

수용성 고분자의 유성학적 특성: 탄산칼슘 충전 수용액계의 점도 거동

김 광 웅·김 공 수*·김 영 식**

한국과학기술원 고분자공정 연구실

*충북대학교 화공과, **삼척공업전문대학 화공과

(1986년 8월 4일 접수)

Rheological Properties of Water-Soluble Polymers: Viscosity of Neat and CaCO₃-Filled Aqueous Solutions

Kwang Ung Kim, Kong Soo Kim,* and Young Shik Kim**

Polymer Processing Laboratory, KAIST, P.O.Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Chung-Buk National Univ., Cheong Ju, Chungbuk 310, Korea

**Dept. of Chemical Eng., Sam-Ch'ok National Technical College

(Received August 4, 1986)

Abstract : To investigate the flow properties of neat and CaCO₃-filled aqueous solutions of polyvinylalcohol(PVA) and hydroxyethylcellulose(HEC), the viscosity of the solutions was measured by a rotational type viscometer. The aqueous solution of HEC showed a typical pseudoplasticity, while PVA exhibited a near Newtonian flow behavior. When CaCO₃ was suspended in these two aqueous solutions, HEC showed more noticeable yield behavior than PVA. In addition, filler effect on the yield stress, evaluated by the Casson plot, was more pronounced with HEC suspensions than with PVA suspensions

서 론

수용성고분자는 식품, 제지, 도료공업등 여러 분야에서 사용되고 있고, 이들의 용도는 날로 증가되고 있다. 이들은 보통 수용액 상태로 이용되는 데, 고분자물질 이외에 많은 첨가제들이 사용된다. 여러 산업분야에서 경제적 측면과 물성개량을 위한 무기물 충전제를 많이 사용하는 데, 탄산칼슘, bentonite, mica, glass bead, talc등이 이에 속한다. 그러므로, 고분자 물질의 수용액에 무기 충전제를 가한 현탁액의 흐름 거동은 제품의 특성을 파악하고 물성의 최적화를 위해 매우 중요하다.

일반적으로 고분자수용액은 pseudoplastic성질을 띠고 있으나,^{1,2} 고분자물질의 종류와 분자량에 따라 뉴턴성에 가까운 것들도 있다.³⁻⁵ 한편 고체 입자를 포함한 현탁액은 고분자 수용액보다 점도가 훨씬 증가되며, 입자들간 및 입자와 고분자 물질간의 상호작용으로 인하여 항복응력(yield stress)을 나타내기도 한다.⁶ 항복응력은 흐름이 시작될 때의 어느 일정한 전단응력, 즉 영점속도 구배(zero velocity gradient)에서의 전단응력으로 Bingham 과 Green⁷ 에 의해 처음으로 정의되었다. 현탁계의 항복응력에 영향을 주는 요인들은 충전제의 종류와 형태, 농도, 크기, 크기분포등이다.^{1,7-9} 항복응력의 정량적인 정보는 공업적으

로 매우 중요한데, 이를테면 슬러리의 관수송에서 펌프의 용량 또는 관의 설계등에 있어서 필수적인 자료이다.

본 연구에서는 점증제(thickener)로 주로 사용되는 hydroxyethylcellulose(HEC)와 에멀전 제조에서 안정제로 많이 이용되는 polyvinylalcohol(PVA)의 수용액 점도특성과 탄산칼슘으로 충전시켰을 때의 거동을 고찰하였다.

이론적 배경

현탁계의 흐름거동은 항복응력의 존재로 인하여 통상의 고분자수용액 거동과 약간 다르다. 항복응력의 측정은 Vane method^{7,9} 와 같은 직접적인 측정방법과 외삽법에 의한 간접적인 측정방법들^{7,10} 이 있다. Table 1은 전단속도와 전단응력의 관계를 이용하여 간접적으로 항복응력을 구할 수 있는 몇가지 model 들을 열거한 것이다.

Bingham model 은 뉴턴성 흐름의 경우로써 전단속도와 전단응력의 관계로부터 얻어진 직선을 외삽하여 항복응력을 구할 수 있다. 한편, Buckingham-Reiner 식은 Bingham model을 관형흐름에 대하여 표현한 것으로, 겔보기전단속도($8V/D$)와 전단응력, τ ,로부터 직접 구할 수 있는 장점을 갖

Table 1. Several Rheological Equations for Yield Stress

Model	Equations
Bingham model ¹¹	$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}$ (1)
Buckingham-Reiner equation ^{12, 13}	$\eta_p \left(\frac{8V}{D} \right) = \tau \left(1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\tau_y}{\tau} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_y}{\tau} \right)^4 \right)$ (2)
	$\tau \approx \frac{4}{3} \tau_y + \eta_p \left(\frac{8V}{D} \right)$, for $\tau \gg \tau_y$ (3)
Herschel & Bulkley model ¹⁴	$\tau = \tau_y + k \dot{\gamma}^m$ (4)
Casson model ¹⁵	$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + \eta^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ (5)

Where, τ : wall shear stress

τ_y : yield stress

η_p : plastic viscosity

V : flow velocity in the tube

D : diameter of the tube

k : consistency

m : flow index

고 있다. 여기서 식(2)는 전단속도가 낮은 경우로서 직선에서 크게 벗어나고 있지만, 식(3)은 전단속도가 큰 경우로서 전단속도와 전단응력의 관계가 직선으로 나타나고 있다. 이때 구한 항복응력의 값은 Bingham model 에 의한 값의 3/4인 것이 흥미롭다.⁷

현탁계에서 전단속도와 전단응력의 비선형 관계를 설명하기 위해 Casson¹⁵ 및 Herschel-Bulkley model¹⁴ 이 제안되었다. Herschel-Bulkley model은 power law로 부터 유도된 것으로 ($\tau - \tau_y$)와 $\dot{\gamma}$ 의 관계를 대수그래프에서 직선관계가 얻어질 때까지 시행오차법을 반복해야하므로 매우 복잡하다. 그러나, Casson model은 거의 실험적 자료에 의한 것으로 $\tau^{1/2}$ 와 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 의 직선관계로부터 쉽게 항복응력을 구할 수 있다. 이후 많은 연구자들이 Casson model을 이용하고 있는데, 본 연구에서도 Casson model을 이용하여 항복응력을 구하였다.

실 험

본 실험에 사용한 PVA는 일본 Denka 사의 Poval B24T로서 중합도 2,400, 겔화도가 87~89%이었다. HEC는 미국 Hercules 사의 Natrosol 250HR로 중량 평균분자량이 52,000이었다. 또한 충전제로 사용한 탄산칼슘은 한국필라화학(주)의 SS-3,000으로 평균입경이 약 $2\mu m$ 범위를 가졌다. 고분자 수용액은 증류수에 수일간 용해시켜 조제하였으며, 소량의 방부제(Kathon LX, Rohm & Haas Co.)를 첨가하였다. 여기에 탄산칼슘을 25~45부피 %까지 가하여 현탁액을 만들었다. 충전제의 양이 적은 경우에는 교반기와 볼밀을 사용하였고, 많은 경우에는 polyethylene bag에 넣어 오랫동안 분산시켰다.⁴ 점도측정은 Haake 회전점도계 (Rotovisco RV-II)를 사용하여 25°C~55°C 온도 범위에서 하였다.

결과 및 고찰

기본 수용액계의 점도 거동 : 고분자 수용액

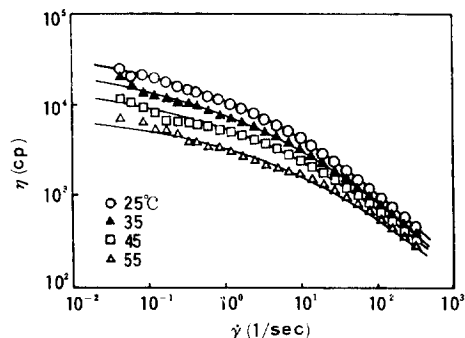


Fig. 1. Viscosity of 1.5 wt.% HEC solution at four different temperatures.

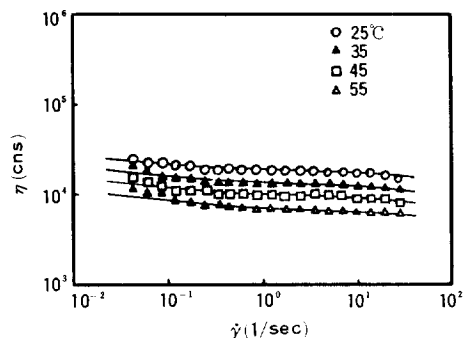


Fig. 2. Viscosity of 15 wt.% PVA solution at four different temperatures.

pseudoplastic 특성을 갖는다. Fig. 1은 1.5 무게 % HEC 수용액의 점도를 네 가지 온도(25, 35, 45, 55°C)에서 측정된 것으로 뚜렷한 pseudoplastic 유동 특성을 나타내고 있다. HEC 수용액의 점도는 전단속도가 증가할수록, 그리고 온도가 높을수록 감소하고 있다. 낮은 전단속도에서 약간의 data scattering은 측정시 기계적 오차로 생각된다.

Fig. 2는 15 무게 % PVA 수용액의 점도를 마찬가지로 네 온도에서 나타낸 것인데, 측정된 전단속도 범위 내에서 뉴턴성에 가까운 유동 특성을 보이고 있다. 이러한 PVA의 뉴턴성은 Kuprienko,¹⁶ Roverts¹⁷ 등에 의해서도 이미 언급되었지만, PVA의 중합도가 증가함에 따라 뉴턴성에서 벗어나 pseudoplastic 특성을 갖게되며, 또한 전단속도가 매우 큰 영역에서도 pseudoplastic

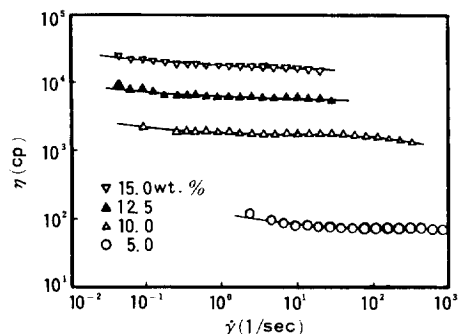


Fig. 3. Viscosity of four PVA solutions at 25°C.

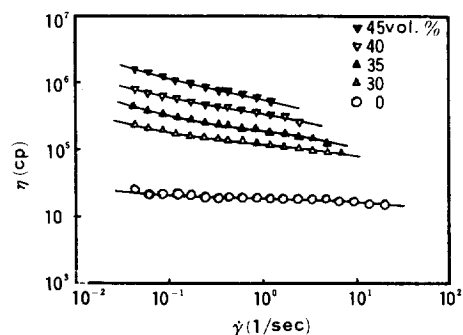


Fig. 4. Viscosity of several CaCO_3 suspensions of 15 wt.% PVA solution at 25°C.

특성을 나타낸다고 하였다. Fig. 3은 PVA 수용액의 네 가지 상이한 농도(5, 10, 12.5, 15 무게%)에 대한 점도곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 PVA 수용액은 실험한 농도범위에서 모두 뉴턴성에 가까운 유동 특성을 나타낸다.

탄산칼슘 충전 현탁계의 점도 거동 : 일반적으로 충전계는 충전제의 첨가로 큰 점도 상승을 초래하여 유성학적 특성의 변화를 가져온다. 특히 낮은 전단속도 영역에서는 항복응력 현상을 통상 관찰할 수 있다. 이러한 항복응력은 충전제의 종류와 형태, 입자의 크기 및 분포에 따라 다르다. 동일한 충전제의 경우 같은 농도에서 입자의 크기가 작을수록 항복응력이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁸

Fig. 4는 25°C에서 15 무게 % PVA 수용액에 탄산칼슘을 몇 가지 다른 농도로 첨가한 현탁액의

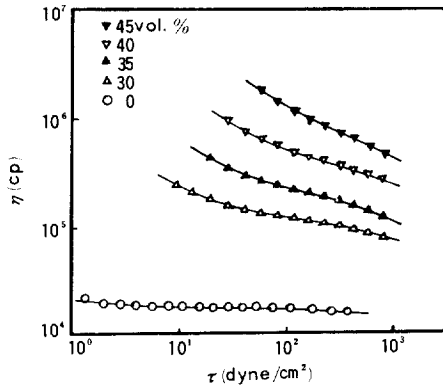


Fig. 5. Viscosity versus shear stress for several CaCO_3 suspensions of PVA 15 wt.% solution at 25°C

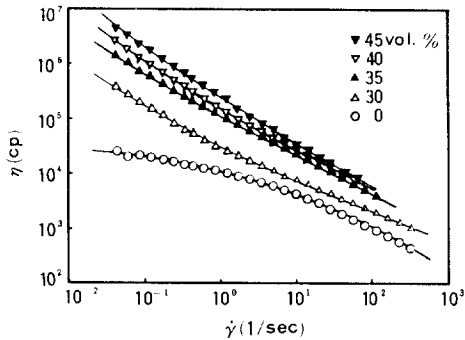


Fig. 6. Viscosity versus shear stress for several CaCO_3 suspensions of HEC 1.5 wt.% solution at 25°C .

점도곡선을 나타낸 것이다. 충전제의 농도가 증가함에 따라 점도가 크게 증가되고 있고, 측정된 전단속도 범위내에서 뉴턴성에 가깝던 점도 거동이 충전제의 농도 증가로 점점 뉴턴성에서 벗어남을 알 수 있다. Fig.4는 현탁액의 점도를 전단속도에 관해 도시한 것으로 낮은 전단속도에서의 점도거동으로 부터 항복응력의 존재를 예측할 수 있다. 통상, 항복응력의 존재는 점도-전단속도 관계에서 보다 점도-전단응력 관계에서 더 뚜렷하게 나타나므로 Fig.5에 점도를 전단응력에 관해 나타내었다. 즉, 항복응력이 존재할 경우 어느 일정한 전단응력에서 점도곡선은 수직으로 되고 이때의 전단응력 값이 항복응력이 되는 것이다.

Fig.6은 25°C 에서 1.5 무게 % HEC 수용액에 탄산칼슘을 가한 현탁액의 점도곡선을 나타낸 것

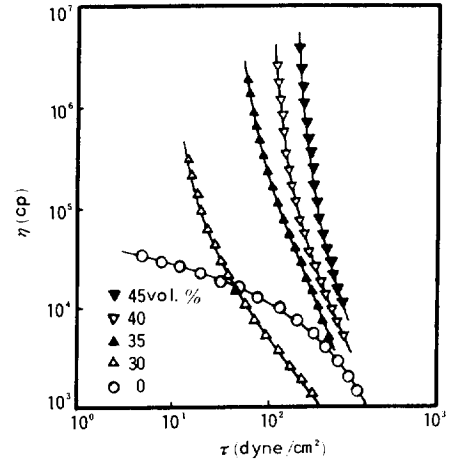


Fig. 7. Viscosity versus shear stress for several CaCO_3 suspensions of 1.5 wt.% HEC solution at 25°C .

이다. 탄산칼슘을 포함하지 않은 HEC 수용액은 이미 언급한 바와 같이 pseudoplastic 거동을 나타내고 있고, 낮은 전단속도에서 어느 일정한 점도값(zero shear viscosity)으로 수렴하는 경향을 보이고 있지만, 탄산칼슘을 포함하는 현탁계는 이러한 경향이 없어지고 전단속도가 낮아질수록 기울기는 점점 더 증가하고 있다. 충전 HEC수용액의 항복응력은 Fig.7과 같이 점도를 전단응력에 대해 그림으로써 더 명확하게 볼 수 있다. 따라서 사용한 두 현탁계중에서 HEC 현탁계가 PVA현탁계보다 더욱 뚜렷한 항복 거동을 보였는데, 이것은 수용액 자체의 점도 거동과 가해진 탄산칼슘 입자들간의 상호작용이 두 현탁계에서 서로 다르기 때문이라고 추정된다.

항복응력의 측정 : 항복응력의 측정을 위해 Fig.5나 7과 같이 점도-전단응력의 도표를 사용할 수도 있으나, 무한대의 점도 측정이 가능한 점도계에 대한 실용성에 비추어 Casson model (Table 1)을 이용하였다. Fig.8은 25°C 에서 측정한 PVA현탁액의 Casson plot를 나타낸 것이다. 약간의 비선형 부분이 있지만, 일반적인 경향에 비추어 외삽법에 의해 항복응력을 구했다. Fig.9는 25°C 에서 측정한 HEC 현탁액의 Casson plot으로 PVA의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다.

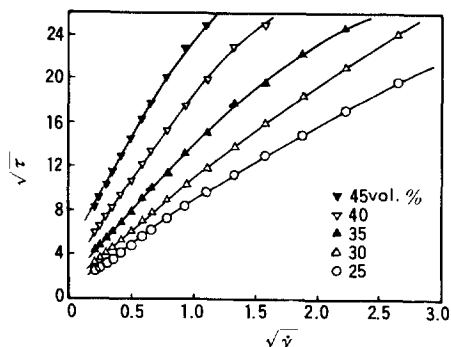


Fig. 8. Casson plots of several CaCO_3 suspensions of 15 wt.% PVA solution at 25°C .

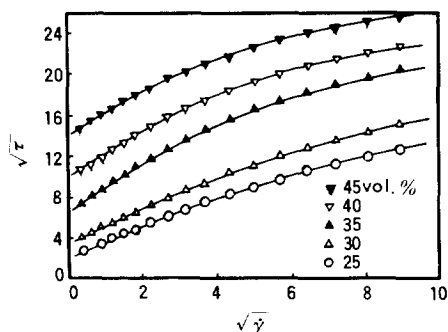


Fig. 9. Casson plots of several CaCO_3 suspensions of 1.5 wt.% HEC solution at 25°C

Fig.8과 9로부터 구한 항복응력을 Table 2에 열거하였다. 같은 충전제 농도에서 PVA 현탁액보다 HEC 현탁액이 더 큰 항복응력을 나타내고 있고, 항복응력은 농도의 증가에 따라 크게 증가함을 알 수 있다. HEC 현탁액의 경우 25~40부피 %까지는 항복응력의 온도 의존성이 별로 크지

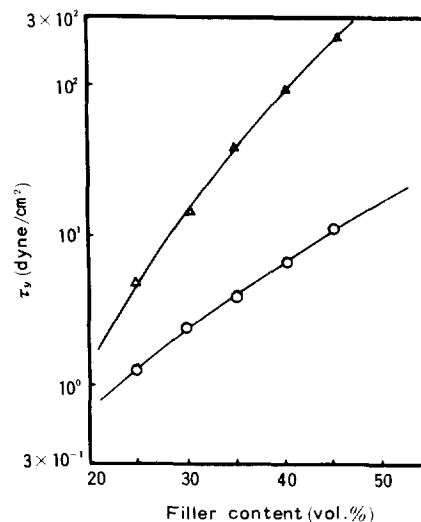


Fig. 10. Yield stress of two suspension systems at 25°C : [○]15 wt.% PVA solution, [△]1.5 wt.% HEC solution.

않지만, 일반적으로 온도의 증가는 항복응력이 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig.10은 25°C 에서 PVA 현탁액과 HEC 현탁액의 항복응력을 비교한 것인데, 현탁액의 경우가 충전제 함량에 대한 영향이 더 큼을 알 수 있다.

결 론

1) HEC 수용액이 전형적인 pseudoplastic 유동특성을 나타내는데 비해 PVA 수용액은 측정된 전단속도 범위내에서 거의 뉴턴성 유동특성을 보였다.

2) 탄산칼슘으로 충전된 HEC 현탁액이 PVA

Table 2. Yield Stress Values (dyne/cm²) for Two Filled Systems Determined by the Casson Plot

VOL. %	HEC				PVA			
	25°C	35	45	55	25°C	35	45	55
25	5.80	5.52	5.24	4.88	0.71	0.36	0.30	0.23
30	12.60	12.25	11.90	11.42	1.69	1.10	0.65	0.35
35	49.00	47.61	46.24	44.22	3.27	2.99	2.56	1.96
40	98.00	96.00	94.09	91.20	6.55	4.12	3.27	2.79
45	207.64	171.87	147.87	124.32	16.00	12.50	10.20	7.80

현탁액보다 더 뚜렷한 항복거동을 보였다.

3) PVA 현탁액보다 HEC 현탁액에서 충전제의 함량이 항복응력에 더 큰 영향을 주었고, Casson plot으로 결정한 항복응력의 값은 측정된 온도와 전단속도 범위에서 탄산칼슘을 45 Vol.%가한 값이 HEC의 경우 120~210 dynes/cm²의 범위였다.

참 고 문 헌

1. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology", Marcel Dekker, Inc., N.Y., (1977).
2. R. S. Torrest, *J. Rheology*, **26**, 143(1982).
3. G. Pezzin and N. Gligo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1(1966).
4. S. V. Kao, L. E. Nielsen, and C. T. Hill, *J. Colloid & Interf. Sci.*, **53**, 358(1975).
5. K. W. Lem and C. D. Han, *J. Rheology*, **27**, 263(1983).
6. Y. Otsubo, *J. Rheology*, **28**, 95(1984).
7. N. Q. Dzuy and D. V. Boger, *J. Rheology*, **27**, 321(1983).
8. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, N.Y., (1981).
9. N. Q. Dzuy and D. V. Boger, *J. Rheology*, **29**, 335(1985).
10. S. Onogi and Y. Mikami, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 1(1977).
11. E. C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", McGraw Hill, N.Y., (1922).
12. E. Buckingham, *Proc. Am. Soc. Test. Master*, **21**(II), 1154(1921).
13. M. Reiner, *Kolloid Z.*, **39**, 80(1926).
14. M. Herschel and R. Bulkley, *Proc. Am. Soc. Test. Master*, **26**(II), 621(1926).
15. N. Casson, "in Rheology of Disperse Systems", C.C. Mill, ed., Pergamon, London, (1959).
16. P. I. Kuprienko, T. V. Slovikovskii and V. K. Mankovskii, *Ukr. Khim. Zh.*, **43**, 434(1977).
17. B. Roberts and T.K. O'Brien, *Proc. Int. Congr. Rheol.*, 7th, 232(1976).
18. S. F. Lin and R. S. Brodkey, *J. Rheology*, **29**, 335(1985).