

## 실리카 입자 분산계의 광유변학적 거동과 미세구조의 변화

이재동 · 양승만<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1997년 5월 21일 접수, 1997년 7월 23일 채택)

### Rheo-Optical Behaviors and Microstructural Changes in Silica Particle Dispersions

Jae-Dong Lee and Seung-Man Yang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 21 May 1997; accepted 23 July 1997)

#### 요 약

단분산 실리카 입자를 제조하여 실리카 분산액이 가지는 광유변학적 거동을 해석하였다. Stober 등이 개발한 솔젤법을 이용하여 단분산의 실리카 입자가 제조되었으며 암모늄 수산화물의 농도를 변화시키면서 입자의 최종 크기를 조절할 수 있었다. 또, 실리카와 같은 굴절률을 갖는 에틸렌글리콜과 글리세린의 50:50 혼합물을 분산매로 이용하여 투명한 분산액을 제조할 수 있었다. 실리카 입자의 질량백분율이 30%와 50%인 분산액 모두 비뉴턴거동인 전단담화(shear thinning) 현상을 보였으며 입자의 농도가 증가할수록 이러한 경향은 더욱 뚜렷하였다. 고안된 두 개의 광학배열을 이용하여 유체의 흐름에 의하여 분산계가 가지는 이색도(dichroism)를 측정하였으며 이를 이용하여 이색도와 복굴절(birefringence)을 모두 가지는 시료의 광유변학적 물성 측정 가능성을 확인하였다. 측정된 이색도는 30% 분산계의 경우 입자의 크기에 커다란 영향없이 비슷한 거동을 나타내었으며 흐름장의 세기가 증가할수록 분산액의 미세구조 변화가 커짐을 확인하였다. 질량백분율 50% 분산액의 경우 미세구조의 변화는 더욱 복잡해져서 전단율의 변화에 따른 이색도 부호의 변화와 함께 복잡한 완화거동을 보여주었다. 이는 분산액 내에서 입자들이 응집체(cluster)와 같은 미세영역을 형성한다는 것을 보여주며 이는 이색도 측정과 흐름장의 정지시에 나타나는 다중산란현상을 통해서 확인되었다.

**Abstract**—Rheo-optical behaviors of dispersions of monodispersed silica particles were investigated. Monodispersed silica was prepared by the sol-gel method proposed by Stober *et al.* and the final particle size was obtained through the control of ammonium hydroxide concentration. Also, the transparent dispersion was prepared by dispersing the silica particles in the index-matching solvent which was composed of 50:50 mixture of ethylene glycol and glycerin. All silica dispersions of 30% and 50% by weight exhibited the non-Newtonian behaviors such as shear thinning although they were dispersed in Newtonian medium. Furthermore, the deviation from Newtonian behavior was pronounced when the particle concentration was increased. With two different optical alignments designed in the present study, the flow-induced dichroism was measured. And the simultaneous detection of the dichroism and birefringence was shown to be possible for the sample which possesses both of the rheo-optical properties. The measured dichroisms for 30% dispersions showed that the microstructure evolution was enhanced especially at high shear rates. For 50% dispersion, the microstructural transition becomes more complicated and the sign of dichroism was changed with long relaxation behaviors. This is owing to the formation of micro-domain as cluster in microscale. The result was also checked by dichroism and multiple scattering after flow cessation.

**Key words:** Silica Dispersion, Shear Thinning, Rheo-Optics, Dichroism, Microstructure Evolution

#### 1. 서 론

입자분산계는 여러 분야에서 산업적으로 매우 중요한 부분 중의 하나이다. 페인트, 복합재료, 세라믹 재료, 고분자 재료 등은 물론이고 의학과 환경 분야에도 응용되고 있다. 그러나 균일한 상을 가지는 계와는 달리 입자들이 유체에 분산되어 존재하는 것이므로 이들

에 의해서 나타나는 현상은 분산력, 정전기력 및 화학반응 등의 다양한 상호작용을 내포하고 있으므로 정량적인 해석이 매우 복잡하다. 특히, 입자가 1 $\mu\text{m}$ 이하의 크기를 가지면서 유체에 분산되어 있는 계는 입자의 브라운운동이 중요하게 되어 더욱 복잡해지며 소위 "콜로이드"라는 용어를 써서 새로운 복합유체계(complex fluids)로 분류되고 있다. 산업 전반에서의 많은 이용과 입자분산계가 나타내

는 복잡성이 있는 만큼 이 분야의 많은 연구가 진행되었고 지금도 상당수의 과학자와 공학자들이 연구를 수행하고 있다[1-4].

일반적으로 입자분산계의 특성은 입자의 크기와 분산상의 물성에 크게 의존한다. 비교적 커다란 입자의 경우에는 입자간의 상호작용 외에도 중력장하에서의 침강이 중요하게 작용한다. 반면에 미세한 입자들은 중력의 영향을 거의 받지 않으므로 입자의 표면성질과 브라운운동에 의한 확산이 중요해진다. Einstein은 이를 인식하고 희박 용액의 분산계가 가지는 점도를 통계역학적 방법을 이용하여 이론적으로 계산하였다[5]. 수학적 방법과 전산기술의 발달로 인하여 농도가 높은 분산계의 해석도 차츰 가능해지게 되었으며 상당부분에 대하여 많은 이해가 진행되었다. 그 대표적인 연구자가 Batchelor와 Brady이며 이들은 각각 통계역학을 통한 수학적 이론과 컴퓨터에 의한 접근을 통하여 분산계에 미치는 상호작용 및 입자분산계가 가지는 물성을 성공적으로 예측하였다[6-8]. 그러나 실제 분산계의 경우, 입자사이의 상호작용, 크기, 크기분포, 물폴로지 및 외부흐름장 등 복잡한 인자들로 구성되어 있으므로 단순화된 이론으로만 설명하기는 부족하다. 특히 분산액은 뉴턴유체에 분산되어 있더라도 입자의 농도가 증가함에 따라서 용매의 뉴턴거동과는 다른 전단담화(shear thinning) 혹은 전단탁화(shear thickening)와 같은 비뉴턴성 거동(non-Newtonian behavior)을 보이며, 농도가 높아질수록 이러한 경향은 더욱 뚜렷하다[3, 7-11]. Hoffman은 고농도 입자분산계의 거동을 분석하여 농도와 전단율(shear rate)에 따른 점도의 거동에 대하여 체계적인 실험을 수행하였다[9]. 그는 초기의 낮은 전단율에서는 입자가 브라운 포텐셜로 인하여 무작위(random) 운동을 하므로 외부 흐름장에 커다란 영향을 받지 않으나 흐름장의 세기가 증가함에 따라서 흐름 방향으로 배열하게 된다고 설명하고 더욱 강한 흐름장에서는 망상구조와 같은 복잡한 구조를 형성하면서 점도를 증가시켜 전단담화에서 전단탁화로의 전환인 order-disorder transition을 보인다고 제기하였다[9]. 이와같은 가설은 최근에 와서 실험적으로 확인되고 있으며 이를 보완하기 위한 새로운 해석도 도입되기도 하였다. 최근에 Boersma 등은 고농도 분산계가 흐름장에 대하여 입자간 힘과 전단힘의 균형에 의해서 미세구조의 변화를 보인다고 하였고, 반면에 Laun 등은 소각도중성자산란법(small angle neutron scattering, SANS)을 이용하여 유변학적 결과와 비교분석하여 order-disorder transition을 보이면서 이보다는 더욱 복잡한 현상이 포함되어 있음을 설명하였다[10, 11].

요즈음 개발되기 시작한 많은 광학장치를 이용하여 흐름계가 가지는 미세구조 해석을 위한 여러 장치들이 등장하였다. 특히 광학적 접근은 빠른 실험시간, 세밀한 측정 및 미세구조의 수준에서 직접적으로 해석하므로 매우 용이하며 중요한 정보를 얻을 수 있다[12, 13]. 특히 입자가 가지는 배향 및 미시적 수준에서의 상호작용을 측정할 수 있으므로 최근 각광을 받고 있으며, 거시적 수준에서 측정되는 유변학적 결과와 연결하여 해석하려는 광유변학(rheo-optics)적 연구가 한창 진행 중이다[12]. 입자분산계의 광유변학적 연구는 최근의 Frattini와 Fuller의 연구가 그 시초이며 이들 연구팀에 의해서 많은 연구와 광학적 방법이 제기되었다[13-15]. 특히 그들은 흐름장에 따른 전이거동을 보기 위하여 광탄성변조기(photoelastic modulator, PEM)를 도입하였고 분산액이 가지는 복굴절(birefringence)과 이색도(dichroism)를 동시에 측정할 수 있는 장치적인 방법도 처음 고안하였다. 이러한 광유변학적 연구는 고분자 재료에도 많은 연구가 수행되었으며 Kishbaugh와 McHugh는 고분자 용액이 보이는 전단탁화 거동을 흐름에 의하여 유도된 이색도와와의 관계로 해석하기도 하였다[16, 17]. 또 Bender와 Wagner는 입자 분산액이 고분자 재료와는 달리 낮은 배향성으로 인하여 고분자 용액 혹은 용융액에 비해 매우 작은 복굴절을 나타내므로, 복굴절을 이용하는 기존의 응력-광

학관계식(stress-optical rule)을 만족시킬 수 없음을 파악하여 이론적인 방법으로 이색도의 결과와 응력(stress)의 결과를 이용하는 새로운 식을 제기하였다[18, 19]. 특히 이들의 결과는 응력-광학관계식을 분산액이 가지는 열역학적인 기여와 수력학적인 기여로 분리하여 적용하였고 올바른 관계는 브라운운동의 영향에 의한 열역학적인 기여에 의해서 얻어진다고 보고하기도 하였다. 그러나 이들의 연구는 대부분 고분자 용액 혹은 고분자 라텍스 입자 등의 재료를 사용하였으며 그들이 제기한 이론의 설명에 편중되어 있어서 입자분산계의 흐름장에 의한 미세구조 변화에 관한 해석은 아직도 부족한 실정이다. 이와 같은 이유로 입자분산계가 가지는 광유변학적 이론과 실험을 통한 미세구조 변화를 체계적으로 조사하고 이와 거시적 물성과의 연결 및 최종 물성의 조절은 매우 필요하다.

본 연구에서는 입자분산계가 가지는 유변학적 물성과 광학적 물성을 흐름장 하에서 미세구조의 변화와 관련하여 분석하였다. 입자는 단분산의 제조 및 크기조절이 용이한 솔젤법을 통해서 제조하며, 광학실험을 위해서 분산상태에서 빛의 산란 없이 통과가 가능한 분산액을 얻기 위해 필수적인 굴절률이 입자와 같은 분산매를 택하여 실험을 수행하였다. 거시적인 미세구조 변화를 조사하기 위하여는 단순전단흐름장과 동적전단흐름장을 주는 레오미터에서 입자분산계 거동조사를 수행하였다. 또, 분산액이 흐름과 동시에 나타내는 흐름에 의하여 유도되는 복굴절과 이색도를 측정하기 위한 장치를 선택하며 유변학적 물성을 광유변학적 이론에 적용해서 입자분산계가 흐름장 하에서 가지는 미세구조의 변화를 확인하였다.

## 2. 이 론

굴절을 텐서( $n_{ij}$ )는 광유변학 연구에 중요하게 이용된다. 굴절률 텐서는 실수부분( $n'$ )과 허수부분( $n''$ )으로 분리할 수 있으며 각각 매질의 통과 시에 빛의 세기와 위상(phase)에 변화를 준다. 일반적으로  $n_{ij}$ 는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$n = n' - i n'' \quad (1)$$

빛이 매질을 통과하는 동안에 입력되는 신호와 출력되는 신호는 굴절률 텐서의 변화, 즉 각 성분의 차이값으로 유발된다. 여기서 굴절률 텐서의 실수부분에 해당하는  $\Delta n'$ 은 복굴절이라 하고, 허수부분의 차이값,  $\Delta n''$ 을 이색도라고 하며 각각 매질을 통과할 때 빛의 위상과 세기를 변화시킨다. 즉, 다음과 같이 주어지는 식에 의해서 파장  $\lambda$ 와 주파수  $\omega$ 를 가지는 빛은 매질의 굴절률 텐서에 의해서 주어지는 전기장 벡터(electric vector)로 바뀌게 한다.

$$E = E_0 \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{2\pi n d}{\lambda} \right) \right] \quad (2)$$

여기서  $i$ 는 허수단위를 나타내며,  $t$ 와  $d$ 는 각각 시간과 통과길이를 의미한다.

매질을 통과한 빛은 photodiode와 같은 detector로 측정이 되며 적절한 수학적 방법을 통하여 쉽게 알 수 있는 값들로 얻을 수 있다. 일반적으로 완전 편광된(perfectly polarized) 빛이라면 즉, 단파장이고 동일한 위상을 가지는 경우라면, Jones vector와 같은 단순한 방법으로 전기장 벡터를 나타낼 수 있다. 반면에, 부분 편광(partial polarization)되거나 유한한 분포를 가지는 파장의 분포를 가지는 빛이라면 Stokes vector와 같은 일반적인 방법으로 전기장 벡터를 표시하여야 한다. 여기서는 완전 편광된 빛을 사용하므로 Jones vector를 이용하여 결과를 분석하는 Jones calculus를 이용하여 결과식을 유도한다. Jones vector는 직접 측정이 불가능하므로 대부분의 광학실험

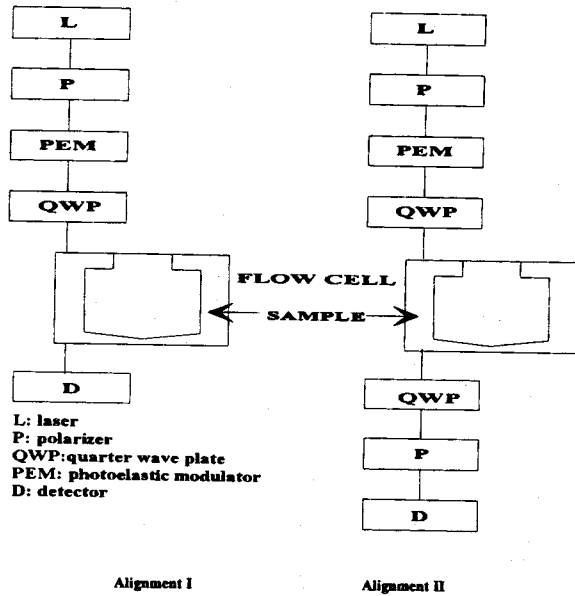


Fig. 1. Schematic representations of two apparatuses for detecting birefringence, dichroism, and orientation angles.

에서는 그 값의 세기(intensity)를 측정하며, 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$I = |E \cdot E'| \quad (3)$$

$E'$ 는 전기장 벡터  $E$ 의 켈레복소수(conjugate complex)를 나타낸다.

빛이 비등방성 물질(anisotropic material)을 통과하여 나올 때 얻어지는 신호를 원하는 값들로 쉽게 전환하기 위하여 Fig. 1과 같이 polarizer(P), analyzer(A), quarter wave plate(QWP) 및 photoelastic modulator(PEM)를 이용하여 적절히 조합하고 이들이 보이는 결과를 Jones calculus를 이용하여 정리하면 다음과 같다.

$$E_I = J_{\text{Sample}} J_{\text{QWP}} J_{\text{PEM}} J_P E_0 \quad (4a)$$

$$E_{II} = J_A J_{\text{QWP}} J_{\text{Sample}} J_{\text{QWP}} J_{\text{PEM}} J_P E_0 \quad (4b)$$

이 식을 Table 1에 나타나 있는 Jones 행렬을 대입하여 풀면 원하는 결과인 복굴절, 이색도 및 배향각도를 얻게 된다. 위식에서 I, II는

Table 1. Jones matrix of each element in optical alignment

| Optical element  | Jones matrix  |
|--|---|
| Polarizer, P   | $J_P = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$                    |
| Photoelastic modulator, PEM                              | $J_{\text{PEM}} = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e' & 0 \\ 0 & 1e' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$      |
| Sample( $\chi_1, \chi_2, \delta = \delta' - i\delta''$ ) | $J_{\text{sample}} = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e'' & 0 \\ 0 & 1e'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$ |
| Quarter wave plate, QWP                                  | $J_{\text{QWP}} = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e''' & 0 \\ 0 & 1e''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$  |
| Analyzer, A  | $J_A = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$                    |

$$e' = \exp\left(i \frac{\delta_m}{2}\right) \quad e'' = \exp\left(i \frac{\delta}{2}\right) \quad e''' = \exp\left(i \frac{\pi}{4}\right)$$

$$\text{Rotation matrix, } R(\theta) = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Table 2. Sequences of two different optical alignments and its orientation

| Alignment I                              |     |            |    |         |          |          |           |            |    |         |    |
|--|-----|------------|----|---------|----------|----------|-----------|------------|----|---------|----|
| L - P - PEM - QWP - Sample - D           |     |            |    |         |          |          |           |            |    |         |    |
| 0°                                       | 45° | $\delta_m$ | 0° | $\pi/2$ | $\chi_1$ | $\chi_2$ | $\delta'$ | $\delta''$ |    |         |    |
| Alignment II                             |     |            |    |         |          |          |           |            |    |         |    |
| L - P - PEM - QWP - Sample - QWP - A - D |     |            |    |         |          |          |           |            |    |         |    |
| 0°                                       | 45° | $\delta_m$ | 0° | $\pi/2$ | $\chi_1$ | $\chi_2$ | $\delta'$ | $\delta''$ | 0° | $\pi/2$ | 0° |

두 개의 광학배열에 해당하는 전기장 벡터를 나타낸 것이며, 각각의 배향각도는 Table 2에 주어졌다. 광탄성 변조기인 PEM은 아래에 주어지는  $\delta_m$ 의 신호로 빛을 변화시켜 시료의 측정시에 전이거동까지 측정 가능하게 한다.

$$\delta_m = A \sin(\omega t) \quad (5)$$

얻어지는 결과인 복굴절과 dichroism을 아래와 같은 방법으로 단순화시켜서 주어진 Jones calculus를 계산하면 다음의 결과식이 얻어진다.

$$\delta' = \frac{2\pi\Delta n'd}{\lambda} \quad (6a)$$

$$\delta'' = \frac{2\pi\Delta n''d}{\lambda} \quad (6b)$$

$$I/I_0 = \cosh\delta'' - \sin\delta'' \sin 2\chi_2 \sin\delta_m - \sinh\delta'' \cos 2\chi_2 \cos\delta_m \quad (7a)$$

$$I/I_0 = \frac{1}{2} [\cosh\delta'' + (\sin\delta' \cos 2\chi_1 - \sinh\delta'' \sin 2\chi_2) \sin\delta_m - (\sin\delta' \sin 2\chi_1 - \sinh\delta'' \cos 2\chi_2) \cos\delta_m] \quad (7b)$$

윗식에서 전기장벡터의 결과값과 초기값은  $I/I_0$ 의 비로 얻어지게 되며 식 (7a)는 광학배열 Alignment I을 식 (7b)는 광학배열 Alignment II를 구한 결과이다. 윗식을 이용하여  $\delta'$ 과  $\delta''$ 를 결정할 수 있으면 복굴절과 이색도를 측정할 수 있으며 이들은 베셀함수(Bessel functions),  $J_0, J_1, J_2$ 를 이용하여 나타내고, 주파수의 1배수(1 $\omega$ )와 2배수(2 $\omega$ )에 해당하는 값들을 lock-in-amplifier를 통하여 얻을 수 있다. 이때 베셀함수의 값을 결정하기 위하여 최적의 PEM 조절값을 찾고, 이를 통하여 우선  $J_0$ 를 결정한 후 이로부터  $J_1$  및  $J_2$ 의 값을 확인한다. 먼저 Alignment I에서 얻은 결과식을 보면 다음과 같이 복굴절과 그 배향각의 영향을 배제하면서 이색도를 얻게 한다.

$$R_{1\omega} = I_{1\omega}/I_{dc} = -2 \tanh\delta'' \sin 2\chi_2 J_1(A) \quad (8a)$$

$$R_{2\omega} = I_{2\omega}/I_{dc} = -2 \tanh\delta'' \cos 2\chi_2 J_2(A) \quad (8b)$$

또한, 복굴절과 이색도는 다음식으로 관계된다.

$$R_{1\omega} = I_{1\omega}/I_{dc} = 2 \frac{\sin\delta \cos 2\chi_1 - \sinh\delta'' \sin 2\chi_2}{\cosh\delta''} J_1(A) \quad (9a)$$

$$R_{2\omega} = I_{2\omega}/I_{dc} = -2 \frac{\sin\delta \sin 2\chi_1 - \sinh\delta'' \cos 2\chi_2}{\cosh\delta''} J_2(A) \quad (9b)$$

따라서, 얻어진  $\delta''$ 과  $\chi_2$ 를 Alignment II에서 얻어지는 결과식 (9a, 9b)에 대입하면 매질이 나타내는  $\delta'$ 과  $\chi_1$ 을 구하게 되어 두 개의 광학배열로부터 복굴절과 이색도를 모두 가지는 시료의 값들을 구하게 된다.

### 3. 실험

단분산 실리카 입자는 Stober 등이 제기한 솔젤법을 이용한 액상반응을 통해서 제조한다[1, 2]. 반응물인 tetraethylorthosilicate(TEOS)와 물을 염기촉매인 수산화암모늄(ammonium hydroxide) 용액의 농도

를 조절하며 반응시켜 구형의 실리카 입자를 제조한다. 분산액이 가지는 점탄성(viscoelasticity) 현상과 광유변학적 거동을 조사하기 위하여 실리카 입자와 글리세린(Gly)의 50:50 혼합물을 제조하고, 여기에 제조된 입자를 분산한다. 혼합물 내에 잔존하는 물, 알코올 및 부반응물을 제거하기 위하여, 120 °C에서 증발법(evaporation method)을 사용한다. 제조된 시료의 크기는 동적광산란법(dynamic light scattering, DLS)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 조사하고, 분산액은 질량백분율을 30 wt%와 50 wt%가 되도록 각각 제조한다.

분산액이 가지는 유변학적 거동을 조사하기 위하여 HAAKE viscometer를 이용하여 steady shear에 대한 거동을 조사하고, ARES (Advanced Rheometric Expansion System)를 사용하여 주기적 진동 흐름하에서 동적 거동을 조사하였다. 흐름장 하에서 복굴절과 이색도를 동시에 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 두 개의 광학 배열을 이용하였다. 레이저 원으로는 633 nm인 단파장의 HeNe 레이저를 이용하고 Alignment II를 이용하여 결과분석을 위한 PEM 조절값과 두 베셀함수의 값을 얻은 후에 Alignment I에서 분산액이 가지는 dichroism과 배향각을 측정하였다. Alignment II에서 얻어진  $J_1(A)=1.87$ ,  $J_2(A)=1.43$ 은 PEM 조절값이  $A=506$ 일 때 해당되며 그 비  $[J_1(A)/J_2(A)]$ 가 이론값인 1.2에 가까운 1.3을 나타내었다. 분산액이 채워진 flow cell은 coaxial cylinder 형태로 제작하였고, 장치의 설계에 의해서 야기되는 Taylor instability을 억제하기 위하여 외부 실린더가 회전하도록 하였다. 사용되는 flow cell의 optical path length,  $d$ 는 45 mm이고 두 실린더 사이의 gap은 3 mm이다. 또, 컴퓨터에 의하여 제어되는 모터를 이용하여 시료에 부과되는 전단율을 0-271(1/sec) 범위의 값을 나타내도록 조절하고, photodiode로 읽혀진 신호는 두 개의 lock-in-amplifier와 oscilloscope를 통하여 분석한다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 실리카 분산계의 제조

솔젤법을 통하여 실리카 입자를 제조하였고, 염기촉매의 환경하에서 구 모양의 형태 및 최종적인 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다. 최종적인 입자의 크기는 사용되는 염기의 농도와 물 및 TEOS의 농도에 크게 의존하였으며 또한 반응 매체로 이용되는 알코올의

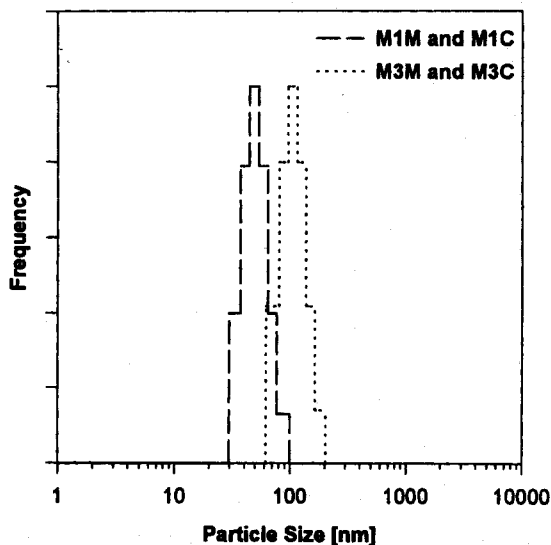


Fig. 2. Particle size and distribution of M1 and M3 in DLS.

종류에도 크게 영향을 받음을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 실리카 입자는 구형의 입자 형태를 유지하며, 빛의 통과에 커다란 영향을 주지 않는 범위의 크기인 10 nm정도의 크기에서부터 200 nm정도의 범위를 가지도록 제조하였다. Fig. 2는 점탄성 거동과 광유변학적 특성을 조사하기 위해 실험에 사용된 두 시료의 동적광산란법(DLS)에 의한 입자의 크기와 그 분포를 보여주고 있다. 제조된 입자의 크기는 50 nm정도의 M1과 110 nm정도의 M3로 나타났다. 투과전자현미경(TEM)에 의한 크기는 이보다 조금 작은 정도의 크기를 보여주었으며, 이들의 물폴로지는 글리세린이 같도록 조절된 분산매인 EG/Gly 용액에 분산을 시킨 경우에도 거의 비슷한 형태를 유지하고 투명성을 가짐을 확인하였다. DLS는 입자를 용액에 희석하여 측정하므로, 입자의 수력학적 크기를 측정하게 되는 반면에, TEM은 carbon coated copper grid 위에 놓이는 입자를 측정하므로 측정 시의 강한 전자선의 영향에 의해 입자의 표면에 수축이 일어나게 되고, 이로 인해 두 측정값의 차이가 발생하게 된다.

##### 4.2. 실리카 입자분산계의 유변학적 거동

일반적으로 입자분산계의 유변학적 거동은 주어진 흐름장의 크기에 따라서 뉴턴거동, 전단담화 및 전단탄화의 복잡한 경향을 보여

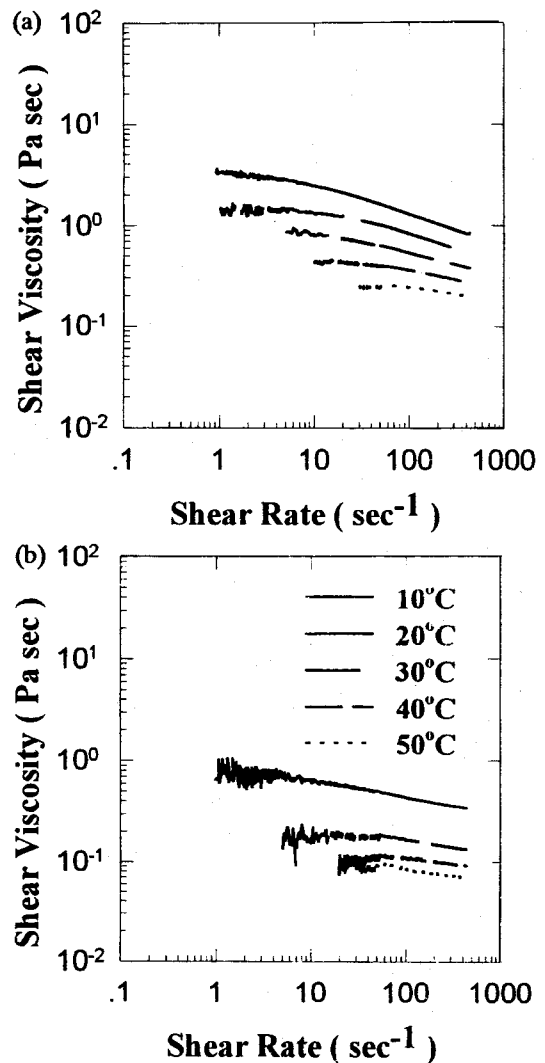


Fig. 3. Shear viscosity of M1M (a) and M3M (b) as a function of applied shear rates at various temperatures.

준다. 이와 같은 거동은 분산계의 농도가 증가할수록 더욱 뚜렷해지며, 분산계가 가지는 입자간의 상호작용과 미세구조의 변화에 크게 관련을 가지고 있음은 이미 알려져 있다[3-11]. 저농도의 입자분산을 가지고 있는 분산액은 뉴턴거동에서 크게 벗어남을 보이지 않으며, Einstein, Batchelor 등에 의해서 이론적으로 정리되었다[5,6]. 그러나 분산 입자의 농도가 증가하면, 이러한 뉴턴거동은 낮은 전단율의 범위에서만 나타나고, 전단담화와 전단탄화와 같은 거동을 보이기도 한다. Fig. 3의 온도와 전단율에 따른 M1M과 M3M의 점도결과를 보면 초기의 뉴턴거동이 전단율의 증가에 따라 점도가 감소하는 전단담화의 현상을 보임을 확인할 수 있다. 특히, 분산매인 EG/Gly 용액처럼 뉴턴유체에 분산되어 있음에도 불구하고 도료, 고분자 용액 및 무기 입자분산계에서 자주 나타나는 비뉴턴성 거동이다. 이는 분산액 내에서 입자들이 브라운운동(Brownian motion)에 의한 확산(diffusion)과 흐름장의 세기에 의한 미세구조의 변화가 경쟁적으로 일어나기 때문이다.

이러한 유변학적 물성 변화는 미세구조의 변화와 밀접한 관련을 가지고 있으며 분산액이 가지는 점도 거동을 통하여 쉽게 이해할 수 있다. 또한 Fig. 3의 결과로부터 점도의 변화는 온도에 대하여 아레니우스 형의 함수관계를 가지므로 온도 증가에 따라 감소하는 현상

을 관찰할 수 있다. 이는 브라운운동에 대한 온도의존도에 기인하는 것으로서 온도가 증가함에 따라 분산계의 입자분포가 무작위해지며 점도가 크게 감소된다. 반면 Fig. 4를 보면, 고농도인 M1C, M3C의 경우 초기부터 뉴턴거동은 거의 보이지 않으며 상당히 전단담화의 경향을 보임을 확인할 수 있다. 또한, 이 점에는 온도에 대한 영향이 무시할 수 있을 정도로 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 농도가 증가할수록 입자들의 자유로운 브라운운동이 상당한 제약을 받으며 이로 인하여 온도가 증가하여도 입자 개개가 움직일 수 있는 가능성은 크게 제한된다는 것을 의미한다. 따라서 질량백분율이 50%의 두 분산액인 M1C와 M3C는 30%의 예와는 달리 온도의 변화에 상당히 둔감해짐을 확인할 수 있다. 이러한 거동은 다음과 같이 점성력의 크기와 브라운운동의 크기에 대한 비로 정의되는 Peclet 수를 통해서도 쉽게 짐작할 수 있다.

$$Pe = \frac{6\pi\eta_b \dot{\gamma} a^3}{kT} \quad (10)$$

여기서  $k$ 는 볼츠만상수이고  $\eta_b$ 는 용매의 점도이며  $a$ 와  $T$ 는 각각 입자의 반지름과 절대온도를 나타낸다. M1C와 M3C의 경우  $Pe$  수는 대략  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  정도의 크기로 작은 값이나 농도의 증가에 따라 제

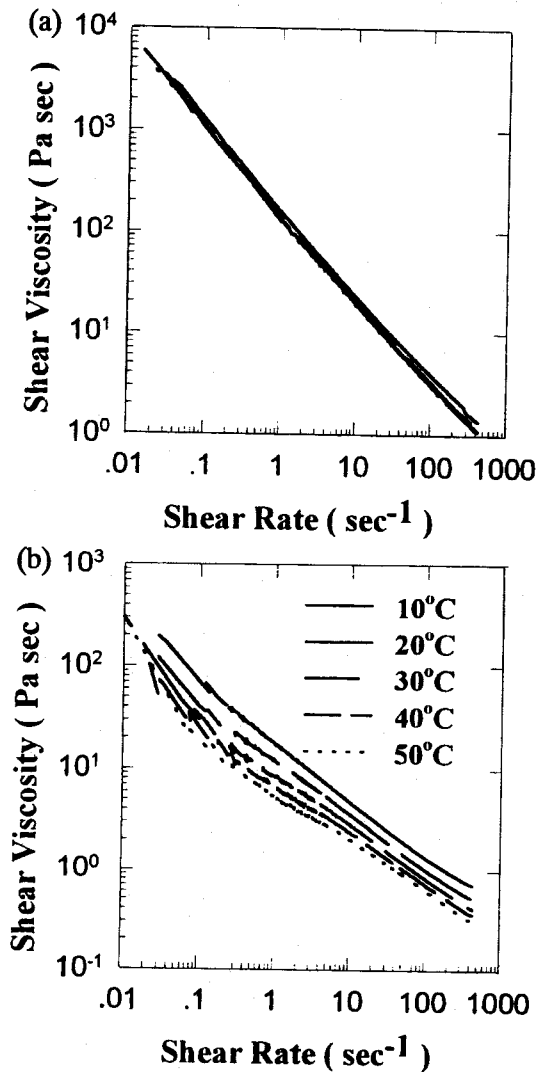


Fig. 4. Shear viscosity of M1C (a) and M3C (b) as a function of applied shear rates at various temperatures.

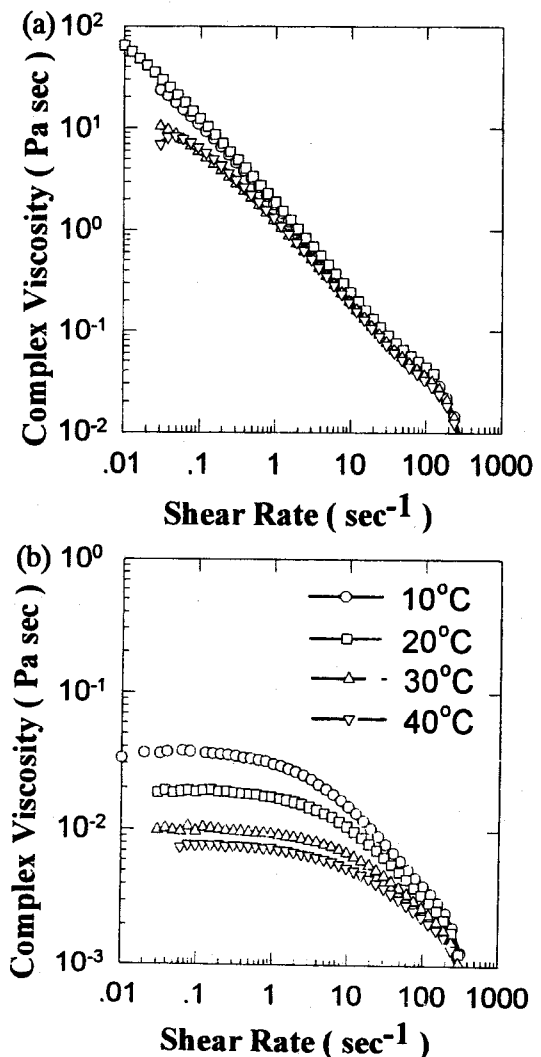


Fig. 5. Complex viscosity  $\eta^*$  of M1C (a) and M3C (b) as a function of applied shear rates at various temperatures.

한되는 입자의 브라운운동으로 인해서 분산액은 비뉴턴거동을 더욱 뚜렷하게 나타냄을 확인할 수 있다. 특히 M1C의 경우 이러한 효과는 더욱 뚜렷하다. 이의 보충적인 확인을 위하여 동적레오미터인 ARES를 이용하여 복합점도(complex viscosity)를 측정하였다. Fig. 5는 ARES에서 측정한 복합점도의 결과를 보여준다. 즉, 뉴턴영역의 경우 온도의 영향은 크게 나타난다. 그러나 shear thinning의 영역에서는 여러 온도에서의 결과가 온도에 거의 영향이 없이 한 곡선의 형태로 얻어지는 것을 볼 수 있다. 따라서, 온도의 영향을 정확히 확인하기 위해서는 zero-shear-viscosity를 측정하여야 함을 알 수 있었다.

#### 4.3. Semidilute 실리카 입자분산계의 광유변학적 거동

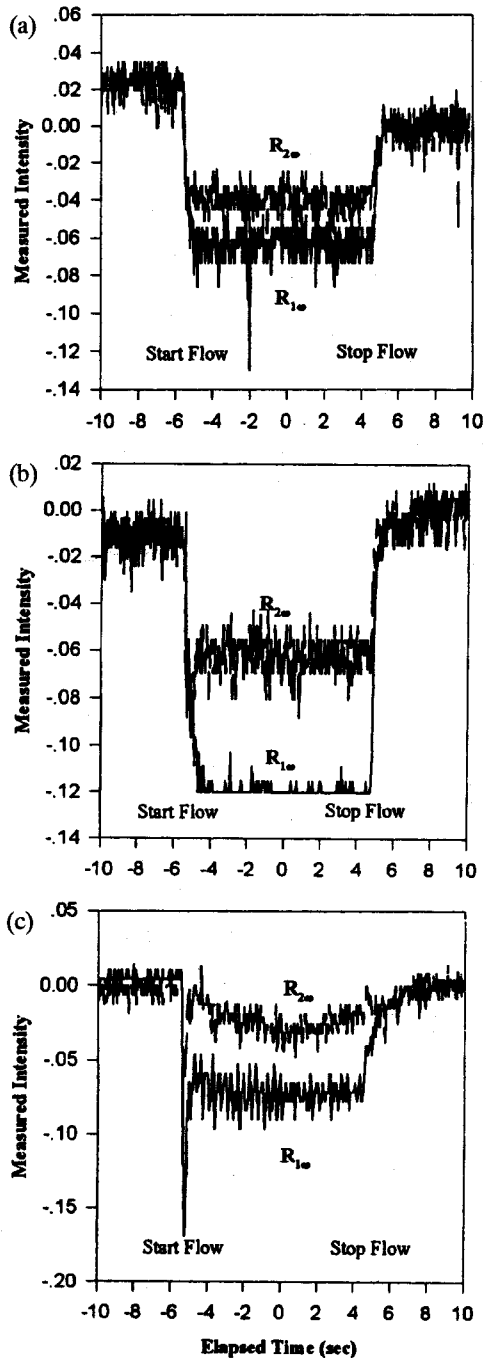


Fig. 6. Detected  $R_{10}$  and  $R_{20}$  signals for M1M (a), M3M (b) and M3C (c) read in oscilloscope at shear rate 113.3 (1/sec).

흐름장에 의하여 유도되는 분산계의 이색도와 복굴절은 입자들의 미세구조를 규명하는데 이용될 수 있다. 일반적으로 약한 흐름에서는 브라운운동에 의하여 입자들이 외부 흐름에 의한 변형으로부터 빠르게 복원된다. 그러나 입자의 농도가 높아지고 흐름장의 세기가 증가하면 분산되어 있는 입자들이 흐름 방향으로 배열하게 되고 이들의 영향에 의해서 광유변학적 특성이 변화하게 된다. 컴퓨터에 의해서 제어되는 모터를 이용하여 흐름장의 세기를 조절하고 이때 얻어지는 결과를 이론식으로 해석하면 입자들이 가지는 미세구조를 미시적인 수준에서 측정하게 된다. 먼저 Fig. 6은 Alignment I에서 전단율이 113.3  $\text{sec}^{-1}$ 인 Couette흐름하에서 세 분산액인 M1M, M3M 그리고 M3C의  $R_{10}$ 와  $R_{20}$  변화를 oscilloscope에서 읽은 결과이다. 각각의 경우 모두 흐름이 주어졌을 때, 정지상태의 경우와는 다른 신호를 보여주고 있다. 특히, 농도가 높아진 M3C의 경우 흐름이 시작되는 초기의 유도기에 커다란 overshoot를 보여주고 있으며 흐름이 멈추었을 경우에도 다른 분산액과는 달리 느린 완화거동을 보이면서 초기상태로 돌아감을 확인하였다. 이러한 거동은 입자의 농도가 증가함에 따라서 커지며, 분산액이 가지는 완화시간의 증가와 커다란 관련이 있음을 알 수 있다. 또한, 같은 분산액내에서도 전단율이 증가할수록 이러한 경향은 뚜렷해짐으로, 분산액이 가지는 시간척도(time scale)보다 주어지는 외부 흐름장의 시간척도가 중요하게 작용하는 것을 볼 수 있다.

정지되어 있는 경우의 분산입자들은 아무런 이색도를 보이지 않는다. 그러나 흐름이 시작되면 입자들은 흐름방향으로 배열되고 각각의 전단율에 따라서 이색도를 보인다. M1M, M3M 모두 흐름의 크기가 증가할수록 이색도가 증가되는 경향을 알 수 있다. 두 분산액 모두 음(-)의 이색도를 보이고 있으며, 이는 운동량 전달의 방향으로 편광된 빛의 흡수가 증가함을 알려준다. 또한 이러한 경향은 흐름장의 세기가 증가할수록 더욱 현저해짐을 확인할 수 있다. 입자가 가지는 배향각의 경우에는 두 분산액 모두  $30^\circ$  근처의 값을 보임을 볼 수 있다. 이로부터 입자들이 한 방향으로 배향됨을 확인할 수 있다. 그러나 입자 배열의 배향은 복굴절과 크게 관련되어 있으므로 Alignment II로부터 얻어진 복굴절 결과를 해석하여 설명하는 것이 타당하다. 또한, 광학축(optical axis)은 flow cell의 기하학적인 특성에 의해서 입자배열 방향과 빛의 통과 축사이에서의 차이를 나타내며 역회전 흐름장을 이용하여 이 정도를 정확히 얻을 수 있다고 한다[13]. 따라서 보다 정확한 입자들의 배열 각도를 얻으려면 복굴절로부터 얻은 각과의 보정이 필요하고 함께 사용된 flow cell의 특성에 의한 광학축의 고려가 필수적이다.

최근 물질이 가지는 미시적 거동인 광학적 특성과 거시적 거동인 응력(stress)을 연결하는 응력-광학관계식의 연구가 많이 진행 중이다[12-19]. 또 이의 관련성을 통하여 미세구조의 예측 혹은 측정상 어려움이 있는 시료의 측정을 대체할 수도 있다. 이러한 응력-광학관계식은 다음과 같은 식으로 쉽게 표시될 수 있다.

$$n_{ij} - n_a \delta_{ij} = C(T_{ij} + p\delta_{ij}) \quad (11)$$

여기서  $C$ 는 응력-광학계수,  $n_a$ 는 정지상태의 굴절률, 그리고  $T_{ij}$ 는 응력텐서,  $p$ 는 수력학적 정압이다. 위의 식을 통해 시료가 가지는 복굴절과 배향각도를 이용하여 그 값을 연결할 수 있다. 전단응력과 일차수직응력편차(first normal stress difference)는 다음과 같은 관계식으로 계산된다.

$$T_{12} = \frac{1}{2C} \Delta n' \sin(2\chi_1)$$

$$T_{11} - T_{22} = \frac{1}{C} \Delta n' \cos(2\chi_1) \quad (12)$$

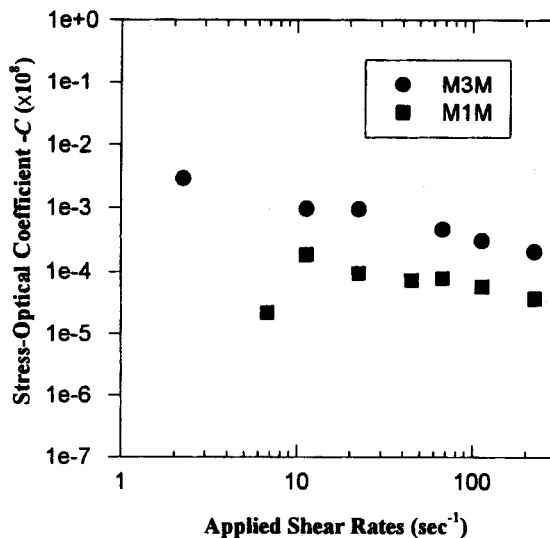


Fig. 7. Measured stress-optical coefficient of M1M and M3M from measured dichroism.

이론적으로  $C$ 는 상수로서 두 결과식을 관계지을 수 있다. Fig. 7은 실험을 통해서 얻어진 stress-optical coefficient를 보여준다. 그러나 이론적으로 기대되는 상수값이 아니라 전단율에 따라서 변화하는 경향을 볼 수 있다. 이는 전단율의 증가에 따라 입자들의 브라운운동보다는 수력학적 상호작용의 증가에 기인한 것으로 보인다. 최근의 Bender와 Wagner의 이론은 이를 지지해주는 연구결과를 보고하였다[18, 19]. 그들은 입자에 작용하는 두 영향인 수력학적 힘과 브라운운동에 의한 열역학적 힘을 분리하여 새로운 개념의 광유변학적 관계를 제시하였으며, 동시에 분산계와 같이 복굴절값이 매우 작은 경우의 계에서도 이색도를 이용하여 광유변학적 관계를 나타낼 수 있음을 제시하였다. 또, 분산계가 보여주는 광유변학적 관계는 열역학적인 힘들과의 관계로 나타내어지는 것이므로 수력학적인 힘이 증가하면 이의 이론이 크게 어긋나게 됨을 흐름장에서의 전단점도에 대한 다음과 같은 식을 써서 나타내었다.

$$\eta_{total} = \eta_{thermo} + \eta_{hydro} = \frac{1}{C} \left( \frac{\Delta n''}{\dot{\gamma}} \right) + \eta_{hydro} \quad (13)$$

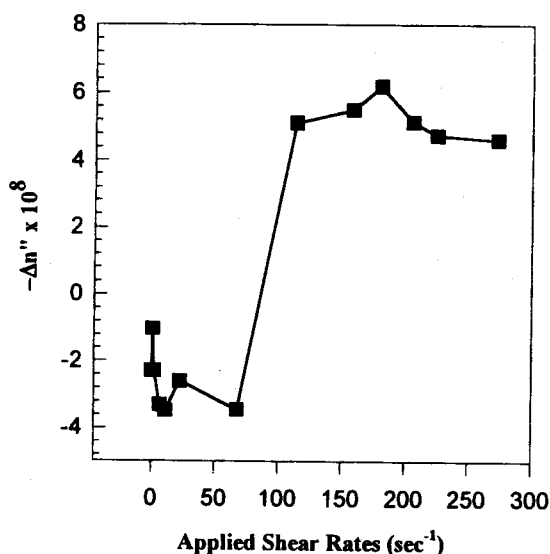


Fig. 8. Measured dichroism of M3C as a function of shear rate.

따라서 흐름이 강해질수록 수력학적 힘이 증가하게 되어  $C$ 가 일정하게 측정되지 않는 것은 당연하며 보다 정확한 응력-광학계수,  $C$ 를 얻으려면 두 영향을 분리하여서 대입해야 함을 제기하였다.

#### 4.4. 농축된 실리카 입자분산계의 광유변학적 거동

M3C와 같이 입자의 농도가 높은 분산계의 경우 semidilute 입자 분산계와는 조금 다른 현상을 나타내었다. Fig. 8에 나타난 것과 같이 낮은 전단율의 경우 이색도는 양의 값을 보이고 전단율이 증가함에 따라 그 부호가 반전되었다. 이러한 거동은 블록공중합체, 고분자블렌드, 고분자 용액 등 미시적인 크기에서 상분리를 가지고 있는 경우에 나타난다고 알려지고 있다[12]. 전단율이 매우 높은 경우 이러한 미세 상분리의 영향은 수력학적 힘에 비해서 무시될 만큼 작다. 그러나 낮은 전단율의 경우에는 커다란 영향을 나타낸다. 또한 이는 낮은 전단율의 경우 미세영역(microdomain or cluster)의 형태 효과(form effect)가 증가하여 최종적인 이색도에 지배적인 영향을 가져다 줌을 나타낸다. Fig. 9는 시료 M3C에 일정한 전단변형률을 가할 때 시간이 경과함에 따른  $R_{10}$ 와  $R_{20}$ 의 결과이다. 이들이 보여주는  $R_{20}$  신호는 semidilute 분산액과는 달리 흐름장의 세기에 따라 커다란 차이점을 보여준다. 특히 낮은 전단율의 경우  $R_{20}$ 는 양의 값을

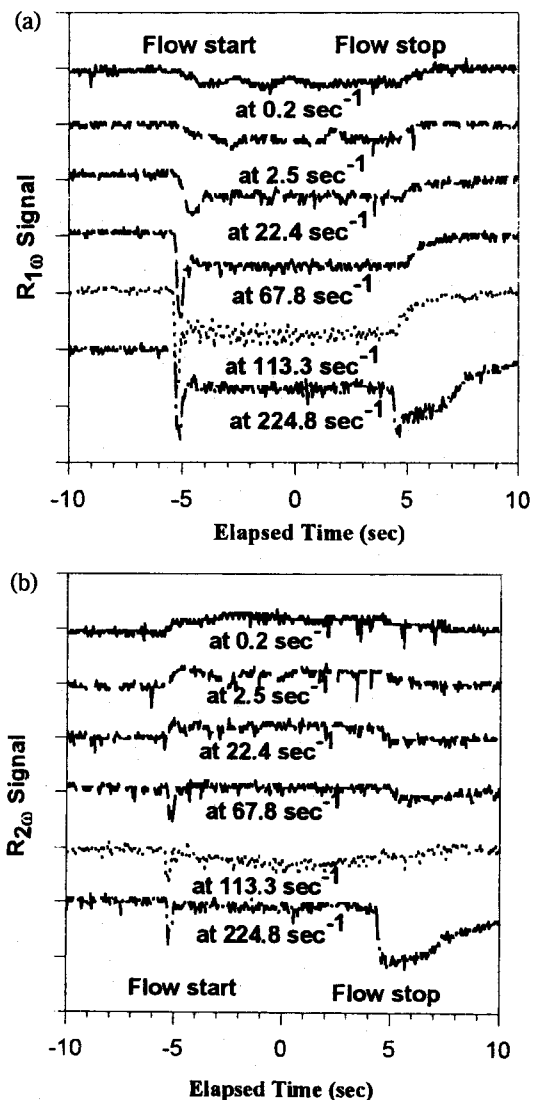


Fig. 9.  $R_{10}$  (a) and  $R_{20}$  (b) signals of M3C read in oscilloscope.

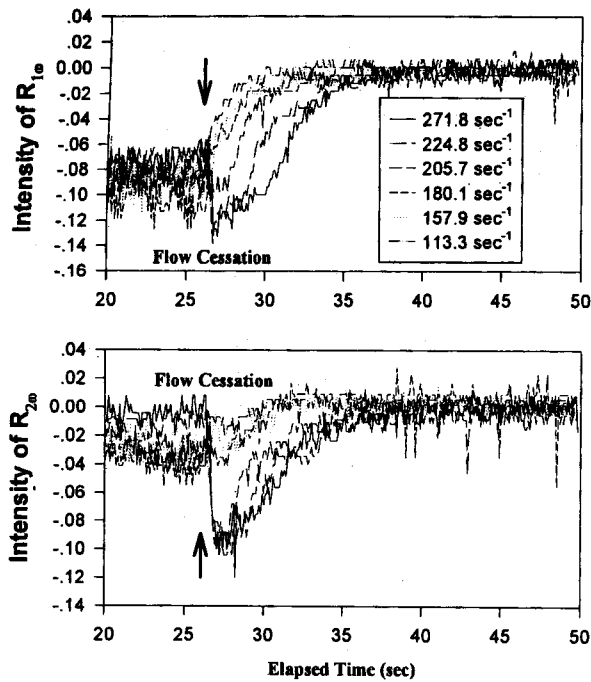


Fig. 10. Relaxation behavior of M3C after flow cessation at  $R_{10}$  and  $R_{20}$  signals.

나타내며 일정 크기 이상의 전단율이 주어질 경우에 semidilute 분산액처럼 음의 값을 나타내준다. 이는 흐름장의 크기와 분산액이 나타내는 형태이색도(form dichroism)에 의한 영향이며 흐름의 크기가 증가하면 이러한 거동은 semidilute의 경우와 유사해진다. 또, 전단율의 증가에 따라 이색도의 급격한 부호변화를 수반하게 되며, 이러한 현상은 분산액 내에서 미세 상분리가 존재함을 암시해 주는 것이다 [12].

분산액에서 완화시간이 짧으면 외부 흐름이 정지할 경우 신속히 복원됨을 보여준다. 그러나 커다란 완화시간을 가지는 분산액은 주어진 흐름장이 제거된 뒤에도 완만하면서도 느린 복원을 보이게 된다. 농도가 진한 분산액의 경우 긴 완화시간을 가지므로 외부의 변형에 대하여 지연거동(retarded behavior)과 overshoot를 나타낸다. Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 고농도의 분산액은 semidilute 분산액과는 달리 긴 유도시기(induction period)를 보인다. 또한 초기에 관찰되는 overshoot와 긴 지연시간은 M1M 및 M3M과는 비교된다. 더구나 강한 흐름장에서는 더욱더 긴 완화시간을 가짐은 당연하다. Fig. 10은 이러한 사실을 잘 설명해 준다. 그러나 흐름이 멈춘 후에  $R_{10}$ 과  $R_{20}$ 는 특이한 거동을 보인다. 이러한 현상은 Hongladarom and Burghardt에 의해서 관찰되었으며 이는 microdomain을 가지는 polymer liquid crystal이 흐름이 멈춘 후의 전이상태에서 미시적인 수준의 cluster 상호간의 충돌과 이로 인한 multiple scattering과 유사한 영향이라고 보고하였다[20]. 또 이전에 언급한 것처럼 미세 상분리가 존재하는 계에서 이색도의 부호가 변화한다는 사실과 일치함을 알 수 있다[12].

## 5. 결 론

본 논문은 실리카 입자분산액의 제조와 그의 유변학적 거동 및 광유변학적 거동에 관하여 해석하였다. 솔젤법을 이용하여 미세크기의 실리카 입자를 성공적으로 제조하였으며 입자의 분산에 투명성을 줄 수 있는 용매인 EG/Gly 용액을 이용하여 입자의 분산시에 빛의 투과가 가능할 정도의 투명성을 얻었다. 제조된 입자분산액은 실

리카의 농도와 크기에 따라 영향을 받았으며 뉴턴유체에 분산되어 있음에도 불구하고 비뉴턴거동을 나타내었다. 또, 이러한 거동은 입자의 농도가 증가할수록 현저하였으며 온도의 영향은 비교적 적게 받음을 확인하였다. 두 개의 광학배열을 이용하여 이색도와 복굴절을 모두 가지는 분산계의 동시 측정을 확인하였으며, 주어지는 흐름장이 실리카의 분산상태에 크게 영향을 줌을 확인할 수 있었다. 특히 농도가 높은 분산액의 경우 미세구조의 변화는 복잡해져서 이색도의 측정시에 부호의 변화를 가져옴을 확인하였다. 이는 입자들이 미세영역을 이루면서 움직이는 것을 의미하며 흐름장의 세기가 증가함에 따라 이들이 복잡한 거동을 한다는 것을 알 수 있었다. 흐름이 멈춘 후에는 이들의 영향에 의해서 multiple scattering과 같은 현상이 나타남을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단(과제번호: KOSEF 951-1105-011-2) 연구비의 지원을 받아 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## 사용기호

|                 |                              |
|-----------------|------------------------------|
| $a$             | : particle radius            |
| $A$             | : PEM constant               |
| $C$             | : stress-optical coefficient |
| $E$             | : electric vector            |
| $i$             | : imaginary unit             |
| $J_0, J_1, J_2$ | : Bessel functions           |
| $k$             | : Boltzmann constant         |
| $n_{ij}$        | : refractive index tensor    |
| $\Delta n'$     | : birefringence              |
| $\Delta n''$    | : dichroism                  |
| $p$             | : hydrostatic pressure       |
| $T$             | : absolute temperature       |
| $T_{ij}$        | : stress tensor              |

## 그리스 문자

|                |  |
|----------------|--|
| $\chi_1$       | : orientation angle related birefringence  |
| $\chi_2$       | : orientation angle related dichroism      |
| $\delta'$      | : reduced birefringence                    |
| $\delta''$     | : reduced dichroism                        |
| $\delta_{ij}$  | : isotropic tensor                         |
| $\delta_m$     | : signal of PEM defined $A \sin(\omega t)$ |
| $\dot{\gamma}$ | : applied shear rate                       |
| $\eta$         | : viscosity                                |
| $\eta_s$       | : solvent viscosity                        |
| $\lambda$      | : wave length                              |
| $\omega$       | : frequency                                |

## 참고문헌

1. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press Inc., New York, USA, 1990.
2. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E.: *J. Coll. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
3. Barnes, H. A., Hutton, J. F. and Walters, K.: "An Introduction to Rheology", Elsevier Science Publishers, New York, USA, 1989.



4. Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R.: "Colloidal Dispersions", Cambridge Univ. Press, New York, USA, 1989.
5. Furth, R. and Cowper, A.D.: "Investigations on the Theory of the Brownian Movement by A. Einstein", Dover Publications Inc., New York, USA, 1956.
6. Batchelor, G.K.: *J. Fluid Mech.*, **41**, 245(1970).
7. Brady, J.F.: *J. Chem. Phys.*, **99**, 567(1993).
8. Bossis, G. and Brady, J.F.: *J. Chem. Phys.*, **91**, 1866(1989).
9. Hoffman, R.L.: *Trans. of Soc. Rheol.*, **16**, 155(1972).
10. Boersma, W.H., Laven, J. and Stein, H.N.: *AIChE J.*, **36**, 321 (1990).
11. Laun, H.M., Bung, R., Hess, S., Loose, W., Hess, O., Hahn, K., Hadicke, E., Hingmann, R., Schmidt, F. and Lindner, P.: *J. Rheol.*, **36**, 743(1992).
12. Macosko, C.W.: "Rheology", VCH Publishers, New York, 1994.
13. Fuller, G.G.: "Optical Rheometry of Complex Fluids", Oxford Univ. Press, New York, 1995.
14. Frattini, P.L. and Fuller, G.G.: *J. Coll. Interface Sci.*, **100**, 506 (1984).
15. Johnson, S.J., Frattini, P.L. and Fuller, G.G.: *J. Coll. Interface Sci.*, **104**, 440(1985).
16. KishBaugh, A. J. and McHugh, A. J.: *Rheol. Acta.*, **32**, 9(1993).
17. KishBaugh, A. J. and McHugh, A. J.: *Rheol. Acta.*, **32**, 115(1993).
18. Bender, J. and Wagner, N.J.: *J. Rheol.*, **40**, 899(1996).
19. Bender, J.W. and Wagner, N.J.: *J. Coll. Interface Sci.*, **172**, 171 (1995).
20. Hongladarom, K. and Burghardt, W.R.: *Macromolecules*, **26**, 785 (1993).