

## 고분자-계면활성제 혼합물에 의한 마찰저항 감소연구

김정태 · 김철암 · 최형진 · 김종보\* · 윤형기\*\* · 박성룡\*\*

인하대학교 고분자공학과, \*기계공학과

\*\*한국에너지기술연구소

### A Study of Drag Reduction by Polymer-Surfactant Mixture System

J. T. Kim, C. A. Kim, H. J. Choi, C. B. Kim\*, H. K. Yoon\*\* and S. Y. Park\*\*

Department of Polymer Science and Engineering, \*Department of Mechanical Engineering, Inha University, Inchon, 402-751

\*\*Korea Institute of Energy Research, Taejon, 305-343

(1997년 11월 10일 받음, 1997년 12월 12일 최종수정본 받음.)

**초 록** 본 연구에서는 회전 원판 장치에 고분자와 고분자-계면활성제의 혼합체를 첨가제로 사용하여 난류 유동장에서의 마찰저항 감소효과에 대해서 조사 연구하였다. 세 가지의 분자량이 다른 PAA를 마찰저항 감소첨가제로, 증류수를 용매로 사용하여 고분자의 분자량, 고분자 사슬의 선형성과 유연성, 원판의 회전속도, 고분자의 농도와 같이 마찰저항 감소효과에 영향을 줄 수 있는 여러 인자들에 대해서 살펴 보았다. 특히 이 연구에서는 이온성 고분자와 계면활성제의 복합체가 마찰저항 감소현상에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서 연구하였다. 계면활성제와 고분자첨가제 사이의 형태학적 차이점에 특별한 관심을 가지고 실험을 하였으며 이온성 고분자의 pH에 대한 영향에 대해서도 조사하였다. 고분자와 계면활성제간의 복합체는 거대한 전해질과 같은 거동을 보이며 계면활성제가 고분자의 형태를 변화시켜 고분자의 크기를 확대시킨다. 따라서 이러한 복합체는 단일 고분자계와 비교해서 수력학적 부피, 관성반경, 접도등의 값이 크게 나타나며 이렇게 팽창된 고분자는 난류 유동장에서의 마찰저항 감소효율을 증가시킨다.

**Abstract** Drag reduction produced by dilute solution of water soluble ionic polymer-surfactant complex under turbulent flow in a rotating disk apparatus(RDA) was investigated in this study. Three different molecular weights of polyacrylic acid(PAA) were adopted as drag reducing additives, and distilled water was used as a solvent. Experiments were undertaken to observe the dependence of drag reduction on various factors such as polymer molecular weight, molecular expansions and flexibility, rotating speed of the disk and polymer concentration. Specific considerations were put on conformational difference between surfactant and polymer, and effect of pH on ionic polymer possessing various molecular conformation through pH. The complex of ionic polymer and surfactant(Sodium Dodecyl Sulfate) behaves like a large polyelectrolyte. Surfactant changes the polymer conformation and then increases the dimension of the polymer. The radius of gyration, hydrodynamic volume and relative viscosity of the polymer-surfactant system are observed to be greater than those of polymer itself. Such surfactant-polymer complex has enhanced drag reduction properties.

### 1. 서 론

“마찰저항감소”는 난류 유동장에 매우 적은 양의 첨가제를 투입하여 용매만 존재할 때의 표면마찰보다 감소시켜서 유체의 흐름현상을 향상시키는 현상이다. 백만 분의 일 단위의 일정한 범위 내에서 용매에 알맞은 첨가제를 난류상태의 흐름 속에 넣으면 약 80%까지의 마찰저항 감소가 일어날 수 있다고 보고되었다<sup>1)</sup>. 일반적으로 다양한 종류의 첨가제들<sup>2)</sup>, 예를 들면 유연성을 가진 긴 사슬의 고분자들<sup>3)</sup>, 유화제 용액<sup>4)</sup>, 섭유 부유물이나 혹은 흙, 석탄, 석면섬유 등의 녹지 않는 비탄성 섬유<sup>5)</sup> 등이 마찰저항 감소제로서 사용되는 대표적인 첨가제들이다.

Toms<sup>6)</sup>의 연구 이후에 많은 연구자들에 의하여 고분자첨가물에 의한 마찰저항 감소현상과 고분자 첨가제와 같은 접탄성 유체(viscoelastic fluid)에 대하여 다각적인 연구

가 이루어져 왔다. 마찰저항 감소현상은 소방차의 방수능력 향상이나 선박과 잠수함의 항해속도상승, 폭우후의 범람방지를 위한 하수시스템<sup>7)</sup>, 원유수송 및 각종 유체수송에 있어서의 펌프력 향상<sup>8)</sup>, CWM과 같은 고체연료수송 및 냉난방 순환 시스템에서의 적용<sup>9,10)</sup>, 인체의 혈액 순환 시스템 치료를 위한 적용<sup>11)</sup> 등 응용분야가 방대하여 그 성과 여부에 따라 획기적 성과를 기대할 수 있다. 일반적으로 가장 널리 쓰이는 첨가제로는 고분자 용액이 널리 쓰이는데 분자량이 매우 크면서 사슬의 유연성을 가진다는 특징을 가지고 있다<sup>12,13)</sup>. 대표적인 고분자로는 poly(ethylene oxide) (PEO)와 poly(acrylic acid) (PAA), 유용성 고분자로는 polyisobutylene (PIB)과 polystyrene 등을 들을 수 있다<sup>14,15)</sup>.

한편 난류 유동장 내의 고분자는 강한 전단력을 받아 분자량의 감소와 함께 고분자의 마찰저항 감소효과가 떨어지게 된다. 이러한 고분자의 기계적 퇴화 현상은 모든 고분자

-용매계에 발생되며 마찰저항 감소제로서의 고분자의 역할에 제한을 가한다. 유동시간이 경과함에 따른 고분자의 기계적 퇴화에 관한 연구는 Patterson과 A berrathys<sup>16)</sup>에 의해서 연구되어 졌으며 수용액 속에서 마찰저항 감소첨가제로 가장 많이 쓰이는 PEO와 polyacrylamide(PAM)의 기계적 퇴화에 관한 연구도 행해졌다<sup>17)</sup>. 따라서 이러한 마찰저항 감소 첨가제의 기계적 퇴화를 억제하기 위한 연구가 진행되어 오고 있다. 이에 대한 연구로, 마찰저항 감소실험에서 분자간 회합에 대한 중요성은 오래전부터 인식되어왔다<sup>18)</sup>. 그중 고분자-계면활성제 혼합물은 분자회합의 가장 대표적인 예이다. 고분자-계면활성제 혼합물계는 용액의 성질을 변화시켜서, 단일 고분자계 보다 수력학적 부피, 관성반경 등을 증가시켜 결국 마찰저항 감소효율을 증가시킨다고 알려져 있다. Patterson과 Little은 수용성 PEO용액에 계면활성제를 첨가하면 마찰저항 감소의 효율이 증가된다는 사실을 알아냈다<sup>19)</sup>. 그들은 일정한 고분자 농도하에서 계면활성제로 이용한 sodium dodecyl sulfate(SDS)의 농도를 변화시키면서 마찰저항 감소 실험을 하였는데 계면활성제의 농도가 낮은 경우 고분자 단일계와 비교해서 거의 동일한 마찰저항 감소효율을 나타내지만, 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 단일 고분자계보다 거의 75%까지 마찰저항 감소효율을 증가한다고 보고하였다.

고분자와 계면활성제분자간의 복합체의 형성에 관해서는 Goddard<sup>20)</sup>에 의해서 정리가 되었다. 고분자와 계면활성제 복합체 용액상태에서 SDS의 농도가 CMC이상이 되면 SDS 미셀이 고분자와 결합하여 고분자 사슬의 관성반경을 증가시키는 결과를 가져온다. 이러한 증가는 고분자 사슬의 정전기적 반발력에 기인한다. 이러한 증가 경향은 SDS가 포화가 될 때 까지는 점도가 증가하지만, 포화점 이상으로 계면활성제를 첨가하면 자유 나트륨이온의 전하차폐효과에 의해 고분자 사슬의 크기를 감소시키게 된다. 그리고 최대 점도의 관찰은 고분자의 분자량과 비례한다. 이러한 모델은 Cabane와 Duplessix<sup>21)</sup>가 제안한 것으로 neutron-scattering 연구에 그 기초를 두고 있다.

고분자가 비이온성 수용성 고분자일 때보다 이온성 고분자일 경우에 전하력이 더 강하리라 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 위와 같은 모델에 따른 복합체의 형성과 관련하여 이를 회전원판장치를 사용하여 고분자복합체 회박용액에 의해서 발생되는 마찰저항 감소효과를 관찰하였다. 특히 마찰저항 감소의 고분자 분자량, 농도, 회전속도, 이온성 고분자의 pH 등에 대한 의존성에 대해서 고찰하였으며 이온성 고분자와 계면활성제의 복합체가 마찰저항 감소

현상에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서도 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

고분자가 난류억제기능을 나타내기 위해서는 분자량, 사슬의 선형성과 유연성, 그리고 용액에서의 고분자 펴짐에 주로 의존하게 된다. 이중에서 용액에서의 고분자의 펴짐은 보통의 비이온성 고분자의 경우라도 용매의 양에 의해서 그 펴짐이 매우 다르지만 쇄상에 해리기를 가지는 이온성 고분자의 물 속에서의 펴짐은 pH나 첨가된 염 농도에 따라서 변한다. 같은 분자량이더라도 사슬의 펴짐 효과에 의해서 난류억제기능을 달리하게된다.

이러한 관점에서 본 실험에 사용된 고분자인 PAA는 Scientific Polymer Product, Inc.으로부터 구입하여 사용하였다. 시료의 특성은 표 1에 나타내었다.

PAA의 상대점성도는 온도범위가  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 항온조 속에서 Ubbelohde type의 점도계를 이용하여 측정하였으며 고유점성도는 측정된 상대점도로부터 Huggins 및 Kraemer식을 이용하여 구하였다.

$$[\eta] = 42.2 \times 10^{-5} M^{0.64} (25^{\circ}\text{C})$$

여기서 고유점성도의 단위는 dl/g이다.

계면활성제는 Sigma Co.로부터 구입한 sodium dodecyl sulfate(일명 lauryl sulfate)를 사용하였다. 화학식은  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$ 이며, 화학식량은 288.4이다.

### 2.2. 실험장치

회전원판장치는 그림 1에 나타나 있다. 회전원판장치는 stainless steel로 만들어진 직경 14.5cm, 두께 0.3cm인 stainless steel disk가 회전하는 형태로 되어있다. 용기를 채우는데 필요한 용액의 양은 약 1,040ml였으며 회전속도 controller(Cole Parmer Master Servodyne Unit)와 직류형 변속모터를 이용하여 원판에 걸리는 부하를 토오크로 변환하고 이 값을 AD converter를 이용하여 computer에 저장하였다. 유체의 온도는 항온조를 이용하여 오차범위  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  내에서  $30^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며 원판의 회전속도는 digital tachometer를 사용하여 측정하였다.

PAA의 전단점도를 측정하기 위해서 Physica사의 UM/MC 120 rheometer를 사용하였다. 측정온도는  $30^{\circ}\text{C}$ , 전단속도 범위는  $10^{-3}$ 에서  $10^2$ (1/s) 이었다. 또한 사용하는 용액의 밀도를 측정하기 위해서 Paar Co.의 DMA 55 digital density meter를 이용하였다.

Table 1. Properties of Polymers.

SAMPLE	$M_w^a (10^5\text{g}/\text{mole})$	$M_v (10^5\text{g}/\text{mole})$	pH
PAA026	4.5	3.1	3
PAA597	7.5	5.4	3
PAA600	12.5	8.7	3

a) Taken from the manufacturer's information.

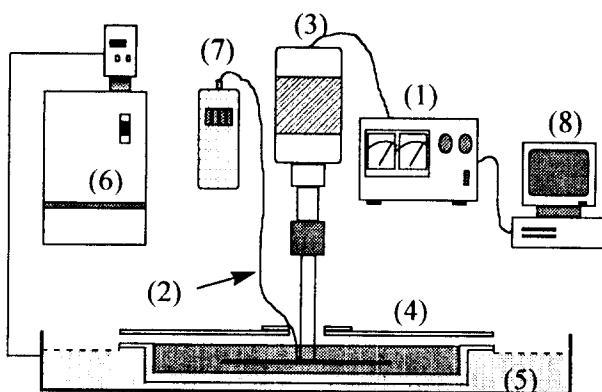


Fig. 1. Schematic diagram of rotating disk apparatus.  
 (1) speed controller (2) thermocouple (3) motor  
 (4) solution container (5) water bath  
 (6) water circulating system (7) thermometer  
 (8) AD converter & PC

### 2.3. 실험방법

실험에 사용된 고분자 용액은 우선 고분자를 3차 층류수에 0.5wt%로 용해하여 진한용액(stock solution)을 만들었으며 PAA의 pH 변화는 NaOH와 HCl을 적절히 첨가하여 pH를 4, 7, 11로 조절하였다.

Stock solution을 균일하게 하기 위해서 제조 일로부터 4-5일 동안 방치한 후 사용하였다. 또, 원하는 농도의 희박용액은 주의 깊게 측정된 양의 stock solution을 난류 유동장에 직접 주입하여 마찰저항 감소실험을 하였다.

Stock solution을 첨가한 후 유체가 균일하게 혼합되는지를 알아보기 위한 flow visualization 실험은 Yang<sup>12)</sup> 등에 의해서 이미 행해졌다. 그들은 수 초 안에 완전한 혼합이 이루어짐을 관찰하였으며 또한 각각의 결과에 재현성이 있음을 발견하였다. 마찰저항 감소특성은 먼저 고분자가 첨가되지 않은 순수 용매만의 상태에서 주어진 회전속도로 원판을 회전시킬 때 요구되는 토오크를 측정한 후, 같은 속도에서 고분자를 첨가했을 때 요구되는 토오크를 측정하여 다음의 식으로 정의된 percent drag reduction (DR (%))을 알 수 있다.

$$DR (\%) = \frac{(T_o - T_p)}{T_o} \times 100 \quad (1)$$

여기에서  $T_o$ 는 고분자가 첨가되지 않았을 때의 토오크,  $T_p$ 는 고분자가 첨가되었을 때의 토오크를 나타낸다.

이 실험에 사용된 회전원판장치 내에서의 Reynolds수 난류영역은 약 300,000 이상으로 실험장치에서 원판의 회전속도가 약 1050 rpm 이상의 회전속도를 가질 때 유체는 난류상태에 있게 된다. 회전원판에서의 Reynolds수는 다음의 식으로 정의된다.

$$Re = \frac{\rho \omega r^2}{\mu} \quad (2)$$

위 식에서  $\rho$ 는 밀도,  $\omega$ 는 각속도,  $\mu$ 는 유체점도,  $r$ 은 원판반지름을 각각 나타낸다.

실험은 특별한 경우를 제외하고는 분자량 750,000인 PAA를 사용하여 1800rpm과 30°C에서 행하였다. 이 경우 Reynolds수는 약  $9.7 \times 10^5$ 으로 충분한 난류상태를 이루었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 파이프를 통해 흐르는 흐름이 아닌 회전하는 원판장치(RDA)를 통한 묽은 수용성 고분자 용액의 마찰저항 감소를 연구하였다. 이러한 회전원판장치는 batch 계의 반응기이고, 정상상태의 흐름이 아니기 때문에 시간의 함수로서 마찰저항 감소의 변화를 보거나 마찰저항 감소로서의 고분자 안정성을 눈여겨 관찰하는 것이 유용하다.

파이프 흐름은 pressure-driven 흐름이기 때문에 파이프 흐름의 압력강하는 마찰에 의한 에너지 분산의 정도를 나타낸다. 파이프 흐름의 마찰계수는 파이프 길이 단위당 압력강하에 비례하기 때문에 마찰저항의 감소 정도는 파이프에서의 압력변화로부터 측정된다. 그러나 회전흐름은 drag-induced flow이기 때문에 회전흐름에서 마찰 때문에 생기는 에너지 분산의 정도를 나타내는 것이 토오크이다. 원판에 의한 회전흐름의 토오크 상수는 토오크와 레이놀즈수의 함수이다.

#### 3.1 전단점도 측정

그림 2는 rheometer를 사용하여 측정한 이온성 고분자인 PAA(0.5wt%) 수용액의 pH 변화에 대한 점도의 변화를 나타내고 있다. PAA 자체의 pH는 산성이며 NaOH를 첨가함으로서 pH가 증가한다. 점도 값은 pH가 7-11인 영역에서 최대값 5002cp를 나타내고 있다. 이러한 현상은 PAA의 side group인 carboxyl기가 pH조절에 이용되는 NaOH와 반응하여 carboxyl 음이온( $COO^-$ )을 생성시켜서 이를 음이온간의 척력에 의해서 고분자 사슬이 펼쳐짐으로서 점도가 증가하게 된다<sup>22)</sup>. 한편 pH가 11을 넘어감에 따라

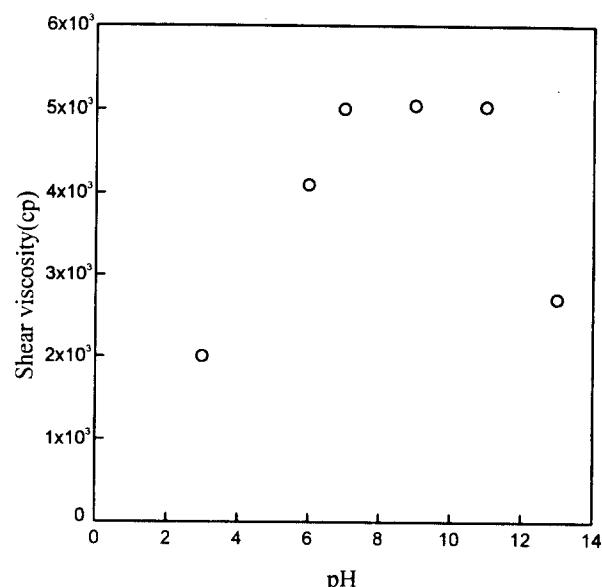


Fig. 2. Shear viscosity as a function of pH at fixed low shear rate for 0.5wt% PAA solution.

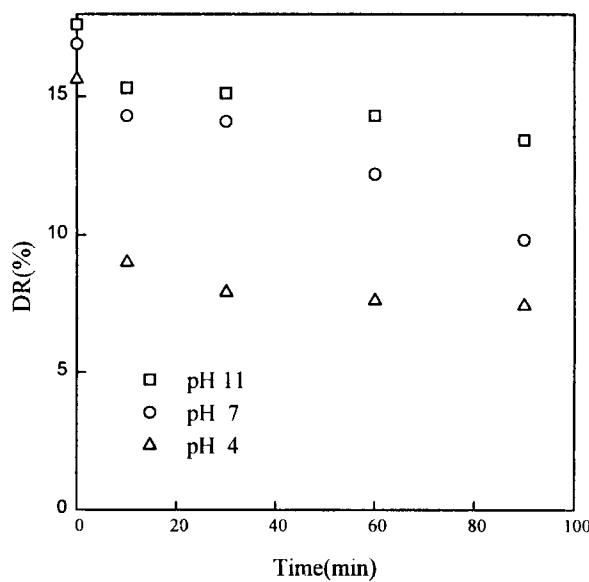
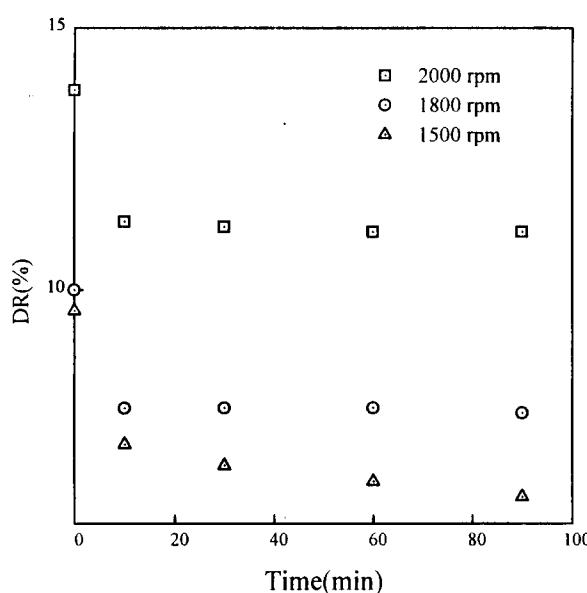


Fig. 3. Effect of pH of PAA solution(100ppm) on DR.

Fig. 4. Percent drag reduction versus time for 10ppm PAA solution( $M_w : 7.5 \times 10^5$ ) at three different rpm.

라  $NaOH$  농도증가에 의한  $Na^+$  이온의 차폐효과로 인하여 carboxyl 음이온( $COO^-$ ) 간의 척력이 방해되므로 고분자 사슬구조가 유연해지면서 점도 값이 떨어진다.<sup>23)</sup>

### 3.2 마찰저항감소 결과

pH의 영향 그림 3은 고분자 농도가 100ppm인 경우에 대한 pH의 영향을 나타낸 그림이다. 이 때 100ppm의 고분자 농도는 다음의 그림 5에서 보는 대로 거의 최대의 마찰저항 감소값을 갖는다는 관점으로부터 정했다. 점도변화 그림에서와 마찬가지로 pH가 11인 경우에 마찰저항 감소 값이 최대 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 pH 변화에 의해 분자구조가 바뀐 PAA의 마찰저항 감소값이 펼쳐진 분자구조에서 최대 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 고분자의 관성반경이 증가할수록 마찰저항 감

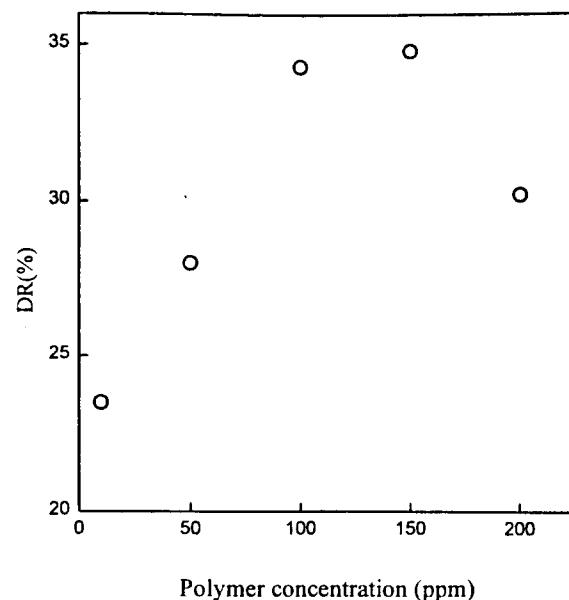


Fig. 5. Influence of polymer concentration on DR with 0.008M SDS(pH 11).

소의 값이 증가한다는 연구결과들과 부합된다.

회전속도의 영향 그림 4는 pH 11에서의 회전속도변화에 대한 마찰저항 감소 값의 변화를 나타낸다. 1,500rpm은 Reynolds수가 약  $8.4 \times 10^5$ , 1,800rpm은  $9.7 \times 10^5$ , 2,000rpm은 Reynolds수가  $1.2 \times 10^6$ 을 나타낸다. rpm이 증가함에 따라서 마찰저항 감소 값이 커지게 된다. 마찰저항이 시간이 지남에 따라 감소하다가 일정하게 되는 것은 고분자의 분자사슬이 절단되어서 임계 분자량을 가지기 때문이다.

고분자 농도의 영향 마찰저항 감소는 고분자 개개의 분자가 미치는 영향의 합에 의해서 이루어진 결과이기 때문에 고분자 용액의 농도는 마찰저항 감소의 효율증가에 결정적인 영향을 미친다. 그림 5은 pH가 11인 상태에서 마찰저항 감소효율이 고분자 농도의 함수로서 의존하고 있음을 나타내고 있다. 고분자의 농도가 증가함에 따라서 마찰저항 감소 또한 최대 점에 이를 때까지 계속 증가한다. 하지만 최대 점을 지난 후 고분자 농도의 증가는 오히려 마찰저항 감소의 효율을 떨어지게 하는 결과를 초래한다.

이러한 형태의 거동은 마찰저항 감소의 농도 의존성에서 자주 발견되는 현상으로서 초기에 고분자의 농도가 증가함에 따라 마찰저항에 참여하는 분자 수의 증가로 인하여 마찰저항의 효율이 향상되나 최대 점을 지난 후에는 고분자 농도가 증가함에 따라 용액의 점도가 증가하게 되어서 마찰저항을 오히려 증가시키는 원인이 된다. 한편 이때 최대 마찰저항감소를 나타내는 농도를 구할 수 있는데 이때의 농도를 최적농도라 한다.

SDS의 영향 고분자-계면활성제 혼합물은 고분자 회합의 한 예로서 이러한 고분자-계면활성제 혼합물은 원래의 고분자보다 수력학적 부피, 관성반경, 고분자 사슬길이 등을 증가시키는 결과를 가져온다고 여겨지고 있다. 특히 이러한 거동은 비이온성 고분자에서보다 이온성 고분자에서

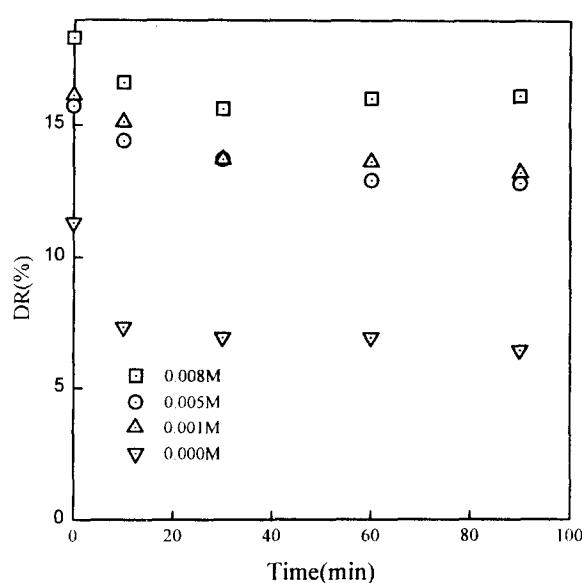


Fig. 6. Percent drag reduction versus time for various SDS concentration with 10ppm PAA ( $M_w : 7.5 \times 10^5$ ) solution at pH 11.

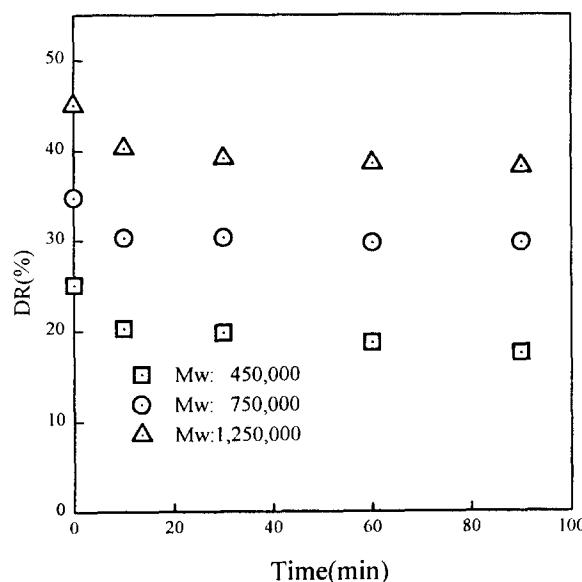


Fig. 7. Percent drag reduction versus time for different molecular weight of PAA(150ppm) in the presence of 0.008M SDS.

잘 나타난다. PAA가 물에 녹게되면 PAA 말단에 carboxyl ( $\text{COO}^-$ ) 음이온이 생성되며, 이 carboxyl 음이온간의 척력의 정도에 의해 PAA의 분자구조가 결정되어 진다. 이때 계면활성제인 SDS가 첨가되면 SDS의 음이온인  $\text{Cl}_2\text{H}_3\text{O}_4^-$  이온이 PAA 분자내에 침투해서 carboxyl 음이온간의 척력을 더욱더 증대시켜 준다고 추측되어 진다<sup>24)</sup>. 또한 계면활성제 분자들은 낮은 속도 구배에서 쉽게 배향될 수 있기 때문에 빠른 속도 구배에서만 완전히 펼쳐지는 고분자 사슬을 보완할 수 있으며, Savin<sup>25)</sup> 등은 기계적 퇴화에 고분자보다 계면활성제가 우수한 저항력을 가진다고 보고하였다.

그림 6은 SDS가 첨가되었을 때의 거동을 나타낸 그림이다. SDS의 CMC는 0.008M ( $25^\circ\text{C}$ ) 인데 이 농도이하에서

혼합물의 마찰저항감소 결과이다. 그림에서 보는 것과 마찬가지로 SDS의 농도가 증가함에 따라 고분자 사슬이 팽창됨에 따라서 마찰저항의 감소효율이 증가함을 알 수 있다. 한편 이 때 사용한 10ppm의 고분자 농도는 고분자의 농도를 적은 값으로 고정함에 따라 고분자 사슬에 미치는 SDS의 농도 영향을 극대화하여 관찰하기 위해 서이다.

고분자 분자량의 영향 마찰저항 감소에 대한 분자량의 존성이 그림 7에 나타나 있다. 마찰저항감소는 고분자의 점탄성과 관련이 있으므로 분자량이 높을 수록 마찰저항 감소효율이 증가 하리라고 예상할수 있는데 이러한 예상이 맞음을 보여주고 있다<sup>13)</sup>. 그리고 SDS를 첨가한 경우가 SDS를 첨가하지 않은 경우보다 마찰저항 감소효율이 증가되었으며 SDS를 첨가한 경우에도 역시 분자량이 증가함에 따라 마찰저항 감소효율이 증가됨이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 회전원판장치 내에 난류유동 상태에 있는 유체에 이온성 고분자와 고분자-계면활성제의 혼합체를 첨가제로 사용하여 난류 유동 장에서의 마찰저항 감소효과에 대해서 살펴보았다.

고분자의 농도가 증가함에 따라 마찰저항 감소효율이 증가하였으며 최적농도 (150ppm)를 지나면서 효율은 감소하였다. 분자량의 증가는 곧 마찰저항 감소효율의 증가를 가져왔으며 회전속도의 증가는 고분자의 기계적 퇴화를 증가시켜 마찰저항을 증대시켰다.

pH 변화에 따라 다양한 분자구조를 가지는 PAA는 pH가 높은 영역에서(펼쳐진 분자구조 형태) 최대 점도 값을 나타냈으며 이 영역에서 최대마찰저항 감소효율을 가져왔다.

고분자와 계면활성제간의 복합체는 거대한 전해질과 같은 거동을 보이며 계면활성제가 고분자사슬의 형태를 변화시켜 고분자의 크기를 확대시킨다. 따라서 이러한 복합체는 단일 고분자계와 비교해서 수력학적 부피, 점도 등의 값이 크게 나타나며 이렇게 팽창된 고분자는 난류 유동장에서의 마찰저항 감소효율을 증가시킨다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구지원(과제번호 : 94-02-08-11) 및 과학 기술처 '에너지 수송 시스템' 연구 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- W. M. Kulicke, M. Kotter and H. Grager, *Advances in Polymer Science*, **1**, 4 (1989).
- G. K. Patterson, J. L. Zakin and J. M. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 22 (1969).
- R. H. Sellin, J. W. Hoyt and O. Scrivener, *J. Hydraulic Res.*, **20**, 29 (1980).
- A. V. Shenoy, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 319 (1984).
- W. D. McComb and K. T. Chan, *J. Hydronautics*, **4**,

- 35 (1987).
6. B. A. Toms, *Proc. 1st Intern. Congr. on Rheology*, II, 135 (1948).
  7. J. W. Hoyt, *Trans ASME, J. Basic Eng.*, **1**, 94 (1972).
  8. E. D. Burger, L. G. Chorn and T. K. Perkins, *J. Rheology*, **24**, 603 (1980).
  9. C. H. Song, C. B. Kim, I. S. Kim and H. J. Choi, 大韓機械學會論文集 **16**, 1908 (1992).
  10. C. B. Kim, K. S. Yang, H. J. Choi, I. S. Kim and M. S. Jhon, *KSME J.*, **7**, 48 (1993).
  11. J. Golda, *Chem. Eng. Comm.*, **1**, 43 (1986).
  12. K. S. Yang, H. J. Choi, C. B. Kim and M. S. Jhon, *Korean J. Rheology*, **3**, 76 (1991).
  13. S. E. Morgan and C. L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 507 (1990).
  14. H. J. Choi and M. S. Jhon, *I & EC Research*, **35**, 2993 (1996).
  15. C. A. Kim, K. Lee, H. J. Choi, C. B. Kim, K. Y. Kim and M. S. Jhon, *J. Macromolecular Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A34**, 705 (1997).
  16. R. W. Patterson and F. H. Abernathy, *J. Fluid Mech.*, **43**, 689 (1970).
  17. P. R. Kenis, *J. Applied Polym. Sci.*, **15**, 607 (1971).
  18. A. V. Shenoy, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 319 (1984).
  19. R. L. Patterson and R. C. Little, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 110 (1975).
  20. E. D. Goddard, *Colloids Surf.*, **19**, 255 (1986).
  21. E. Cabane and R. Duplessix, *J. Phys. (Paris)*, **43**, 1529 (1982).
  22. O. K. Kim, T. Long and F. Brown, *Polymer Comm.*, **27**, 71 (1993).
  23. O. K. Kim, L. S. Choi, T. Long and T. H. Yoon, *Macromolecules*, **26**, 379 (1993).
  24. H. J. Choi, C. A. Kim, J. T. Kim, C. B. Kim, K. Y. Kim and M. S. Jhon, *AIChE Topical Conf. Preprints (8A)*, 385 (1996).
  25. J. G. Savins, *Rheol. Acta*, **6**, 323 (1967).