

<연구논문>

Ionic 또는 Nonionic Side Group을 갖는 Polyaniline Suspension의 전기유변특성

조민성 · 김지우 · 장원휴 · 서문석* · 신민재* · 최형진**

인하대학교 고분자공학과, *국방과학연구소
(1999년 5월 2일)

Electrorheological Characteristics of Suspensions composed of Polyaniline Derivatives with Ionic or Nonionic Side Groups

Min Seong Cho, Ji Woo Kim, Won Hyu Jang, Moon Suk Suh*,
Min Jae Shin* and Hyoung Jin Choi**

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,
*Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea
(Received May 2, 1999)

요 약

반전도성 polyaniline의 유도체들로서 poly(aniline-co-sodium diphenylamine sulfonate), poly(aniline-co-o-ethoxyaniline), poly(o-methylaniline), poly(o-methoxyaniline)를 중합하여 전기유변유체의 입자로 사용하였다. 각 분산액은 전기장하에서 전형적인 전기유변특성을 나타냈으나, 낮은 전단변형률에서의 stress plateau 영역에서 입자의 종류에 따라 다른 흐름특성을 얻었다. 전기유변유체의 전기장에 따른 flow curve 변화와, dynamic yield stress와 전기장 간의 관계로부터 접근한 scaling law를 이용하여 각 전기유변유체의 universal flow curve를 구하였다.

Abstract—Semiconductive polyaniline and its derivatives such as poly(aniline-co-sodium diphenylamine sulfonate), poly(aniline-co-o-ethoxyaniline), poly(o-methylaniline), and poly(o-methoxyaniline) were synthesized, and then adopted as suspending particles of the electrorheological (ER) fluids. All suspensions of these polyaniline derivatives showed typical ER properties under high applied electric fields. However, flow behaviors are observed to be quite different depending on the polyaniline derivatives, especially in the stress plateau regions obtained at low shear rates. Using a scaling law, we also obtained universal curves of ER fluids from the flow curves at each applied electric field based on the relationship between the dynamic yield stress with the applied electric field and flow curve changes according to the electric fields.

Keywords : Polyaniline derivatives, Electrorheological (ER) fluids, Universal curve

1. 서 론

전기유변유체(electrorheological fluid)란 분극성이 강한 미세입자를 전기적으로 절연성을 띠고 있는 유체에 분산시켜 제조한 현탁액으로서, 전기장을 가하면 입자들이 전기장 방향으로 배열되어 사슬 구조를 형성함으로써 전기장을 가하지 않을 때 보다 점도가 급격히 증가하는 유체를 일컫는다. 좁더 넓은 범주에서 말하자면 전기장에 의해 유체의 형상에서 고체의 형상으로 전이하는 일종의 상전이 가 일어나는 재료를 말한다[1]. 그러므로 전기장 하에서 고체화되어있는 전기유변유체가 흐르기 위해서는 일정한 크기 이상의 응력이 가해져야만 한다. 이러한 응력을 항복응력(yield stress)이라고 하고, 이런 특성 때문에 전기유변유

체는 일반적으로 Bingham fluid라고 여겨져왔다[2]. 그러나 실제로 yield가 일어나는 영역에서는 전단변형률에 따라 유체내의 구조가 계속 변하게되므로 전단박화현상(shear thinning)이 일어나게 되는데, 낮은 전단변형률영역에서는 전단변형률에 따라 전단응력이 감소하는 특이한 흐름특성이 나타난다[3].

한편, 외부 전기장에 의해 고체화되어 있는 전기유변유체는 점탄성을 가지며, 이러한 거동은 dynamic oscillation 실험을 통하여 쉽게 관찰할 수 있다[4-6]. 전기유변유체의 선형 점탄성은 전기장에 의해 형성된 입자구조에 기인하며, 거의 변형률에 의해서만 선형 점탄성 영역이 결정되는 고분자 용액이나 고분자 용융 상태와는 달리, 전기유변유체의 선형 점탄성영역은 strain amplitude 뿐아니라, 변형 주파수에 의해서도 크게 영향을 받는다[6]. 최근 zeolite를 이용한 전기유변유체의 경우 100 Hz 정도의 변형 주파수

**Corresponding author

까지 선형점탄성 거동을 보이려면 0.002 이하의 낮은 변형률을 가해주어야 하는 것으로 밝혀졌다[5].

이와 같이 전기유변유체의 대표적인 특징들은 모두 입자의 사슬 구조에 기인하며, 이러한 입자사슬은 전기장 하에서 발생하는 입자들 상호간의 정전기적 인력에 의해 만들어진다. Bulk polarization[7-11], electrical double layer [12, 13], interfacial polarization[14, 15], conductivity model 등과 같이 입자들의 상호 정전기력을 설명하는 여러 가지 이론들이 제기되어 왔지만, 아직도 논쟁이 계속되고 있는 실정이다.

1940년대 말 전기유변유체의 발견 이후 그동안 연구되어진 대부분의 전기유변유체는 corn starch나 active silica gel 입자들이 mineral oil에 분산된 형태, zeolite 입자가 silicone oil에 분산된 형태 등 hydrous-base 유체이었다[16]. 즉 물질 자체로는 전기장에 의해 분극될 수 없고, 수분이나 alcohol 등이 포함되어 입자의 분극을 유도하는 system이다. 이런 전기유변유체들의 경우, 실제 상업적 응용을 고려할 때 흔히 접하게 되는 고온이나 저온등의 가혹한 환경에서 수분의 존재로 인한 전기유변효과의 감소, 전기적 short 발생, 장비의 부식 등 여러 가지 문제요소들을 안고 있어 근본적으로 수분을 필요로 하지 않는 dry-base 전기유변유체의 개발이 요구되어왔다. 이에 1980년대 말부터 지금까지 여러 가지 전도성 고분자를 주로 이용하는 전기유변유체가 개발되어 많은 연구가 이루어지고 있다[16-19]. 이 경우 전기장에 의한 입자의 분극은 수분없이 고분자내에 존재하는 이동가능한 전자들이 전기장에 의해 움직임으로써 나타나게 된다. 특히 전도성 고분자를 이용한 전기유변유체는 hydrous-base에 비해 재분산성이나 마모성 등에 대해서도 우세해 실제 적용시 유리하다. 한편 용액상태로 전기유변특성을 보이는 전기유변유체도 연구되고 있는데, 주로 액정 고분자들이 이용되고 있는 것으로 알려져 있다[20].

그러나 이러한 전기유변유체의 실제 적용을 위해서는 아직도 많은 문제가 존재한다. 고분자를 이용한 dry-base 전기유변유체라 하더라도 oil과의 밀도차이가 무시하지 못할 정도이므로 해결해야할 큰 문제중 하나로 남아 있다. 또한, 요구되는 전기유변유체의 물성을 얻기 위해서는 외부 전기장을 높이거나 입자의 농도를 증가시켜야 하는데, 유체 자체의 점도가 높아지면 실제 응용이 어려우므로 일정한 입자농도에서 전기장을 높여 물성을 조절하여야한다. 이때 발생하는 전류도 낮게 유지되어야만(300 mA/m² 이하 [at 6 kV/mm]) 실제 응용이 가능해진다[17].

본 연구에서는 여러 가지 다른 치환기를 갖는 copolymer를 포함한 polyaniline 유도체를 직접 중합하고 이를 이용한 전기유변유체의 전기유변특성을 고찰하며, 각 전기유변유체의 흐름거동을 간단한 scaling law에 적용하여 해석하였다.

2. 실험

Polyaniline 및 유도체들의 합성은 Leclrec 등[21]이 제안한 방법을 이용하였다. 즉 monomer를 1M 염산 수용액에 일정량 가한후, 반응 system의 온도를 0°C로 낮추고 격렬하게 교반하면서 약 1시간에 걸쳐 중합개시제 용액을 적하한다. 중합개시제는 ammonium peroxyulfate를 사용하였고, 마찬가지로 1M 염산 수용액에 용해시켜 사용하였다. 반응을 충분히 진행시키기 위해 중합개시제가 모두 투입된 후 2시간 정도 온도를 0°C로 유지시키며 계속 교반하였다. Polyaniline 및 유도체들의 합성을 위한 monomer는 aniline, o-methylaniline(MAN), o-methoxyaniline(MOAN), o-ethoxyaniline(EOAN)과 이온기를 갖고 있는 sodium diphenylamine sulfonate(SDAS)를 이용하였다. MAN과 MOAN은 homopolymer로 중합하였고, EOAN과 SDAS는 aniline과 공중합하였는데 전체 monomer 혼합물에 대하여 25 mol%와 5 mol%를 각각 투입하였다.

중합된 각 polyaniline 및 유도체들의 입자는 감압장치가 장착된 여과장치를 이용하여 반응용액과 입자를 분리한 후 수차례 증류수로 세척하고 pearl mill을 이용하여 30 μm sieve를 통과할 수 있도록 분쇄하였다. 한편, 이때 polyaniline 및 유도체들은 강한 산성용액에서 중합되었기 때문에 Cl⁻ 이온에 의해 doping 되어있어 전기 전도도가 높으므로 전기유변유체에 그대로 적용할 수는 없다. 따라서, NaOH 수용액을 분쇄된 polyaniline 및 유도체 입자들이 분산되어 있는 물에 가하여 pH가 9로 일정하게 유지되도록 하여, 입자들이 전기유변유체에 적합한 전도도를 갖도록 하였다. 이때 적어도 24시간 정도는 pH 9에서 큰 변화가 없도록 하였다. 이와같이 dedoping된 입자는 ethanol, cyclohexane으로 차례로 세척하였으며, 이는 입자들을 base oil에 분산시킬 때 젖음성을 향상시키고자 함이다[22]. 세척이 끝난 입자들은 상온, 진공하에서 무게감량이 일어나지 않을 때까지 건조하였다.

건조된 입자들의 모양을 SEM을 이용하여 살펴보았다. Fig. 1은 poly(o-methylaniline)의 SEM 사진으로 입자모양이 불규칙하고 층상구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다. 다른 polyaniline 유도체들의 입자모양도 Fig. 1과 크게 다르지 않다.

각 polyaniline 및 유도체들의 화학구조는 다음과 같으며 이를 FT-IR spectrum을 통하여 확인하였다(Fig. 2)[23].

중합된 입자들의 전기전도도는 2-probe 방법을 통하여 측정하였으며, poly(aniline-co-sodium diphenylamine sulfonate) (NCOPA)는 6×10⁻⁹ S/cm, poly(aniline-co-o-ethoxyaniline) (COPA)는 4×10⁻¹³ S/cm, poly(o-methylaniline) (PMA)는 5×10⁻¹¹ S/cm, poly(o-methoxyaniline) (PMOA)는 3×10⁻¹² S/cm이다. 공중합체의 경우 원소분석기를 이용하여 실제 고분자내에 포함되어 있는 각 monomer의 함량도 분석하

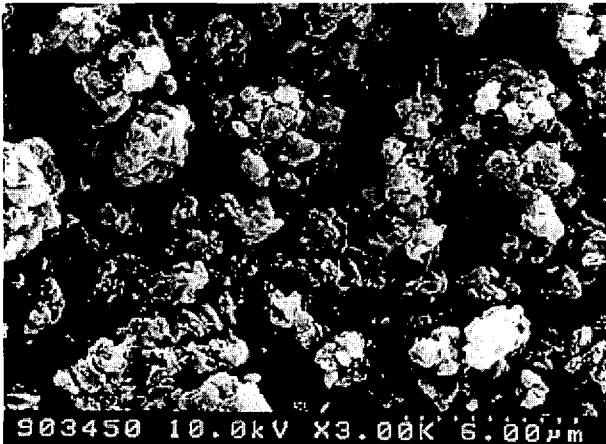


Fig. 1. Scanning Electron Microscope photography of poly (o-methylaniline).

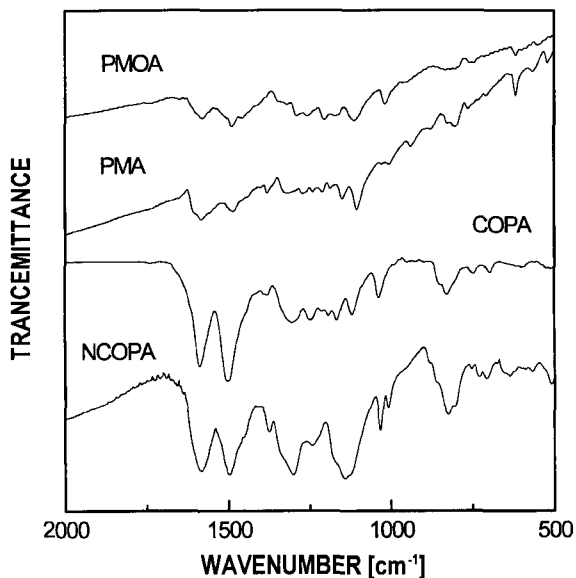
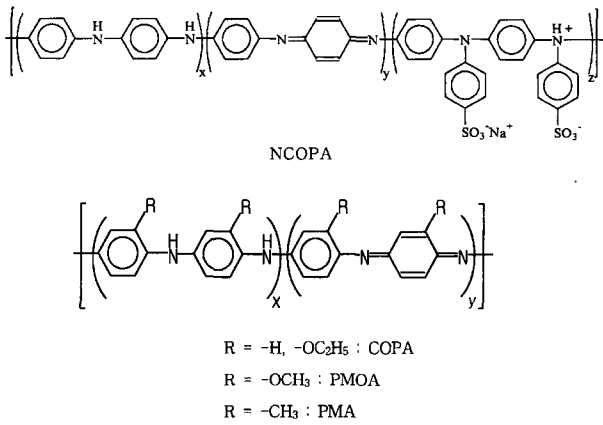


Fig. 2. FT-IR spectrum of polyaniline derivatives.

었는데, NCOPA에는 9.87 mol%의 SDAS unit이 포함되어 있었고, COPA에는 EOAN이 61.0 mol% 함유되어 있

었다.

전기유변유체는 건조된 입자들을 미리 수분이 제거된 silicone oil(동적점도 : 30 cS)에 분산하여 제조하였으며, 각 입자의 농도는 10 vol%로 고정하였다.

각 전기유변유체의 전기유변특성은 rotational type의 Physica rheometer(MC120)를 사용하였으며, concentric cylinder geometry로 흐름특성을 측정하였다. Measuring geometry는 bob과 cup 사이에 1.06 mm의 gap이 있고, 고전압은 cup에 인가되었다. 전단변형률은 10²에서 10³ 까지 변화시켰고, 전단변형률을 가하기전 3분 동안 전기장을 주어 전기유변유체내의 입자사슬 구조가 충분히 안정되도록 하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 3에는 각 고분자를 10 vol%로 silicone oil에 분산시킨 전기유변유체의 전기장에 따른 흐름특성이 나타나있다. 입자의 종류에 관계없이, 전기장하에서는 전 전단변형률 범위에서 전단응력이 전기장을 가하지 않은 경우보다 증가하였다. 10 1/s 이하의 낮은 전단변형률 영역에서는 사용한 입자의 종류에 따라 약간 다른 거동을 보였는데, PMOA와 COPA의 경우 전단응력이 전단변형률에 따라 감소하였고, PMA와 NCOPA의 경우는 전단응력이 전단변형률에 관계없이 일정하였다. 전단변형률이 10 1/s 이상으로 증가함에 따라, 대부분의 경우 Newtonian fluid와 같이 stress가 거의 일정한 기울기로 증가하였지만, NCOPA를 이용한 전기유변유체는 2 kV/mm 이상의 전기장에서 전단응력이 일정하게 유지되었다.

10 1/s 이하의 낮은 전단변형률 영역에서 나타나는, 이와같은 흐름특성은 전기유변유체의 전형적인 특성이며 전기장에 의해 유도된 입자의 사슬 구조가 변형되고 파괴되는 내부구조변화, 즉 yield process를 반영한다. 전기장하에서 고체화되어 있는 전기유변유체에 변형을 가할 때의 전단응력은 전기장에 의한 입자들간의 정전기적 인력과 유체내의 hydrodynamic interaction으로 말미암아 나타나게 되며, 이러한 낮은 전단변형률에서는 입자간의 정전기적 인력이 지배적으로 나타난다. PMOA와 COPA를 이용한 전기유변유체에서 보이는 전단변형률에 따른 전단응력의 감소는 변형속도의 증가와 전기장에 의한 내부구조의 재생성 속도의 차이에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다[3]. 즉, 전기장에 의해 형성된 입자 구조는 전단변형이 가해지면서 변형되고 끊어지지만, 전기장이 존재하는 한 입자들은 다시 사슬구조를 형성하게 된다. 전단변형률이 증가하면서, 전기장에 의한 입자구조의 재생성 속도가 전단변형률 증가로 인한 입자구조의 파괴속도보다 느려지게 되고, 이로인해 전단응력감소 현상이 나타나는 것이다. 마찬가지로 PMA와 NCOPA 전기유변유체는 입자구조의 재생성 속

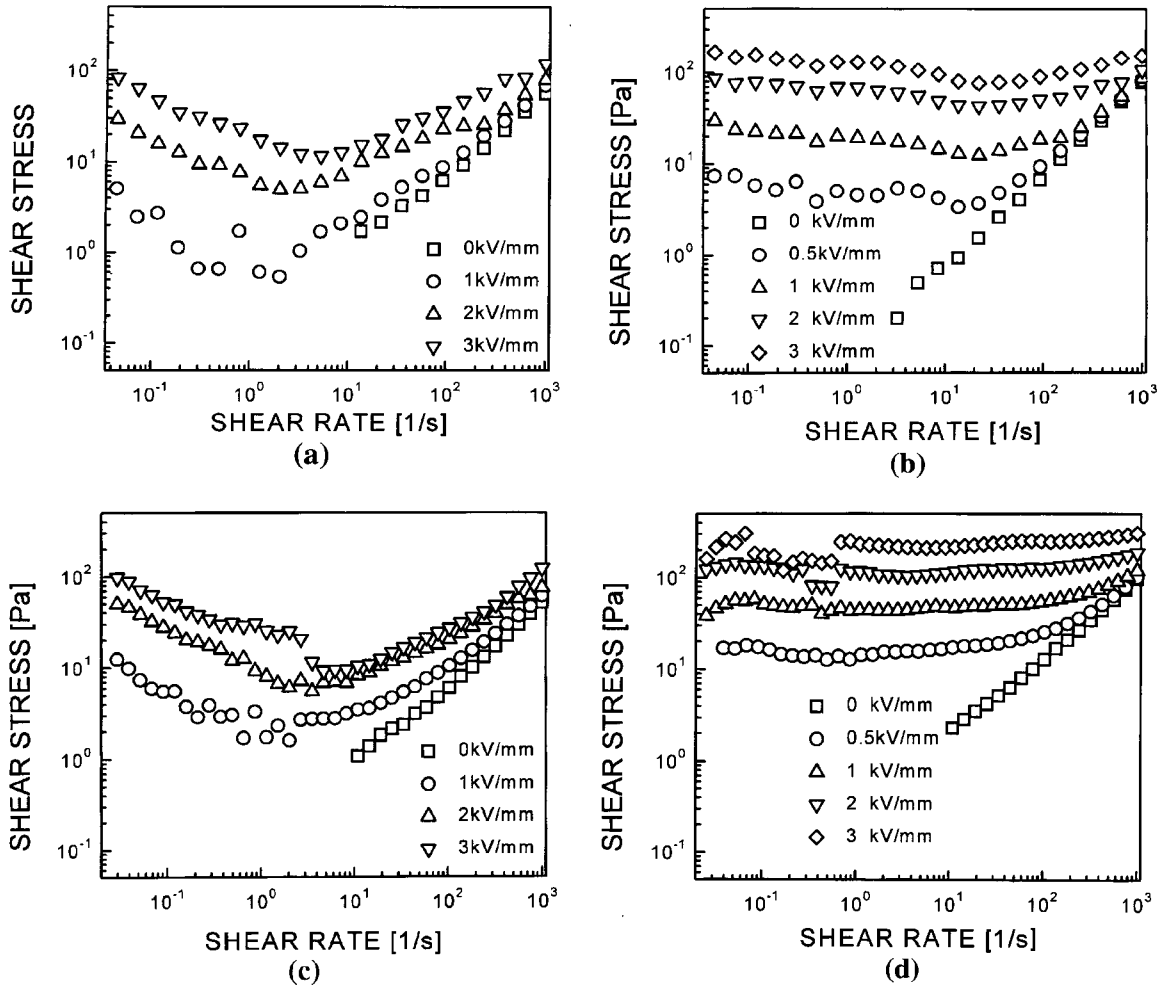


Fig. 3. Flow curves of each ER fluids of 10 vol% particles in silicone oil with various electric fields. ((a) : PMOA, (b) : PMA, (c) : COPA, (d) : NCOPA)

도가 전단변형에 의한 파괴속도보다 비슷하거나 빠르다는 것을 알 수 있다.

한편, 높은 전단변형률 영역에서는 전기장으로 인해 형성된 입자의 사슬구조가 파괴되고 유체내에는 입자 혹은 입자들의 cluster로 존재하게 된다. 따라서, hydrodynamic interaction이 지배적으로 작용하여, 흐름거동은 일반적인 suspension과 같아진다. 하지만 NCOPA 전기유변유체의 경우, 흐름거동으로 볼 때 이 영역에서도 입자간 정전기적 인력이 존재하여 어느정도 입자구조가 조성되어 있는 것으로 여겨진다.

PMA와 NCOPA 전기유변유체, PMOA와 COPA 전기유변유체 사이의 이러한 흐름 특성의 차이는 전기장에 의한 입자간 정전기적 인력의 차이에서 비롯되는 것으로 생각할 수 있으며 이는 PMA와 NCOPA의 큰 전도도에 의한 것으로 여겨진다. 한편, 전기유변유체의 dielectric spectrum을 측정하면 이를 직접 비교할 수 있다[24].

일반적으로 전기유변유체의 특성을 평가하는 기준으로

yield stress를 주로 사용하는데 Fig. 3의 flow curve에서 전단응력이 일정한 영역을 외삽하여 얻는 값을 dynamic yield stress(τ_{dyn})로 정의한다. τ_{dyn} 는 가해진 전기장의 제곱승에 비례하는 것으로 알려져있다[25, 26]. 앞서 언급한 바와 같이, 낮은 전단변형률 영역에서의 전기장하의 전기유변유체의 전단응력은 입자들의 정전기적 인력에 기인한다. 즉, 전기유변유체에 전기장이 인가되면 이것이 각 입자들을 분극시키고 분극된 입자주위에는 dipolar field가 발생한다. 입자의 dipole moment(D)는 전기장(E)과 $D=\alpha E$ 의 관계를 갖는다. 이때 α 는 입자의 polarizability이다. 여기서 분극된 두 입자간에 작용하는 인력은 energy를 거리에 대해 미분하여 얻어지며, 인력 energy는 D^2 에 비례한다. 결국 입자간 인력으로부터 기인하는 전단응력은 이론적으로 E^2 에 비례하게되는 것이다. Fig. 3의 결과로부터 각 전기유변유체의 τ_{dyn} 와 전기장과의 관계는 $\tau_{dyn}=8.93E^{1.95}$ (PMOA), $\tau_{dyn}=24.41E^{1.76}$ (PMA), $\tau_{dyn}=12.62E^{1.89}$ (COPA), $\tau_{dyn}=49.19E^{1.52}$ (NCOPA) 이다.

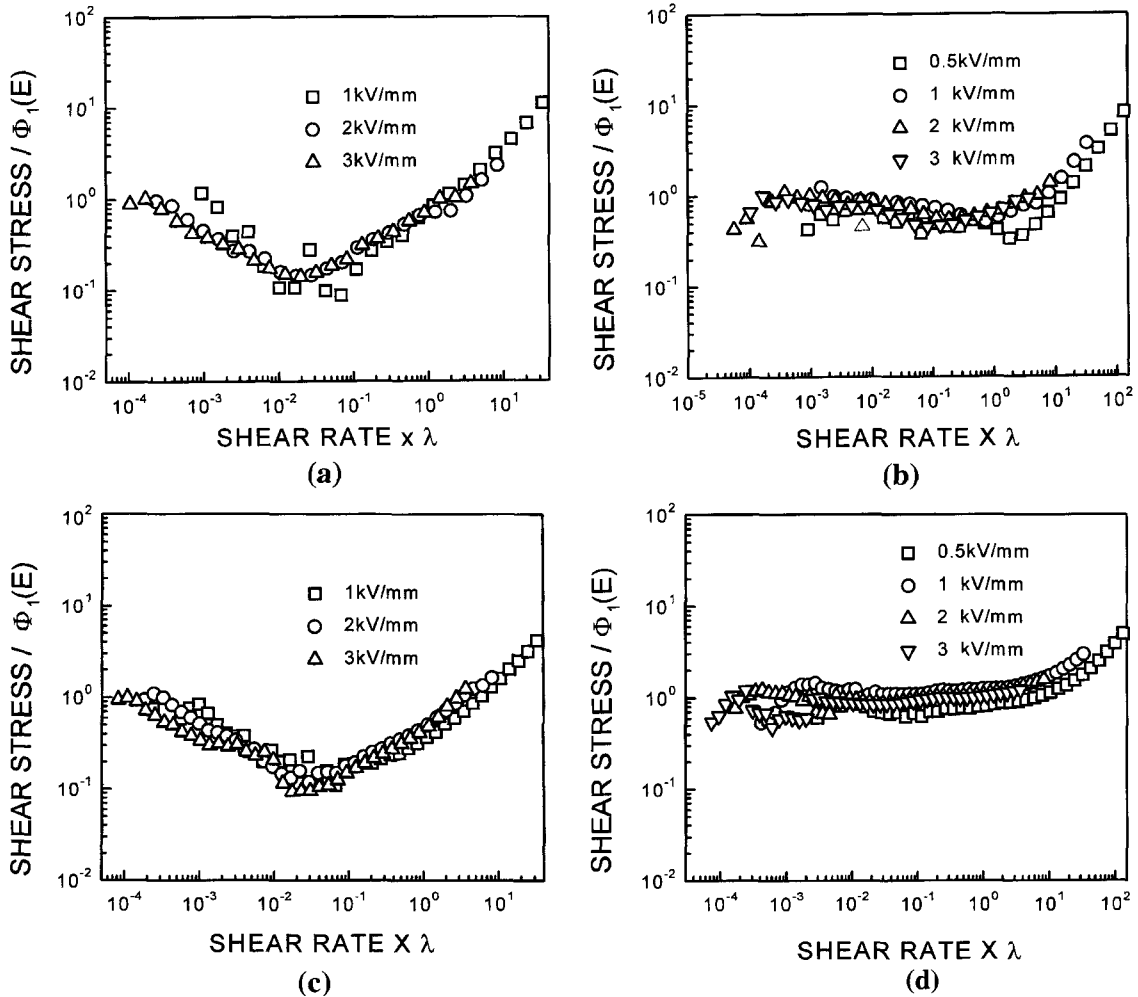


Fig. 4. Universal curves for each ER fluid developed by the scaling law. ((a) - (d) : same as Fig. 3)

Fig. 3의 flow curve를 다시 살펴보면, 전기장이 증가함에 따라 전단응력이 거의 서로 평행하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 전단응력을 다음과 같이 전기장만의 함수와 전단변형률만의 함수로 나눌 수 있음을 의미한다[18].

$$\tau(\dot{\gamma}, E) = \Phi_1(E)\Phi_2(\dot{\gamma})$$

또는

$$\tau(\dot{\gamma}, E)/\Phi_1(E) = \Phi_2(\dot{\gamma})$$

여기서 $\Phi_1(E)$ 은 τ_{dyn} 와 전기장과의 관계식을 이용한다. 한편, stress plateau에서 Newtonian 거동으로 바뀌는 transition point도 flow curve상에 나타나고 있는데, 전기장이 증가할수록 transition point는 높은 전단변형률쪽으로 이동한다. 이와같이 flow curve들의 수평이동만으로는 완전한 universal curve를 얻기 어려우므로, 다음과 같은 time scale의 상수 [10]를 전단변형률축에 도입하였다.

$$\lambda = \frac{16\eta_c}{\epsilon_0\epsilon_c\beta^2E^2}$$

위 식에서 $\eta_c=0.029$ Pa sec(silicone oil의 점도), $\epsilon_c=8.8542\times 10^{-12}$ F/m (진공에서의 유전상수), $\beta=(\epsilon_p-\epsilon_c)/(\epsilon_p+2\epsilon_c)$, ϵ_c 와 ϵ_p 는 각각 silicone oil과 고분자 입자의 유전상수를 나타낸다.

Fig. 4는 위의 scaling law를 이용하여 얻은 universal curve이다. 실험에 사용한 전기유변유체에는 모두 잘 적용됨을 알 수 있고, 이러한 scaling law는 기기 등 여러 가지 한계로 인하여 좁은 범위의 전단변형률 또는 전기장에서만 전단응력 얻을 수 있는 경우에 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 aniline과 sodium diphenylamine sulfonate, aniline과 o-ethoxyaniline의 copolymer (NCOPA, COPA)를 중합하였고, 고분자내 comonomer의 함량은 각각 9.87 mol%와 61.0 mol%였다. 또한 poly(o-methylaniline) (PMA), poly(o-methoxyaniline) (PMOA)도 직접 중합하였다. 각

polyaniline 유도체들의 입자를 10 vol%의 농도로 silicone oil에 분산시켜 전기유변유체를 제조하였으며, 모든 시료가 전형적인 전기유변특성을 나타냈고 전기장에 대한 의존성도 확인하였다. NCOPA와 PMA 전기유변유체의 경우, stress plateau 영역에서 전단응력의 감소가 거의 나타나지 않았고, 특히 NCOPA 전기유변유체는 높은 전단변형률영역에서도 입자간 정전기적 인력이 상당히 작용하고 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 위의 모든 전기유변유체에 대해 scaling law를 적용하여 각각의 universal curve를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 위탁연구과제로 수행되었으며, 이에 관계자에게 감사드립니다.

참고문헌

1. W. M. Winslow, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1137 (1949).
2. H. Uejima, *Japanese J. Appl. Phys.*, **11**, 319 (1972).
3. H. Conrad, Y. Chen and A. F. Sprecher, "Proceedings of 3rd International Conference on Electrorheological Fluids", ed. by R. Tao, World Scientific, Singapore, 1992, p. 195.
4. D. R. Gamota and F. E. Filisko, *J. Rheol.*, **35**(3), 399 (1991).
5. J. E. Martin, D. Adolf and T. C. Halsey, *J. Colloid Interface Sci.*, **167**, 437 (1994).
6. M. S. Cho, H. J. Choi, I. J. Chin and W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mat.*, in press (1999).
7. D. J. Klingenberg, F. van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **91**(12), 7888 (1989).
8. D. J. Klingenberg and C. F. Zukoski, *Langmuir*, **6**, 15 (1990).
9. D. J. Klingenberg, F. van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **94**(9), 6160 (1991).
10. D. J. Klingenberg, F. van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **94**(9), 6170 (1991).
11. D. J. Klingenberg, *J. Rheol.*, **37**(2), 199 (1993).
12. D. L. Klass and T. W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **38**(1), 67 (1967).
13. D. L. Klass and T. W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **38**(1), 75 (1967).
14. F. E. Filisko and D. R. Gamota, *ASME, AMD-153/PEO-141*, 75 (1992).
15. Y. F. Deinega and G. V. Vinogradov, *Rheol. Acta*, **23**(6), 636 (1984).
16. H. Block and J. P. Kelly, *J. Phys., D: Appl. Phys.*, **21**, 1661 (1988).
17. K. O. Havelka and J. W. Piolet, *CHEMTECH*, **6**, 36 (1996).
18. H. J. Choi, T. W. Kim, M. S. Cho, S. G. Kim and M. S. Jhon, *Eur. Polym. J.*, **33**, 699 (1997).
19. M. S. Cho, T. W. Kim, H. J. Choi and M. S. Jhon, *J. Mat. Sci. Lett.*, **16**, 672 (1997).
20. I. K. Yang and A. D. Shine, *J. Rheol.*, **36**, 1079 (1992).
21. M. Leclerc, J. Guay, L. H. Dao, *Macromolecules*, **22**, 649 (1989).
22. C. J. Gow and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **136**, 175 (1990).
23. H. J. Choi, J. W. Kim and K. To, *Polymer*, **40**, 2163 (1999).
24. J. H. Lee, M. S. Cho, H. J. Choi and M. S. Jhon, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 73 (1999).
25. T. C. Halsey, *Science*, **258**, 761 (1992).
26. T. C. Jordan, M. T. Shaw, and T. C. Mcleish, *J. Rheol.*, **36**, 441 (1992).