

Sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water 미셀의 텍소트로피와 다일레턴시 유동단위에 대한 비뉴턴 유동메카니즘

김남정[†]

삼육대학교 화학과

(2016년 7월 29일 접수; 2016년 9월 26일 수정; 2016년 9월 26일 채택)

Non-Newtonian Flow Mechanism for Thixotropic and Dilatant Flow Units of Sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water Micelles

Nam Jeong Kim[†]

Department of Chemistry, Sahmyook University

26-21, Kongrungs2-dong, Nowon-gu, Seoul 138-742, Korea

(Received July 29, 2016; Revised September 26, 2016; Accepted September 26, 2016)

요약 : sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water 라멜라 액정의 비뉴턴 유동곡선을 cone-plate 레오메타를 사용하여 여러 농도와 온도 조건에서 얻었다. 이러한 비뉴턴 유동곡선을 비뉴턴 유동식에 적용하여 유동파라메타를 구하였다. 특별히 주목할 점은 액정시료의 전단속도에 대한 전단응력은 증가와 감소에서 텍소트로피와 다일레턴시 현상을 보여 hysteresis loop를 나타내고 있다는 점이다. sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water 라멜라 액정은 작은 전단속도에서는 약한 젤 현상을 보이지만 응력이 한계 응력 이상에서는 비 선형 점탄성 성질을 나타낸다. 전단속도 감소에서 분산계는 전단속도가 증가할 때 측정된 값 보다는 큰 구조변화와 전단응력을 유지하고 있다.

주제어 : sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, 레오메타, 텍소트로피, 다일레턴시, 유동파라메타

Abstract : The non-Newtonian flow curves of sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water lamellar liquid crystals were obtained in various concentrations and temperatures by using a cone-plate rheometer. By applying non-Newtonian flow equation to the flow curves for AOT-water lamellar liquid crystal samples, the rheological parameters were obtained. Particular attention is given to the hysteresis loop detected when the liquid crystal samples are shear under increasing-decreasing shear stress modes which result in thixotropic and dilatant behavior. Sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water lamellar liquid crystals behave as weak gels when they are subjected to shear flow, but when the applied stress surpasses the yield stress, they exhibit non-linear viscoelasticity. Upon decreasing shear rate, the dispersion still preserves much of its

[†]Corresponding author
(E-mail: kimnj@syu.ac.kr)

structure and consequently its shear stress remains higher than the values measured in the increasing shear rate mode.

Keywords : sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, rheometer, thixotropy, dilatancy, rheological parameters

1. 서론

일반적으로 비뉴턴 유동현상은 전단속도가 증가함에 따라 유동단위들의 구조가 형성되며 점도가 증가되는 다이레턴시 현상과 구조가 깨져 점도가 감소하는 틱소트로피 현상으로 나눌 수 있는데, 서스펜션이나 콜로이드계의 유동단위들이 두 현상을 복합적으로 나타낸다. 이들 두 현상이 전단속도 증가에 따라 다이레턴시에서 틱소트로피로 전환되는 물질이 있으며 최근에 이러한 현상들을 이론적으로 규명하고자 많은 유변학적인 연구가 진행되고 있다. 계면활성제 미셀이나 콜로이드 분산계는 복잡한 비뉴턴 유동현상을 나타내며, 이 유동현상은 유동단위들의 구조, 입자크기, 분산정도에 영향을 받는다. 무기물 수용성 현탁계에 있어서는 유동단위 표면의 전기적인 이중층과 zeta 전위가 계의 유동에 중요한 인자로 작용한다. 이러한 비뉴턴 유동현상과 유동계에 미치는 여러 요인과의 관계에 대한 연구가 순수과학과 산업적인 응용의 연구대상으로 많은 과학자들이 관심을 갖고 있다.

Bang[1] 등은 Ree-Eyring 이론에 근거하여 유도한 틱소트로피 유동 방정식을 제시하였고, 그것을 전분-물 서스펜션 계에 적용하였으며 전단 속도에 따라 다이레턴시로부터 틱소트로피로의 유동 전환이 일어나는 현상을 연구, 조사하여 실험적 결과와 이론적인 해석을 고찰하였다. 다이레턴시와 틱소트로피 모두 기계적 응력에 의해 가역적으로 상태를 바꾸는 현상이다. 다이레턴시는 정지 상태에서 유체의 상태로 안정해지는 반면, 틱소트로피는 정지 상태에서 강체의 상태로 안정해진다. 또 다이레턴시를 나타내는 분산계에서는 입자가 분산 용매 속에서 침강하여 집합을 이루는데 반해, 틱소트로피를 나타내는 분산계에서는 입자가 느슨한 집합을 한다. 외부에서 힘을 가할 때, 다이레턴시의 경우 구조가 생기는 변화가 일어나는 반면, 틱소트로피의 경우 구조가 깨지는 변화가 일어난다. 정지 상태에서의 안정성은 입자

의 크기, 형태, 표면의 성질, 분산매의 성질 등에 의한다. 다이레턴시 계에서는 대체로 입자가 비교적 거칠고 매질의 액체에 의해 젖기 쉬운 것이 유리한 조건인 데 반해, 틱소트로피 계에서는 대체로 입자가 비교적 작고, 또 평판형, 봉형의 모양을 갖는 것과, 입자 간에 응착력이 작용하는 것이 유리한 조건이다. 그리고 다이레턴시나 틱소트로피 모두 시간인자에 영향을 받는 특징을 가지고 있다[2,3].

틱소트로피 현상[4]은 유화제품, 페인트, 화장품, 플라스틱 뿐 아니라 최근 의약품[5], 세라믹[6], 프린팅 잉크[7], 식료품[8] 등에서도 많은 연구가 진행되고 있으며, 이러한 물질에서 나타나는 시간 의존성 전단 박화 현상이다. 틱소트로피 현상에 대한 연구는 처음에는 비탄성 유동계에서 시작하였지만 지금은 고분자 용액과 같은 점탄성 유동계 뿐 아니라 점탄성 고체의 변형과 연관되어 연구가 발전되어 가고 있다.

Kim[9]은 이론식을 합성조건에 따른 polyacrylamide hydrogel의 틱소트로피 성질에 적용하여 유동단위의 특성과 유동 분절사이의 상호관계를 규명하였다. 또한 Kim[10]은 틱소트로피에서의 유동 파라메타와 유동곡선의 상관관계를 유동 메카니즘으로 분석하였다. Ree와 Eyring[11]은 절대반응속도의 활성화 이론을 불균일한 유동계에 적용시킨 일반화 된 점도식을 제안했으며, 이로부터 Hahn등[12]은 틱소트로피 물질에 대한 유동 메카니즘을 제안하여 틱소트로피 이론식을 유도한 바 있으며, Lee[13]등은 점토 서스펜션에서의 유동에 미치는 제타전위의 영향을 설명하였다. Moriana[14]등은 다이레턴시 유동의 유변거동을 다양한 화학적, 물질적인 성질의 영향과 관련하여 설명하였으며, 다이레턴시 유동에 대한 최근 응용은 날카로운 발사체로부터 에너지 흡착을 필요로 하는 시나리오를 포함하고 있다[15].

본 연구에서는 비뉴턴 유동식으로부터 틱소트로피와 다이레턴시 전환 유동방정식을 유도하였

다. 유동계가 전단 속도가 증가함에 따라 텍소트로피에서 다이레턴시로 전환되는 유동곡선 현상을 이론적인 유동 방정식에 적용하여 유변학적인 파라메타, 완화시간 $(\beta_2)_0$, 구조적인 요인 C_2 , 전단 모듈러스 X_2/α_2 을 구하고, 유동 파라메타의 변화에 따른 유동곡선의 변화현상을 고찰하였다. 시료로 사용한 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-물 라멜라 액정 서스펜션 계가 전단 속도가 증가함에 따라 텍소트로피로부터 다이레턴시로 유동전환 현상이 나타나며, 텍소트로피에서 다이레턴시로 전환되는 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 유동 방정식에 대입함으로써 얻을 수 있다.

2. 이론

2.1. 텍소트로피와 다이레턴시 비뉴턴 유동단위

전단 속도가 증가함에 따라 내부의 구조적 변화가 존재함이 가정될 수 있다. 그러한 구조적 변화가 일어난다면, 전단속도에 의해 일이 행해지는 것이다. 그 구조적 변화를 위해 필요한 일은 변형에너지로서 W 로 나타내지며, 다음 식으로 계산된다.

$$W = \int_0^S f dS = \int_0^S G S dS = G \frac{(\gamma \dot{S})^2}{2k_f'^2} = C_2 \dot{S}^2 \quad (1)$$

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.

Strain energy는 activation free energy에 대한 조건에서 disentanglement (앞으로는 D로 약칭)와 entanglement(앞으로는 E로 약칭)사이의 구조적 변화 과정에 따라 달라진다.

D → E라는 구조적 변화를 수반하는 flow process를 거치는 flow unit 2에 대해서, flow의 activation free energy는 구조 형성에 기인하는 strain energy($C_2 \dot{S}^2$)만큼 증가하게 된다. 따라서 flow unit 2에 관한 속도상수 k_2' 은

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

으로 나타내지는데 여기서, k_0 는 constraint가 전혀 없을 때의 flow unit에 대한 속도상수이다.

그에 관해서 Fig. 1에 나타낸 free energy diagram은 jumping process에 대하여 가정된 것으로서 activation energy가 constraint가 전혀 없을 때의 것에 비하여 $C_2 \dot{S}^2$ 만큼 증가되었음을 보여준다.

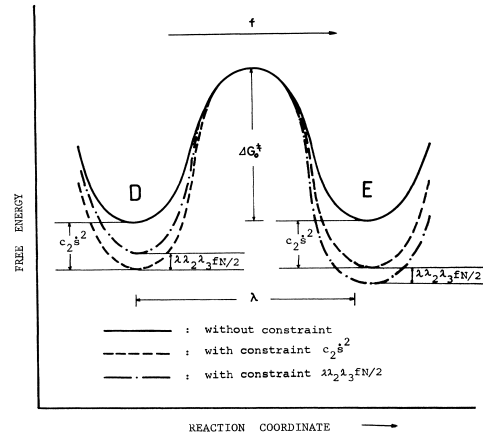


Fig. 1. The activation free energy curves of flow unit 2.

그러므로, 완화 시간 β_2 는

$$\beta_2 = (\beta_2)_0 \exp\left(\frac{C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \quad (3)$$

가 되고, 여기서 $(\beta_2)_0$ 는 다음 식과 같다.

$$(\beta_2)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (4)$$

flow unit 2에 대해서 D→E와 같은 구조적 변화에 관한 전단 응력 f_2 는 다음과 같이 나타내진다.

$$f_2 = \frac{X_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \exp\left(\frac{C_2 \dot{S}^2}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

한편, 영긴 것이 풀리는 E → D와 같은 구조적 변화에 의해 수반되는 flow process를 거치게 될

flow unit 3에 대해서, flow에 대한 activation free energy는 구조 파괴에 기인하는 strain energy($C_3\dot{S}^2$)만큼 감소하게 된다. 따라서, flow unit 3에 대한 속도상수 k_3' 은

$$k_3' = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger - C_3\dot{S}^2}{RT}\right) = k_0 \exp\left(\frac{C_3\dot{S}^2}{RT}\right) \quad (6)$$

으로 된다. 이때, Fig. 2에서 보여준 free energy diagram은 activation energy가 constraint가 전혀 없을 때의 것보다 $C_3\dot{S}^2$ 만큼 감소하는 jumping process에 대해서 가졌던 것이다. 이것이 증가되는 disentanglement에 의해서 더욱 쉽게 흐르게 되므로 activation energy가 감소하게 된다.

여기서, 완화 시간 β_3 은

$$\beta_3 = (\beta_3)_0 \exp\left(-\frac{C_3\dot{S}^2}{RT}\right) \quad (7)$$

가 되고, 여기서 $(\beta_3)_0$ 는 다음식과 같이 된다.

$$(\beta_3)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_3 \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_3 \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (8)$$

flow unit 3에 대해서 E → D와 같은 구조적 변화에 관한 전단 응력 f_3 은 다음으로 얻어진다.

$$f_3 = \frac{X_3}{\alpha_3} \sinh^{-1} \left[(\beta_3)_0 \exp\left(-\frac{C_3\dot{S}^2}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

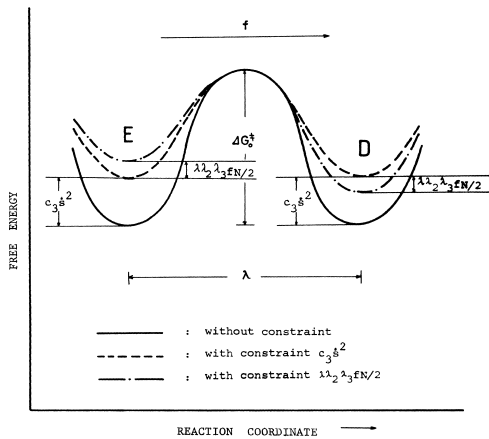


Fig. 2. The activation free energy curves of flow unit 3

2.2. 텍소트로피에서 다이레턴시로 전환되는 유동 방정식

Hahn[11, 12]등은 텍소트로피계를 설명하기 위해서 entanglement와 disentanglement 사이의 평형을 고려하였으며, Bang[1] 등은 앞 절에서 다루었던 flow unit 2와 flow unit 3간의 평형 즉, flow unit 2 ⇌ flow unit 3을 고찰하였다. 본 논문에서는 그러한 평형과 반대되는 방향의 평형인 flow unit 3 ⇌ flow unit 2을 고려하였으며 그러한 평형은 Fig. 3과 같이 shear에 의해 flow unit에 축적되어 평형을 움직이는 strain energy($C_0\dot{S}^2$)만큼의 activation energy 변화를 일으킨다. 그러면 flow unit 3에서 flow unit 2로의 전환에 관한 net rate는 다음 식으로 나타내진다.

$$-\frac{dX_3}{dt} = X_3 k_f \exp\left(\frac{\mu C_0\dot{S}^2}{RT}\right) - X_2 k_b \exp\left(-\frac{(1-\mu) C_0\dot{S}^2}{RT}\right) \quad (10)$$

여기서, μ 는 대칭적이지 않은 barrier에 대해서는 1/2과는 다른 값을 가질 것이다. 그리고, k_f 와 k_b 는 각각 응력이 전혀 없을 때의 정반응과 역반응에 대한 속도상수이다. 단순화시키기 위하여 정류 상태 근사법을 도입하여 (10)식을 0으로 놓고 풀면,

$$X_3 = \frac{1}{1 + K \exp(C_0\dot{S}^2/RT)} (1 - X_1) \quad (11)$$

그리고,

$$X_2 = \frac{K \exp(C_0\dot{S}^2/RT)}{1 + K \exp(C_0\dot{S}^2/RT)} (1 - X_1) \quad (12)$$

이 얻어지고, 여기에는 다음과 같은 관계가 도입되었다.

$$K = k_f/k_b \quad (13)$$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (14)$$

(13)식에서의 K는 zero 응력에서의 평형상수이다.

전체 전단 응력을 f_1, f_2, f_3 의 합으로 나타낼 수 있으므로 (5)식 및 (9)식으로부터 다음 식으로 표현된다.

$$f = \frac{X_1 \beta_1 \dot{S}}{\alpha_1}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{X_3}{\alpha_3} \sinh^{-1} \left[(\beta_3)_0 \dot{S} \exp \left(\frac{C_3 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \\
 & + \frac{X_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{S} \exp \left(- \frac{C_2 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \quad (15)
 \end{aligned}$$

(15)식에 (13)식과 (14)식을 대입하면 다음 식이 된다.

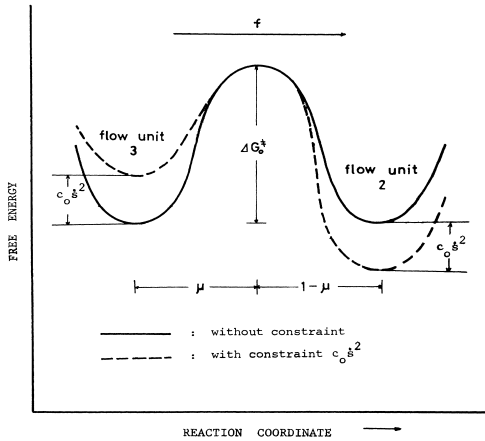


Fig. 3. The activation free energy curves for transition, flow unit 3 → flow unit 2.

$$\begin{aligned}
 f & = \frac{X_1 \beta_1}{\alpha_1} \dot{S} \\
 & + \frac{1}{1 + K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)} \left(\frac{1}{\alpha_3} \right) \sinh^{-1} \left[(\beta_3)_0 \dot{S} \exp \left(\frac{C_3 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \\
 & + \frac{K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)}{1 + K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)} \left(\frac{1}{\alpha_2} \right) \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{S} \exp \left(- \frac{C_2 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \quad (16)
 \end{aligned}$$

(16)식이 텍소트로피에서 다이레턴시로 유동단위 전환과 관련된 비뉴톤 유동 방정식이다.

일반적인 경우 분산매와 작은 입자들에 의한 Newtonian flow unit의 전체 점도에 미치는 기여도는 무시할 수 있기 때문에 즉, $X_1 \cong 0$ 이 될 수 있으므로 flow 방정식은 다음과 같이 간단하게 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 f & = \frac{1}{1 + K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)} \left(\frac{1}{\alpha_3} \right) \sinh^{-1} \left[(\beta_3)_0 \dot{S} \exp \left(\frac{C_3 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \\
 & + \frac{K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)}{1 + K \exp(C_0 \dot{S}^2 / RT)} \left(\frac{1}{\alpha_2} \right) \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{S} \exp \left(- \frac{C_2 \dot{S}^2}{RT} \right) \right] \quad (17)
 \end{aligned}$$

이상에서 flow unit 3와 flow unit 2 사이의 평형이 flow unit 2쪽으로 이동하는 경우를 고려하였다. 여기서 flow unit 3은 구조의 파괴가 이뤄질 unit로, flow unit 2는 구조가 형성될 수 있는 unit로 다루었다. 따라서, 전단 속도가 증가함에 따라 낮은 전단 속도에서는 점도가 감소하다가 전단 속도가 더욱 증가하면 점도가 증가하게 된다. 즉, 이러한 경우에는 가해지는 전단 속도에 따라 텍소트로피에서 다이레턴시로 전환되는 것을 나타낸다.

3. 실험

3.1. 실험재료

본 실험에 사용된 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals는 Flucka Chemie AG(Switzerland)의 제품을 사용하였으며 시약은 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-물 무게비로 6wt%, 8wt%, 10wt% 및 12wt%의 농도로 증류수에 용해시켜 제작하였다. 각각의 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals용액들은 100mℓ 비커에 수집되었고, 수분 이탈을 방지하기 위하여 para film ‘M’을 이용하여 봉인하였다. 제작된 시약은 균일화 및 안정화를 위하여 4일간 실온에 방치한 후 좌우진동 교반기(진동구간 : 35mm ; 진동수 : 200회/min)로 각각 24시간씩 흔들어 혼합시키고 다시 4일간 실온에서 방치하였다.

3.2. 실험장치

준비된 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals용액들은 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 : 1966dyne/cm²까지 측정이 가능하다. 항온 조는 Brookfield사의 TC500을 사용하였다.

3.3. 실험방법

제조한 시약을 5ml 주사기를 이용하여 Rheometer에 0.5ml를 주입하여 시약들의 유변성을 측정하였다. 유변성 측정을 위하여 사용된 Rheometer는 초기 전단 속도 값과 최종 전단 속도 값을 각각 0.1/sec으로, 전단 속도의 전환점은 500/sec으로, 전단 속도에 따른 측정 간격을 10/sec으로, 각 전단 속도에서의 측정 시간은 5초로 설정하여 측정하였다. 실험은 5°C, 10°C, 15°C, 20°C 그리고 25°C에서 이루어졌으며 오차범위는 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이다. 실험 오차를 최소화하기 위하여 동일한 조건에 대한 실험을 5회 이상 반복하였다. 파라미터의 계산은 rheometer 구동 소프트웨어(Rheocalc for windows)로부터 얻은 결과 값을 이용하여 자체 제작한 소프트웨어로 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 전단 응력 곡선

Brookfield사의 Model DV-III rheometer로부터 얻은 응력 완화 곡선은 일정한 변형율로 전단 속도가 증가함에 따라 전단응력 값이 변하는 정도를 보여주는 up-curve와 전단 속도가 감소함에 따라 전단응력 값이 변하는 정도를 보여주는 down-curve로 나타내었다. 본 연구에서는 up-curve에 대한 값만을 취하여 고찰하였으며, 실험에 의해 얻은 값을 비뉴턴 유동식에 적용하여 유동 파라미터 값을 구한 후, 유동방정식에 대입함으로써 이론값을 구하였다.

Bang[1] 등은 전단 속도에 따라 다이레틴시에서 텍스트로피로 전환되는 유동 메커니즘을 연구하면서 다이레틴시에서의 parameter와 텍스트로피에서의 parameter의 값이 근사적으로 같다는 가정을 하고 고찰하였으나 본 연구에서는 다이레틴시 특성을 나타내는 영역과 텍스트로피특성을 나타내는 영역을 구분하여 파라메타를 구하고 유동 특성을 고찰하였다. sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-물 라멜라액정은 낮은 전단 속도에서는 텍스트로피가 나타나지만, 높은 전단 속도에서는 다이레틴시로 전환 현상을 나타내며 그 전환점은 전단 속도가 약 120~160/sec의 범위에

서 일어난다.

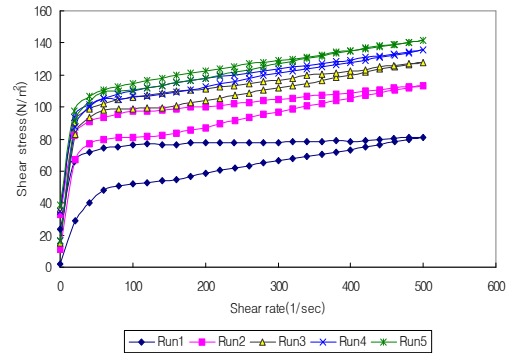


Fig. 4. The run number of flow curves for 10% sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-water suspension at 25°C(wt%).

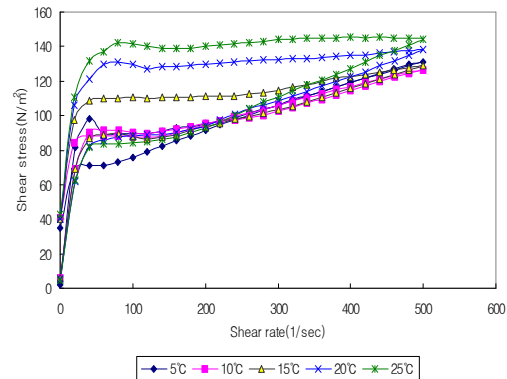


Fig. 5. The flow curves for 12% sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-water suspension at various temperatures(wt%).

Fig. 4는 같은 실험 재료에 여러 차례에 걸쳐 전단 속도를 증가시키며 측정한 결과이다. 횡수가 증가할수록 전단 응력이 커지는 것은 flow의 activation free energy는 구조 형성에 기인하는 것으로 고찰할 수 있으며, Fig. 5의 결과로 보아 높은 온도에서 전단응력이 큰 증가를 나타내는 것을 알 수 있다. 여러 온도 구간(5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C)에서 실험적으로 얻은 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-물 라멜라액정의 유동 곡선과 유동 파라메타로 온도에 따른 라멜라 액정의 구조적인 변화를 고찰할 수 있었다.

Fig. 6에 25°C에서의 여러 농도에 따른 유동 곡선을 나타내었으며, 농도가 증가할수록 전단속도에 대한 전단응력이 크게 증가하는 것을 그래프에서 볼 수 있다.

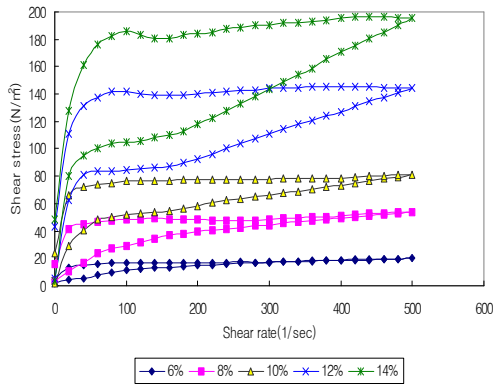


Fig. 6. The flow curves for sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-water suspension at 25°C for various concentration(wt%).

4.2. 유변학적 parameter

Table 1에는 텍소트로피 경향을 나타내는 구간의 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals 용액의 유동곡선을 이론적인 비뉴톤 유동식에 적용하여 얻은 유변학적 파라메타 ($\beta_3)_0$, C_3 , X_3/α_3 의 값을 수치로 나타냈다. 여기서 C_3 는 고분자의 내부구조와 밀접한 관계가 있는 구조적인 요인이며, ($\beta_3)_0$ 값은 유동에 크게 영향을 미치는 완화시간이며, X_3/α_3 는 전단 모듈러스이다. α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타로서 α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조 인자로 고려할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 요인인 홀부피 V_h 를 얻을 수 있다. α 가 크면 홀의 크기도 커져 분자 segment의 유동이 잘 일어날 것이다. 완화 시간 β 는 온도가 높을수록 작아져 flow현상이 커지는 경향을 보이며 농도가 증가하면 그 값이 증가해 유동현상이 작아지는 것으로 관찰된다. Table 2에는 다이레턴시 경향을 나타내는 구간의 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate 라멜라 액정의 유동곡선을 이론적인 비뉴톤 유동식에 적용하여 얻은 ($\beta_2)_0$, C_2 ,

Table 1. The rheological parameters of relaxation time ($\beta_3)_0$, structure factor C_3 and shear modulus X_3/α_3 for thixotropic flow units of sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-water suspension

온도 (°C)	parameters	농도(wt%)			
		6	8	10	12
5	$(\beta_3)_0 \times 10^2$	7.8570	9.4973	8.6804	16.031
	$C_3 \times 10^2$	1.2962	1.5943	1.9187	2.6758
	X_3/α_3	5.5391	12.6873	4.4219	18.1425
10	$(\beta_3)_0 \times 10^2$	7.2975	4.9760	252.774	252.412
	$C_3 \times 10^2$	1.2954	1.4234	1.7004	5.0825
	X_3/α_3	5.4497	16.3500	8.6222	6.2598
15	$(\beta_3)_0 \times 10^2$	3.7088	3.4888	42.564	123.338
	$C_3 \times 10^2$	2.1932	1.4437	1.1598	4.9804
	X_3/α_3	8.1987	18.2706	11.971	9.5681
20	$(\beta_3)_0 \times 10^2$	3.1501	4.0677	24.1430	73.9232
	$C_3 \times 10^2$	1.7922	1.6373	1.2825	1.8712
	X_3/α_3	7.5947	17.2885	14.0261	9.5159
25	$(\beta_3)_0 \times 10^2$	2.9004	3.4603	10.0630	99.339
	$C_3 \times 10^2$	0.8554	1.0565	2.1708	3.7594
	X_3/α_3	6.9230	17.1966	19.8373	3.9750

($\beta_3)_0$: sec, C_3 : cal·sec²/mol, X_3/α_3 : N/m²

Table 2. The rheological parameters of relaxation time $(\beta_2)_0$, structure factor C_2 and shear modulus X_2/α_2 for dilatant flow units of sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate lamella liquid crystals-water suspension

온도 (°C)	parameters	농도(wt%)			
		6	8	10	12
5	$(\beta_2)_0$	0.0770	0.2062	10.9319	16.9381
	$C_2 \times 10^3$	-1.4838	-2.6058	-4.8924	-6.4199
	X_2/α_2	4.6725	8.7210	6.6282	10.4077
10	$(\beta_2)_0$	0.0491	0.4596	5.2098	5.6859
	$C_2 \times 10^3$	-0.4593	-3.0051	-11.1640	-41.1720
	X_2/α_2	5.2961	7.2524	3.1564	1.9945
15	$(\beta_2)_0$	0.1100	0.2104	131.6213	59.0744
	$C_2 \times 10^3$	-1.1906	1.9898	-6.5499	-9.0159
	X_2/α_2	3.8716	8.2321	5.0260	8.6711
20	$(\beta_2)_0$	0.0476	0.7449	0.7086	0.6750
	$C_2 \times 10^3$	-0.5381	-3.4470	-2.7050	-4.7476
	X_2/α_2	4.5840	6.3623	10.1004	16.1485
25	$(\beta_2)_0$	0.0223	0.1468	0.2470	0.1027
	$C_2 \times 10^3$	-0.5336	-1.9553	-2.6620	-3.2758
	X_2/α_2	6.8989	9.3002	12.2363	24.0707

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

X_2/α_2 의 값을 수치로 나타냈다. C_2 의 수치가 C_3 의 값과는 달리 음수가 나오는 것으로부터 전형적인 다이레틴시라는 것을 고찰할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 Ree-Eyring 비뉴톤 유동식으로부터 틱스토트로피와 다이레틴시 전환 유동방정식을 유도하였다. 유동계가 전단 속도가 증가함에 따라 틱스토트로피에서 다이레틴시로 전환되는 유동곡선 현상을 이론적인 유동 방정식에 적용하여 틱스토트로피 구간에 대한 유동파라메타 $(\beta_3)_0$, C_3 , X_3/α_3 의 값을 수치로 구하였다. 여기서 C_3 는 고분자의 내부구조와 밀접한 관계가 있는 구조적인 요인이며, $(\beta_3)_0$ 값은 유동에 크게 영향을 미치는 완화시간이고, X_3/α_3 는 전단 모듈러스이다. 또한 다이레틴시 구간에 대한 유변학적인 파라메타, 완화시간 $(\beta_2)_0$, 구조적인 요인 C_2 , 전단 모듈러스

X_2/α_2 를 구하였다. 이러한 유동파라메타들로부터 유동 파라메타의 변화에 따른 유동곡선의 변화현상을 고찰하였다. 시료로 사용한 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-물 라멜라 액정 서스펜션 계가 전단 속도가 증가함에 따라 틱스토트로피로부터 다이레틴시로 유동전환 현상이 나타나며, 틱스토트로피에서 다이레틴시로 전환되는 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 유동 방정식에 대입함으로써 얻는다. 완화 시간 β 는 온도가 높을수록 작아져 유동현상이 커지는 경향을 보이며 농도가 증가하면 그 값이 증가해 유동현상이 작아지는 것으로 고찰된다. 구조적인 요인 C_2 가 증가할수록 전단응력이 커지며, 내부 구조의 영향이 증가하면 전단 응력이 증가됨을 알 수 있다. 전단 모듈러스 X_2/α_2 가 증가할수록 전단응력이 커지며, 전단 속도의 증가에 따라 전단응력의 차이가 더 커지는 경향을 보이고 있다.

References

1. 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).
2. 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).
3. J. Mewis and R. de Bleyser, "Dynamic behavior of thixotropic systems", *J. Colloid and Interface Sci.*, **40(3)**, 360(1972).
4. I. Wagstaff and C.E. Chaffey, "Shear thinning and thickening rheology : I. Concentrated acrylic dispersions", *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 53 (1977).
5. C. H. Lee, V. Moturi, Y. Lee, "Thixotropic property in pharmaceutical formulations", *J. of Controlled Release*, **136**, 88 (2009).
6. J. Lin, Z. Wen, Y. Liu, X. Xu, S. Song, N. Li, "Rheological behavior of aqueous polymer-plasticized γ -LiAlO₂ pastes for plastic forming", *Ceramics International*, **35**, 2289 (2009).
7. R. Durairaj, S. Ramesh, S. Mallik, A. Seman, and N. Ekere, "Rheological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes", *Materials & Design*, **30**, 3812 (2009).
8. B. S. Ghotra, T. Vasanthan, and F. Temelli, "Rheological properties of aqueous blends of high purity barley β -glucan with high purity commercial food gums", *Food Chemistry*, **117**, 417 (2009).
9. N. J. Kim, "Thixotropic properties of polyacrylamide hydrogels with various synthetic conditions", *J. of the Korean Chemical Soc.*, **50**, 447 (2006).
10. N. J. Kim, "Thixotropic equation and rheological parameters on non-Newtonian flow mechanism", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **32**, 386 (2015).
11. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "A theory of thixotropy", *JNLGI Spokesman*, **21**, 12(1957).
12. S. J. Hahn and T. Ree and H. Eyring, "Flow mechanism of thixotropic substances", *JNLGI Spokesman*, **23**, 129(1959).
13. 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(3)**, 83(1982).
14. A. D. Moriana, T. Tian, V. Sencadas and W. Li, "Comparison of rheological behaviors with fumed silica-based shear thickening fluids", *Korea-Australia Rheology J.*, **28(3)**, 197(2016).
15. X. Gong, Y. Xu, W. Zhu, S. Xuan and W. Jiang, "Study of the knife stab and puncture-resistant performance for shear thickening fluid enhanced fabric", *J. Compos Mater.*, **48**, 641(2014).