

폴리에틸렌 글리콜 내에서의 흙드 실리카 현탁액의 전단농화 거동연구

박혜수 · 조봉상 · 유의상* · 안재범** · 노시태[†]

한양대학교 화학공학과, *한국생산기술연구원, **노루비케미칼
(2011년 4월 1일 접수, 2011년 5월 4일 심사, 2011년 5월 30일 채택)

Shear Thickening Behavior of Fumed Silica Suspension in Polyethylene Glycol

Hye-Su Park, Bong-Sang Cho, Eui-Sang Yoo*, Jae-Beom Ahn**, and Si-Tae Noh[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

*KITECH Textile Ecology Laboratory, Gyeonggi 426-171, Korea

**NoRoo Bee Chemical Co., Chungnam 410-814, Korea

(Received April 1, 2011; Revised May 4, 2011; Accepted May 30, 2011)

폴리에틸렌 글리콜(PEG) 내에 흙드 실리카를 분산시켜 현탁액을 제조하고, 실리카의 함량과 분산조건, 폴리에틸렌 글리콜 분자량, 온도 및 수분함량에 따른 유변학적 거동을 연구하였다. 현탁액의 유변학적 거동은 레오미터를 이용하여 전단농화 현상을 일으키는 임계전단속도와 전단점도 상승폭을 측정하였다. 분산매는 PEG 200, 400 및 600을 사용하였다. 실리카의 함량을 5, 7, 9, 13, 그리고 18 wt%으로 한 흙드 실리카 현탁액은 단순교반, 균질교반, 비드밀링의 세 가지 분산 방법을 사용하여 제조하였다. 10, 20, 30 그리고 40 °C에서 유변학적 거동을 측정하였다. 현탁액 내의 실리카의 함량이 증가할수록 그리고 분산매의 분자량이 커질수록 임계전단속도는 낮아지는 경향을 나타냈다. 측정온도의 영향에서도 온도가 증가할수록 임계전단속도가 높아지는 경향을 보였다. 수분의 함량에 따른 영향은 나타나지 않으나, 분산공정의 영향은 크게 나타났다. 단순교반 방법으로 제조한 현탁액의 임계 전단속도가 가장 낮았으며 비드밀링공정으로 제조한 현탁액의 임계전단속도가 가장 높게 나타났다. 전단점도의 상승폭은 단순교반으로 제조한 현탁액이 비드밀링 공정의 현탁액 보다 높게 나타났다. 이는 분산 공정에 따른 실리카 입자의 분산상태에 기인되고 있음을 알 수 있었다.

We made suspension of fumed silica in polyethylene glycol (PEG), studied rheological behavior as functions of contents of silica, dispersion condition, PEG molecular weight, temperature and contents of humidity. Rheological behavior of suspension was determined critical shear rate and rise of viscosity using rheometer AR2000. Suspension were PEGs of molecular weight 200, 400, and 600. Fumed silica suspensions of which silica contents are 5, 7, 9, 13, and 18% were prepared by normal mixing, homogenization and bead milling process. We observed their rheological behaviors at 10, 20, 30, and 40 °C. As the PEG molecular weight and contents of silica increase, the critical shear rate was lowered. As the temperature increased, the critical shear rate was increased. Humidity contents of dispersion don't influence on the critical shear rate, but dispersion processes greatly affect the critical shear rate. The critical shear rate of suspensions prepared by the mixing process was the lowest, and that of suspensions prepared by the bead milling process was the highest. The rise in the shear viscosity of suspensions prepared by the mixing process is higher than that of suspensions prepared by the bead milling process. This was dependent on the dispersion condition of silica particle by dispersion process.

Keywords: shear-thickening, fumed silica, polyethylene glycol, suspension

1. 서 론

연속상의 용매에 미세한 입자가 분산되어있는 현탁액 또는 액체상의 입자 분산계는 그 특성에 따라 전단속도의 변화에 관계없이 일정한 점도를 보이는 뉴턴유체와 전단속도가 변할 때 점도도 함께 변하는 비뉴턴유체로 나뉜다[1]. 비뉴턴유체 중에서 액체분산매에 고체 입자가 분산되어 있는 현탁액에서 전단응력 또는 전단 속도가 증가했을 때

점도가 급격하게 증가하는 유변학적 특성으로 인하여 액상에서 고상으로의 가역적 상태변화를 일으키는 유체를 전단농화유체라고 한다 [2]. 이러한 전단농화 현상을 나타내는 분산체로는 다양한 무기 산화물과 고분자 콜로이드 입자들이 사용되고, 주로 실리카 입자를 사용한 전단농화유체의 연구가 많이 되고 있다[3-5]. 흙드실리카는 표면에 많은 수산기를 가지고 있기 때문에 분산매의 화학적 구조에 따른 계면작용의 차이로 서로 다른 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다. 즉, 비극성 유기분산매 중에서는 실리카 입자의 분산 안정성은 저하되므로 실리카 입자간 결합이 3차원적으로 분산유체 전체로 확대되어 콜

[†] 교신저자(e-mail: stnoh@hanyang.ac.kr)

로이드 겔이 형성되어 분산매의 점성을 증가시킨다. 이와 반대로 수 산기를 포함하는 극성 분산매 중에서는 분산 안정성이 매우 우수한 실리카 졸을 형성한다. 극성 분산매는 실리카 입자 표면의 수산기와 수소결합으로 분산매 층을 형성하고 이로 인하여 입자간 반발력이 발생되기 때문이다[6]. 이들 실리카 분산 졸의 극성 분산매로는 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등 극성 저분자량의 글리콜류가 낮은 휘발성과 열 안정성, 그리고 환경적 안정성 등으로 특히 집중적으로 연구되고 있다. 흡드 실리카는 단순 증점제 이외에도 리튬 배터리의 복합고분자전해질 사용되며, 소프트한 소재의 방탄복 일종으로 이튼바 액체방탄 재료로 이용이 가능하여 연구가 활발히 진행되고 있다[7-11]. 특히 분산매로 폴리옥실란계 글리콜을 사용한 안정한 콜로이드 분산체인 실리카 졸은 직물 사이에 균일한 함침이 용이하며, 함침시 직물내와 직물 층간에 존재하는 졸이 전단농화 현상으로 방호재의 성능을 향상시킬 수 있다고 기대되기 때문이다.

전단농화 현상은 임계 전단속도에서 분산입자의 hydrocluster현상에 의해서 일어나는 것을 고려하며, 흡드 실리카 졸이 전단농화 특성을 나타내기 위해서는 두 가지 조건을 만족시켜야 한다. 첫 번째로는 흡드 실리카의 함량이 매우 높아야 하며, 둘째로 실리카 입자가 응집되지 않은 매우 균일한 분산 상태로 존재하여야 한다. 지금까지 많은 흡드 실리카 졸의 전단 농화 현상은 정적 전단 유변특성에 대한 실리카의 부피분율, 입자의 분포와 크기, 입자의 형상과 입자의 표면처리 효과 등을 중심으로 연구되어왔다[12,13]. 그러나 흡드 실리카는 자체의 특성상 일차 입자가 융합하여 일정 크기의 유사한 형태의 응집입자를 형성하며, 환경에 따라 응집입자들의 더 큰 집합체를 형성한다. 이러한 집합체는 분산 과정의 전단력에 의해서 일부 변화될 수 있으나 응집입자 이하의 크기로 변화되지는 않은 것으로 알려져 있다.

이를 알아보기 위하여 본 연구에서는 폴리에틸렌 글리콜(PEG)에 흡드 실리카를 분산시킨 현탁액을 제조하였다. 현탁액을 제조하는데 있어서 분산 공정을 달리하였을 때 각각의 분산 공정에서의 입자의 크기와 분포를 알아보고, 각각의 분산 공정에서의 실리카의 분율을 달리하여 제조한 현탁액의 유변학적 거동을 연구하였다. 분산매인 PEG의 분자량을 달리 함으로써 분산매에 대한 점도에 대한 영향에 대해서 현탁액의 유변학적 거동을 관찰하였다. 측정 온도와 수분의 영향등 환경인자에 대해서 유변학적 거동을 보았다.

2. 실험

2.1. 물질

흡드 실리카는 Aerosil 200 (A200; Evonik Degussa corporation)을 사용했다. 이 실리카는 비표면적(BET)은 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 평균 입자 크기는 12 nm, 약 2.5 [SiOH]group/nm² 또는 0.84 mmol/g의 당량 특성을 가진 친수성 실리카를 사용하였다[14]. 흡드 실리카는 실험에 사용되기 전에 진공오븐에서 120 °C로 12 h 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 흡드 실리카가 함유되어있는 현탁액의 제조를 위해 사용된 유체는 분자량이 200인 폴리에틸렌 글리콜(PEG200; Samchun Pure Chemical)이 사용되었다. 분산매 점도의 영향을 관찰하기 위하여 PEG의 분자량을 400 (PEG 400; Samchun Pure Chemical)과 600 (PEG 600; Aldrich Co.)을 추가로 사용하였다. 각각의 PEG는 실험에 사용되기 전에 감압상태에서 50 °C로 8 h 동안 건조하여 수분을 제거하여 사용하였다.

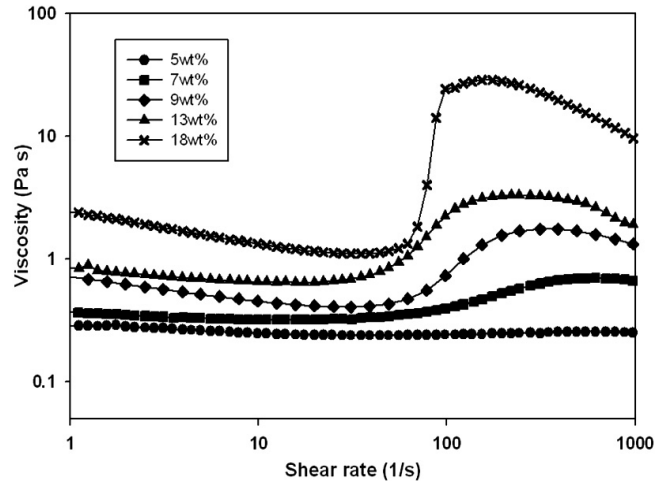


Figure 1. Shear viscosity of fumed silica suspension as a function of shear rate containing different mass fraction by normal mixing process.

2.2. 실리카 현탁액의 제조

PEG에 흡드 실리카를 단순교반법, 균질교반법, 비드밀링법과 같은 세가지 분산 방법을 통해 현탁액을 제조하였다. 단순 교반법은 교반 모터(M8GA6M, Panasonic)와 앵커형 임펠러를 이용해 150 rpm의 속도로 1~2 h 지속적으로 분산시키는 방법이다. 균질교반법은 단순교반을 한 후에 균질기(ED-3, Nihon Seiki Kaisha LTD.)를 이용하여 3000 rpm의 속도로 15 min간 분산시키는 방법이다. 비드밀링법은 역시 단순교반을 한 후에 냉각 자켓이 달린 밀링기(CV-DIS DISPERMAT, VMA GETZMANN GMBH-D-51580)를 이용하여 8000 rpm의 속도로 30 min 동안 분산하였다. 분산에 사용된 비드는 직경이 1 mm인 유리 비드를 사용하였다. 단순교반과정은 PEG에 흡드실리카를 투입할 때 비산면적을 최소화 하면서 투입하고, 공기내의 수분에 대한 영향을 줄이기 위해 질소분위기하에서 실시하였다. 이 현탁액은 흡드실리카의 질량 함량에 따라 5, 7, 9, 13, 그리고 18 wt% 농도로 25 °C에서 제조되었으며 분산 후 24 h 동안 실온에서 방치하여 기포를 제거하였다. 또한 PEG는 분자량에 따라 200, 400, 그리고 600을 사용하여 현탁액을 제조하였다.

2.3. 측정

현탁액 내 흡드실리카의 평균 입자 크기와 분산도를 측정하기 위해 Dynamic Light Scattering (DLS; ELS-8000; Otsuka Electronics)을 사용하였다. 전단농화유체의 유변학적 거동을 관찰하기 위해 TA Instrument사의 Rheometer AR2000을 사용하여 정상전단속도에 따른 전단점도를 측정하였다. 측정은 직경이 40 mm이고 angle이 2°인 Cone-and-plate type의 구조를 이용했으며 25 °C에서 이루어졌다. 데이터의 전단속도의 범위는 $1 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 으로 측정하였다. 모든 데이터는 측정되기 전에 시료에 존재하는 전단 이력을 제거하기 위해 10 s^{-1} 로 1 min 동안 preshear를 주었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 흡드 실리카 함량에 따른 영향

Figure 1은 단순교반공정으로 현탁액 내의 흡드 실리카의 함량의 변화에 대한 전단 속도에 의한 전단 점도의 거동을 나타낸 그래프이다. 흡드 실리카의 함량은 5, 7, 9, 13, 그리고 18 wt%으로 하여 현탁

Table 1. Initial Viscosity, Maximum Viscosity, and Critical Shear Rate as a Function of Different Mass Fraction

| Concentration (wt%) | Mixing | | | Milling | | |
|---------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|---------------------------------------|
| | Critical shear rate (s ⁻¹) | Viscosity (ini) (Pa · s) | Viscosity (max) (Pa · s) | Critical shear rate (s ⁻¹) | Viscosity (ini) (Pa · s) | Viscosity (max) ^a (Pa · s) |
| 5 | - | 0.2866 | 0.4372 | - | 0.072 | 0.065 |
| 7 | 83 | 0.3655 | 0.6978 | - | - | - |
| 9 | 68 | 0.7162 | 1.759 | - | 0.1168 | 0.0940 |
| 13 | 50 | 0.8347 | 3.302 | - | 0.2057 | 0.1418 |
| 18 | 50 | 2.3890 | 28.74 | 622 | 0.6994 | 0.451 |

^a Values when shear rate is 1000

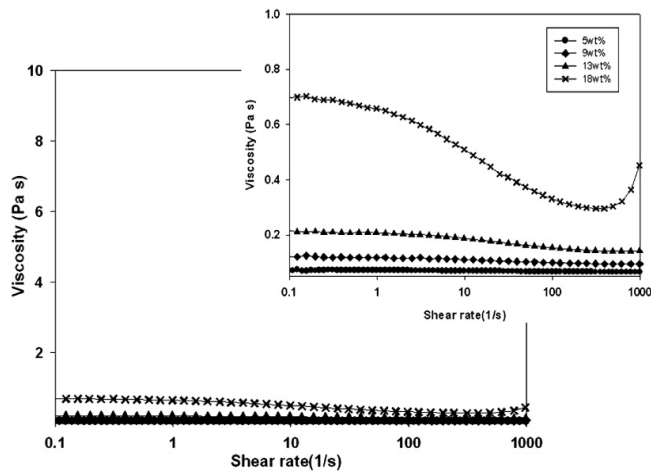


Figure 2. Shear viscosity of fumed silica suspension as a function of shear rate containing different mass fraction by bead milling process.

액을 제조하고 전단특성을 연구하였다. 특히, 전단특성 중에서 임계전단속도에 도달하면 급격하게 점도가 증가하는 전단농화현상을 나타내었다. A200의 함량이 5%의 경우 1000 S⁻¹ 내에서는 전단농화가 나타나지 않았고, 7%는 83 S⁻¹, 9%는 68 S⁻¹, 13%는 50 S⁻¹, 그리고 18%는 50 S⁻¹에서 전단농화 현상이 일어나기 시작하였다. 전단농화현상이 시작하는 속도를 임계전단속도라고 일컫는다. 측정된 범위 내 최대 질량분율인 18 wt%의 경우 최고점도값은 28.7 Pa · s로 다른 함량보다 가장 높은 값을 나타내었고 임계전단속도는 50 S⁻¹로 가장 낮은 값을 나타내었다.

Figure 2는 비드밀링의 방법으로 현탁액 내의 흡드 실리카의 함량의 변화에 대한 전단 속도에 의한 전단 점도의 거동을 나타낸 그래프이다. 흡드 실리카의 함량을 5, 9, 13, 18 wt%으로 하였으며, 18 wt%일 때만 미미하게 전단농화현상이 관찰되었다.

두 공정, 단순교반공정과 비드밀링공정에서 공통적인 특징으로 실리카 함량이 증가할수록 임계전단속도는 낮아지고, 초기점도와 최대 점도는 증가하고, 점도폭이 증가하는 경향을 보였다. 이는 고농도의 현탁액은 용액 내에서의 입자들이 차지하는 부피가 크게 되기 때문에 입자간의 간격이 좁아지게 되어 외부로부터의 변형을 받을 때에 입자들 사이의 상호작용이 강하게 나타나므로, 임계전단속도는 낮아지고 점도는 커지게 된다. 단순교반공정과 비드밀링공정을 비교해 보면, 단순교반공정이 비드밀링공정보다 전반적으로 초기 점도 및 최대 점도 값이 더 높은 경향을 보였고, 임계전단 속도의 경우도 낮아지는 경향을 보였다. 이는 분산하는 방법에 따라 입자의 크기가 달라지게 되어

입자크기가 큰 것이 임계 전단 속도가 낮게 나타났다. 따라서 전단점도는 분산방법에 대해 의존성이 있다고 할 수 있다. Table 1은 분산방법에 의한 A200함량에 따른 초기점도, 최대점도, 임계전단속도를 나타내었다.

3.2. 입자크기와 분포에 따른 영향

위에서 보듯이 분산방법에 따라 초기점도, 최대점도 및 전단임계속도가 달라지는 결과를 보였다. 이는 분산 방법에 따른 다른 변수, 즉 현탁액 내 실리카의 입자크기 및 분포에 의해 영향을 받는 것으로 보아 각각의 현탁액을 DLS를 이용하여 입자 크기와 분포를 측정하였다. 단순교반공정, 균질교반공정, 비드밀링공정과 같은 세 가지 분산 방법을 통해 현탁액을 제조하였다. 이 때 A200의 함량은 18 wt%로 일정하게 하여 그 변화를 알아보았다. Figure 3(a)~3(c)는 단순교반, 균질교반공정, 비드밀링공정의 방법으로 분산시킨 현탁액의 입도분포 그래프이다. Figure 3(a)는 단순교반 방법으로 분산시킨 현탁액의 입도 분포 그래프이다. 측정된 평균 입자크기는 73.2 nm로 바이모달 입도 분포로 분산된 상태를 나타냈다. 바이모달 입도분포로 분산된 점으로 보아 단순교반을 통해 분산이 완벽히 이루어지지 않았다고 볼 수 있으며 또한 바이모달 입도분포로 인해 평균 입자 크기가 비교적 큰 편을 나타냈다. Figure 3(b)는 균질교반방법으로 분산시킨 현탁액의 입도 분포 그래프이다. 평균 입자크기는 60.0 nm로 단순교반 했을 때의 입자크기보다 작은 값을 나타냈다. 균질교반공정으로 만든 현탁액의 입도분포는 역시 바이모달 입도분포로 분산되어 분산이 완벽히 이루어지지 않았다고 볼 수 있지만 단순교반에 비해 바이모달 입도분포가 약하여 전체적인 균질성이 증가한 것을 볼 수 있다. Figure 3(c)는 비드밀링방법으로 분산시킨 현탁액의 입도 분포 그래프이다. 평균 입자 크기는 25.9 nm로 더욱 작아졌으며 모노모달 입도분포를 나타냈다. 분산방법에 따른 균질성의 증가로 평균 입자 크기의 크기는 더욱 감소하였고 입도 분포는 바이모달에서 모노모달로의 변화가 이루어졌다. Figure 4는 세 가지 분산방법에 따라 제조된 현탁액의 임계전단 속도에 대한 전단점도를 나타내는 그래프이다. 전단속도의 변화에 따라 전단점도가 급격히 증가하는 전단농화현상은 각 분산 방법에 따른 입자의 크기와 분포에 따라 큰 차이를 나타냈다. 먼저 임계전단속도의 경우 단순교반공정에서 균질교반공정과 비드밀링공정으로 갈수록 급격히 높아지는 경향을 보였으며 최대점도는 감소하는 경향을 나타냈다. 비드밀링공정의 경우 측정된 전단속도범위(1~1000 S⁻¹) 내에서 최대점도값을 나타내진 않았지만 균질성의 증가로 최대 점도값은 균질교반공정 보다 작다고 예상할 수 있다. Table 2는 각 분산방법에 따른 입자크기, 분포, 임계전단속도 및 최대 점도를 나타내었다. 단순교반공정에서 입자는 44~52 nm에서 72%, 129~380 nm에서 28%의 분

Table 2. Average Particle Size, Polydispersity, Critical Shear Rate, and Maximum Viscosity by Different Dispersion Process

| Dispersion process | Ave. particle size (nm) | Polydispersity (95%) | Critical shear rate (1/S) | Viscosity (max) (Pa · s) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Mixing | 73.2 | 44 ~ 52 (72%) 129 ~ 380 (28%) | 50 | 287 |
| Homogenization | 60.0 | 40 ~ 100 (94%) 200 ~ 300 (6%) | 217 | 12.4 |
| Milling | 25.9 | 20 ~ 40 (99%) | 622 | 0.5 ^a |

^a Values when shear rate is 1000

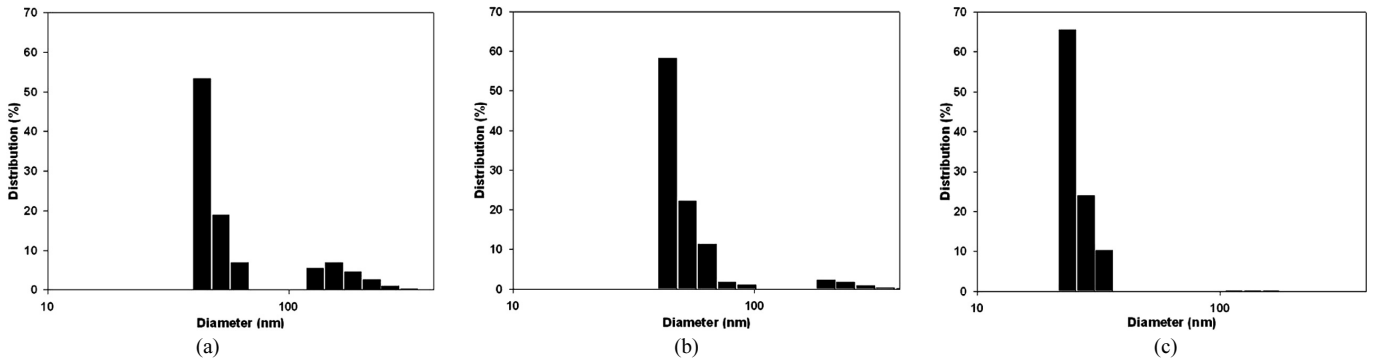


Figure 3. Particle size distribution of 18 wt% fumed silica suspension by (a) normal mixing process, (b) homogenization process, and (c) bead milling process.

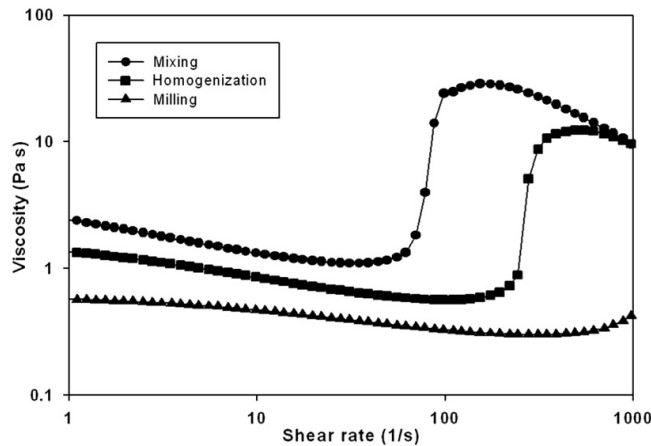


Figure 4. Shear viscosity of 18 wt% fumed silica suspension as a function of shear rate with dispersion process.

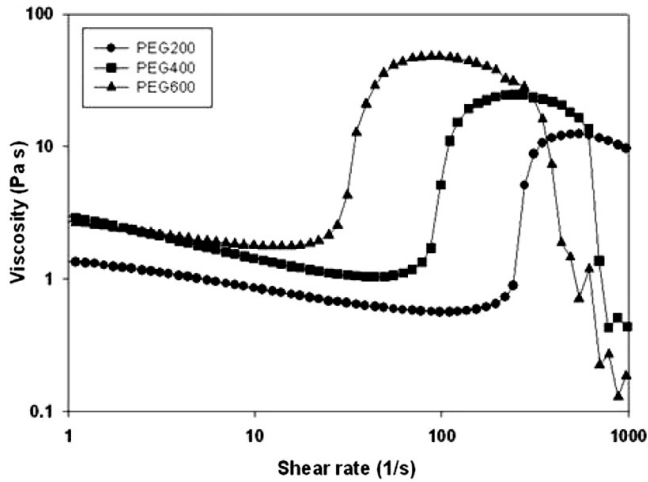
포를 나타내 비교적 큰 평균 입자 크기를 나타내고 넓은 분포도를 나타냈다. 균질교반공정에서의 입자는 44~96 nm에서 94%, 200~300 nm에서 6%로 역시 바이모달 입도분포를 나타냈지만 단순교반에 비해 균질성이 증가한 것을 확인 할 수 있다. 비드밀링공정의 경우, 23~35 nm에서 99%의 분포를 나타내었고 앞의 두 분산방법에 비해 작은 평균입자크기를 가지며 좁은 분포도를 나타내었다. 이는 큰 입자와 작은 입자간의 분포에서 작은 입자의 분포가 클수록 최대충진분율의 증가와 이로 인한 상대충진분율의 감소로 인하여 점도가 감소하게 되고, 임계전단 속도는 낮아지는 경향을 보였다. 결과적으로 임계전단속도와 최대점도값은 현탁액의 평균입자 크기와 분산도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 이는 평균입자 크기와 분산도를 조절하는 분산 방법에 의존한다고 볼 수 있다.

3.3. 분산매의 점도에 따른 영향

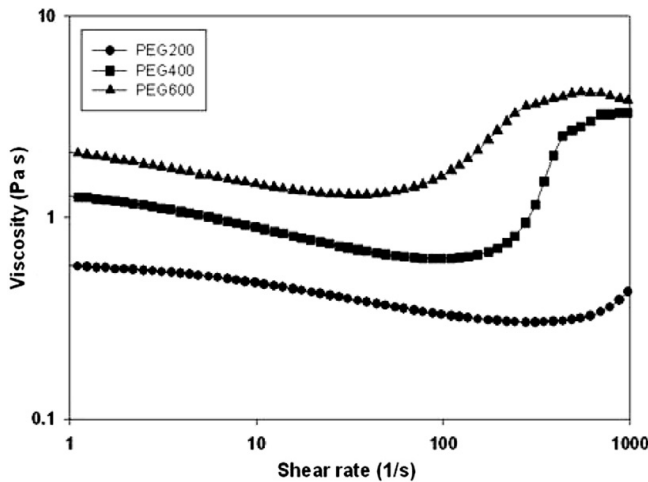
현탁액 내의 분산매의 점도에 따른 영향을 알아보기 위해 PEG의 분자량이 200, 400과 600을 사용하여 현탁액을 제조하였다. 모든 현탁액은 흡드 실리카의 함량이 18 wt%의 농도로 하여 분산 방법을 균질교반공정과 비드밀링공정으로 하여 각각 제조하였다. Figure 5(a)~5(b)는 균질교반, 비드밀링의 방법으로 각각의 PEG를 분산매로 하여 18wt% A200을 분산시킨 현탁액의 점도거동을 나타낸 그래프이다. Figure 5(a)는 각각의 PEG를 분산매로 하여 균질교반공정으로 분산된 현탁액의 점도거동을 나타낸 그래프이다. 임계전단속도는 분산매를 PEG200을 사용하였을 때는 217 S⁻¹, PEG 400은 72 S⁻¹, 그리고 PEG600은 24 S⁻¹로 분자량이 증가함에 따라 임계전단속도가 낮아졌다. 최대점도는 PEG200에서는 12.38 Pa · S, PEG 400은 24.68 Pa · S, 그리고 PEG600은 47.95 Pa · S로 분자량이 증가함에 따라 최대점도 또한 증가하였다. Figure 5(b)는 각각의 PEG를 분산매로 하여 비드밀링방법으로 분산된 현탁액의 점도거동을 나타낸 그래프이다. 임계전단속도는 PEG200을 사용한 경우 622 S⁻¹, PEG 400은 227 S⁻¹, 그리고 PEG600은 80 S⁻¹로 분자량이 증가함에 따라 임계전단속도가 낮아지는 경향을 보였다. 최대점도는 PEG200에서는 0.65 Pa · S, PEG 400은 3.305 Pa · S, 그리고 PEG600은 4.19 Pa · S로 분자량이 증가함에 따라 최대점도 또한 증가하였다. PEG의 분자량이 증가함에 따라 임계전단 속도는 낮아지는 경향을 보였다. PEG의 분자량의 증가는 분산매 자체의 점도를 증가시킨다. 높은 점도를 가진 분산매를 사용하여 제조한 현탁액은 응집체를 가리는 형상을 나타내게 된다. 이로 인하여 큰 고상부피분율과 큰 응력손실에 기인한다. 이런 응집체의 형상은 높은 점도로 기인하게 된다. 이는 임계전단 속도는 분산매의 점도에 의존성을 가지고 있기 때문이다. Table 3은 두 분산방법에서의 분산매의 점도에 따른 최소점도, 최대 점도 및 임계전단속도를 나타내었다.

Table 3. Initial Viscosity, Maximum Viscosity, and Critical Shear Rate as a Function of PEG Molecular Weight

| Molecular weight | Homogenization | | | Milling | | |
|------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|--------------------------|
| | Critical shear rate (s ⁻¹) | Viscosity (ini) (Pa · s) | Viscosity (max) (Pa · s) | Critical shear rate (s ⁻¹) | Viscosity (ini) (Pa · s) | Viscosity (max) (Pa · s) |
| PEG200 | 217 | 1.36 | 12.38 | 622 | 0.576 | 0.65 |
| PEG400 | 72 | 2.995 | 24.68 | 227 | 1.282 | 3.305 |
| PEG600 | 24 | 2.721 | 47.95 | 80 | 2.109 | 4.19 |



(a)



(b)

Figure 5. Effect of liquid viscosity on shear viscosity of 18 wt% fumed silica suspension as a function of shear rate: (a) homogenization process, and (b) bead milling process.

3.4. 수분에 따른 영향

현탁액 내에 포함하고 있는 수분에 대한 영향을 알아보기 위하여 균질교반 방법으로 분산된 13 wt% A200/PEG200의 현탁액에 질량 비율로 1, 2 wt%의 물을 첨가하였다. 균일한 수분의 분산을 위해 모든 샘플은 3 min 동안 균질기를 통해 추가로 분산하였다. Figure 6은 수분이 0, 1, 2 wt%일 때의 전단속도에 대한 전단 점도를 나타낸 그래프이다. 수분의 질량 비율이 증가할수록 전체적인 점도값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 점도의 거동 자체는 비슷한 경향을 나타내고 수분의 변화량에 따라 점도 값이 크게 변하지는 않았다. 이는 점도 및

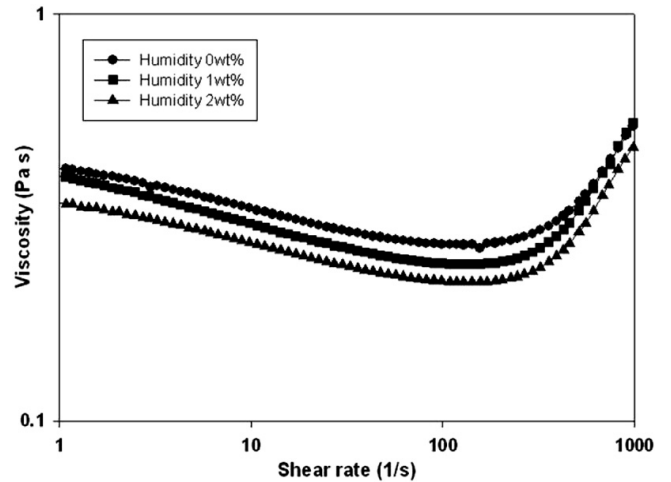


Figure 6. Effect of humidity on shear viscosity of 13 wt% fumed silica suspension as a function of shear rate.

임계전단속도에는 수분의 함량이 비 의존성을 알 수 있다.

3.5. 온도에 따른 영향

전단농화현상에 온도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 레오미터의 측정온도를 10, 20, 30, 그리고 40 °C에서 18 wt% A200/PEG200 현탁액을 이용하여 연구하였다. 온도에 따른 영향을 보기 위해 세 가지 분산 방법으로 제조된 현탁액을 이용하여 위와 같은 온도 조건에서 측정하였다. Figure 7(a)~7(c)는 단순교반, 균질교반, 비드밀링의 방법으로 분산시킨 18 wt% A200/PEG200 현탁액의 온도별 점도거동을 나타낸 그래프이다. Figure 7(a)는 단순교반공정을 통해 분산시킨 18 wt% A200/PEG200 현탁액의 레오미터 측정 온도에 따른 점도거동을 나타낸 그래프이다. 각각의 온도에서의 임계전단 속도는 측정온도 10 °C에서는 15.55 S⁻¹, 20 °C에서는 38.37 S⁻¹, 30 °C에서는 73.65 S⁻¹, 40 °C에서는 136.01 S⁻¹의 값을 가진다. 최대점도는 10 °C에서는 157.8 Pa · s, 20 °C에서는 58.8 Pa · s, 30 °C에서는 23.58 Pa · s, 40 °C에서는 11.28 Pa · s의 값을 가진다. Figure 7(b)는 균질교반공정을 통해 분산시킨 18 wt% A200/PEG200 현탁액의 레오미터 측정 온도에 따른 점도거동을 나타낸 그래프이다. 각각의 온도에서의 임계전단 속도는 측정온도 10 °C에서는 57.33 S⁻¹, 20 °C에서는 123.6 S⁻¹, 30 °C에서는 228.34 S⁻¹, 40 °C에서는 438.95 S⁻¹의 값을 가진다. 최대점도는 10 °C에서는 55.63 Pa · s, 20 °C에서는 23.1 Pa · s, 30 °C에서는 9.936 Pa · s, 40 °C에서는 4.465 Pa · s의 값을 가진다. Figure 7(c)는 비드밀링공정을 통해 분산시킨 18 wt% A200/PEG200 현탁액의 레오미터 측정 온도에 따른 점도거동을 나타낸 그래프이다. 각각의 온도에서의 임계전단 속도는 10 °C에서는 146.92 S⁻¹, 20 °C에서는 276.95 S⁻¹, 30 °C에서는 438.94 S⁻¹의 값을 나타내었고, 40 °C에서는 측정범위 내에서 나타

Table 4. Initial Viscosity, Maximum Viscosity, and Critical Shear Rate as a Function of Processing Temperature by Different Dispersion Process

| Temp (°C) | Mixing | | | Homogenization | | | Milling | | |
|-----------|--|---------------------|---------------------|--|---------------------|---------------------|--|---------------------|---------------------|
| | Critical shear rate (s ⁻¹) | Vis. (ini) (Pa · s) | Vis. (max) (Pa · s) | Critical shear rate (s ⁻¹) | Vis. (ini) (Pa · s) | Vis. (max) (Pa · s) | Critical shear rate (s ⁻¹) | Vis. (ini) (Pa · s) | Vis. (max) (Pa · s) |
| 10 | 15.55 | 6.388 | 157.8 | 57.33 | 4.252 | 55.63 | 146.92 | 2.497 | 4.166 |
| 20 | 38.37 | 4.373 | 58.8 | 123.60 | 2.519 | 23.1 | 276.95 | 1.387 | 1.499 |
| 30 | 73.65 | 2.452 | 23.58 | 228.34 | 1.492 | 9.936 | 438.94 | 0.832 | 0.8424 |
| 40 | 136.01 | 1.744 | 11.28 | 438.95 | 0.9615 | 4.465 | - | 0.5284 | 0.5388 |

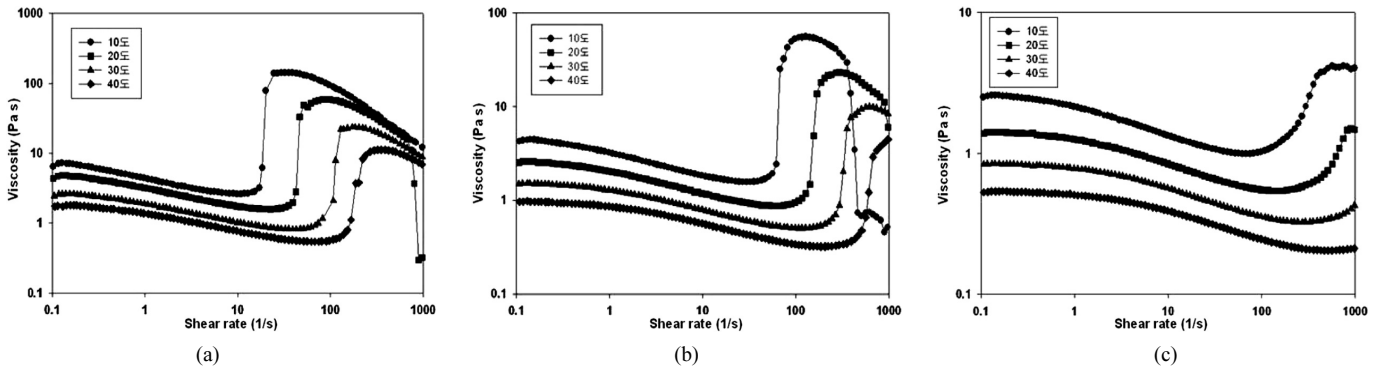


Figure 7. Effect of processing temperature on shear viscosity of 18 wt% fumed silica suspension as a function of shear rate by (a) normal mixing process, (b) homogenization process, and (c) bead milling process.

나지 않았다. 최대점도는 10 °C에서는 4.166 Pa · s, 20 °C에서는 1.499 Pa · s, 30 °C에서는 0.8424 Pa · s, 40 °C에서는 0.5388 Pa · s의 값을 가진다. 이 세 가지 분산방법에 따라 점도값과 임계전단속도값은 차이가 있었지만 온도가 증가함에 따라 임계전단속도는 높아지는 경향을 보였고, 최대점도값이 감소하는 경향은 모두 같았다. 즉 임계전단속도와 전단 점도는 온도에 대한 의존성이 있었다. Table 4는 각 분산방법에 따른 온도에 따른 최초 점도, 최대 점도 및 임계전단속도를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 폴리에틸렌 글리콜(PEG)에 흡드 실리카(A200)의 함량을 5, 7, 9, 13, 그리고 18 wt%로 하여 단순교반, 균질교반, 비드밀링의 세 가지 분산 방법을 통해서 현탁액을 만들어 레오미터를 사용하여 전단속도에 대한 전단 점도를 측정하였다. 측정온도는 10, 20, 30, 그리고 40 °C하여 측정하였다. 분산매는 PEG 200, PEG 400, 그리고 PEG 600을 사용하였다. 현탁액내의 흡드실리카의 함량이 증가할수록 임계전단속도는 낮아지며 초기전단점도와 최대전단점도는 증가하였다. 단순교반, 균질교반, 비드밀링의 교반방법의 순으로 입자의 크기는 감소하고 좁은 분포도를 가지며, 분산된 입자집합체의 크기에 반비례하여 임계전단속도는 증가하는 것으로 확인하였다. PEG의 분자량이 증가할수록 임계전단속도는 낮아지는 경향을 보였고 최대점도는 증가하였다. 온도가 증가할수록 임계전단속도가 높아지는 경향을 보였고 최대점도는 감소하였다. 따라서 이 현탁액의 전단농화현상은 A200의 함량, 제조공정, 분자량에는 많은 영향을 받는 반면에, 수분에는 미치는 영향이 미미하였다.

참 고 문 헌

1. S. M. Yang, J. H. So, W. J. Kim, and D. K. Choi, *Rheology and its application*, The Korean society of rheology (2001).
2. Y. J. Cho, J. R. Park, and T. J. Kang, *Fiber Technology and Industry*, **10**, 51 (2006).
3. S. R. Raghavan and S. A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 57, (1997).
4. H. L. Yang, J. M. Ruan, B. Y. Huang, Z.-C. Zhou, and J.-P. Zou, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **13**, 1 (2006).
5. J. H. Park, H. G. Kim, D. H. Han, J. C. Lim, D. H. Oh, and K. E. Min, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2481 (2007).
6. S. R. Raghavan, H. J. Walls, and S. A. Khan, *Langmuir*, **16**, 7920 (2000).
7. A. Zupancic, R. Lapasin, and M. Zumer, *Prog. Org. Coat.*, **30**, 67 (1997).
8. H. J. Wall, J. Zhou, and J. A. Yerian, *J. Power Sources*, **89**, 56 (2000).
9. Y. S. Lee, E. D. Wetzel, R. G. Erges Jr., and N. J. Wagner, *23rd Army Sci. Conf. Orlando, FL*, Paper #A0-01 (2002).
10. M. J. Decker, E. D. Wetzel, R. G. Erges Jr., and N. J. Wagner, *22nd Intern. Symp. on Ballistics*, **777**, (2005).
11. Y. S. Lee, E. D. Wetzel, and N. J. Wagner, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2825 (2003).
12. B. J. Maranzano and N. J. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **114**, 10514 (2001).
13. S. S. Shenoy and N. J. Wagner, *Rheol. Acta*, **44**, 360 (2005).
14. Degussa Technical Bulletins: Basic Characteristics of Aerosol (No.11); Degussa Corp., Akron, OH (1993).