양이온 계면활성제 용액의 유변학적 거동

김종엽, 성기범
고려대학교 화학생명공학과

Rheological behavior of cationic surfactant solutions

Chongyoup Kim, Ki-Bum Sung
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

서론

고분자 용액이나 계면활성제용액과 같이 유변학적으로 복잡한 유체의 유동과 이의 유동안정성의 문제는 이론적인 해석의 관점에서뿐만 유체수송, 코팅공정, 인쇄, 윤활 등 산업적으로도 중요한 문제이다(Larson, 1992). 이러한 유체들은 점성뿐만 아니라 탄성을 가지므로 연속체 역학(continuum mechanics)의 관점에서도 매우 복잡하다. 더욱이 유동장내에서 용해된 고분자 또는 계면활성제가 전단에 의하여 배향을 하거나 구조를 형성하기 때문에 더욱 복잡하여 진다. 현재 유동안정성 및 구조형성에 관한 연구가 매우 활기를 띠고 있으며 특히 단순한 이론적인 해석으로 그치는 것이 아니라, 많은 경우에 실험으로 증명하여 이론해석의 타당성을 검증하고 있다. 그러나 대부분의 경우 계면활성제용액의 유동과 이의 수력학적안정성에 대한 이해는 아직 초보적인 상태에 머물러 있는 것이 사실이다. 이의 주요한 원인으로는 계면활성제 용액의 경우에는 단순전단장 안에서조차 shear banding과 같은 현상으로 인하여 전단율이 다른 영역이 존재하는 경우가 있을 뿐만 아니라, shear induced structure가 형성되어 상분리 현상이 나타나므로 2개상의 문제를 다루어야 하는 문제가 생기기도 하기 때문이다. 또한 막대형 micelle이 존재하는 계면활성제 용액은 micelle의 분리 및 재접합 메커니즘에 의하여 단일분자량을 갖는 고분자와 같이 plateau modulus를 갖는 특징도 있다 (Spenly et al., 1993).

본 연구의 궁극적인 목표는 아주 묽거나 반 묽은 계면활성제 용액의 유동현상을 이해하고, 이들의 굽은 유선에서의 유동에서 탄성의 역할을 이해하는 것이다. 굽은유선의 유동은 탄성에 의하여 불안정하여질 수 있는데 이때 유변특성측정시 토르크가 불연속적으로 증가되는 현상이 탄성불안정성인지 혹은 shear induced state의 형성에 의한 것인지를 구분하기는 쉽지가 않다. 따라서 이러한 현상을 구분하기 위해서 유동장 측정, 광유변학, 유변물성측정, 안정성해석을 병행하여 연구를 수행하여야 한다. 본 연구에서는 굽은 유선 유동으로서 Parallel disc 유동을 연구의 대상으로 선택하고 rheometry와 유동가시화를 이용하여 계면활성제 용액에 대한 연구를 수행하였다.

실험

현재 많은 관심의 대상이 되고 있는 양이온 계면활성제인 CPyCl($C_{21}H_{38}NCl$)을 사용하였고 counter ion으로서 NaSal을 사용하여 농도가 0.02mol/0.02mol, 0.04mol/0.04mol, 0.06mol/0.06mol, 0.08mol/0.08mol (surfactant/counterion)인 용액을 제조하였다. Rheometry는 ARES-LS (Rheometrics) 및 AR-2000 (TA Instruments) 장치를 사용하였다.

유동안정성 실험은 parallel plate geometry에서 수행하였다. 일정한 전단율에서 시간에 따라 토르크가 변하는 가를 측정하여 유동의 불안정성과 SIS 형성 여

부를 확인하였고(SIS가 형성되면 토르크가 갑자기 변할 것이 예상됨), 전단율을 연속적으로 변화시키면서 토르크를 측정하여 유동이 불안정하여지기 시작하는 점과 SIS가 형성되는 점을 결정하였다. 또한 이러한 토르크 변화가 생기는 시점에서 실제 유동장의 변화를 관찰하였다. 유동관찰을 위해서 30micron 크기의 자개가루를 미량첨가하고, AR2000 장치의 plate를 개조(그림 1)하여 유동을 직접 밑에서 관찰하였다.

결과 및 고찰

그림 2에는 ARES-LS Couette geometry를 이용한 실험에서 전단율에 따른 viscosity의 변화를 도시하였다. 그림 2을 관찰해 보면 계면활성제 용액은 농도가 증가함에 따라 zero shear viscosity의 감소를 볼 수 있으며, 농도가 낮은 경우 특히 강한 shear thinning 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림 2에서 농도가 증가함에 따라 점도의 plateau한 영역의 증가가 관찰되는 것을 알 수 있으며, 전단율이 높아지면 점도가 갑자기 증가되는 shear thickening 현상이 관찰되는데 이는 유동이 불안정하여 지거나 전단율이 커짐에 따라 shear induced state가 형성에 기인 할 것이다.

그림 3에는 전단율의 증가에 따른 유동형태의 변화를 도시하였다. 전단율이 충분히 작은 경우에는 전 영역에서 유동이 모두 안정하다. 전단율이 증가되면 plate의 테두리 부분부터 유동이 불안정하여 지지만 내부의 유동은 안정한 상태를 유지하고 있다. 바깥 부분이 먼저 불안정하여지는 것은 물론 이 부분의 전단율이 크기 때문이다. 전단율이 더 커지면 불안정한 영역이 더 확장되고, 결국에는 전체적으로 유동장이 불안정 하게된다. 이러한 전이 형태는 고분자용액이 불안정하여지는 과정과는 전혀 다른 형태를 나타낸다. 즉 고분자 용액의 경우에는 전체영역이 동시에 불안정하여 지면서 전 영역이 동심원 형태의 toroidal cell이 형성되는 것이 보고되어 있다(Shaqfeh, 1996).

이러한 shear thickening 현상과 그림 3에서 관찰되어지는 경계가 유동의 불안정성에 따른 현상인지 SIS의 형성에 기인하는지는 불명확한 점이 있다. 이것은 용액내의 micelle의 구조적 변화로 발생할 수 있다고 생각해 볼 수 있지만 이러한 유추는 좀 더 확인할 필요가 있다.

기포의 이동

실험과정에서 예측하지 못하던 것을 관찰할 수 있었다. 용액 안에 기포가 들어가는 경우 parallel plate 안에서 원심력에 의하여 밀도가 작은 기포가 중심으로 이동될 것을 예상할 수 있으나 그림 4를 보면 어느 경계 안쪽의 기포는 안쪽으로 경계 바깥쪽의 기포는 밖으로 이동되는 것을 볼 수 있었다. 이는 용액의 탄성만에 의한 것은 아닌 것으로 판단된다. 탄성이 큰 고분자 용액 내에서 기포는 중심으로 이동하기 때문이다. 이러한 특이한 현상의 원인에 대해서는 이론적인 기본 연구가 계속되고 있다.

참고문헌

Larson, R.G., 1992, "Instabilities in viscoelastic flows", *Rheol. Acta* **31**, 213-263.

Spenly, N.A., M.E., Cates and T.C.B. McLeish, 1993, "Non-linear rheology of wormlike micelles", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 939-942.

Shaqfeh, E.S.G., 1996, "Purely elastic instabilities in viscometric flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.* **28**, 129-85.

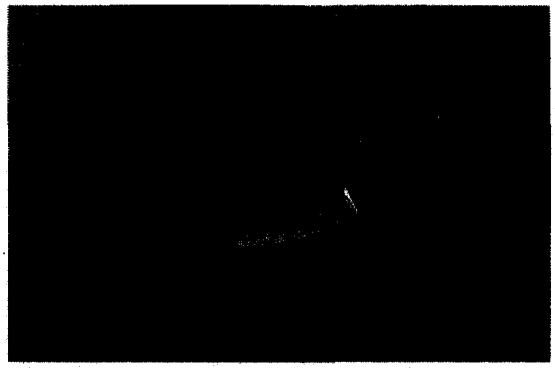


그림 1. 유동의 관찰을 위해 개조한 AR2000 실험 장치

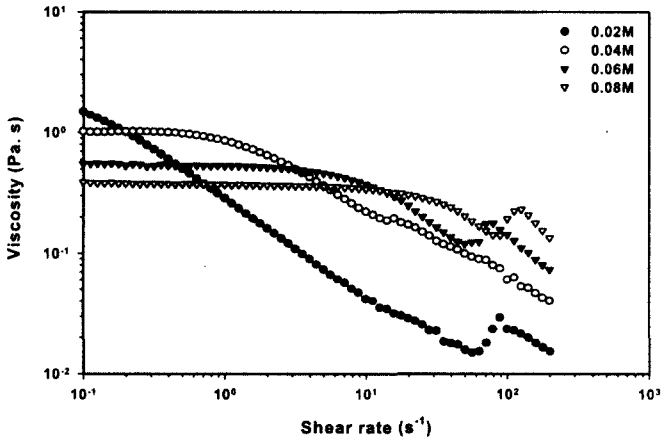


그림 2. 계면활성제 용액의 농도에 따른 점도변화

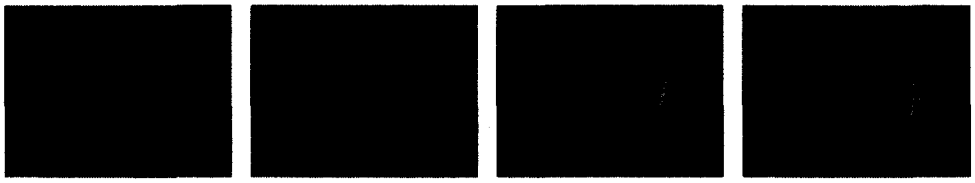
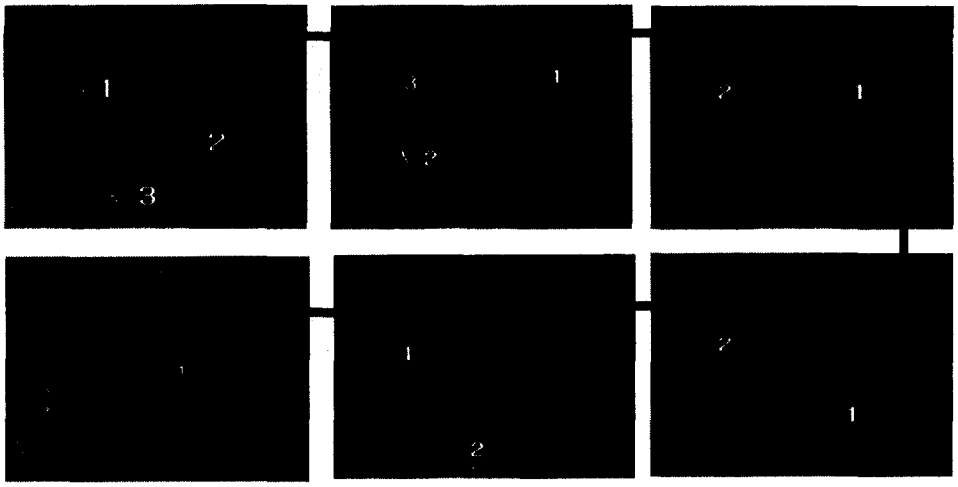


그림 3. Tracer 입자를 첨가한 계면활성제 용액이 불안정하여 지는 과정.좌상: 안정한 유동; 우상: 전단율이 큰 테두리 부분에서 불안정 영역이 나타나기 시작함; 좌하: 불안정한 영역이 점차 확대 됨; 우하: 모든 영역이 불안정하여 짐.



.그림 4. Surfactant 용액내의 기포의 이동과정

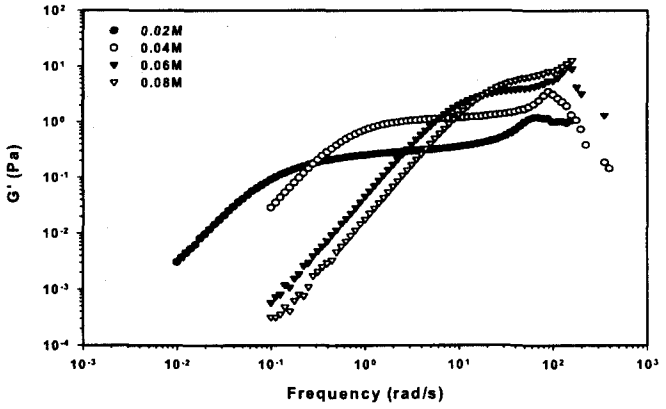


그림 5. 계면활성제 용액의 농도에 따른 G′

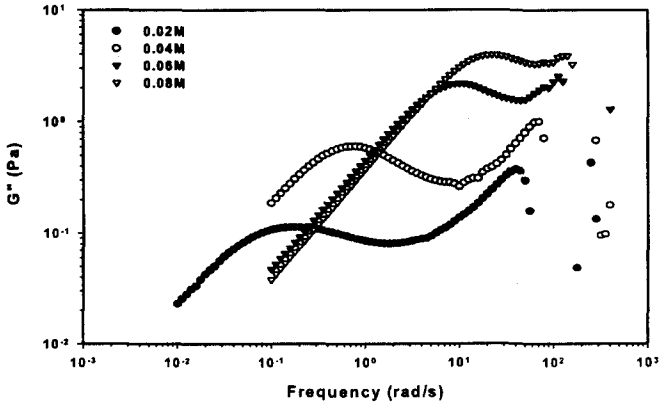


그림 6. 계면활성제 용액의 농도에 따른 G"