한국윤활학회지(1998), 제14권 제4호
Journal of KSTLE(1998) Vol. 14, No. 4, pp. 95~99

전도성 모델에 의한 키토산 현탁액의 유변학적 특성 연구

최웅수 · 안병길 · 이상순* · 권오관

한국과학기술연구원 트라이볼로지센터
*동덕여대 응용화학과

Electrorheology of Chitosan Suspension by Conduction Models

Ung-su Choi, Byeng-gil Ahn, Sang-shun Lee* and Oh-kwan Kwon

Tribology Centre, Korea Institute of Science and Technology
**Department of Appied Chemistry, Dong Duk Women's University*

Abstract—The electrorheological (ER) behavior of chitosan suspension in the silicone oil was investigated. Chitosan suspension showed a typical ER response, Bingham flow behavior upon application of an electric field due to the polarizability of the branched amino group of the chitosan particles. The shear yield stress exhibited a linear dependence on the volume fraction of particles and the squared electric field. On the basis of the experimental results, chitosan suspension has been correlated with the conduction models for ER response and found to be an ER fluid.

Key words—electrorheological fluid, chitosan, conduction model, bingham flow.

1. 서 론

전기유변성유체는 실리콘유와 광유 등의 절연유체에 극성을 띠는 미세입자들을 분산시킨 콜로이드상의 액체로써 전기장하에서 매우 빠르게 고체상의 거동을 나타내지만 전기장을 제거했을 때는 본래의 액체상으로 환원되는 특성을 지니고 있다. 이는 전기장하에서 절연유체에 분산된 입자들이 전극간을 연결하는 체인 또는 섬유구조를 형성하기 때문으로 알려져 있다[1-4]. 그 이유로서 전기유변성유체는 완충장치(shock absorber), 댐퍼, 클러치, 엔진마운트 및 액추에이터시스템 등의 효과적인 제어를 위해 일부 사용되고 있다[5,6]. 전기유변효과(ER effect)는 1940년초 Winslow에 의해 최초로 소개된 이래 많은 ER관련 연구가 진행되고 있으며, 대부분 쌍극자 사이의 모멘트에 의한 쌍극자 가정(point-dipole approximation)을 기본으로 하는 분극모델(polarization model)에 의해 설명되어왔다[3,7,8]. 최근 절연유체의 전기 전도도(conductivity)변수가 전기장하에서 중요하게 작용함에 따라 이를 기본으로 하는 전도성 모델(conduction model)이 제안되었다[9-12]. 전도성모델은 직류전기장하에서 절연유체에 대한 입자의 전도도율, 즉 $\Gamma_\sigma = \sigma_p/\sigma_f(0)$에 의해 전기유변효과를 설명하는 이론으로 1990년초 Foulc 에 의해 소개된 후, Davis 와 Conrad에 의해 보완되었다.

이 모델에서 절연유체의 전기전도도는 Onsager의 이온해리방정식(ionic dissociation equation)에서 유도되며 식 (1)로 표시된다[13].

$$\sigma_f(E) = \sigma_f(0)[(1-A) + A\ exp(E/E_c)^{1/2}] \quad (1)$$

여기서 $\sigma_f(0)$, A 및 E_c는 절연유체에 관련된 상수이다. 따라서 전도성 모델에서 전기유변성유체의 항복전단응력은 식 (2)에 준하며 절연유체의 전기 전도도의 함수임을 알 수 있다.

$$\tau_E \propto \varphi K_f f(\Gamma_\sigma, E_0, A, E_c) \quad (2)$$

여기서 φ는 입자의 부피분율, K_f는 절연유체의 유전투과율(dielectric permittivity)이다.

전기유변성유체는 절연유체와 극성을 지닌 유변재

료로 구성되어 있으며, 이중 유변재료가 ER 효과에 중요한 영향을 준다. 유기계 유변재료들은 셀룰로오즈[14], 옥수수분말[1,15], 폴리아닐린[3,16] 및 폴리우레탄[17] 등으로, 이들 중 폴리아닐린 및 폴리우레탄 재료들은 현재 광범위하게 사용되고 있는 추세이다. 이들은 수산기(-OH), 아민기(-NH_2) 및 시안아민(-NHCN) 등의 극성그룹을 가지기 때문에 전기장하에서 ER 효과를 제공한다. 그러므로 유기계 유변재료들의 화학구조는 ER효과에 매우 중요하다.

본 연구에서는 기존의 유변재료에서 벗어나 새로운 유변재료로 천연생체 고분자물질인 키토산을 이용하여 전기장하에서 키토산 현탁액의 ER반응성을 조사하고자 하였다. 키토산은 셀룰로오즈구조와 유사하여 단지 C-2 수산기대신에 아민기가 치환된 폴리 D- 글루코스아민(glucosamine)으로 구성되어 있으며, 생화학, 효소, 약학, 환경 등의 많은 분야에 사용되고 있다[18].

따라서 본 연구의 목적은 새로운 전기유변재료로서 키토산의 적용가능성과 아울러 키토산 현탁액의 전기유변학적 거동 및 메카니즘을 조사함으로써, 새로운 전기유변성유체 개발의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

전기유변성유체의 기유로는 실리콘유(Dow Corning Co.)를 사용하였다. 이의 물성은 40°C에서 50 cSt의 점도, 2.61의 유전율 및 0.97의 비중 등의 값을 갖으며 고온 및 열안정성과 절연효과가 매우 우수하다. 전기유변재료는 키토산분말로 평균입자크기는 25 μm이며, 7.40 wt%의 질소함유량을 갖는다. 현탁액을 제조하기 전에 재료들의 수분을 제거하기 위해 키토산은 130°C에서 5시간, 실리콘유는 3시간동안 오븐에서 건조시켰다. 그 후 일정 부피분율(Vol %)로 혼합하여 건조상태를 유지하기 위해 데시케이토(dessicator)에서 보관하였다.

2-2. 실험방법

키토산 현탁액의 전기유변효과를 조사하기 위해 전기 및 유변학적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 ER시스템의 동력요구조건의 예측 및 메카니즘을 해석하는 데 매우 중요하며, 이의 변수들은 전류밀도, 전기전도도 및 유전상수등으로 실린더형태의 전극셀을 이용하여 측정되어진다. 전류밀도는 전기장에 따른 실리콘유와 키토산현탁액에서 흐르는 전압을 측정하여 저항치로 나눈 후에 단위면적당 전류를 계산하여 얻었으며, 이의 단위는 $\mu A/cm^2$으로 표시된다. 전기전도도는 전류밀도/ 전압의 관계식, 즉 $\sigma=J/E_0$에 의해 계산되어지며 S/m의 단위를 갖는다.

유변학적 특성은 couette-type의 cup과 bob로 구성되는 Physical reometer를 이용하여 조사되었다. 현탁액을 cup과 bob사이에 충진하여 cup과 맞물린 bob가 회전하게 되면 bob위에 연결된 전환기가 bob에 가해지는 토크를 측정하게 되며, 그 결과 전단응력과 점도가 계산되어진다. 이를 위해 0.1~300 s^{-1}의 전단속도, 0~3 kV/mm의 교류전압 및 0.1~0.3의 입자 부피분율 등의 변화에 따른 항복응력을 상온하에서 측정하였다.

3. 실험결과

3-1. 전기적 특성

실리콘유 및 키토산 현탁액의 전기적 특성을 위해 전류밀도와 전기전도도가 상온하에서 전기장의 변화에 따라 조사되었다. Fig. 1은 0~3 kV/mm 의 전기장의 변화에 따른 실리콘유의 전류밀도와 전기전도도의 결과치로 전기장이 증가함에 따라 이들의 값은 증가하고 있으며 비선형거동(non-ohm behavior)을 보여주고 있다. 실리콘유의 전기전도도변수인 $\sigma_f(0)$, A 및 Ec는 식 (1)을 이용하여 계산하였으며 그 값은 $\sigma_f(0)=1.2\times10^{-13}$ S/m, A=0.007 및 E_c=0.11kV/mm 이다.

키토산 현탁액의 전류밀도와 전기전도도값은 Fig. 2에 도시하였으며 그 결과치는 0.3의 부피분율 및 0~3 kV/mm 의 전기장하에서 얻어졌다. Fig. 2에서 보이

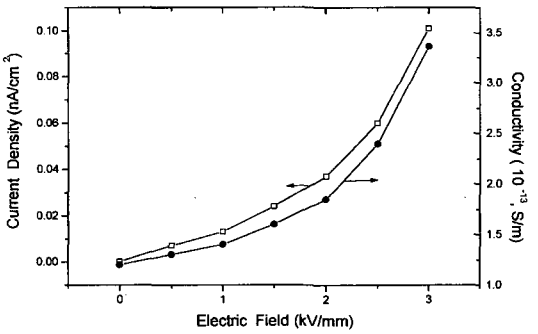

Fig. 1. Effect of the electric field on current density and conductivity of silicone oil.

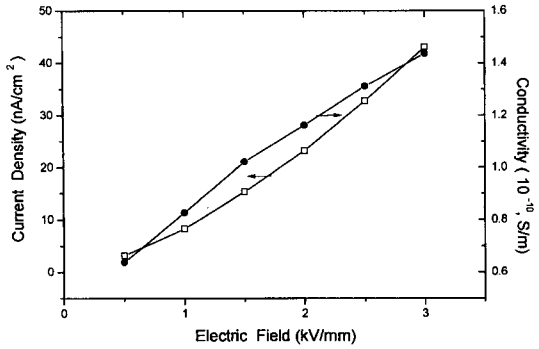

Fig. 2. Effect of the electric field on current density and conductivity of chitosan suspension (ϕ=0.3).

듯이 전기장이 증가함에 따라 전기적 특성은 증가하며, 전기전도도의 경우 실리콘유에 비해 10^3 S/m 이상 높은 값을 나타내고 있다. 키토산입자의 전기전도도는 Conrad 등의 single low chain모델을 기본으로 하는 단위면적당 체인의 수, 즉 NA=3/2 $\varphi/\pi a^2$를 이용한 식 (3)에 의해 계산되어진다[11,12].

$$\sigma_s = 3/2\ \varphi\sigma_p + \sigma_f(1-3/2\ \varphi) \qquad (3)$$

Figs. 1 및 2의 결과치를 식 (3)에 대입시켜 전기장의 증가에 따른 키토산입자의 전기전도도를 계산하였으며, 그 결과치는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 키토산입자의 전기전도도는 키토산 현탁액과 유사한 경향을 나타나고 있으며 3~4배 높은 값을 지닌다. 따라서 키토산은 다른 유기계 전기유변재료처럼 아미노기의 극성그룹을 가지므로 극성화합물로 작용함을 알 수 있다.

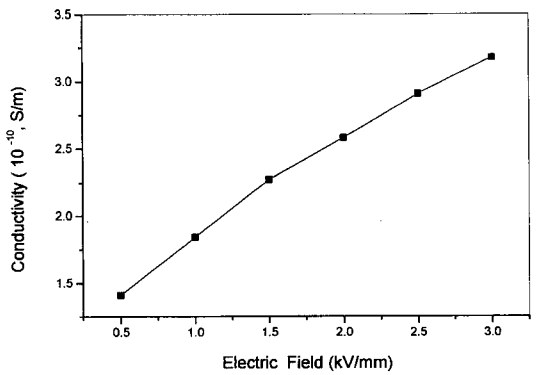

Fig. 3. Effect of electric field on the condictivity of chitosan particles.

3-2. 유변학적 특성

키토산 현탁액의 유변학적 특성은 전단속도, 전기장 및 키토산입자의 부피분율 등의 변수들을 변화시키면서 조사되었다. Fig. 4는 실리콘유의 전단속도에 따른 전단응력의 결과치로 전기장이 증가함에 따라 전단응력의 값은 변화가 없으며 전단응력은 전단속도에 비례함을 나타내고 있다. 즉 뉴우톤 방정식 (4)에 의존함을 알 수 있다.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \qquad (4)$$

여기서 τ는 전단응력, η는 소성점도 및 $\dot{\gamma}$는 전단속도이다. 그 결과 실리콘유는 뉴우톤유체의 거동을 한다. 키토산 현탁액의 전단속도에 따른 전단응력의 값은 Fig. 5에 도시하였으며, 0.1~300 s^{-1}의 전단속도, 0~3 kV/mm의 전기장 및 0.3의 입자 부피분율 등의 실험조건하에서 행해졌다. Fig. 5에서 보이듯이 키토산 현

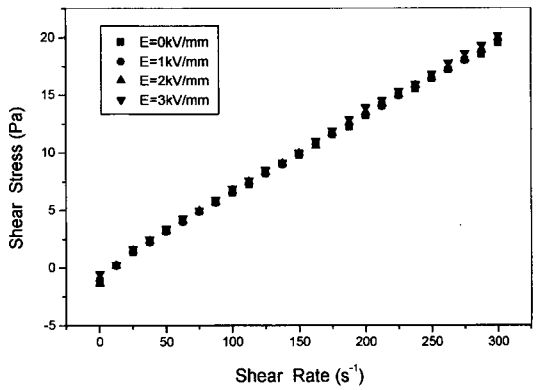

Fig. 4. Shear stress vs shear rate for the silicone oil.

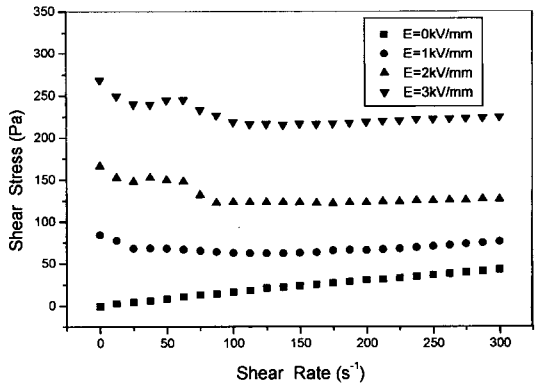

Fig. 5. Shear stress vs shear rate for the chitosan suspension (ϕ=0.3).

탁액은 전기장을 가하지 않았을 때는 뉴우톤유체의 거동을 하나 전기장하에서는 전형적인 ER유체의 거동인 빙함(Bingham)유체로 작용함을 알 수 있으며, 이러한 비뉴우톤유체 거동은 식 (5)로 나타낸다.

$$\tau = \tau_E(E, \gamma) + \eta\dot{\gamma} \tag{5}$$

여기서 τ_E는 항복응력이다.

키토산 현탁액의 전기장제곱에 따른 전단응력의 결과치는 2 s^{-1}의 전단속도 및 0.3의 입자부피분율하에서 얻어졌으며, Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6은 log τ와 log E의 값으로 전단응력은 전기장의 제곱에 비례함을 알 수 있으며, 즉 $\tau \propto e\ E^2$의 관계식을 갖는다[3,4, 14,15]. 실리콘유에 키토산입자의 부피분율이 전단응력에 미치는 영향은 Fig. 7에 나타내었으며, 그 결과치는 2 s^{-1}의 전단속도 및 1~3 kV/mm의 조건하에서 입자의 부피분율을 0.1에서 0.3으로 변화시키면서 얻어졌다.

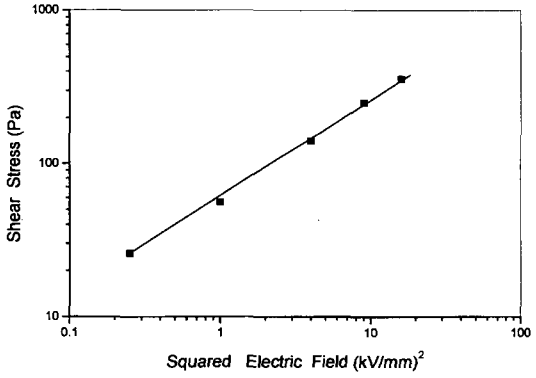

Fig. 6. Effect of squared electric field on the shear stress for chitosan suspension (ϕ=0.3, $\dot{\gamma}$=2 s^{-1}).

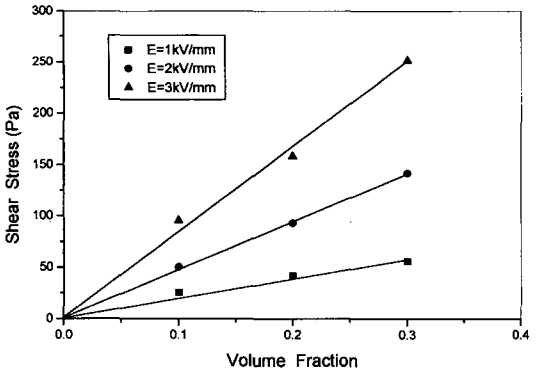

Fig. 7. Effect of volume fraction on the shear stress for chitosan suspension ($\dot{\gamma}$=2 s^{-1}).

Fig. 7에서 보이듯이 키토산입자의 부피분율이 증가함에 따라 전단응력은 선형적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 부피분율이 증가함에 따라 전극사이에 형성되는 체인구조의 수가 증가하기 때문에 기인된다.

4. 토론 및 고찰

키토산 현탁액의 전기유변적 거동을 설명하기 위해 식 (2)의 전도성 모델에 적용하였으며, 여기서 전기유변효과에 영향을 주는 전도성변수는 Γ_σ, A, E_c 및 σ_f (0)이다.

이를 위해 Tang 등과 Conrad의 전도성모델 방정식을 이용하여 전단응력값을 예측하였다[11,12].

Tang 등의 전도성 모델은 식 (6)으로 표시된다.

$$\tau = K_f \tau_0 \varphi E_0^2 \tag{6}$$

여기서 $\Gamma_\sigma > 10^3$ 일 때 τ_0는 식 (7)로 표시된다.

$$\tau_0 = m_1(E_c/E_0)0.6/1+m_2(E_c/E_0)^{0.6} \tag{7}$$

그리고

$$m_1 = 63.5 \log(0.0222\,\Gamma\sigma/A) \tag{8}$$

$$m_2 = 0.54 + 25.9A - 0.25\,\Gamma\sigma^{-1}. \tag{9}$$

Conrad의 전도성 모델은 식 (10)으로 표시된다.

$$\tau = 3/2\,K_f\,\varphi\,\varepsilon_0 E_0^2 F\,\gamma/(1+\gamma^2)^{1/2} \tag{10}$$

여기서

$$F = 66(\Gamma\sigma/A)^{0.1}(E_c/E_0)^n \tag{11}$$

E_c=0.1~0.3일때, n=1이며 γ는 전단변형율로써 입자사이에 최대인력이 작용될 때 $\gamma \fallingdotseq 0.3$이다.

전도성 모델에 의한 식 (6) 및 (10)을 이용하여 키토산 현탁액의 전기장의 변화에 따른 전단응력값을 계산하여 예측하였으며 실험치와 비교하였다. 실험결과는 2 s^{-1}의 전단속도, 0.3의 부피분율 및 1~3 kV/mm의 전기장하에서 행해졌으며, 전단응력의 예측값과 실험값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에서 Tang 등 및 Conrad의 전도성 모델의 예측값은 실험값과 잘 일치됨을 보여주었다.

따라서 전기적 및 유변학적 특성고찰을 통하여 키토산 현탁액은 키토산입자가 아미노기의 극성그룹을

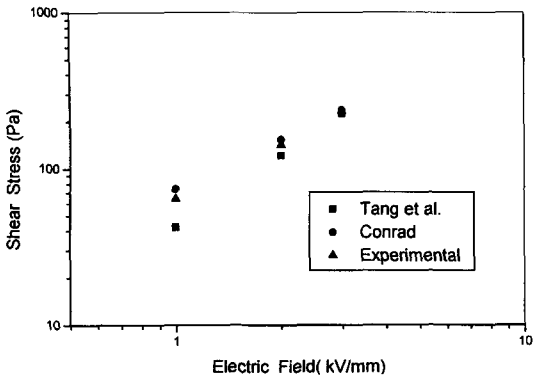

Fig. 8. Comparision of the predicted shear stresses with that measured for chitosan suspension.

지니기 때문에, 이의 활성화에 기인되어 전기유변성 유체로 작용함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 새로운 전기유변재료로서 천연 생체 고분자물질인 키토산의 전기유변효과를 실험적으로 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 키토산 현탁액은 전기장하에서 전기유변반응을 나타내는 비뉴우톤유체인 빙함유체거동을 나타내었으며, 이는 키토산입자가 아미노기의 극성그룹을 지니기 때문에 이의 활성화에 기인된다.

2. 키토산 현탁액의 전단응력은 입자의 부피분율과 전기장의 제곱에 비례한다.

3. 전도성 모델에 의해 유도된 이론값은 실험값과 잘 일치하였다.

4. 결론적으로 키토산 현탁액은 전도성 모델에 잘 일치하였으며 전기유변성유체로 작용함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. Winslow, W. M., "Induced Fibration of Suspensions," J. Appl. Phys., Vol. 20, pp. 1137-1140, 1949.
2. Block, H. and Kelly J. P., "Electro-rheology," J. Phys. D:Appl. Phys., Vol.21, pp. 1661-1677, 1988.
3. Gow, C. J. and Zukoski, C. F., "The Electrorheological Properties of Polyaniline Suspensions," J. Colloid Interface Sci., Vol. 136, pp. 175-188, 1990.
4. Klingberg, D. J. and Zukoski, C. F., "Studies on the Steady-Shear Behavior of Electrorheological Suspensions," Langmuir, Vol. 6, pp. 15-24, 1990.
5. Shulman, Z. P., Gorodkin, R. G. and Korobko, Z. V., "The Electrorheological Effect and Its Possible Use," J. Non-Newt. Fluid Mech., Vol. 8, pp. 29-40, 1981.
6. Weiss, K. D. and Carlson, J. D., "Material Aspect of Electrorheological Systems," J. Intell. Sys. and Struct., Vol. 4, pp. 13-34, 1993.
7. Gast, A. P. and Zukoski, C. F., "Electrorheological Fluids as Colloidal Suspensions," Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 30, pp. 153-170, 1989.
8. Halsey, T. C. and Toor, W., "Structure of Electrorheological Fluids," Phys. Rev. Lett., Vol. 65, pp. 2820-2823, 1990.
9. Felici, N., Foulc, J. N. and Atten, P., "A Conduction Model of Electrorheological Effect," in Electrorheological Fluids, edited by R. Tao and G. D. Roy (World Scientific, Singapore), pp. 139-152, 1994.
10. Davis, L. C. and Ginder, J. M., "Electrostatic Forces in Electrorheological Fluids," Progress in Electrorheology, edited by K.O. Havelka and F.E. Filisko (Plenum Press, New York), pp. 107-114, 1995.
11. Tang, X., Wu, C. and Conrad, H., "On the Conductivity Model for the Electrorheological Effect," J. Rheol., Vol. 39, pp. 1059-1073, 1995.
12. Wu, C. and Conrad, H., "A Modified Conduction Model for the Electrorheological Effect," J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 29, pp. 3147-3153, 1996.
13. Onsager, L., "Deviation from Ohm's Law in Weak Electrolytes," J. Chem. Phys., Vol. 2, pp. 599-615, 1934.
14. Uejima, H., "Dielectric Mechanism and Rheological Properties of Electro-Fluids," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 11, pp. 319-326, 1972.
15. Li, Y., Chen, Y. and Conrad, H., "Effect of Strain Rate in the Quas-Static Regime on the Strength of Electrorheological Fluids," Development in Electrorheological Flows, ASME, Vol. 235, pp. 29-36, 1995.
16. Block, H. and Kelly, J. P., "Materials and Mechanism in Electrorheology," Langmuir, Vol. 6, pp. 6-14, 1990.
17. Bloodworth, R. and Wendt, E., "Electrorheological Effect of Polyurethan Suspension" Progress in Electrorheology, edited by K.O. Havelko and F.E. Filisko (Plenum Pless, New York), pp. 185-192, 1995.
18. Brine, C. J., "Chitin: Accomplishment and Perspectives," in Advances in Chitin and Chitosan, edited by Brine, C. J., Sandford, P. A. and Zikakis, J. P. (Elsevier Applied Science, New York and London), pp. 1-8, 1992.