

액상 Prepolymer 와 고체입자 혼합물의 상대점도 변화

박 보 영 · 김 정 국 · 이 준 웅

대전 기계 창
(1986년 2월 1일 접수)

The Viscosity of Concentrated Suspensions in Liquid Prepolymer

Bo Young Park, Jeong Kook Kim, and Joon Woong Lee

Daejeon Machine Depot., Daejeon, Korea

(Received February 1, 1986)

Abstract: The viscosity of highly concentrated suspension in liquid prepolymer (HTPB) depends on the concentration and the distribution of the particle size. The relative viscosities of multimodal system are calculated and compared to the results obtained from the monomodal suspension. In order to get an ideal minimum viscosity of the suspension paste, each group of the particle should be monodispersed. The weight fraction of the lowest porosity, for bimodal, coincides with that of the minimum viscosity. Since the viscosity of the mixed system depends on the specific surface area of particles, their shapes should be spherical. The theoretically calculated minimum viscosity of a multimodal system coincides with the viscosity obtained experimentally when the particle size ratios are larger than 10.

서 론

Suspension rheology에 관한 연구는 Einstein^{1,2}과 그 후 여러학자^{3~8}에 의하여 정립되어 왔다.

Einstein, Guth의 suspension계 상대점도식 $\eta_r = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2$ 은 입자농도가 약 25% 이하인 경우에는 적용되나 그 이상의 높은 농도인 경우에는 잘 적용되지 않는다³. monomodal에 대한 점도식이나 이론식도 조금씩 차이가 나는데 이는 입자분포 상태가 다르기 때문이라 생각된다.

Multimodal계에서 여러 입자를 혼합할 경우 각 입자의 분포에 따라 점도가 각각 다르게 측정됨으로 입자 혼합비나 크기비도 문제가 된다. 특히 높은 입자농도를 요하는 화약류나 복합재료(composite material) 제조를 위해서는 낮은 점도가 바람직함으로 근본적으로 점도의 영향을 고려하여야 한다. 혼합(mixing), 주조(casting) 및 sus-

pension액의 처리공정을 위해서 입자농도나 입자분포에 따라서 점도가 심하게 변함으로 이에 대한 연구가 뒤따라야 한다⁴. 균일 구형 크기의 단일입자(monodispersed spherical particle size)에 대한 점도는 Robinson⁵, Williams^{3,9}, Sweeny와 Geckler³에 의하여 측정되었는데 5μ 에서 400μ 사이의 입자 크기를 사용하였다. 크기가 다른 두 입자(bimodal)를 순수한 액상에 혼합시 fine입자는 coarse입자에 비하여 유체(fluid) 역할을 한다는 가정하에 두 입자를 혼합할 경우 점도는 더욱 낮아진다. 그러므로 아주 가는 입자(very fine particle size)에서 아주 굵은 입자(very coarse particle size)순으로 N model을 선정하여 혼합할 경우에 상대점도(η_r)는

$$d\ln \eta_r = \frac{\partial \ln \eta_r}{\partial \phi_1} d\phi_1 + \frac{\partial \ln \eta_r}{\partial \phi_2} d\phi_2 + \dots$$

$$+ \frac{\partial \ln \eta_r}{\partial \phi_N} d\phi_N = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \ln H(\phi_i)}{\partial \phi_i} d\phi_i \quad (1)$$

이고 총 입자농도(ϕ_r)는

$$d \ln (1 - \phi_r) = \sum_{i=1}^N d \ln (1 - \phi_i) \quad (2)$$

이다. (1)식과 (2)식에서 $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 \dots \phi_N$ 이면 최소 상대점도를 얻을 수 있다. (1)식의 $H(\phi_i)$ 는 입자 첨가시 점도 증가 요인을 의미한다. (1)식과 (2)식에서,

$$\eta_r = (1 - \phi_r)^{-k} \quad (3)$$

으로 입자농도가 25% 이하에서 등식이 성립하며 (3)식에서 $k=3$ 일때 Farris³는 입자 model을 증가시키면서 monomodal curve로 부터 이론적으로 bi, tri, tetra, octamodal등의 상대점도를 예측하고 있다. 그러나 실제 2-4 modal system이 대표적으로 많이 이용되며 실험으로도 유용하다. shape factor(k)를 3으로 가정한 Farris는 이들 입자의 비표면적과 입자 크기 관계에서 3을 얻은 것으로 판단된다¹⁰.

실험방법

실험장치 본 실험에서는 sigma blade형의 horizontal mixer(2ℓ capacity)를 사용하여 액상 prepolymer인 hydroxyl terminated polybutadiene(ARCO. Chem. Co.,)과 CaCO_3 (대전중앙분체)를 혼합하였으며 Brookfield viscometer(HB type)를 이용하여 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 점도를 측정하였다. frequency 60cycle의 진동기를 사용하여 각 입자 두 입자를 혼합비에 따라 혼합한 입자를 100ml의 cylinder를 진동시키면서 주입하여 porosity를 구하였다.

실험 Prepolymer의 온도에 따르는 점도 변화는 Fig. 1과 같다. 그리고 중앙분체에서 구입한 CaCO_3 입자와 HTPB prepolymer의 특성은 Table 1과 같다.

Monomodal로 CaCO_3 , Fig.2(U.S. standard screen analysis)와 같은 분포의 입자를 $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 로 예열한 HTPB prepolymer와 약 40분 동안 혼합하여 monomodal curve를 구하였다. bi-

Table 1. Characteristics of Materials, HTPB and CaCO_3

Characteristics Materials	Viscosity at 40°C, Poise	Density (g/cm ³)
HTPB	25.6	0.90
CaCO_3	—	2.71

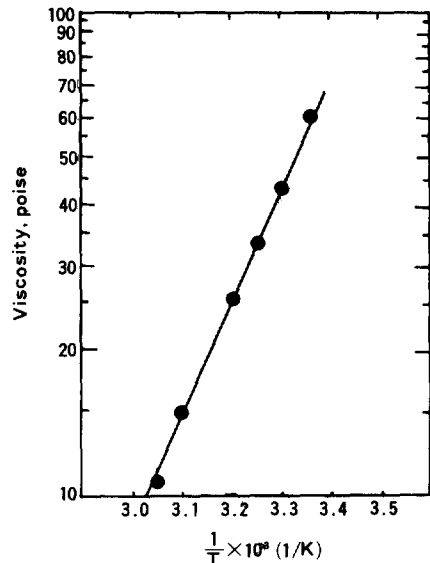


Fig. 1. Variation of the viscosity vs. temperature, unfilled prepolymer.

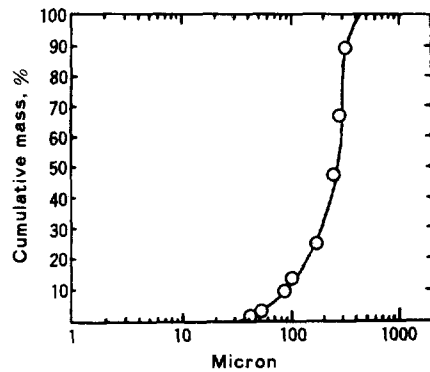


Fig. 2. The distribution of the particle size, coarse CaCO_3 .

modal 혼합은 HTPB prepolymer에 fine CaCO_3 , Fig. 3(Sedi-Graph-5000, particle size analysis)와 같은 분포의 입자를 주입하여 약 10분 동안 혼합한 다음 coarse CaCO_3 분포입자를 넣고 약 40분 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 slurry를

sample pot에 담아 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 온도를 유지하면서 점도를 측정하였다. 입자의 농도 단위는 부피 %로 취하였다.

결과 및 고찰

Monomodal Suspensions Prepolymer의 온도 ($25^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$) 변화에 대한 겔보기 활성화 energy는 약 9.8kcal/mole 이며, 40°C 에서 점도는 Fig. 1에서 25.6poise였다. 40°C 에서 prepolymer와 CaCO_3 coarse입자의 농도를 증가하면서 혼합하여 얻은 monomodal curve는 Fig. 4와 같다. 65%까지 입자농도를 증가시키면서 slurry의 점도를

측정하였으나 25%이하 저농도 입자는 침전으로 혼합이 불가능하여 Thomas⁶의 결과를 이용하였다. Thomas 식은,

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273\exp(16.6\phi) \quad (4)$$

로 실험을 통하여 얻은 결과이다. Sweeny³는 균일 크기 입자인 261.6μ 을 사용하여 얻은 curve이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 CaCO_3 coarse입자분포는 여러 크기의 입자들이 혼합되어 있어 (4)식과 비교시 점도 변화는 25~57% 범위내에서 높게 나타났으나, 58% 이상에서는 균일 입자크

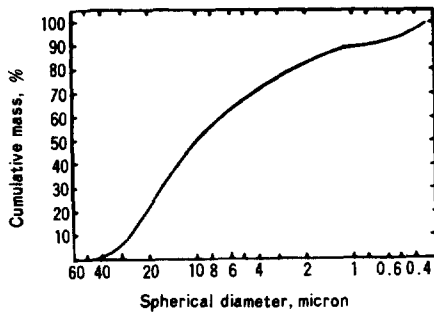


Fig. 3. The distribution of the particle size, fine CaCO_3 .

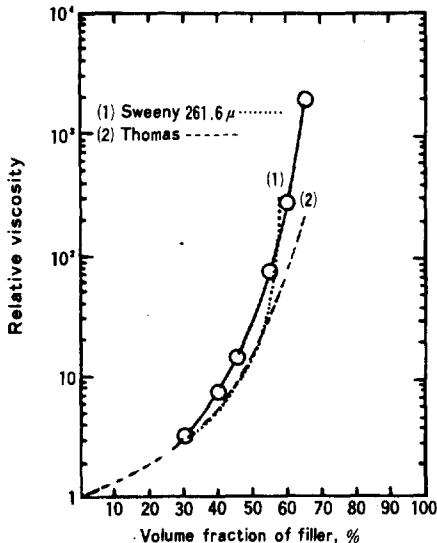


Fig. 4. Variation of the relative viscosity vs. volume fraction of the coarse CaCO_3 filler.

Table 2. Relative Viscosities of the Bimodal Mixture

% Fine Vol.	Coarse %	η_r	% Fine Vol.	Coarse %	η_r
0	100	3.5	60	40	22.5
10	90	3.3	70	30	30
20	80	3.3	80	20	38
30	70	3.3	90	10	54
40	60	3.3	100	0	80
30	50	3.3	0	100	300
60	40	3.3	10	90	-
70	30	3.4	20	80	115
80	20	3.6	30	70	88
90	10	3.8	40	60	80
100	0	4.2	50	50	110
0	100	7.6	60	40	215
10	90	7.0	70	30	510
20	80	6.6	80	20	-
30	70	6.25	0	100	1,900
40	60	6.2	10	90	990
50	50	6.3	20	80	470
60	40	7.0	65	37.5	62.5
70	30	7.3	40	60	270
80	20	8.3	50	50	450
90	10	9.4	60	40	1,200
100	0	11.0	20	80	2,405
0	100	30	30	70	1,200
10	90	24	70	35	65
20	80	21.5	40	60	1,350
30	70	20	50	50	2,750
40	60	19			
50	50	20			

기의 점도가 급격히 증가하나 다양한 입자분포에서는 약간 둔화하는 경향이 있다.

Thomas는 여러 입자를 사용하여 실험한 결과를 종합하여 얻은 curve로 실제 어떤 다른 입자에 대한 curve와는 차이가 나고 있다.

Bimodal Suspensions Bimodal에 대한 실험은 Table 2와 같이 혼합하여 Fig. 5와 같은 상대점도 변화를 얻을 수 있었다.

Fig. 5에서 총 입자 농도가 증가할 경우 fine CaCO₃ 입자 농도가 증가할수록 coarse CaCO₃ 증가시 보다 점도는 급격히 상승하였다. 그리고

아래 점선으로 표시된 점도가 각각의 총 입자농도에서 최소점도를 나타낸다. 이들 최소 점도에서 각 농도에 대한 조성비 이론으로 구한 이들 조성은 Table 3의 값들과 조성비가 일치하였다.

이들 bimodal제에서 최대 밀도충전 상태의 분체층 1cc내의 coarse 입자무게를 W_c , porosity를 P_c , fine 입자의 무게를 W_f , porosity를 P_f 라 하고 CaCO₃의 밀도를 ρ 라 하면 coarse 입자무게 $W_c = \rho(1 - P_c)$, fine 입자무게 $W_f = \rho P_c(1 - P_f)$ 가 된다¹⁰.

최대밀도 충전에서 coarse입자무게분율 Z_m 은,

$$Z_m = \frac{W_c}{W_c + W_f} = \frac{(1 - P_c)\rho}{(1 - P_c)\rho + P_c(1 - P_f)\rho}$$

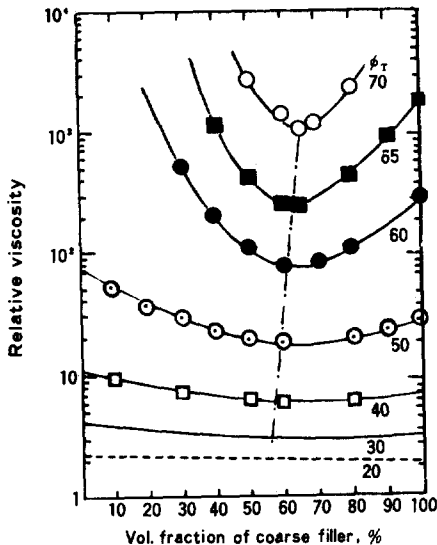


Fig. 5. Variation of the relative viscosity vs. the bimodal composition.

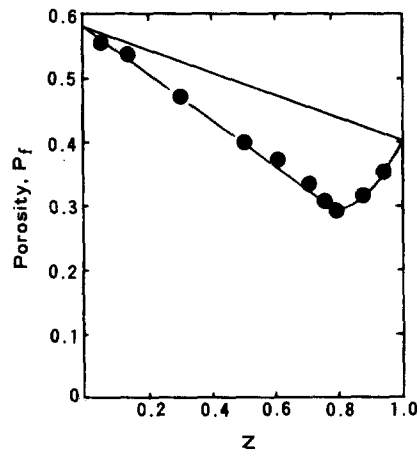


Fig. 6. Relation between porosity and Z .

Table 3. Optimum Multimodal Blend Ratios

Total solid vol. %	Bimodal		Trimodal			Tetramodal			
	Fine %		Fine%	Medium%	Coarse%	Very fine%	Fine%	Medium%	Coarse%
	Theory	Expt.							
30	45.5	45	29.5	33.2	37.3	21.76	23.79	26.01	28.44
40	43.65	43	27.85	33	39.15	20.40	23.2	26.40	30
50	41.4	41	26	32.7	41.3	18.9	22.5	26.8	31.8
55	40.2	-	24.9	32.6	42.5	18.1	22.1	26.9	32.9
60	38.6	39	23.8	32.3	43.9	17.2	21.6	27.1	34.1
65	37.2	37.5	22.6	32	45.4	16.2	21	27.3	35.5
70	35.4	35	21.2	31.6	47.2	15.1	20.3	27.5	37.1
75	33.3	-	19.6	31.1	49.3	13.80	19.5	27.65	39.05
80	30.9	-	17.8	30.4	51.8	12.4	18.5	27.7	41.4

$$= \frac{1-P_c}{1-P_c \cdot P_f} \quad (5)$$

로 (5)식을 사용하여 구한 coarse입자의 무게분율(Z)은 Fig. 6에서 약 78%로 얻을 수 있었다. 이 값은 bimodal혼합물의 최소점도에서 coarse입자의 부피 분율과 일치한다.

실제 사용하는 입자는 균일한 크기가 아닌 여러입자로 구성되어 있기 때문에 평균입자 크기로 나타내는 것이 타당하며, 이들 입자들을 혼합시에 평균크기로 계산하여 coarse입자의 입경(D)과 fine입자의 입경(d)의 비가 10 이상되는 입자를 선택하는 것이 점도를 낮추는 한 방법 이므로 본 실험에서 사용한 두 입자크기 비는 약 24로 최대 70%까지 입자농도를 증가시켜 점도를 구할 수 있었다. 입자 비표면적¹¹(specific surface area)의 변화와 점도관계는 매우 중요하다고 판단되는데 65%의 일정 농도에서 평균입자 크기가 두 종류인 입자를 혼합시 비표면적 $S_w = \frac{6}{\phi_s \rho} \left(\frac{\alpha_1}{d} + \frac{\alpha_2}{D} \right)$ 을 계산하여 점도변화와의 관계를 Fig. 7에 도시하였다.

여기서, ϕ_s : Spherisity=1 for sphere

ρ : CaCO_3 density (g/cm^3)

α_1, α_2 : Weight fraction of CaCO_3 ,
fine and coarse

어느 일정한 비표면적(일정한 조성)에서 최소

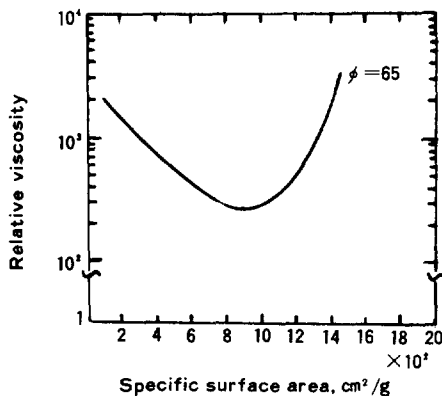


Fig. 7. Relation between η_v and specific surface area.

점도와 최소 porosity를 얻을 수 있으며, 이 조성에서 두 입자 상호간의 윤활 작용⁴이 최대로 이루어진다고 판단된다. 이 조성에서 최대밀도 충전으로 fine입자의 bearing역할이 최대가 되어 최소점도를 나타낸다고 생각되며, prepolymer와 CaCO_3 의 상호 화학적 작용¹²은 일어나지 않는다는 가정하에서 얻은 결과이다.

Trimodal Suspensions Trimodal에 대해서는 cyclonite평균 10μ , 40μ , 140μ 의 세 입자를 이용하여 혼합비에 따라 점도를 측정하였으며, 이론식을 적용한 Fig. 8의 최소점도와 실험결과의 삼각도표 Fig. 9을 비교하였다. 실험에서 사용한 입자는 크기비가 각각 약 4와 3.6이므로 이론점의 입자조성과는 차이가 많았다. 이들 결과로 부

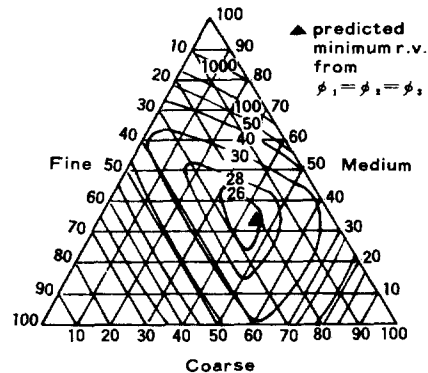


Fig. 8. Relative viscosity vs. trimodal blend ratio at total solid 65% in volume.

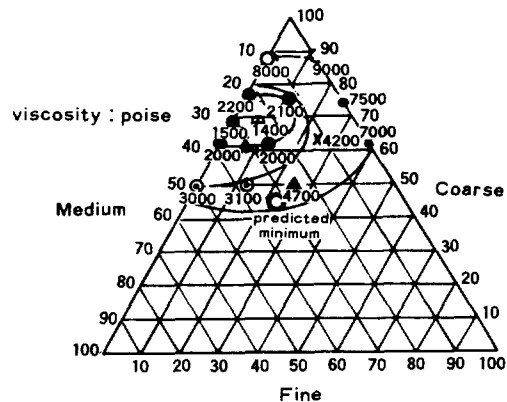


Fig. 9. Viscosity vs. trimodal blend ratios at total solid 68% in volume.

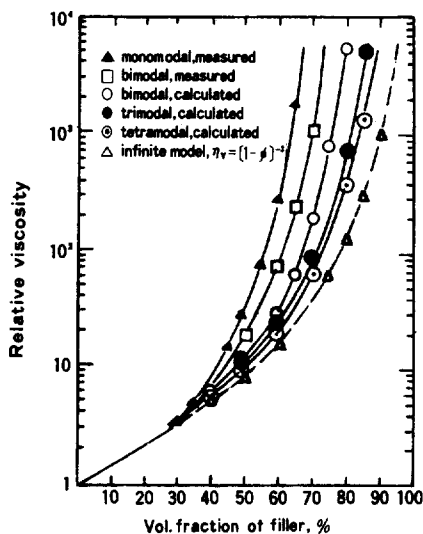


Fig. 10. Comparison of calculated, measured relative viscosity for multimodal systems.

터 bimodal은 평균입자 크기비가 충분히 크면(10 이상) trimodal보다 낮은 점도를 얻을 수 있고, tetramodal이 trimodal보다 점도가 높은 것은 입자분포와 입자크기비에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 8에서 등상대 점도선은 입자농도에 따라 구할 수 있는데, 특이한 현상은 65%의 총 입자 농도에서 fine입자나 coarse입자가 고정된 점에서 다른 두 입자를 혼합할 때 점도는 등점도선으로 평행을 이루고 있으며, 또 앞에서 언급한 fine입자가 coarse입자에 비하여 fluid역할을 한다는 가정은 혼합시 fine입자부터 차례로 증분하여 주입하는 방법이 혼합 효과가 클 것으로 생각된다.

실험에서 구한 monomodal curve를 이용하여 각 model에 대한 최소점도를 Fig. 10에서 나타내었다. 실제 이용되는 model은 주로 bimodal, trimodal, tetramodal이므로 이에 대한 curve는

$$\phi_r = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - \phi_i) \quad i=1, 2, 3, 4$$

$$\eta_r = \prod_{i=1}^N H(\phi_i)$$

식을 이용한 결과이다.

무한 model의 입자분포를 사용할 때 점도 curve 즉, $\eta_r = (1 - \phi_r)^{-3}$ 을 사용하면 이들에 대한 점

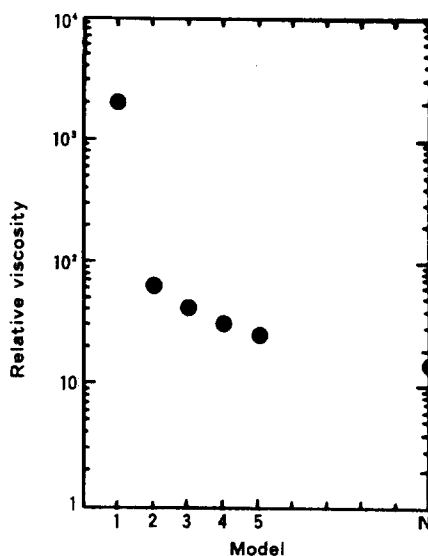


Fig. 11. Calculated minimum viscosity for 65% in volume total solids at each model.

도를 예측할 수 있다.

이상의 결과에서 입자 혼합시의 입자평균 크기비는 10이상이라야 하며, 각 종류의 입자는 가능한 균일한 단일입자크기라야 점도를 낮출 수 있으리라 판단된다. Fig. 11에서 65% 농도에서 입자의 종류가 증가함에 따라 점도가 감소함을 나타낸 graph이다. 이론상 주어진 monomodal curve에서 얻을 수 있는 최소점도는 무한 model에서는 일정한 값의 한계에 도달한다¹³.

결론

위의 실험결과에서 살펴본 바와 같이 최소점도는 화약류나 복합제 등의 제조공정상 대단히 중요하며 입자분포, 평균입자 크기 및 밀도 등을 고려하여 이론을 토대로 추정하여야 하나 실험결과와 이론과는 상당한 차이가 있으므로 많은 실험을 통하여 최소점의 점도를 찾는 것이 최선의 방법이다. 이들 입자 선택방법은 가능한한 model 수가 증가하면 좋으나, 이때 각 입자들의 크기비가 10이상인 타당하다고 판단된다. 다양한 입자분포 보다는 균일한 입자크기가 이상적으로 최소점도 이론에 접근할 수 있으며, 입자분포상 입자들이 서로 겹치는 경향은 피하는 것이 좋으며 입

자 비표면적에 따르는 점도 변화를 고려할때 구형 입자를 택하는 방법이 이상적이다.

참 고 문 헌

1. A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 286 (1906); *ibid.*, **34**, 591 (1911).
2. E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945).
3. R.J. Farris, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 281 (1968).
4. J.S. Chong, E.B. Christiansen, and A.D. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2007 (1971).
5. J.V. Robinson, *J. Phys. Coll. Chem.*, **55**, 455 (1951).
6. D.G. Thomas, *J. Coll. Sci.*, **20**, 267 (1965).
7. Ir. R. Rutgers, *Rheol. Acta*, **2**, 202 (1962).
8. K.H. Sweeny and R.D. Geckler, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1135 (1954).
9. P.S. Williams, *J. Appl. Chem.*, **3**, 120 (1953).
10. Y. Hagihara, 工業火藥協會誌(日), **44**, 347 (1983).
11. W.L. McCabe and J.C. Smith, *Unit Operation of Chemical Engineering*, Third Edition, 803-810 (1976).
12. D.J. Jeffery and A. Acrivos, *AICHE Journal*, **22**, 417 (1976).
13. B.Y. Park, M.S. Thesis, Chungnam National Univ., Chungnam, Korea (1980).
14. V.V. Jinescu, *Intern. Chem. Eng.*, **14**, 397 (1974).
15. R.F. Landel, B.G. Moser, and A.J. Bauman, *4th Intern. Congr. Rheology*, **663** (1965).
16. N.A. Farnkel and A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847 (1967).
17. N.L. Ackermann and H.T. Shen, *AICHE Journal*, **25**, 327 (1979).
18. J. Mewis and A.B. Metzner, *J. Fluid Mech.*, **62**, Part 3, 593 (1974).
19. F. Booth, *Proc. Royal. Soc.*, **A203**, 533 (1950).