날염용 풀감의 점성거동

1. 머리말

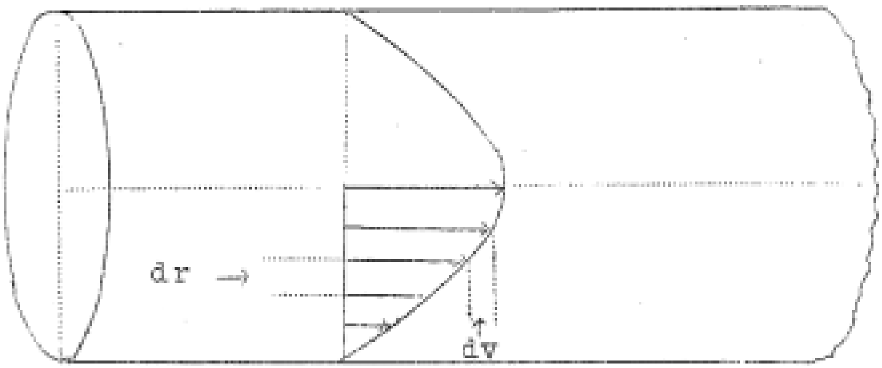
날염과 염색과의 근본적 차이는 전자는 풀감을 사용해야 하는 것에 반해서 후자는 풀감을 필요로 하지 않는다는 점이다. 즉 날염에서 풀감은 무늬를 이루는 데 필요한 물감과 약제를 천 위에 성공적으로 옮겨 찍히게 할 뿐 아니라 염색이 끝날 때까지 무늬의 윤곽을 선명하게 유지시켜 주는 데 중요한 역할을 하고 있음은 우리가 잘 아는 바다. 그러므로 주로 경험을 바탕으로 발전해 온 날염을 과학을 바탕으로 한 날염으로 탈바꿈시키는 데는 무엇보다 날염에 쓰이는 풀감에 대한 점성적 연구가 필요하다는 것이 강조되고 있다.

본고는 날염풀의 날염 거동 연구에 유효하게 사용되는 유동곡선의 기초를 해설한 것이다.

2. 풀감의 「레올로지」의 기초

1930년대 이래 날염용 풀감에 대한 연구는 풀감의 점성, 유동성 및 날염적성 등의 연구에 집중되어 왔다 하겠는데, 이는 곧 날염의 과학화를 위한 노력의 일단으로 볼 수 있다.

풀감은 일반적으로는 물에 의해서 팽윤하여 점착성을 띠우게 되며, 우리는 그 점착성의 정도를 점도(η)라는 개념을 써서 나타내고 있다. 지금 어떤 관속을 유체가 활유가 아닌 층류의 형태로 흐르고 있다면 우리는 두께 dr인 각층이 속도 dv로써 서로 스쳐 지나감을 어렵지 않게 상상할 수 있다. <그림 1>



<그림 1> 관 내를 흐르는 층류

관벽과 닿는 부분의 액체의 유속은 점착성으로 말미암아 이론상 0이 될 것이고, 반면에 관의 중심부에서 유속은 최대가 될 것이다. 그러므로 우리는 속도 물매 D로서 식 (1)을 얻게 된다.

$D = dv / dr$ ··· (1)

물론 이 속도 물매는 유체의 층에서 층에 이르는 유속의 변화를 가르킨다. 유체가 이와 같이 층류를 이루게 되는 것은 관의 축 방향으로 단위 면적 당 작용하는 전단 응력 τ 때문이다.

$\tau = P / A =$ 힘/면적··························· (2)

가장 간단한 경우 속도 물매 D는 이 전단 응력에 비례한다.

$D = dv / dr = p \cdot \tau$ ································ (3)

단, p : 정수

유동도로 알려진 이 정수 p가 만약 τ와 D, 그리고 시간에 의해서 영향을 받지 않는다면, 이 때의 p는 바로 「뉴튼」에 의해서 정의된 이상 점성체의 유동학적 성질을 나타내는 것으로 볼 수 있고, 이 정수 p의 역수는 액체 분자의 내부 마찰의 척도가 되므로 우리는 이것을 바로 점도 η로 정의할 수 있다.

$$D = \frac{1}{\eta} \circ \tau \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

$$\eta = \tau / D = \tan \alpha \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4a)$$

즉 점도는 전단 응력을 속도 물매로 나눈 상인 것이다. 따라서 η의 차원은 다음과 같이 된다.

$$[\eta] = [\tau / D] = \tau \cdot \sec \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

$$= \frac{1\mathrm{dyne}}{1\mathrm{cm}^2} \circ 1\sec = 1\mathrm{poise} \cdots\cdots\cdots (5a)$$

이 단위는 프랑스의 poissuille에 의해서 이름 붙여진 것으로, 예컨대 20℃의 물은 0.01poise이다. 물의 경우에서처럼 묽은 액체의 점도는 낮으므로 이때에는 일반적으로 centipoise로 나타낸다.

$$(1\ \mathrm{centipoise} = \frac{1}{100}\mathrm{poise})$$

식 (4)에 따르건대 τ와 D 사이는 직선 관계로 주어진다.<그림 2> 이것은 우리가 유동 곡선이라고 부르는 것 중에서 가장 간단한 예에 속하는 것으로서, 이 경우 η는 일정하고 다만 온도와 압력에 의해서만 좌우된다. 즉 η는 온도가 오르면 Arrhenius가 제안한 식 (6)에 따라 감소하게 되는 반면, 외부압력이 높아지면 Batschinski가 제시한 식 (7)에서의 자유공간의 양을 감소시키게 됨으로써 증가하게 된다.

$$\eta = A \cdot e^{B/RT} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

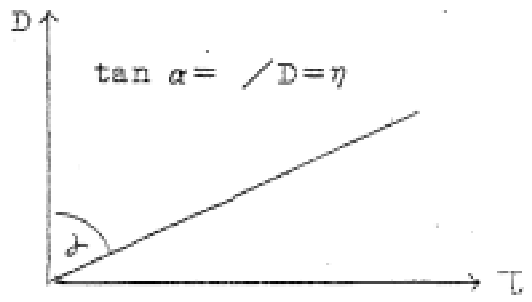
단 T ; 절대 온도

R ; 기체 정수

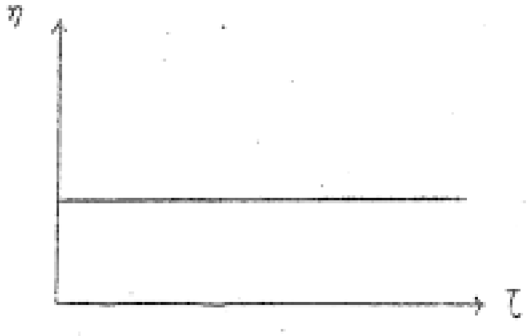
A 및 B ; 정수

$$P = 정수 \times 자유공간 \cdots\cdots\cdots (7)$$

따라서 온도와 압력이 일정하면 좌표 τ와 η를 갖는 점성곡선<그림 3>은 τ축에 평행한 직선이 된다.



<그림 2> 뉴우톤성 액체의 유동 곡선



<그림 3> 뉴우톤성 액체의 점성 곡선

그러나 대부분의 물질과 액체는 위의 예에서 본 직선과는 다른 유동 곡선을 나타내는 것이 일반적이다. 이것은 곧 η가 이미 정수가 아니고 속도 물매 D와 전단 응력 τ의 함수 [$\tau = f(D) = f'(\tau)$] 라는 것을 뜻하는 것이기도 하다. 날염용 풀감은 <그림 4>에서 볼 수 있는 것과 같은 유동 곡선을 갖는데, Ostwald-de Wael에 따르면 식 (8)과 같은 지수식으로 표시될 수 있다.

$\tau^n = \eta' \cdot D$ ································ (8)

또는 변형하여

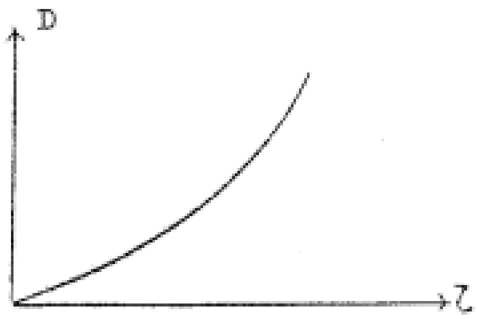
$\tau = \overline{\eta} \cdot D^m$ ································ (8a)

단 n ; 구조점성 지수[3] ($n \neq 0$, $n > 1$)

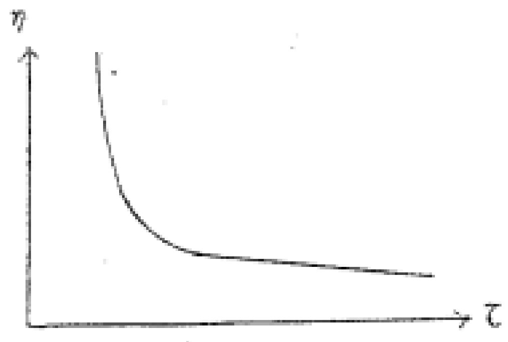
η' ; 겉보기 점도[3)]

$\overline{\eta} = (\eta')^{1/n}$

$D^{1/n} = D^m$



<그림 4> 의가소성 액체의 유동 곡선



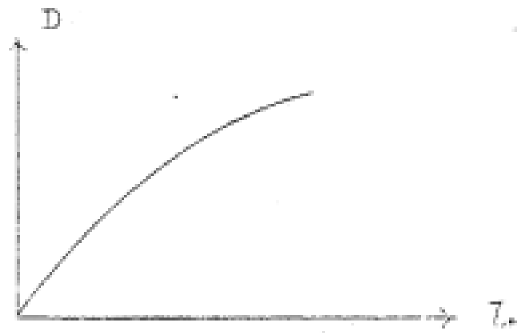
<그림 5> 의가소성 액체의 점성 곡선

한편 이 때의 점성 곡선은 <그림 5>와 같이 된다. 풀감에 전단 응력이 작용하게 되면 그 내부 구조에 변화를 가져오게 되며, 분자간의 수소 결합이나 Van der Waals력의 절단으로 분자가 재 배향됨으로써 내부 마찰은 감소되고 따라서 entropy의 감소를 초래하게 되는 것으로 볼 수 있다.

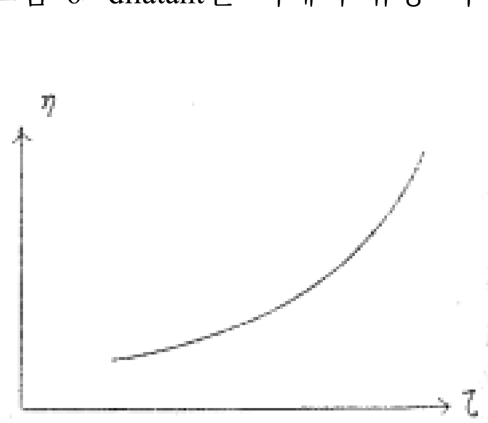
우리는 이러한 현상을 구조점성이라고 부르고 있으며, 때로는 Bingham이

명명한 바에 따라 의가소성이라고 부르기도 한다. 식(8)의 n은 이 성질을 나타내는 척도이다. 그러나 식(8)의 n은 이 성질을 나타내는 척도이다. 그러나 식(8)의 정수 η′와 n은 순수한 의미의 구조 정수는 아니며, 풀감의 온도, 압력, 농도 그리고 그 쓰는 방법에 따라 좌우되므로 이론적으로나 실제적으로나 식(8)은 제한된 값어치 밖에 지니지 못하고 있다.

때로는 의가소성과는 상반되는 성질을 목격하게 되는 경우도 있다. 즉 전단 응력이 증가하여 감에 따라 유동 저항이 오히려 증가하는 경우이다. 우리는 이러한 성질을 dilatancy라고 부르고 있지만 일상의 날염용 풀감에서는 관찰되지 않고 있으므로 이 성질은 일단 무시해도 좋다. 이러한 성질을 띠우는 물질의 유동곡선 및 점성 곡선의 모양을 <그림 6>과 <그림 7>에 각각 표시한다.



<그림 6> dilatant한 액체의 유동 곡선



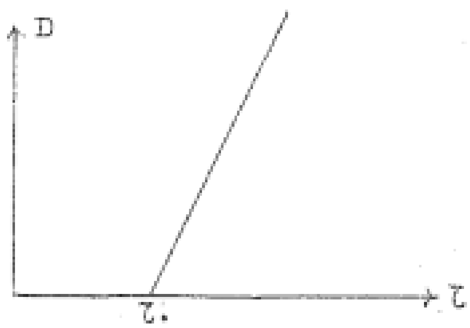
<그림 7> dilatant한 액체의 점성 곡선

날염용 풀감에 특히 중요한 또 다른 유동성이 있다. 즉 우리는 풀감 중에서 임의의 전단 응력 $\tau_{\circ}$ 이상에서만 유동이 일어나는 것을 종종 목격하게 되는데, 이러한 성질이 바로 가소성으로 알려진 것이다. Bingham이 이러한 성질을 보다 세밀하게 연구한 최초의 사람으로서, 이 경우 D는 $(\tau - \tau_{\circ})$에 비례함으로써, 식으로는 식(9)와 식(9a)로 표시되고, 유동 곡선과 점성 곡선은 각각 <그림 8>과 <그림 9>로 표시된다. (단 $\tau > \tau_{\circ}$)

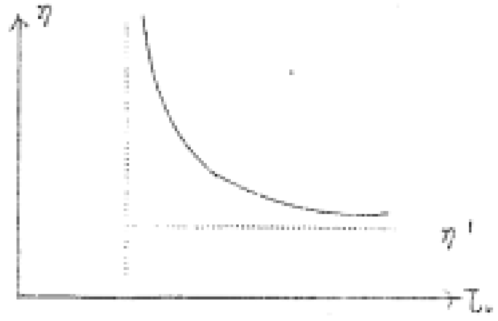
$$D = \frac{1}{\eta'}(\tau - \tau_{\circ}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \ (9)$$

또는 변형하여

$$\tau = \tau_{\circ} + \eta'_{\circ} D \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \ (9a)$$

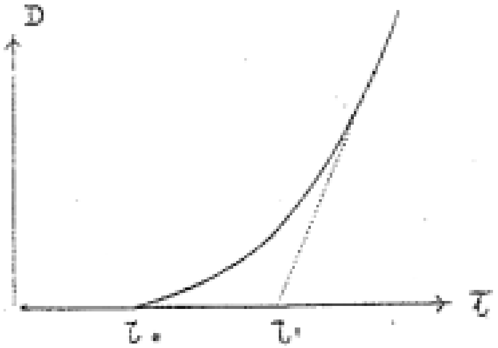


<그림 8> Bingham-가소성 물질의 유동곡선

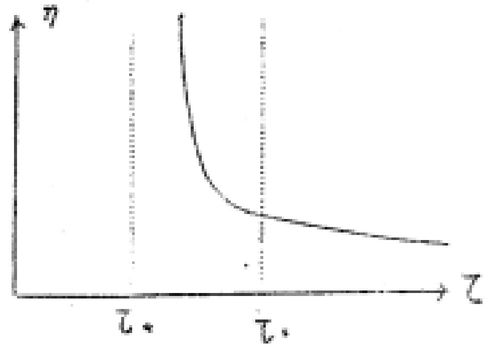


<그림 9> Bingham-가소성 물질의 점성곡선

한편 점·가소성으로 알려진 유동현상도 있다. 이 때 D와 $(\tau - \tau_0)$ 사이에는 직선 관계가 성립되지 않고 그 유동 곡선과 점성 곡선은 <그림 10>과 <그림 11>로서 표시된다.



<그림 11> 점·가소성 물질의 유동 곡선



<그림 11> 점·가소성 물질의 점성 곡선

거의 모든 날염용 풀감이 점·가소성이므로 항복점 이하에서는 고체와 같은 탄성 거동을 한다. 즉 극히 작은 가역 변형에 대해서는 식(10)으로 표시되는 Hooke의 법칙이 적용된다.

$$a = E \circ \zeta \quad \cdots\cdots (10)$$

단 a ; 인장 응력

E ; Young 율로 알려진 물질의 정수

ζ ; 인장신도(= ΔL/L。, 처음 길이 L。에 대한 늘어난 길이 ΔL의 비)

Hooke의 법칙은 전단 응력 τ가 작용할 때의 전단 변형 γ에 대해서도 그대로 적용할 수 있다.

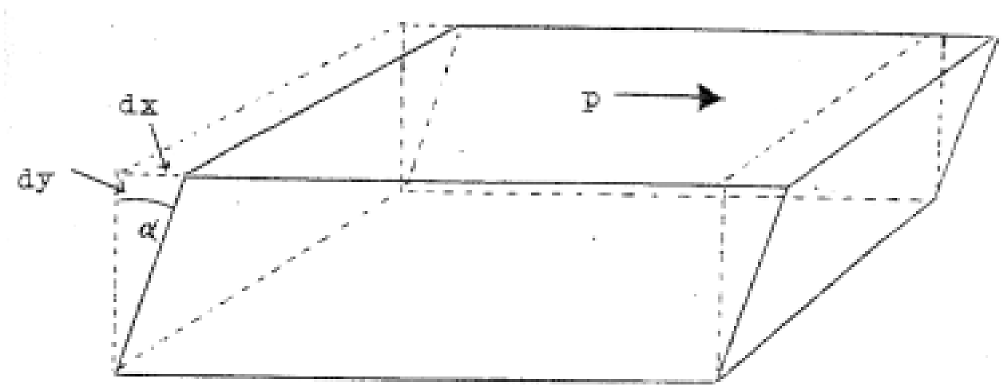
$\tau = G \circ \gamma$ ·························· (11)

단 G ; 전단율로 알려진 물질 정수

극히 얇은 두께를 갖는 직6면체의 시료가 그 윗 쪽으로 작용하는 힘 P의 전단 응력을 받아 평행 6면체로 변형되었을 때의 모양을 <그림 12>에 표시한다. 이 때 전단 변형은 다음식으로 표시한다.

$\gamma = dx / dy = \tan \alpha \approx \acute{\alpha}$ ·························· (12)

단 γ≪



<그림 12> 전단 변형

만약에 전단 응력 τ과 전단 변형 γ가 어느 한계치를 넘게 되면 응력과 변형과는 이미 직선 관계에서 벗어나게 되며, 그 값이 더욱 증가하게 되면 드디어 유동 한계치 τ。에 이르게 되고 τ。이상의 값에서는 이미 기술한 탄

성이 아닌 점 ◦ 가소성을 띠우게 되는 것이다.

항복 응력 τ_0의 크기는 과학적인 면에서 흥미로울 뿐 아니라 실제면에 있어서도 날염 부분의 풀이 부스러지거나 벗겨져 떨어져 나가는 것과 같은, 풀의 유연성과 관련이 깊으므로 풀의 날염 적성에 크게 영향을 준다는 점에서 특히 중요하다.

실제에 있어 탄성 거동은 가소성 물질의 항복점 이하에서만 목격되는 것이 아니며, 액체가 극히 고속으로 변하는 응력이나 변형을 받을 때에도 일어난다. 따라서 이러한 점 · 탄성체의 변형은 같은 응력 하에서 「뉴턴」의 법칙에 따른 부분과 Hooke의 법칙에 따른 부분으로 이루어진다.

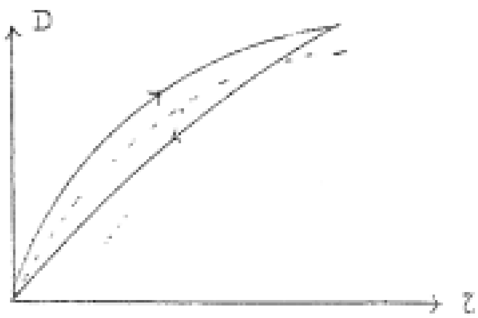
한편 우리는 이상에 든 몇 가지 변동성과는 다른 점성체를 다루게 되는 경우가 있다. 즉 만약에 어떤 액체나 페이스트를 극히 오랫동안 정치한 다음 여기에 일정한 전단 속도 D를 가해줄 때에 η의 값이 $\eta = f(D)$에 따라 즉시 일정한 값으로 나타나지 않고 응력이 가해지는 시간 t의 함수 [$\eta = f(D, t)$]로 표시되는 경우이다. 이 때 이 함수가 t와 더불어 감소하면 thixotropy(요변성), 증가하면 antithixotropy(역 요변성) 또는 rheopexy를 갖는 점성체로 규정한다. 따라서 이러한 액체 D나 τ의 값이 일정한 시간 내에서 0에서 극대치로 변하다가 다시 0으로 감소해 가는 순환성 변화를 할 때 상승 곡선과 하강 곡선은 일치하지 않고 hysteresis loop(이역 폐곡선)을 그리게 된다. <그림 13>은 thixotropy를 <그림 14>는 antithixotropy를 각각 나타내는 유동 곡선의 예이다.

이들 hysteresis loop의 모양은 물론 순환 속도에 따라 좌우되는데, 그 속도가 더딜수록 곡선은 서로 접근해서 평형 곡선이라 부르는 단일 곡선에 접근해 간다. Thixotropy와 antithixotropy는 가역적 구조 변화를 나타내는 것이므로 노화현상과 같은, 또는 교반에 의한 파괴 현상과 같은 비 가역적 효과와는 뚜렷이 구별해야 된다.

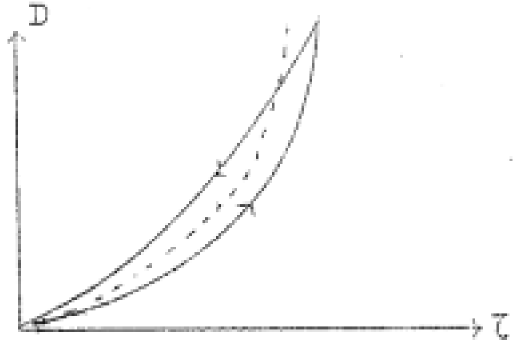
이상에 기술한 여러 가지 유동성의 종류를 <표 1>에 한데 묶어 제시한다.

<표 1> 유동성의 종류

「뉴우톤」性 流動(η = 일정)	非 「뉴우톤」性 流動($\eta \neq$ 일정)	
$\tau = \eta \cdot D$	$\eta = f(D)$	dilatancy ; D의 증가와 더불어 η도 증가
		擬可塑性 ; D의 증가와 더불어 η는 감소(構造 粘性을 띠움)
	$\eta = f(D)$ 및 τ_0가 存在	可塑性
		粘・可塑性 ; 構造 粘性을 띠움
	$\eta = f(D, t)$	antithixotropy ; t의 증가와 더불어 η도 증가
		thixotropy ; t의 증가와 더불어 η는 감소
	粘・弾性	剪断 応力 외에 인장 応力이 작용할 때 나타남.



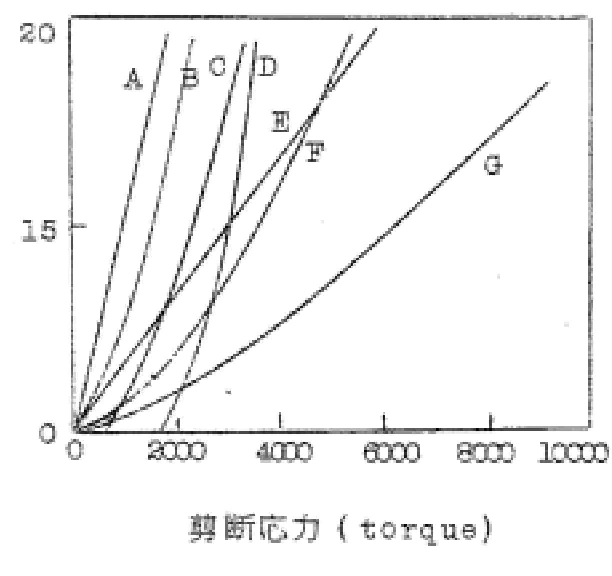
<그림 13> 요변성 물질의 이력 폐곡선(점선 ; 평형 곡선을 표시)



<그림 14> 역 요변성 물질의 이역 폐곡선(점선 ; 평형 곡선을 표시)

3. 풀감의 유동 곡선의 예

2. 에서 점성체의 여러 가지 유동성에 대해서 해설했는데, 이제 날염용 풀감에 대해서 실제 예를 몇 가지 들어 보기로 한다.



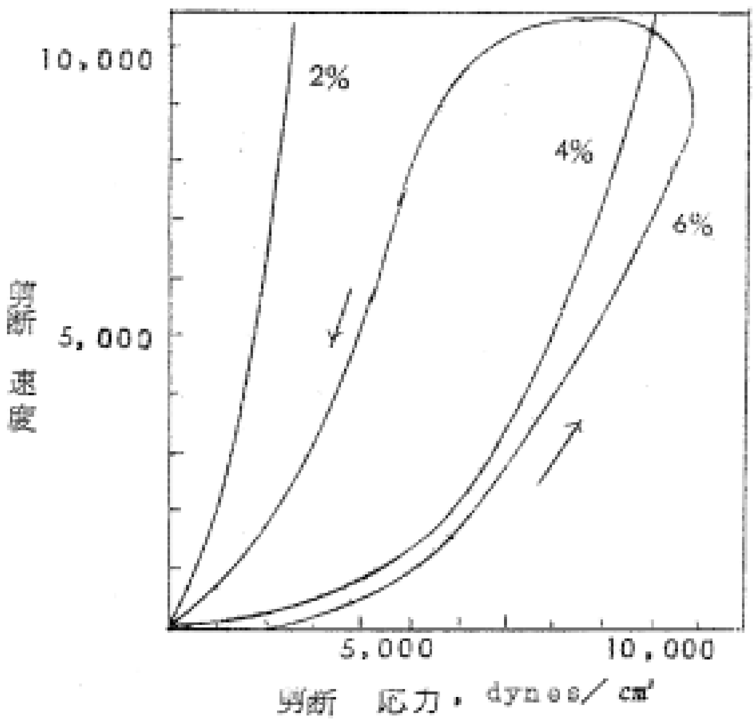
<그림 15> 몇 가지 날염용 풀감의 유동 곡선

A ; 아라비아 고무　B ; 브리티시 고무　C ; Polyacry 산 Na

D ; 밀 전분　E ; algin산 Na　F ; CMC　G ; methyl cellulose

현재 일반적으로 사용되고 있는 몇 가지 풀감의 점도적 특성이 어떠한지를 <그림 15>에 표시한다. 「아라비아」고무와 algin산 나트륨은 고 농도일 때를 제외하고는 「뉴턴」성 유동을 한다. 특히 algin산「나트륨」은 고 농도일 때라도 비 「뉴턴」성이 적게 나타나는데, 이것은 algir산「나트륨」이 수용액 중에서 해리하여 이온화하는 결과 2차 구조를 이루기도 힘들기 때문인 것으로 생각된다. 전분 분해 제품인 「부리티시」고무는 중합도 저하로 점도가 낮아져 고 농도에서 사용해도 「뉴턴」유동에 가까운 거동을 한다. 전형적 점 · 가소성 유동을 하는 것으로는 polyacryl산「나트륨」과 밀 전분이 있다.

한편 cellulose 유도체인 CMC와 methyl cellulose는 의가소성 유동을 하나 ether화도 및 ether화의 불균일성에 따라 그 유동 거동은 달라진다.



<그림 16> 상이한 농도에서의 locust bean 고무의 유동 곡선

<그림 16>은 잘 알려져 있고 또한 널리 쓰이고 있는 locust bean 고무의 여러 가지 농도에서의 유동 곡선을 나타낸 것이다. 2%와 4% 농도에서는 정상적인 의가소성 유동 곡선이 얻어지고 있음에 반해서 6% 농도에서는 요변성 거동을 하는 것으로 나타나 있다. 낮은 농도에서 요변성을 나타내지 않는 것은 가해 준 절단 응력이 분자쇄에 변형을 가져올 만큼 충분치 않음을 뜻하는 것으로 생각된다.

4. 끝머리에

이상 풀감의 「레올로지」의 기초와 그 유동 곡선의 몇 가지 예에 대해서 기술했지만 실제에 있어 풀감을 포함한 여러 가지 점성체의 점성 거동은 그렇게 단순하지는 않으며, 또한 의가소성을 나타내는 풀감의 유동 곡선도 식(9)에 따르기 보다는 식(8)과 식(9)의 결합형 관계식에 따르는 경우가 많음을 부기해 둔다.