

### 7.3 콜로이드가 점도에 미치는 영향

#### 7.3.1 입자간의 전체적인 척력

입자들이 같은 부호의 정전하를 지니면, 입자들 사이에는 전체적인 척력이 생긴.  
 ==> 입자들은 상대방으로부터 가능한 한 멀리 위치를 잡음.

흐름이 생기려면, 입자들은 이웃 입자의 전기장을 거쳐 가까운 빈자리로 움직여야 함.  
 Goodwin(1987)은 기존의 Krieger-Dougherty 식 위에 추가적인 항으로 척력에 의해서 영점 면찰 속도 정도가 받는 부가적 영향을 계산함:

$$\Delta\eta = \frac{h}{b^3} \exp(E^*/kT) \quad (7.11)$$

여기서  $h$ : Planck 상수,  $b$ : 입자의 중심간 거리,  $E^*$ : 자체 확산 활성화 에너지

Krieger-Dougherty 식의 점성만의 기여와 비교하면 매우 큰 점도를 예측함(그림 7.18).  
 입자 크기와 농도의 효과는 매우 크며, 농도는 인자  $E^*$  속에서 설명됨.

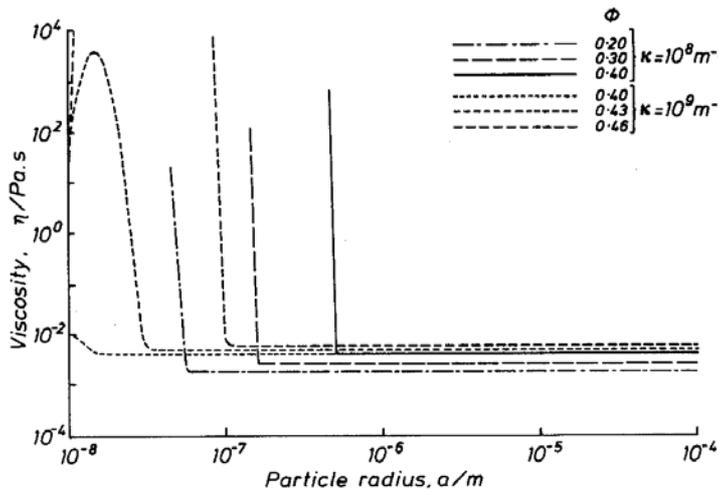


Fig. 7.18 Particle size versus viscosity for a suspension of charged particles, for various particle phase volumes and charge. The viscosity is the sum of the two contributions given by eqns. (7.7) and (7.11). The value of  $E^*$  used here is the difference in potential energy between the particle rest-state and the maximum potential it experiences as it “jumps” to the next rest-state site. The particle arrangement is assumed to be face-centred cubic. The charge on the particle is characterised by the value of  $\kappa$  which is the inverse of the double-layer thickness. This is a measure of the distance over which the electrostatic potential acts, measured from the particle surface.

매우 높은 면찰 속도에서는 2차원 층이 형성되어 정전기적 영향은 지배적이지 않음.  
 ==> 점도는 상호작용이 없는 입자들에 대한 Krieger-Dougherty 표현식 정도로 감소함.

전해질이 용액에 가해져 입자 표면의 전하를 차단한다면, 정전기력은 상당히 감소함.  
 ==> 현탁액 점도를 높이기 위한 정전기력 사용은 순수한 계에 한정되어야함.

(약간의 전해질 오염에 의해서도 점도가 상당히 감소할 수 있음)

척력은 입자에 흡착된 고분자 사슬의 상호작용에 의한 엔트로피력으로도 생길 수 있음.  
입자에서 멀리 떨어진 곳은 영향이 없으나, 상 부피가 큰 경우에는 영향을 줄 수 있음.

### 7.3.2 입자간의 전체적인 인력

응집체가 형성되면 연속상의 일부를 포위하여 유효상 부피가 원래 상 부피보다 커짐.  
=> 각 입자들의 상 부피에서 예측된 점도 위에 추가적인 점도 증가를 가져옴.

응집된 현탁액에 면찰이 가해지면 응집체는 회전하고 변형됨.  
가해진 응력이 충분히 크면 부서지기 시작하여 원래의 작은 입자들로 됨.  
때때로 응집체는 사슬의 모양을 갖추어 액체 전체에 걸쳐 망상구조를 형성함.

모든 응집 구조들은 부수어지고 재형성하는데 시간이 걸림.  
(대체로 썩소트로피 거동은 응집된 현탁액과 관련이 있음; 점토 현탁액은 대표적 예)  
응집체를 재형성하는 추진력은 Brown 운동  
Brown 운동은 입자 크기가 줄어들수록 커짐.  
썩소트로피 변화의 속도는 입자 크기의 함수  
=> 큰 입자계는 작은 입자계보다 점도 회복이 느림.

큰 입자의 현탁액은 면찰이 가해지면 보다 빨리 깨짐.  
(페인트나 잉크 같은 썩소트로피 성질을 가진 생산품 설계시 중요)

입자 표면 위에 분자를 흡착시키면 인력이 감소되어 점도 감소  
전해질을 점토 현탁액에 가하면 전하의 효과를 감소시켜 점도 감소

대체로 응집체는 낮은 면찰 속도에서 매우 높은 점도를 가지며, 면찰 담화 정도가 심하  
며, 종종 항복 응력의 특징을 보임(그림 7.19). => 이 경우 빙행 모델을 사용함.

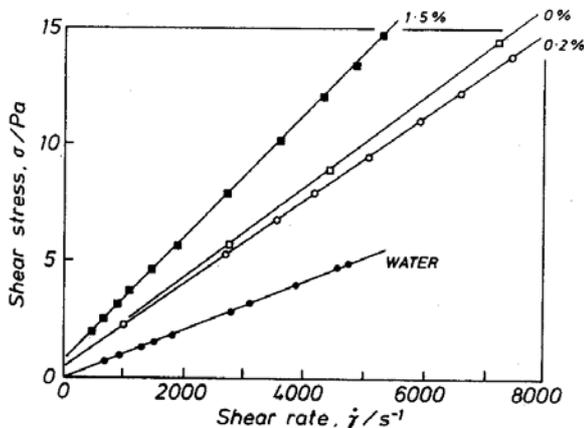


Fig. 7.19 Shear stress/shear rate curves for 1.5% by-weight suspensions of bentonite Supergel in water (0%), and with 0.2% and 1.5% sodium chloride additions. The corresponding curve for pure water is shown for comparison (Ippolito 1980).

## 7.4 현탁액의 점탄성 특성

응집되지 않은 현탁액의 점탄성 특성은 모든 종류의 입자간 상호 작용에서 기인함. 안정된 입자 배열을 요구한다면, 현탁액은 그 배열로 돌아가거나 완화할 것임. 소진폭 진동 실험을 통한 탄성의 척도는 동적 강성  $G'$  (그림 7.20)

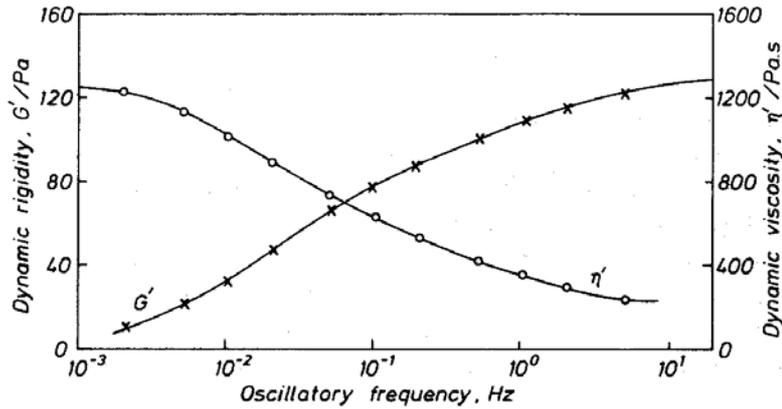


Fig. 7.20 Dynamic viscosity  $\eta'$  and dynamic rigidity  $G'$  as functions of frequency for polystyrene latex in  $10^{-2} M$  NaCl aqueous solution  $\phi = 0.35$ , particle radius =  $0.037 \mu\text{m}$ . (J. Goodwin, private communication.)

탄성 효과는 정상 단순 면찰 흐름에서 수직 응력 효과를 통해 관찰 가능(4장 참조) 전형적인 콜로이드 계에 대한 예(그림 7.21) 일반적으로 콜로이드 계에서의 수직 응력은 고분자 액체의 수직 응력보다 작음.

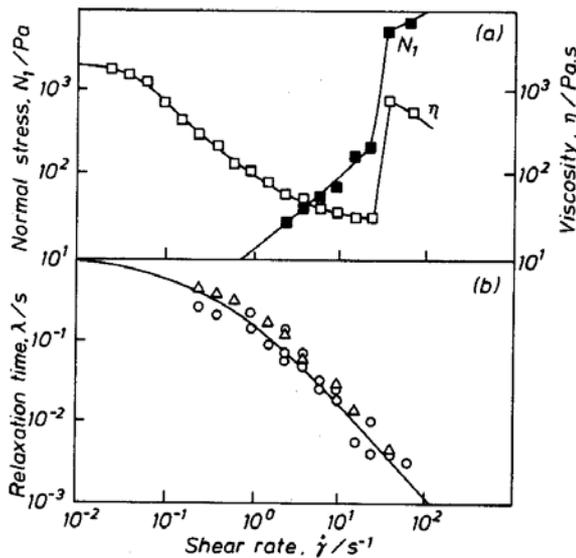


Fig. 7.21 (a) Normal stress and viscosity versus shear rate for a PVC organosol ( $\phi = 0.54$ ) dispersed in dioctyl phthalate; (b) The relaxation time (defined as  $\lambda = N_1 / \sigma \dot{\gamma}$ ) plotted against the shear rate derived from the data in (a). (Willey and Macosko 1978).

## 7.5 변형가능한 입자들의 현탁액

많은 분산계는 변형가능한 입자로 이루어짐(예: 유탁액과 혈액).  
 최대 상 부피는 대개 고체 입자의 경우보다 훨씬 큼(0.90 이상인 것도 가능).  
 이 경우 입자의 모양은 다면체이고 현탁액은 그 구조에 있어 발포체와 비슷함.  
 전형적인 유탁액에 대한 점도/면찰 속도의 개형(그림 7.22)

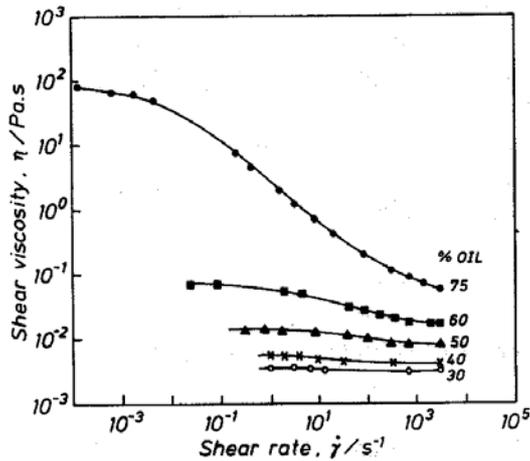


Fig. 7.22 Viscosity versus shear rate for emulsions of silicone oil in water at various values of phase volume of oil.

농도 증가할수록 비뉴턴 거동 증가  
 높은 면찰 속도에서 점도의 점근값은 고체 현탁계에서의 값보다 훨씬 작음.  
 ==> 유탁액내의 입자의 변형에 기인(그림 7.23과 그림 7.8과 비교)

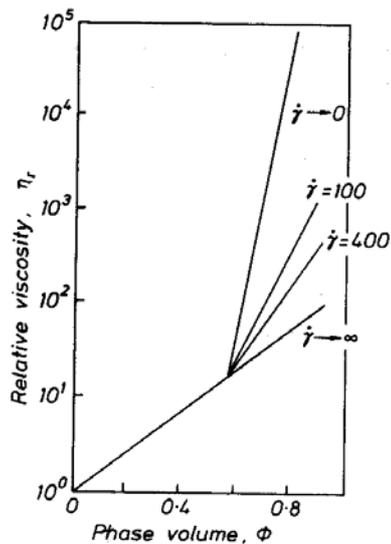


Fig. 7.23 The relative viscosity of a wide-particle-size emulsion (see Pal et al. 1986) for a range of shear rates. Note the onset of shear-thinning is at  $\phi \sim 0.55$  for this particular sample; cf. Fig. 7.22 where the emulsion is not so polydisperse and shear-thinning begins at  $\phi \sim 0.4$ .

액적이 분열되어 만들어지는 유탁액에서는 단분산 크기의 시료를 얻기 어려움.  
 입자 크기의 상대적 영향과 입자 크기 분포의 형태를 구분하는 것은 쉽지 않음.  
 하지만 크기가 작은 액적과 단분산에 가까운 액적의 경우 보다 큰 정도를 보임.  
 유탁액을 심하게 혼합시키면 더 작고 보다 단분산에 가까운 입자를 얻을 수 있음.  
 ==> 유탁액 제조시 에너지를 많이 넣으면 정도가 증가함.

점탄성은 연속상과 분산상 사이의 계면 장력에 의한 복원력으로부터 기인  
 정지한 유탁액 액적은 구형이지만, 면찰을 받으면 타원체가 되어 표면적이 증가함.

고분자가 흡착된 고체 입자는 크기가 작을 때(< 100nm) 변형 가능한 입자처럼 거동  
 ==> 변형할 수 있는 안정화 층은 실제 상 부피의 상당 부분을 형성  
 ==> 전체적인 효과로서 정도는 겔보기 입자의 상 부피에서 평가할 때 감소  
 ==> 상 부피는 안정화 층을 고려해서 적절하게 조정되어야 함.  
 ==> 매우 묽은 현탁액의 정도를 측정하고 Einstein 식을 적용하여 구할 수 있음.

## 7.6 연속상에도 존재하는 고분자들을 가진 현탁 입자들의 상호작용

입자와 고분자가 상호작용하는 네 가지 방법

- (i) 고분자는 연속상에 단지 농화제로만 작용  
 입자는 불활성 충전제로 작용  
 ==> 전반적으로 미치는 유일한 효과는 정도의 증가(예: 치약)
- (ii) 특정 고분자(예: 블록 공중합체)의 경우 일부는 입자에 흡착, 다른쪽은 액상에 돌출  
 ==> 매우 작은 입자의 경우 이는 응집을 저해하는 효과  
 ==> 침전이나 크리밍 현상을 막음.  
 인접 입자간 상호 작용이 있는 고분자 사슬들은 중첩되어 엔트로피적 척력 야기  
 (국부 농도가 평균보다 높기 때문)  
 ==> 유화제 및 분산 안정제가 이러한 현상을 보여주는 예
- (iii) 어떤 고분자들은 입자들을 서로 묶어 둠 --> “연결 응집(bridging flocculation)”  
 분자량이 매우 큰 거대분자  
 서로 다른 전하의 인력에 의해 입자에 부착하는 작용기를 가짐.  
 ==> 분리 공정에서 응집을 위해 이러한 것들을 계획적으로 도입시킴  
 (예: 물 정화 공장에 사용하는 polyacrylamide계 고분자)  
 연결 응집에 의해 만들어진 응집체는 강해 상당히 높은 응력에도 견딤.
- (iv) 연속상의 고분자가 입자의 응집을 야기 --> “고갈 응집(depletion flocculation)”  
 유한한 크기의 고분자가 이웃하는 입자 사이의 작은 틈에서 배제되는데서 기인  
 ==> 벌크와 틈 사이에서 발생하는 농도차는 삼투압 차이를 발생

==> 용매가 틈에서 빠져나오고 입자들이 서로 끌림.  
==> 더 많은 고분자를 배제, 결과적으로 입자들은 완전히 응집  
응집체의 강도는 위의 (//)과 비교해 볼 때 상대적으로 작음.

## 7.7 현탁액 유변학의 전산 모사 연구

흐름이 있는 현탁액의 전산 모사 ~ Ar, Cl<sub>2</sub> 같은 단순 유체의 전산 모사와 유사  
뉴턴 운동 방정식과 Lennard-Jones 형태의 입자간 상호작용 법칙 이용  
현탁액의 경우 입자간 힘은 작고 유체동력학적 저항은 훨씬 큼.

비평형 분자 동력학(non-equilibrium molecular dynamics; NEMD) 기법으로 공간에서  
의 초기 위치와 속도가 주어진 입자들의 집단을 고려함.

백 개에서 수천 개 정도의 입자 집단을 다룸.

NEMD 계산은 연속적인 짧은 간격에 걸쳐 위치와 속도를 재평가함.

==> 이 정보로부터 압력(또는 응력 텐서)을 계산

==> 점도와 수직 응력 차이를 계산

접근방법이 유사하므로 단순 유체와 현탁액에 대한 주요 결과가 비슷함.

==> 낮은 뉴턴 영역 이후에 면찰 담화 현상을 보임.

==> 훨씬 높은 면찰 속도에서 수치 모사는 면찰 농화를 예측함.

면찰 담화 영역에서 흐름에 의해 유도된 구조의 존재에 대한 증거를 NEMD에서 얻음.  
모사 결과 구형 입자의 현탁액은 2차원 층을 형성하며 면찰 농화의 시작점에서 파괴됨.

단순 유체에서 상응하는 결과로는 흐름 방향으로 정렬된 분자줄의 형성이 있음.  
2원자 이상으로 구성된 분자들에서는 각 분자들의 부가적인 정렬이 있음.

수직 응력 성분은 면찰 담화 영역의 면찰 속도에서 동일하지 않음.

수직 응력 성분의 차이는 면찰 속도에 따라 증가(이론에서 예측하는 것보다 느림)

매우 작은 수직 응력 데이터가 NEMD에 의해 구해짐 ( $N_1$ 과  $N_2$ 는 상당히 편차가 심함)

결과는 종종 응력 텐서의 트레이스(trace)에 의해 표시(삼투압으로 언급됨)

대표적인 결과(그림 7.24):  $\mu m$  이하의 진한 현탁액에 대해 예측한 삼투압과 점도

전산 모사 기법은 복잡하지만 이상화된 계를 연구할 경우 중요한 위치를 차지함.

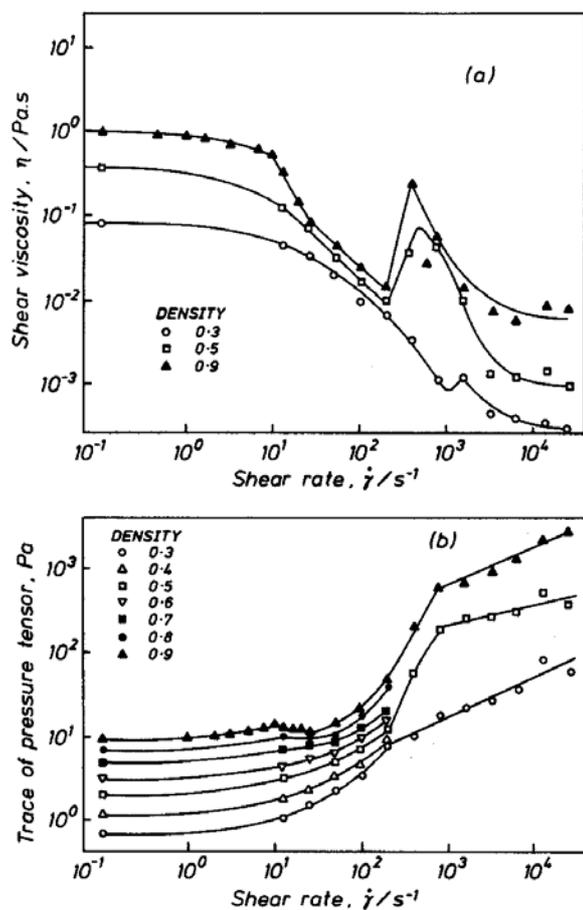


Fig. 7.24 Typical predictions from a computer simulation of a suspension in shear flow (see Barnes, Edwards and Woodcock 1987). Note: density is normalised using particle parameters. (a) Viscosity versus shear rate, showing the qualitative features of Fig. 7.1; (b) Shows the trace of the stress tensor. This osmotic-type pressure results in particle migration to regions of lower shear rate.