

고분자용액에 분산된 구형입자의 수력학적 확산계수

김상경 · 한민수 · 김종엽

충남대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 10월 1일 접수)

Hydrodynamic Diffusivity of Spherical Particles Suspended in Polymer Solution

Sangkyung Kim, Minsoo Han and Chongyup Kim

Department of Polymer Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received October 1, 1997)

요 약

본 연구에서는 고분자용액을 분산매로한 현탁액 내에서 입자의 수력학적확산에 관한 실험적인 연구를 수행하였다. 입자로는 평균직경 275마이크론의 polymethylmethacrylate(PMMA) 구형입자를 사용하였고, 분산매로는 PMMA 입자와 밀도를 맞춘 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합용액에 고분자를 첨가하여 사용하였다. 고분자로는 분자량 6백만의 시약용 폴리아크릴아미드를 사용하였다. 입자농도는 50%이었다. 용액의 농도는 0~700 ppm이었으며, 이러한 용액은 전단박화현상을 나타내지 않았다. 확산계수는 쿠틀장치 내에서 입자가 두 원통사이에서 아래쪽의 빈 공간으로 확산할 때 시간에 따른 점도측정결과로부터 예측하였다. 본 연구의 결과 뉴턴성유체의 경우와는 달리 무차원 확산계수($D/\dot{\gamma}a^2$)가 일정하지 않으며, 전단율이 증가될수록 점점 감소하는 현상을 나타내었다. 고분자의 농도가 증가하는 경우에도 무차원 확산 계수가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 무차원 확산계수의 감소는 유동하는 현탁액 내에서 입자간의 상호작용이 뉴턴성유체에 비하여 가역적인 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract— In this research experimental researches were performed on the hydrodynamic diffusion of spherical particles in polymer solution based suspension. The suspension consisted of nearly monodisperse polymethylmethacrylate (PMMA) spheres in a density matched polymer solution. The average diameter of particle was 275 micron. The polymer solution was prepared by dissolving 0~700 ppm of polyacrylamide in a mixture of glycerine and ethyleneglycol. The molecular weight of polymer was six million. The polymer solution did not show shear thinning phenomenon. The particle loading was fixed at 50%. The hydrodynamic diffusivity was estimated by measuring the time dependent viscosity when the suspension was subjected to a circular Couette flow with an air bubble trapped under the rotor of the Couette apparatus. The result shows that the dimensionless diffusivity ($D/\dot{\gamma}a^2$) of particles in polymer solution is not constant as in the case of Newtonian fluid. It decreases with the increase of shear rate. The diffusivity decreases also with the increase of polymer concentration. It is suggested that the decrease of diffusivity in polymer solution is due to less irreversible collision among particles in the shear flow field.

Keywords: particle-particle interaction, elasticity, normal stress difference, Couette flow

1. 서 론

고체입자가 다량 함유된 유체의 유동은 학문적인 관심으로서 뿐만 아니라 고체로켓연료, 고성능세라믹 및 고분자 복합체 등의 산업분야에서도 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 이러한 물질들은 바인더 등의 고분자를 함유한 고분자용액 또는 고분자용융체같은 비뉴턴성유체내에 고체입자가 다량 분산된 진한 현탁액으로서 thixotropy 현상을 나타내는 등 유동현상이 매우 복잡한 것으로 잘 알려져 있다. 비뉴턴성액체내에 분산된 현탁액의 점도에 관하여는 많은 연구의 대상이 되어 왔으며, Metzner[1]의 총설에 잘 정리되어 있다. 최근 들어 현탁액의 점도뿐만 아니라 현탁액 내에서 분산된 입자농도 분포나 입자간의 상호배열, 즉 미세구조(microstructure)에 관한 관심이 증대

되고 있다. 이는 고체입자의 분산정도와 분산된 입자의 미세구조가 복합재료의 물성과 기능에 중요한 영향을 미치기 때문이다. 이러한 입자농도의 비균일성은 충전시에 비균일한 유동장에서 고체입자가 유선(streamline)에 수직한 방향으로 이동하기 때문이다[2]. 예를 들어 입자들이 전단율(shear rate)이 큰 용기 벽이나 관벽에서 전단율이 작은 내부로 이동되면 용기 또는 관벽에서의 입자 농도가 작아지게 된다. 이 경우에 벽에서의 점도가 감소하여 외형적으로는 벽면 미끄러짐(wall slip)과 같은 현상으로 나타나면서 전체적인 유동장도 변화된다. 이러한 점들을 고려하면 현탁액을 균일한 연속체로서가 아니라 내부에 농도분포가 존재하는 불균일한 계의 관점에서 연구할 필요가 있음을 알 수 있다.

유체 내에 입자 이동에 관하여는 Segre and Silberberg[3]가

포아제이(Poiseuille)유동장 내에서 중심선으로부터 60%되는 곳에 입자가 위치하는 것을 처음으로 보고하였다. 이러한 입자 이동은 Ho and Leal[4]에 의하여 약한 관성에 의한 것임이 밝혀졌고, 이후 이차유체(second order fluid)내에서의 입자이동 등 많은 연구가 있었다[5,6]. 이들의 실험한 입자이동의 일차적인 추진력은 관성으로서, 일반적으로 진한 현탁액 내에서 생기는 입자이동의 경우와 같이 입자 반경을 길이기준(length scale)으로한 레이놀즈(Reynolds) 수가 작은 경우에는 큰 역할을 하지 못할 것이다.

Gadala-Maria and Acrivos[7]는 처음으로 쿠프레(Couette) 점도계를 이용하여 입자분율이 높은 현탁액의 점도를 측정할 때 점도가 시간이 지남에 따라 감소하다가 결국에는 정상상태에 도달됨을 보고하였다. 이들이 사용한 장치는 밑으로부터의 토르크의 영향을 배제하기 위하여 회전통하부에 공기가 채워지는 형태를 갖고 있으며, 분산매로는 뉴튼성유체를 사용하였다. 이들은 현탁액의 비균질성을 지적하긴 하였으나 이러한 점도 변화의 원인에 대하여 구체적으로 설명하지 못하였다. Leighton and Acrivos[8]는 Gadala-Maria and Acrivos의 실험을 반복하여 시료를 채운 직후에는 점도가 오히려 증가하다가 다시 감소함을 관찰하였고, 이러한 점도의 증가와 감소가 쿠프레 장치 내에서 입자가 반경 혹은 축방향으로 이동되기 때문임을 모델링을 통하여 이론적으로 규명하였다. 이들은 입자이동이 수력학적 확산 식으로 표현될 수 있으며, 이 경우 확산계수는 γa^2 에 비례함을 유추하였고, 이러한 입자이동의 원인은 유동장내에서 완벽하지 못한 구형을 갖는 입자의 비가역적인 충돌에 기인하는 것이라고 주장하였다. 또한 초기에 점도가 증가되는 것은 Karnis and Mason[9]의 실험결과로 부터 시료를 채우는 과정에 기액경계면(meniscus)이 전진하면서 생기는 입자이동에 의한 것임을 주장하였다. Leighton and Acrivos의 연구는 후에 여러 다른 연구를 유도하는 선구적인 연구로서 대단히 큰 영향을 미쳤다. 그러나 이들은 장치 내에서 농도분포를 측정할 수는 없었다. 이는 현탁액의 농도나 속도를 측정할 때 불투명하기 때문에 광학적인 방법을 사용하기에 문제가 있고, 작은 공간 내에 측정장치를 설치하기 힘들고 또한 측정장치에 의하여 생기는 유동장의 변화 등에 의하여 생기는 문제 등을 극복할 수 없었기 때문이었을 것으로 생각한다. 핵자기공명을 이용한 컴퓨터단층촬영법(computerized tomography), 즉 NMRI(nuclear magnetic resonance imaging 또는 MRI)는 이러한 문제점이 해결된 비접촉, 비삽입식의 방법으로서 비교적 최근 들어 유변학연구에 적용되기 시작하고 있다. Chow 등[10]은 Leighton and Acrivos의 쿠프레 장치와 평행원판(parallel disk) 장치 내에서의 입자이동을 연구하기 위하여 MRI를 이용하였으며, 쿠프레장치 내에서는 축방향의 농도분포가 생김을 밝혀 Leighton and Acrivos의 이론을 실험적으로 증명하였다.

쿠프레 점도계 내에서 고분자용액과 같은 비뉴튼성유체내에서의 입자이동에 대하여는 아직까지 연구된 바가 없으나 뉴튼성유체에서와 같은 수력학적 확산에 의한 입자이동이 있을 것임을 예상할 수 있다. 특히 농도가 묽은 경우에는 뉴튼성유체와

유사한 경향을 가질 것이나 용액의 탄성이 강해지면 정상적인 변화도 생길 수 있을 것이다. 본 연구에서는 이러한 점들에 의하여 Leighton and Acrivos와 유사한 기하학적 구조를 갖는 쿠프레 점도계 내에서 묽은 고분자 용액에 분산된 입자의 이동에 대하여 실험적인 연구를 수행하고 확산계수를 구하였다. 본 연구의 결과 고분자 용액 내에서는 입자의 확산계수가 뉴튼성유체 내에서의 값에 비하여 작게 나타나는데, 이는 용액의 탄성에 의하여 입자-입자간의 상호작용이 가역적으로 되기 때문인 것으로 예상된다.

2. 수력학적 확산이론

Leighton and Acrivos[8]는 쿠프레 장치 내에서 입자이동이 축방향의 수력학적 확산으로 표현될 수 있음을 가정하였다. 초기 농도가 ϕ_0 인 현탁액이 균일하게 채워진 쿠프레 장치를 생각하자. 이때 회전통하부에는 유동이 존재하지 않도록 공기가 채워져 있는 경우만을 생각하고 이 부분을 저장부(reservoir)라 하자(Fig. 1 참조). 정지상태로부터 회전이 돌기 시작하면 두 통사이의 간격(gap; 이하 간격이라 약함)의 아래쪽에서 회전통하부와 경계하는 부분에서는 입자들이 바로 전단이 없는 회전통하부로 이동하게 된다. 이러한 이동은 (가)정상상태(pseudo steady state)에서는 두 통사이 쪽으로 돌아가려는 입자속(flux)과 평형을 이룰 것이며 이러한 평형은 통의 길이가 긴 경우 간격내에서 입자이동에 의한 시간에 비하여 빠른 시간에 도달하게 될 것이다. 따라서 확산이 진행되는 과정에서는 간격의 아래쪽에서는 간격에서의 농도보다 낮은 농도가 유지되면서 계속적으로 아래쪽으로 저장부로 입자가 이동되게 된다. 한편 입자이동에 의하여 저장부의 농도가 높아지면 간격 하부에서의 농도 ϕ^* 도 높아지게 된다. 먼저 간격내부에서 축방향(z)의로의 확산식을 쓰면 다음과 같다.

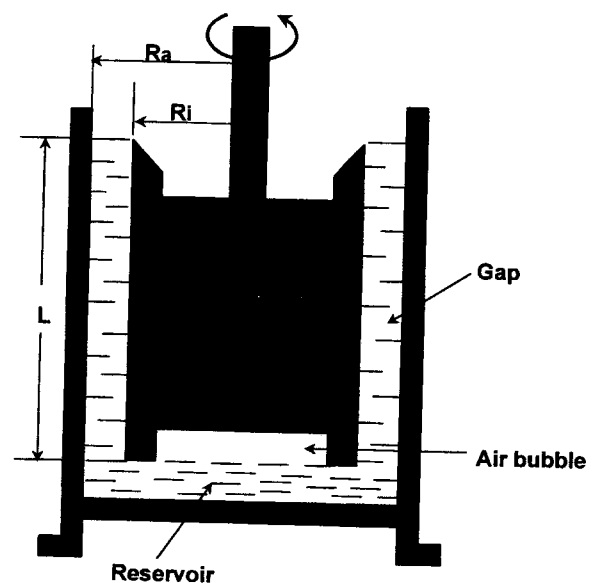


Fig. 1. Schematic diagram of the Couette cell.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \quad 0 < z < h. \quad (1)$$

초기에 회전통이 수바퀴돌아 저장부와 간격의 하부에서의 입자농도가 평형을 이루게 되는 시간은 전체실험시간에 비하여 아주 짧을 것이므로 이때를 $t=0$ 로 하면 초기조건은 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉 회전통의 하부에서는 초기평형농도 ϕ^* 를 갖고 gap 내부에서는 초기의 일정한 농도를 갖는다:

$$\phi|_{t=0} = \begin{cases} \phi_0, & 0 < z < h, \\ \phi^*, & z = 0, \end{cases} \quad (2)$$

경계조건은 간격의 상부, 즉 공기와의 경계면에서는 입자의 이동이 있을 수가 없으므로

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=h} = 0 \quad (3)$$

와 같이 쓸 수 있으며, 간격의 하부에서는 간격에서 확산되는 입자의 양과 저장부에 축적되는 양이 같으므로

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{\text{reservoir}} = \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{z=0} = \left. \frac{\nabla D}{h} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4)$$

와 같이 된다. 여기서 저장부의 농도증가와 이에 따른 회전통 하부농도의 증가비율은 같다고 가정하였다. 위 식에서 \hat{V} 는 간격 내부의 부피와 저장부의 부피의 비를 나타낸다. 이상의 초기 및 경계조건을 이용하여 확산 방정식을 풀면 다음과 같은 해를 얻을 수 있다(Leighton and Acrivos[8]).

$$\phi(z, t) = \phi^* + (\phi_0 - \phi^*) \left[\frac{\hat{V}}{1 + \hat{V}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\lambda_n^2 D t / h^2)}{(\lambda_n^2 + \hat{V}(1 + \hat{V}))} \left(\lambda_n \sin \frac{\lambda_n z}{h} - \hat{V} \cos \frac{\lambda_n z}{h} \right) \right] \quad (5)$$

위 식에서 고유치 λ_n 은 다음의 식에서 구한다.

$$\tan \lambda_n + \frac{\hat{\lambda}_n}{\hat{V}} = 0 \quad (6)$$

입자가 하부로 이동되면 간격의 농도가 감소하게 되고 이에 따라 점도가 감소하는 현상을 관찰하게 된다. 평균 점도는 각 위치에서의 점도의 평균으로 나타낼 것이므로

$$\eta_{\text{obs}}(t) = \frac{1}{h} \int_0^h \eta(\phi(z, t)) dz \quad (7)$$

가 되고, 시간의 함수로 측정된 점도 $\eta_{\text{obs}}(t)$ 에 식 (5)를 대입하여 확산계수를 얻는다. 이때 점도와 농도의 관계가 필요하므로 본 연구에서는 많이 이용되는 다음과 같은 Krieger의 식을 이

용하였다.

$$\frac{\eta(\phi)}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-\alpha} \quad (8)$$

위 식에서 η_s 는 분산매의 점도이고, ϕ_m 과 α 는 상수로서 일반적으로 0.68과 1.82의 값이 쓰인다.

3. 실험

현재까지 보고된 문헌에서는 현탁액으로서 대개 점도가 1~10 Pa·s 정도의 polyether 오일 또는 실리콘오일 등의 뉴튼성 유체를 사용하고, 여기에 액체와 비중이 같은 PS(polystyrene) 혹은 PMMA(polymethylmethacrylate)입자를 분산시킨 것이 대부분이다. 그러나 이러한 계에서 사용된 액체에는 고분자를 용해시킬 수 없기 때문에 본 연구에서는 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide: PAAm)를 녹일 수 있는 글리세린과 에틸렌글리콜의 혼합물을 분산매로 사용하였다. 구형입자로는 (주)LG 화학에서 제공한 PMMA 입자를 표준체로 분리하여 사용하였다. 입자를 25~100배율의 광학현미경으로 관찰한 결과 완전한 구형임을 확인할 수 있었다. PMMA 입자와 분산매의 밀도가 일치되는 조성을 얻기 위하여 대략적으로 계산된 조성을 중심으로 단계적으로 여러 조성의 용액을 제조하고 여기에 입자를 분산시킨 후 시험관에 넣고 수직으로 장치한 후 수시간~1일간 지난 후에도 입자가 가라앉거나 뜨지 않는 조성을 구하였다. 이렇게 결정된 농도는 시약의 제조회사나 제품포장에 따라 약간씩 다를 수가 있으나 에틸렌글리콜:글리세린=52.5:47.5의 비율을 갖고 있었다. 물론 실제 실험시간이 약 3시간 정도이고 비교적 작은 간격의 쿼트 장치에서 측정하기 때문에 벽면효과로 인하여 입자의 이동이 제한을 받게되고 따라서 약간의 밀도차이는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. PAAm으로는 Aldrich Chem.의 시약용 PAAm(분자량 600만)을 후처리 없이 사용하였다. 고분자용액은 고분자의 용해가 용이하도록 먼저 에틸렌글리콜에 고분자를 먼저 5000 ppm으로 녹인 후 이에 글리세린과 에틸렌글리콜의 비가 맞도록 글리세린을 첨가하는 방법으로 제조하였다. 농도범위는 0~700 ppm으로 하였다. 고분자는 3일간 상온에서 용해시켰으며, 고분자사슬이 끊어지지 않도록 가능한 주의를 다 하였다.

진한 현탁액을 연구하는데 있어서 가장 큰 문제중의 하나가 현탁액내 기포의 유입이다. 일단 기포가 유입되면 이를 제거하기가 거의 불가능하다. 본 연구에서도 이러한 문제를 해결하기 위하여 많은 시행착오를 거쳐 뉴튼성유체나 고분자용액의 경우 모두에 대하여 기포가 유입되지 않는 방법을 확립할 수 있었다. 먼저 비커에 분산매를 넣고 정해진 양의 구형입자를 위에서 부어 넣으면 입자와 분산매의 비중이 같으므로 초기에는 완전한 두 층으로 구분된다. 시간이 지나면서 교체입자사이로 분산매가 적셔들어 가도록 하면 두 층사이에 적셔진 가운데층이 형성되고 이를 발새도록 방치하면 기포가 유입되지 않은 현탁액을 얻는다. 온도가 높으면 이러한 과정이 비교적 빨리

진행된다.

분산매의 점도는 Brookfield 점도계에 Small Sample Adaptor/ Spindle 18을 장치하여 측정하였다. 용액의 점도는 전단율 $0.7 \sim 15 \text{ sec}^{-1}$ 범위에서 거의 전단박화현상을 나타내지 않음을 볼 수 있었다. 따라서 본 연구에서 대상으로 한 전단율 $0.5 \sim 8 \text{ sec}^{-1}$ 에서는 탄성을 갖는 일정점도의 용액, 즉 Boger 유체와 유사한 거동을 나타낼 것으로 생각한다. Fig. 2에는 고분자의 농도와 점도와의 관계를 도시하였다. 측정된 각 전단율에서 용액의 점도와 농도와의 관계에서 고유점도를 구하고 이를 전단율이 0일 때로 외삽하여 영점 전단율에서의 고유점도, $[\eta]_0$ 를 구하였다. $[\eta]_0$ 값으로부터 구한 사슬이 겹치는(coil overlap) 농도 c^* 와 이완시간은 각각 1600 ppm과 0.19 sec이었다. 따라서 본 연구에서 대상으로 한 농도범위($0 \sim 700 \text{ ppm}$)는 충분히 묽은 영역에 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 현탁액의 시간에 따른 점도측정에 사용한 점도계는 Haake Rheometer RV20 Model/MV2 장치로서 MV2장치는 Gadala-Maria and Acrivos[7], Leighton and Acrivos[8] 및 Chow *et al.*[10]의 실험에서 사용한 쿼트 점도계와 거의 동일한 형태를 갖는 것이다. Fig. 1에는 MV2 장치의 단면을 도시하였다. MV2의 회전통은 반경 18.4 mm(R_s), 길이 60 mm(L)이고, 외통의 내경은 21 mm(R_o), 회전통하부에 유체가 채워지는 공간의 부피는 25.7 cc, 전체시료의 부피는 45 cc이며, 회전통 밑에는 공기방울이 잡히게 되어 토크는 회전통의 옆면에서만 작용되도록 되어 있다.

실험순서는 다음과 같이 시행하였다. 먼저 측정하고자 하는 시료를 MV2 외통에 채운 후 설치 대에 장치되어 있는 항온조통안으로 장치시킨다. 이때 회전통이 외통안으로 동심축을 유지하면서 위치하게 된다. 이때 외통 또는 회전통을 절대로 돌리지 않도록 주의하여 초기조건이 일정하도록 세심한 주의를 기울였다. 점도측정을 위하여 먼저 측정하고자 하는 전단율을 정하고, 온도를 20°C 에 맞추어 평형온도에 도달시킨 후, 장치의 한계인 초기 0.5분에 원하는 전단율이 되도록 경사(ramp)함수로 올린 후, 전단율을 일정한 값으로 유지시키면서 180분간

연속적으로 토크를 측정하였다. 일단 회전통이 장치되고 나면 회전통이 돌기 전에는 입자의 이동은 없을 것으로 생각된다. 이는 입자의 이동이 수력학적 확산에 의하여 일어나며 따라서 브라운운동에 의한 확산과는 달리 유동이 없이는 입자가 움직일 수 없기 때문이다. 따라서 온도가 평형에 도달하기만 하면 회전통을 장치한 후 측정시작때 까지 기다리는 시간은 점도측정결과에 영향을 미치지 않을 것이다.

4. 결과 및 고찰

실험방법의 타당성을 확인하고, 고분자용액과의 비교를 위하여 우선 뉴튼성유체로 제조한 현탁액을 대상으로 점도측정 실험을 행하고 이로부터 식 (5)와 식 (7)을 이용하여 확산계수를 구하였다. 이때 확산계수뿐만아니라 식(5)의 ϕ^* 및 식 (8)의 ϕ_m 과 α 도 점도 변화를 잘 추적할 수 있도록 결정하였다. Fig. 3에는 전형적인 점도 측정결과를 도시하였다. 2번의 독립적인 실험결과에서 초기값에서 약 10% 크기의 차이내에서는 재현성이 있는 실험임을 확인할 수 있다. 또한 점도는 점차로 감소하여 평형 값으로 수렴하게 되는 것을 볼 수 있다. 두 가지 경우의 무차원 확산계수의 값은 3.17과 3.46으로 10% 범위내에서 같았다. 즉 점도에서의 차이가 확산계수에 있어서도 같은 차이를 나타내었다. 경우에따라서는 전혀 재현성이 없는 결과를 얻는 경우도 있었으나, 이러한 문제는 현탁액을 대상으로한 실험에서 기포유입 등에 의하여 생길 수 있는 문제이므로 이러한 경우에는 반복 실험을 통하여 실험오차로 생각되는 범위 내로 재현성이 있는 경우에만 의미 있는 실험결과로 채택하였다. 초기에 점도 변화율이 약간 다르게 보이는 것은 현탁액을 간격에 채우는 과정이 포아제이 유동이고 이때 입자가 벽으로부터 간격의 중간으로 모이기 때문에 초기에는 벽에서의 입자 농도가 낮아져 생기는 현상이다. 본 연구에서는 반경으로의 확산은 2.6 mm의 길이에 걸쳐 일어나고 축방향의 확산은 60 mm의 길이에 걸쳐 일어나므로 반경방향의 확산은 충분히 빨리 평형에 도달하는 것으로 가정하고 초기의 점도증가현상은

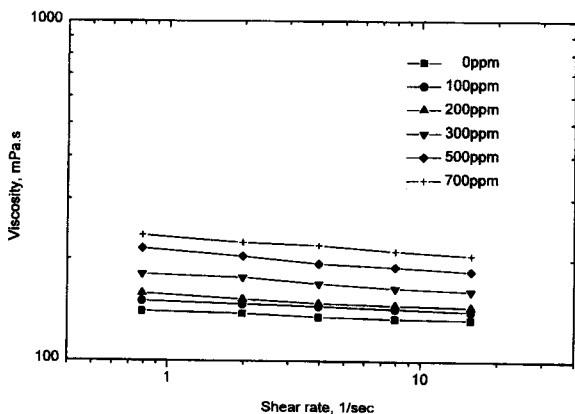


Fig. 2. Viscosity of dispersing medium. The solvent is 52.5:47.5 mixture of glycerine and ethyleneglycol. Polymer is polyacrylamide (MW 6,000,000).

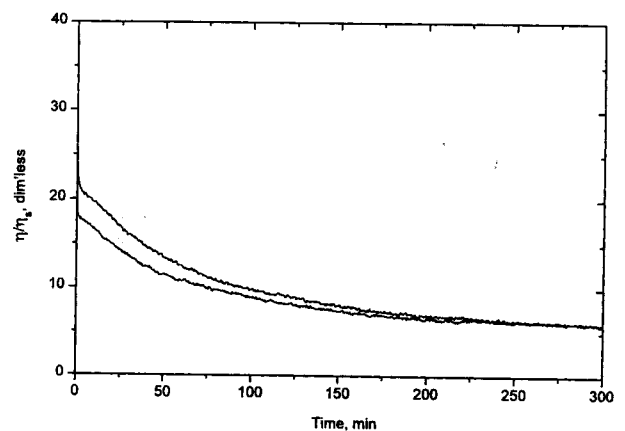


Fig. 3. Relative viscosity of a suspension ($\phi_0=0.5$) as a function of time when $\dot{\gamma}$ is 2 sec^{-1} . The solvent is Newtonian. Two experiments were done under the same experimental conditions.

무시하였다.

Fig. 4에는 점도측정결과로부터 계산된 확산 계수를 Leighton and Acrivos가 제시한 확산의 비례기준인 $\dot{\gamma}a^2$ 으로 나눈 값을 도시하였다. 뉴튼성유체 내에서의 무차원 확산계수는 전단율에 무관하며, 3.5로 거의 일정한 값을 갖고 있음을 볼 수 있다. 따라서 확산계수는 $\dot{\gamma}$ 에 비례하며, 이러한 비례관계는 Leighton and Acrivos의 결과와 일치한다. 확산계수값은 이들이 실험적으로 구하지는 않았으나 25~45%의 입자 분율을 대상으로 한 이들의 실험결과를 외삽하면 5.5 정도로 예측되는데 이들의 결과가 수십%의 오차를 포함하고 있는 점을 고려하면 본 연구의 결과는 이들이 구한 값과 대등한 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 비뉴튼성 유체에 입자를 분산시킨 현탁액을 대상으로 한 전형적인 점도 측정결과를 도시하였다. 뉴튼성유체의 경우와 같이 거의 유사한 형태를 갖고 있으며 초기값이 다르게 나타나는 경우도 있다. 그러나 이러한 경우에도 무차원확산 계수값에서는 3가지 경우 2.09, 2.12, 2.14로 거의 동일한 값으

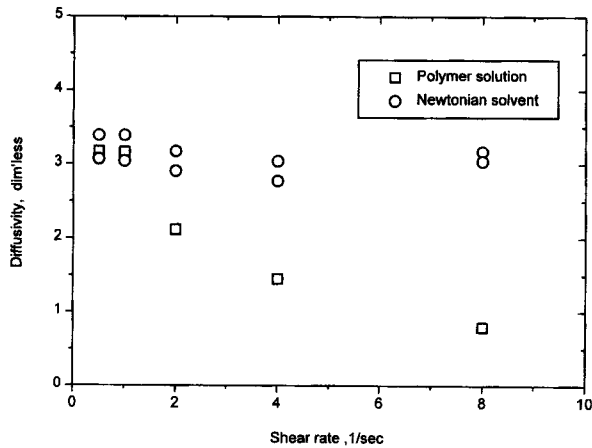


Fig. 4. Hydrodynamic diffusivity determined from the viscosity measurement. The diffusivity is made dimensionless by dividing $\dot{\gamma}a^2$. Polymer solution is 200 ppm polyacrylamide solution.

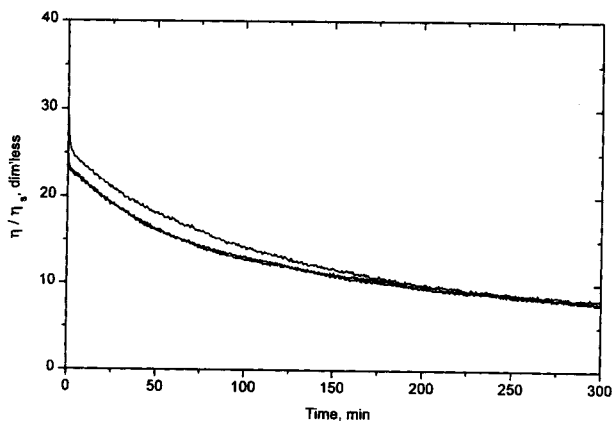


Fig. 5. Relative viscosity of a suspension ($\phi_0=0.5$) as a function of time when $\dot{\gamma}$ is 2 sec^{-1} . The solvent is 200 ppm polyacrylamide solution. Three experiments were done under the same experimental conditions.

로 나타났다. 뉴튼성유체의 경우와 점도감소 형태가 유사한 것으로부터 확산모델이 뉴튼성유체의 경우와 유사할 것을 가정할 수 있다. Fig. 4에는 비뉴튼성유체 내에서의 무차원 확산계수는 전단율이 커짐에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 이 경우에는 확산계수가 $\dot{\gamma}$ 에 비례하지 않는다. 이러한 감소현상은 본 연구에서 사용한 용액이 전단율에 따라 변하지 않은 점을 고려하면 탄성의 효과에 의한 것임을 알 수 있다. Fig. 6에는 일정한 전단율에서 고분자의 농도가 무차원 확산계수에 미치는 경향을 도시하였다. 고분자의 농도가 진하여 질수록 확산계수가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상도 용액의 농도가 증가됨에 따라 증가되는 탄성의 역할에 의한 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 7에는 실험적으로 예측된 고분자용액의 농도변화와 최대충진분율 ϕ_m 과 저장부와 평형을 이루는 간격하부의 농도 ϕ^* 의 관계를 도시하였다. 그림에서 최대충진분율은 농도에 따라 변하지 않지만 평형농도 ϕ^* 는 고분자의 농도가 증가됨에 따라 약간 증가하는 경향이 있음을 볼 수 있다. 여기서 최대충진율이 보통 사용되는 0.68보다 작은 것은 간격의 크기가 입자크기

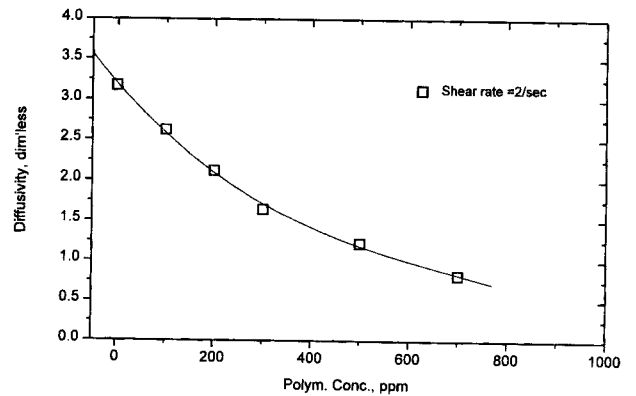


Fig. 6. Hydrodynamic diffusivity determined from the viscosity measurement. The diffusivity is made dimensionless by dividing $\dot{\gamma}a^2$. The solvent is polyacrylamide solution. The shear rate is fixed at 2/sec.

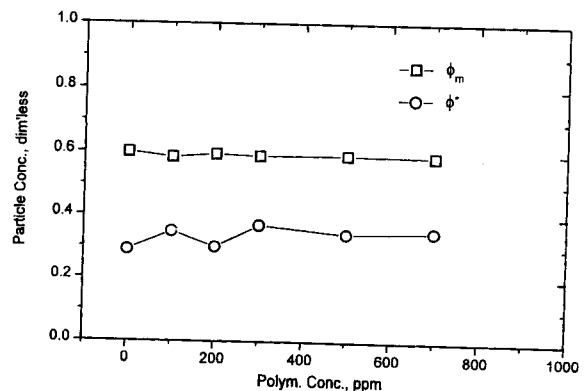


Fig. 7. Maximum packing fraction (ϕ_m) and equilibrium particle concentration at the base of gap (ϕ^*) as a function of polymer concentration.

에 비하여 작기 때문에 생기는 벽면효과로 생각된다. 최대충진율이 농도에 따라 변하지 않으면서 ϕ^* 가 증가하는 현상은 고분자 용액의 경우 입자가 좀더 균일하게 분포된다는 것을 의미한다. 또한 확산계수가 작다는 것으로 부터 시간에 따라 서로 입자농도분포가 뉴튼성유체에 비하여 작게 변함을 뜻한다. 즉 고분자용액을 분산매로한 현탁액의 입자농도분포는 뉴튼성유체를 분산매로한 경우에 비하여 덜 불균일하고 시간에 따라 서로 덜 변한다는 것을 의미한다.

이상의 실험에서 고분자용액의 탄성이 증가될수록 입자의 확산이 지연되는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 유동하는 현탁액내에서는 입자가 모였다 흩어졌다를 반복하게된다. 이때 입자간의 비가역적인 집합과 이산에 의하여 입자의 이동이 생긴다. 물론 입자의 확산은 2개입자의 상호작용으로는 설명할 수 없다. 이는 뉴튼성유체의 경우 스톱스 유동이 가역적이기 때문이다. 따라서 3개입자의 상호작용을 고려하여야만 입자의 비가역적인 확산을 설명할 수 있다. 그러나 입자간에

유지되는 거리를 정성적으로 예측하기에는 2개입자의 상호작용이론으로도 설명이 가능하다. 왜냐하면 2개입자의 배열에 대하여 다른 하나의 입자운동을 고려해도 3개입자 사이에서의 유동은 결국 정성적으로는 2개입자사이의 상호작용이 되므로 다음의 설명에서 3개입자의 상호작용은 2개입자의 상호작용의 복합작용으로 설명될 수도 있을 것으로 생각된다. 물론 이 경우 정량적인 예측이 되는 것은 아닐 것이다.

두 개의 입자가 서로 가까워지는 과정에서는 단순전단유동 혹은 입자사이의 액체가 밖으로 밀려나가는 압착유동이 된다. 이때의 속도 분포는 Fig. 8에 도시한바와 같은 형태의 전단유동이 생길 것이다. 압착유동에서는 뉴튼성유체의 경우 전단력에 의하여만 압력분포가 유도되고 이로 인하여 입자가 가까워지는 것이 억제된다. 즉 윤택현상이 생긴다. 탄성유체의 경우에는 1차수직응력에 의한 효과가 생기며 이 경우에는 전단력에 의한 압력분포의 효과와 같이 두 개의 입자가 서로 가까워지는 것이 억제되는 방향으로 작용된다. 즉 용액의 탄성에 의하여 두 개의 입자가 가까워지는 것이 억제된다. 두 개의 입자가 서로 멀어지는 경우에는 전단유동이 아닌 연신유동이 형성된다. 고분자용액의 연신점도는 뉴튼성유체의 연신점도보다 일반적으로 크며 연신농화(extensional thickening) 현상이 존재한다. 따라서 두 개의 입자가 서로 멀어지는 경우 연신점도가 큰 고분자용액내에서 더 어려울 것이다. 두 개의 입자가 서로 미끄러지는 경우에도 전단유동이 형성되며 이러한 유동에서는 1차수직응력에 의하여 두 입자의 접근이 어려워지게 된다. 이러한 현상들을 종합하여 보면 현탁액내에서 입자가 모였다 흩어지는 경우 고분자 용액내에서는 뉴튼성유체의 경우와 비교하여 서로 가까워지기도 어려우며 서로 멀어지기도 어려워 입자간에 거리를 유지하게 되어 뉴튼성유체에 비하여 상대적으로 가역적인 충돌을 하는 것을 예상할 수 있다. 이러한 가역성은 수력학적 확산을 억제하는 결과로 나타나게 된다.

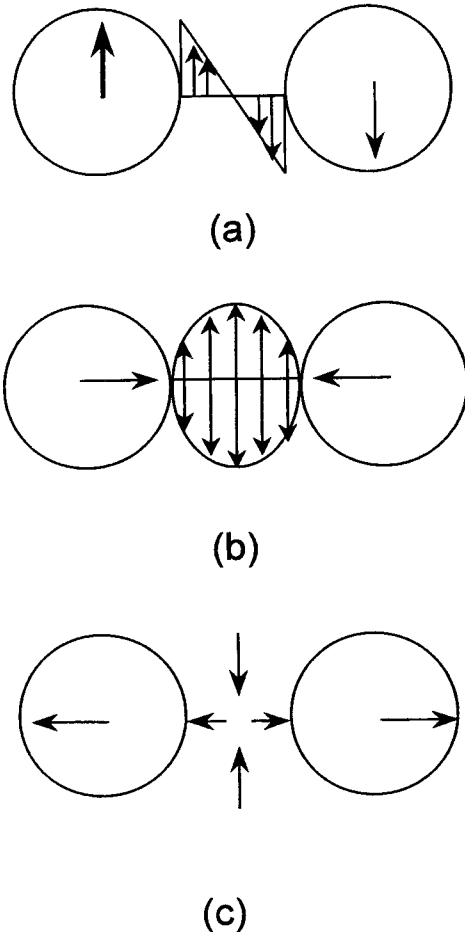


Fig. 8. Schematic diagrams of three different modes of two particle interactions. (a) Two particles pass each other. Drag flow develops between two particles; (b) Two particles approach to each other. Squeezing flow develops between the particles; (c) Two particles move away from each other. Elongational flow develops between the particles.

5. 결 론

본 연구에서는 고분자용액을 분산매로한 현탁액 내에서 입자의 수력학적확산에 관한 실험적인 연구를 수행하였다. 쿨렛 장치내에서 입자가 두 원통사이에서 아랫쪽의 빈 공간으로 확산할 때의 확산계수를 점도측정결과로부터 예측하였다. 본 연구의 결과 확산계수는 용액의 탄성에 의하여 감소되는 것을 볼 수 있었다. 즉 뉴튼성유체의 경우와는 달리 무차원 확산계수가 $\dot{\gamma}$ 에 비례하지 않으며, 전단율이 증가될수록 점점 감소하는 현상을 나타내었다. 고분자의 농도가 증가하는 경우에도 무차원 확산 계수가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 무차원 확산계수의 감소는 유동하는 현탁액내에서 입자간의 상호작용이 뉴튼성유체에 비하여 가역적인 것에 기인하는 것으로 판단된다. 현재까지 고분자용액내에서 두 입자간의 상호작용에 대한 구체적인 연구는 없는 것으로 알려져 있으므로 앞으로 이 분야에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다. 현탁액내 입자이동에 대한 본 연구의 결과는 처음으로 비뉴튼성유체내에서 입자

의 확산계수가 탄성의 역할에 의하여 감소되는 현상의 관찰 및 이의 메카니즘을 설명한 것뿐만 아니라, 일반적으로 입자의 확산이 입자간의 비가역적인 상호작용에 기인함을 확인시켜주는 것이다.

감 사

본 연구를 특정기초 연구로 지원하여주신 한국과학재단에 감사드립니다(KOSEF 94-0502-05-01-3). 또한 PMMA 입자를 제공하여 주신 (주)LG 화학에도 감사드립니다.

기 호

a : particle radius
 c* : coil overlap conc.
 D : hydrodynamic diffusivity
 h : height of Couette cell
 t : time
 \hat{V} : volume of gap/volume of reservoir
 z : axial coordinate

그리스문자

α : const. in Krieger eqn. (see eq. (8))

$\dot{\gamma}$: shear rate
 λ_n : n-th eigenvalue
 η : viscosity
 η_{obs} : observed viscosity
 η_s : viscosity of dispersing medium
 $[\eta]_0$: zero shear rate intrinsic viscosity
 ϕ : particle concentration
 ϕ^* : particle conc. which is in eq. with the reservoir conc.
 ϕ_0 : initial particle loading
 ϕ_m : maximum packing conc.

참고문헌

1. A.B. Metzner, *J. Rheol.*, **29**, 739 (1985).
2. D.L. Koch, *Phys. Fluids*, **A1**, 1742 (1989).
3. G. Segre and A. Silberberg, *J. Fluid Mech.*, **35**, 735 (1962).
4. B.P. Ho and L.G. Leal, *J. Fluid Mech.*, **65**, 365 (1974).
5. B.P. Ho and L.G. Leal, *J. Fluid Mech.*, **76**, 783 (1976).
6. L.G. Leal, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **12**, 435 (1980).
7. F. Gagala-Maria, and A. Acrivos, *J. Rheol.*, **24**, 799 (1980).
8. D. Leighton and A. Acrivos, *J. Fluid Mech.*, **181**, 415 (1987).
9. A. Karnis and S.G. Mason, *J. Colloid and Interface Sci.*, **23**, 120 (1967).
10. A.W. Chow, S.W. Sinton, J.H. Iwamiya, and T.S. Stephens, *Phys. Fluid*, **6**, 2561 (1994).