

<연구논문>

## 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응이 비수계 ER 유체의 전기유변학적 특성에 미치는 영향

안병길 · 최웅수 · 권오관 · 문탁진\*

한국과학기술연구원 Tribology Research Center

\*고려대학교 재료금속공학부

(1998년 4월 20일)

## The Effect of Phosphoric Ester of Cellulose 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, Seoul, Korea

\*Division of Material & Metallic Engineering, Korea University, Seoul, Korea

(Received April 20, 1998)

### 요 약

실리콘 오일에 인산처리 셀룰로오스 분말을 분산시킨 비수계 전기유변성(ER) 유체의 전기유변 거동을 상온에서 최대 2.5 KV/mm의 전기장하에서 실험하였다. 넓은 온도 영역에서 사용이 가능한 비수계 ER 유체를 개발하기 위해 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응이 ER 유체의 전기유변효과에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저, 여러 가지의 인산 처리 농도로 처리된 인산처리 셀룰로오스 미립자를 분산시킨 ER 유체를 제조한 후, ER 유체의 유전상수, 전류밀도 및 전기전도도 등과 같은 전기적 특성을 측정하였으며, ER 유체의 전기유변 특성 또한 측정하였다. 인산처리 셀룰로오스가 분산된 비수계 ER 유체의 전류밀도는 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서의 인산 처리 농도에 의해 조절할 수 있음을 알 수 있었으며, 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2.5 M과 3.0 M 사이일 때, 인산처리 셀룰로오스가 첨가된 비수계 ER 유체의 전기유변효과( $\tau/\tau_0$ )가 가장 높게 측정되었다.

**Abstract**—The electrorheological (ER) behavior of suspensions in silicone oil of phosphated cellulose powder (average particle size: 17.77  $\mu\text{m}$ ) was investigated at room temperature with electric fields up to 2.5 KV/mm. In this paper, for development of anhydrous ER suspensions using at wide temperature range, we would like to know the effect of phosphoric ester reaction of cellulose on the ER activities. As a first step, the anhydrous ER suspensions involved the cellulose particles which are treated with variety mole concentrations of phosphoric acid were measured, and not only the electrical characteristics such as dielectric constant, current density and electrical conductivity but also the rheological properties were studied. From the experimental results, the current density of anhydrous ER suspensions dispersed phosphated cellulose particles could be controlled with the concentration of phosphoric acid on phosphoric ester reaction. When the cellulose particles were treated with mole concentration of phosphoric acid between 2.5 mole and 3.0 mole, the phosphated cellulose suspensions showed a highest electrorheological effect ( $\tau/\tau_0$ ).

**Keywords:** Phosphoric Ester Reaction, Anhydrous ER Suspensions, Electrorheological Effect ( $\tau/\tau_0$ ), Dielectric Constant, Current Density, Electrical Conductivity

### 1. 서 론

물질의 변형과 흐름에 대한 전기장의 영향은 오랜 기간 동안 연구자들에게 매우 흥미로운 주제로 인식되어 왔다. 최근에 이르러서는 이와 같은 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 불려지기도 한다. Winslow는 미량의 수분이 첨가되어 있는 실리카 현탁액(suspensions)과 같이 2상 용액에 대해 강한 전기장이 외부로부터 가해지면 현

탁액의 고체화가 급속히 나타나는 현상을 발견하였으며, 이러한 형태의 반응이 개선된 밸브나 댐핑기구 등과 같은 기전 요소에 응용될 수 있음을 발표하였다[1, 2].

그러나 전기유변성 유체(electrorheological fluid, ER fluid)가 갖는 본질적인 문제점, 즉 2상 용액이 나타내는 가장 큰 단점인 분산제의 "침전 현상"에 기인하는 소재의 불안정성 등으로 인하여 1970년대까지는 연구자의 관심을 끌지 못하였던 것 또한 사실이다. 1980년대 후반에 들어서면서 이러한 유체가 갖는 폭넓은 응용성으로 인해 선진 여러 나라에서는 외부 전기장에 대하여 우수한 ER 반응을 나타내는 "ER 유체의 개발 연

구"와 함께 이러한 소재를 이용한 "응용장치의 개발 연구"가 활발히 진행되고 있다. "ER 유체의 개발 연구" 분야는 절연오일 내에 분산되어 있는 미세 입자가 외부로부터 전기장이 가해질 때 형성하는 입자의 체인 구조 형성을 설명하기 위한 "ER 현상의 모델링 연구"와 함께 외부 전기장의 변화에 따른 ER 유체의 빙햄 거동(Bingham behavior) 특성을 설명하려는 "역학적 특성의 규명 연구"가 진행되고 있다[3, 4, 5]. 우수한 ER 반응을 나타내는 소재를 개발하기 위한 연구에서는 기존의 수분 활성 ER 유체가 갖는 사용 온도의 한계성 문제를 극복하기 위한 비수계 ER 유체 개발, 즉 외부로부터의 전기장 부하 시 발생하는 유발 쌍극자 모멘트(induced dipole moment)의 변화가 우수한 물질을 첨가한 고온용 비수계 ER 유체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6]. 또 다른 연구분야로는 외부 전기장의 강도에 따라서 ER 유체의 가점성(apparent viscosity)이 변하는 성질을 이용한 기전 요소 부품으로의 응용분야이다. Winslow에 의해 개발된 ER 클러치가 자동차 산업계의 큰 관심을 끌었으며, 현재까지도 ER 클러치와 ER 댐퍼는 자동차 산업계가 큰 관심을 갖고 있는 분야이다. 그러나 ER 유체를 사용한 ER 클러치의 경우, 자동차의 클러치에 적용하기 위해서는 충분한 토크(torque)를 공급해야 하기 때문에 클러치의 장비가 비현실적인 규격(0.5 M×0.5 M 또는 0.1 M×14 M)을 지녀야 하는 문제점을 가지고 있다[7]. 이러한 문제점 때문에 ER 유체가 자동차에 응용될 수 있는 분야로는 충격완화장치(shock absorber)와 엔진 마운트(engine mount)로 한정되어진다. 그 밖에도 밸브, 막막변환기(membrane transducer) 및 연동펌프(peristaltic pump) 등과 관련된 적용 연구가 진행되고 있다[8].

이와 같이 ER 유체가 갖는 무한한 잠재력을 현실화시키는 데 있어서 가장 중요한 요소는 외부 전기장에 대한 ER 반응이 우수한 새로운 ER 유체를 개발하는 것이다. 즉 전기장에 대하여 우수한 ER 반응과 낮은 전류밀도를 나타내며, 고온에서도 안정적인 ER 효과를 나타내는 ER 유체의 개발이 궁극적인 연구목표라 할 수 있다. 현재 세계 여러 나라에서 진행중인 비수계 ER 유체에 대한 연구의 궁극적인 연구목적은 넓은 온도 영역에서 사용이 가능한 고온용 ER 유체를 개발하기 위해 연구가 수행되고 있다.

본 연구에서는 60°C 이상의 고온에서도 사용이 가능하도록 하기 위해 낮은 전류밀도를 갖는 비수계 ER 유체를 개발한 후, 비수계 ER 유체의 전기유변특성에 관한 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 비수계 ER 유체는 실리콘 오일에 인산 에스테르 반응(phosphoric ester)[9]으로 만들어진 인산처리 셀룰로오스 미세 입자를 일정 부피비로 혼합하여 제조하였다. 셀룰로오스 미립자의 전기유변학적 활동도를 증가시키기 위해 인산(phosphoric acid)과 요소(urea)의 혼합 수용액에 함침한 후, 열분해 과정을 거치는 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응을 도입하였다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도를 달리하면서 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자가 첨가된 비수계 ER 유체의 동적항복응력(dynamic

yield stress), 유전상수(dielectric constant), 전류밀도(current density) 및 전기유변효과(electrorheological effect,  $\eta/\eta_0$ ) 등을 측정함으로써 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에 있어서의 인산 처리 농도가 ER 유체의 전기유변특성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. ER 유체 제조

본 연구에서는 인산 에스테르 반응으로 제조된 셀룰로오스 미립자를 첨가하여 비수계 ER 유체를 제조하였다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응을 수행하기 위해 준비된 셀룰로오스(Sigmacell, Sigma Chemical Co.)의 평균 입자 크기는 20  $\mu\text{m}$ 이었으며, 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 나타내나, 셀룰로오스의 인산 에스테르(phosphoric ester) 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 변화시켜 가며 수용액을 만든다. 인산과 요소의 혼합에 따라 인산 암모늄이 형성되며, 증류수에 인산과 요소가 완전히 녹아들어가도록 약 30분간 충분히 교반시켜 주었다. 수용액의 부피(ml) 당 셀룰로오스의 무게(g) 비가 10 정도가 되도록 weighing하여 인산과 요소 수용액 속에 셀룰로오스 미립자를 완전히 함침시킨 후, 25°C의 온도에서 24시간 동안 교반시켰다. 인산과 요소의 혼합 수용액에 24시간 동안 함침된 셀룰로오스 미립자를 꺼내어 압착 롤러에 의해 수분의 양이 셀룰로오스 첨가 무게의 약 150% 정도가 되도록 한 후, 열처리를 위해 전기로 안에 일정하게 배열시켰다. 전기로 안에 일정하게 배열된 셀룰로오스 미립자를 60°C의 온도에서 2시간 동안의 1차 열처리 과정을 수행한 후, 전기로의 온도를 130°C까지 올려 2차 열처리 과정을 2시간 동안 진행하였다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에 의한 열분해 과정을 Fig. 1에 도시하였다.

#### 2.1.2. 건조공정 및 sieving 공정

인산 에스테르 반응 공정을 거친 셀룰로오스 미립자의 표면에 남아있는 미반응 인산과 요소를 제거하고, 인산처리 셀룰로오스 미립자의 pH를 중성으로 조절하기 위해 증류수로 약 5~6회 정도 washing한 후, 100°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 유지시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 평균 입자 크기를 조절하기 위해 26  $\mu\text{m}$ 로 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 인

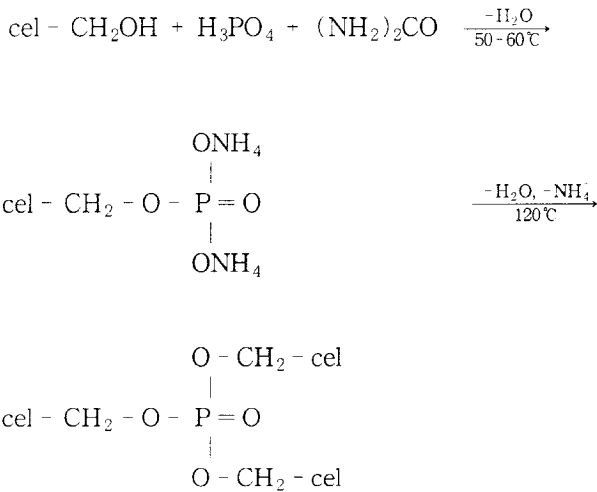


Fig. 1. Phosphoric ester reaction of cellulose in the presence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO.

산처리 셀룰로오스 미립자와 수분이 완전히 제거된 50 cS 실리콘 오일을 일정 부피비로 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 열안정성을 나타내고 있으며, 전기전도도가 10~14<sup>-12</sup> S/cm로 전기 절연성이 매우 우수하다. 표면장력 또한 21 mN/m로 매우 낮으며, 온도 변화에 따른 점도 변화가 크지 않은 성질을 지니고 있다. 본 연구에서 사용된 실리콘 오일의 비중은 0.96이었으며, 본 연구에서 사용한 LCR 미터(Hewlett Packard, HP 4263B)를 사용하여 측정된 유전상수 값은 2.99로 측정되었다.

비수계 ER 유체의 제조를 위해서 셀룰로오스의 인산 처리 물수를 달리하여 열분해시킨 셀룰로오스 미립자들을 50 cS의 실리콘 오일에 20%의 부피 분율로써 일정하게 첨가하였다. 셀룰로오스 미립자와 실리콘 오일의 균일한 혼합을 위해 혼합 용액을 24시간 동안 볼-밀에서 교반시켜 주었다.

2.2. 전기유변학적 특성 측정

ER 유체의 전기적 성질을 고찰하기 위해 ER 유체의 유전상수( $\epsilon$ ), 전류밀도( $j_r$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 및 전기전도도( $\sigma$ , 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 대수평균을 이용하여 계산한 결과 59.69  $\text{cm}^2$ 이었으며, ER 유체의 전류밀도 계산식은 다음과 같다.

$$j_r = \frac{I_r}{A} \tag{1}$$

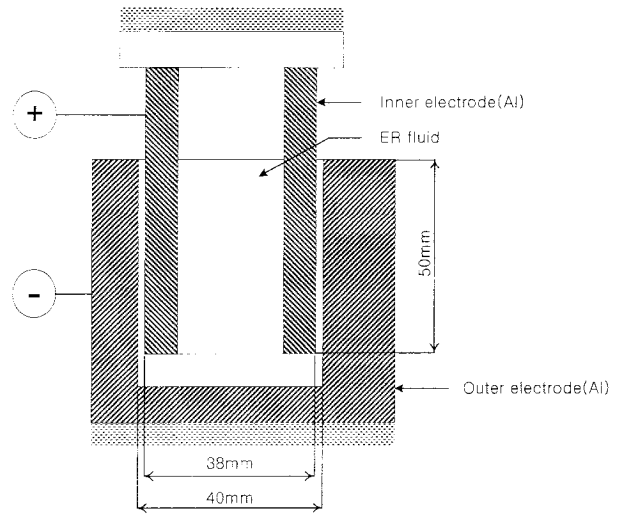


Fig. 2. Schematic diagram of electrode for measuring the current density and electrical conductivity of ER fluids.

구해진 전류밀도를 이용하여 ER 유체의 전기전도도를 다음의 식으로 계산하였다.

$$\sigma_r = \frac{\Delta E}{\Delta j_r} \tag{2}$$

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

전기장 변화에 대한 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. 유변시험을 시작하기 전에 전기장을 약 10초 동안 가하여 유체내의 셀룰로오스 미립자 사슬형성이 정상 상태에 도달하도록 한 후, 일정한 전기장하에서 전단변형율(shear rate)을 증가시키면서 전단응력(shear stress)을 측정하였다. 측정된 전단변형율-전단응력 그래프로부터 ER 유체의 동적항복응력(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,  $\tau_r$ )" [10]를 측정하였으며, ER 유체의 전기유변효과( $\tau_r$ )는  $\tau$ 와  $\tau_0$ 의 비로 표현되는  $\tau/\tau_0$ 로 계산하였다.  $\tau$ 는 전기장하에서,  $\tau_0$ 는 전기장이 가해지지 않은 상태에서 측정되는 전단응력(shear stress)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인산 에스테르 반응으로 제조된 셀룰로오스 미립자의 분석

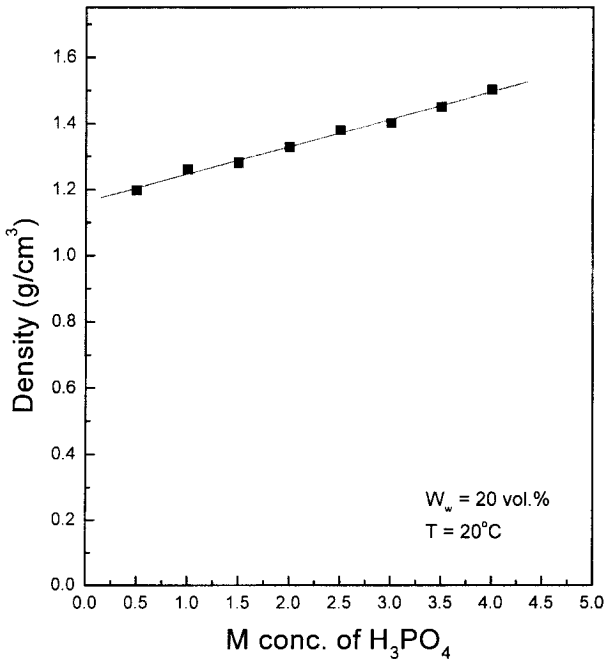


Fig. 3. Density of phosphated cellulose particles on the M conc. of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

본 실험에서 제조된 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자의 밀도를 피크노미터(pycnometer)를 사용하여 측정된 결과, 그 값이 1.2~1.5 g/cm<sup>3</sup>이었으며, 인산의 처리 농도변화에 따른 인산처리 셀룰로오스 미립자의 밀도 측정값을 Fig. 3에 도시하였다. 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가할수록 인산처리 셀룰로오스 미립자의 밀도가 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 질량이 큰 인산의 처리 농도가 증가함에 따라 인산처리 셀룰로오스 미립자의 무게가 증가하며, 그에 따라 입자의 밀도가 증가하는 것이라 사료된다.

미세 입자의 입도 분석 기기인 image analysis system으로 측정된 26 μm sieve를 통과한 인산처리 셀룰로오스 미립자의 평균 입자 크기는 17.77 μm이었다. 인산처리 셀룰로오스 미립자의 입도 분포 측정 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 5는 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 열안정성을 관찰하기 위해 측정된 인산처리 셀룰로오스 미립자의 DSC 그래프이다. 본 연구에서 개발한 비수계 ER 유체용 인산처리 셀룰로오스 미립자는 200°C 이하의 온도에서는 열량 변화가 거의 없는 것으로 보아 셀룰로오스 미립자 표면에 수분이 거의 함유되지 않은 비수계 ER 유체용 미립자임을 DSC 측정결과로부터 알 수 있었다.

Fig. 6은 비수계 ER 유체의 제조를 위해 만들어진 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자의 화학 구조를 관찰하기 위해 측정된 셀룰로오스 분말과 인산처리 셀룰로오스 분말의 FT-IR 그래프(a)와 인산 처리 농도에 따른 인산처리 셀룰로오스의 인(P) 정량 분석 결과(b)를 도시한 것이다. FT-IR 그래프에서 1400 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak는 인산 에스테르 반응[11]을 나타내는 것이므로 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에 의해 인산처리

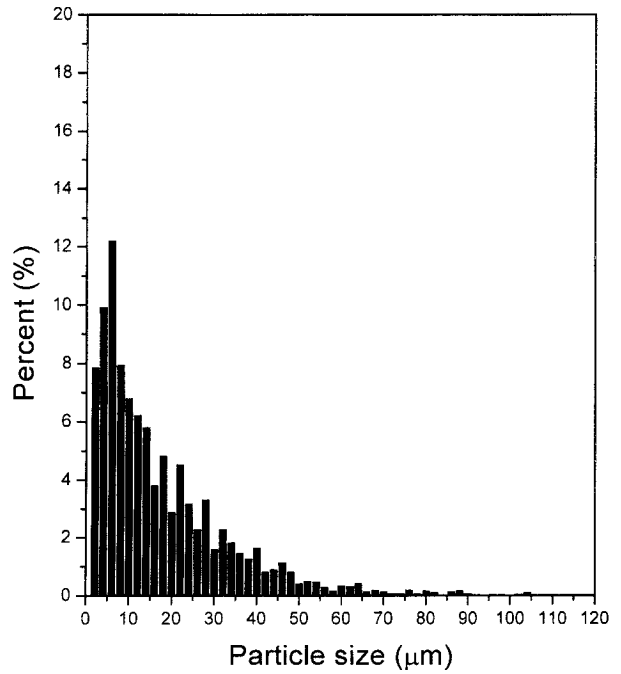


Fig. 4. Size distribution of phosphated cellulose particles (average particle size: 17.77 μm).

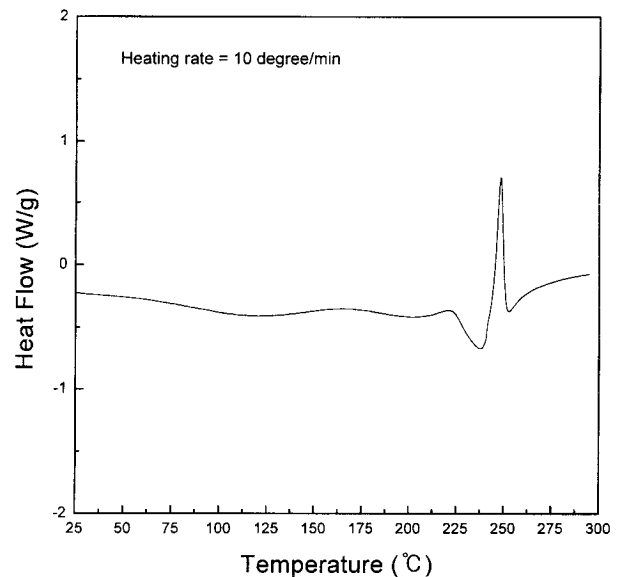


Fig. 5. DSC curve of phosphated cellulose particles treated by 2.5 M phosphoric acid and 4 M urea.

셀룰로오스 미립자가 생성됨을 Fig. 6의 (a) 그래프로부터 알 수 있으며, Fig. 6의 (b) 그래프에서는 인산 처리 농도와 인산처리 셀룰로오스내의 인 함량이 비례 관계를 나타냄을 관찰할 수 있다.

3.2. 전기적 특성

본 연구에서 제조한 비수계 ER 유체, 즉 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 분산계의 전류밀도(j)와 전기전도도(σ)를

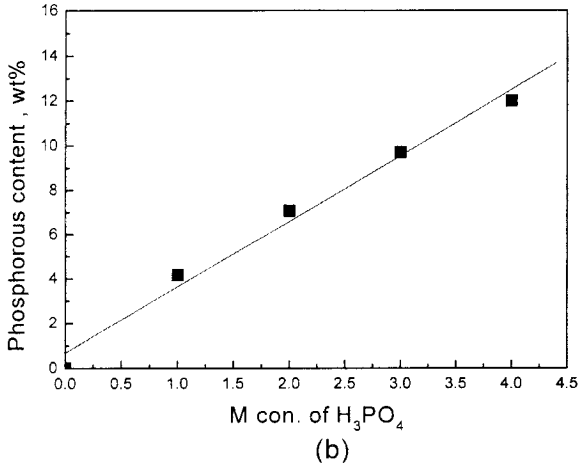
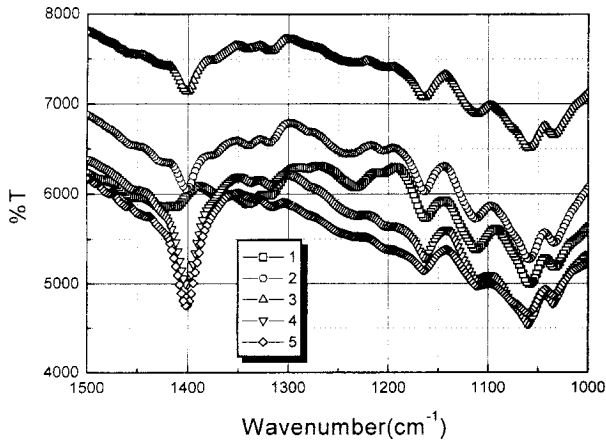


Fig. 6. Infrared spectrum and phosphorous content of phosphated cellulose. (a) Infrared spectrum, 1: 0 M, 2: 1 M, 3: 2 M, 4: 3 M and 5: 4 M of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (b) Phosphorous content vs. M con. of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

20°C의 상온에서 측정하여 Fig. 7, 8에 각각 도시하였다. Fig. 7은 인산 에스테르 반응에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도를 달리하여 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자가 20 vol.%, 수분을 완전히 제거시킨 50 cS 실리콘 오일이 80 vol.%의 일정한 혼합 비율로 제조된 셀룰로오스 ER 유체의 전류밀도와 외부에서 가해진 전기장의 세기와의 관계를 시험하기 위해 수행하였으며, Fig. 8은 일정한 전기장하에서 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 인산 처리 농도 변화에 따른 분산계의 전류밀도와 전기전도도를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 7, 8의 그래프에서 보면, 같은 부피분율의 첨가량으로 인산처리 셀룰로오스 입자가 분산될지라도 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 인산 처리 농도에 따라 ER 유체의 전류밀도와 전기전도도가 다르게 측정됨을 알 수 있다. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서, 인산 처리 농도가 증가할수록 일정한 전기장하에서 측정되는 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도가 높게 측정되었으며, 외부로부터 가해지는 전기장의 세기가 증가할수록 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도가 지수함수

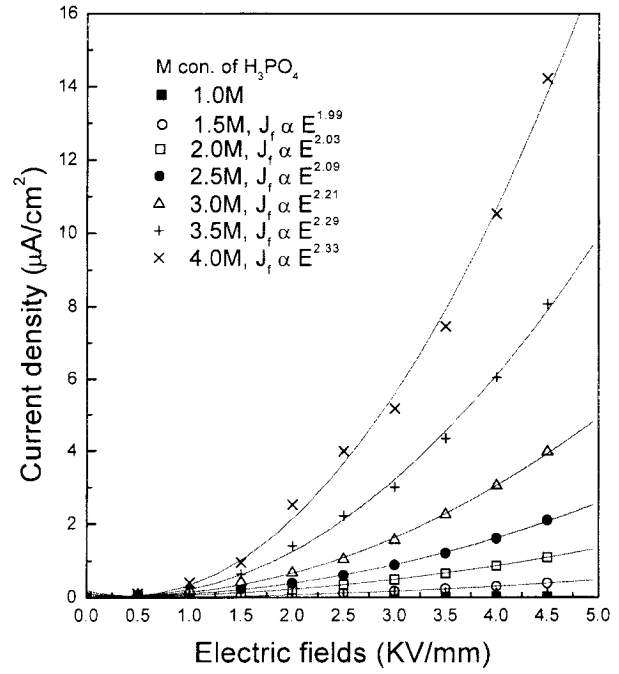


Fig. 7. Current density as a function of electric fields for phosphated cellulose ER fluids under room temperature (20 vol.% in 50 cS silicone oil, urea 4 M).

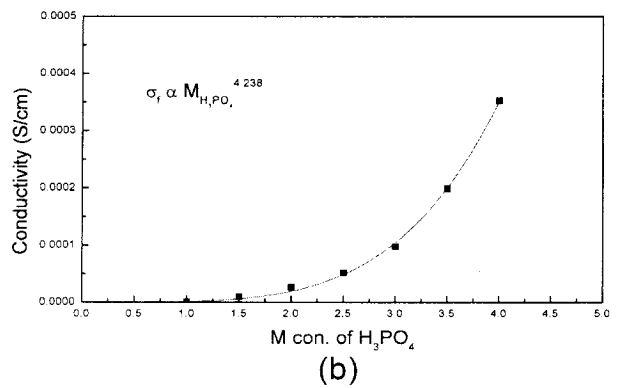
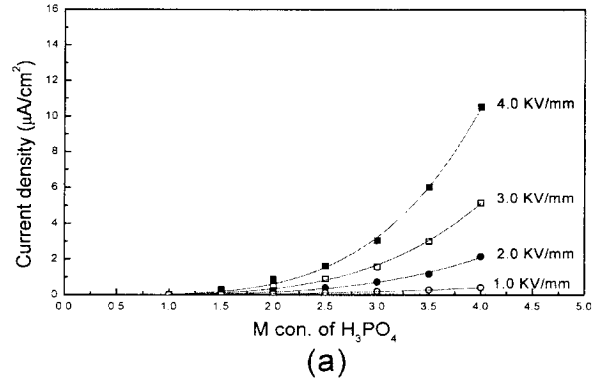


Fig. 8. Current density and conductivity of phosphated cellulose ER fluids for the M con. of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (temperature 20°C, 20 vol.% in 50 cS silicone oil).

적으로 증가함을 Fig. 7에서 관찰할 수 있다.

인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도를 측정한 Fig.

8에서 보면, ER 유체의 전기전도도는 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 급격히 증가하였으므로 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도는 전기장의 세기에 대하여 지수함수( $j_r \propto E^m$ ,  $m=1.99 \sim 2.38$ )적으로 비례하였으며, 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도 역시 셀룰로오스의 인산 처리 농도(M)에 대하여 지수함수( $\sigma_r \propto M^{1.238}$ )적으로 급격히 증가함을 관찰할 수 있었다. 이상의 결과로 볼 때, 인산 에스테르 반응에서의 인산 처리 농도를 조절함으로써 셀룰로오스 분산계의 전류밀도와 전기전도도 조절이 가능하며, 이는 인산처리 셀룰로오스 분산계의 사용 온도 조건에 따라 적절한 상태의 전류밀도를 갖는 최적의 인산처리 셀룰로오스 미립자의 제조가 가능함을 나타내는 것이라 할 수 있다.

구형 미립자 분산계에서의 유전상수 (dielectric constant,  $\Delta\epsilon$ ) 증가를 Schwarz[12]는 다음의 식으로 나타내었으며,

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_0}{2 \cdot \ln \xi_0^2} \cdot \ln \frac{\xi_0^{-1} + \omega^2 \tau_m^2}{\xi_0 + \omega^2 \tau_m^2} \quad (3)$$

유전손실(dielectric loss,  $\Delta\epsilon''$ ) 증가는 아래와 같이 나타내었다.

$$\Delta\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon_0}{\ln \xi_0^{-1}} \tan^{-1} \frac{1 - \xi_0}{\xi_0^{1/2}} \cdot \frac{\omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \quad (4)$$

윗 식에서  $\tau_m = 1/2\pi f$ ,  $\xi_0 = e^{-\alpha kT}$ ,  $\omega$ 는 교류의 각 주파수(angular frequency),  $f$ 는 정의된 특정 주파수를 나타내며,  $\Delta\epsilon_0$ 는 정적인 유전상수(static dielectric constant)의 증가분으로 다음과 같다.

$$\Delta\epsilon_0 = \frac{9}{4} \cdot \frac{\phi}{(1 + \phi/2)^2} \cdot \frac{e_0^2 R \sigma_0}{\epsilon_r kT} \quad (5)$$

윗 식에서  $\phi$ 는 분산 미립자의 부피 분율,  $\epsilon_r$ 는 공기의 유전상수,  $\sigma_0$ 는 전기 이중층(electric double layer)에서의 표면충전밀도(surface charge density),  $e_0$ 는 절연오일의 전기 충전값(electric charge),  $R$ 은 분산 미립자의 반경,  $k$ 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant),  $T$ 는 절대 온도이다.

식 (2)에서 유전상수 증가분( $\Delta\epsilon$ )은 정적 유전상수 증가분( $\Delta\epsilon_0$ )에 비례함을 알 수 있으며, 만약  $T$ ,  $f$  및  $\alpha$ 의 값이 일정하다면 구형 미립자 분산계의 유전상수 증가는  $\Delta\epsilon_0$ 에 비례할 것이다.

식 (4)에서 부피 분율  $\phi$ 가 작고  $T$ ,  $R$ 과  $e_0$ 가 일정하다면,  $\Delta\epsilon$ 은 부피 분율  $\phi$ 와 표면충전밀도  $\sigma_0$ 에 비례할 것이다.

$$\Delta\epsilon_0 \propto \phi \cdot \sigma_0 \quad (6)$$

Fig. 9는 인산처리 셀룰로오스 분산계의 유전저동(dielectric constant)에 대한 결과를 나타낸 것이다. 그래프에서 보면, 인산 에스테르 반응에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2M에 도달할 때까지는 ER 유체의 유전상수 값이 인산 처리 농도에 비례하여 증가하였으나 인산의 처리 농도가 2M을 넘어서면서

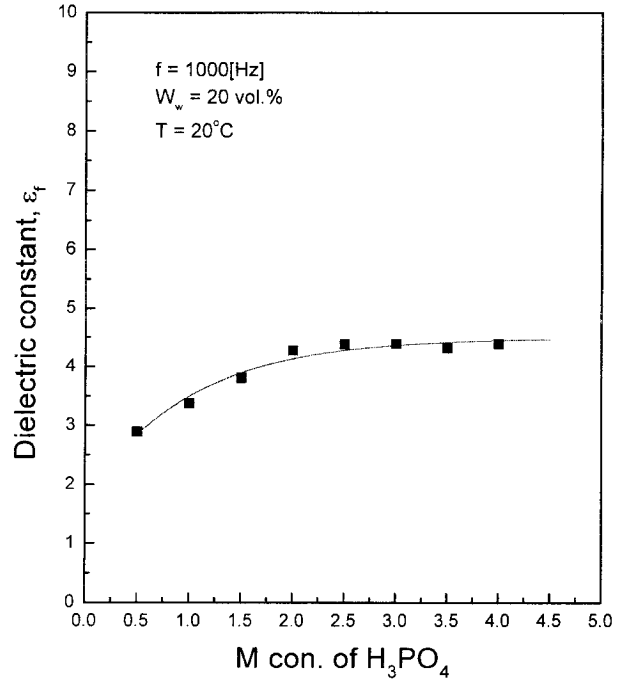


Fig. 9. Dielectric constant behavior of phosphated cellulose ER fluids on the M con. of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20 vol.% in 50 cS silicone oil and 4 M con. of urea).

부터는 ER 유체의 유전상수 값이 거의 일정하게 나타남을 관찰할 수 있다. 이러한 유전상수 측정 결과는 다음에 설명할 인산처리 셀룰로오스 분산계의 동적항복응력(dynamic yield stress) 측정 결과를 해석하는데 인용될 수 있다.

인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스가 일정량 혼합된 ER 분산계의 유전상수는 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2 M 이하일 때는 인산 처리 농도에 비례함을, 2 M 이상일 때는 일정하게 나타남을 알 수 있다. ER 유체의 유전상수 값( $\epsilon_r$ )은 정적 유전상수 증가분( $\Delta\epsilon_0$ )에 비례하므로 식 (6)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta\epsilon_0 \propto \phi \cdot M (M \leq 2 \text{일 때, } M: \text{셀룰로오스의 인산 처리 농도}) \quad (7)$$

따라서 식 (6)과 (7)에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도(M)는 인산처리 셀룰로오스 분산계의 유전상수, 즉 전기 이중층에서의 표면충전밀도( $\sigma_0$ ) 등과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

### 3.3. 유변 특성

ER 유체의 초기 점도( $\eta_0$ ), 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. 10에 도시하였다. Fig. 10은 인산 에스테르 반응에서 요소의 첨가량을 4 M로 고정시키고 인산 처리 농도를 변화시키면서 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자를 50 cS의 실리콘 오일에 20 vol.%의 일정한 첨가량으로 혼합하여 만든 비수계 ER 유체의 초기 점도( $\eta_0$ )를 나타낸 것이다.

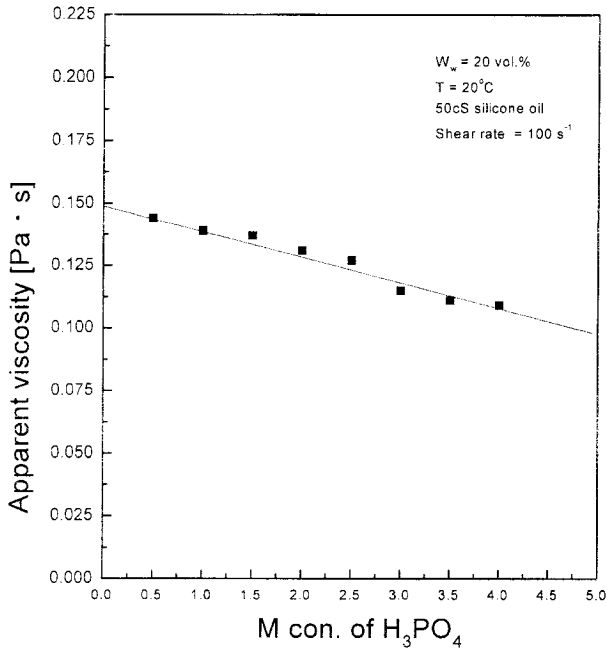


Fig. 10. Apparent viscosity of phosphated cellulose ER fluids on the M con. of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> without electric fields (20 vol.% in 50 cS silicone oil and 4 M con. of urea).

Fig. 10의 결과에서 보면, 같은 부피 분율의 인산처리 셀룰로오스 미립자가 첨가되어도 인산 에스테르 반응에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가하면 ER 유체의 초기 점도가 감소함을 알 수 있다. 즉 인산처리 셀룰로오스 분산계의 초기 점도는 인산 처리 농도에 반비례함을 관찰할 수 있다( $\eta_0 \propto 1/M$ , M: 셀룰로오스의 인산 처리 농도).

Fig. 11은 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 요소의 첨가량을 4 M로 고정시키고 인산 처리 농도를 변화시키면서 제조한 인산처리 셀룰로오스 미립자를 50 cS의 실리콘 오일에 20 vol.%의 일정한 첨가량으로 혼합하여 만든 비수계 ER 유체의 전단응력-전단변형률 변화를 2.0 KV/mm의 전기장하에서 측정하여 그래프로 나타낸 것이며, Fig. 12는 11의 그래프로부터 측정된 동적항복응력( $\tau_y$ )과 인산 처리 농도(M)와의 관계를 도시한 것이다.

Fig. 11과 12의 그래프에서 보면, 인산처리 셀룰로오스 분산계가 전기장하에서 병행 거동을 보이고 있음을 관찰할 수 있으며, 일정한 외부 전기장하에서 측정된 전단응력-전단변형률 변화에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2.5 M일 때 가장 높은 전단응력 값과 동적항복응력 값을 나타내었다. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기장하에 대한 전단응력 크기는 2.5 M 이하의 인산 처리 농도에서는 인산 처리 농도에 비례하였으나, 2.5 M 이상에서는 반비례함을 관찰할 수 있다. 이는 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기전도도가 셀룰로오스의 인산 처리 농도에 대하여 지수함수적으로 반응함을 나타낸 Fig. 8의 결과로부터 유추할 수 있다. 일반적으로 전기장하에 대한 ER 유체의 전단응력 변화 경향은 ER 유체의 유전상수와 전기전도도 변

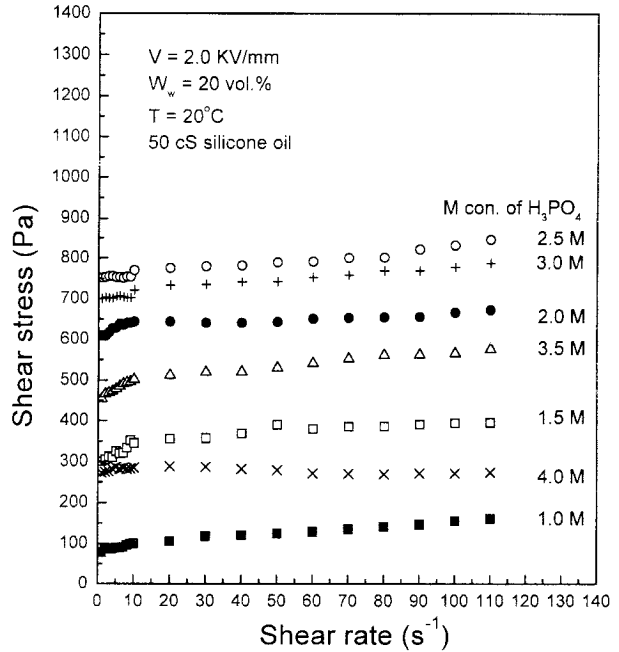


Fig. 11. Shear stress vs. shear rate of phosphated cellulose ER fluids at 2.0 KV/mm.

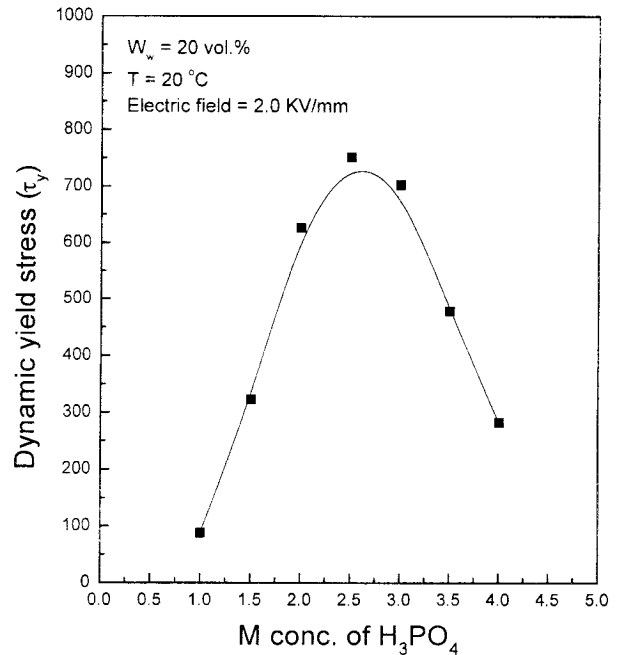


Fig. 12. Dynamic yield stress of phosphated cellulose ER fluids on the M conc. of phosphoric acid under room temperature and 4 M conc. of urea.

화 등으로 설명하여 왔다[13]. 본 연구에서 개발한 인산처리 셀룰로오스 비수계 ER 분산계의 경우, 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2 M일 때, ER 유체의 유전상수 값이 가장 큰 수치를 나타내었으며, 그 이상의 인산 처리 농도에서는 일정하게 나타남을 Fig. 9에서 관찰할 수 있었다. 따라서 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2 M에 도달할 때까지는 인산 처리 농도 증

가에 기인한 유체의 유전상수 증가 현상에 의하여 전기장에 대한 ER 유체의 전단응력이 증가하다가 2 M 이상의 인산 처리 농도에서는 유전상수 값이 일정하게 되므로 더 이상의 전단응력 증가는 어려우리라 예측할 수 있다. 그러나 Fig. 8의 전기전도도 측정 결과에서 보면, 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가하면 ER 유체의 전류밀도와 전기전도도가 지수함수적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 2 M 이상의 인산 처리 농도에서 ER 유체의 전류밀도와 전기전도도가 급격히 증가함을 나타내는 것이다.

따라서 2 M 이상의 인산 처리 농도에서는 인산 처리 농도가 증가하여도 유전상수 값은 일정하게 유지되나 유체의 전류밀도와 전기전도도는 급격히 증가하기 때문에 인산 처리 농도가 증가할수록 전기장에 대한 유체의 전단응력이 감소하는 것이라 사료된다. 일반적으로 ER 유체의 전류밀도가 4.5 KV/mm에서 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  이상일 경우, 외부로부터 가해지는 전기장의 부하시 두 전극 사이의 ER 유체에 전류가 통과함으로써 발생하는 non-ohmic 현상이 발생되며, 이는 가해진 외부 전기장의 전압구배를 낮추는 작용으로써 나타남을 고전압 발생기의 전압계 관찰로부터 관찰할 수 있다[14]. 외부 전기장의 전압구배 강하가 발생할 경우, ER 유체의 전단응력 감소로 나타나므로 2 M 이상의 인산 처리 농도에서 처리된 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전단응력은 인산 처리 농도의 증가에 따른 전류밀도의 급격한 증가에 의해 감소하는 것이라 사료된다.

Fig. 13은 Fig. 10, 11의 결과로부터 계산된 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기유변효과( $\tau/\tau_0$ ), 즉 ER 유체의 초기 점도와 전기장하에서의 ER 유체 점도 비율을 셀룰로오스의 인산 처리 농도 변화로써 나타낸 것이다. 셀룰로오스의 인산 처리 농

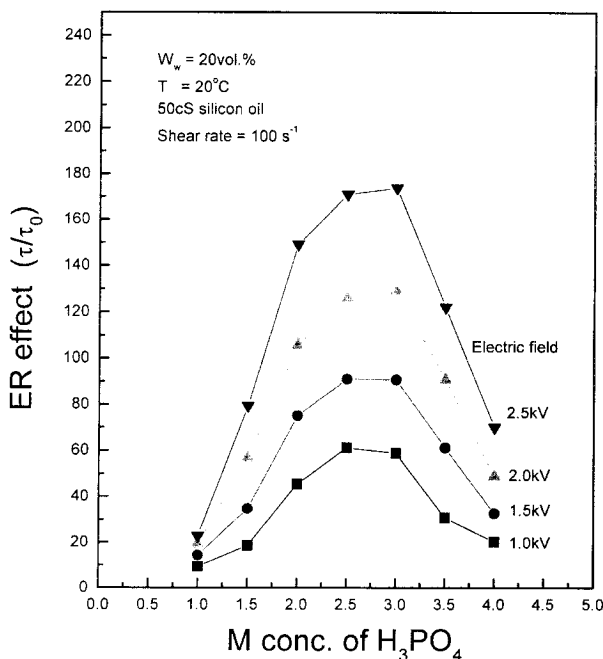


Fig. 13. Electrorheological effect of phosphated cellulose ER fluids on the M conc. of phosphoric acid under room temperature.

도가 2.5~3.0 M일 때, 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기유변효과가 가장 크게 나타남을 Fig. 12로부터 관찰할 수 있다. 인산 처리 농도가 4 M 이상인 경우에는 ER 유체의 전류밀도가 급격히 상승함으로써 발생하는 ER 유체의 전단응력( $\tau$ ) 감소로 인해 유체의 전기유변효과가 급격히 감소함을 관찰할 수 있다. 따라서 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전기유변효과는 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2.5~3.0 M일 때, 가장 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

### 4. 결 론

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

1. 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가할수록 열분해 과정을 거친 인산처리 셀룰로오스 미립자의 밀도가 증가함을 알 수 있었다.
2. 인산처리 셀룰로오스 미립자의 열안정성을 조사하기 위한 DSC 측정결과, 200°C 내의 온도에서 안정적인 열안정성을 나타냄을 관찰할 수 있었으므로 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스 미립자가 우수한 ER 반응을 갖는 비수계 ER 유체용 분산제임을 알 수 있었다.
3. 인산 에스테르 반응 셀룰로오스 미립자의 인(P) 정량 분석 결과에서 보면, 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 증가할수록 인산처리 셀룰로오스내의 인(P) 함량이 증가하는 비례 관계를 나타내었다.
4. 셀룰로오스의 인산 에스테르 반응에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도를 조절함으로써 인산처리 셀룰로오스 분산계의 전류밀도와 전기전도도의 조절이 가능함을 알 수 있었다.
5. 인산 에스테르 반응으로 제조된 인산처리 셀룰로오스가 일정량 혼합된 ER 분산계의 유전상수는 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2 M 이하일 때는 인산 농도에 비례함을, 2 M 이상일 때는 일정하게 나타남을 알 수 있었다.
6. 인산처리 셀룰로오스 분산계의 초기 점도는 인산 처리 농도에 반비례함을 관찰할 수 있다( $\eta_0 \propto 1/M$ , M: 셀룰로오스의 인산 처리 농도).
7. 일정한 전기장하에서 측정한 전단응력-전단변형을 변화에서 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2.5 M일 때 외부 전기장에 대하여 가장 우수한 전단응력 값을 나타내었으며, 가장 우수한 전기유변효과( $\tau/\tau_0$ )를 나타내는 인산처리 셀룰로오스 분산계는 셀룰로오스의 인산 처리 농도가 2.5~3.0 M일 때임을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. W.M. Winslow, "Induced Fibrillation Suspension", *J. of Physics*,



- 20, 1137 (1949).
2. W.M. Winslow, U.S. Patent 2661596 (1953).
  3. T.B. Jones, "Orientation of Particle Chains in AC Electric Fields", Proceedings of Second International Conference on ER fluid, pp. 14-25 (1990).
  4. Tetsuo Miyamoto and Motonori Ota, "Theoretical and Experimental Study on ERF's Yield Stress", The Japan Society of Mechanical Engineers, Part B, 59, No. 562, 1822 (1993).
  5. N. Felici, J.N. Foulc and P. Atten, "A Conduction Model of Electrorheological Effect", Proceedings of the Fourth International Conference on ER fluid, July 20-23, pp. 139-152 (1993).
  6. F.E. Felisko, "Rheological Properties and Models of Dry ER Materials", Proceedings of the International Conference on ER fluid, 15-16 October, 1991, Carbondale, Illinois, USA, pp. 116-128.
  7. T.G. Duclos, "Design of Devices Using Electrorheological Fluids", Soc. Automotive Eng. Tech. Paper Ser. No. 881134, 1 (1988).
  8. R.G. Gorodkin, Korobko, Ye.V., G.M. Blokh, V.K. Blokh, G.I. Sidorova and M.M. Ragothar, "Applications of Electrorheological Effect in Engineering Practice", *Fluid Mech. Sov. Res.*, **4**, 48 (1979).
  9. I.N. Ermolenko, I.P. Lyublner and N.V. Gulko, "Chemically Modified Carbon Fibers", VCH Publishers, New York, 1990, pp. 129.
  10. H. Block, J.P. Kelly, A. Qin and T. Watson, "Materials and mechanism in electrorheology", *Langmuir*, **6**, 6 (1990).
  11. R.M. Silverstein, G. Clayton Bassler and Terence C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compound", John Wiley & Sons, Inc., Fifth Edition, p. 164.
  12. G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2636 (1962).
  13. H. Conrad, A.F. Sprecher, Y. Choi and Y. Chen, "The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids", *J. of Rheology*, **35**(7), (1991).
  14. 안병길, 최웅수, 권오관, 문탁진, "수분 활성 실리카 겔 분산계의 전기유변학적 특성", 한국윤활학회논문, 제 13권, 제 3호, pp. 115 (1997).