

## 현탁액의 Die Swell 현상에 대한 유변학적 연구

박찬석 · 김동표 · 이기준

서울대학교 공과대학 화학공학과

(1991년 8월 5일 접수)

## Rheological Study on the Die Swell of a Suspension

Chan-Seok Park, Dong-Pyo Kim and Ki-Jun Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 5, 1991)

### 요 약

현탁액에 대한 기본적인 유변학적 특성을 조사하기 위해 입자의 부피 분율에 따른 점도의 변화를 측정하였고, 현탁액의 Die Swell 현상에 대해 실험적으로 규명하였다. 뉴턴성 특성을 갖는 Silicone 오일을 현탁 매질로 사용하였고, 미세한 유리 구슬이 filler로써 사용되었다. 현탁액의 점도는 Couette 점도계와 모세관 점도계를 사용하였다. 관의 입구와 출구에 대한 보정을 위해서 Bagley의 방법을 이용하였으며, 중력으로 인한 Swell의 감소 효과를 제거하기 위해서 분사 유체와 유사한 밀도를 지니며 분사 유체와 섞이지 않는 유체를 담은 부력 용기가 사용되었다. Die Swell 현상은 사진을 찍고, 이를 정밀한 확대경을 통해 관찰함으로써 수치적으로 값을 얻었다.

**Abstract**—The present experimental study investigated the rheological property and the die swell phenomenon for a suspension. The silicone oil having the Newtonian property is used as suspending medium, and glass beads of spherical shape are used as filler. The viscosity of the suspension was measured using both the Couette viscometer and the capillary viscometer. For the correction to entry and exit effects, the classical method of Bagley is applied to the capillaries used in the experiment. The die swell phenomenon was observed by way of the photographs, and quantified using a magnifier.

**Keywords:** Suspension rheology, Suspension viscosity, Die swell

### 1. 서 론

최근 입자 보강 고분자에 대한 유변학적 해석은 compounding과 고분자 가공 분야에서 관심을 끌고 있다. 고분자 현탁액의 점도와 die swell의 예측은 고분자 가공 공정의 기본이 되는 압출, 사출 공정 모두에서 중요한 문제로 제기되고 있다. 그러므로 고분자 현탁액에 대한 유변학적 연구는 고분자 공정의 최적화에 기여할 것으로 생각되는 바 본 연

구에서는 고분자 현탁액 유변학의 기본 연구로서 뉴턴성 유체와 구형 입자로 구성된 현탁액의 점도와 die swell을 측정하였다.

#### 1.1. 현탁액 점도

현탁액의 유변 물성은 매질 유체의 그것과 상당히 다른 특성들을 보인다. 많은 현탁액의 경우 점도의 전단 박화 또는 후화 현상 및 항복 응력, first normal stress difference값의 변화들이 보고되었다[1-4].

구형 입자의 현탁액 점도에 대한 영향은 Einstein[5]에 의해 처음 이론적으로 해석되었으며, 그 후 Batchelor와 Green[6] 등에 의해 좀 더 큰 부피 분율을 적용할 수 있는 이론들이 개발되었다.

농축 현탁액에 대한 이론적 연구는 cell model을 사용하여 Simha[7], Lee와 Sather[8] 등에 의해 수행되었다. 그리고 농축 현탁액에 대한 실험적 연구들로부터 상대 점도에 대한 여러 가지 실험식이 제안되고 있는데 그 중 대표적인 것들을 살펴보면 우선 Mooney 식[9]을 들 수 있다.

$$\eta_r = \frac{2.5\phi}{1 - c\phi}, \quad 1.35 < c < 1.91 \quad (1)$$

여기서  $\eta_r$ 은 상대 점도,  $\phi$ 는 입자 부피 분율,  $c$ 는 실험 상수이다.

Kitano 등[10]은 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\eta_r = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right]^{-2} \quad (2)$$

여기서  $\phi_m$ 은 현탁액의 최대 충전 분율이다. 그리고 이와 유사한 형태로 Tsai와 Zammouri[11]는 다음 식을 제안하였다.

$$\eta_r = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right]^{-a} \quad (3)$$

이때  $a$ 는 실험 계수이다.

본 연구에서는 이상의 식들의 계수들을 실험으로부터 구하였으며 전단속도의 영향을 살펴 보았다.

## 1.2. Die swell

낮은 Reynolds 수에서 압출된 유체의 단면적은 die의 단면적보다 크게 되는데 이 현상을 die swell 혹은 extrudate swell이라 한다. 이 현상의 유변학적 해석은 melt spinning, film blowing, 전선 피복, 그리고 압출 공정 등의 고분자 가공 공정에서 필요로 되고 있다.

Die swell 현상에 대한 이론적 해석은 유한 요소법을 사용한 많은 논문들을 통하여 발표되는데 반하여 정량적인 실험적 연구는 적은 편이다. Batchelor와 Horsfall[12]은 뉴턴성 유체의 die swell을 실험적으로 연구하였고 Butler와 Bush[13]는 점탄

성 유체의 die swell을 연구하였다. Trang과 Yeow [14]는 die swell에서의 중력의 효과를 실험하였고 Ottani 등[15]과 Yilmazer[16]는 고분자 현탁 용유체를 사용하여 swell ratio를 측정하였다.

본 연구에서는 아직 조사되지 않은 뉴턴성 유체와 구형 입자로 이루어진 현탁액의 die swell 현상을 실험하였으며, 입자 부피분율, 전단속도, 관의 길이 대 지름비 등의 영향을 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 사용된 물질(시료)

실험에서 사용된 시료들의 물성은 표 1과 같다. 뉴턴성 특성을 갖는 실리콘 오일(KF96H 10000cs, Shin-Etsu Chem. Co. Ltd.)을 현탁 매질로 사용하였고, 벽면 효과와 같은 non-hydrodynamic 효과를 최소화하기에 충분히 작은 미세한 구형 유리 구슬(GB731B, Toshiba-Ballotini Co. Ltd.)을 filler로써 사용하였다. 구형 유리 구슬의 크기와 모양은 SEM 사진을 찍어 검증하였다(그림 1). 현탁액은 filler의 부피 분율을 0.0에서 0.3까지 변화시켜가며 각각의 경우에 대해 실험하였다. 에탄올과 물의 혼합비를 적절하게 조절하여 die swell 현상에 있어서 중력의 효과를 제거하는데 사용하였다.

### 2.2. 장치 및 측정방법

모든 측정은 상온하에서 행해졌고, 실험에서 가해진 압력차는 0.6에서 5 dyne/cm<sup>2</sup> 범위였으며, 이때 전단속도는 10에서 10<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>의 범위였다. 또한 모든 실험에서 Reynolds 수는 10<sup>-2</sup> 이하였다.

점도 측정은 낮은 전단속도에서는 Couette 점도계(Hakke Rotovisco RV20)를, 높은 전단속도에서는

Table 1. Material properties used in this experiment.

	Viscosity cp	Sp.Gr. g/cm <sup>3</sup>	Surface Tension dyne/cm
Glass Bead	—	2.520	—
Silicone Oil	9750	0.975	21.3
Ethanol	1.1	0.811	20.14
Water	1	1	72.28

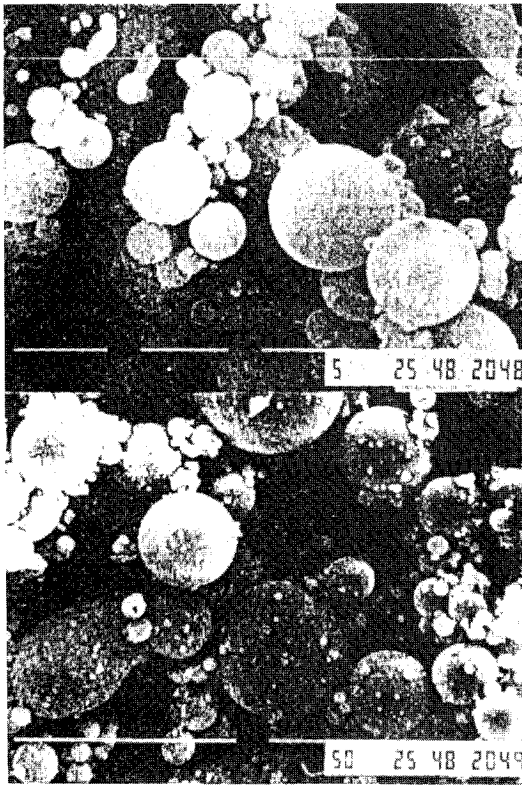


Fig. 1. Scanning electromicrographs (SEM) of glass beads, coated with a silane coupling agent. Their size distribution is in the range of 1-30 μm.

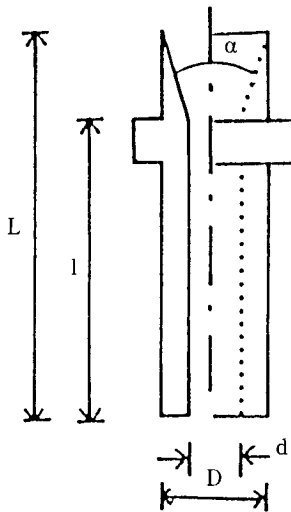


Fig. 2. Geometry of capillaries used of die swell measurements.

Table 2. Dimensions of capillaries used for die swell measurements.

d Inner Diameter mm	D Outer Diameter mm	l Length mm	α Entrance Angle (degree)	L/D
2.1	12	55.5	40	26.43
3	12	70	40	23.33
3	12	55	40	18.33

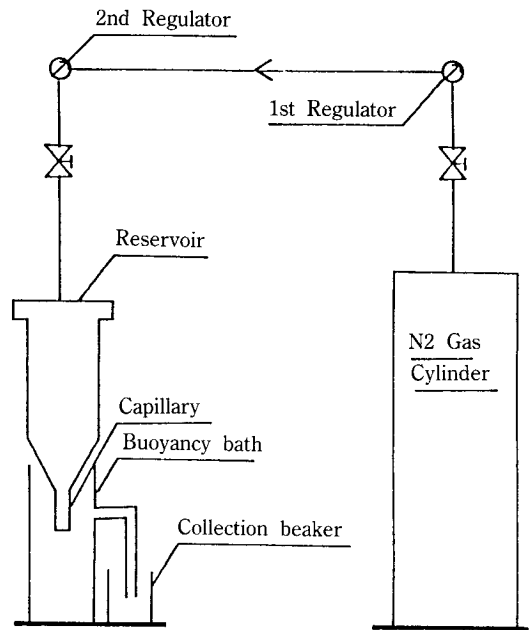


Fig. 3. Schematic of the experiments setup.

모세관 점도계(Brabender)를 사용하여 측정하였다. 특히 모세관 점도계에 사용한 모세관들은 Bagley 보정법을 이용하여 입구와 출구 효과를 보정하였다.

Die swell 실험의 개략적인 장치도는 그림 2와 같으며 측정에 사용된 모세관들의 치수와 모양은 각각 표 2와 그림 3과 같다.

### 3. 결과 및 토론

그림 4와 5는 전단속도에 따른 점도의 변화를 나타낸다. 그림 4는 부피 분율이 0.1 이하인 경우 들로써 전단속도에 따라 점도의 변화는 보이지 않

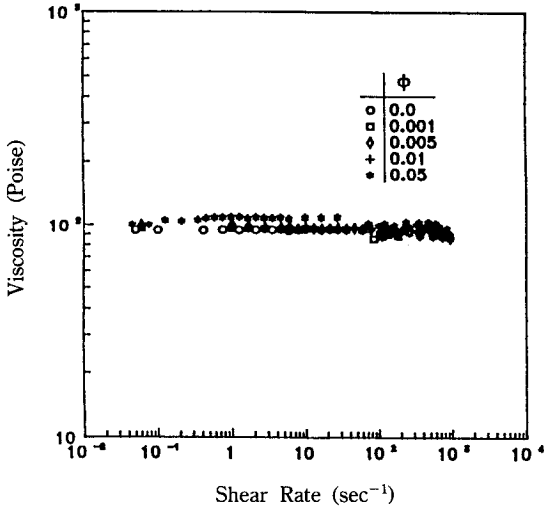


Fig. 4. Viscosity versus shear rate of the suspension of glass beads in silicone oil, where  $\phi < 0.1$ .

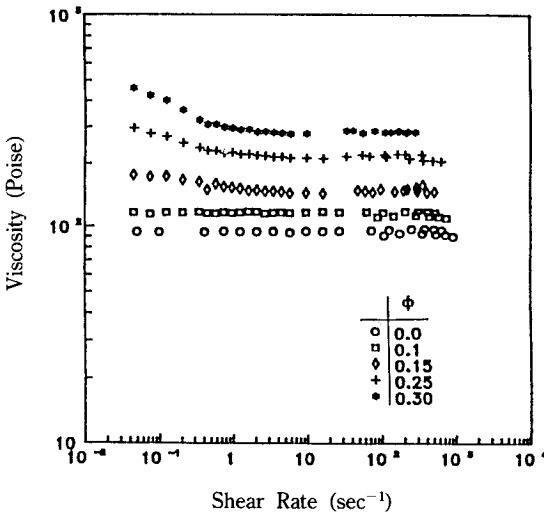


Fig. 5. Viscosity versus shear rate of the suspension of glass beads in silicone oil, where  $0.1 < \phi < 0.3$ .

는다. 반면에 부피분율이 0.1 이상인 범위에서는 전단속도가 감소함에 따라 점도는 증가하는 경향을 보이며 전단속도가 크게 증가하면 점근적인 값에 접근하게 된다. 이러한 경향들은 부피 분율이 커질수록 두드러지게 나타나는데 고농도 현탁액에 대한 이러한 전단 박화 현상은 전단속도의 증가에 따른 관벽으로부터의 입자들의 migration[17] 혹은 crowding[18]으로 설명될 수 있다. 이 중 migration의

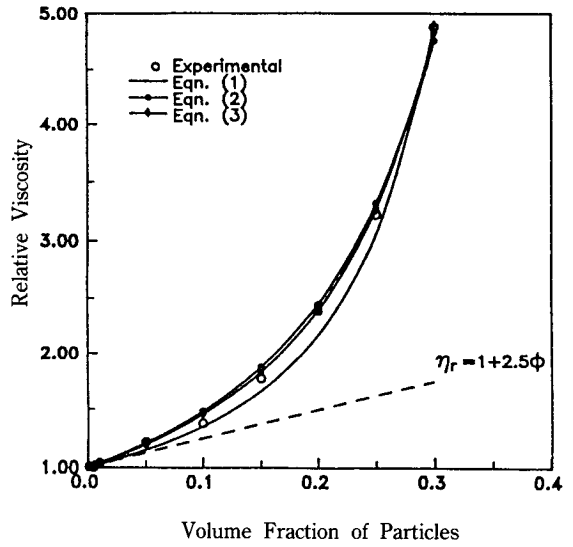


Fig. 6. Relative viscosity versus the volume fraction of glass beads at the shear rate of  $0.05 \text{ sec}^{-1}$ .

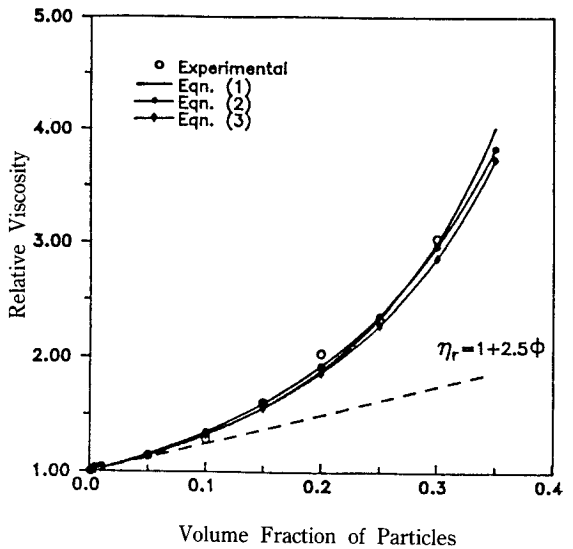
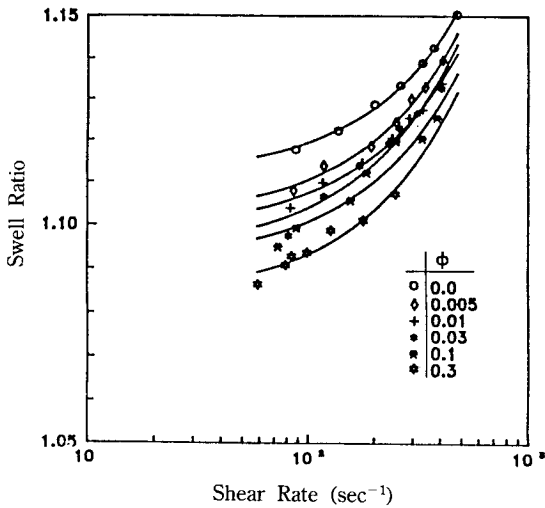


Fig. 7. Relative viscosity versus the volume fraction of glass beads at the shear rate of  $400 \text{ sec}^{-1}$ .

효과에 대해 살펴보면, 이 효과는 입자들이 전단속도가 증가함에 따라 벽면으로부터 관의 중심 쪽으로 이동하게 되어 벽면에서 계산되는 전단 응력은 낮은 전단속도 때보다 작은 값을 갖게되는 것을 의미한다. 구형입자들의 migration은 관성 효과 때문인 것으로

**Table 3.** Parameters for the equations (1), (2) and (3)

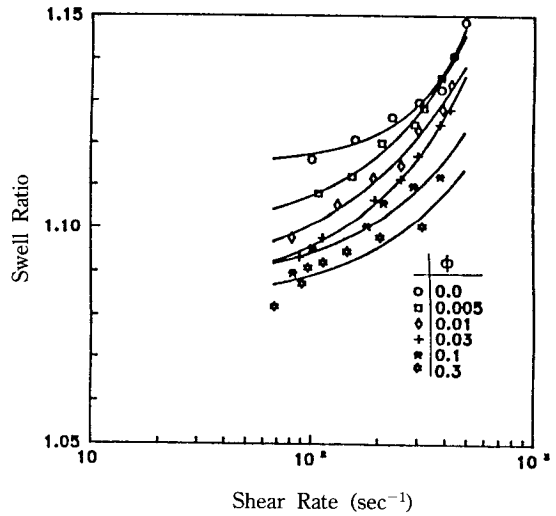
Shear sec <sup>-1</sup>	Eqn. (1) Mooney C	Eqn. (2) Kitano $\phi_m$	Eqn. (3) Tasi $\phi_m$
0.05	1.766	0.49	0.554
8	1.193	0.597	0.686
50	1.149	0.623	0.694
200	1.128	0.63	0.699
400	1.06	0.639	0.715



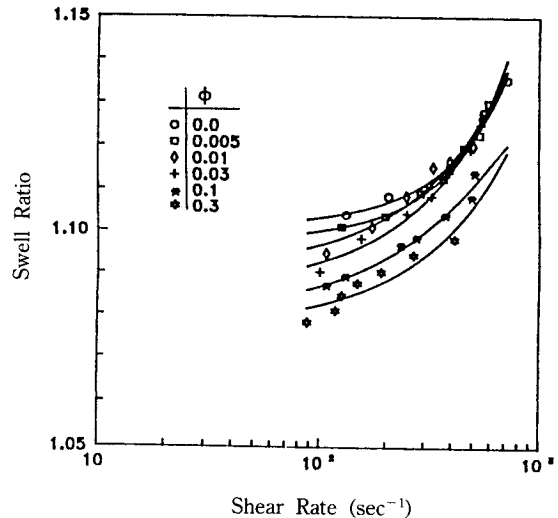
**Fig. 8.** Swell ratio versus shear rate at the various volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 26.43.

알려져 있다. 결과적으로, 부피 분율이 0.1 이하인 저농도 현탁액에서는 입자가 유체의 유동에 크게 영향을 미치지 못하여 현탁 매질의 특성을 크게 변화시키지 못하고, 다만 현탁액의 농도만을 약간 변화시킬 뿐이며, 부피 분율 0.1 이상일 때는 비뉴턴성 유동 특성을 갖도록 변화시킨다. 그림 6과 7에서는 실험에서 얻어진 상대점도 자료들을 (1), (2), (3)식으로 curve fitting하였다. 이 식들에 사용된 매개 변수 값들은 표 3에 나타내었다.

Die swell 실험에서 사용된 분사 유체의 표면 장력 매개 변수,  $S(=\rho\sigma D/n^2)$ 는  $8.8 \times 10^{-4}$  이하이고, Reynolds 수,  $Re(=\rho u D/\eta)$ 는  $10^{-2}$  이하이다. 일반적으로  $S/Re \ll 1$ 일 때, die swell에서 표면장력에 대한



**Fig. 9.** Swell ratio versus shear rate at the various volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 23.33.



**Fig. 10.** Swell ratio versus shear rate at the various volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 18.33.

효과는 무시되어진다.[19] 이 실험에서는  $S/Re$ 의 값이  $8.3 \times 10^{-2}$  이하였으므로 본 실험에서 표면장력의 영향은 무시하였다. Die swell 실험에서 측정된 압출물의 지름이 최대가 되는 부분에서 취하였다.

현탁액의 die swell은 입자의 부피 분율과 die의 dimension에 영향을 받는다[14-16]. 그림 8은 관의

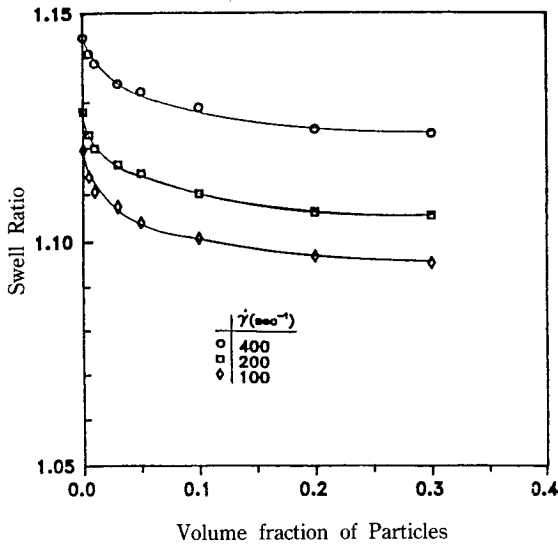


Fig. 11. Swell ratio versus volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 26.43.

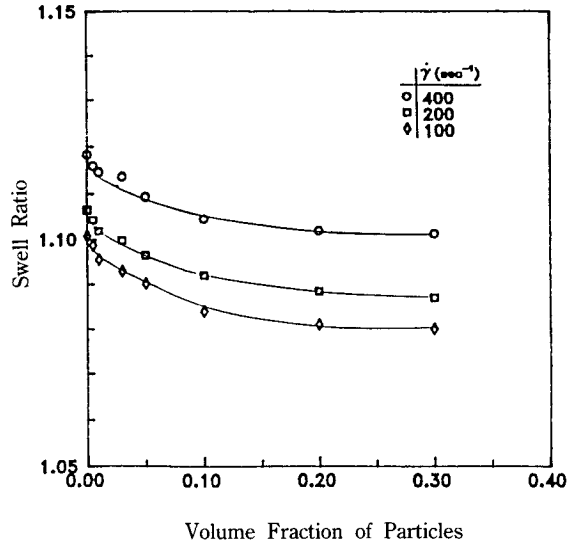


Fig. 13. Swell ratio versus volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 18.43.

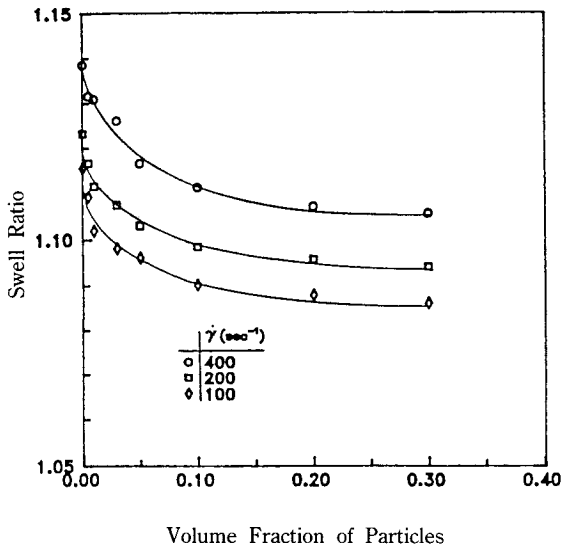


Fig. 12. Swell ratio versus volume fraction of glass beads, where the L/D ratio of capillary used is 23.33.

길이 대 지름비가 26.43일 때 현탁액에 대한 swell ratio와 전단 속도의 관계를 나타낸다. 뉴턴성 유체 ( $\phi=0.0$ )에 대해 die swell은 전단속도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 알려졌으며[16], 이는 본 실험

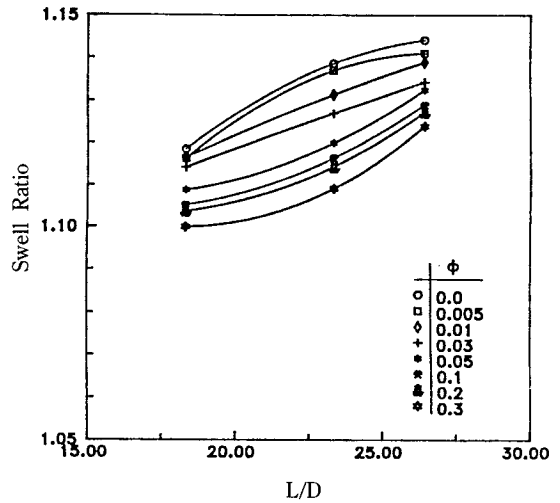


Fig. 14. Swell ratio versus L/D ratio of capillary, where the shear rate is 400 sec<sup>-1</sup>.

결과들과 잘 일치한다. 이러한 경향은 길이 대 지름비가 각각 21.33, 18.33인 그림 9와 10에서도 같다. 또한 filler가 첨가되었을 때에도 이러한 경향은 변함이 없으며 다만 입자의 첨가는 swell의 정도만을 감소시킬 뿐이다.

Swell ratio가 부피 분율이 함수로 나타낸 그림

11, 12, 13에서 이러한 swell ratio의 감소는 더 분명히 보여진다. Die swell은 filler의 부피 분율이 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. Filler가 die swell을 감소시키는 이러한 현상은 유체의 흐름 중에서 swell을 일으키지 않는 rigid 물질들과 유체의 dilution으로 이해되어진다[20]. 한편, 그림 11, 12, 13에서는 입자들과 유체의 dilution에 의해 생기는 swell ratio의 감소가 입자의 양이 증가하는 것에 선형적으로 비례하지는 않는다는 것을 보여준다. 즉, swell ratio는 입자 부피 분율이 0.1 정도까지는 급격히 감소하다가 점차 점근적인 값으로 근사하게 됨을 부여준다.

그림 14는 관의 길이 대 지름비의 변화에 따른 swell ratio의 변화를 나타낸 것으로 이 때 전단속도는  $400 \text{ sec}^{-1}$ 이다. Swell ratio는 관의 길이 대 지름비의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다. 점탄성 유체에 대한 실험들[13,15,16]에서는 관의 길이 대 지름비의 증가에 따라 swell ratio가 증가하는 것으로 보고되었는데 이는 점탄성 유체의 탄성 기억 효과에 기인한 것이다. 그러나, 뉴턴성 유체의 경우에는 관의 길이 대 지름비가 증가하면 swell ratio가 증가하는 것으로 보고되었는 바[21] 본 실험에서 사용한 유체가 뉴턴성 유체이므로 swell ratio가 관의 길이 대 지름비에 따라 증가하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

(1) 유리 구슬과 실리콘 오일로 구성된 현탁액의 점도는 부피 분율이 0.1까지는 뉴턴성 유체와 같이 일정한 값을 갖으나, 부피 분율이 0.1 이상에서는 낮은 전단속도에서 전단 박화 현상을 보였다.

(2) 상대 점도를 여러 가지 실험식들과 보정환 결과 이들 결과는 실험에서 구한 점도-농도 관계와 잘 일치하였다.

(3) 현탁액의 swell ratio는 전단속도의 증가에 따라 증가하였으며, 입자 부피 분율의 증가에 따라 감소하였다. 입자 부피 분율이 0과 0.3인 경우 각각의

swell ratio는 1.14와 1.08이었다.

(4) 현탁액의 die swell은 관의 길이 대 지름비의 증가에 따라 증가하였다.

#### 참고문헌

1. G.K. Batchelor, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **6**, 227 (1974).
2. D.J. Jeffrey and A. Acrivos, *AIChE J.*, **22**, 417 (1976).
3. W.B. Russel, *J. Rheol.*, **24**, 287 (1980).
4. A.B. Metzner, *J. Rheol.*, **29**, 739 (1985).
5. A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906).
6. G.K. Batchelor and T.T. Green, *J. Fluid Mech.*, **56**, 401 (1972).
7. R. Shimha, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1020 (1952).
8. K.J. Lee and N.F. Sather, *J. Fluid Mech.*, **43**, 35 (1970).
9. M. Mooney, *J. Collid Sci.*, **6**, 152 (1951).
10. T. Kitano, T. Kataoka and T. Shirota, *Rheol. Acta*, **20**, 207 (1981).
11. S.C. Tsai and K. Zammouri, *J. Rheol.*, **32**, 737 (1988).
12. J. Batchelor and F. Horsfall, *Rubber and Plastic Res. Assoc. of Great Britain, Res. Report no. 189* (1971).
13. C.W. Butler and M.B. Bush, *Rheol. Acta*, **28**, 294 (1989).
14. C.T. Trang and Y.L. Yew, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **20**, 103 (1986).
15. S. Ottani, A. Valenza and F.P. La Mantia, *Rheol. Acta*, **27**, 172 (1988).
16. U. Yilmazer, *Poy. Composites*, **10**, 1 (1989).
17. H.L. Goldsmith and S.G. Marson, "Rheology; theory & application," vol. 4, Academic Press, New York, 1967.
18. I.M. Krieger and J.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
19. R.E. Nickel, R.I. Tanner and B. Caswell, *J. Fluid Mech.*, **65**, 189 (1974).
20. C.D. Han, "Multiphase flow in polymer processing," Academic Press, New York, 1981.
21. 박헌진, 서울대학교 박사 학위 논문, 1986.