

전도성 모델에 의한 인산에스테르셀룰로오즈 현탁액의 전기유변학적 특성 연구

최용수[†] · 고영건 · 박용성* · 권오관

한국과학기술연구원 트라이볼로지센터
*상명대 공업화학과

Electrorheological Properties of Cellulose Phosphate Ester Suspension by Conduction Models

Ung-su Choi[†], Young-gun Ko, Young-sung Park* and Oh-kwan Kwon

Tribology Centre, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

*Dept. of Ind. Chemistry, Sangmyung Univ., Seoul, Korea

Abstract – The electrical and rheological behaviors of the cellulose phosphate ester suspension in the silicone oil were investigated. Cellulose phosphate ester suspension showed a typical ER response (Bingham flow behavior) upon application of an electric field. The shear stress for the cellulose phosphate ester suspension exhibited a linear dependence on the volume fraction of particles and a square power of the electric field. On the basis of the experimental results, cellulose phosphate ester suspension correlated with the conduction model of Tang et al. and found to be an ER fluid.

Key words – Electrorheological fluid, cellulose phosphate ester, conduction model, bingham flow, ER response.

1. 서 론

전기유변성유체는 전기장하에서 완충장치(shock absorber), 댐퍼, 클러치, 엔진마운트 및 액추에이터시스템 등의 효과적인 제어를 위해 사용되는 스마트소재로 실리콘유와 광유 등의 절연유체에 극성을 띠는 미세입자들을 분산시킨 콜로이드상의 액체이다. 이의 유체거동은 전기장하에서 매우 빠르게 고체상의 거동을 나타내지만 전기장을 제거했을 때는 본래의 액체상으로 환원되는 특성을 지니고 있다. 그이유로서 전기장하에서 절연유체에 분산된 입자들이 전극간을 연결하는 체인 또는 섬유구조를 형성하기 때문으로 알려져 있다[1,2,3,4]. 전기유변효과(ER effect)는 1940년초 Winslow에 의해 최초로 소개된 이래 많은 ER관련 연구가 진행되고 있으며, 대부분 쌍극자사이의 모멘트에 의한 쌍극자 가

정(point-dipole approximation)을 기본으로 하는 분극 모델(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[9,10,11,12]. 전도성모델은 직류전기장하에서 절연유체에 대한 입자의 전도도율, 즉 $\Gamma\sigma = \sigma_p/\sigma(0)$ 에 의해 전기유변 효과를 설명하는 이론으로 1990년초 Foulc에 의해 소개된 후, Tang 및 Conrad에 의해 보완되었다.

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

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

여기서 $\sigma(0)$, A 및 E_c 는 절연유체에 관련된 상수이다.

[†]주저자 · 책임저자 : uschoi@kist.re.kr

따라서 전도성 모델에서 전기유변성유체의 항복전단 응력은 식(2)에 준하며 절연유체의 전기 전도도의 함수임을 알 수 있다.

$$\tau_E \propto \phi K_f f(\Gamma\sigma, E_0, A, E_c) \quad (2)$$

여기서 ϕ 는 입자의 부피분율, K_f 는 절연유체의 유전 투과율(dielectric permittivity)이다.

전기유변성유체는 절연유체와 극성을 지닌 유변재료로 구성되어 있으며, 이중 유변재료가 ER 효과에 중요한 영향을 미치므로 수분 또는 극성용매 등에 의해 활성화된 수계(hydrous) 및 무수계(anhydrous)로 구분된다. 셀룰로오즈[14], 옥수수분말[1,15] 및 실리카 등은 수계 전기유변성유체의 유변재료이나, 폴리아닐린[3,16] 및 폴리우레탄[17]등은 무수계 유변재료이다. 기존의 수계 전기유변성유체는 수분의 증발에 따른 전기유변특성의 불안정성 및 시스템내의 부식성 등의 많은 문제점이 대두됨에 따라 수분이 함유되지 않은 무수계 전기유변성유체가 개발되었다. 현재 무수계 유변재료로 폴리아닐린 및 폴리우레탄 재료들은 일부 ER시스템에 사용되고 있는 추세이나 이 역시 높은 전류밀도 및 전극에 눌러붙음현상 등의 문제점을 지니고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 새로운 전기유변재료로 인산에스테르 셀룰로오즈(cellulose phosphate ester)를 합성하였으며 이를 실리콘유에 용해시켜 전기장하에서 전기유변특성을 조사하였다. 인산에스테르 셀룰로오즈현탁액은 전기장하에서 우수한 전기유변효과를 제공한다.

따라서 본 연구에서는 새로운 전기유변재료로서 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기유변학적 거동 및 특성을 조사함으로써, 새로운 전기유변성유체 개발의 기초자료를 얻고자하였다.

2. 실험

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 갖고 있으며 고온 및 열안정성과 절연효과가 매우 우수하다. 전기유변재료는 인산에스테르 셀룰로오즈분말로 셀룰로오즈분말(Sigma Chem. Co.)을 인산암모늄 2 mole 용액에서 인산화반응(phosphilation reaction)에 의해 합성하였으며 9.3 wt%의 인함유량, 25 μ m의 평균입도크기를

갖는다. 현탁액을 제조하기 전에 재료들의 수분을 제거하기 위해 인산에스테르 셀룰로오즈는 130°C에서 5시간, 실리콘유는 3시간동안 오븐에서 건조시켰다. 그 후 일정 부피분율(Vol %)로 혼합하여 건조상태를 유지하기 위해 데시케이토(dessicator)에서 보관하였다.

2-2. 실험방법

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기유변효과를 조사하기 위해 전기 및 유변학적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 ER시스템의 동력요구조건에 예측 및 메카니즘을 해석하는 데 매우 중요하며, 이의 변수들은 전류밀도, 전기전도도 및 유전상수등으로 실린더형태의 전극셀을 이용하여 측정되어진다. 전류밀도는 전기장에 따른 실리콘유와 인산셀룰로오즈현탁액에서 흐르는 전압을 측정하여 저항치로 나눈 후에 단위면적당 전류를 계산하여 얻었으며, 이의 단위는 μ A/cm²으로 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 충전하여 cup과 맞물린 bob가 회전하게 되면 bob위에 연결된 전환기가 bob에 가해지는 토크를 측정하게 되며, 그 결과 전단응력과 점도가 계산되어진다. 이를 위해 1~200 s⁻¹의 전단속도, 0~2.5 kV/mm의 교류전압 및 0.1~0.3의 입자 부피분율 등의 변화에 따른 항복응력을 상온하에서 측정하였다.

3. 실험결과

3-1. 전기적 특성

실리콘유 및 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기적 특성을 위해 전류밀도와 전기전도도가 상온하에서 전기장의 변화에 따라 조사되었다. Fig. 1은 0~2.5 kV/mm의 전기장의 변화에 따른 실리콘유의 전류밀도와 전기전도도의 결과치로 전기장이 증가함에 따라 이들의 값은 증가하고 있으며 비선형거동(non-ohm behavior)을 보여주고 있다. 실리콘유의 전기전도도변수인 $\sigma(0)$, A 및 E_c 는 식(1)을 이용하여 계산하였으며 그 값은 $\sigma(0) = 1.2 \times 10^{-13}$ S/m, $A = 0.007$ 및 $E_c = 0.11$ kV/mm이다.

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전류밀도와 전기전도도값은 Fig. 2에 도시하였으며 그 결과치는 0.3의 부피분율 및 0~2.5 kV/mm의 전기장하에서 얻어졌다.

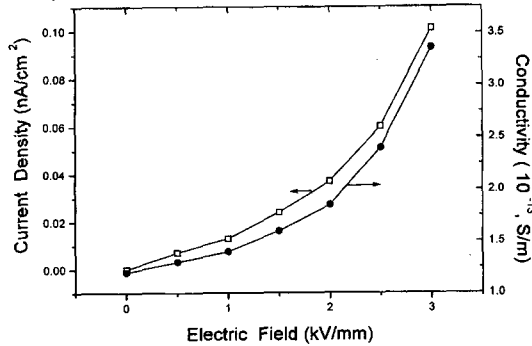


Fig. 1. Effect of the electric field on: current density and conductivity of silicone oil.

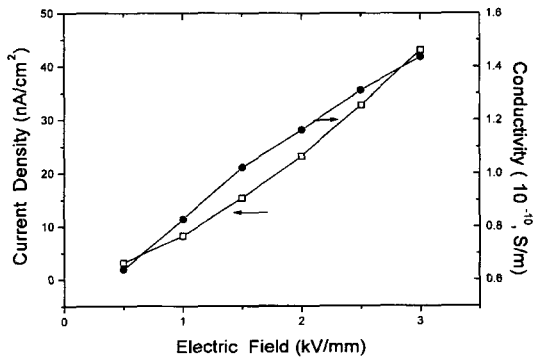


Fig. 2. Effect of the electric field on: current density and conductivity of chitosan suspension ($\phi=0.3$).

Fig. 2에서 보이듯이 전기장이 증가함에 따라 전기적 특성은 증가하며, 전기전도도의 경우 실리콘유에 비해 10^5 S/m 이상 높은 값을 나타내고 있다. 인산에스테르 셀룰로오즈입자의 전기전도도는 Conrad 등의 single low chain모델을 기본으로 하는 단위면적당 체인의 수, 즉 $N_A=3/2 \phi/\pi a^2$ 를 이용한 식(3)에 의해 계산되어진다[11,12].

$$\sigma_s = 3/2 \phi \sigma_p + \sigma_r (1-3/2 \phi) \tag{3}$$

Figs 1 및 2의 결과치를 식(3)에 대입시켜 전기장의 증가에 따른 인산에스테르 셀룰로오즈입자의 전기전도도를 계산하였으며, 그 결과치는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 인산에스테르 셀룰로오즈입자의 전기전도도는 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액에 비해 2~3배 높은 값을 지닌다. 따라서 인산에스테르 셀룰로오즈입자는 수분에 의해 활성화되는 셀룰로오즈와는 달리 인산라디칼에 의해 활성화에 기인되어 극성화합

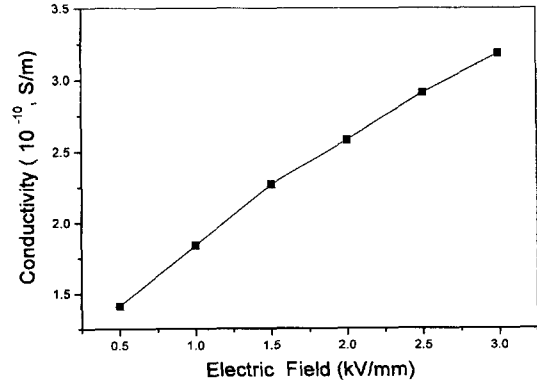


Fig. 3. Effect of electric field on the conductivity of chitosan particles.

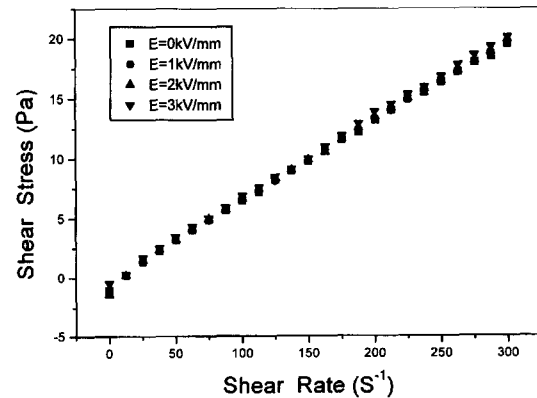


Fig. 4. Shear stress vs shear rate for the silicone oil.

물로 작용함을 알 수 있다.

3-2. 유변학적 특성

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 유변학적 특성은 전단속도, 전기장 및 인산에스테르 셀룰로오즈입자의 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 뉴우튼 방정식(4)에 의존함을 알 수 있다.

$$\tau = \eta \gamma \tag{4}$$

여기서 τ 는 전단응력, η 는 소성점도 및 γ 는 전단속도이다. 그 결과 실리콘유는 뉴우튼유체의 거동을 한다. 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전단속도에 따른 전단응력의 값은 Fig. 5에 도시하였으며, $1\sim 200 \text{ s}^{-1}$

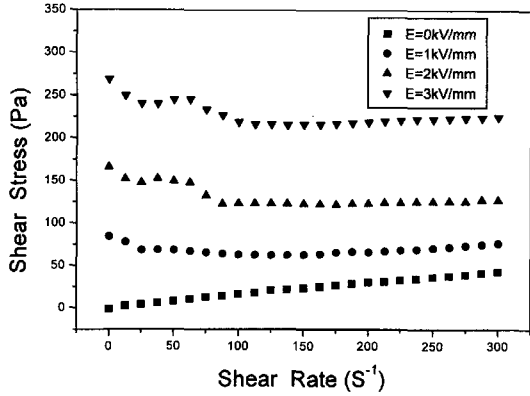


Fig. 5. Shear stress vs shear rate for the chitosan suspension ($\phi = 0.3$).

의 전단속도, 0~2.5 kV/mm의 전기장 및 0.3의 입자 부피분율 등의 실험조건하에서 행해졌다. Fig. 5에서 보이듯이 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액은 전기장을 가하지 않았을 때는 뉴우튼유체의 거동을 하나 전기장 하에서는 전형적인 ER유체의 거동인 빙함(Bingham)유체로 작용함을 알 수 있으며, 이러한 비뉴우튼유체 거동은 식(5)로 나타낸다.

$$\tau = \tau_e(E, \gamma) + \eta \gamma \quad (5)$$

여기서 τ_e 는 항복응력이다.

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기장제공에 따른 전단응력의 결과치는 10 s^{-1} 의 전단속도 및 0.3의 입자부피분율하에서 얻어졌으며, Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6은 $\log \tau$ 와 $\log E$ 의 값으로 전단응력은 전기장의 제공에 비례함을 알 수 있으며, 즉 $\tau \propto E^2$ 의 관계

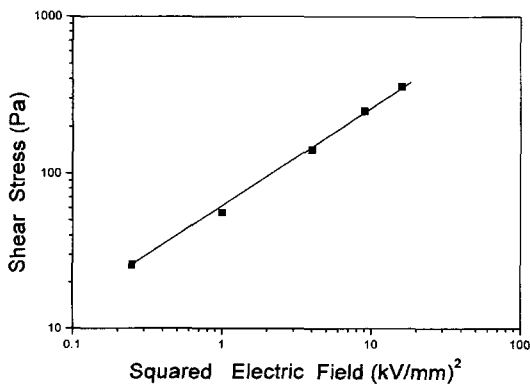


Fig. 6. Effect of squared electric field on the shear stress for chitosan suspension ($\phi = 0.3, \gamma = 2 \text{ s}^{-1}$).

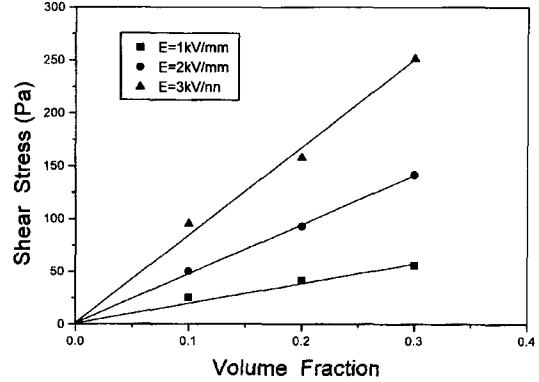


Fig. 7. Effect of volume fraction on the shear stress for chitosan suspension ($\gamma = 2 \text{ s}^{-1}$).

식을 갖는다[3,4,14,15]. 인산에스테르 셀룰로오즈 입자의 부피분율이 전단응력에 미치는 영향은 Fig. 7에 나타내었으며, 그 결과치는 10 s^{-1} 의 전단속도 및 1~3 kV/mm의 조건하에서 입자의 부피분율을 0.1에서 0.3으로 변화시키면서 얻어졌다.

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

4. 토론 및 고찰

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기유변적 거동을 설명하기 위해 식(2)의 전도성 모델에 적용하였으며, 여기서 전기유변효과에 영향을 주는 전도성변수는 $\Gamma\sigma, A, E_c$ 및 $\sigma(0)$ 이다.

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

Tang 등의 전도성 모델은 식(6)으로 표시된다.

$$\tau = A_s K_f \tau_0 E_0^2 \quad (6)$$

여기서 $\Gamma\sigma > 10^3$ 일 때 τ_0 는 식(7)로 표시된다.

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

그리고

$$m_1 = 63.5 \log(0.0222 \Gamma\sigma / A) \quad (8)$$

$$m_2 = 0.54 + 25.9 A^{0.25} \Gamma\sigma^{-1}. \quad (9)$$

Conrad의 전도성 모델은 식(10)으로 표시된다.

$$\tau = 3/2 A_s K_{fp} \epsilon_0 E_0^2 F \gamma / (1 + \gamma)^{1/2} \quad (10)$$

여기서

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

$E_c = 0.1 \sim 0.3$ 일때, $n = 1$ 이며 γ 는 전단변형을으로써 입자사이에 최대인력이 작용될 때 $\gamma \approx 0.3$ 이다.

전도성 모델에 의한 식(6) 및 (10)에서 A_s (structure factor)는 전기장하에서 전극간에 형성되는 전기유변재료입자들의 체인배열수를 나타내는 값으로 single-row chain인 경우 1의 값을 가지나, multi-chains인 경우 10 이내의 값을 갖는다. 따라서 A_s 의 이론값은 Conrad의 분극모델인 식(12)를 이용하여 계산되어진다.

$$\tau_e = 44.1 A_s \phi \epsilon_0 K_f (\beta E_0)^2 \{ \exp[(14.84 - 6.165(R/a)) \beta^2] \} \times 1/(R/a)^4 [1 - 4/(R/a)^2]^{1/2} \max \quad (12)$$

여기서 K_f 는 절연유체의 유전상수이며, R/a 는 입자반경에 대한 입자들간의 거리에 개한 비(≥ 2.05) 그리고 β 는 상대 극성도(≈ 1 , relative polarizability)이다. 식(12)를 이용하여

인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액의 전기장의 변화에 따른 전단응력값을 계산하여 예측하였으며 실험치와 비교하였다. 실험결과는 10 s^{-1} 의 전단속도, 0.3 의 부피분율 및 $1 \sim 2.5 \text{ kV/mm}$ 의 전기장하에서 행해졌으며, 전단응력의 예측값과 실험값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에서 Tang등 및 Conrad의 전도성 모델의 예측값은 실험값과 잘 일치됨을 보여

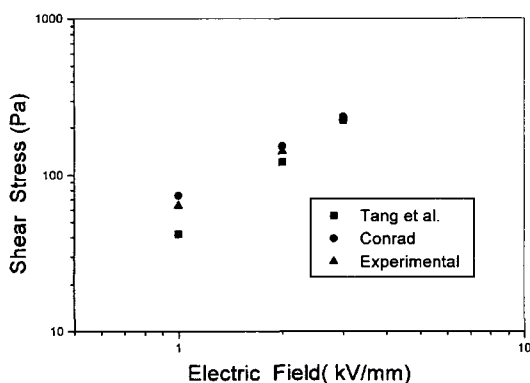


Fig. 8. Comparison of the predicted shear stresses with that measured for chitosan suspension.

주었다.

따라서 전기적 및 유변학적 특성고찰을 통하여 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액은 유변재료입자가 인산기의 극성그룹을 지니기 때문에, 이의 활성화에 기인되어 전기유변성유체로 작용함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 새로운 전기유변재료로서 인산에스테르 셀룰로오즈의 전기유변효과를 실험적으로 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 인산에스테르 셀룰로오즈 현탁액은 전기장하에서 전기유변반응을 나타내는 비뉴턴 유체인 빙함유체 거동을 나타내었으며, 이는 인산에스테르 셀룰로오즈입자가 인산기의 극성그룹을 지니기 때문에 이의 활성화에 기인된다.

2) 인산셀룰로오즈 현탁액의 전단응력은 입자의 부피분율과 전기장의 제곱에 비례한다.

3) 전도성 모델에 의해 유도된 이론값은 실험값과 잘 일치하였다.

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

후 기

본연구는 국가지정연구실사업으로 지정된 저마찰마찰 연구실의 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

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., Y. Chen 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 C. J. Brine, P. A. Sandford and J. P. Zikakis (Elsevier Applied Science, New York and London), pp. 1-8, 1992.