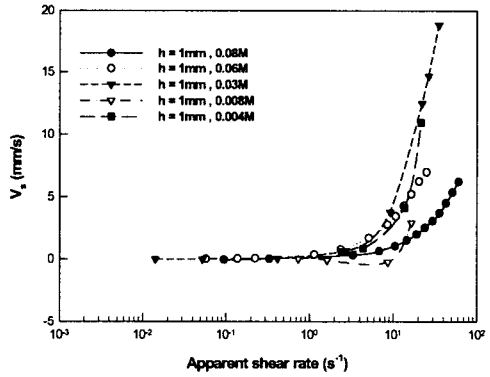


그림 4. 농도에 따른 계면활성제의 벽면 미끄러짐 속도