Journal of the KSTLE Vol. 19, No. 2, April 2003, pp. 72~77
The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers

키토산 유도체의 합성과 이의 전기유변학적 특성에 관한 연구

고영건 · 임세환* · 손태일* · 최웅수†

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터, *중앙대학교 생명공학과

Study on Elctrorheological Properties of the Synthesized Chitosan Derivatives

Young Gun Ko, Se Hwan Lim*, Tae il Shun* and Ung Su Choi†

Tribology Research Center, KIST, Seoul, Korea
**Department of Biotechnology, Chung Ang University, Ansung, Korea*

Abstract – Chitosan derivatives, Fluorinated chitosan, and N,N,N-Trimethyl chitosan iodide were synthesized as the disperse phases for the electrorheological fluid. The synthesis of these materials were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Chitosan derivative suspensions showed ER effect under the electric field. Especially, N,N,N-Trimethyl chitosan iodide suspension showed better electrorheological and electric properties than Fluorinated chitosan. It is due to difference in electron strength of polar groups composed derivatives. N,N,N-Trimethyl chitosan iodide suspension exhibited a linear dependence on an electric field power of 2.07.

Key words – electrorheological fluid, chitosan derivatives, er response, bingham flow, anhydrous er fluids, shear stress.

1. 서 론

전기유변성유체(electrorheological fluid, ER fluid)는 극성을 띠는 미세입자들을 절연유체에 분산시킨 콜로이드용액으로 전기장하에서는 매우 빠르게 고체상의 거동을 나타내지만 전기장의 제거시 다시 원래의 액체상으로 환원되는 특성을 지닌다[1,2]. 이의 전기유변효과는 1947년 W. M. Winslow에의해 발견되었으며, Winslow 효과라고도 불리우며 전기장에서 콜로이드용액속에 분산된 극성미세입자들이 일정한 배열,즉 전극간을 연결하는 섬유 또는 체인구조의 형성에 기인된다. 이러한 분산액속의 입자 배열로 그 유체는 점도와 전단응력의 변화를 보이게 되어, 댐퍼, 액츄에이터, 쇽업서버, 클러치, 브레이크등의 기계요소 시스템을 효과적으로 제어가 가능하는 스마트소재로 활용되어 왔다[3]. 그러나, 기존의 전기유변성유체를 구성하고 있는 전기유변재료들은 실리카, 옥수수녹말, 셀룰로오즈 등의 수계(hydrous)재료와 폴리아닐린, 폴리우레탄 등의 비수계(anhydrous)재료들이 오랫동안 광범위하게 사용되어 왔으나 수계 전기유변성유체의 경우 수분의 증발에 따른 신뢰성, 부식성, 낮은 전단응력,내마모성 및 침전등의 많은 단점들과 아울러 비수계 전기유변성유체의 개발로 수계 전기유변성유체가 지니고 있는 단점들이 많이 개선되었으나 이역시 높은 전단응력을 지님에도 불구하고 분산성 및 전극에 응착형상에 따른 신뢰성등의 단점을 지니고 있다[4].

최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 비수계 전기유변성유체의 연구가 활발하게 진행되고 있지만 아직까지 이렇다 할 결과가 발표되지 않고 있는 실정이다[6]. 기존에 개발된 셀룰로오즈, 폴리아닐린 및 폴리우레탄 등의 전기유변재료들은 수산기(-OH), 아민기($-NH_2$) 및 시안아민기(-NHCN)등의 극성그룹을 지니고 있으므로 이로 인해 전기장하에서 전기유변효과를 나타낸다. 따라서 전기유변재료를 구성하고 있는 화합물의 화학구조가 매우 중요하다.

자연생체 고분자물질로서 사용되는 키토산은 그 자

†주저자 · 책임저자 : uschoi@kist.re.kr

체의 구조에 수산기 (-OH)와 아민기를 (-NH_2) 등의 극성그룹들을 포함하고 있어[7], 전기장하에서 전기유변효과를 나타낸다. 또한 이러한 그룹들은 반응성이 매우 우수하여, 키토산 유도체로의 전환이 매우 용이하며 전기유변재료로서 우수한 전기유변효과를 나타낸다[8].

본 연구에서는 키토산에 불소이온 및 요오드 이온등의 극성그룹을 도입하여 불소계 및 요오드계 키토산 유도체를 합성하고, 이들을 함유하는 콜로이드용액 속에서의 전기유변학적 거동을 통한 새로운 전기유변성 유체 개발의 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실 험

2-1. 재료

전기유변성 유체의 기유로는 일본 Shin-Etsu Chemical 사의 실리콘 오일로서 점도가 50 cst인 것을 사용하였다. 사용된 실리콘 오일은 −50°C~200°C의 넓은 온도 범위에서 우수한 열안정성을 지니고, 전기전도도가 10^{-14} S/cm로 절연성이 매우 우수하며, 21 mN/m의 낮은 표면장력과 온도에 따른 점도의 변화가 크지 않은 장점을 지니고 있다. 사용된 실리콘 오일은 전기유변재료인 미세 입자를 분산 시키기 전에 100°C의 진공오븐에서 24 h동안 건조 시켜서 수분을 모두 제거한 뒤 데시케이터에서 보관하여 실험에 사용하였다. 또 상온에서의 비중과 유전 상수 값은 각각 0.96~0.97과 2.5이다. 전기유변재료의 합성을 위해 사용된 키토산은 탈아세틸화도가 85%인 工和 테크노스社의 제품이다.

2-1-1. Fluorinated chitosan 의 제조

키토산 1 g을 4% 초산 수용액 40 m*l*에 용해시킨 다음, 80 m*l*의 메탄올로 희석하였다. 이 용액에 키토산의 아민기에 대해 2-3배 몰당량의 trifluoroacetic anhydride를 가하였다. 실온에서 하룻밤 방치한 후, 진공증류기로 농축한 다음 메탄올을 가하여 침전시킨다. 생성된 침전을 아세톤, 에테르로 충분히 세척한 다음, 실온에서 감압 건조하여 시료를 얻었다. 이 시료를 물에 용해한 후 냉동건조법에 의해 건조하고 볼밀에서 미세하게 분쇄 (25 μm 이하, 평균 21 μm) 하였다.

2-1-2. N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 의 제조

키토산 7 g을 1% acetic acid 수용액 700 m*l*에 녹여 1%의 키토산용액을 제조(이하 1% w/v chitosan 용액)하고 실온에서 5.0 m*l*의 formaldehyde를 가하여 30분 후, 수산화나트륨 수용액으로 pH를 4.5로 조절하였다. 이 용액에 17.5 m*l*의 10% $NaBH_4$ 수용액을 1시간 동안 천천히 적가 하고, 1시간 경과 후 수산화나트륨 수용액 중에서 결정을 석출시킨 다음 증류수로 여액이 중성이 될 때까지 충분히 세척한 다음, ethanol과 diethyl ether로 2일간 Soxhlet 추출하여 미반응 aldehyde와 $NaBH_4$를 제거한 후, 60°C에서 진공 건조하여 N-methyl chitosan을 제조하였다. 제조한 N-methyl chitosan 1 g을 NMP에 50 m*l*에 12시간 팽윤 시킨 다음 4.2 m*l*의 1.4 M 수산화나트륨을 가하고 36°C로 온도를 고정시켰다. 질소기류 하에 6.4 g의 methyl iodide를 가하고 NaI가 0.2 M이 되도록 부가하여 6시간 반응시킨 후 acetone으로 석출시킨 다음, 여액이 중성이 될 때까지 acetone으로 충분히 세척하고 40°C에서 진공건조하여 N,N,N-trimethyl chitosan iodide를 얻었다. 이 시료를 물에 용해한 후 냉동건조법에 의해 건조하고 볼밀에서 미세하게 분쇄 (25 μm 이하, 평균 22 μm) 하였다.

2-2. 전기적 특성 실험

실리콘유에 합성한 일정량의 키토산유도체를 분산시켜 제조한 전기유변성유체의 전기유변효과를 조사하기 위해서 전기적인 특성을 조사하였다. 전기유변시스템의 동력 요구 조건의 예측 및 메카니즘을 해석하기 위해서는 전기적 특성의 측정이 매우 중요하다. 전기유변성유체의 전류 밀도 측정을 위해서 간격이 1 mm가 되는 실린더 형태의 알루미늄 전극을 제조하였다. 원통형의 알루미늄 전극의 윗부분과 아랫부분은 테프론으로 막고, 1 mm 간격의 점극사이에 일정량의 전기유변성유체를 넣을 수 있도록 한 뒤, 원통형 알루미늄 전극의 양쪽 끝을 고전압 발생기 (KEYTHLEY High voltage supply, Model 248)에 연결하도록 고안하였다. 고전압 발생기로부터 발생된 DC 전기장을 0 kV에서 0.5 kV씩 증가시키며 가해주면서, 매 전압에서 흐르는 전류의 양을 측정하였다. 전류밀도 값은 가해진 전압에 따라 측정되어진 전류의 양을 원통형 알루미늄 전극의 면적으로 나눔으로써 단위 면적당 흐르는 전류의 양을 구해내는 방법으로 구한다. 원통형 알루미늄 전극의 면적은 대수 평균을 이용하여 계산한 결과 약 59.69 cm^2이며, 전류 밀도(i_f)의 계산식은 다음의 식 (1)에 나타냈으며, 단위는 $\mu A/cm^2$이다.

$$i_f = \frac{I_f}{A} \tag{1}$$

여기서, I_f는 각각의 전압에서 흐르는 전류량이며, A는 전극과 전기유변성유체와의 접촉 면적이고, 전기전도도는 구해진 전류밀도(i_f)를 이용하여 전류밀도/전압의 관계식 (2)로 계산할 수 있으며, 단위는 S/m의 단위를 갖는다.

$$\sigma_f = \frac{\Delta i_f}{\Delta E} \tag{2}$$

위 식에서 E는 가해진 전기장이다.

2-3. 유변학적 특성 실험

전기유변성유체의 유변학적 특성은 Couette-type의 cup과 bob으로 구성된 Physical Rheometer (Paar Physical rheometer, Model MC 100)를 이용하여 조사하였다. 전기유변성 유체를 cup과 bob사이에 채우고 cup과 맞물린 bob이 회전하게 되면 bob위에 연결된 전환기가 bob에 가해지는 토크를 측정하게 되며, 그 결과 전단응력과 점도가 계산되어진다. 이때 고전압 발생기에 의해서 발생되어진 전기장은 전극의 역할을 하고 있는 cup과 bob으로 연결이 되어 공급되어짐으로써 전기장의 변화에 따라 전기유변성유체의 유변학적 특성의 측정이 가능하다. 이를 위해 상온 (25℃) 하에서 0.1~300 s^{-1}의 전단 변형율, 0.3의 입자부피분율, 0~3 kV/mm의 DC 전압 변화에 따른 전단응력 (shear stress)을 측정하였다. 측정된 키토산 유도체들은 분산성이 우수하여, 측정시 뿐만 아니라, 1주일간의 방치기간에도 침전이 일어나지 않았다.

3. 실험결과

3-1. FT-IR을 통한 키토산 유도체의 합성 분석

Fig. 1에 chitosan과 Fluorinated chitosan의 FT-IR spectrum의 결과를 나타내었다. fluorinated chitosan의 spectrum에서 carboxyl기 피크(1715 cm^{-1}), NH_3^+ 피크(1678 cm^{-1}), CF_3 피크(1204 cm^{-1})가 확인되어 합성이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다. N,N,N-Trimethyl chitosan iodide의 FT-IR spectrum은 Fig. 2에 나타내었다. 합성후 1470 cm^{-1}에서 N-CH_3 피크가 나타났으며, chitosan의 NH_2 피크가 1600 cm^{-1}에서 보였으나, N,N,N-Trimethyl chitosan iodide에서는 $N^+(CH_3)_2CH_3I^-$가 되면서 1605 cm^{-1}로 피크가 이동하였음을 알 수 있었다.

따라서 키토산 유도체인 Fluorinated chitosan과

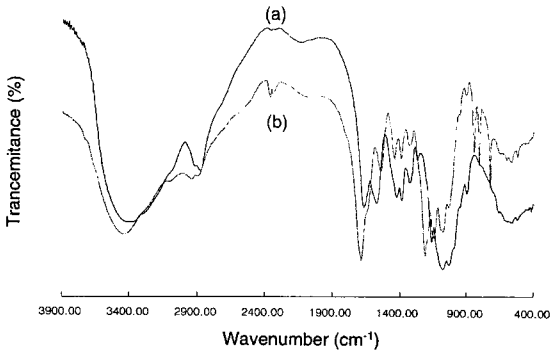

Fig. 1. FT-IR spectra of (a) chitosan and (b) fluorinated chitosan.

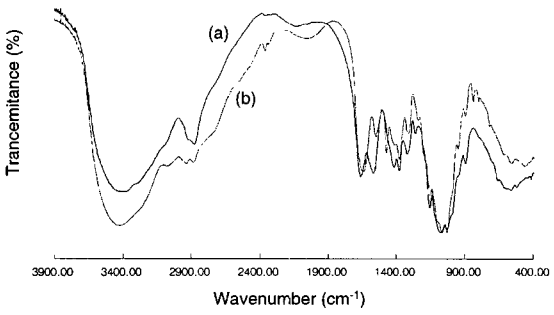

Fig. 2. FT-IR spectra of (a) chitosan and (b) N,N,N-Trimethyl chitosan iodide.

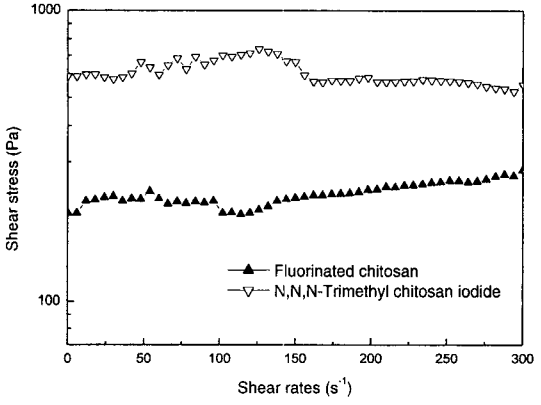

Fig. 3. Shear stress vs. shear rate for chitosan derivative suspensions (E : 3.0 kV/mm, ϕ : 0.3).

N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 화합물을 합성하여 FT-IR를 통해 이들의 물질을 확인하였다.

3-2. 유변학적 특성 및 전기적 특성

Fig. 3은 3 kV/mm의 전기장, 입자부피분율 0.3 의 조건하에서 Fluorinated chitosan 및 N,N,N-Trimethyl

chitosan iodide 콜로이드용액의 전단속도 변화에 따른 전단응력을 나타낸 결과로, 모든 유체는 빙햄 (Bingham) 유체 거동을 보여주고 있다. 이러한 비뉴우톤 거동은 식 (3) 으로 나타내어진다.

$$\tau = \tau_E\ (E,\ \dot{\gamma}) + \eta\dot{\gamma} \qquad (3)$$

여기에서 τ는 전단응력, η는 소성점도, $\dot{\gamma}$는 전단속도이며, τE는 항복 응력이다.

Fig. 3에서 N,N,N-Trimethyl chitosan iodide의 콜로이드용액은 0.1~300 s^{-1} 전단 속도 범위에서 600 Pa 이상의 높은 전단응력을 나타내고 있는 반면 Fluorinated chitosan 콜로이드용액은 200 Pa 정도의 낮은 전단응력을 보여주고 있다. 이의 차이는 불소이온과 요오드이온의 전하의 세기에 기인된다고 사료된다.

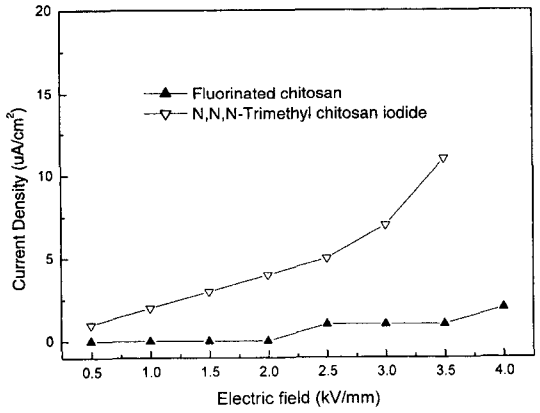

Fig. 4. Current density for chitosan derivative suspensions under various electric strength field (ϕ : 0.3).

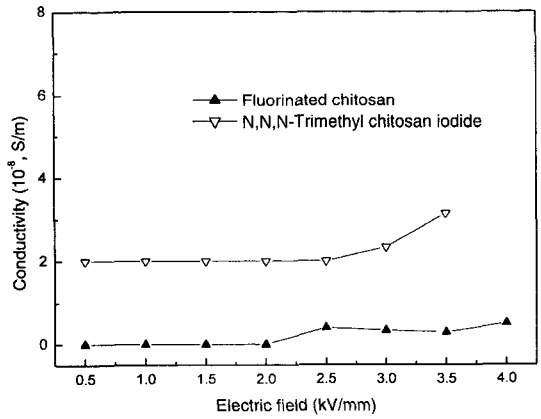

Fig. 5. Conductivity for chitosan derivative suspensions under various electric strength field (ϕ : 0.3).

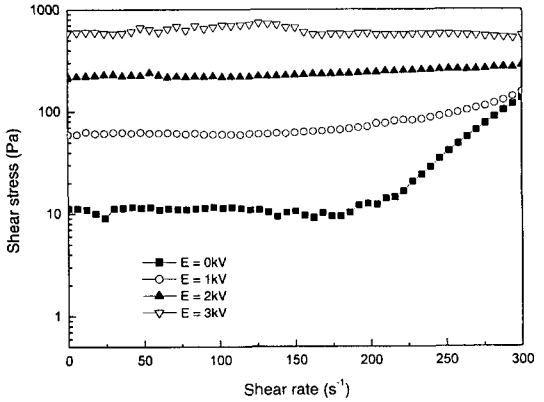

Fig. 6. Shear stress vs. shear rate for N,N,N-Trimethyl chitosan iodide suspensions under various electric strength field (ϕ : 0.3).

키토산 유도체가 함유된 콜로이드용액들의 전류 밀도는 Fig. 4에, 전기전도도는 Fig. 5에 나타내었다. Figs. 4 및 5에서 보듯이 전기장의 증가에 따라 키토 유도체들의 콜로이드용액들은 증가하는 경향을 보여주고 있으며 N,N,N-Trimethyl chitosan iodide가 Fluorinated chitosan보다 높은 결과치를 나타내고 있다. 이는 요오드와 불소이온의 전하의 차이에 기인되어 전기장하에서 더욱 극성화합물을 띤가고 사료된다.

0~3 kV/mm의 전기장의 변화를 주면서 측정한 N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 콜로이드용액의 전단응력 결과는 Fig. 6에 나타내었으며 전기장의 증가에 따라 전단응력이 증가하는 경향을 나타내고 있다.

최근 절연 유체의 전기전도도 변수가 전기장하에서 중요하게 작용함에 따라 이를 기본으로 하는 전도성 모델이 제안되었다[9,10,11,12]. 전도성 모델은 직류전기장하에서 절연유체에 대한 입자의 전도도율, 즉 $\Gamma\sigma = \sigma_p/\sigma_f(0)$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 (4)로 표시된다[13].

$$\sigma_f(E) = \sigma_f(0)[(1-A) + A\ \exp(E/E_c)1/2] \qquad (4)$$

여기서 $\sigma_f(0)$, A 및 E_c는 절연유체에 관련된 상수이다.

따라서 전도성 모델에서 전기유변성유체의 항복전단응력은 식(5)에 준하여 절연유체의 전기 전도도의 함수임을 알 수 있다.

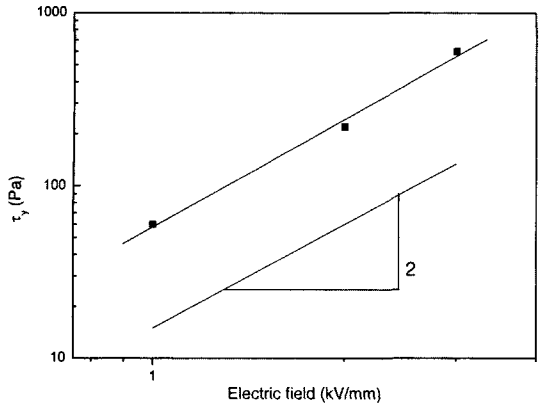

Fig. 7. The yield stress of for N,N,N-Trimethyl chitosan iodide suspensions under various electric strength field (ϕ : 0.3).

$$\tau_E \propto \phi K_f f(\Gamma\sigma, E_0, A, E_c) \quad (5)$$

여기서 ϕ는 입자의 부피분율, K_f는 절연유체의 유전투과율(dielectric permittivity)이다.

본 연구에서는 Tang과 Conrad의 전도성 모델 방정식과 실험을 통하여 얻어진 전단응력 값을 비교하였다 [11,12].

Tang 등의 전도성 모델은 식 (6)으로 나타내어진다.

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

또한 Conrad의 전도성 모델은 식 (7)로 표시된다.

$$\tau = 3/2 A_s K_f \phi \varepsilon_0 E_0^2 F\gamma/(1+\gamma^2)^{1/2} \quad (7)$$

두 모델로서 $\tau \propto E_0^2$의 관계식이 공통적 임을 알 수 있다.

본 연구에서는 N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 전기 유변 유체의 유변학적 거동이 이의 모델에 유사한지 확인하기 위해 Fig. 3에서의 전기장에 따른 yield stress (τy)의 결과치를 이용하여 이를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 $\tau \propto E_0^{2.07}$의 관계식을 얻을 수 있었으며, 이는 앞의 모델에서 적용되어진 $\tau \propto E_0^2$의 식과 유사함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 키토산을 원료로하여 Fluorinated chitosan, N,N,N-Trimethyl chitosan iodide를 합성 후 실리콘유에 분산시켜 이들의 전기유변효과를 실험적으로 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) Fluorinated chitosan, N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 콜로이드용액들은 모두 전기장하에서 전기유변효과를 나타내는 비뉴우톤 유체인 빙햄유체거동을 나타냈다.

2) N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 콜로이드용액은 600 Pa 이상의 높은 전단응력을, Fluorinated chitosan의 경우는 약 200Pa의 낮은 전단응력을 나타내었으며 이는 극성그룹들의 전하의 세기에 기인된다.

3) 전도성 모델에 의해 유도된 이론값은 실험값과 잘 일치하였다 ($\tau \propto E_0^{2.07}$).

참고문헌

1. Winslow, W. M., "Induced Fibration of Suspensitions," J. Appl. Phys., Vol. 20, pp. 1137-1140, 1949.
2. Gow, C. J. and Zukoski, C. F., "The Electrorheological properties of Polyaniline Suspensions," J. Colloid Interface Sci., Vol. 136, pp. 175-188, 1990.
3. Block, H. and Kelly, J. P., "Electro-rheology," J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 21, pp. 1661-1677, 1988.
4. Hao, T., "Electrorheological Fluids," Adv. Mat., Vol. 13, pp. 1847-1857, 2001.
5. Pavlinek, V. and Saha, P., "Rheological Behavior of Poly (methylmethacrylate) Dispersions Stabilized by a Diblock Copolymer. 2. positive and Negative Electrorheological Effect," Langmuir, Vol. 16, pp. 1447-1449, 2000.
6. Hao, T., Kawai, A. and Ikazaki, F., "Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the Conductive, Dielectric, and Surface Characteristics of Water-Free Electrorheological Fluids," Langmuir, Vol. 14, pp. 1256-1262, 1998.
7. Salmon, S. and Hudson, S. M., "Crystal Morphology, Biosynthesis, and Physical Assembly of Cellulose, Chitin, and Chitosan," J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., Vol. C37, pp. 199-276, 1997.
8. Choi, U. S., "Electrorheological Properties of Chitosan Suspension," Colloids and Surfaces: A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 157, pp. 193-202, 1999.
9. Felici, N., Foulc, J. N. and Atten, P., "A Conduction Model of Electrorheological Effect," in Electrological Fluids, edited by R. tao and G. D. Roy (World Scientific, Singgapore), pp. 139-152, 1994.
10. Davis, L. C. and ginder, J. M., "Electrostatic Forces in Electrorheological Fluids," Progress in Electrorhe-

ology, 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.