

입자 분산 PIB용액에 대한 막대상승 및 유변학적 물성

이준석 · 임성택 · 최형진

인하대학교 고분자공학과
(1997년 2월 15일 접수)

Rod-climbing and Rheological Properties of Particle-Suspended PIB Solutions

Jun Seok Lee, Sung Taek Lim and Hyoung Jin Choi

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

(Received February 15, 1997)

요 약

폴리이소부틸렌(PIB)/폴리부텐(PB) 고분자 용액에 분산된 입자의 영향을 살펴보기 위해 제조된 kaolinite/PIB/PB 용액에 대한 Weissenberg 효과와 유변학적 물성을 조사하였다. Kaolinite 분산 PIB/PB 고분자 용액도 2차유체로 간주될 수 있음이 발견되었으며, 느린 변형속도에서 2차유체로 간주되는 입자 분산 고분자 용액에 대한 막대상승 실험에서 얻는, 고분자 용액의 탄성 발현에 의한 상승높이에 비례하는 막대오름상수 β 값으로부터 유변학적 특성치들을 구할 수 있었다. 이러한 막대오름상수 β 값은 PIB/PB 및 kaolinite/PIB/PB계에서 용매 점도, 입자 농도와 PIB의 농도가 높을수록 증가하는 반면 온도에는 반비례함을 보이는데, 고분자 용액에서와는 달리 입자 분산 고분자 용액의 경우 입자의 농도가 증가함에 따라 탄성도 증가하는 특징적 거동을 관찰하였다. 한편 Physica MC-120과 RMS 800 Rheometer를 사용하여 PIB 고분자 용액의 유변학적 물성들을 측정하였으며, 2차유체 구성 방정식에 근거하여 얻어지는 유변학적 특성치들과 비교하였다.

Abstract— The Weissenberg effect and its relationship to the rheological properties of particle suspended PIB/PB systems were investigated. It is found that the kaolinite suspended PIB/PB polymer solutions can be regarded as a second-order fluid. For a low deformation rate, the polymer solution can be regarded as a second-order fluid and rod-climbing constant, which is proportional to the climbing height due to the elastic properties, is correlated with the rheological properties of those polymer solutions. The rod-climbing constants of both PIB/PB and kaolinite/PIB/PB systems are found to be increased with the solvent viscosity, particle concentration and polymer concentration. However, it decreases with experimental temperature. It was noted that contrary to the polymer melts, the elasticity of the particle suspended polymer solutions in this study is observed to be increased with particle content. Rheological properties of the PIB polymer solutions were also measured with Physica MC-120 and RMS 800 Rheometer and compared with those obtained from the second-order constitutive equation.

Keywords: Weissenberg effect, Particle suspended PIB solutions, Second-order fluid, Rod-climbing constant.

1. 서 론

많은 비뉴턴성 유체는 뉴턴성 유체와는 반대로 rod-climbing 현상을 보인다[1]. 뉴턴성 유체는 원심력에 의해서 회전하는 rod 근처에서 dip이 발생하나, 고분자 용액같은 비뉴턴성 유체는 응력이 속도구배에 직선적으로 관계하는 뉴턴성 유체와는 달리 법선응력효과의 결과로 회전하는 rod를 타고 오르는 특이한 현상을 보인다[2]. 따라서 이러한 비뉴턴성 유체의 막대상승효과는 고분자 용액의 유변학적 특성치를 결정하는데 사용될 수 있으며, 그 중에서도 오름상수(climbing constant) β 는 가장 중요한 유변학적 특성치중의 하나이다. Weissenberg [2]가 막대상승효과를 고분자용액의 법선응력효과로 설명한 이래로 이 현상은 'Weissenberg 효과'라고도 불리며, 그동안 많은 연구자들이 이 현상을 이론적, 실험적으로 연구해 왔다.

Coleman 등[3]은 표면장력과 중력을 고려하지 않고 일반적 인 단순유체의 무한히 긴 cylinder에 대한 Couette 유동에서 법선응력값을 계산하였다. 한편 이 분야에 대한 많은 연구는 Joseph과 그의 연구 group에 의해서 진행되어 왔다[4-7]. Joseph과 Fosdick[4]은 안정상태의 perturbation으로부터 단순 유체의 자유표면의 모양에 대한 일련의 체계적인 연구를 행하였는데, 이러한 perturbation method는 cylinder의 속도가 매우 느릴때 막대상승에 대한 정량적인 설명을 가능하게 하였다. 또한 Joseph 등과[5], Beavers와 Joseph[6]은 측정된 자유표면의 상승높이와 계산치가 일치하려면 표면장력의 값을 함께 고려해야 됨을 보였다. 부가적으로, 느린 흐름상에 있는 비뉴턴성 유체의 특성을 결정하기 위한 실제적 방법으로서의 점도계의 개발이 요구되어져 왔는데, Beavers와 Joseph[6]은 고분자 유체내에서 회전하는 막대 근처의 자유표면의 미세한 측정으로부터

터 기울기와 profile fitting을 이용하여 느린 흐름장 내에 존재하는 어떤 특정 상수값을 결정할 수 있는 점도계의 역할을 보여주었다.

한편 Weissenberg 효과에 대한 수학적인 설명은 회전하는 내부 cylinder의 각속도 ω 의 멱급수 함수의 형태로 얻어질 수 있다. 이와 같은 perturbation series에 대한 기본적 수학적개념은 Joseph과 Fosdick, Joseph 등과, Beavers와 Joseph[4-6,8,9] 등에 의한 일련의 실험을 통해 유도되어졌다. 그들은 실험상에서 고분자용액을 2차유체 범주에 넣고 있으며, 그 영역내에서는 막대상승은 각속도의 제곱에 선형적으로 비례하는 것으로 보고 있다. 2차유체 이론상에서는 단 하나의 점탄성 parameter 즉, climbing constant β 가 존재하는데 이러한 parameter의 값과 온도에 대한 의존성들은 상승높이 측정에 의해서 얻어질 수 있고, 2차유체 모델로부터 유변학적 특성치들은 2차 parameter들의 함수로 구해진다. 이러한 실험들로부터 얻어진 결과치들은 2차유체모델들의 계수와 연계되어 결국 first & second normal stress differences까지 구할 수 있게 된다. 일명 'Boger 유체'라고도 불리는 2차유체는 구성방정식의 2차유체모델을 만족시키며 일정한 값의 높은 점도와 높은 탄성을 갖고 있다. 지금까지 알려진 2차유체로는 여러 가지가 연구되었는데, 맥아당 시럽-폴리아크릴아미드용액[10], 글리세린과 물의 혼합물에 녹은 폴리아크릴아미드용액[11], PB-석유혼합물에 녹은 PIB[12, 13] 등이 있으며, 최근 Solomon과 Muller[14]는 폴리스티렌에 기초한 2차유체의 인장거동을 연구하였다. 본 논문에서 다루게되는 PIB-PB용액도 2차유체모델을 잘 따르는 것으로 알려져 있다[15-17]. 기울기에 의한 방법이나 profile fitting에 의한 방법 어느 것으로도 막대오름상수 β 를 구할 수 있으나 막대상승에 대한 이론들이 perturbation 이론에 근거하고 있기 때문에, 본 논문에서는 data분석을 위해서 slope방법을 선택했다.

한편 점탄성 유체의 특징인 유변학적 특성치들은 Physica MC 120과 RMS 800 Rheometer로 측정되었다. 측정된 값들은 유체의 특성을 보다 쉽게 이해하기 위해 여러 형태로 도시되었고 그에 따라 해석되었다. 본 실험을 통해 PIB/PB 및 kaolinite/PIB/PB계에 대한 유변학적 특성치들이 체계적으로 연구되었으며, 낮은 전단속도 범위에서의 고분자 유체에 대한 법선응력의 효과와 이론에 의한 상승높이 예측이 결정되었다.

2. 이론적 배경

막대오름상수 β 는 막대상승 효과를 해석하는데 있어서 얻어지는 상수로서, 느린 steady flow에 대하여 상승높이에 비례한다. 이러한 상수는 Kaye[18], Joseph과 Fosdick[4]의 perturbation 연구에서 유도되었다. Perturbation method에 의해서 자유표면의 모양은 아래와 같은 형태로 표현될 수 있다[4].

$$h(r, \omega) = h_0(r) + h_2(r)\omega^2 + O(\omega^4) \quad (1)$$

여기서 ω 는 각속도(rev/s)이며, $O(\omega^4)$ 항은 무시된다. $h_0(r)$ 는 static rod climb이며 ω 에 무관하다. 한편 Weissenberg 효과를

연구함에 있어서 표면장력 효과를 고려하지 않으면 정량적인 설명이 곤란해진다. 무시될 수 없는 두가지 표면장력에 의한 효과는 자유표면의 변위로 인한 표면막에서의 장력의 발생과 capillarity 효과이다. 따라서 표면장력 효과를 고려해야 하며, 이 경우 높이 상승 함수 $h_2(r)$ 은 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{\sigma}{r}(rh_2)' - \rho gh_2 = -2\frac{a^4}{r^4}(3\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{\rho a^4}{2r^2} \quad (2)$$

$$h_2' = 0, \quad h_2(r) \rightarrow 0 \text{ as } r \rightarrow \infty$$

σ 는 표면장력이고, a 는 회전하는 막대의 반경, ρ 는 유체의 밀도, g 는 중력이다. 부가적으로 α_1 과 α_2 는 어떠한 비뉴턴성 유체가 느리게 변화하는 흐름내에서 나타내는 응력에 대한 2차식의 parameter인 Rivlin-Erickson kinematic tensor의 상수이며, $\beta = 3\alpha_1 + 2\alpha_2$ 이다[19]. 식 (2)에 대한 정확한 해는 Joseph 등[5]에 의해 유도되었다. 이러한 해석은 상승이 최대로 일어나는 $r = \alpha$ 인 막대근처에서의 결과를 예측하도록 고안되었으며, two parameter expansion에 의해 2차 해에 대한 식이 아래와 같이 얻어진다.

$$h(a, \omega) \equiv h_0(a) + \frac{4\pi^2 a}{\sigma\sqrt{S}} \left[\frac{4(3\alpha_1 + \alpha_2)}{4 + \kappa} - \frac{\rho a^2}{2 + \kappa} \right] \frac{\omega^2}{2} \quad (3)$$

여기서 $\kappa = a(S)^{1/2}$, $S = \rho g / \sigma$ 이다.

Rod-climbing 실험에서, ω^2 에 대해 선형적으로 비례하는 상승높이의 값을 측정할 수 있으며, 측정된 결과로부터, 다음과 같이 초기 각속도에 대한 상승높이증가의 기울기를 구할 수 있다.

$$\left. \frac{dh}{d\omega^2} \right|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{2\pi^2 a}{\sigma\sqrt{S}} \left[\frac{4\beta}{4 + \kappa} - \frac{\rho a^2}{2 + \kappa} \right] \quad (4)$$

그리고, 막대오름상수 β 는 이미 알고 있는 표면장력값 σ 와 $(dh/d\omega^2)_{\omega \rightarrow 0}$ 값에 의해 아래와 같이 구해진다.

$$\beta = \frac{4 + \kappa}{4} \left[\frac{\sigma\sqrt{S}}{2\pi^2 a} \left(\frac{dh}{d\omega^2} \right)_{\omega \rightarrow 0} + \frac{\rho a^2}{2 + \kappa} \right] \quad (5)$$

한편 막대오름상수 β 는 법선응력계수의 항으로 다음과 같이 표시될 수 있다[20,21].

$$\beta = 3\alpha_1 + 2\alpha_2 = 0.5\psi_1 + 2\psi_2 \quad (6)$$

일반적으로 대부분의 고분자에 대해 ψ_2 값은 음의 값을 띠며, ψ_1 에 비해 상당히 작은 값이므로 $\psi_2/\psi_1 \approx -0.1$ [20]이라고 가정하면, 식 (6)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta = 0.3\psi_1 \quad (7)$$

$$N_1 = \psi_1 \dot{\gamma}^2 = \frac{10}{3}\beta \dot{\gamma}^2 \quad (8)$$

부가적으로 식 (6)로부터 $\psi_1/\psi_2 < -1/4$ 의 조건에서는 유체는 막

대상승효과를 보이지 않음을 알 수 있다.

3. 실험

3.1. 재료

사용된 PIB는 MM L grade의 Vistanex polyisobutylene (Exxon Chemicals, USA)으로서 paraffinic 탄화 수소 고분자이며 말단이 불포화상태인 직쇄상 고분자로, 밝은색의 무색 무취 무독성의 고분자이다. 이러한 분자구조에 기인하여 비교적 불활성이고 내화학적이며 산화에 강하고 탄화수소용매에 녹는다. 한편 본 실험에 사용된 용매는 높은 점도(120~300 poise at 25~35°C)를 갖는 저분자량의 뉴튼성 유체로서, 고온에서도 휘발성과 열분해도가 낮은 PB(polybutene)(Daelim Chemicals, Korea)를 사용하여 용매의 증발이나 분해에 의한 고분자 용액의 점도 변화가 없게 하였으며 막대상승에 대한 입자의 효과를 관찰하기 위해 여러 농도(0~0.1 v/v)로 2차원 silicate 구조를 가지는 평균 입자 크기 4 μm , 비중 2.6인 kaolinite([Al₂Si₂O₅(OH)₄])를 용매에 분산시켜 입자 분산 용액을 제조하였다.

3.2. 시료 제조

잘게 자른 PIB를 공용매인 톨루엔에 넣어 자석교반기를 사용해 상온에서 3일간 느린 속도로 교반하여 완전히 녹이고, 입자 분산을 위해서 우선 톨루엔으로 PB를 녹여 점도를 낮춘 후 kaolinite를 빠른 속도에서 분산시켰다. 이렇게 제조된 두 용액을 1000 ml 비이커에 섞고 PIB의 기계적 분해를 막기 위해 유리막대를 이용하여 일주일간 느린 교반속도를 유지하였고, 사용된 톨루엔을 제거하기 위해 rotary evaporator와 vacuum oven을 이용하였다.

3.3. 실험장치와 측정

Fig. 1에서처럼 rod-climbing장치는 용액이 들어있는 용기내에 막대가 수직으로 담겨져 있으며, 지름 1.0 cm의 막대를 이용해 200 rpm까지의 회전속도의 변화를 주며 상승높이를 측정하였다. 막대는 feed back system[Sun Mi Technology Co. SMS 20]을 갖는 Electrostatic DC servomotor에 의해 구동되었으며, 다양한 torque 조건하에서 일정한 속도를 유지하도록 조정되었다.

모터와 막대는 chuck으로 연결하여 막대가 용액에 수직으로 담기게 하였고, 낮은 전단속도 영역내에서 각속도의 제곱에 비례하는 상승높이의 정확한 측정을 위해 회전하는 막대 근처에서 막대의 떨림에 의한 자유표면의 간섭요동을 극소화 시키는데 특별한 주의를 기울였다. 본 실험에서 막대직경의 제한은 용기크기(11 cm)로부터 기인하는데 그 비가 10 이상이어야만 무한유체 approximation을 만족시킬 수 있기 때문이다. 장치는 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내의 오차범위에서 항온을 유지하도록 제조된 container속에 장치되었으며, 막대상승에 대한 온도의 영향을 조사한 실험이외에는 30°C로 고정하였고, 막대의 각속도는 한영 SM3사의 digital tachometer를 이용해 측정되며, 매 측정점에서

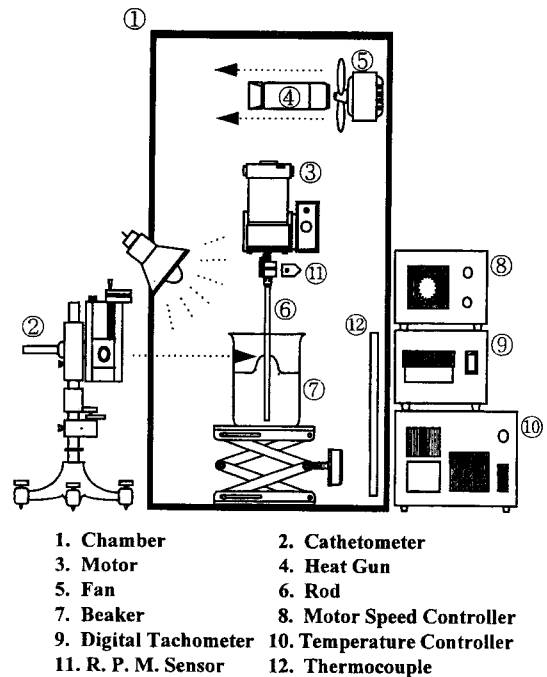


Fig. 1. Schematic diagram of rod-climbing apparatus.

0.5 rpm의 오차범위 내에서 일정 각속도를 유지하도록 작동되었다. 유체의 상승높이 측정은 Caertner Scientific Cooperation의 cathetometer를 사용하였으며 0.0001 inch의 정확도까지 측정이 가능하다. Beavers와 Joseph[6]이 제안한대로 3M의 Scotch-Gard를 용기와 막대에 뿌려서 유체와 막대사이에서 90°의 접촉각을 유지할 수 있도록 하였다. 한편 입자의 고른 분산을 위해서 모든 상승실험에 앞서 2~3시간 동안 용액을 서서히 재분산시켰으며, 고분자 용액의 점도가 상당히 높으므로 상승 높이 측정중에는 입자의 침전이 발생하지 않음을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

용액의 막대상승높이로부터 각 PIB용액의 β 값이 계산되었다. 상승높이가 구분될 정도의 낮은 속도에서부터 증가하는 회전속도의 함수로서 상승높이는 계산되며, 식 (1)에 의해 각속도가 0에 접근할 때의 ω^2 와 상승높이의 관계에서 기울기가 구해진다.

$$h_2(a) = \left. \frac{dh(r, \omega)}{d\omega^2} \right|_{r=a} \quad \omega \rightarrow 0 \quad (9)$$

측정된 기울기값으로부터 β 값이 결정되면 식 (7)과 식 (8)에 의해 막대상승 실험으로부터 이론적인 제일법선응력 N_1 값을 얻어낼 수가 있는데, Fig. 2에서 N_1 의 전단속도 변화에 대한 기울기는 2로서 이 값은 2차유체에 대한 이론값 2와 일치함을 알 수 있고, 또한 RMS-800에 의해 측정된 값과 rod-climbing 실험으로부터 얻은 값이 잘 일치하고 있는 사실로부터 막대상승 실험이 고분자 용액의 탄성 거동을 설명할 수 있는 유용한 방

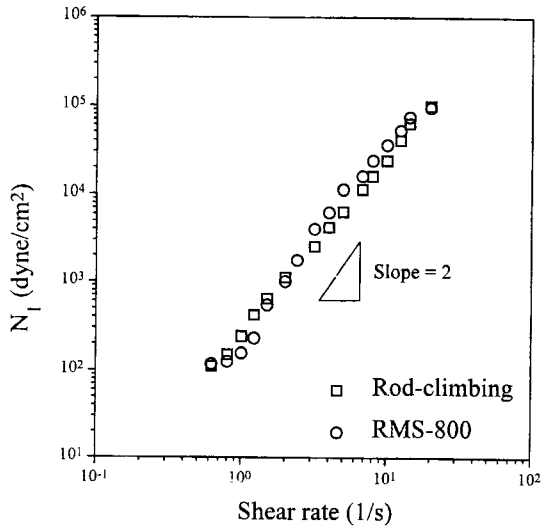


Fig. 2. N_1 vs. shear rate for 0.2%w/w L-140 PIB/PB/0.06 v/v kaolinite solution.

범임을 알 수가 있다. 한편 점도 측정은 30°C에서 전단속도 0.1~100(1/s)의 범위에서 rotational test mode로 실시되었으며, Physica Rheometer MC 120의 Couette geometry를 사용하였다. Fig. 3는 전단 속도에 따른 점도의 거동을 보여주는데 입자의 농도가 증가함에 따라 흐름장내에서 입자간 유체역학적 상호작용의 증가로 인해 점도가 증가하는 것을 볼 수 있으며 본 실험에서 제조한 PIB용액은 'Boger fluid'로서, 일반적으로 입자 첨가시 현저한 전단박화 현상을 보이는 고분자 melt와는 달리 0.1~100(1/s)의 전단속도에서 일정한 값의 높은 점도를 유지하였다.

Fig. 4는 고분자 농도가 증가함에 따라 막대상승높이가 증가되는 것을 보여주고 있다. 이러한 사실은 흐름하에서 변형된

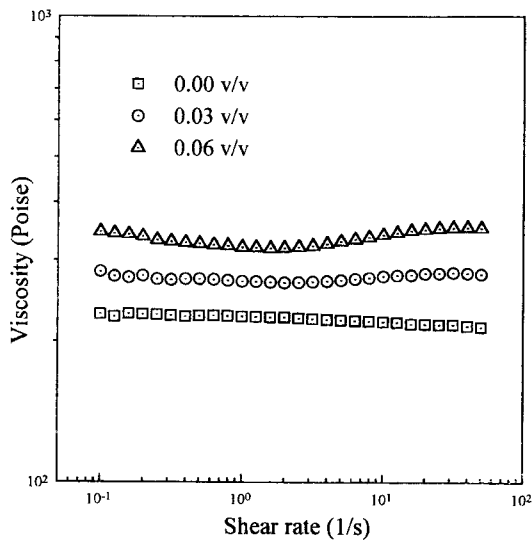


Fig. 3. Viscosity vs. shear rate for different kaolinite concentrations (0, 0.03, and 0.06 v/v) in 0.2%w/w L-80 PIB/PB/kaolinite solution.

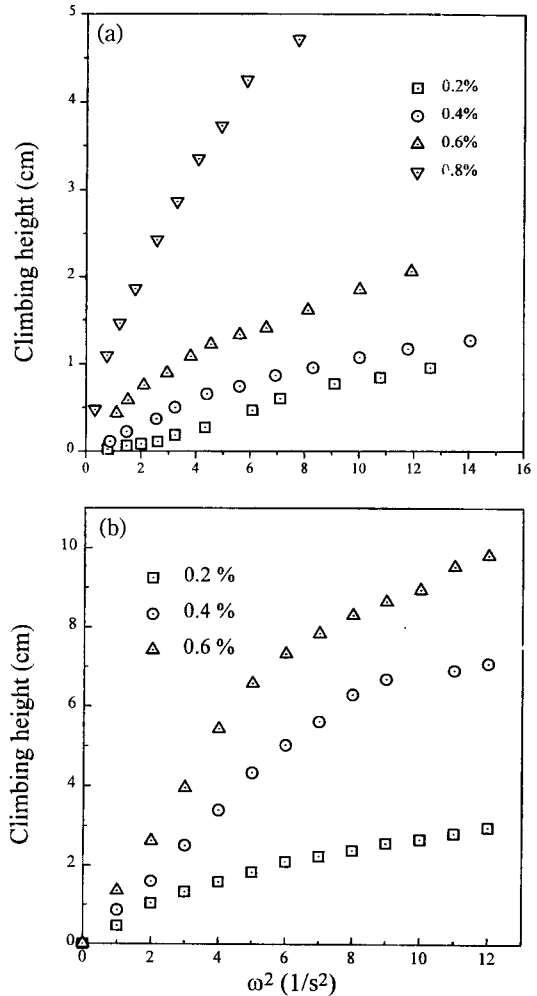


Fig. 4. Climbing height vs. ω^2 for different PIB concentration. (a) : L-80 PIB/PB, (b) : L-100 PIB/PB/0.06v/v kaolinite solution.

고분자 유체의 비등방성 구조에 의해 나타나는 복원력에 의한 제일법선응력 N_1 값이 고분자의 농도가 증가할수록 커진다는 사실로부터 설명되어진다. Fig. 4(a)는 L-80 PIB/PB계이며, Fig. 4(b)는 L-100 PIB/PB계에 입자가 분산된 용액에 대한 결과이다. 한편 막대오름상수 β 값에 대한 고분자 농도영향의 이론적인 연구는 Brunn[22]에 의해 행해졌는데, 그는 dumbbell model을 2차유체에 적용시킨 Brinkman의 해석을 이용하여 아래와 같은 식을 얻었다.

$$\eta = \eta_s \left(1 + C[\eta] + \frac{1}{2}(C[\eta])^2 \right) \quad (10)$$

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{2M\eta_s^2[\eta]^2C}{RT} \left(1 + \frac{5}{4}C[\eta] \right) \quad (11)$$

$$\psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} = -\frac{1}{4} \frac{M\eta_s[\eta]^3C^2}{RT} \quad (12)$$

위 식을 통해 막대오름 상수와 농도사이에 다음의 관계식을 얻을 수가 있다. 즉 식 (11)과 (12)를 식 (6)에 대입하여 정리하

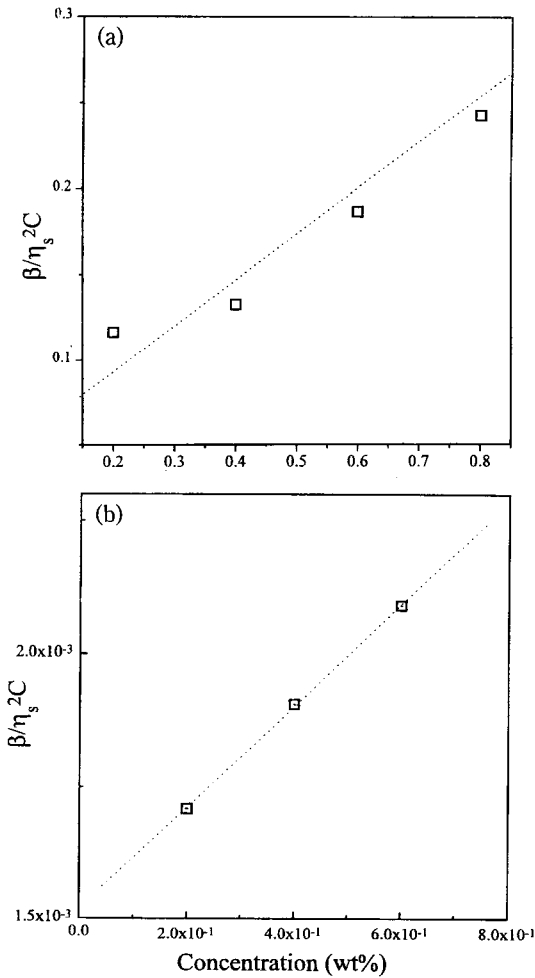


Fig. 5. $\beta/\eta^2 C$ vs. PIB concentration. (a) : L-80 PIB/PB, (b) : L-100 PIB/PB/0.06 v/v kaolinite solution.

면 식 (13)의 관계식을 얻을 수 있으며, 막대상승높이가 고분자농도와 용매점도가 높을수록 증가함을 Fig. 5에서 선형성을 잘 띄는 것을 통해 확인할 수가 있었다.

$$\beta = \frac{M\eta_s^2[\eta]^2 C(1+0.75C[\eta])}{RT}$$

$$\frac{\beta}{\eta_s^2 C} = B(1+0.75C[\eta]) \quad (13)$$

또한 본 실험에서는 상승높이에 대한 온도의 효과도 살펴본 있는데, 이미 Beavers와 Joseph[6]은 bell 모양의 자유표면상승은 온도에 대해서 크게 영향받음을 보였다. 그들은 회전속도가 증가함에 따라 궁극적으로 관성지배적인 유체의 depression으로 교체됨을 보였다. 높은 회전속도에서의 자유표면의 depression은 막대 근처의 viscous heating에 기인한다 할 수 있다. 온도의 작은 변화는 β 값에 대해서 인지할 수 있는 변화를 가져온다. 그들은 STP에 대한 실험에서 아래와 같은 온도 의존식을 구하였다.

$$\beta = 20\exp(-0.115T) \text{ g/cm} \quad 25^\circ\text{C} < T(^{\circ}\text{C}) < 50^\circ\text{C} \quad (14)$$

유변학, 제9권 제1호, 1997

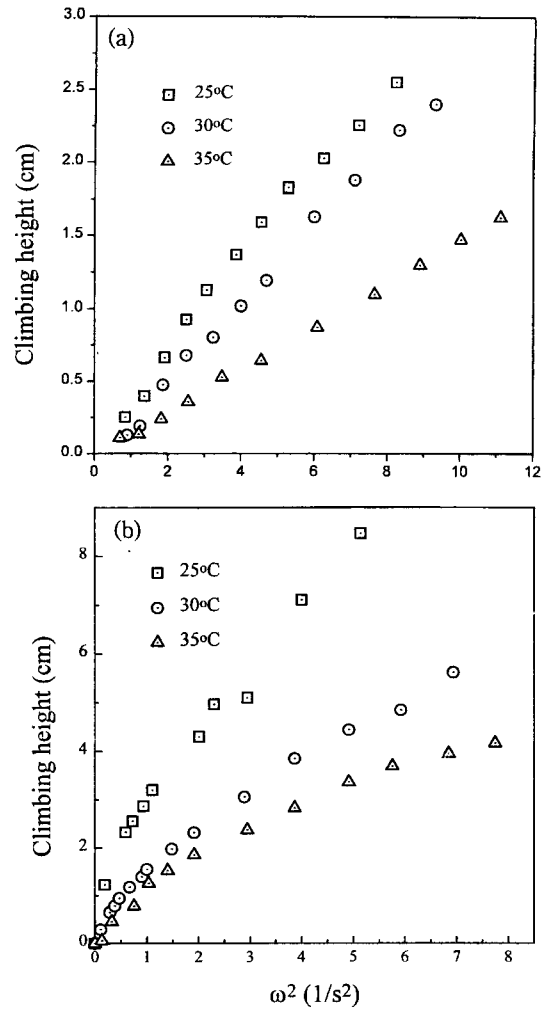


Fig. 6. Climbing height vs. ω^2 for different PIB temperature. (a) (0.2%w/w) L-100 PIB/PB, (b) : 0.2%w/w L-140 PIB/PB/0.06v/v kaolinite solution.

식 (14)에서도 알 수 있듯이 β 값은 온도변화에 대해 매우 민감하다. 예를 들어 Joseph의 실험에서 20%의 β 값의 불일치는 단지 2%의 온도 변화로부터 기인될 수 있음을 보여주었다. 한편 본 실험에서는 이러한 온도변화의 오차를 줄이기 위해 느린 교반과 함께 고분자 용액을 4~5일간 항온조속에서 측정온도에 도달하게 하였고, 각 측정온도에서는 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 오차범위를 갖도록 특별한 주의를 기울였으며, Fig. 6에서처럼 온도가 증가할수록 상승높이의 감소가 있음을 확인하였다.

한편 표면장력이 고려되지 않은 rod-climbing 이론에 대한 연구는 Kaye [18], Joseph과 Fosdick[4], Hoffman과 Gottenberg[23]에 의해 진행되었다. Joseph 등[5]은 β 값을 측정하기 위하여, perturbation parameter를 막대의 회전속도로 하여 perturbation 방법을 통해 막대상승효과를 연구하여 다음의 식을 얻었다.

$$h_2(a) \approx \frac{1}{2\sigma\sqrt{S}} \left(\frac{4\beta}{4+\kappa} - \frac{\rho a^2}{2+\kappa} \right) \quad (15)$$

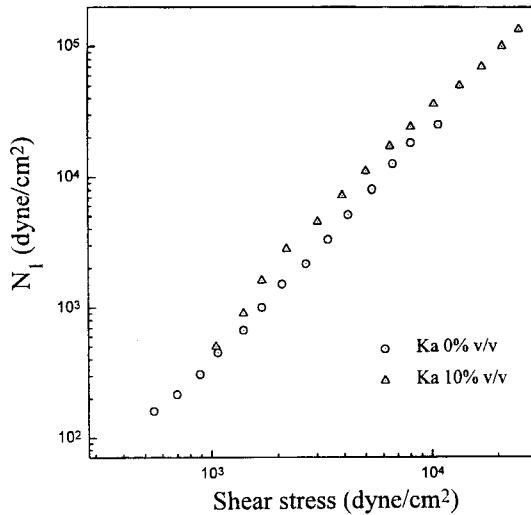


Fig. 7. N_1 vs. shear stress for two different kaolinite concentrations in 0.2%w/w L-80 PIB/PB.

여러 사람들에 의해서 위 식이 polymeric oil을 사용한 경우의 실험치와 매우 잘 일치함을 보이고 있다. Beavers와 Joseph[6]은 식 (2)와 식 (15)를 rotating rod viscometer의 기본식으로 제안하였으나, 이런 종류의 rheometer가 갖는 제한사항으로는 계산과정에서 표면장력값을 필요로하는 것이다. 그러나, 다행스럽게도 사용된 서로 다른 유체들에 대해 측정된 표면장력값들은 대개 유사한 값을 가졌으며, Joseph 등[19]에 의한 오차분석은 막대에서 측정된 상승높이로부터 구한 β 값이 표면장력값의 작은 변화에는 그리 크게 영향받지 않음을 다음과 같이 보였다. 대부분의 실험조건상에서 식 (15)의 두번째 항은 첫번째와 비교해서 매우 작은 값을 갖는다.

$$\beta \cong \frac{2\sigma\sqrt{S} h_2(a)}{a} \left(\frac{4+\kappa}{4} \right) \quad (16)$$

따라서 일정한 $h_2(a)$, a 와 ρ 에 의해서 아래의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{d\beta}{\beta} \cong \left(\frac{2}{4+\kappa} \right) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (17)$$

Joseph 등[19]이 행한 대부분의 실험조건상에서 ($a \sim 0.3$ cm, $\rho \sim 1$ g/cm³, $\sigma \sim 30$ dyne/cm) 식 (16)는 아래의 관계를 갖는다.

$$\frac{d\beta}{\beta} \cong 0.35 \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (18)$$

따라서 표면장력값이 1%의 오차범위를 가질 때, 계산된 β 값은 0.35%의 오차범위를 갖는다. 그러므로 본 연구에서도 PIB용액의 농도, 입자, 온도 등의 변화에 대한 표면장력의 변화가 β 값에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 예상할 수 있다.

한편 사용된 입자 분산 고분자 용액에 대하여 RMS 800 Rheometer에 의해 측정된 제일법선응력 N_1 의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Table 1. Summary of the climbing constant (PIB/PB system)

PIB MW	PIB Concentration (% w/w)	Temperature (°C)	$(dh/d\omega^2)_{\omega \rightarrow 0}$ (cm · sec ²)	β (g/cm)
L-80	0.2	30	0.141	0.64
L-80	0.4	30	0.324	14.6
L-80	0.6	30	0.678	30.8
L-80	0.8	30	1.198	53.5

Table 2. Summary of the climbing constang (kaolinite/PIB/PB system)

PIB MW	PIB Conc. (% w/w)	Kaolinite (v/v)	Temperature (°C)	$(dh/d\omega^2)_{\omega \rightarrow 0}$ (cm · sec ²)	β (g/cm)
L-100	0.2	0.06	30	1.03	30.74
L-100	0.4	0.06	30	2.59	77.16
L-100	0.6	0.06	30	2.74	81.63
L-140	0.8	0.06	30	2.60	77.46

Fig. 7은 kaolinite입자가 분산된 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 전단응력에 따른 N_1 의 변화를 비교한 것이다. 일반적으로 입자가 분산된 고분자 melt의 경우 입자의 농도가 증가함에 따라 고분자의 mobility를 감소시켜 전단응력이 증가하게되면, N_1 이 감소하는 경향을 보이거나 kaolinite/PIB/PB계에서는 입자에 의해 탄성을 의미하는 N_1 이 증가하는 반대적 경향을 보인다. 이러한 사실은 고분자 melt의 경우에는 입자와 고분자간의 직접적인 상호작용에 의해 고분자의 mobility를 감소시키나 kaolinite/PIB/PB계에서는 저분자량체의 용매인 PB의 존재로 인해 PIB와의 직접적인 상호작용을 감소시키며, 식 (13)에서 처럼 용매의 점도를 증가시켜 탄성계수인 β 값을 높이기 때문이다.

5. 결 론

Rod-climbing 실험으로부터 PIB/PB 및 kaolinite/PIB/PB용액 계의 막대오름상수 β 값(Table 1, 2)이 조사되었으며, 점도 및 전단응력값 등은 Physica MC-120과 RMS 800 Rheometer에 의해 측정되었다. PIB/PB용액도 2차유체의 거동을 잘 따르며, 탄성의 척도인 막대오름상수는 고분자 농도, 용매 점도 및 입자 농도가 높아짐에 따라 증가하나 온도에는 반비례하는 것을 살펴보고, 한편 rheometer에 의한 유변학적 특성치(η , N_1 ,...) 들 또한 본 실험에서 얻은 막대오름상수 β 와 같은 경향성을 보임으로써, 간단한 장치를 이용한 rod-climbing실험이 고분자 용액이 갖는 유변학적 특성 결정에 유용한 방법임이 증명되었다. 즉 고분자 용액이 보이는 탄성적 거동양상이 실험에서 구한 막대오름상수로써 설명될 수 있음을 본 실험을 통해 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단의 자유 공모과제(1994)에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 1, 2nd ed., Wiley, New York, USA (1987).
2. K. Weissenberg, *Nature*, **159**, 310(1947).
3. B.D. Coleman, H. Markovitz and W. Noll, "Viscometric Flows of non-Newtonian Fluids", Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1966).
4. D.D. Joseph and R.L. Fosdick, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **49**, 321(1973).
5. D.D. Joseph, G.S. Beavers, and R.L. Fosdick, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **49**, 381 (1973).
6. G.S. Beavers and D.D. Joseph, *J. Fluid Mech.*, **69**(3), 475(1975).
7. G.S. Beavers and D.D. Joseph, *J. Fluid Mech.*, **81**(2), 265(1977).
8. D.D. Joseph and G.S. Beavers, *Rheol. Acta*, **16**, 169(1977).
9. D.D. Joseph and G.S. Beavers, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **62**, 323(1977).
10. D.V. Boger, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **3**, 87(1977/1978).
11. L. Choplin, P.J. Carreau, and A. Ait Kadi, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 459(1983).
12. R.J. Binnington and D.V. Boger, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 133(1986).
13. H.J. Choi and H.J. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **9**(2), 74(1992).
14. M.J. Solomon and S.J. Muller, *J. Rheol.*, **40**, 837(1996).
15. H.J. Choi, D.C. Prieve, and M.S. Jhon, *J. Rheol.*, **31**, 317(1987).
16. H.J. Choi, H.S. Shon, H.J. Lee, and M.S. Jhon, *Int. J. Polymer Analysis & Characterization.*, **3**, 75(1996).
17. L.M. Quinzani, D.H. McKinley, R.A. Brown, and R.C. Armstrong, *J. Rheol.*, **34**, 705(1990).
18. A. Kaye, *Rheol. Acta*, **12**, 206(1973).
19. D.D. Joseph, G.S. Beavers, A. Cers, C. Dewald, A. Hoger, and P.T. Than, *J. Rheol.*, **28**(4), 325(1984).
20. G.A. Nuñez, G.S. Ribeiro, M.S. Arney, J. Feng, and D.D. Joseph, *J. Rheol.*, **38**, 1251(1994).
21. H.J. Choi, *Korean J. Chem. Eng.*, **8**(1), 18(1991).
22. P. Brunn, *J. Rheol.*, **24**, 263(1980).
23. A.F. Hoffman and W.G. Gottenberg, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 465(1973).