



Effect of Surface Treated Magneto-responsive Particle on the Property of Magneto-rheological Elastomer Based on Silicone Rubber

Soyeon Choi, Kyungho Chung[†], Seunghyuk Kwon*, and Hyoungjin Choi*

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea*

(Received February 5, 2016, Revised March 17, 2016, Accepted March 18, 2016)

Abstract: Magneto-rheological elastomer (MRE) is a material which shows reversible and various modulus under magnetic field. Comparing to conventional rubber vibration isolator, MREs are able to absorb broader frequency range of vibration. These characteristic phenomena result from the orientation of magnetic particle (i.e., chain-like formation) in rubber matrix. In this study, silicone rubber was used as a matrix of MREs. Carbonyl iron particle (CIP) was used to give magnetic field reactive modulus of MRE. The surface of the CIP was modified with chemical reactants such as silane coupling agent and poly(glycidyl methacrylate), to improve interfacial adhesion between matrix and CIP. The mechanical properties of MREs were measured without the application of magnetic field. The results showed that the tensile strength was decreased while the hardness was increased with the addition of CIP. Also, surface modification of CIP resulted in the improvement of physical properties of MRE, but the degree of orientation of CIP became decreased. The analysis of MR effect was carried out using electromagnetic equipment with various magnetic flux. As the addition of CIP and magnetic flux increased, increment of MR effect was observed. Even though the surface modification of CIP gave positive effect on the mechanical properties of MRE, MR effect was decreased with the surface modification of CIP due to decrease of CIP orientation. Throughout this study, it was found that the loading amounts of CIP affected the mechanical properties of MRE, and surface property of CIP was an important factor on MR effect of MRE.

Keywords: silicone rubber, magnetorheological elastomer (MRE), silane coupling agent, surface modification

Introduction

자동차와 같은 동적인 구조물은 진동, 소음 문제의 해결이 중요한 문제로 대두되고 있다. 진동, 소음을 저감시키는 것이 해결방안인데 진동, 소음 문제를 해결하는 방법은 크게 2 가지가 있다. 첫 번째 방법은 가진원 자체의 진동과 소음을 줄이는 방법이고, 또 다른 방법은 가진원으로부터의 진동 전달을 방지하는 방법이다. 현재는 가진원으로부터의 진동 전달을 방지하는 후자의 방법이 주로 사용되고 있으며 이 방법을 통해 구조물의 파손을 방지할 뿐만 아니라 신뢰성과 내구성을 향상시킬 수 있다. 이러한 진동 전달 방지의 목적으로 사용되는 대표적인 방진용 재료로는 방진고무가 있다. 방진고무는 생산성, 적용성 및 저비용이라는 여러 장점을 지니고 있으므로 자동차나 가전 등에 필수적인 부품으로 사용되고 있다. 하지만 기존에 사용되는 방진고무 재료는 고유의 모듈러스를 가지고 있기 때문에 진동을 상쇄 또는 흡수할 수 있는

주파수 영역대가 한정되어 있어 넓은 범위의 주파수 영역에서의 효율적인 진동 제어가 어렵다는 단점을 가지고 있다.¹⁻⁴

본 연구에서는 이러한 기존의 방진고무가 가지고 있는 한계점을 개선하고자 지능 재료의 일종인 자기유변탄성체 (Magneto-Rheological Elastomer, MRE)에 관한 연구를 진행하였다. 자기응답입자(Magnetic Responsible Particle, MRP)를 이용한 지능재료인 자기유변재료는 크게 자기유변유체 (Magneto-Rheological Fluid, MRF)와 자기유변탄성체로 구분되어 진다. Figure 1에 나타난 바와 같이 MRF는 점성 유체를 매트릭스로 사용하여 MRP를 분산시켜 제조하며 자기장 인가에 의해 자기장 인가방향으로 MRP들이 사슬형상으로 배향되어 자기장 인가 전에 비해 높은 모듈러스를 나타낸다. 하지만 MRF는 MRP의 침전으로 인한 성능 저하와 유체 누출과 같은 문제점이 있다.

이와 달리, MRE는 고상의 탄성 매트릭스 내에 MRP를 분산시켜 제조한 것이므로 MRF의 단점을 보완할 수 있다. MRE는 자기장의 영향에 따라 강성이 가역적이며 즉각적으로 변화하는 재료로써 MRE의 기본 특성은 외부에서 자기장이

[†]Corresponding author E-mail: khchung@suwon.ac.kr

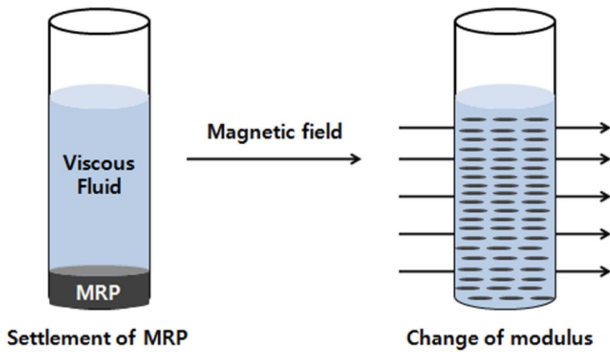


Figure 1. The mechanism of modulus change in MRF.

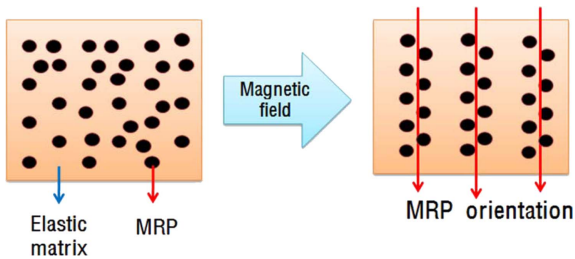


Figure 2. The mechanism of modulus change in MRE.

인가되면 분산된 MRP가 자기장의 방향으로 사슬형상의 클러스터를 형성하고, 전단흐름이나 압력흐름에 대해 저항하는 것이 기본 메커니즘이다. Figure 2에 탄성 매트릭스 내에 분산되어 있는 MRP가 자기장에 의해 사슬형상의 클러스터를 형성하는 메커니즘을 나타내었다. MRE는 자기포화점 이내에서 자기장의 세기가 증가함에 따라 항복응력이 증가한다는 사실이 밝혀져 있다.⁵ 이러한 MRE의 모듈러스 변화율을 MR효과라고 한다. MRE의 MR효과는 MRP가 매트릭스에서 자기장의 인가방향에 따라 이동하면서 나타나기 때문에 사용되는 매트릭스의 점도에 따라 크게 달라질 수 있다.⁶⁻⁸ 본 연구에서는 MRE의 매트릭스로 실리콘 고무를 사용하였다. MRE의 매트릭스로 많은 연구가 이루어지고 있는 천연고무에 비해 실리콘 고무는 미가교 상태에서 매트릭스 점도가 낮기 때문에 MRP의 이동이 상대적으로 용이하여 MR효과는 높을 것으로 예상하였다. 하지만 실리콘 고무의 자체의 기계적 강도가 낮으므로 기계적 강도를 증가시키기 위해 첨가되는 MRP의 표면을 개질하여 MRP의 개질방법에 따른 MRE의 특성을 연구하고자 하였다.

Experimental

1. 재료

본 연구에서는 MRE 제조를 위한 매트릭스로 polydimethylsiloxane (KE-931U, ShinEtsu Silicone)을 사용하였으며 polydimethylsiloxane의 가교제로는 2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butyl-

peroxy)hexane(DBPMH, ShinEtsu Silicone)을 사용하였다. 자기응답자로는 평균 직경이 3~5 μm 인 CIP(carbonyl iron particle CC grade, BASF SE)를 사용하였으며 10, 30, 50 vol%를 계산하여 첨가하였다. CIP의 표면 개질을 위한 실란 커플링제로는 amino계 실란 커플링제인 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxy silane(LD-5603, Damipolychem Co.)을 사용하였으며 용매로는 실험실에서 제조한 증류수와 에탄올, pH 농도를 맞추기 위해 아세트산을 사용하였다. 또 다른 방법의 CIP 표면 개질을 위해 사용한 단량체로는 glycidyl methacrylate (GMA, Aldrich)를 사용하였으며 전처리과정을 위한 단량체로 methacrylic acid (MAA, TCI)를 사용하였다. 안정제로는 polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw=1,300,000 g/mol)을 사용하였으며 개시제로 azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei), 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA, Aldrich)를 사용하였다.

2. CIP의 표면 처리

2.1. 실란 커플링제를 이용한 CIP의 표면 처리

본 연구에서 사용한 CIP는 미세 철 입자로서 CIP가 유기재료인 실리콘 고무 매트릭스에 분산되어지면 두 물질 간의 계면접착력 저하로 인해 기계적 물성이 감소하게 된다. 따라서 실란 커플링제를 사용하여 CIP의 표면을 코팅함으로써 매트릭스와의 계면접착력을 높이고 기계적 물성을 개선하고자 하였다.^{9,10} CIP의 표면을 실란 커플링제로 코팅시키는 과정은 먼저, 에탄올 140 g에 증류수 10 g을 혼합하여 수용액을 만들고 아세트산을 한 방울씩 떨어뜨려 pH 농도를 5로 맞춘다. 그리고 실란 커플링제를 약 2 vol%를 넣어준 뒤 자력교반기로 60분간 교반하여 실란 커플링제의 충분한 가수분해를 유도한다. 첨가된 아세트산은 가수분해의 속도를 증가시키고 물에 대한 실란 커플링제의 용해도를 증가시키는 역할을 한다. 수용액이 투명해지면 실란 커플링제의 가수분해가 완료된 것이며 여기에 CIP를 첨가하여 시약스폰으로 충분히 혼합한 뒤 증발기를 사용하여 건조시킨 후 상온에서 24시간 동안 방치하여 최종 건조를 완료하였다.

2.2. GMA를 이용한 CIP의 표면 처리

실란 커플링제로 CIP를 코팅하는 방법 이외에 유기 단량체인 GMA를 이용하여 CIP의 표면을 개질시켰다. GMA를 이용하여 CIP의 표면을 코팅하기 전에 MAA와 메탄올을 사용하여 CIP의 표면을 전처리하였다. MAA를 이용한 전처리과정은 먼저 CIP 20 g, 메탄올 80 g, MAA 10 g을 비이커에 넣고 sonifier를 이용하여 초음파를 5분 동안 부가(8초 부가, 2초 안정 cycle \times 30 times)시켜 혼합한 후 네오디뮴 자석을 이용하여 CIP와 용액을 분리하였다. CIP의 표면에 남아있을 수 있는 미반응 단량체와 불순물을 제거하기 위해 메탄올로 세

척한 후 다시 네오디뮴 자석을 이용하여 CIP와 용매를 분리하고 분리된 CIP를 70 °C의 오븐에 넣고 3일 간 건조를 시켜 개질을 완료시켰다. MAA로 개질시킨 CIP에 poly glycidyl methacrylate (PGMA)로 코팅 처리하는 방법은 MAA로 개질된 CIP에 PVP 10 g과 메탄올 250 g을 500 ml 비이커에 넣고 자력교반기로 PVP 입자가 다 녹을 때까지 교반시켜 혼합물 A를 제조하였다. 그리고 바이알에 GMA 10 g, AIBN 0.1 g, EGDMA 0.1 g을 넣고 섞이도록 손으로 흔들어주어 혼합물 B를 제조하였다. 잘 혼합된 혼합물 A와 MAA 코팅된 CIP를 반응기에 넣고 60 °C의 온도에서 300 rpm으로 잠시 교반시킨 후, 혼합물 B를 첨가하여 24시간 동안 교반시켜주었다. 반응이 완료되면 CIP의 표면에 남아있을 수 있는 미반응 단량체와 불순물을 제거하기 위해 메탄올로 세척한 후 다시 네오디뮴 자석을 이용하여 CIP와 용매를 분리하였다. 분리된 CIP를 70 °C의 오븐에 넣고 3일 간 건조를 시켜 PGMA를 이용한 CIP의 표면 개질을 완료시켰다.^{11,12}

3. 고무배합 및 가교특성

고무의 배합은 internal mixer를 사용하였다. Internal mixer에서 실리콘 고무를 적당히 소련시킨 후 CIP, 가교제를 첨가하여 배합을 진행하였다. 고무 혼합물의 안정화를 위해 상온에서 24시간 동안 방치하였다. 안정화가 완료된 고무는 고무 레오미터(DRM-100, Daekyung Engineering)를 이용하여 170 °C에서 스코치시간(T_{52})과 90% 경화시간(T_{90}) 등의 경화특성을 측정하였다.

4. 등방성 MRE와 이방성 MRE 제조공정

등방성 MRE는 배합물을 측정된 90% 경화시간에 의거하여 온도 170 °C, 압력 15 MPa로 조절된 유압프레스에서 경화를 시킨 후 24시간 동안 상온에서 안정화를 시켜주었다. 안정화를 진행한 후에 각 기계적 물성 측정에 필요한 시편을 시편절단기로 제조하였다.

이방성 MRE는 배합물을 압력 15 MPa의 유압프레스로 예비성형을 한 후 전자석장치를 이용하여 15 분 동안 1 Tesla의 자기장을 인가하였다. 그 후 다시 유압프레스를 이용하여 온도 170 °C, 압력 15 MPa에서 경화를 시킨 후 24시간 동안 상온에서 안정화를 시켜주었다. 안정화를 진행한 후에 등방성 MRE와 마찬가지로 각 기계적 물성 측정에 필요한 시편을 시편절단기로 제조하였다.

5. MRE의 기계적 물성 및 모폴로지 분석

제조된 MRE의 기계적 물성을 측정하기 위해서 인장시험 및 경도(Shore A 타입) 시험을 수행하였다. 인장 시험은 KS

M 6782에 의거하여 실험을 진행하였으며, Universal Testing Machine (UTM, Daekyung Engineering)을 이용하여 50 mm의 initial clamp separation과 500 mm/min의 cross-head speed, 시편은 아령형 5호를 사용하여 상온의 조건에서 실험하였다. MRE의 경도는 KS M 6784에 의거하여 Shore A 경도계를 사용하여 시편당 각 5회 측정하여 평균 경도 값을 측정하였다.

6. 팽윤도 측정

CIP의 개질이 실리콘 매트릭스와 CIP 간의 계면접착력에 미치는 영향을 알아보기 위해 제조된 MRE의 팽윤(swelling) 실험을 진행하였다. 사용된 MRE는 개질하지 않은 CIP, 실란 커플링제로 개질한 CIP, PGMA로 개질한 CIP를 첨가한 샘플이고 팽윤 실험을 위한 용매로는 톨루엔을 사용하였다. 톨루엔에 MRE 샘플을 침지시킨 후 2 시간 마다 샘플의 무게를 측정하여 팽윤 평형상태에 이를 때까지 이 과정을 반복하였다.

7. MR 효과

MRE의 가장 주요한 특성인 MR 효과를 평가하기 위해서는 자기장 인가와 동시에 모듈러스의 분석이 이루어져야 하며, 목적에 따라 설계된 회전형 레오미터(MCR 300)와 외부 자기장 인가 장치(Physica MRD 180)를 이용하여 제조된 MRE의 MR 효과를 측정하였다. 설계된 MR 효과 측정을 위한 자기장 인가 장치의 모식도는 Figure 3에 나타내었다. 이 장치는 전체 시스템의 정확한 동작과 측정을 위하여 20 mm의 직경을 갖는 평행판에 자기장 인가를 위한 전자석 코일을 설치하였고 자기장 인가방향은 평행판과 수직이 되도록 설정하였다. 평행판과 장치 사이의 갭은 1 mm로 그 갭 사이에 MRE 샘플을 고정시켜 MR 효과를 측정한다. 이렇게 구성된 장비를 이용하여 배합조성에 따라 제작된 MRE의 MR 효과를 0.12, 0.24, 0.36, 0.48 T의 자기장 세기에서 측정하였다.

Results and Discussion

1. CIP의 표면 개질에 따른 배합물의 경화 특성

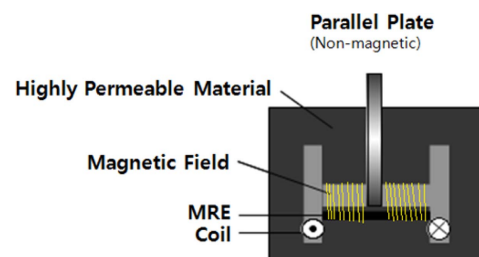


Figure 3. The magnetic field supplier for measuring the MR effect.

Table 1. Curing Behaviors of MRE Compounds

| Compound type | Maximum Torque (τ_{max} , N·m) | Minimum Torque (τ_{min} , N·m) | T_{s2} (min.) | T_{90} (min.) | CRI |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|------|
| CC 10 vol% | 17.3 | 3.3 | 1.15 | 2.43 | 1.30 |
| CC 30 vol% | 21.4 | 4.0 | 0.98 | 2.02 | 1.61 |
| CC 50 vol% | 26.7 | 5.8 | 0.43 | 1.57 | 1.47 |
| silane 10 vol% | 17.7 | 2.9 | 1.03 | 2.40 | 1.22 |
| silane 30 vol% | 21.0 | 3.8 | 0.82 | 2.28 | 1.14 |
| silane 50 vol% | 25.1 | 5.6 | 0.57 | 2.02 | 1.15 |
| PGMA 10 vol% | 18.6 | 3.3 | 1.82 | 4.57 | 0.61 |
| PGMA 30 vol% | 16.4 | 5.0 | 2.82 | 12.22 | 0.18 |
| PGMA 50 vol% | 60.0 | 17.1 | 1.25 | 11.77 | 0.16 |

고무 레오미터로 배합물들의 경화 특성을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 CC의 경우는 표면처리하지 않은 CIP가 배합된 경우이고, silane과 PGMA 경우는 각각 실란 커플링제와 PGMA로 코팅된 CIP가 배합된 경우이다. 모든 배합물의 경우에 CIP 함량이 증가할수록 최대 토크 값과 최소 토크 값이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 CIP의 함량이 배합물 내에 많을수록 전체적인 재료의 모듈러스가 증가하는 것을 확인하였다.

CIP의 종류에 따른 결과를 보면 표면을 개질하지 않은 CIP를 사용한 배합물과 실란 커플링제로 표면을 개질한 CIP를 사용한 배합물의 경우에는 CIP의 함량이 증가할수록 스코치시간과 90% 경화시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다. CIP가 배합물 내에 많이 존재할수록 상대적으로 경화되어야 할 고무의 양이 적기 때문에 경화가 빨리 시작되고 빠르게 완료된 것으로 사료된다. PGMA로 표면을 개질한 CIP를 사용한 배합물의 경우에는 CIP의 함량에 따른 경화특성의 변화가 경향성이 없게 나타난 것을 볼 수 있다. 또한 다른 CIP를 사용한 경우보다 경화가 늦게 진행되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과가 나타난 이유는 CIP의 표면에 코팅된 폴리머인 PGMA가 매트릭스 고무에 열전달을 지연시켜 경화속도가 느려지는 것으로 사료된다.

2. CIP의 표면 개질에 따른 MRE의 기계적 특성 연구

2.1. 인장물성

CIP를 표면 개질하여 사용한 MRE와 개질하지 않은 CIP를 사용한 MRE의 CIP 함량에 따른 인장강도를 Figure 4에 나타내었고 파단신장률을 Figure 5에 나타내었다. 등방성 MRE (isotropic MRE)를 i-MRE으로 나타내었고 이방성 MRE(anisotropic MRE)를 a-MRE로 나타내었다.

Figure 4에 나타난 바와 같이 CIP의 첨가로 인해 인장강도가 다소 감소하였지만 silane과 PGMA로 코팅된 CIP 경우는 첨가량에 따라 인장강도의 변화는 크게 없었다. 자기장 인가의 유무에 따른 등방성, 이방성 MRE 측면에서는 등방성

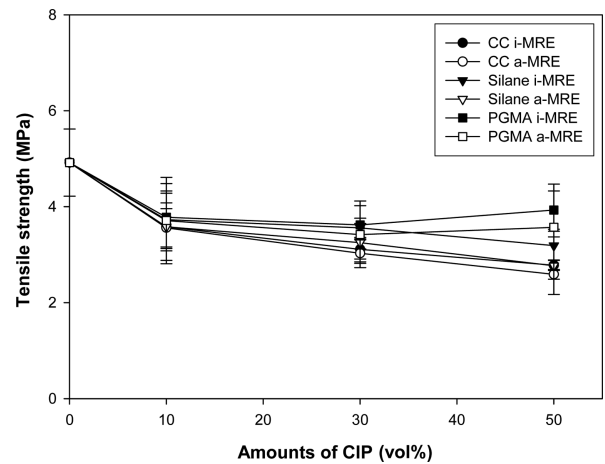


Figure 4. The tensile strength of MRE containing surface modified CIP.

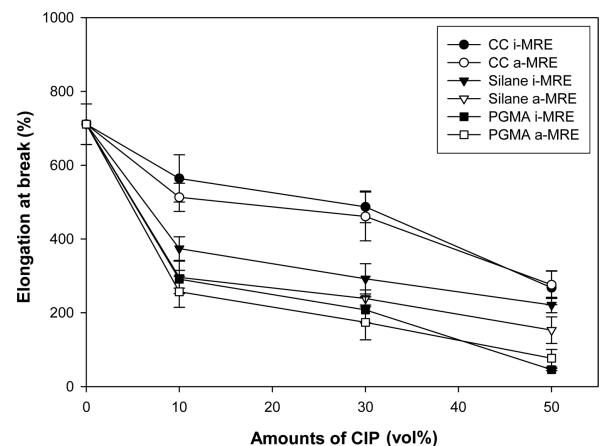


Figure 5. The elongation at break of MRE containing surface modified CIP.

MRE의 인장강도가 이방성 MRE의 인장강도보다 더 높은 것을 확인하였다. 등방성 MRE의 인장강도가 높게 나타난 이유는 Figure 6에 나타난 CIP의 배향특성으로 설명할 수 있다. Figure 6을 보면 이방성 MRE의 CIP 배향 방향과 인장시험 방

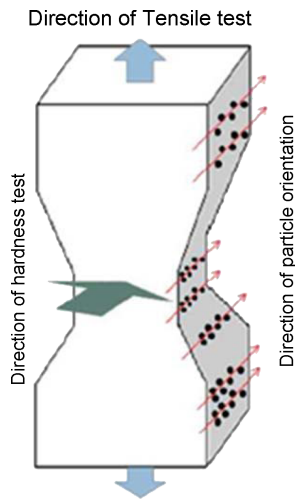


Figure 6. The effect of CIP orientation on the mechanical properties of a-MRE.

향이 나타나 있다. CIP의 배향 방향이 인장시험 방향과 일치하지 않고 수직으로 되어있기 때문에 이방성 MRE의 인장강도가 CIP가 균일하게 분산되어 있는 등방성 MRE의 인장강도보다 더 낮게 나타난 것으로 사료된다. CIP의 표면개질에 의한 영향을 보았을 때는 표면개질을 하지 않은 경우보다 표면개질을 한 경우의 인장강도가 더 우수한 것을 확인하였다. CIP의 표면개질로 인해 고무 매트릭스와 CIP의 계면접착력이 증대되어 인장강도가 향상된 것을 확인하였으며 이를 통해 CIP의 표면개질이 CIP와 고무 매트릭스 간의 상용성을 개선시키는 데에 효과가 있는 것을 확인하였다.

실란 커플링제로 표면을 개질한 CIP를 사용한 MRE와 PGMA로 표면을 개질한 CIP를 사용한 MRE의 인장강도를 비교해보면 PGMA개질 CIP를 사용한 MRE가 더 우수한 인장강도를 나타내었다. CIP를 GMA 단량체로 개질하여 CIP의 표면에 PGMA를 합성하게 되면 복합재료화되어 CIP와 고분자인 PGMA로 이루어진 복합 입자가 제조된다. 그러므로 실리콘 고무와 배합이 되면 PGMA의 모듈러스가 실리콘 고유의 모듈러스보다 크기 때문에 전체 재료의 모듈러스가 증가하여 실란 커플링제를 사용하였을 경우보다 인장강도가 증가한 것으로 사료된다.

Figure 5를 보면 각 MRE 샘플의 파단신장률이 나타나 있는데 CIP 함량이 증가할수록 파단신장률이 감소하는 경향을 보인다. 등방성, 이방성 MRE의 파단신장률을 비교해보면 등방성 MRE의 파단신장률이 이방성 MRE의 파단신장률보다 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이는 앞선 결과와 마찬가지로 Figure 6으로 설명할 수 있다. 이방성 MRE의 CIP 배향방향이 인장시험의 방향과 수직이므로 CIP가 고르게 분산된 등방성 MRE보다 신장이 덜 되고 재료가 더 쉽게 파단된 것으로 사료된다.

CIP의 표면개질에 대한 영향을 보게 되면 개질하지 않은

CIP를 사용한 MRE가 CIP의 표면을 개질하여 사용한 MRE보다 더 높은 파단신장률 값을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 앞선 인장강도의 결과와 상반된 결과이다. CIP의 표면 개질로 인해 CIP와 고무 매트릭스 간의 계면접착력이 향상되어서 인장강도는 증가하였지만 계면접착력이 향상됨에 따라 재료의 모듈러스가 증가하여 파단신장률이 감소한 것으로 사료된다.

실란 커플링제와 PGMA의 영향을 비교하면 PGMA로 개질한 CIP를 사용한 경우가 실란 커플링제의 경우보다 더 낮은 파단신장률을 보인다. 이러한 결과가 나타난 이유는 PGMA로 개질한 CIP를 사용하게 되면 MRE 자체의 모듈러스가 실란 커플링제로 개질한 CIP를 사용한 MRE보다 더 증가하기 때문에 파단신장률이 더 낮게 나타난 것으로 보인다.

Table 2에는 각 MRE 샘플의 100% secant 모듈러스를 나타내었다. 초기 모듈러스인 Young's 모듈러스의 차이는 크지 않았기 때문에 100% 신장에서의 secant 모듈러스를 비교하였다. Table 2의 결과를 보면 i-MRE의 secant 모듈러스가 a-MRE보다 더 높은 값을 보이는 것을 알 수 있으며, PGMA로 개질한 MRE, 실란 커플링제로 개질한 MRE, 개질하지 않은 MRE의 순서로 secant 모듈러스가 감소함을 알 수 있다. 이는 앞의 인장강도와 동일한 경향성을 보이는 결과이다. a-MRE의 경우 인장방향과 CIP의 배향방향이 수직이므로 i-MRE보다 낮은 모듈러스 값을 보이게 되었고 CIP의 표면을 개질한 경우에 CIP와 고무 매트릭스 사이의 계면접착력이 향상된 것을 다시 한 번 secant 모듈러스의 증가를 통해 확인하였다.

Table 2. Secant Modulus (100%) of MREs

| Sample type | 100% secant modulus (MPa) |
|--------------|---------------------------|
| CC i-MRE | 0.17 |
| CC a-MRE | 0.11 |
| Silane i-MRE | 0.20 |
| Silane a-MRE | 0.12 |
| PGMA i-MRE | 0.25 |
| PGMA a-MRE | 0.20 |

Table 3. Hardness of MREs

| shore A hardness | i-MRE | a-MRE |
|------------------|-------|-------|
| CC 10 vol% | 25 | 27 |
| CC 30 vol% | 35 | 42 |
| CC 50 vol% | 51 | 56 |
| Silane 10 vol% | 31 | 38 |
| Silane 30 vol% | 40 | 46 |
| Silane 50 vol% | 56 | 64 |
| PGMA 10 vol% | 36 | 44 |
| PGMA 30 vol% | 53 | 59 |
| PGMA 50 vol% | 92 | 99 |

2.2. 경도

CIP를 표면 개질하여 사용한 MRE와 개질하지 않은 CIP를 사용한 MRE의 CIP 함량에 따른 경도의 변화를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 CIP 함량이 증가할수록 경도가 증가하였다. CIP는 철 입자이므로 CIP가 많이 첨가될수록 MRE 자체의 경도가 증가하는 것은 당연한 결과이다. 각 샘플의 등방성 MRE와 이방성 MRE의 경도를 비교해보면 앞의 인장물성과는 상반되게 이방성 MRE가 등방성 MRE보다 더 경도가 높은 것을 볼 수 있다. 이는 Figure 6에 나타난 이방성 MRE의 CIP 배향특성으로 설명이 가능하다. 앞에서 언급했던 인장물성의 경우는 CIP의 배향방향과 인장시험의 방향이 수직이었기 때문에 이방성 MRE의 인장물성이 낮게 나타났지만 경도를 측정하는 방향은 CIP의 배향방향과 동일하기 때문에 CIP가 배향됨에 따라 경도가 증가한 것으로 보인다.

CIP의 표면개질에 의한 영향을 보면 표면개질을 한 CIP를 사용한 MRE가 개질하지 않은 CIP보다 더 높은 경도 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 CIP의 표면개질을 통해 CIP와 고무 매트릭스 간의 계면접착력이 향상되어 MRE 자체의 모듈러스가 증가하였기 때문으로 사료된다. 경도측정 결과를 통해 다시 한 번 CIP의 표면개질이 두 물질 간의 계면접착력을 개선시킨 것을 확인할 수 있었다.

실란 커플링제로 코팅한 CIP를 사용한 MRE와 PGMA로 코팅한 CIP를 사용한 MRE의 경도 값을 비교해보면 PGMA를 이용하여 CIP의 표면을 개질한 경우가 경도 값의 증가에 많은 영향을 미친 것을 확인할 수 있다. 이 결과 또한 앞의 인장물성에서 설명한 바와 같이 CIP의 표면에 PGMA가 합성되게 되면 PGMA의 높은 모듈러스로 인해 MRE 재료 자체의 모듈러스가 증가하게 된다. 그로 인해 실란 커플링제로 개질시킨 CIP를 사용한 MRE보다 PGMA로 개질시킨 CIP를 사용

Table 4. Compression Set (%) of MREs

| Amounts of CIP Sample type | 10 vol% | 30 vol% | 50 vol% |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| CC i-MRE | 7.6 | 12.1 | 15.6 |
| Silane i-MRE | 5.2 | 10.7 | 14.4 |
| PGMA i-MRE | 1.5 | 7.4 | 15.4 |

한 MRE가 더 큰 경도 값을 나타내게 된 것이다. 특히 PGMA로 코팅된 CIP를 50 vol.% 사용할 경우 경도는 90 이상으로 매우 높아 Shore A 경도 측정의 한계 값에 도달하였다.

2.3. 영구압축줄임률

영구압축줄임률은 재료의 탄성 회복 정도를 파악할 수 있는 요소이다. 영구압축줄임률을 이용하여 재료의 탄성과 히스테리시스를 파악할 수 있는데 영구압축줄임률이 낮을수록 재료의 탄성이 높고 히스테리시스가 적다는 것을 의미한다.

Table 4에 표면개질의 유무와 CIP 함량에 따른 MRE의 영구압축줄임률을 나타내었다. 영구압축줄임률 시험의 경우 두께가 두껍기 때문에 이방성 MRE 제조를 위해 설계된 전자석 장치로 제조가 어려워 등방성 MRE만을 제조하여 CIP 함량에 따른 영향과 CIP의 표면개질에 따른 영향만을 파악하였다.

Table 4를 보면 3 가지 MRE 샘플 모두 CIP 함량이 증가할수록 영구압축줄임률이 증가하는 경향이 나타나는 것을 볼 수 있다. CIP 함량이 증가하게 되면 CIP 표면에 고무 분자의 흡착 및 결합정도가 증가하기 때문에 압축에 의해 CIP 표면에서 미끄러지거나 파괴되어 계면에서 떨어져나가는 고무 분자가 많아지기 때문에 영구압축줄임률이 증가한 것으로 사료된다. CIP의 표면을 개질함으로써 영구압축줄임률이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이는 CIP의 표면 개질로 인해 CIP와 고무 매트릭스 간의 계면접착력이 향상됨으로써 영구압축줄임

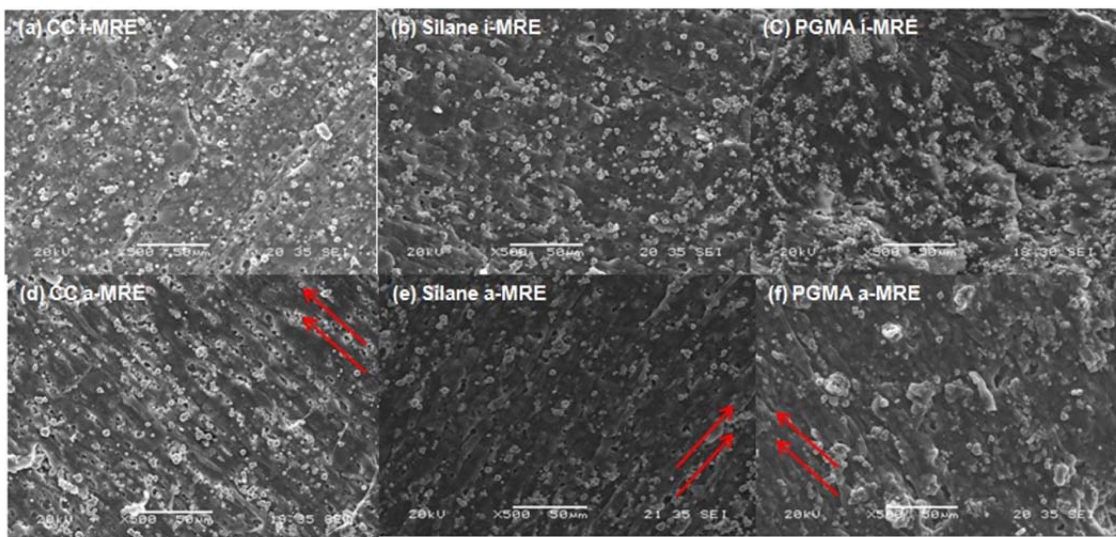


Figure 7. The morphology of MRE containing surface modified CIP.

률이 감소한 것으로 보인다.

3. MRE의 모폴로지 분석

제조한 MRE 샘플의 모폴로지를 주사전자현미경(JSM 5600, JEOL Co.)을 사용하여 분석하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)는 표면을 개질하지 않은 CIP를 사용한 등방성 MRE의 모폴로지를 나타낸 이미지이고, (b)는 실란 커플링제로 표면을 개질시킨 CIP를 사용한 등방성 MRE, (c)는 PGMA로 표면을 개질시킨 CIP를 사용한 등방성 MRE의 모폴로지를 나타낸 이미지이다. Figure 7(d)는 표면개질하지 않은 CIP를 사용한 이방성 MRE, (e)는 실란 커플링제로 개질 CIP를 사용한 이방성 MRE, (f)는 PGMA로 개질시킨 CIP를 사용한 이방성 MRE의 모폴로지를 나타낸 것이다.

먼저 Figure 7(a)를 보게 되면 CIP들의 균일한 분산을 보였지만 매트릭스 내에 기공이 많이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이 기공들은 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력이 낮아 재료 파단 시에 매트릭스에서 CIP가 분리되어 생긴 것으로 사료된다. Figure 7(d)를 보면 매트릭스 내에서 CIP가 한 방향으로 배향되어 있는 것을 볼 수 있다. 확연히 CIP의 배향이 나타나지만 등방성 MRE의 경우와 마찬가지로 기공이 많이 발생한 것을 확인하였다. 이를 통해 표면개질을 하지 않은 CIP는 고무 매트릭스와 계면접착력이 좋지 않은 것을 알 수 있었다.

Figure 7(b)를 보면 실란 커플링제를 코팅한 CIP가 매트릭스 내에서 랜덤하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 7(a)와 비교해보면 기공의 수가 확연히 줄어들어 거의 존재하지 않는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 CIP에 실란 커플링제로 개질을 하게 되면 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력을 향상시켜 주었다는 것을 확인하였다. 두 물질 간의 계면접착력 향상으로 인해 재료 파단 시에 CIP가 매트릭스와 분리되지 않고 구조를 유지한 것으로 보인다. Figure 7(e)를 보면 CIP들이 배향된 것을 확인할 수 있지만 배향성이 확연히 드러나지 않는다. Figure 7(d)와 비교해보면 배향 정도가 낮은 것을 확연히 볼 수 있다. 하지만 기공의 수는 Figure 7(d)보다 더 적어져 기공이 거의 없어진 것을 확인하였다. 이를 통해 CIP와 고무 매트릭스 간의 계면결합력이 증대됨으로 인해 기공의 수는 감소하였지만 자기장에 의해 CIP가 이동하여 배향하는 것이 어려워져 배향 정도가 감소한 것을 볼 수 있었다.

Figure 7(c)는 PGMA 개질 CIP를 사용한 등방성 MRE인데 두 물질 간의 계면접착력이 향상되어 기공이 존재하지 않는 것을 볼 수 있고 CIP들이 서로 응집된 경향을 보이는 것을 알 수 있다. PGMA가 고분자이기 때문에 서로 intramolecular interaction이 발생하여 서로 응집한 것으로 사료된다. Figure 7(f)는 PGMA로 개질시킨 CIP를 사용한 이방성 MRE의 모폴로지인데 이 또한 기공이 사라진 것을 알 수 있으며 CIP들이

서로 응집한 형태를 보인다. 자기장 인가에 의한 CIP들의 배향성은 거의 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 PGMA 코팅으로 인해 CIP의 크기가 커지고 매트릭스와의 결합력이 증대되어 매트릭스 내에서의 이동이 어려워졌기 때문에 배향이 잘 되지 않은 것으로 판단된다.

이 결과를 통해 CIP의 표면개질이 CIP와 매트릭스 간의 계면결합력을 향상시켜주지만 자기장 인가에 따른 CIP의 배향 정도는 감소하는 것을 확인하였다.

4. CIP의 개질에 따른 팽윤도

CIP의 표면개질에 따른 MRE의 팽윤도를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8을 보면 PGMA로 개질한 CIP를 사용한 MRE의 경우가 가장 낮은 40%의 팽윤도를 나타내었으며 실란 커플링제로 개질한 경우는 60%, 개질시키지 않은 경우는 75%의 팽윤도를 보였다. 이러한 결과가 나타난 이유는 CIP의 표면개질이 CIP와 고무 매트릭스 간의 계면접착력을 향상시켜 주었기 때문이다. PGMA로 CIP의 표면을 개질시킨 경우가 두 물질 사이의 계면접착력에 가장 큰 도움을 준 것을 볼 수 있으며 실란 커플링제로 개질한 경우는 PGMA를 사용한 경우보다 낮지만 개질하지 않은 경우보다 팽윤도가 낮아 계면접착력을 향상시킨 것을 알 수 있다. PGMA로 CIP를 코팅하게 되면 유기 재료인 매트릭스와 계면접착력이 증대되고 PGMA가 고분자이기 때문에 서로 intramolecular interaction이 발생하여 서로 응집하게 된다. 그에 따라 CIP와 매트릭스 사이와 CIP 응집체 사이에 용매가 침투하기 힘들어져 가장 낮은 팽윤도를 보이게 된다.

5. CIP의 표면 개질에 따른 MR 효과

MR 효과는 MRE의 특성 중 가장 중요한 특성이라고 할 수

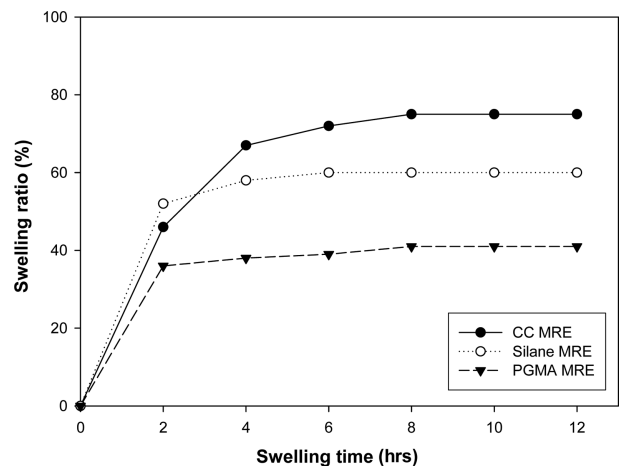


Figure 8. The swelling ratio of MRE containing surface modified CIP.

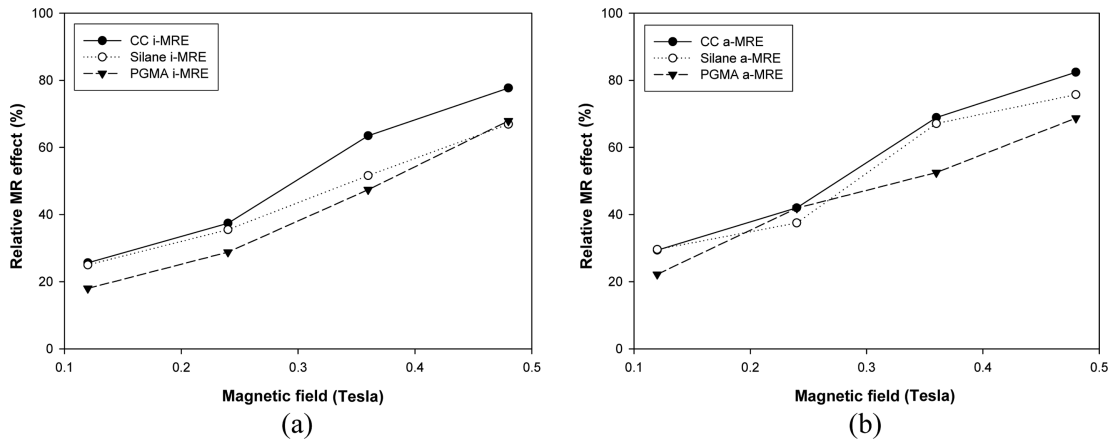


Figure 9. The relative MR effect of MRE : (a) i-MRE, (b) a-MRE.

있다. MR 효과는 자기장에 의해 MRE 재료의 모듈러스 변화 정도를 나타내는 지표로서 MR 효과가 클수록 더 넓은 영역의 주파수의 진동을 흡수할 수 있다. CIP 함량을 30 vol%로 제조한 MRE들의 MR 효과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9에 나타나있듯이 모든 MRE 샘플이 자기장의 세기가 증가할수록 더 높은 MR 효과를 보였다. 즉, 자기장의 세기가 증가할수록 재료의 모듈러스 변화율이 높다는 것을 확인할 수 있다.

등방성 MRE의 MR 효과와 이방성 MRE의 MR 효과를 비교하면 이방성 MRE의 MR 효과가 더 높은 것을 볼 수 있다. 이는 이방성 MRE를 제작할 경우 자기장 인가 방향으로 CIP가 배향되어 사슬형상이 형성되므로 자기장 인가에 따라 MR 효과가 높게 나타난 것으로 사료된다.

CIP의 표면개질에 의한 영향을 보게 되면 CIP의 표면을 개질한 경우가 개질하지 않은 경우보다 더 낮은 MR 효과를 보인다. 이러한 결과가 나타난 이유는 CIP의 표면이 개질됨에 따라 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력이 증가하여 재료 자체의 초기 모듈러스가 커지게 되어 자기장에 의한 모듈러스 변화율이 적어지고 계면접착력이 향상됨에 의해 자기장에 의한 CIP의 이동이 어려워져 MR 효과가 낮게 나타난 것으로 사료된다.

CIP의 표면개질 방법에 따른 비교를 해보면 실란 커플링제 개질 CIP를 사용한 MRE의 MR 효과가 PGMA 개질 CIP를 사용한 MRE의 MR 효과보다 더 높았다. 그 이유는 PGMA로 개질하게 되면 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력이 실란 커플링제로 개질한 경우보다 더 우수하기 때문이라고 사료되었다. 따라서 CIP의 표면개질로 인해 MRE의 기계적 물성은 향상되지만 상대적으로 MR 효과는 낮아지는 것을 확인하였다.

Conclusion

본 연구에서는 모듈러스가 낮아 상대적으로 우수한 MR 효

과를 나타내리라 예상되는 실리콘 고무를 매트릭스로 하는 MRE에 관한 연구를 진행하였다. CIP와 실리콘 고무 매트릭스 간의 계면접착력을 개선하여 실리콘 기반 MRE의 기계적 물성을 증진시키고자 하였고 이를 위해 실란 커플링제와 PGMA를 이용하여 CIP의 표면을 개질하였다. 결과에 따르면 개질시킨 CIP를 사용한 경우 인장강도와 경도가 높은 값을 보였고 파단신장률과 영구압축줄임률은 낮은 값을 보였다. 이를 통해 CIP의 표면개질로 인해 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력이 향상됨을 확인하였다. PGMA의 경우가 표면개질하지 않았을 때에 비해 더 큰 차이를 보였는데 이를 통해 PGMA로 CIP의 표면을 개질하게 되면 두 물질 간의 계면접착력이 더욱 우수해지고 재료의 기계적 물성이 개선된 것을 알 수 있었다. 각 샘플의 등방성, 이방성의 특성은 CIP의 배향방향과 시험방향으로 인해 이방성 MRE가 인장물성은 감소하게 되었고 경도는 증가하였다. MRE의 모폴로지를 분석한 결과 표면을 개질하지 않은 CIP를 사용한 MRE의 경우는 많은 기공이 존재하는 것을 볼 수 있었으며 이방성 MRE를 제조하게 되면 CIP의 배향이 뚜렷이 발생한 것을 확인하였다. 실란 커플링제로 CIP를 개질하여 사용한 MRE의 경우는 기공이 줄어든 것을 볼 수 있었으며 두 물질 간의 계면접착력 향상으로 인해 이방성 MRE의 CIP 배향성은 줄어들게 되었다. PGMA로 개질시킨 CIP를 사용한 MRE는 거의 기공이 존재하지 않았으며 CIP들이 서로 응집하는 경향을 보였다. 또한 이방성 MRE의 경우 CIP와 매트릭스 간의 계면접착력 향상으로 CIP의 배향성은 다소 감소하였다.

MR 효과 측면에서는 등방성 MRE보다 이방성 MRE가 우수하였고 표면개질하지 않은 CIP를 사용한 MRE가 가장 우수한 MR 효과를 나타내었다. 표면개질한 CIP를 사용할 경우 MRE의 기계적 물성은 증가하였지만 CIP와 매트릭스의 계면접착력 향상으로 인해 자기장에 의한 CIP의 이동이 어려워져 낮은 MR 효과를 보였다. 실란 커플링제로 개질한 경우보다 PGMA로 개질한 경우의 MR 효과가 더욱 낮은 값을 보였는

데 이는 두 물질 간의 계면접착력의 향상에 PGMA가 더욱 효과적이었고 CIP 표면에 고분자를 형성함으로써 입자의 크기가 증가하여 CIP의 이동이 더욱 감소한 것으로 사료되었다.

CIP 코팅을 위해 PGMA를 사용하게 되면 계면접착력이 크게 증가하여 자기장에 의한 CIP의 배향이 잘 발생하지 않고 입자들이 서로 응집하는 경향을 보이므로 PGMA의 사용은 MRE 제조에 적합하지 않다고 판단하였으며 실란 커플링제로 CIP의 표면을 개질한 경우가 MRE의 기계적 물성 향상과 MR 효과 측면에서 가장 적합한 것으로 사료되었다.

Acknowledgments

본 연구는 산업통상자원부 전략적핵심소재 기술개발사업(10047791) 지원에 의해 수행되었습니다. 또한 한국연구재단(2013R1A2A2A04014315)의 지원에도 감사드립니다.

References

1. K. H. Chung and K. S. Yoon, "Basic Study for Development of Magneto-rheological Elastomer", *Elast. Compos.*, **45**, 106 (2010).
2. J. H. Lee, K. H. Chung, J. H. Yoon, J. E. Oh, M. S. Kim, K. M. Yang, and S. H. Lee, "The Effect of Orientation of Magneto-responsible Particles on the Transmissibility of Magneto-rheological Elastomer", *Elast. Compos.*, **46**, 311 (2011).
3. C. M. Harris, "Shock and Vibration Handbook", 3rd Ed., p. 38, McGraw-Hill, 1988.
4. G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. A. Grishin, L. V. Nikitin, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, "Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers", *Polymer*, **48**, 488 (2007).
5. 윤규서, "자기장 응답형 탄성체의 제조와 특성에 관한 연구", *수원대학교 대학원 석사학위논문* (2009).
6. Y. Wang, Y. Hu, L. Chen, X. Gong, W. Jiang, P. Zhang, and Z. Chen, "Effects of rubber/magnetic particle interactions on the performance of magnetorheological elastomers", *Polym. Test.*, **25**, 262 (2006).
7. J. Li, X. Gong, H. Zhu, and W. Jiang, "Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers", *Polym. Test.*, **28**, 331 (2009).
8. T. F. Tian, X. Z. Zhang, W. H. Li, G. Alici, and J. Ding, "Study of PDMS based magnetorheological elastomers", *J. Phys. Conf. Ser.*, **412** (2013).
9. M. Mrlik, M. Ilcikova, V. Pavlinek, J. Mosnacek, P. Peer, and P. Filip, "Improved thermooxidation and sedimentation stability of covalently-coated carbonyl iron particles with cholesterol groups and their influence on magnetorheology", *J. Colloid Interface Sci.*, **396**, 146 (2013).
10. S. H. Kwon and H. J. Choi, "Magnetorheology of Xanthan-gum-coated Soft Magnetic Carbonyl Iron Microspheres and Their Polishing Characteristics", *J. Korean Phys. Soc.*, **62**, 2118 (2013).
11. J. Li, X. Gong, H. Zhu, and W. Jiang, "Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers", *Polym. Test.*, **28**, 331 (2009).
12. S. Y. Kim, S. H. Kwon, Y. D. Liu, J. S. Lee, C. Y. You, and H. J. Choi, "Core-shell-structured cross-linked poly(glycidyl methacrylate)-coated carbonyl iron microspheres and their magnetorheology", *J. Mater. Sci.*, **49**, 1345 (2014).