

<연구논문>

솔젤법으로 제조된 고농도 실리카 입자 분산계의 유변학적 거동

이재동 · 양승만

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 2월 10일 접수)

Rheological Behaviors of Concentrated Silica Particle Suspensions Prepared by Sol-Gel Method

Jae-Dong Lee and Seung-Man Yang

Department of Chemical Engineering, KAIST 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea
(Received February 10, 1998)

요 약

솔젤법을 이용하여 단분산의 실리카 입자를 제조하고 농도 변화에 따른 실리카 분산액의 유변학적 거동을 해석하였다. 단분산 실리카 입자의 제조는 솔젤법을 이용한 액상반응으로 제조하였고 입자의 안정화를 위하여 입자표면에 실란커플링제를 코팅하여 유기용매에서 안정성을 갖도록 하였다. 분산액의 농도에 따른 유변학적 거동을 조사하기 위하여 부피분율(ϕ)이 0.05인 희박 분산계로부터 $\phi=0.55$ 의 고농도 분산계를 제조하였다. 솔젤법을 통하여 단분산 실리카 입자를 성공적으로 제조하였으며 실란커플링제인 γ -methacryloxypropyl triethoxysilane로 입자의 표면을 화학적 방법으로 처리하여 유기용매 상에서 알킬기의 작용에 의한 'hard-sphere' 특성을 나타내도록 하였으며 동시에 분산안정성을 유지할 수 있었다. 입자 분산계는 $\phi=0.25$ 이하의 부피농도에서는 분산용매와 같은 뉴턴거동을 보여주었으며 이 이상의 농도에서는 비뉴턴거동인 전단 담화(shear thinning) 현상과 high shear limiting viscosity를 나타내었다. 이 결과는 Krieger-Dougherty식을 따름이 확인되었으며 부피분율 $\phi=0.50$ 정도까지도 이 식이 잘 적용됨을 확인하였다. 부피분율 $\phi=0.50$ 이상의 고농도 입자 분산계는 급격한 점도의 증가와 함께 전단담화와 전단탁화(shear thickening) 현상이 모두 관찰되었다. 특히, 전단탁화를 일으키는 특성전단변형률($\dot{\gamma}_c$) 이하의 전단변형률에서는 안정되고 빠른 점성반응(viscous response)을 보여주었으나 특성전단변형률 부근과 이상의 전단변형률 영역에서는 매우 불안한 거동이 보여짐을 확인하였다. 그러나 이러한 점도 거동은 가역적이며 전단변형률을 증가시킬 때와 감소시킬 때의 유변학적 거동이 거의 일치하였다.

Abstract— Monosized silica particles were synthesized using sol-gel method and rheological behaviors of the silica suspension at various concentrations were investigated experimentally. To stabilize the silica particles in organic solvent, the surface of particle was coated through the chemical adsorption of a silane coupling agent, γ -methacryloxypropyl triethoxysilane. The effects of the concentration on the rheological properties were examined for various dispersions of different volume fractions (ϕ) ranging from dilute ($\phi=0.05$) to concentrated limit ($\phi=0.55$). The coated silica particles possessed the so-called 'hard sphere' characteristics and dispersion stability in an organic solvent with the aid of steric stabilization of the alkyl chain. When the suspensions had the volume concentration below $\phi=0.25$, they showed Newtonian behaviors like the medium solvent. On the other hand, non-Newtonian behavior such as shear thinning and high shear limiting viscosity were observed at the volume fraction above 0.25. These results were correlated satisfactorily with Krieger-Dougherty equation upto $\phi=0.50$. The highly concentrated dispersions above $\phi=0.50$ exhibited an abrupt increase in viscosity, shear thinning and shear thickening behaviors. In particular, although the stable and fast viscous responses were observed below a critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$) at which shear thickening occurred, the rheological responses were unstable near or above $\dot{\gamma}_c$. However, these behaviors were reversible as confirmed by reversing successively the shear rate sweep tests.

Keywords: sol-gel method, silica, silane coupling agent, concentrated suspension, shear thinning, shear thickening

1. 서 론

실리카 입자의 제조는 규산염의 분해를 통해 입자를 얻는 침전법(precipitation method), 할로겐화 실리콘의 열분해를 통해 fumed silica를 얻는 열분해법(pyrolysis method)과 솔젤법을 통한 입자의 제조가 일반적이다[1]. 이 중, 솔젤법은 알콕사이드의 수화반응(hydrolysis)과 축합반응(condensation)을 이용하

여 최종적인 무기재료를 만드는 방법으로, 상온에서 고순도의 재료를 얻을 수 있다는 장점 때문에 촉매, 필름코팅, 입자제조 등의 여러 분야에서 많이 이용되고 있다[1-5]. 특히, 솔젤법을 이용하면 단분산 실리카 입자의 제조가 용이하여 측정장치의 표준물질, fine ceramics, 복합재료로 많이 이용되고 있으며, 입자 분산계의 해석을 위한 모델 입자로도 응용되고 있다[4-7].

솔젤법을 이용하여 단분산 실리카 입자를 제조하는 연구는

Stober 등이 처음 발견한 이래 여러 연구가 진행되고 있다[2]. 이들의 연구는 입자의 물폴로지와 크기의 조절 및 제조된 입자의 안정화를 위한 것이 대부분이다. Bogush 등[3]은 솔젤법을 이용한 입자의 최종 크기를 결정하는 반응속도식과 질량분율을 높이기 위한 입자의 성장에 관하여 연구하였다[3]. 또, van Helden 등[4]은 스테아릴알콜로 표면에 반응시켜 유기줄을 만들었고, Philipse와 Vrij[5]는 표면에 실란커플링제를 도입하여 유기용매에서도 안정하게 분산하는 방법을 개발하였다. 그러나, 이들의 연구는 입자의 제조와 최종 입자의 크기 및 물폴로지에 집중되어 있고 입자의 특성 및 이들 분산액의 유변학적 거동에는 관심을 기울이지 않았다. 입자 분산계는 산업 여러분야에서 많이 이용되고 있는 분야로서 입자의 크기, 물폴로지, 표면성질 외에도 입자의 농도와 외부 흐름장 등에 크게 영향을 받는다. 특히, 농도가 높아지는 경우에는 뉴튼유체에 분산되어 있더라도 분산액은 전단담화(shear thinning) 혹은 전단탁화(shear thickening)와 같은 비뉴튼성 거동(non-Newtonian behavior)을 보이며, 농도가 높아질수록 이러한 경향은 더욱 두드러진다[8]. 입자 분산액의 유변학적 거동에 관한 연구는 Einstein[9]이 처음 시작한 이래로, 그 적용범위를 Batchelor [10], Russel 및 Gast[11]는 통계역학적인 방법을 이용하여 확대시켰고, Brady[12]는 수치해석에 의한 접근을 통해서 분산계에 미치는 상호작용 및 입자분산계가 가지는 물성을 예측하였다. 그러나 실제 분산계는 단순화된 이론으로만 설명하기는 부족하며 오히려 반실험식(semiempirical equation)으로 많은 부분을 설명하고 있다. Krieger와 Dougherty[13]는 입자들이 흐름장 하에서 충돌과 결합 및 분리를 이룬다고 가정하고 반실험식인 Krieger-Dougherty식을 제시하였으며, 비교적 높은 농도 분산액의 상대점도도 정확하게 예측할 수 있었다. 그러나, Krieger-Dougherty식은 zero-shear viscosity와 high shear limiting viscosity를 관련시켜줄 뿐이며 분산액에서 전단변형률의 변화에 따른 전단담화, 전단탁화 및 미세구조의 변화에 대해서는 정보를 주지 못한다는 단점이 있다.

고농도의 입자 분산액은 용액 내에서 입자들이 차지하는 부피가 크기 때문에 입자간 간격이 좁아지게 되고 빈공간이 적어져서 외부로부터 변형을 받을 때 입자들 사이의 상호작용이 강해짐으로써 응력과 점도가 커지게 된다[14-18]. 특히 흐름장의 세기가 커지면 입자들의 재배열이 현저히 제한을 받게 되어 전단탁화를 일으킨다. 전단탁화에 관한 연구는 Metzner와 Whitlock[14]이 여러 농도의 분산액에 대하여 체계적으로 시작하였으며, Hoffman[15]은 미세구조의 변화에 의한 기여를 광회절법을 통해서 확인하였으며, 초기의 규칙적인 상태에서 불규칙적인 상태로 전이한다고 보고하였다. 즉, 초기의 낮은 전단변형률에서는 외부 흐름장으로부터 큰 영향을 받지 않으나 높은 전단변형률에서는 흐름 방향으로 입자들이 단순히 배열하게 되고 최종적으로 망상구조와 같은 복잡한 구조로 전이되면서 점도를 증가시키고 회절상이 order-disorder transition을 보인다고 보고하였다. 이는 최근에 실험적으로 확인되고 있으며 이를 보완하기 위한 새로운 해석도 시도되고 있다. Bo-

ersma 등[17]은 흐름장 속에서 입자간 힘과 전단힘의 균형에 의해서 미세구조의 변화가 일어난다고 보았으나, Laun 등[18]은 이보다는 더욱 복잡한 현상이 포함되어 있음을 제기하였다. 그러나 전단탁화의 진행과 미세구조와의 전이관계 및 전단탁화 영역에서의 분산액의 거동에 관한 이해를 위하여는 아직도 많은 연구가 뒤따라야 할 실정이다.

본 연구에서는 입자분산계가 지니는 농도의존성과 고농도 분산액의 유변학적 물성을 흐름장 하에서 미세구조의 변화와 관련하여 분석하였다. 단분산의 실리카 입자를 제조하기 위해서 솔젤법을 이용하였으며, 이때 얻어진 입자의 표면 및 내부의 특성을 동시에 분석하였다. 입자 분산계의 안정화는 실란커플링제를 통해서 표면성질을 바꾸어 유기용매에서 고농도까지 안정성을 가지도록 하였다. 입자분산계가 단순전단 흐름장에서 나타내는 유변학적 거동을 여러 농도와 온도에 대하여 조사하였다. 마지막으로, 고농도 입자 분산액이 나타내는 전단탁화 현상을 시간, 온도 및 전단변형률의 변화에 따라 체계적으로 분석하여 입자 분산계의 미세구조의 변화를 조사하였다.

2. 실험

단분산 실리카 입자는 Stober 등이 제기한 솔젤법을 이용하여 상온에서 액상반응을 통해서 제조한다[1,2]. 반응물인 tetraethylorthosilicate(TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich)와 물을 염기 촉매인 수산화암모늄(ammonium hydroxide; NH_4OH , Aldrich) 용액의 농도를 조절하며 반응시켜 구형의 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자의 안정화를 위하여 입자표면을 실란커플링제인 γ -methacryloxypropyl triethoxysilane(MPTES; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Shin-Etho Silicone Co.)을 이용하여 표면에 화학적으로 코팅을 하였다. 모델 입자 분산계를 위한 반응물들의 농도는 에탄올(동양화학) 2리터와 $[\text{TEOS}]=0.57 \text{ M}$, $[\text{NH}_3]=0.71 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.648 \text{ M}$ 이고 실란커플링제의 농도는 $[\text{MPTES}]=0.097 \text{ M}$ 로 정하였다. 입자의 특성화를 위해서 투과 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용해 입자의 형상을 조사하고 표면의 코팅을 원소분석(elemental analysis, EA)을 이용하여 확인한다. 원소분석을 위한 시료의 준비는 표면의 오염과 알코올의 잔존을 막기위해서 100°C 에서 24시간 건조시킨후 다시 100°C 에서 진공을 걸면서 3시간 건조하여 잔류물질을 제거하도록 하였다. 또한 입자가 가지는 표면적과 기공도를 조사하기 위하여 질소의 흡착을 통한 BET 표면적을 조사하였다.

분산액이 가지는 유변학적 거동을 조사하기 위하여 솔젤법으로 얻어진 콜로이드 상태의 MPTES로 표면처리된 실리카 줄을 증발법(evaporation method)을 통하여 물, 에탄올 및 MPTES 등의 미반응 잔유물을 제거한 다음, 고순도의 실리카 입자를 얻기 위해서 원심분리(centrifugation)를 3회 반복하며 최종적인 분산용매에 분산하기 전에 실리카 입자를 고순도 에탄올(Merck, HPLC grade)에 분산시킨다. 고순도 에탄올에 분산된

입자의 질량분율을 결정한 후 원하는 부피분율의 분산액을 제조하기 위해서, 실리카 입자와 꿀절유(n_D)이 비슷한 tetrahydrofurfuryl alcohol (THFFA, $n_D=1.45$, Aldrich)에 분산시켜 충분히 교반을 한 다음 에탄올을 증발시켜 여러 농도의 분산액을 제조한다. 분산액의 부피분율은 Ubbelohde 모세관 점도계로 희박용액의 점도를 측정하여 Einstein식을 적용함으로써 얻은 실리카의 밀도 1.6 g/m³로부터 얻어졌으며, 제조된 분산액은 부피분율로 0.05~0.55의 범위에 들었다. 유변학적 거동은 ARES (Advanced Rheometric Expansion System)와 HAAKE 점도계를 이용하여 정상전단흐름에 대한 거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 실리카 입자의 특성화

솔젤법을 이용하는 경우 염기촉매의 환경하에서 TEOS의 수화반응과 축합반응에 의해 구 모양의 단분산 입자가 얻어진다. 최종적인 입자의 크기는 사용되는 염기의 농도와 물 및 TEOS의 농도에 크게 의존하며 또한 반응 매체로 이용되는 알콜의 종류에도 크게 영향을 받음은 이전의 연구결과로부터 이미 확인되었다[6]. 본 연구에서 사용된 실리카 입자는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 구형의 입자 형태를 유지하며 그 반지름의 크기가 200.5 nm이고 표준편차가 3.1 nm임을 확인하였으며 충분히 단분산 이라고 볼 수 있었다. 입자의 표면을 MPTES로 코팅한 후의 크기변화는 거의 없었다. 질소분위기 하에서 조사한 입자의 표면적은 11.8 m²/g으로 완전히 구형이고 입자에 기공이 없을 때의 이상적인 표면적(9.35 m²/g)과 비교하여 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. 즉, 솔젤법으로 제조한 입자의 경우 완전히 구형에 가까우며 표면에도 기공이 많지 않음을

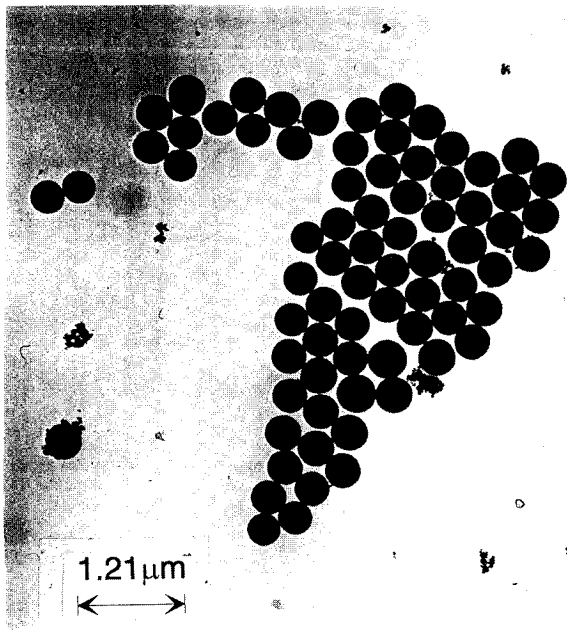
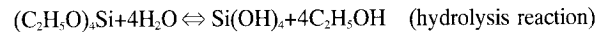


Fig. 1. TEM microphotograph of synthesized silica particles.

확인할 수 있다.

원소분석을 통한 입자의 조사결과 표면처리를 하지 않은 입자의 탄소와 수소의 함량은 각각 C=3.9422 wt.%, H=1.2311 wt.%, H/C=3.74로 조사되었다. 표면처리를 하지 않은 입자의 경우 탄소의 존재가능성은 입자내부의 미반응 에톡시기(-OC₂H₅)의 존재, 표면의 오염 및 표면에서 유기용매의 잔존 등으로 해석될 수 있다. 그러나 앞의 실험에서 언급하였듯이 표면의 오염을 최대한 억제하고 진공을 통한 충분한 건조를 거쳤으므로 유기용매의 존재 가능성은 배제되어야 한다. 따라서 탄소의 존재는 미반응 에톡시기의 기여라고 할 수 있다.



수소의 존재는 미반응의 에톡시기에 의한 기여와 실리카의 실라놀기(≡Si-OH)에 의한 기여라 할 수 있다. 위의 TEOS와 물의 수화반응과 축합반응으로 부터 에톡시기에서의 수소와 탄소의 몰비(H/C)는 2.5이므로 이로부터 에톡시기의 잔유량과 실리카 입자 표면에서의 실라놀기의 수를 조사할 수 있다. 계산된 결과를 반응식과 연결하면 이 정도의 값은 에톡시기가 10% 정도는 수화반응 도중에 반응에 참여하지 않고 그대로 남아있다는 결론을 얻게 된다. 즉, 한분자에 4개의 에톡시기가 존재하는 TEOS분자는 수화반응에서 5개 분자당 2개의 에톡시기가 미반응된채로 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 솔젤법을 통한 실리카 입자에 대한 van Blaaderen과 Kentgens[19]의 연구에서도 이러한 결과를 보고되었다. 반면, 수소의 존재는 에톡시기에 포함된 것을 제외하고는 실라놀기의 수에 의존할 것임으로 입자의 표면적으로부터 단위 면적 당 실라놀기의 수를 환산할 수 있다. 이와 같은 방법으로 얻어진 실라놀기의 수는 262.88개/nm²으로 물리화학적인 관점에서 보면 받아들이기 어려운 결과이다. 따라서, 표면에서 뿐만 아니라 입자의 내부에도 상당수의 실라놀기가 존재함을 알 수 있다. 이러한 이유로 실리카 입자의 표면과 내부는 비교적 불안정하고 복잡한 콜로이드성질을 나타냄을 확인할 수 있다.

입자의 안정화를 위한 방법의 하나로 실란커플링제를 표면의 실라놀기와 반응시켜 표면의 성질을 바꿈으로써 안정성을 가지도록 유도할 수 있다. 실란커플링제는 분자내에 유기작용기와 무기작용기를 동시에 가지고 있어서 이질적인 두 물질의 계면에서 커다란 접착성질을 나타낸다[5]. MPTES는 실리카 표면의 실라놀기와 반응하여 실리카 표면에 유기 작용기를 갖게 하고 유기용매에서도 침전과 응집없이 안정하게 존재하도록 유도한다. MPTES로 처리한 입자의 표면은 원소분석을 통하여 처리하지 않은 입자와의 차이를 뚜렷이 확인할 수 있다. 원소분석으로 얻어진 결과에 의하면 C=4.5552 wt.%, H=1.3563 wt.%, H/C=3.57로 표면처리하지 않은 입자와 비교할 때 변화가 진행된 것을 알 수 있다. 특히 탄소의 양이 증가하여 표면의 실라놀기와 MPTES가 반응하였음을 알 수 있으며, 이 결과로부터의 MPTES의 흡착은 3.708 molecule/nm²으로 계산된다.

3.2. 농도의 변화에 따른 입자 분산계의 유변학적 거동

일반적인 뉴턴유체는 전단변형률의 변화에 따라 응력(stress)이 선형적으로 증가되고, 따라서 일정한 점도를 나타낸다. 그러나 입자 분산계의 유변학적 거동은 주어지는 흐름장의 크기에 따라서 뉴턴거동, 전단담화 및 전단탁화의 복잡한 경향을 보여준다[8]. 이러한 거동은 입자의 부피 농도가 증가할수록 더욱 두드러지며, 분산계가 가지는 입자간의 상호작용과 미세구조의 변화에도 크게 관련을 가지고 있다[6-18]. 저농도의 입자 분산액은 분산용매가 가지는 뉴턴거동에서 크게 벗어나지 않으며, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 부피분율 25%까지는 뉴턴유체와 같은 전단변형률에 독립적인 전단점도를 갖는 것으로 나타났다. 분산 입자의 농도가 낮으며 입자가 1 μm 이하의 크기를 가질 때에는 입자들의 브라운운동이 활발할 뿐만 아니라 입자간의 거리가 충분히 떨어져 있어서 다른 입자들 사이의 상호작용이 미약하므로 주어진 흐름장에 의한 변형으로부터 초기상태로 돌아가려는 복원력이 크게 작용하게 되어 전단변형률과 응력이 선형적인 관계를 갖고 일정한 점도를 유지하게 된다. 비교적 낮은 농도 범위에서는 상대점도를 부피분율의 일차(φ) 및 이차 항(φ²)까지의 의존도를 고려하여 예측할 수 있는 이론식이 Einstein[9]과 Batchelor[10]에 의하여 각각 제시되었다.

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi \quad (1)$$

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (2)$$

여기서 η는 분산액의 점도, η_s는 분산용매의 점도 그리고 φ는 분산액의 부피분율을 의미한다. 반면에 Krieger와 Dougherty는 입자끼리의 충돌과 응집 및 분리를 고려하여 유도한 다음

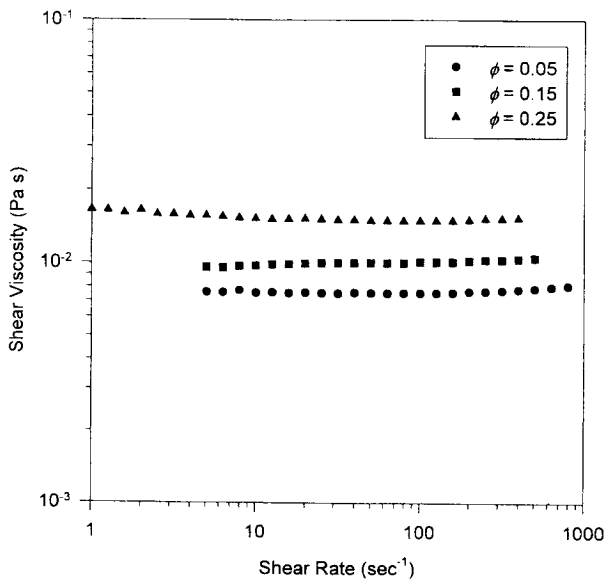


Fig. 2. Steady shear viscosity versus shear rate for the silica suspension at low concentrations.

과 같은 반경험식을 제시하였으며 저농도의 영역에서부터 고농도의 영역까지 비교적 만족스런 결과를 주고 있다고 보고되어 있다[7,13,20,21].

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

여기서 φ_m은 입자의 최대충진율(maximum packing fraction)을 의미하며, [η]는 고유점도를 나타내는 것으로 [η]φ_m의 값은 대략 2근치의 값을 가진다. Fig. 3에는 부피농도에 따른 분산액의 high shear limiting viscosity 변화에 대한 실험결과와 Einstein, Batchelor 및 Krieger-Dougherty가 제안한 모델을 비교하였다. 일반적으로 Einstein식은 부피분율이 5% 이하의 영역에서, 그리고 Batchelor가 유도한 식은 부피분율로 10%~20% 정도의 값에서 적용이 가능하다고 알려지고 있다. 본 연구에서 사용한 실리카 분산계의 점도는 Einstein식과 Batchelor가 유도한 모델에 대하여 각각 5%, 15% 정도에서 적용이 가능함을 보여주었고, 그 이상의 농도에서는 모델로부터 추산된 점도가 실제값 보다는 작음을 확인하였다. 이는 농도의 증가에 따라 입자간 상호작용이 증가될 뿐만 아니라 입자간의 거리도 작아짐에 따라 수반되는 다중 입자들의 영향을 고려하지 않기 때문이며, 보다 정확한 적용을 위해서는 추가적인 항의 보정이 필요함을 나타낸다. 저농도 분산액은 뉴턴거동을 보이며 낮은 전단변형률과 높은 전단변형률에서 동일한 점도를 나타내는 반면에 농도가 높아지면 전단담화와 전단탁화의 거동이 나타나므로 두 값의 기여를 분리해서 나타내어야 한다. 한편, 고농도에서 비교적 잘 적용되는 Krieger-Dougherty식의 적용가능성을 입증하기 위하여 Fig. 3에는 Krieger-Dougherty식에 [η]φ_m=

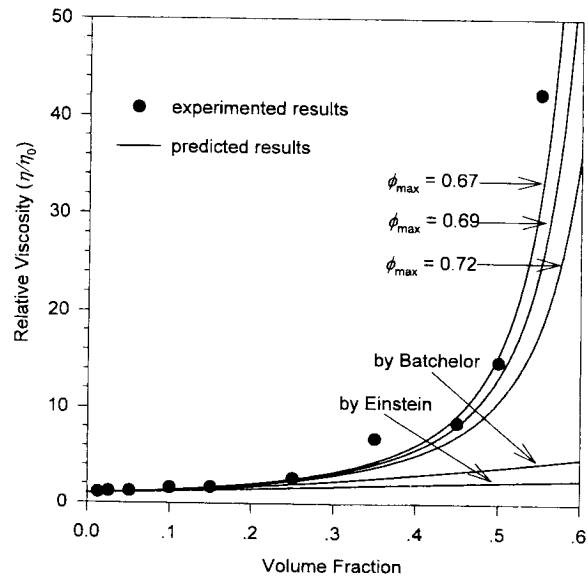


Fig. 3. Relative high shear limiting viscosity as a function of the suspension volume fraction. Symbols: experimented results, Lines: theoretical predictions from equations proposed by Einstein, Batchelor and Krieger-Dougherty.

2를 대입하고 ϕ_m 에 대한 high shear limiting viscosity의 변화를 수록하였다. 일반적으로 high shear limiting viscosity에서는 입자들이 충분히 배열되어 있는 결과와 같은 구조를 가지며 최대 충전율은 낮은 전단변형률일 때에는 random close packing의 값인 $\phi_m=0.632$ 이고, 높은 전단변형률에서는 face centered cubic 혹은 hexagonal close packing의 값인 0.72~0.74 정도의 부피분율에서 얻어진다고 보고되어 있다[8]. 그러나, Fig. 3의 결과는 hard sphere 모델로부터 추산된 값과는 조금 다르게 이 0.69 정도의 값에서 비교적 잘 적용됨을 알 수 있다. 이 값의 차이는 MPTEs로 코팅된 실리카 입자의 표면이 입자사이에서 입체안정화(steric stabilization)를 주면서 hard sphere의 성질을 주지만 완전한 hard sphere로는 거동하지 않기 때문에 실제로는 조금 작은 값의 최대충진율을 가진다는 것을 나타내며, 관련된 선행 연구에서도 비슷한 결과가 보고된 바 있다[21].

회박 분산계와는 달리 농도가 증가하면 입자들간의 거리가 매우 작아지므로 입자의 안정화가 중요해진다. 입자들간의 응집체 형성 혹은 실 모양의 구조를 이루는 경우에 유변학적 거동은 매우 특이해지며 직접접인 예측 및 조절을 어렵게 한다. 특히, 안정화가 이루어지지 않은 분산계는 안정화된 분산액과 비교하여 상당히 큰 점도를 나타내며, 또한 응집체의 분해에 이은 흐름방향으로 입자구조의 배열 등으로 인해서 전단담화가 급격해지고 불안정하게 됨은 유변학적 거동 측정과 광학실험을 통해서 이미 확인되었다[7,8]. Fig. 4는 부피분율이 45%인 분산액의 전단변형률에 따른 점도 변화를 수록한 것으로 MPTEs로 표면 처리된 입자의 분산액은 완만한 전단담화 현상을 보이는 반면에, 안정성처리를 하지않은 분산액은 불안정한 점도 거동이 보임을 알려준다. 특히 낮은 전단변형률 하에서는 흐름장의 크기가 상대적으로 약하므로 안정화가 이루어

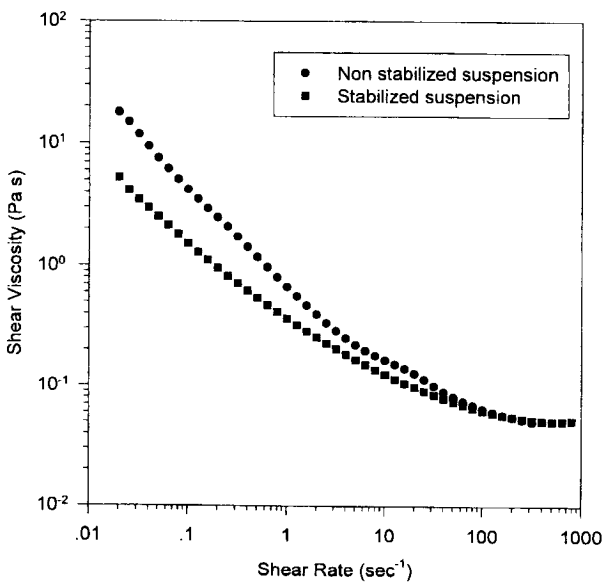


Fig. 4. Steady shear viscosity versus shear rate for the silica suspensions at $\phi=0.45$ for the stabilized and unstabilized silica suspensions.

지지 않은 분산액은 입자들간의 응집 혹은 bridging에 의해서 매우 큰 점도를 가짐을 확인할 수 있다. 그러나 전단변형률이 증가하면 흐름장의 세기가 입자들의 복원력을 억제하여 입자들이 흐름방향으로 배열하게 하고, 따라서 high shear limiting viscosity의 값은 큰 변화가 없으며, 안정화 여부에 관계없이 높은 전단변형률에서는 유사한 유변학적 거동이 보임을 알 수 있다.

3.3. 고농도 분산액의 전단탁화 거동

낮은 농도의 분산액에서는 흐름의 전단변형률이 커지면, 입자들이 흐름방향으로 나열하게 되고 궁극적으로 high shear limiting viscosity를 보이게 된다. 그러나 고농도의 분산액은 분산용매내에서 입자들이 차지하는 부피가 커지게 되어 입자의 재배열에 의한 초기상태로의 회복이 매우 어렵다. 특히 최대충진율에 가까울수록 이러한 입자의 움직임은 더욱 제한되며 고체와 같은 거동을 나타내게 된다. 또한, 높은 전단변형률에서는 주어진 외형적 변형률 보다도 입자들의 움직임 자체가 크게 제한되어 응력과 점도가 급격히 증가하게 되는 전단탁화(shear thickening) 현상이 관찰된다. 일반적으로 입자의 최대충진율은 simple cubic구조에서 0.52, random close packing에서 0.632, 그리고 face centered cubic과 hexagonal close packing에서 0.74정도의 부피분율에서 얻어진다. 그러나, 흐름장 속에서 입자의 부피분율이 0.50 이상이면 입자의 최대충진율에 가까워져 있음을 알 수 있다[14-18]. 전단탁화 현상은 최대충진율 근처에서만 관찰되고 있는 현상으로, 본 연구의 분산액에서는 부피분율 50% 이상의 농도에서 나타나고 있음을 Fig. 5로부터 알 수 있다. 부피분율 50%인 분산액은 Fig. 5(a)와 같이 완만한 전단탁화 현상을 보이는 반면에, 55%의 부피분율을 가지는 분산액에서는 특성전단변형률(critical shear rate, $\dot{\gamma}_c$)에서 뚜렷하게 점도와 응력의 급격한 증가를 보여준다. 이는 최대충진율에 더욱 가까워 졌음을 의미하며 입자가 가지는 부피분율로 인해서 개개 입자의 움직임이 상당히 제한되기 때문에 고체와 같이 큰 응력과 점도를 보인다.

전단탁화는 특성전단변형률까지 흐름방향으로 입자들의 층상배열을 이룬 후에 층 사이의 상호작용에 의한 입자간의 재배열이 극도로 억제되면서 근접한 입자들 사이의 윤활응력(lubrication stress)의 증가가 분산용매에 전달되기 때문에 나타나는 것으로 알려지고 있다[8,14-16]. 전단탁화를 나타내는 특성전단변형률은 입자의 크기와 분산액의 농도 및 온도 등에 크게 의존하는 고유값으로 이 값을 전후하여 분산액이 나타내는 거동은 매우 특이하다. 특성전단변형률 근처에서 분산액의 유변학적 거동은 Fig. 6에 나타난 것과 같이 일정한 전단변형률하에서 시간의 변화에 따른 응력과 점도의 변화를 살펴봄으로써 알 수 있다. 특성전단변형률보다 낮은 범위에서는 전단담화가 일어나고 있으며, 일정한 전단변형률 하에서 시간의 경과와 무관하게 일정한 응력과 점도값을 나타내고 있다. 반면에 특성전단변형률 이상의 전단변형률에서는 Fig. 6에서 보듯이 점도가 심한 요동(fluctuation)을 보이며 일정한 전단변형률이

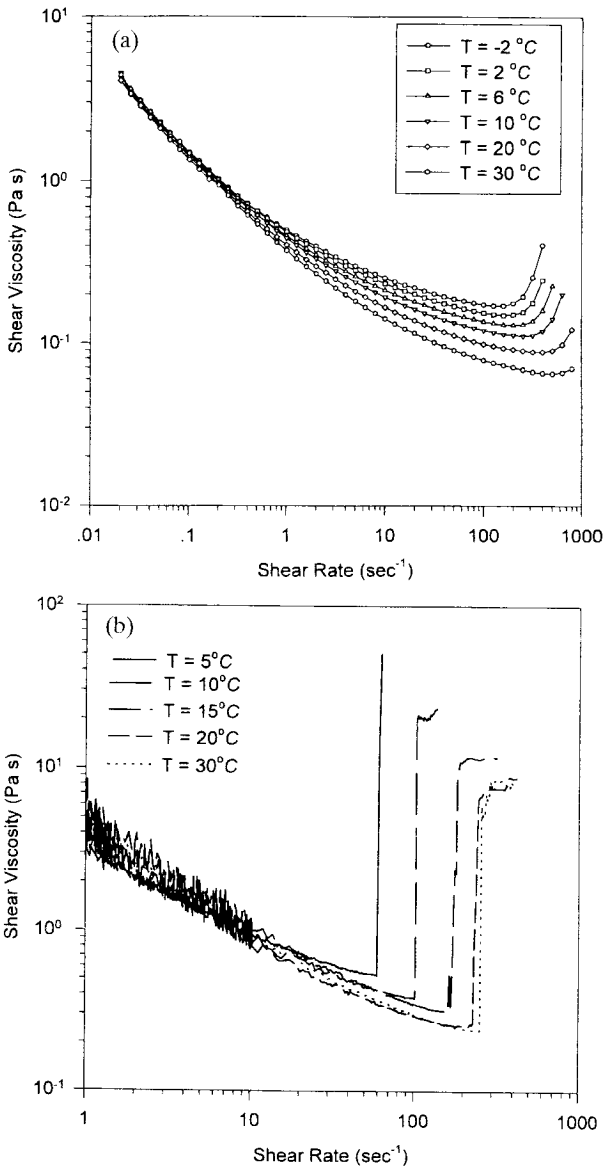


Fig. 5. Shear viscosity of the concentrated silica suspension at various temperatures. Shear thickening observed at steady rate sweep. (a) $\phi=0.50$, (b) $\phi=0.55$.

주어짐에도 불구하고 긴 시간에 대해서 불안정한 값을 나타내고 있음이 확인된다. 특성전단변형률 근처에서는 시간의 변화에 따른 전이거동이 뚜렷이 관찰되며 상이 불안정해 짐을 알 수 있다. Fig. 7은 부피분율이 55%인 고농도 분산액에 대하여 전단변형률을 증가 또는 감소시키면서 분산액의 전단응력 거동을 기록한 것이다. 불안정하고 비가역적인 응답을 나타내는 계는 증가 및 감소 곡선에서 이력(hysteresis)을 보이는 일반적인 결과와는 달리 입자 분산계의 경우 특성전단변형률 부근에서 불안정한 응답을 보이지만 이 부근을 지나면 다시 가역적으로 이전의 결과와 같은 값을 나타냄을 확인할 수 있다. 그러나, 이러한 실험의 중요한 오류중의 하나는 실험을 통한 이력의 확인이 속도론적인 관점에서 고찰되지 않는 것이다. 즉, 전

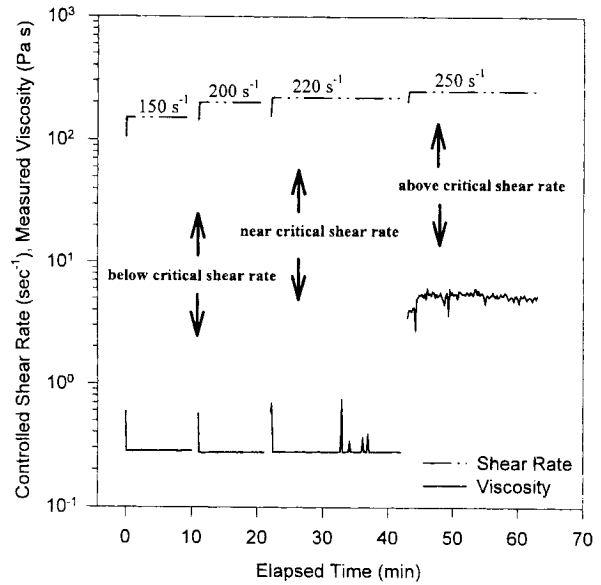


Fig. 6. Measured viscosity as a function of elapsed time at constantly controlled shear rates.

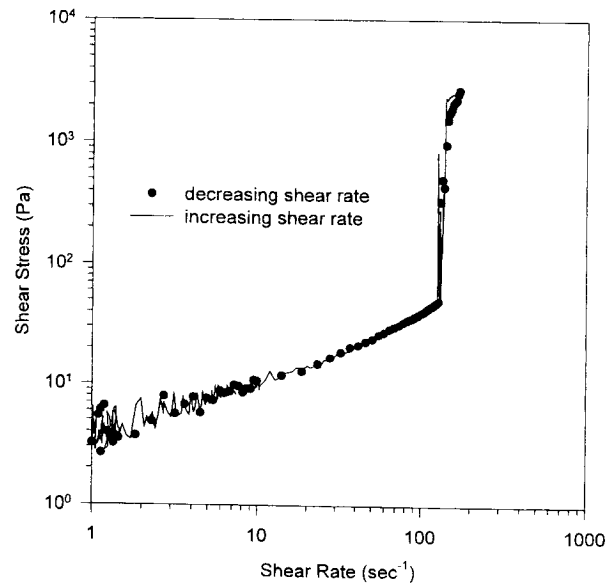


Fig. 7. Shear stress as a function of shear rate measured by increasing and decreasing steady rate sweep.

단변형률을 매우 빠르게 변화 시키면 뚜렷한 이력이 관찰되지만, 매우 천천히 전단변형률을 변화 시킨다면 Fig. 7과 같이 이력이 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 또, 전단변형률에 대한 응력 및 점도의 변화가 가역적으로 이루어진다는 사실은 반복 실험에서 동일한 값을 나타내고, 거의 같은 전단변형률에서 전단탁화 현상이 얻어지는 것으로부터 확인할 수 있었다.

전단탁화의 진행은 온도의 영향을 크게 받는다. Fig. 8은 온도에 따른 특성전단변형률과 점도의 변화를 표시한 것으로 이 특성값들이 Arrhenius 형의 온도의존성을 나타내고 있음을 알게 해준다. 특성전단변형률에서 분산액이 갖는 점도의 대수값

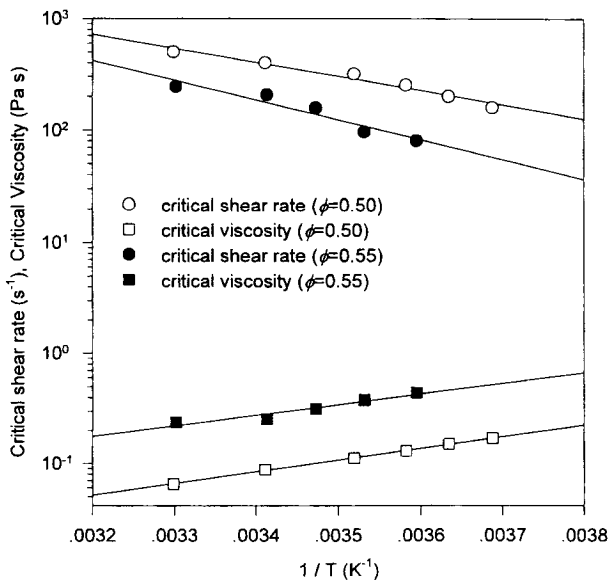


Fig. 8. Temperature dependence of the critical shear rate and critical viscosity.

의 온도의 역수에 대한 기울기는 부피분율에 무관하게 비슷한 값을 나타내는 반면, 특성전단변형률의 대수값에 대한 기울기는 부피분율 0.50과 0.55에 대하여 상이한 결과를 나타낸다. 즉, 고농도의 분산액이 보다 큰 기울기를 갖고 있다. 이는 전단 탁화의 진행이 온도가 낮을수록 더 쉽게 더 낮은 전단변형률에서 일어난다는 것을 의미하는 것이며, 온도가 내려갈수록 입자들의 브라운운동에 의한 열적 움직임이 점점 약해지고 이로 인한 흐름하에서의 입자 재배치가 더욱 크게 제한을 받게 되기 때문이다.

5. 결 론

본 논문은 솔젤법을 이용한 실리카 입자의 제조 및 특성을 조사하고 제조된 실리카 입자 분산계의 유변학적 거동을 고찰하였으며 고농도 분산액의 전단탁화 현상에 관하여 해석하였다. 솔젤법을 이용하여 미세크기의 단분산 실리카 입자를 성공적으로 제조하였으며 이들 입자의 내부에 잔존하는 에톡시기 및 다량의 실라놀기의 존재를 확인하였다. 실란커플링제를 표면의 실라놀기에 화학적으로 반응시켜 분산액을 안정화 하였다. 저농도의 분산액은 분산용매의 뉴턴거동을 나타내었으나 농도의 증가에 따라서 전단담화 현상과 전단탁화 현상이 관찰되었다. 전단탁화는 부피분율 50%이상에서 일어났으며 최대 충전율에 가까워질수록 응력과 점도의 순간적인 증가가 뚜렷해졌다. 그러나 완전한 전단변형률의 증가 및 감소 실험에서

이력 현상은 거의 보이지 않았으며 반복실험을 통해서도 가역적인 결과를 나타내었다. 특성전단변형률과 이때의 점도는 Arrhenius 형의 온도 의존성을 보였으며, 고농도가 될수록 보다 낮은 온도 및 낮은 전단변형률에서 전단탁화 현상이 관찰될 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구를 지원한 한국과학재단(과제번호:KOSF 951-1105-011-2)에 감사 드립니다.

참고문헌

- C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc., New York, USA, 1990.
- W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.G. Zukoski, *J. Non-Crystalline Solids*, **104**, 94 (1988).
- A.K. van Helden, J.W. Jansen and A. Vrij, *J. Coll. Interface Sci.*, **81**, 354 (1981).
- A.P. Philipse and A. Vrij, *J. Coll. Interface Sci.*, **128**, 121 (1989).
- 이재동, 양승만, *화학공학*, **35**, 782 (1997).
- J.-D. Lee and S.-M. Yang, *J. Coll. Interface Sci.*, Submitted in 1998.
- H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology", Elsevier Science Publishers, New York, USA, 1989.
- R. Furth and A.D. Cowper, "Investigations on the theory of the Brownian movement by A. Einstein", Dover Publications Inc., New York, USA, 1956.
- G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, **41**, 245 (1970).
- W.B. Russel and A.P. Gast, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1815 (1986).
- J.F. Brady, *J. Chem. Phys.*, **99**, 567 (1993).
- I.M. Krieger and T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
- A.B. Metzner and M. Whitlock, *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 239 (1958).
- R.L. Hoffman, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 155 (1972).
- R.L. Hoffman, *J. Rheol.*, **36**, 947 (1992).
- W.H. Boersma, J. Laven and H.N. Stein, *AIChE J.*, **36**, 321 (1990).
- H.M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hadicke, R. Hingmann, F. Schmidt, and P. Lindner, *J. Rheol.*, **36**, 743 (1992).
- A. van Blaaderen and A.P.M. Kentgens, *J. Non-Crystalline Solids*, **149**, 161 (1992).
- J.C. van der Werff and C.G. de Kruijff, *J. Rheol.*, **33**, 421 (1989).
- J. Bender and N.J. Wagner, *J. Rheol.*, **40**, 899 (1996).