



Poly(vinyl alcohol) hydrogel의 비 뉴턴 유변학적인 성질

김 남 정

삼육대학교 화학과

(2009년 8월 3일 접수, 2009년 8월 27일 수정, 2009년 9월 7일 채택)

Non-Newtonian Rheological Properties of Poly(vinyl alcohol) hydrogel

Nam Jeong Kim

Department of Chemistry, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

(Received August 3, 2009, Revised August 27, 2009, Accepted September 7, 2009)

요약 : 고분자 용융 같은 물질의 유변학적인 성질은 전단 흐름에서 복잡한 비 뉴턴 유동 현상을 보인다. 이들 유동 성질은 유동단위와 유동부분 사이의 상호작용의 특성에 의하여 결정된다. poly(vinyl alcohol) hydrogel의 비 뉴턴 유동 곡선을 cone-plate 레오메타로 여러 온도와 여러 농도 조건에서 얻었다. PVA hydrogel의 유동 곡선을 비 뉴턴 유동식에 적용시켜 유동 파라메타를 얻었다. 유동현상은 전단 속도가 증가함에 따라 전단박화의 텍소트로피 현상을 나타내었다.

ABSTRACT : The rheological properties of complex materials such as polymer melts show complicated non-Newtonian flow phenomena when they are subjected to shear flow. These flow properties are controlled by the characteristics of flow units and the interactions among the flow segments. The non-Newtonian flow curves of poly(vinyl alcohol) hydrogel were obtained in various concentrations and temperatures by using a cone-plate rheometer. By applying non-Newtonian flow equation to the flow curves for PVA hydrogel samples, the rheological parameters were obtained. The PVA hydrogel samples are shear thinning under increasing shear rate modes which result in thixotropic behavior.

Keywords : rheological properties, non-Newtonian flow, poly(vinyl alcohol), rheological parameters, shear thinning, thixotropic behavior

I. 서 론

최근에는 생의학적인 측면^{1,3}과 분리공정에 고분자를 적용시키기 위한 친수성 고분자 구조에 많은 관심이 집중되고 있으며, 여러 친수성 고분자 중 poly(vinyl alcohol)을 가교시켜⁴ 만든 막에 의한 생의학적 분야⁵의 응용이 많이 연구되고 있다. 폴리비닐알콜(PVA)은 섬유, 접착제 등으로 이용되고 있는 중요한 고분자이며, PVA의 분자량은 가수분해도에 따라 다양한 종류로 시판되고 있다. PVA의 단량체인 비닐알코올은 불안정하여 존재하지 않기 때문에 PVA는 비닐알코올로부터는 제조할 수 없고 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 메탄올 용매 중에서 알칼리 또는 산을 촉매로 하여 에스테르 교환반응으로 제조한다.

Kim 등은 Ree-Eyring 이론에 근거하여 유도한 텍소트로피 유동방정식을 제시하였고, 그것을 진분-물 서스펜션 계에 적용하였으며 전단에 따라 다일레이턴시로부터 텍소트로피로 유동 전환이 일어나는 것을 연구, 조사하여 실험적 결과와 이론적인 해석을 고찰하였다.⁶ 다일레이턴시와 텍소트로피 모

두 기계적 응력에 의해 가역적으로 상태를 바꾸는 현상이다. 다일레이턴시는 정지 상태에서 유체의 상태로 안정해지는 반면, 텍소트로피는 정지 상태에서 강체의 상태로 안정해진다. 또 다일레이턴시를 나타내는 분산계에서는 입자가 분산 용매 속에서 침강하여 뽁뽁한 집합을 이루는데 반해, 텍소트로피를 나타내는 분산계에서는 입자가 느슨한 집합을 한다. 외부에서 힘을 가할 때, 다일레이턴시의 경우 구조가 생기는 변화가 일어나는 반면, 텍소트로피의 경우 구조가 깨지는 변화가 일어난다. 정지 상태에서의 안정성은 입자의 크기, 형태, 표면의 성질, 분산매의 성질 등에 의한다. 다일레이턴시 계에서는 대체로 입자가 비교적 거칠고 매질의 액체에 의해 젖기 쉬운 것이 유리한 조건인 데 반해, 텍소트로피 계에서는 대체로 입자가 비교적 작고, 또 평판형, 봉형의 모양을 갖는 것과, 입자간에 응착력이 작용하는 것이 유리한 조건이다. 그리고 다일레이턴시나 텍소트로피 모두 시간인자에 영향을 받는 특징을 갖고 있다.⁷⁻⁸

일반적으로 non-Newtonian 유동현상은 전단속도가 증가함에 따라 유동단위들의 구조가 형성되며 점도가 증가되는 다일레이턴시 현상과 구조가 깨져 점도가 감소하는 텍소트로피

† 대표저자 E-mail: Kimnj@syu.ac.kr

현상으로 나눌 수 있는데, 콜로이드계의 유동단위들이 두 현상을 복합적으로 나타낸다. 이들 두 현상이 전단속도 증가에 따라 텍소트로피로 반전되는 물질이 있으며 최근에 Bang⁹ 등이 이러한 현상들을 이론적으로 규명한 바 있다. 텍소트로피 현상¹⁰⁻¹²은 페인트, 화장품, 잉크, 플라스틱 및 마요네즈 등에서 나타나는 시간 의존성 전단박화 현상이다. 텍소트로피 현상에 대한 연구는 처음에는 비탄성 유동계에서 시작하였지만 지금은 고분자 용액과 같은 점탄성 유동계 뿐 아니라 점탄성 고체의 변형과 연관되어 연구가 발전되어 가고 있다. Ree와 Eyring¹³⁻¹⁴은 절대반응속도의 활성화 이론을 불균일한 유동계에 적용시킨 일반화 된 점도식을 제안했으며, 이로부터 Hahn 등¹⁵은 텍소트로피 물질에 대한 유동메카니즘을 제안하여¹⁶ 텍소트로피 이론식을 유도한 바 있다.

본 연구에서는 여러 온도와 농도에서의 PVA hydrogel 계가 전단 속도가 증가함에 따라 텍소트로피 현상이 나타내는 것을 텍소트로피 유동 방정식을 이용하여 유변학적인 파라메타를 구하여, 미시적인 유변성질을 고찰하였다. 이러한 유변학적인 파라메타로부터 자체 확산 계수 D 와 홀 부피 V_h 를 구할 수 있으며, 유동계의 점탄성 비율과 응력완화현상 및 유동구조의 변화를 메카니즘적으로 고찰할 수 있다. 텍소트로피 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 유동 방정식에 대입함으로써 얻는다.

II. 이 론

1. 비 뉴턴 유동단위 방정식(Ree-Eyring 이론)

Eyring의 방정식에 따르면 전단 속도는

$$\dot{S} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right) 2k_i' \sinh(\alpha_i f_i) \quad (1)$$

이다. 여기서, k_i' 은 유동단위 중의 i 번째 군에 속하는 한 개 단위의 유동과정에 대한 속도 상수이고, $\alpha_i = (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)_i / 2kT$ 이다. 또한, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 및 λ 는 비슷한 분자 파라메타이며, 파라메타와 삼입구 밖의 첨자 i 는 그 값들이 i 번째 군의 유동단위에 속함을 의미하는 것이다.

i 번째 군에 속한 유동단위에 작용하는 힘은 $X_i f_i$ 이며, 따라서 전체 응력 f 는

$$f = \sum_{i=1}^N X_i f_i \quad (2)$$

으로 나타내어지는데, 여기서 X_i 는 i 번째 군의 몰 분율이 된다. 이때, (2)식에 대해 (1)식으로부터 정리한 f_i 를 대입하면, 다음의 식이 얻어진다.

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i}{\alpha_i} \right) \sinh^{-1}(\beta_i \dot{S}) \quad (3)$$

여기서, $\beta_i = 1/\{(\lambda/\lambda_1)_i 2k_i'\}$ 이 되는데, 그것은 N 번째 군의 완화 시간을 의미하는 것이다.

2. 뉴턴 유동단위

(3)식을 다시 써보면 다음과 같다.

$$f = \sum_{i=1}^N \frac{X_i \beta_i \dot{S}}{\alpha_i} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} \quad (4)$$

(4)식 중 함수 $(\sinh^{-1}X)/X$ 는 다음과 같은 성질이 있다.

$$\lim_{\beta_i \dot{S} \rightarrow 0} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} = 1 \quad (5)$$

이 특성으로 인하여 $\beta_i \dot{S} \ll 1$ 인 조건에 대한 유동단위 1은 뉴턴 유동단위로서 역할을 한다. 때문에 뉴턴 유동단위의 응력 f_1 은

$$f_1 = \left(\frac{X_1 \beta_1}{\alpha_1} \right) \dot{S} \quad (6)$$

이다.

3. 텍소트로피 비 뉴턴 유동단위

전단 속도가 증가함에 따라 내부의 구조적 변화가 존재함이 가정될 수 있다. 그러한 구조적 변화가 일어난다면, 전단에 의해 일(work)이 행해지는 것이다. 그 구조적 변화를 위해 필요한 일은 변형에너지로 W 로 나타내지며, 그 변형에너지는 다음 식으로 계산된다.

$$W = \int_0^S f dS = \int_0^S G S dS = G \frac{(\gamma \dot{S})^2}{2k_f'^2} = C \dot{S}^2 \quad (7)$$

여기서, G 는 spring constant이고, S 는 구조적 변화가 일어나는 molecular displacement로서, $S = \gamma \dot{S}/k_f'$ 으로 표현되며, 이때의 γ 는 비례상수이다. 그런데 그 때의 S 에 대한 식은 전단 응력에 의해 행해진 단위 시간당 molecular 또는 granular displacement가 전단 속도에 직접적으로 비례한다는 가정으로부터 얻어진 것이다. 변형에너지는 activation free energy에 대한 조건에서 disentanglement (앞으로는 D 로 약칭)와 entanglement(앞으로는 E 로 약칭)사이의 구조적 변화 과정에 따라 달라진다.

D → E라는 구조적 변화를 수반하는 유동과정을 거치는 유동단위 2에 대해서, 유동의 activation free energy는 구조 형성에 기인하는 변형에너지($C_2\dot{\gamma}^2$)만큼 증가하게 된다. 따라서 유동단위 2에 관한 속도상수 k_2' 은

$$\begin{aligned} k_2' &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger + C_2\dot{\gamma}^2}{RT}\right) \\ &= k_0 \exp\left(\frac{-C_2\dot{\gamma}^2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

으로 나타내지는데 여기서, k_0 는 constraint가 전혀 없을 때의 유동단위에 대한 속도상수이며, k 는 Boltzmann 상수이고, h 는 Planck 상수, C_2 는 structure factor 파라메타이다.

그에 관해서 free energy diagram은 jumping process에 대하여 가해진 것으로서 activation energy가 constraint가 전혀 없을 때의 것에 비하여 $C_2\dot{\gamma}^2$ 만큼 증가되었음을 보여준다.

그러므로 완화 시간 β_2 는

$$\beta_2 = (\beta_2)_0 \exp\left(\frac{-C_2\dot{\gamma}^2}{RT}\right) \quad (9)$$

가 되고 여기서,

$$(\beta_2)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (10)$$

이고, λ_1 은 유동단위의 길이, λ 는 홀의 길이이다. 유동단위 2에 대해서 (3)식을 다시 써보면, D→E와 같은 구조적 변화에 관한 전단 응력 f_2 는 다음과 같이 나타내진다. 이 식을 텍스트로피 이론식으로 유동 곡선에 적용하였다.

$$f_2 = \frac{X_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{\gamma} \exp\left(\frac{-C_2\dot{\gamma}^2}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

III. 실험

1. 실험재료

1.1 시약

본 실험에 사용된 poly(vinyl alcohol)은 Flucka Chemie AG(Switzerland)의 제품을 사용하였으며, 분자량은 15,000과 49,000을 사용하였다. 시약은 poly(vinyl alcohol)과 물 무게비로 5 wt%, 15 wt%, 25 wt%, 35 wt% 및 45 wt%의 농도로 증류수에 용해시켜 제작하였다. 각각의 poly(vinyl alcohol) hydrogel들은 100 ml 비커에 수집되었고, 수분이탈을 방지하기 위하여 para film 'M'을 이용하여 봉인하였다. 제작된 시약은 균일화

및 안정화를 위하여 2일간 실온에 방치한 후 좌우진동 교반기(진동구간 : 35 mm ; 진동수 : 200회/min)로 각각 12시간씩 흔들어 혼합시키고 다시 2일간 실온에서 방치하였다.

1.2 실험장치

준비된 poly(vinyl alcohol) hydrogel들은 programmable rheometer(Brookfield사 Model DV-III)를 이용하여 유변성을 측정하였으며 구동 소프트웨어로는 rheocalc for windows(version 1.01)를 사용하였다. 사용한 spindle은 CP52(cone angle : 3.0°)로 최대 shear rate : 500/sec, 최대 shear stress : 1966 dyne/cm²까지 측정이 가능하다. 항온조는 Brookfield사의 TC500을 사용하였다.

2. 실험방법

제조한 시약을 5 ml 주사기를 이용하여 레오메타에 0.5 ml를 주입하여 시약들의 유변성을 측정하였다. 유변성 측정을 위하여 사용된 레오메타는 초기 전단 속도 값과 최종 전단 속도 값을 각각 0.1으로, 전단 속도의 전환점은 1,500으로, 전단 속도에 따른 측정 간격을 10으로, 각 전단 속도에서의 측정 시간은 5초로 설정하여 측정하였다. 실험은 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C에서 이루어졌으며 오차범위는 ±0.2 °C이다. 실험 오차를 최소화하기 위하여 동일한 조건에 대한 실험을 5회 이상 반복하였다. 파라미터의 계산은 레오메타 구동 소프트웨어(Rheocalc for windows)로부터 얻은 결과 값을 이용하여 자체 제작한 소프트웨어로 계산하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 전단 응력 곡선

Brookfield사의 Model DV-III rheometer로부터 얻은 응력 완화 곡선은 일정한 변형율로 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력값이 변하는 정도를 보여주는 up-curve와 전단 속도가 감소함에 따라 전단 응력값이 변하는 정도를 보여주는 down-curve로 나타내는데, 본 연구에서는 up-curve에 대한 값만을 취하여 고찰하였으며, 실험에 의해 얻은 값에 근거하여 근사적인 유동 파라미터 값을 구한 후, (11)식의 Ree-Eyring 유동방정식에 완화시간 $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 , 전단 모듈러스 X_2/α_2 의 각 파라메타 값을 대입함으로써 전단속도에 따른 이론적인 전단응력 값을 구하였다.

Bang 등은 전단 속도에 따라 다일레이턴스에서 텍스트로피로 전환되는 유동 메카니즘을 연구하면서 다일레이턴에서의 파라메타와 텍스트로피에서의 파라메타의 값이 근사적으로 같다는 가정을 하고 고찰하였으나 본 연구에서는 텍스트로피 특성을 나타내는 텍스트로피 현상만을 고찰하였다. poly(vinyl alcohol) hydrogel은 낮은 전단 속도에서는 Newtonian

nian 유동을 나타내지만, 높은 전단 속도에서는 non-Newtonian 유동으로의 전환 현상을 나타내며, 그 전환점은 전단 속도가 약 200~300의 범위에서 일어나는 것을 그림에서 유동곡선이 전단 속도 200~300 전에서는 직선을 보이다가 그 이상에서 곡선을 나타내는 것으로 알 수가 있다.

Figure 1은 15,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel을 20 °C 온도에서 여러 농도조건에서 전단 속도를 증가시키며 전단 응력을 측정된 결과이다. 농도가 증가할수록 전단 응력이 커지는 것은 유동의 activation free energy는 구조 형성에 기인하는 것으로 고찰할 수 있다. Figure 2는 15,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel의 35% 농도에서 온도를 변화시키면서 전단 속도를 증가시키며 전단 응력을 측정된 결과 높은 온도에서 낮은 전단 응력을 나타내는 것을 알 수 있다. Figure 3은 49,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel의 20 °C 여러 농도

에서의 전단 속도를 증가시키며 전단 응력을 측정된 결과이고, Figure 4는 49,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel의 35% 농도에서 온도를 증가시키면서 전단 속도를 증가에 따른 shear stress를 측정된 결과로 온도가 클수록 유동성이 커지며, 전단 응력이 작게 나타난다. Figure 5에 20 °C에서의 분자량이 다른 35% poly(vinyl alcohol) hydrogel의 유동 곡선을 비교하여 나타내었으며, 분자량이 클수록 전단응력이 커지는 것으로 나타났다.

2. 유연학적 파라메타

Table 1에는 틱소트로피 경향을 나타내는 구간의 15,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel의 유동곡선을 이론적인 틱

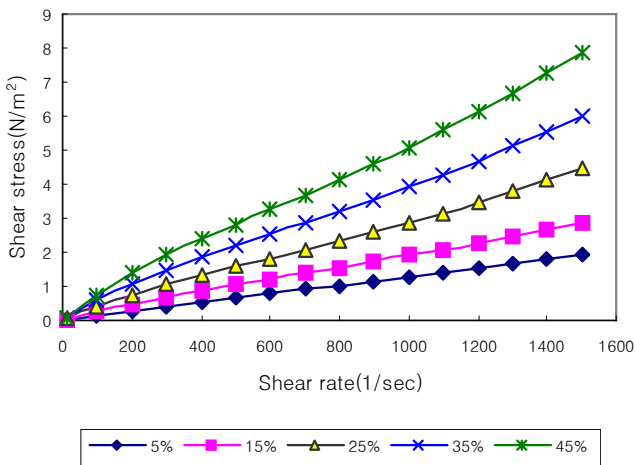


Figure 1. The of flow curves for poly(vinyl alcohol) hydrogel of 15,000 molecular weight in various concentration at 20 °C.

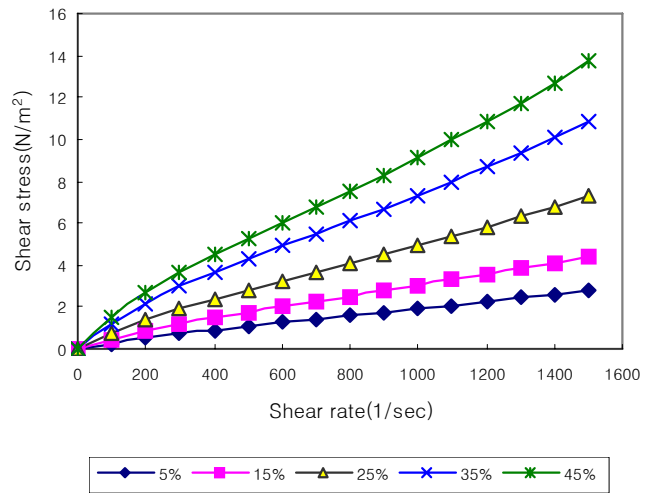


Figure 3. The of flow curves for poly(vinyl alcohol) hydrogel of 49,000 molecular weight in various concentration at 20 °C.

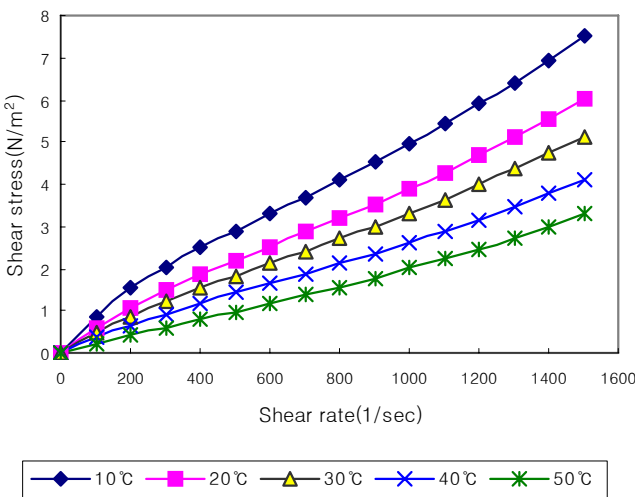


Figure 2. The flow curves for 35% poly(vinyl alcohol) hydrogel of 15,000 molecular weight in various temperatures.

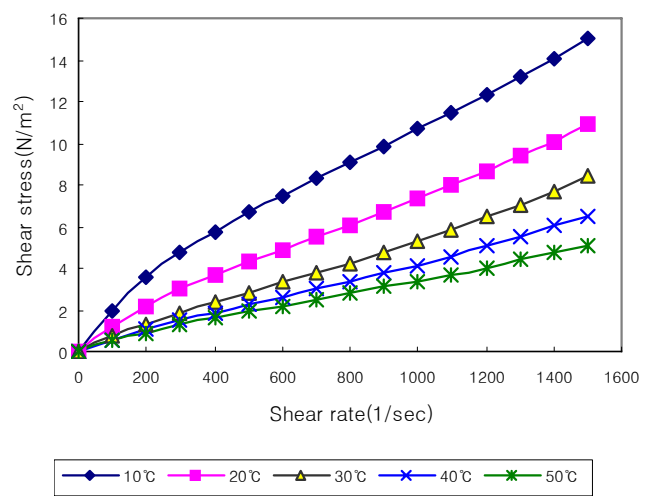


Figure 4. The flow curves for 35% poly(vinyl alcohol) hydrogel of 49,000 molecular weight in various temperatures.

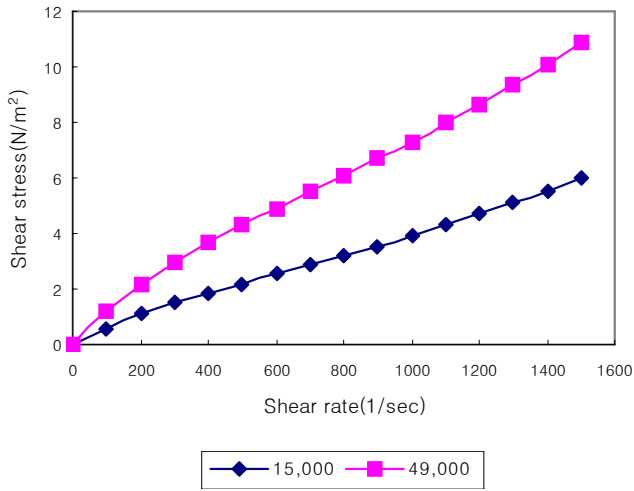


Figure 5. The of flow curves for 35% poly(vinyl alcohol) hydrogel of 15,000 and 49,000 molecular weight at 20°C.

Table 1. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for thixotropic flow units of poly(vinyl alcohol) hydrogel of 15,000 molecular weight.

| Temp. (°C) | parameters | Concentration(wt%) | | | |
|------------|---------------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| | | 5 | 15 | 25 | 35 |
| 10 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 3.857 | 5.497 | 6.680 | 7.582 |
| | $C_2 \times 10^4$ | 2.962 | 4.594 | 5.918 | 7.553 |
| | X_2/α_2 | 0.9039 | 1.087 | 1.149 | 1.220 |
| 20 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 2.538 | 3.931 | 4.998 | 5.970 |
| | $C_2 \times 10^4$ | 3.381 | 5.335 | 7.131 | 7.595 |
| | X_2/α_2 | 0.572 | 0.638 | 0.815 | 1.032 |
| 30 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 2.308 | 3.488 | 4.256 | 4.854 |
| | $C_2 \times 10^4$ | 2.193 | 3.443 | 6.598 | 7.069 |
| | X_2/α_2 | 0.453 | 0.512 | 0.719 | 0.926 |
| 40 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 2.150 | 3.067 | 4.143 | 4.799 |
| | $C_2 \times 10^4$ | 2.792 | 5.637 | 7.282 | 7.854 |
| | X_2/α_2 | 0.375 | 0.459 | 0.684 | 0.742 |
| 50 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 1.900 | 2.460 | 3.006 | 3.256 |
| | $C_2 \times 10^4$ | 2.855 | 6.056 | 7.170 | 8.472 |
| | X_2/α_2 | 0.330 | 0.466 | 0.573 | 0.626 |

$(\beta_2)_0$: sec, C_2 : cal · sec²/mol, X_2/α_2 : N/m²

소트로피 식에 적용하여 얻은 $(\beta_2)_0$, C_2 그리고 X_2/α_2 의 값을 수치로 나타냈다. C_2 는 고분자의 내부구조에 밀접한 관계를 가지고 있는 structure factor를 나타내고, $(\beta_2)_0$ 값은 flow에 크게 영향을 미치는 완화 시간이며, X_2/α_2 는 shear modulus이다. structure factor C_2 는 농도가 증가할수록 커지며, 높은 농도에서 내부 구조의 영향이 증가되어 전단응력이 증가됨을 알 수

Table 2. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for anti-thixotropic flow units of poly(vinyl alcohol) hydrogel of 49,000 molecular weight.

| Temp. (°C) | parameters | concentration(wt%) | | | |
|------------|---------------------------|--------------------|--------|--------|-------|
| | | 5 | 15 | 25 | 35 |
| 10 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 4.248 | 5.2062 | 5.931 | 6.347 |
| | $C_2 \times 10^3$ | 1.483 | 2.6058 | 4.094 | 4.175 |
| | X_2/α_2 | 1.672 | 1.721 | 2.628 | 3.245 |
| 20 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 3.358 | 4.469 | 4.462 | 6.173 |
| | $C_2 \times 10^3$ | 3.383 | 4.440 | 4.788 | 6.227 |
| | X_2/α_2 | 0.772 | 1.002 | 1.639 | 2.042 |
| 30 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 3.110 | 4.210 | 4.623 | 5.408 |
| | $C_2 \times 10^3$ | 4.196 | 5.898 | 6.549 | 8.888 |
| | X_2/α_2 | 0.871 | 0.982 | 1.252 | 1.374 |
| 40 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 2.876 | 3.744 | 4.308 | 5.216 |
| | $C_2 \times 10^3$ | 5.381 | 6.4470 | 7.705 | 8.442 |
| | X_2/α_2 | 0.653 | 0.863 | 1.101 | 1.124 |
| 50 | $(\beta_2)_0 \times 10^3$ | 2.223 | 3.146 | 3.964 | 4.856 |
| | $C_2 \times 10^3$ | 5.533 | 6.955 | 7.662 | 6.518 |
| | X_2/α_2 | 0.459 | 0.789 | 0.9123 | 1.033 |

$(\beta_2)_0$: sec, C_2 : cal · sec²/mol, X_2/α_2 : N/m²

있고, 온도에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 완화 시간 β 는 온도가 높을수록 작아져 유동현상이 커지는 경향을 보이며 농도가 증가하면 그 값이 증가해 유동현상이 작아지는 것으로 고찰된다. X_2/α_2 로 나타내지는 shear modulus는 농도가 증가할수록 커지며, 온도가 증가할수록 작아지는 경향을 나타내고 있다. Table 2에는 49,000분자량의 poly(vinyl alcohol) hydrogel의 유동곡선을 이론적인 틱소트로피 식에 적용하여 얻은 $(\beta_2)_0$, C_2 , X_2/α_2 의 값을 수치로 나타냈으며, 파라메타의 경향은 분자량 15,000과 비슷하다.

V. 결 론

본 연구에서는 여러 온도와 농도에서의 PVA hydrogel 계가 전단 속도가 증가함에 따라 틱소트로피 현상이 나타내는 것을 Ree-Eyring 틱소트로피 유동 방정식을 이용하여 이론적인 유변학적인 파라메타를 구하여, 미시적인 유변성질과 유동 메카니즘을 고찰하였다.

레오메타로부터 얻은 응력 완화 곡선은 일정한 변형율로 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력값이 변하는 값을 이론적인 유동식에 대입하여 유동파라메타 완화시간 $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 , 전단 모듈러스 X_2/α_2 를 구하고, 각 파라메타 값을 다시 유동식에 대입하여 전단속도에 따른 이론적인 전단

응력 값을 구하였다.

유동 파라메타에서 C_2 는 고분자의 내부구조에 밀접한 관계를 가지고 있는 structure factor를 나타내고, $(\beta_2)_0$ 값은 flow에 크게 영향을 미치는 완화 시간이며, X_2/α_2 는 shear modulus이다. structure factor C_2 는 농도가 증가할수록 커지며, 높은 농도에서 내부 구조의 영향이 증가되어 전단응력이 증가됨을 알 수 있고, 온도에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 완화 시간 $(\beta_2)_0$ 값은 온도가 높을수록 작아져 유동현상이 커지는 경향을 보이며 농도가 증가하면 그 값이 증가해 유동현상이 작아지는 것으로 고찰된다. X_2/α_2 로 나타내지는 shear modulus는 농도가 증가할수록 커지며, 온도가 증가할수록 작아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 유동 파라메타 값으로부터 유동계의 점탄성 비율과 응력완화현상, 자체확산 및 유동구조의 변화를 메카니즘적으로 고찰할 수 있다.

참 고 문 헌

1. T. H. Young, W. Y. Chuang, M. Y. Hsieh, L. W. Chen, and J. P. Hsu, "Assessment and modeling of poly(vinyl alcohol) bio-artificial pancreas in vivo", *Biomaterials*, **23**, 3495 (2002).
2. M. Kobayashi, J. Toguchida, and M. Oka, "Preliminary study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus", *Biomaterials*, **24**, 639 (2003).
3. K. Y. Kim, D. S. Min, and H. S. Chung, "Chitosan-based Skin Substitute ; I. Synthesis and Properties of Polyelectrolyte Complex Consisting of Sulfonated Chitosan and Chitosan", *Polymer(Korea)*, **12**, 234 (1988).
4. S. Touil, J. Palmeri, S. Tingry, S. Bouchtalla, and A. Deratani, "Generalized dual-mode modelling of xylene isomer sorption in polyvinylalcohol membranes containing α -cyclodextrin", *J. Membrane Science*, **317**, 2 (2008).
5. M. Qi, Y. Gu, N. Sakata, D. Kim, Y. Shirouzu, C. Yamamoto, A. Hiura, S. Sumi, and K. Inoue, "PVA hydrogel sheet macro-encapsulation for the bioartificial pancreas", *Biomaterials*, **25**, 5885 (2004).
6. J. H. Bang, N. J. Kim, S. W. Choi, E. R. Kim, and S. J. Hahn, "The equilibrium between dilatant and thixotropic flow units", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 262 (1996).
7. T. Lemke, F. Bagusat, K. Köhnke, K. Husemann, and H. J. Mögel, "Time dependent viscosity of concentrated alumina suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **150**, 283 (1999).
8. J. Mewis and R. de Bleyser, "Dynamic behavior of thixotropic systems", *J. Colloid and Interface Sci.*, **40**, 360 (1972).
9. J. H. Bang, "Flow mechanism of the transition from dilatancy to thixotropy with shear rate", Thesis for Ph. D. Degree in Hanyang Univ., (1988).
10. S. M. A. Razavi, and H. Karazhiyan, "Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies", *Food Hydrocolloids*, **23**, 908 (2009).
11. H. Kuno and M. Senna, "A practical analysis of pseudoplastic flow of suspensions", *J. Colloid and Inteface Sci.*, **89**, 591 (1982).
12. I. Wagstaff and C. E. Chaffey, "Shear thinning and thickening rheology : I. Concentrated acrylic dispersions", *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 53 (1977).
13. T. Ree and H. Eyring, "Theory of non-Newtonian flow. I. Solid plastic system", *J. Appl. Phys.*, **26**, 793 (1955).
14. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "A theory of thixotropy", *JNLGI Spokesman*, **21**, 12 (1957).
15. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "Flow mechanism of thixotropic substances", *JNLGI Spokesman*, **23**, 129 (1959).
16. Y. S. Lee and J. Ree and T. Ree, "Effect of zeta-potential on the viscosity of clay-water suspension", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 83 (1982).