

# 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 전기유변학적 특성

최웅수<sup>†</sup> · 김충현

한국과학기술연구원 에너지메카닉스센터

## Electrorheological Properties of Aminated Polyacrylonitrile Sususpension

Ungsu Choi<sup>†</sup> and Choong Hyun Kim

*Energymechanics Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

(Received March 17, 2009; Revised April 29, 2009, Accepted May 7, 2009)

**Abstract** – Aminated polyacrylonitrile as the new organic disperse phases of the anhydrous ER fluid has been synthesized and ER effect of the suspension composed of aminated polyacrylonitrile in silicone oil investigated. The suspension showed a typical ER response (Bingham flow behavior) upon application of an electric field. The shear stress for the suspension exhibited the dependence with a factor equals to 1.6 power on the electric field. The current density and the conductivity of the aminated polyacrylonitrile suspension increase with the electric field intensity and moreover the conductivity of the suspension is about 8 order of magnitude higher than that of the silicone oil. On the basis of the results, aminated polyacrylonitrile suspension showed the ER flow behavior upon application of the electric field due to the polarizability of the branched amine polar group of the aminated polyacrylonitrile particles.

**Keywords** – electrorheological(ER) fluid(전기유변성유체), aminated pan derivative(아미나 PAN 유도체), polarization model(분극모델), Bingham fluid(빙햄유도체), single chain(단일체인)

### 1. 서 론

전기유변성유체(electrorheological fluids, ER fluids)는 극성을 띠는 미세입자들을 절연유체에 분산시킨 현탁액으로, 전기장하에서는 매우 빠르게 고체상의 거동을 나타내지만 전기장을 제거했을 때는 원래의 액체상으로 환원하는 특성을 지닌다. 전기유변성유체의 전기유변효과는 1947년에 Winslow[1]에 의해 절연유체에 실리카를 함유하는 현탁액에 전기장을 가했을 때 현탁액이 곧바로 고체상으로 전환하는 것을 발견되었으며, 이러한 유체거동은 전기장하에서 유체내에 함유되어 있는 극성을 지닌 미세 입자들의 배열구조 변화, 즉 미세 입자들이 전극간을 연결하는 섬유 또는 체인구조를 형성함에 기인된다[2]. 전기유변효과가 발견된 이후로 많

은 연구자들은 유체의 변형과 흐름 및 전기유변재료에 대한 전기장의 영향을 규명하기 위해 많은 관심을 기울여 왔으며, 그 결과 전기유변성유체는 완충장치(shock absorber), 댐퍼(damper), 클러치(clutch), 엔진 마운트(engine mount) 및 액추에이터 시스템(actuator system) 등의 기계요소 시스템들을 효과적으로 제어할 수 있는 스마트 소재로서 연구용용 되고 있다[3,4].

기존에 개발된 전기유변성유체는 수계 전기유변성유체(hydrous ER fluids)로 흡수된 수분이 고온의 조건하에서는 수증기화 되기 때문에 전기유변효과가 현저히 감소하고 시스템의 부식 및 신뢰성 등의 문제점이 제기되어 왔다. 이러한 기존의 수계 전기유변성유체의 단점을 보완하기 위해서 비수계 전기유변성유체(anhydrous ER fluids)의 개발이 꾸준히 진행되어오는 것이 최근의 추세이다. 비수계 전기유변성유체는 분극화 현상이 수분에 의하여 발생되지 않고 유전체막을 갖는 도체 또

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : uschoi@kist.re.kr

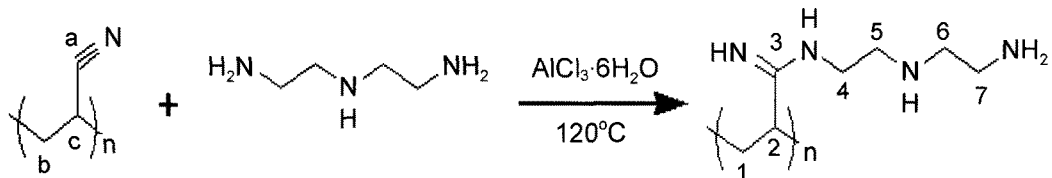


Fig. 1. Reaction of aminated PAN.

는 반도체 입자가 전기장 영향하에 있을 때, 입자 내부에 형성되는 유도 쌍극자간의 상호작용(induced polarization)에 의하여 입자간에 인력이 발생한다고 알려져 있다[5]. 지금까지 진행되어온 많은 전기유변성유체 관련 연구들에서 알려진 전기유변효과는 대부분 쌍극자 사이의 모멘트에 의한 쌍극자 가정(point-dipole approximation)을 기본으로 하는 분극모델(polarization model)에 의해 해석 되어진다. 분극모델이란 전기유변효과가 절연유체에 분산되어진 입자의 분극성으로부터 기인한다는 이론으로 다음의 식 (1)에 의해서 주어진 입자간의 인력으로 설명되어진다[6-9].

$$f \propto K_p(\beta E_0)^2 \tag{1}$$

위 식에서 보정 유전변수로서  $\beta = (K_p - K_s) / (K_p + 2K_s)$  이고, 여기서  $K_p$ 와  $K_s$ 는 전기유변성유체의 구성 요소인 입자와 절연유체의 각각의 유전율 값이며,  $E_0$ 는 가해진 전기장이다.

일반적으로 전기유변성유체를 구성하고 있는 유기 유변재료들은 셀룰로오즈[10], 옥수수분말[1,11], 키토산[12], 폴리아닐린[7,13] 및 폴리아우레탄[14] 등으로, 이들 중 폴리아닐린 및 폴리아우레탄 재료들은 현재 광범위하게 사용되고 있는 추세이다. 이들은 아민기(-NH<sub>2</sub>) 및 시안아민(-NH<sub>2</sub>CN) 등의 극성그룹을 가지기 때문에, 이들은 전기장하에서 전기유변효과에 매우 중요한 영향을 미친다.

그러나 이들은 낮은 전단응력 및 전극에 응착 등의 문제점을 지니므로 신뢰성에 많은 문제점이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해 새로운 비수계 전기유변유체의 전기유변재료로 고분자소재인 폴리아크로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 아민화 반응시켜 아민화 폴리아크로니트릴 유도체를 합성하였으며, 이를 구성하고 있는 현탁액의 전기유변학적 거동 및 메커니즘을 규명함으로써 새로운 비수계 전기유변성유체 개발의 기초 자료를 얻고자 했다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

전기유변성유체의 절연유체로는 일본 Shin-Etsu Chemical 사의 실리콘유로서 점도가 50 cst인 것을 사용하였다. 사용된 실리콘유는 전기유변재료인 미세 입자를 분산 시키기 전에 150°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜서 수분을 모두 제거한 뒤 데시케이트 안에서 보관하여 실험에 사용하였다. 실리콘유의 비중과 유전 상수 값은 각각 0.96~0.97과 2.5이다. 전기유변재료의 합성을 위해 사용된 원료물질로는 한일합성사의 제품인 PAN을 에탄올로 24시간 불순물을 추출한 후 건조하여 사용하였다. 폴리아크로니트릴 유도체를 합성하기 위해 사용한 시약으로는 에틸렌트리아민(ACROS Organics Chemical Co., DETA), 염화알루미늄(Sigma Chemical Co.)을 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

#### 2.2.1. 폴리아크로니트릴 유도체의 합성

폴리아크로니트릴 섬유 6g, DETA 500g 및 염화알루미늄 20g을 1L 플라스크에 넣어 반응온도 120°C에서 3시간 반응시켜 아민화 폴리아크로니트릴 유도체인 Poly(acrylo-amino diethylenediamine)를 합성하였다. 반응이 완료된 후 반응물은 알콜과 증류수를 이용하여 세척하여 건조하였으며 폴리아크로니트릴의 아민화반응은 Fig. 1에 도시하였다. 합성된 아민화 폴리아크로니트릴 유도체는 <sup>13</sup>C NMR(Bruker MSL 200)과 FT-IR(Perkin Elmer) 기기분석을 통하여 반응구조를 확인하였으며 그 결과는 Fig. 2, 3 및 4에 나타내었다.

Fig. 2 및 3은 원료물질로 폴리아크로니트릴과 합성된 아민화 폴리아크로니트릴 유도체들의 <sup>13</sup>C NMR의 분석결과로, Fig. 2 및 3에서의 <sup>13</sup>C NMR 스펙트리는 다음과 같다:

$\delta = 123.81(\text{Ca}), 36.09(\text{Cb}), 30.58(\text{Cc}), 32.33(\text{C1}), 35.12(\text{C2}), 164.61(\text{C3}), 39.41(\text{C4}), 43.67(\text{C5}), 48.10(\text{C6})$  및  $36.53(\text{C7})$

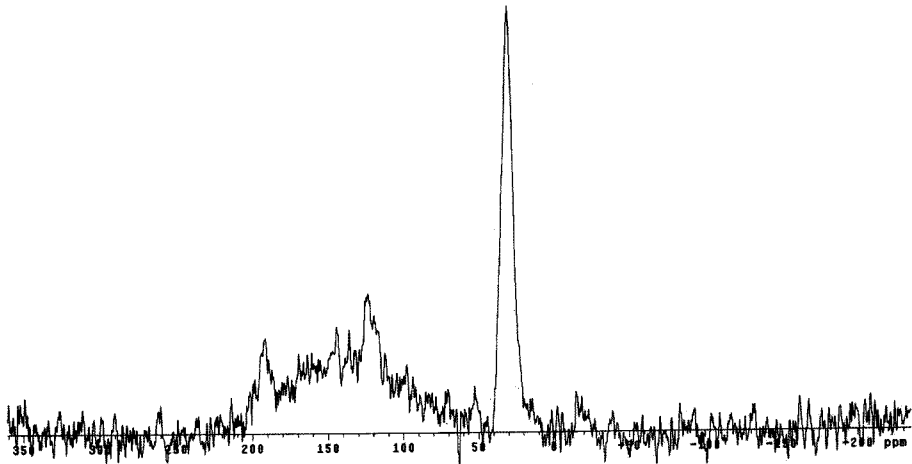


Fig. 2. <sup>13</sup>C NMR spectra of PAN.

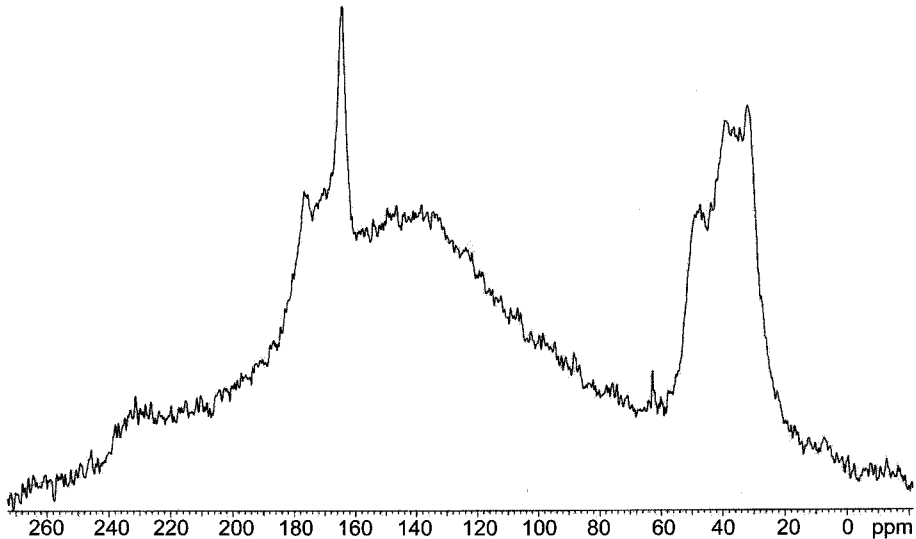


Fig. 3. <sup>13</sup>C NMR spectra of PAN derivative.

등이다.

Fig. 4는 폴리아크로니트릴(a) 및 아민화 폴리아크로니트릴 유도체(b)의 FT-IR 스펙트럼으로 폴리아크로니트릴의 경우, 1454, 2941  $\text{cm}^{-1}$ (CH stretching), 2244  $\text{cm}^{-1}$ (C≡N) 등의 피크가 나타나고 있으며, 아민화 폴리아크로니트릴 유도체에서는 1653  $\text{cm}^{-1}$ (N-C=N), 1627  $\text{cm}^{-1}$ (NH) 및 3500-2000  $\text{cm}^{-1}$ (NH<sub>2</sub>) 등의 피크들이 나타나고 있다. Fig. 4(b)에서 보듯이 C≡N 피크는 전혀 나타나지 않고 있으므로 폴리아크로니트릴의 아민화반응이 잘 진행됨을 보여주고 있다. 합성된 아민화 폴리아크로니트릴 유도체는 ball mill을 사용하여

3시간 동안 분쇄하여 평균입도 20  $\mu\text{m}$  크기의 조절하였으며, 100°C의 진공오븐에서 충분히 건조시켰다. 그 후 일정 부피분율로 실리콘유와 콜로이드밀에서 혼합하여 현탁액으로 제조하여 테시케이터에 보관하였다.

### 2.2.2. 전기적 특성

합성된 아민화 폴리아크로니트릴 유도체로 구성된 전기유변성유체의 전기유변효과를 조사하기 위해서 전기적인 특성을 조사하였다. 전기유변시스템의 동력 요구 조건의 예측 및 메카니즘을 해석하기 위해서는 전기적 특성의 측정이 매우 중요하다. 이러한 전기적 특

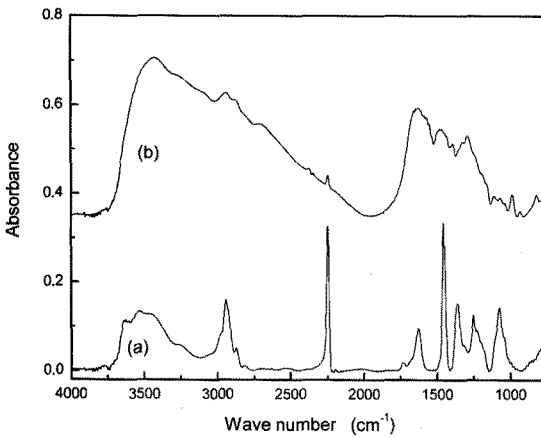


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) PAN and (b) PAN derivative.

성들을 결정짓는 변수들로는 전류밀도, 전기 전도도 및 유전 상수들을 들 수 있다. 전기유변성유체의 전류밀도 측정을 위해서 간격이 1mm가 되는 실린더 형태의 알루미늄 전극을 제조하였다. 원통형의 알루미늄 전극의 윗부분과 아랫부분은 절연 플라스틱이나 테프론으로 막고, 1mm간격의 전극 사이에는 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 0kV에서 3.0kV까지 가해 주면서, 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 구할 수 있었다. 원통형 알루미늄 전극의 면적은 대수 평균을 이용하여 계산한 결과 약 59.69 cm<sup>2</sup>이며, 전류밀도( $i_j$ )의 계산식은 다음의 식 (2)에 표시하였으며, 단위는  $\mu A/cm^2$ 으로 나타낸다.

$$i_j = \frac{I_j}{A} \tag{2}$$

여기서,  $I_j$ 는 각각의 전압에서 흐르는 전류량이며,  $A$ 는 전극과 전기유변성유체와의 접촉 면적이고, 전기 전도도는 구해진 전류밀도( $i_j$ )를 이용하여 전류밀도/전압의 관계식 (3)으로 계산 할 수 있으며, 단위는 S/m의 단위를 갖는다.

$$\sigma_r = \frac{\Delta i_j}{\Delta E} \tag{3}$$

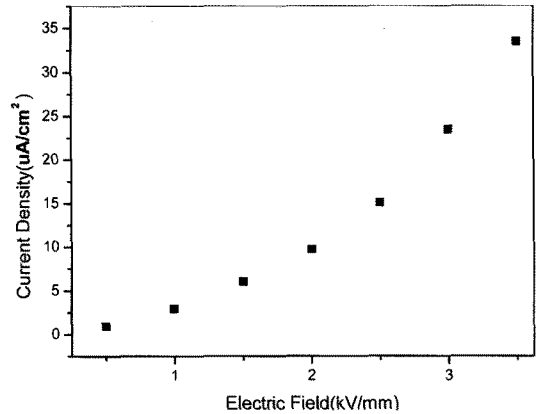


Fig. 5. Current density vs electric field for aminated PAN suspension.

위 식에서  $E$ 는 가해진 전기장이다.

### 2.2.3. 유변학적 특성

전기유변성유체의 유변학적 특성은 Coutte-type의 cup과 bob으로 구성된 Physical Rheometer(Paar Physica Rheometer, Model MC 100)를 이용하여 조사하였다. 전기유변성유체를 cup과 bob 사이에 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 0.1~1000 s<sup>-1</sup> 전단 변형율, 0~3 kV/mm의 DC 전압 및 0.1~0.3의 Vol.%의 변화에 따른 전단응력(shear stress)을 상온하에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 전기적 특성

실리콘 오일과 아민화 폴리아크로니트릴 유도체로 구성된 비수계 전기유변성유체의 전기적 특성을 조사하기 위해서 전기장의 변화에 따른 전류밀도와 전기 전도도를 측정하였다. 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액( $\Phi=0.3$ )의 전류밀도와 전기 전도도값은 Fig. 5 및 6에 도시하였으며 그 결과치는 0~3 kV/mm의 전기장하에서 얻어졌다. Fig. 5에서 나타내듯이 전기장이 증가함에 따라 전류밀도값은 증가 추세에 있으며 Fig. 6

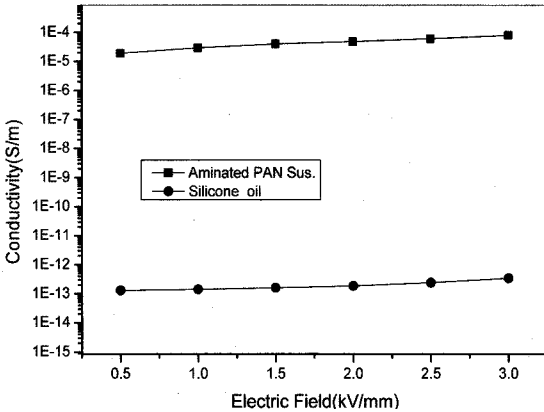


Fig. 6. Conductivity vs electric field for aminated PAN suspension.

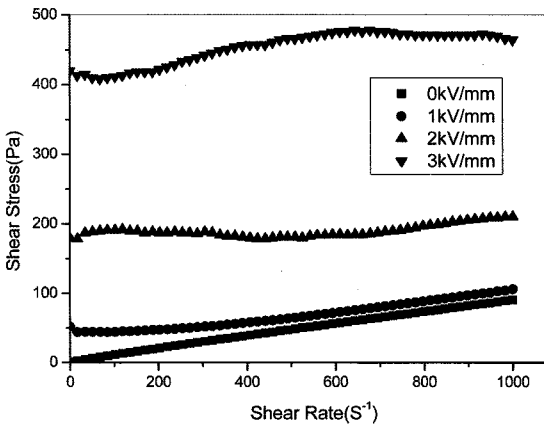


Fig. 7. Shear stress vs shear rate for aminated PAN suspension.

에서는 실리콘유에 비해 10<sup>8</sup>S/m 이상의 높은 전기전도도값을 지닌다. 따라서 아민화 폴리아크로니트릴 유도체는 폴리아닐린 및 폴리 우레탄등과 같은 유기계 전기유변체료처럼 아미노기의 극성그룹을 가지므로 극성화합물로 작용함을 알 수 있다.

3-2. 유변학적 특성

아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 유변학적 특성은 전단속도 및 전기장 등의 변수를 변화시키면서 조사되었다. 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 전단속도에 따른 전단응력의 값은 Fig. 7에 도시하였으며 그 결과는 0.1~1000 s<sup>-1</sup>의 전단속도, 0~3 kV/mm의 DC 전압 및 0.3의 Vol.%. 등의 실험조건하에서 얻어졌다. Fig. 7에서 보듯이 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액은 전기장을 가하지 않았을 때는 Newtonian

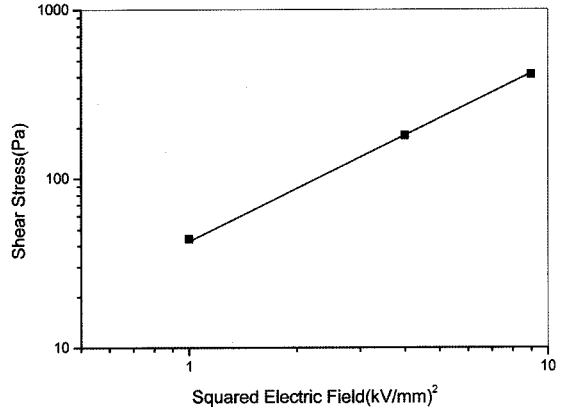


Fig. 8. Shear stress vs squared electric field for aminated PAN suspension.

유체의 거동을 보이나 전기장하에는 빙햄(Bingham) 유체로서 작용함을 알 수 있으며, 이러한 비뉴우톤유체 거동은 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\tau = \tau_e(E, \gamma) + \eta \dot{\gamma} \tag{4}$$

여기서  $\tau_e$ 는 항복응력,  $\tau$ 는 전단응력,  $\eta$ 는 소성점도 및  $\dot{\gamma}$ 는 전단속도이다. 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 전기장 제곱에 따른 전단응력의 결과치는 2 s<sup>-1</sup>의 전단속도 및 0.3의 Vol.% 하에서 얻어졌으며 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8은 log  $\tau$ 와 log E의 값으로 전단응력은 전기장의 1.6승에 비례함을 알 수 있으며, 즉  $\tau \propto E^{1.6}$ 의 관계식을 갖는다.

일반적으로 전기유변성 유체는 미세한 입자가 절연 유체에 분산된 일종의 현탁액으로서 비전기장하에서는 절연 유체처럼 뉴우톤 유체 거동을 나타내어 전단속도와 전단응력은 거의 직선적인 관계를 나타낸다. 그러나 전기유변성 유체가 전기장하에서는 입자간에 발생하는 강력한 인력에 의해서 유체의 성질이 액체상에서 고체상에 유사한 성질을 가진 물질로 변화하면서 변형을 일으킬 때 항복응력(yield stress) 전까지의 변형은 가역적이라 할 수 있으며 전단응력을 초과시 흐름현상이 나타나게 되면서, 전형적인 전기유변성 유체의 거동인 빙햄(Bingham)유체로서의 비뉴우톤 거동을 보임을 알 수 있다. 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 전기유변효과를 설명하기 위해서 많은 연구자들은 절연 유체와 미세 입자가 이상적인 유전 물질로서 행동하고 있다는 것과 입자들이 사슬이나 섬유구조의 형태로 정렬되어진다는 가정을 실험을 통해서 확인하

였으며, 이러한 가정들로부터 Conrad 등은 항복응력의 분극 요소에 관한 유변학적 해석을 다음의 식 (5)로 제시했다[6,15].

$$\tau_E = 44.1A_s \phi \epsilon_0 K (\beta E)^2 \left[ \exp \{ (14.84 - 6.165(R/a)) \beta^2 \} \times [1/(R/a)^8 - 4/(R/a)^{10}]^{1/2} \right]_{\max} \quad (5)$$

여기서  $A_s$ 는 입자가 정렬하는데 있어서의 구성 요소로서 작용하고,  $K_s$ 는 유전상수이고,  $\beta$ 는 상대적 분극도( $\beta \approx 1$ )이며,  $R/a$ 는 입자 분리 중심에 대한 입자 크기의 반경의 비( $R/a \approx 2.05$ )의 값이다. 구성요소로서 작용하는  $A_s$ 는 식 (5)을 이용하여  $A_s = \tau_{mes} / \tau_{cacl}$ 로 얻어지며 이는 측정된 전단응력에 대한 계산된 전단응력의 비이다. 입자의 Vol.%을 0.3으로 하고,  $2 \text{ s}^{-1}$ 의 전단변형율과  $1 \sim 3 \text{ kV/mm}$ 의 전기장조건하에서  $A_s$ 의 값은 1로 전기장하에서 단일 사슬(single chain)을 형성함으로써 전기유변효과를 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 새로운 비수계 전기유변유체의 전기유변 재료로서 폴리아크로니트릴의 아민화반응을 통하여 Poly(acrylo-amino diethylenediamine)인 아민화 폴리아크로니트릴 유도체를 합성하여 이의 현탁액의 전기적, 유변학적 특성을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액은 전기장하에서 전기유변효과를 나타내는 비뉴턴유체인 병행유체거동을 나타내었으며, 이는 아민화 폴리아크로니트릴 유도체입자가 아미노기의 극성그룹을 지니기 때문에 기인된다.

2) 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액은 실리 콘유에 비해  $10^8 \text{ S/m}$  이상의 높은 전기전도도값을 지닌다.

3) 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액의 전단응력은 전기장의 1.6승, 즉  $\tau \propto E^{1.6}$ 에 비례한다.

4) 아민화 폴리아크로니트릴 유도체 현탁액은 전기장하에서 1개의 사슬(single chain)에 기인되어 전기유변효과를 나타낸다.

#### 참고문헌

1. Winslow, W. M., "Induced Fibration of Suspension", *J. of Physics.*, Vol. 20, pp. 1137-1140, 1949.
2. Klingenberg D. J. and Zukoski, C. F., "Studies on the Steady Shear Stress Behavior of Electrorheological Suspension", *Langmuir*, Vol. 6, pp. 15-24, 1990.
3. Shulman, Z. P., Gorodkin, R. C. and Koroboko, Z. V., "Electrorheological Effect and Its Possible Uses", *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, Vol. 8, pp. 29-41, 1981.
4. Weiss, K. D. and Carlson, J. D., "Material Aspect of Electrorheological Systems", *J. Intell. Sys. and Struc.*, Vol. 4, pp. 13-34, 1993.
5. Block, H. and Kelly, J. P., "Electro-rheology", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 1661-1677, 1988.
6. Chen, Y., Sprecher, A. F. and Conrad, H., "The Strength of Electrorheological Fluids", *J. of Modrn. Phys. B*, Vol. 16, pp. 2575-2583, 1991.
7. Gow, C. J. and Zukoski, C. F., "The Electrorheological Properties of Polyaniline Suspension", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 136, pp. 175-188, 1990.
8. Gast, A. P. and Zukoski, C. F., "Electrorheological Fluids as Colloidal Suspension", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 30, pp. 153-170, 1989.
9. Halsey, T. C. and Toor, W., "Structure of Electrorheological Fluids", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, pp. 2820-2823, 1990.
10. Uejima, H., "Dielectric Mechamism and Rheological Properties of Electrofluids", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 11, pp. 319-326, 1972.
11. Li, Y., Chen, Y. and Conrad, H., "Development in Electrorheological Flows: Effect of Strain Rate in the Quas-Static Regime on the Strength of Electrorheological Fluids", *ASME*, Vol. 235, pp 29-36, 1995.
12. Choi, U. S., Woo, J. W. and Park, Y. S., "Electrorheological Effect of Chitosan salts as the Dispersed Phases", *J. Chitin Chitosan*, Vol. 11, pp. 139-142, 2006.
13. Block, H. and Kelly, J. P., "Materials and Mechanism in Electrorheology", *Langumir*, Vol. 6, pp 6-14, 1990.
14. R. Bloodworth and E. Wend, "Electrorheological Effect of Polyurethan Suspension", *Progress in Electrorheology* edited by K. O. Havelko and F. E. Filisko, pp. 185-192, Plenum Press, New York, 1995.
15. H. Conrad and Y. Chen, "Electrical Properties and the Strength of Electrorheological Fluids", edited by K. O. Havelka and F. E. Filisko, pp. 55-60, Pleunum Press, New York, 1995.