

인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자의 활성화가 비수계 ER 유체의 전기유변학적 특성에 미치는 영향

안병길 · 최웅수 · 권오관 · 문탁진*

한국과학기술연구원 Tribology Research Center
*고려대학교 재료금속공학부

The Effect of the Activation of Phosphoric Ester Cellulose Particles on the Electrorheological Properties of Anhydrous ER Fluids

B.G. Ahn, U.S. Choi, O.K. Kwon and T.J. Moon*

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology
*Division of Material & Metallic Engineering, Korea University

Abstract—The electrorheological (ER) behavior of suspensions in silicone oil of phosphoric ester cellulose powder (average particle size: 17.77 μm) was investigated at room temperature with electric fields up to 2.5 KV/mm. For development of anhydrous ER suspensions using at wide temperature range, we aimed to know the effect of activation of phosphoric ester cellulose particles on the ER activities. As a first step, the anhydrous ER suspensions mixing with the phosphoric ester cellulose particles which were treated with 2M phosphoric acid and 4M urea were measured. After activating the anhydrous ER suspensions at 120°C, not only the analysis of dispersing cellulose particles which were reacted by phosphoric ester but also the electrorheological characteristics of ER suspensions such as dielectric constant, current density, electrical conductivity and rheological properties were studied. From the experimental results, the activation of phosphoric ester cellulose particles had an influence on the ER properties of anhydrous ER suspensions. As the activation time went by, the size and number of dispersing particles, the electrical properties and the initial apparent viscosity (η_0) of ER suspensions were increased till the activation time passed 5 hours. Also, it was possible, the electrorheological effect (τ/τ_0) of ER fluids was grown by the activation of phosphoric ester cellulose particles.

Key words—phosphoric ester reaction, activation time, anhydrous ER suspensions, electrorheological effect (τ/τ_0), dielectric constant, current density, electrical conductivity.

1. 서 론

전기유변성 유체(erectorheological fluids, ER fluids)는 절연 성질을 나타내는 오일내부에 미세한 입자들을 분산시킨 현탁액을 지칭하는 명칭이다. 절연오일 내부에 분산되는 미세 입자들은 대부분이 외부 전기장에 대해 쉽게 분극이 유발되는 특징을 지니고 있으며, 외부 전기장이 가해짐에 따라 유도되는 분산 미립

자들의 분극으로부터 발생하는 미세 입자간의 인력이 섬유 형태의 미세 입자 체인 구조를 절연오일 내부에 유발시킴으로써 현탁액의 고체화가 나타난다. 이상과 같은 거동을 보이는 ER 유체의 유용한 특징은 전기장 세기(electric field intensity)의 증가(또는 감소)에 의해 액체-고체 또는 고체-액체로의 변이가 가능하며, 그 변위의 범위가 비교적 넓고 연속적, 가역적이라는 것과 그 변동 속도가 매우 빠르다는 것이다. 외부 전기

장에 대한 ER 유체의 이러한 변이는 클러치나 댐핑 장치 등과 같은 자동차 관련 응용 분야로의 적용과 로봇의 피드백 조절(feedback control) 등을 가능하게 할 수 있다. ER 유체를 이용한 또 다른 잠재적인 응용 장치들은 Shulman 등에 의해 오랜 기간동안 연구되어졌다[1].

물질의 변형과 흐름에 대한 이러한 전기장의 영향은 오랜 기간 동안 연구자들에게 매우 흥미로운 주제로 인식되어 왔다. 이와 같이 전기장의 효과에 관한 분야로써 ER 효과(electrorheological effect)가 새로운 관심을 끌고 있으며, 이러한 효과는 1947년에 미국의 Willis Winslow에 의해 발견되었기 때문에 "Winslow 효과"라 불리워지기도 한다. Winslow는 극소량의 수분이 첨가된 실리카 현탁액과 같이 2상 용액에 대해 외부로부터 강한 전기장이 가해지면 현탁액의 고체화가 급속히 나타나는 현상을 발견하였으며, 이러한 형태의 반응이 개선된 벨브나 댐핑 기구 등과 같은 기전 요소에 응용될 수 있음을 발표하였다[2,3]. 최근에 이르러서는 Block이 이러한 시스템들에 대한 종합적인 연구를 수행하였다[4].

이러한 ER 현상에 대해서는 현재까지 3가지의 메카니즘으로써 그 현상을 규명하기 위한 연구가 진행 중이다. 첫 번째는 분산 미립자들 사이의 분극력에 의해 미세 입자들의 섬유 구조가 발생된다[2]는 메카니즘이며, 두 번째는 전기장 부하시 분산 미립자의 표면에서 에너지의 분산이 발생되며, 그 효과로써 분산 미립자의 표면에 전기적 이중층의 변형과 중첩이 발생된다는 메카니즘이다[5,6]. 세 번째는 수분의 존재에 의한 분산 미립자들 사이의 "water bridge" 형성에 관한 메카니즘이다[7].

일반적으로 ER 효과를 나타내는 ER 유체는 크게 2가지 종류로 분류할 수 있다. 첫 번째는 수분이 활성화화를 위한 첨가제로 사용하여 분산 미립자의 분극화를 유도하는 wet-base형이고, 두 번째는 외부 전기장의 영향으로 입자 내부에 형성되는 유발 쌍극자(induced dipole) 간의 상호작용에 의하여 입자와 입자 사이에 전기적인 흡인력이 발생하는 dry-base형이 있다. Wet-base형은 수분의 역할로 ER 반응을 증대시키는 장점을 가진 반면, ER 장비와 디자인에 대한 심각한 문제점을 야기하는 부정적인 면 또한 가지고 있다. 수분 활성 ER 유체의 가장 큰 단점은 사용 온도 범위의 한계성이다. 수분 활성 ER 유체는 온도가 증가함에 따

라 유체 내부의 수분이 증발됨으로써 유체 내부에 존재하는 수분이 결과적으로는 ER 효과를 감소시키는 작용을 한다. 수분의 첨가에 따른 또 다른 문제점으로는 유전파괴, 부식 및 높은 전력소비 등을 예로 들 수 있다[8].

근래에 이르러서는 aluminosilicate[9]와 poly(acene quinones)[10] 등을 첨가한 비수계 ER 유체가 집중적으로 연구되고 있다. 비수계 ER 유체 내에서는 분산 미립자 사이에 형성되는 "water bridge" 메카니즘과 "전기 이중층(electric double layer)"에 의한 상호작용 현상을 관찰하기가 불가능하다. 대부분의 비수계 ER 유체가 갖는 메카니즘은 분산 미립자의 분극(polarization)에 의한 분산 미립자의 사슬 구조 형성이다. Aluminosilicate의 전기전도도는 정확히 알 수 없지만, aluminosilicate를 분산시킨 분산계의 전류밀도는 수분 활성 ER 유체와 거의 유사한 값을 나타낸다. Poly(acene quinones) 분산계 또한 매우 높은 전류밀도를 나타내고 있으므로 사용 온도가 증가할 경우에 발생하는 ER 유체의 급격한 전류밀도 상승을 고려할 때, 60°C 이상의 고온에서는 사용하기 어려운 단점을 지니고 있다. 일반적으로 높은 유전상수 값을 갖는 소재는 거의 모두가 높은 전기전도도를 수반하므로 전기장에 의한 분산 미립자의 사슬 구조 형성시 ER 분산계의 전류밀도가 증가하는 문제점을 야기시킨다. ER 유체를 기전 요소에 적용시킬 때, ER 유체의 높은 전기전도도는 여러 가지 문제점을 유발시킬 수 있다. 따라서 어떻게 하면 ER 유체의 전기전도도 증가를 작게 유지하면서 분산 미립자의 분극력을 증가시킬 수 있을 것인가 하는 문제가 ER 유체의 재료적인 문제점을 해결할 수 있는 방법이라 하겠다.

본 연구에서는 60°C 이상의 고온에서도 사용이 가능한 낮은 전류밀도의 비수계 ER 유체를 개발하기 위해 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자가 첨가된 비수계 ER 유체를 개발한 후, 비수계 ER 유체 내부의 분산 미립자에 대한 활성화가 ER 유체의 전기유변학적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 실험에 사용된 비수계 ER 유체는 셀룰로오스에 인산 에스테르 반응[11]을 도입하여 개발한 인산처리 셀룰로오스 미립자를 실리콘 오일(50 cS)에 일정 부피 비율로 혼합하여 제조하였다. 비수계 ER 유체의 전기유변효과(electrorheological effect or relative shear stress, $\tau_r = \tau/\tau_0$)를 향상시키기 위해 인산처리 셀룰로오스 미립자의 표면충전밀도를 증

가시하기 위한 분산 미립자의 활성화 작업을 수행하였다. 실험 결과, 실리콘 오일에 분산된 인산처리 셀룰로오스 미립자를 120°C에서 활성화시킴으로써 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기유변효과가 증가함을 관찰할 수 있었다.

2. 실험

2-1. ER 유체 제조

본 연구에서는 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 미립자를 첨가하여 비수계 ER 유체를 제조하였다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응을 수행하기 위해 준비된 셀룰로오스(Sigmacell, Sigma Chemical Co.)의 평균 입자 크기는 20 μm이었으며, 절연오일은 20°C, 1 kHz에서의 유전상수가 2.9인 50 cS 실리콘 오일(Shin-Etsu Silicone Co. Japan)을 사용하였다. 실험에 사용된 셀룰로오스 미립자는 그 자체의 특성상 낮은 전기전도도를 나타내고 있으나, 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응 공정, 건조 공정, sieving 공정 등을 거침으로써 외부 전기장에 대한 미세 입자의 ER 반응을 향상시킨 비수계 ER 유체용 인산처리 셀룰로오스 미립자로 변환되었다.

2-1-1. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응

4 M의 요소(urea) 수용액에 인산(85%의 orthophosphoric acid)의 첨가 농도를 2 M로 고정시킨 인산-요소 수용액을 만든다. 인산과 요소의 혼합에 의해 인산 암모늄이 형성되며, 증류수에 인산과 요소가 완전히 녹아들어 가도록 약 30분간 충분히 교반시켜 주었다. 수용액의 부피(ml) 당 셀룰로오스의 무게(g) 비가 약 10정도가 되도록 질량을 측정 한 후, 인산-요소 수용액 속에 셀룰로오스 미립자를 완전히 침침시키고 상온(20°C)에서 24시간동안 교반시켜 주었다. 인산과 요소의 혼합 수용액내에 24시간동안 함침된 셀룰로오스 미립자를 꺼내어 수분의 양이 셀룰로오스 자체 무게의 약 150% 정도가 되도록 한 후, 열처리를 위해 전기로 안에 일정하게 배열시켰다. 전기로 안에 일정하게 배열된 셀룰로오스 미립자를 60°C의 온도에서 2시간동안의 1차 열처리 과정과 130°C에서의 2차 열처리 과정을 2시간동안 진행하였다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에 의한 열분해 과정을 Fig. 1에 도시하였다.

2-1-2. 건조공정 및 sieving 공정

인산 에스테르 반응 공정을 거친 셀룰로오스 미립

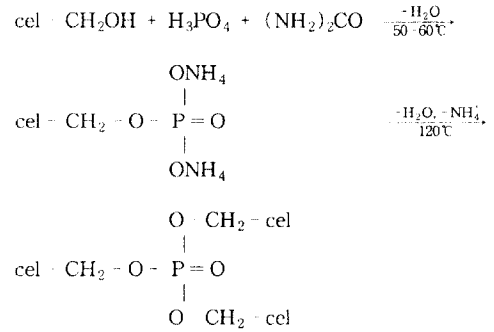


Fig. 1. Phosphoric ester reaction of cellulose in the presence of H₃PO₄ and (NH₂)₂CO.

자의 표면에 남아있는 미반응 인산과 요소를 제거하고, 인산처리 셀룰로오스 미립자의 pH를 중성으로 조절하기 위해 증류수로 약 5~6회 정도 세척한 후, 100°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 유지시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 평균 입자 크기를 조절하기 위해 26 μm로 조절된 sieve shaker에서 sieving 공정을 수행하였다. 일정한 입자 크기로 조절된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 수분을 완전히 제거하기 위해 100°C의 진공 오븐에서 48시간 동안 유지시켰다.

이상과 같은 제조공정으로 만들어진 비수계 ER 유체용 인산처리 셀룰로오스 미립자와 수분이 완전히 제거된 50 cS 실리콘 오일을 일정 부피 비율로 혼합하여 실험에 사용할 비수계 ER 유체를 제조하였다.

2-1-3. ER 유체의 제조

ER 유체의 분산매로는 50 cS의 실리콘 오일을 사용하였다. 실리콘 오일은 -50~200°C의 넓은 온도 범위에서 우수한 열 안정성을 나타내며, 전기전도도가 10⁻¹⁴ S/cm로 전기 절연성 또한 매우 우수하다. 표면 장력은 21 mN/m로 매우 낮으며, 온도 변화에 따른 점도 변화가 크지 않은 성질 등을 지니고 있다. 본 연구에서 사용된 실리콘 오일의 비중은 0.96이었으며, LCR 미터(Hewlett Packard, HP 4263B)를 사용하여 측정한 유전상수 값은 2.99이었다.

비수계 ER 유체의 제조를 위해서 2 M의 인산과 4 M의 요소 수용액으로 처리된 셀룰로오스 미립자의 인산 에스테르 반응 후, 인산처리 셀룰로오스 미립자들을 50 cS의 실리콘 오일에 20%의 부피 비율로 첨가하였으며, 셀룰로오스 미립자와 실리콘 오일의 균일한 혼합을 위해 혼합 용액을 24시간 동안 불-밀에

서 교반시켜 주었다.

2-1-4. ER 유체의 활성화 공정

일정한 부피 비율로 혼합된 인산처리 셀룰로오스 비수계 ER 유체를 120°C의 일정한 온도에서 일정 시간동안 교반시켜 주는 방법으로 실리콘 오일에 분산된 인산처리 셀룰로오스 미립자를 활성화시켰다. 분산 미립자의 활성화는 셀룰로오스의 미세 분산 미립자가 실리콘 오일에 의해 swelling됨으로써 야기되는 분산 미립자의 비표면적 증가로 야기됨을 관찰할 수 있었으며, 분산 미립자의 비표면적 증가가 비수계 ER 유체의 전기유변학적 특성과 밀접한 관계가 있음을 관찰할 수 있었다.

2-2. 전기유변학적 특성 측정

ER 유체 내부에 분산된 미립자의 활성화에 따른 전기적 성질을 고찰하기 위해 활성화 시간에 따른 ER 유체의 유전상수(ϵ_f), 전류밀도(j_f , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 및 전기전도도(σ_f , S/cm) 등을 측정하였다. ER 유체의 유전상수는 LCR 미터를 사용하여 측정하였으며, 유전상수, 전류밀도 및 전기전도도의 측정을 위해 사용된 ER 유체용 전극의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다. 고전압 발생기(KEITHLEY, Model 248)의 DC 전기장을 0.5~4.5 KV/mm의 범위에서 0.5 KV/mm씩 증가시켰으며, 전기장 부하시 측정되는 전류의 양을 측정하여 ER 유체의 전류밀도를 계산하였다. Fig. 2에서 도시한 원통형 전극의 면적은 대수 평균을 이용하여 계산한 결과 59.69 cm^2 이었으며, ER 유체의 전류밀도 계산식은 다

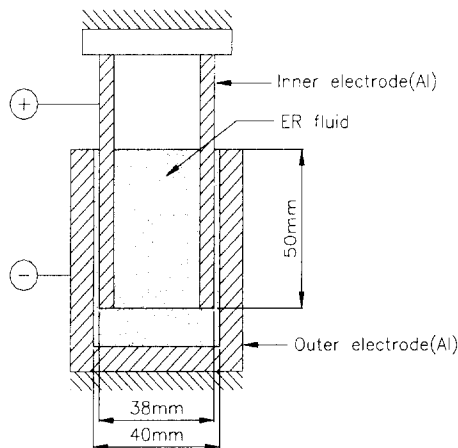


Fig. 2. Schematic diagram of electrode for measuring the current density and dielectric constant of ER fluids.

음과 같다.

$$j_f = \frac{\Delta I_f}{A} \quad (1)$$

계산된 전류밀도를 이용하여 ER 유체의 전기전도도를 다음 식으로 계산하였다.

$$\sigma_f = \frac{\Delta j_f}{\Delta E} \quad (2)$$

여기서 A는 전극 사이에 채워진 ER 유체와 접촉하는 전극의 면적, I_f 는 주어진 전기장 하에서 흐르는 전류, E는 가해진 전기장이다.

전기장 변화에 대한 활성 ER 유체의 유변 성질을 고찰하기 위해 고전압 발생기가 부착된 couette cell 형태의 점도계를 사용하였으며, 고전압 발생기로부터 만들어진 DC 전압이 점도계의 cup과 bob 양면에 가해지도록 제작하였다. 유변 시험을 시작하기 전에 전기장을 약 10초동안 가하여 유체 내부의 셀룰로오스 미립자 사슬 형성이 정상 상태에 도달하도록 한 후, 일정한 전기장하에서 전단변형율(shear rate)을 증가시키면서 전단응력(shear stress)을 측정하였으며, 측정된 전단변형율-전단응력 그래프로부터 ER 유체의 동적 항복응력(dynamic yield stress)을 얻을 수 있었다.

ER 유체의 경우, 전기장에 반응하여 나타나는 겔보기 점도(apparent viscosity)와 전기장이 가해지지 않은 상태에서 나타내는 겔보기 점도의 비가 매우 중요하다. 이러한 ER 유체의 특성을 시험하기 위하여 "전기유변효과(electrorheological effect or relative shear stress, τ_r)" [10]를 측정하였으며, ER 유체의 전기유변효과(τ_r)는 τ 와 τ_0 의 비로 표현되는 τ/τ_0 로 계산하였다. τ_0 는 전기장하에서, τ_0 는 전기장이 가해지지 않은 상태에서 측정되는 전단응력을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. ER 유체의 활성화 공정에 따른 분산 미립자의 분석

본 실험에서 제조된 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자의 밀도를 피크노미터(pycnometer)를 사용하여 측정한 결과, 그 값이 $1.28 \pm 0.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었다.

26 μm sieve를 통과한 인산처리 셀룰로오스 미립자의 입도 분석을 위해 입도 분석 기기인 image analysis

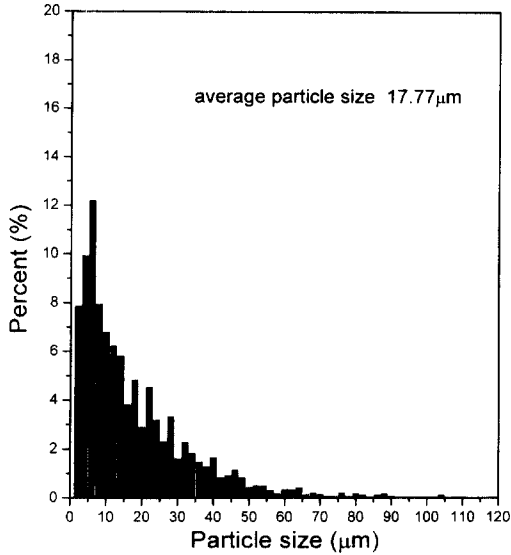


Fig. 3. Size distribution of phosphated cellulose particles.

system을 사용하였으며, 실험에 사용된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 평균 입자 크기는 $17.77 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 인산처리 셀룰로오스 미립자의 입도 분포 측정 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 4는 활성화 시간에 따른 인산처리 셀룰로오스 미립자의 입자수 변화 (a) 및 평균 입자 크기 변화(b)를 일정한 부피의 ER 유체에서 측정하여 나타낸 것이며, Fig. 5는 활성화 시간에 따른 분산 미립자의 입자 표면을 관찰하기 위한 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 4와 5에서 보면, 120°C 에서의 활성화 시간이 증가함에 따라 일정한 부피하에서 존재하는 분산 미립자의 평균 입자 크기와 분산 미립자 수가 증가함을 관찰할 수 있으며, 일정 시간의 활성화 시간이 지난 후에는 분산 미립자의 평균 입자 크기와 분산 미립자 수가 거의 일정하게 유지됨을 관찰할 수 있다. 이는 셀룰로오스 섬유 형태인 인산처리 셀룰로오스 미립자가 오일에 의해 swelling 됨으로써 발생하는 분산 미립자의 비표면적 증가에 기인된 것이라 사료되며, 일정한 시간이 지난 후에는 오일에 의한 swelling 효과가 감소됨으로써 분산 미립자의 크기와 입자수가 거의 일정하게 유지되는 것이라 사료된다.

3-2. 전기적 특성

본 연구에서 제조한 비수계 ER 유체, 즉 2 M의 인산과 4 M의 요소 수용액으로 처리하여 인산 에스테

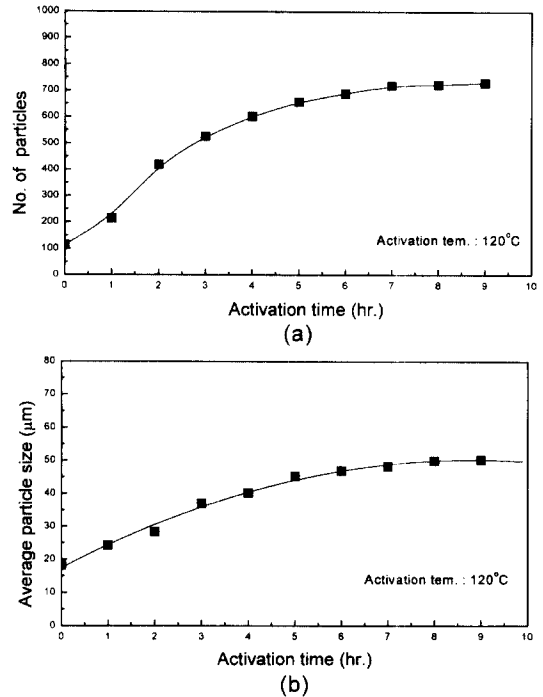


Fig. 4. Effect of activation time on the number of particles and average particle size (a) No. of particles vs. activation time, (b) Average particle size vs. activation time.

르 반응을 시킨 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류 밀도와 전기전도도를 20°C 의 상온에서 측정하여 Fig. 6, 7에 각각 도시하였다. Fig. 6은 2 M의 인산과 4 M의 요소 수용액으로 처리하여 인산 에스테르 반응을 시킨 인산처리 셀룰로오스 미립자가 20 vol.%, 수분을 완전히 제거시킨 50 cS 실리콘 오일이 80 vol.%의 일정한 혼합 비율로 제조된 인산처리 셀룰로오스 ER 유체의 전류밀도를 측정하여 활성화 시간(a)과 외부에서 가해진 전기장의 세기(b) 등을 변화시켜가며 수행하였다. Fig. 7은 활성화 시간에 따른 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도 변화를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다.

Fig. 6, 7의 그래프에서 보면, 첨가 부피 분율이 일정한 인산처리 셀룰로오스 분산계일지라도 120°C 에서의 활성화 시간에 따라 ER 유체의 전류밀도와 전기전도도가 다르게 측정됨을 관찰할 수 있다. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 경우, 외부로부터 가해지는 전기장의 세기가 증가할수록 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도가 지수함수적($j_e \propto E^m, m=1.95\sim 2.03$)

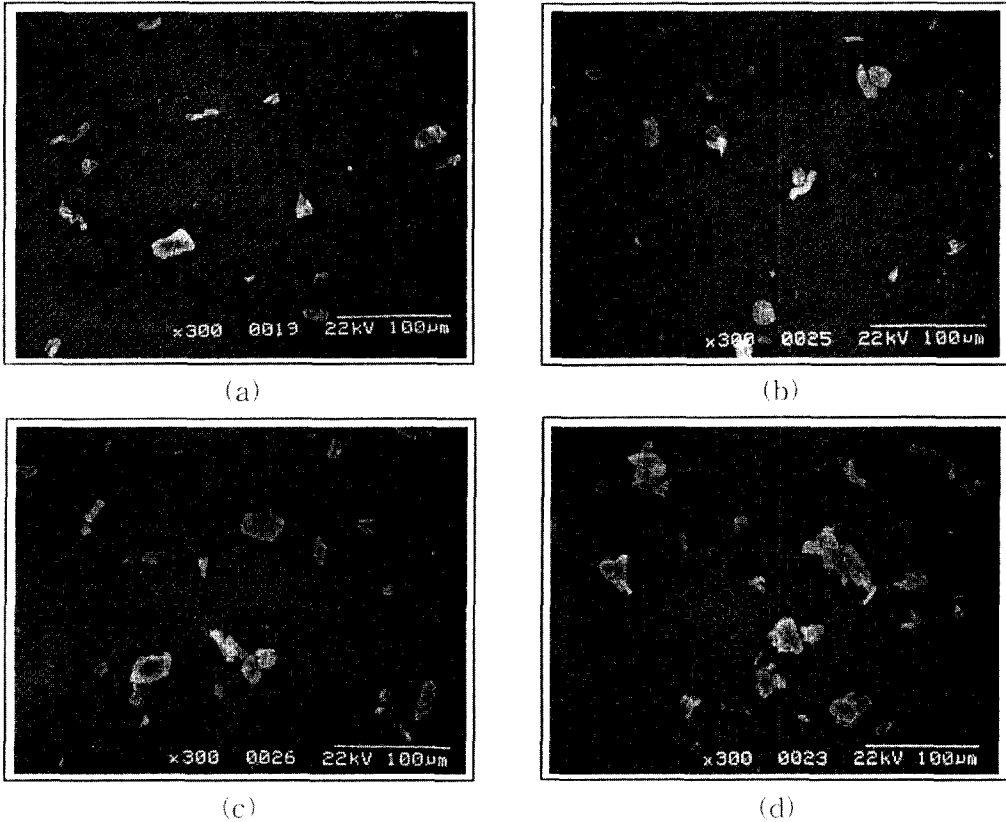


Fig. 5. SEM micrographs of activated particles (a) 0 hr, activation, (b) 3 hr, activation, (c) 5 hr, activation, (d) 8 hr, activation.

으로 증가함을 Fig. 6의 (b)에서 관찰할 수 있으며, 특히 전류밀도가 전기장 세기(E)의 제곱승에 비례함을 알 수 있다. 또한 ER 분산계의 활성화 시간이 증가할수록 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도 역시 증가함을 관찰할 수 있다. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도를 측정된 Fig. 7에서 보면, 인산 에스테르 반응 셀룰로오스가 첨가된 ER 유체의 전기전도도는 ER 유체의 활성화 시간이 증가함에 따라 급격히 증가하다가 5 시간의 활성화 시간이 지나면서 증가폭이 크게 줄어드는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 활성화에 따른 분산 미립자의 크기 분포와 입자 표면을 관찰한 Fig. 4, 5의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있으며, 이는 오일에 의한 셀룰로오스 입자의 swelling 현상이 5시간 후에 거의 마무리되기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 이상의 결과로 볼 때, 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 분산계의 전류밀

도와 전기전도도가 분산 미립자의 활성화, 즉 오일의 swelling에 의한 인산처리 셀룰로오스 미립자의 비표면적 증가에 의해 야기됨을 알 수 있으며, 이는 분산 미립자의 활성화에 의해 인산처리 셀룰로오스 분산계의 ER 효과 향상이 가능함을 나타내는 것이라 사료된다.

구형 미립자 분산계에서 분산 미립자의 부피 분율(ϕ)이 작고 절대 온도(T), 절연오일의 전기 충전값(e_0 , electric charge)이 일정한 조건하에서 나타나는 분산계의 유전상수(dielectric constant, $\Delta \epsilon$) 증가를 Schwarz [12]는 다음의 식으로 나타내었다.

$$\Delta \epsilon \propto \phi \cdot R \cdot \sigma_0 \quad (3)$$

위 식에서 $\Delta \epsilon$ 는 유전상수 증가분, R 은 분산 미립자의 직경, σ_0 는 분산 미립자의 표면충전밀도를 각각 나타낸다.

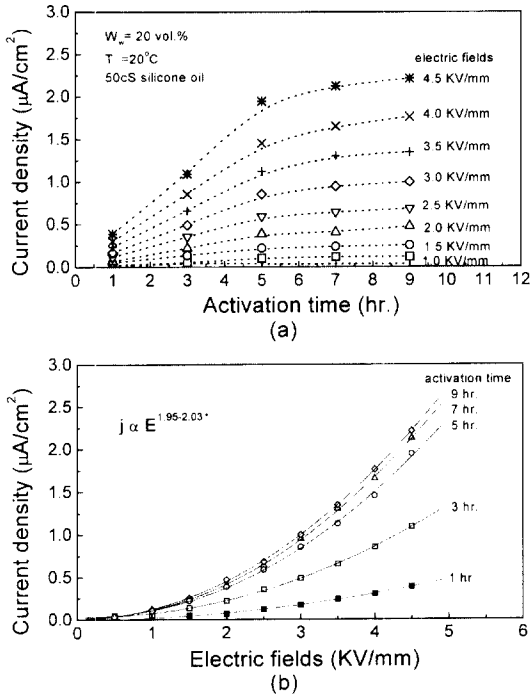


Fig. 6. Current density of phosphated cellulose ER fluids on the various activation time and electric fields (a) Current density vs. Activation time, (b) Current density vs. Electric fields.

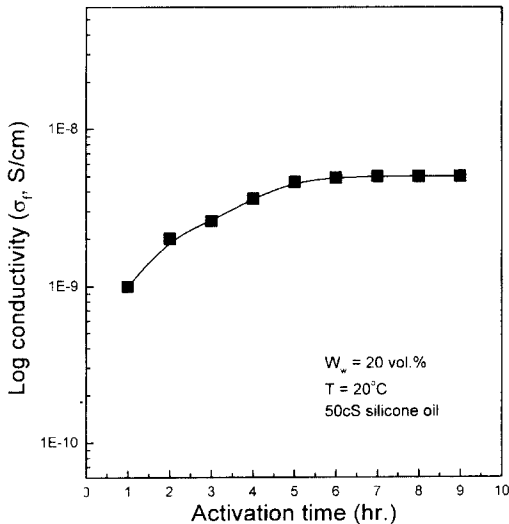


Fig. 7. Electrical conductivity of phosphated cellulose ER fluids on the activation time.

Fig. 8은 인산처리 셀룰로오스 분산계의 유전거동 (dielectric behavior)과 활성화 시간과의 관계를 나타낸

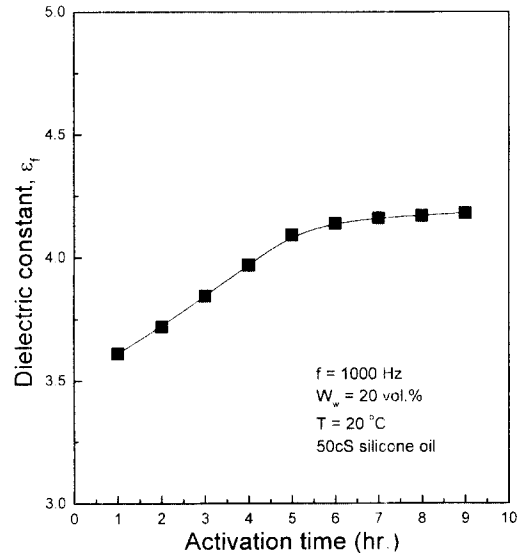


Fig. 8. Correlation between the dielectric constant and the activation time of phosphated cellulose ER fluids.

것이다. 그래프에서 보면, 인산처리 셀룰로오스 미립자가 일정한 부피 분율로 혼합되어 있을지라도 120°C 에서의 활성화 시간이 증가함에 따라 ER 유체의 유전상수 값이 증가함을 관찰할 수 있다. 그러나 5시간의 활성화 시간이 지나면서 ER 분산계의 유전상수 증가폭이 완만하게 나타났으며, 이러한 결과는 활성화 시간에 따른 분산 미립자의 크기 변화를 관찰한 Fig. 4, 5의 결과와 활성화에 따른 전류밀도 변화(Fig. 6) 및 전기전도도 변화(Fig. 7) 결과 등과 유사하게 나타나는 현상이다. 즉 분산 미립자의 입자 크기는 일정한 시간의 활성화 시간이 지난 후에는 거의 일정하게 유지됨을 뜻하는 것으로, 이는 일정한 시간 후에는 셀룰로오스 미립자 내부로의 오일 swelling이 끝남을 의미하는 것이다.

인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 미립자가 일정량 혼합된 ER 분산계의 유전상수 변화는 활성화 시간의 증가에 의한 분산 미립자의 입자 크기 및 입자수 분포와 밀접한 관계가 있음을 Fig. 4와 8에서 관찰할 수 있었다. 즉 식 (3)의 식에서 σ 와 σ_r 를 일정하게 유지하였음에도 활성화에 의해 인산처리 셀룰로오스 분산계의 유전상수($\Delta\epsilon$)가 증가하였으므로 분산 미립자의 활성화가 분산 미립자의 직경, 즉 R 과 관계가 있음을 유추할 수 있으며, 이러한 결과는 Fig. 4의 결과와 일치함을 관찰할 수 있다.

3-3. 유변 특성

ER 유체의 초기 점도(η_0), 즉 전기장이 가해지지 않은 상태에서 측정되는 유체의 가점도가 ER 유체의 전기유변효과에 큰 영향을 미치므로 인산 에스테르 반응으로 처리된 셀룰로오스 분산계의 가점도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9는 인산 에스테르 반응에서 인산과 요소의 첨가량을 각각 2 M과 4 M로 고정시켜 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자를 50 cS 실리콘 오일에 20 vol.%의 일정한 첨가량으로 혼합하여 만든 ER 유체의 초기 점도(η_0)를 120°C에서의 활성화 시간을 변화시켜가며 측정할 것이다.

Fig. 9의 결과에서 보면, 같은 양의 인산처리 셀룰로오스 미립자가 첨가된 ER 유체라도 120°C에서의 활성화 시간이 증가함에 따라 초기 점도가 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 이는 활성화 시간이 증가함으로써 인산처리 셀룰로오스 입자의 크기와 입자수의 증가에 의한 분산 미립자의 비표면적 증가에 기인된 현상임을 Fig. 4와 5의 측정 결과로부터 유추할 수 있다. 일정량의 인산처리 셀룰로오스 미립자가 첨가된 ER 유체의 경우, 5시간 이내의 활성화 과정에서는 ER 유체의 점도가 활성화 시간에 비례하였으나 5시간의 활성화 시간이 지나면 활성화 시간이 증가하여도 초기 점도의 변화가 거의 없음을 Fig. 9에서 관찰

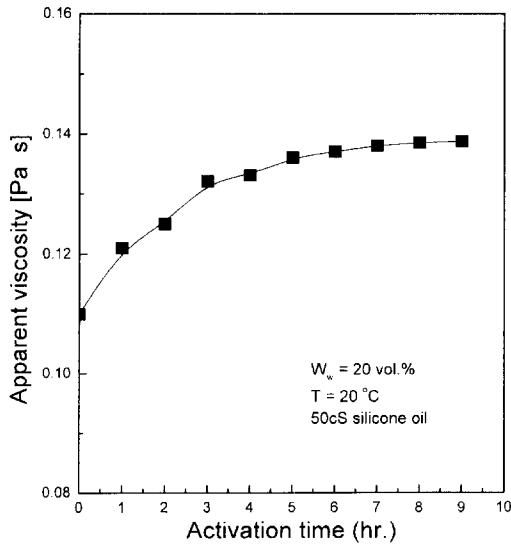


Fig. 9. Apparent viscosity of phosphated cellulose ER fluids on the activation time without electric fields.

할 수 있다. 이러한 현상은 활성화 시간과 유전거동과의 관계를 나타낸 Fig. 8의 결과와 유사하게 나타나는 현상으로 인산처리 셀룰로오스 분산계의 활성화는 분산 미립자가 오일에 의해 swelling 됨으로써 유발되는 분산 미립자의 입자 크기 및 입자수의 증가, 즉 분산 미립자의 비표면적 증가에 기인됨을 나타내는 것이며, 120°C에서의 분산 미립자의 임계 활성화 시간은 5시간임을 알 수 있었다.

Fig. 10은 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 인산과 요소의 혼합량을 각각 2 M과 4 M로 고정시켜 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자를 50 cS의 실리콘 오일에 20 vol.%의 일정한 첨가량으로 혼합하여 만든 ER 유체의 동적항복응력(τ_y) 변화를 전기장 변화에 따라 측정한 것이며, Fig. 11은 120°C에서의 활성화 시간 변화에 따른 ER 유체의 동적항복응력 변화를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 10에서 보면, 일정한 활성화 시간하에서 측정된 인산처리 셀룰로오스 분산계의 동적항복응력 변화는 전기장이 증가함에 따라 지수함수적($\tau_y \propto E^m$, $m=1.84\sim1.49$)으로 증가하였으며, 5시간의 활성화 시간 이후에는 m의 값이 1.5에 거의 근접함을 관찰할 수 있었다. Fig. 11은 활성화 시간에 따른 ER 분산계의 동적항복응력 변화를 측정한 결과로서 일정한 전기장하에서는 활성화 시간

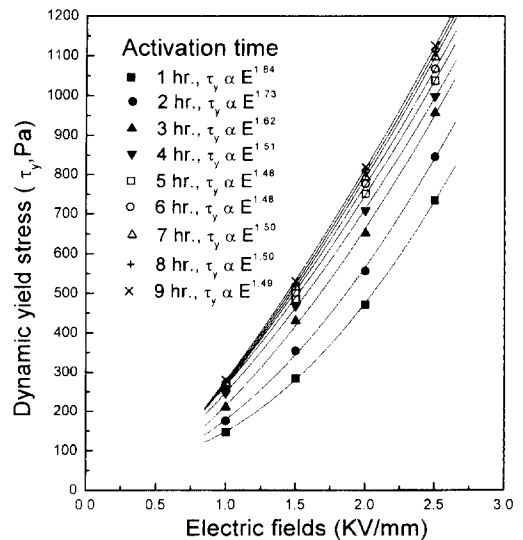


Fig. 10. Correlation between the dynamic yield stress and the electric fields on the activation time (20 vol.% in 50 cS silicone oil, 20°C).

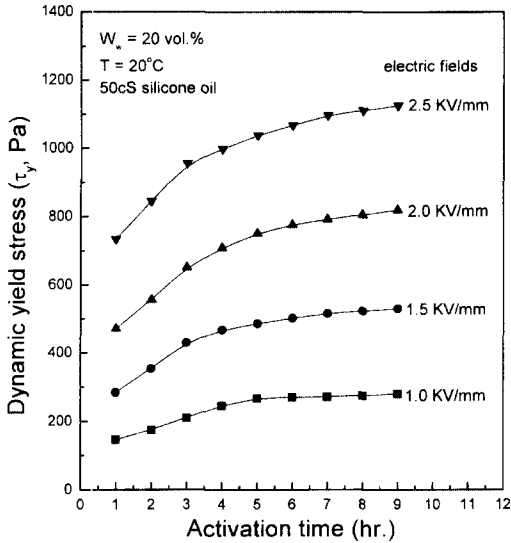


Fig. 11. Correlation between the dynamic yield stress and the activation time on the electrical fields.

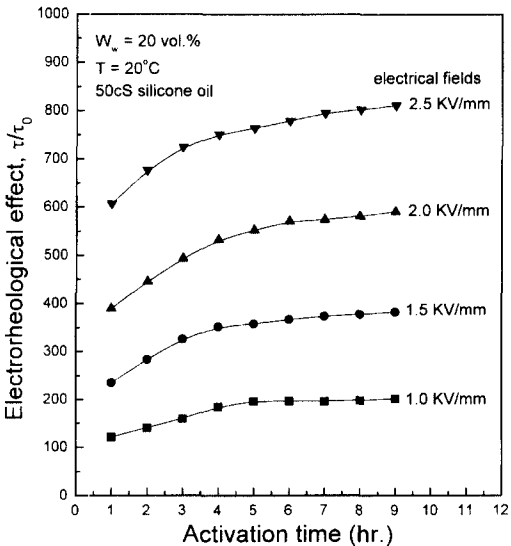


Fig. 12. Correlation between the electrorheological effect and the activation time on the electric fields (shear rate = 10 s^{-1}).

이 증가함에 따라 ER 유체의 동적항복응력이 증가함을 관찰할 수 있다. 동적항복응력의 증가량은 5시간의 활성화 시간이 지난 후에 급격히 둔화됨을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 앞 절에서 관찰된 활성화 시간에 따른 셀룰로오스 입자의 크기 및 입자수 변화를 관찰한 Fig. 4, 5와 활성화 시간에 따른 전기전도도

와 유전거동의 변화를 측정된 Fig. 7, 8의 결과와 유사하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 인산처리 셀룰로오스 분산계의 동적항복응력은 분산 미립자의 활성화, 즉 비표면적의 크기와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 이는 ER 유체에서 분산 미립자의 크기 및 입자수, 즉 분산 미립자의 비표면적이 증가할수록 ER 유체의 동적항복응력 역시 증가하리라는 것을 예견할 수 있는 결과라 할 수 있다.

Fig. 12는 분산 미립자의 활성화 시간 변화에 따른 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기유변효과를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 12의 그래프에서 보면, 인산처리 셀룰로오스 분산계의 경우 분산 미립자의 활성화 과정, 즉 분산 미립자의 크기 및 입자수 증가에 의한 비표면적 증가에 의해 비수계 ER 유체의 전기유변효과가 증가됨을 관찰할 수 있으며, 120°C에서의 임계 활성화 시간은 약 5시간임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용성이 가능한 고온용 비수계 ER 유체의 개발을 위해 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 분산계를 개발하였으며, 120°C에서의 인산처리 셀룰로오스 분산계의 활성화 반응이 비수계 ER 분산계의 전기유변학적 특성에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하여 다음과 같은 연구 결과를 얻었다.

1. 2 M의 인산과 4 M의 요소로 처리되어 만들어진 인산처리 셀룰로오스 미립자의 평균 입자 크기는 $17.77 \mu\text{m}$ 이었다. 120°C에서의 활성화 시간이 증가함에 따라 분산 미립자의 평균 입자 크기 및 입자수가 증가하였으며, 5시간의 활성화 시간 후에는 분산 미립자의 크기와 입자수 증가가 완만하게 증가하였다.
2. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도는 전기장의 세기가 증가할수록 지수함수적($j \propto E^m$, $m=1.95 \sim 2.03$)으로 증가하였으며, 전기장의 제곱승에 비례하였다.
3. 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 분산계의 전류밀도, 전기전도도, 유전상수 및 초기 점도(η_0)는 분산된 셀룰로오스 미립자의 활성화 반응, 즉 120°C의 오일에 의한 셀룰로오스 미립자의 크기 및 입자수 증가와 밀접한 관계가 있음을 관찰할 수 있었다.
4. 인산처리 셀룰로오스가 첨가된 비수계 ER 유체

의 동적항복응력은 전기장에 대하여 지수함수($\tau_y \propto E^m$, $m=1.84\sim 1.49$)적으로 증가하였으며, 5 시간의 활성화 시간까지는 동적항복응력이 급격히 증가하다가 5시간 이후에는 증가폭이 급격히 둔화되었다. 이는 120°C에서의 활성화에 따른 분산 미립자의 크기 및 입자수 변화와 유사한 결과를 나타내는 것으로 ER 유체의 동적항복응력과 분산 미립자의 비표면적 사이에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

5. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 경우, 분산 미립자의 활성화 과정, 즉 분산 미립자의 크기 및 입자수 증가에 의해 유발되는 분산 미립자의 비표면적 증가에 의해 인산처리 셀룰로오스 비수계 ER 유체의 전기유변효과(τ/τ_0) 증가가 가능함을 관찰할 수 있었다.

기호설명

E	: 전기장 강도
j_f	: ER 유체의 전류밀도($\mu A/cm^2$)
σ_f	: ER 유체의 전기전도도
A	: 전극 사이에 채워진 ER 유체와 접촉하는 면적
I_f	: 주어진 전기장 하에서 ER 유체에 흐르는 전류
τ_0	: 전기장이 가해지지 않은 상태에서의 ER 유체 전단응력
τ	: 전기장이 가해진 상태에서의 ER 유체 전단응력
τ_r	: 전기유변효과(τ/τ_0)
τ_y	: ER 유체의 동적항복응력
ΔE	: 유전상수 증가분
e_0	: 절연 오일의 전기 충전값
R	: 분산미립자의 반경

T	: 절대 온도
\emptyset	: 분산미립자의 부피 분율
η_0	: ER 유체의 초기 점도($E=0$ kV/mm)

참 고 문 헌

1. Shulman Z. P., Gorodkin R. G., Korobko E. V. and Gleb V. K., J. Non-Newt. Fluid Mech., 8, 29, 1981
2. Winslow W. M., "Induced Fibrillation Suspension," J. of Physics, Vol. 20, pp. 1137-1140, 1949
3. Winslow W. M., U.S. Patent 2661596, 1953
4. Block H., Kelly J. P., Qin A. and Watson T., "Materials and mechanism in electrorheology," Langmuir, 6, 6, 1990
5. Klass D. L. and Martinek T. W., J. Appl. Phys., 38, 75, 1967
6. Klass D. L. and Martinek T. W., J. Appl. Phys., 38, 67, 1967
7. Deinega Y. F. and Vinogradov G. V., Rheol. Acta, 23, 636, 1984
8. Therese C. Jordan & Montgomery T. Shaw, "Electrorheology," IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.24, No.5, Oct., 1989
9. Frank E. Filisko & Leonard H. Radzilowski, "An intrinsic mechanism for the activity of alumino-silicate based electrorheological materials," J of Rheology, Vol.34, No.4, pp.539-552, May, 1990
10. Block H. & Kelly J. P., U.S. Patent 4687589, 1987
11. Ermolenko I. N., Lyubliner I. P. and Gulko N. V., "Chemically Modified Carbon Fibers," VCH Publishers, New York, pp.129-134, 1990
12. Schwarz G., J. Phys. Chem. 66 (1962) pp. 2636