

배향된 셀룰로오스에 기초한 Electro-Active Paper 의 성능평가

Performance Evaluation of Electro-Active Paper Based on Aligned Cellulose

윤규영* 김정환** 김홍수† 김재환***

Gyu Young Yun, Jung-Hwan Kim, Heung Soo Kim and Jaehwan Kim

Key Words : Electro-Active Paper, EAPap, Electrospinning, Cellulose, Induced Strain, Converse Piezoelectricity

ABSTRACT

This study focused on investigating the effect of aligned cellulose fibers to the performance of EAPap actuator. The performance of EAPap is dependant on the material direction of cellulose film. Electrospinning was used to improve material directionality of EAPap. DMAc cellulose solution which cotton pulp was resolved in DMAc solvent was used for electrospinning cellulose film. To increase directionality of nano fibers, the Electrospun film was stretched by 10 % strain during drying process. Induced in-plane strain of Electrospun EAPap was proportional to the applied voltage and larger than that of spincoat EAPap. It is concluded that the performance of EAPap was improved by aligning cellulose fibers.

1. 서 론

전기활성고분자(Electro-Active Polymer, EAP)는 외부의 자극에 따라 큰 변위를 생성할 뿐 아니라 근육과 같이 탄력성이 있는 특성이 있어 인공 근육이나 초소형 작동기와 같은 분야에 응용을 하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 지금까지 연구된 전기 EAP 는 빠른 응답과 비교적 큰 변위가 나오지만 높은 구동전압이 요구된다[2]. 이온 EAP 는 낮은 작동전압에 큰 변위가 나오며 근육과 같은 탄력이 있지만 응답속도가 늦고 수분이 항상 유지되어야 하는 단점을 가지고 있다[3]. 특히 초경량 소형화 EAP 작동기는 이러한 난제로 인해 디바이스의 응용이 제한되고 있다.

최근 천연 고분자인 셀룰로오스를 기초로 한 전기활성종이(Electro-Active Paper, EAPap)가 개발되어 생체 모방 응용 분야에서 큰 관심을 받고 있다[4,5]. 천연 셀룰로오스는 다양한 환경에서 사용될 수 있는 재료로서 지구상의 식물의 40 ~ 80 퍼센트가 셀룰로오스로 이루어져 있으며, 종이, 목재, 면을 포함한 섬유 제품, 수지, 도료, 식품, 의약품, 액정 디스플레이 등에도 사용되고 있다. 이렇게 다양한 분야에서 응용이 가능한 것은 셀룰로오스계 재료가 생물에 의해서 생산되므로 다양한 고체구조, 형태를 지니고 있고 여러 가

지 개질 방법에 따라 전혀 다른 특성을 부여 하는 것이 가능하기 때문이다. 이러한 셀룰로오스에 기초한 EAPap 은 기존의 EAP 에 비해 저비용, 작동전압 대비 큰 작동변위, 경량성, 생체친화성, 압전 특성 등으로 인해 생체모방 응용 분야에서 매력적인 재료로서 각광을 받고 있다[4,5].

EAPap은 셀룰로오스 필름의 양쪽 면에 100 nm두께의 얇은 금 전극을 증착해서 만드는데, 두께방향으로 전기장을 가해주면 큰 굽힘 변위를 발생한다. 40 mm 길이의 EAPap은 0.25 V/m의 전기장이 가해질 경우 최대 4.3 mm의 굽힘 변위를 발생하고, 이 때 소모되는 전력도 10 mW/cm²로 작은 편이다[6-8]. 하지만 EAPap의 성능은 습도나 온도와 같은 환경적인 요인에 민감하다[6]. 또한 EAPap의 굽힘 변위나 블럭힘은 셀룰로오스의 재료 방향에 따라 크게 달라진다[7,8]. 이는 셀룰로오스 섬유 방향이 EAPap의 성능에 큰 영향을 미치는 요인이라는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 EAPap의 성능향상을 위해 셀룰로오스 섬유의 방향성을 증가시키는 방법을 연구하였다. 셀룰로오스의 방향성을 증가시키기 위해 전기방사(electrospinning)를 이용해서 셀룰로오스 필름을 만들었다. 그리고 필름의 건조과정 중에 필름에 일정한 크기의 스트레칭을 가함으로써 셀룰로오스의 방향성을 증가시켰다. EAPap의 성능평가를 위해서 전기장을 가할 때 유도되는 면내 변위를 측정하였다. 이는 역압전효과의 특성과 일치하는데 이를 이용하여 압전전하상수를 구하였다. 비교를 위해 스펀코팅으로 만들어진 EAPap의 면내 변위도 측정하였다.

† 인하대학교 기계공학과

E-mail : heungsookim@inha.ac.kr

Tel : (032) 860-8256, Fax : (032) 868-1716

* 인하대학교 대학원 기계공학과

** 인하대학교 대학원 기계공학과

*** 인하대학교 기계공학과

2. 실험

2.1 EAPap 시편 준비

본 연구에서는 셀룰로오스의 방향성을 증가시키기 위해 전기방사를 이용하였다. 전기방사란 마이크로 크기 이하의 미세 나노섬유를 제조하는 방법으로, Fig. 1 에서 나타낸 것과 같이 고분자 용액을 주사기를 통해 일정한 속도로 모세튜브로 공급하면 그 끝에서 작은 방울이 형성되게 된다. 이때 이 방울에 10 kV 이상의 고전압을 걸어주게 되면 방울의 모양이 깔때기 모양으로 바뀌면서 테일러콘(Taylor cone)을 형성하고 결국에는 표면장력을 극복하여 미세한 고분자 제트를 형성시킨다. 양전하를 띤 고분자 제트는 용매가 빠른 속도로 휘발됨에 따라 고체화되고 따라서 고분자 사슬 내 전하 간의 반발력이 심해져 수집기로 직접 내려가지 못하고 공간상에서 꺾이면서 가는 섬유가 된다. 이런 현상으로 인해 결과적으로 수집에서 수백 nm 굵기의 나노섬유가 얻어지고 이 나노 섬유가 회전 드럼에 모여 필름을 이룬다[9].

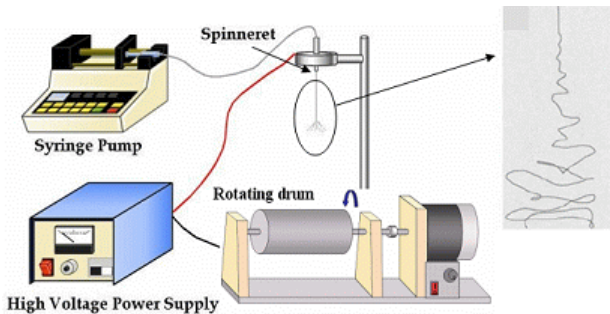


Fig. 1 Schematic of electrospinning process

본 연구에서는 목화에서 얻은 펄프를 DMAc 를 이용한 용매에 녹여 만들어진 용액인 DMAc 셀룰로오스를 사용하여 전기방사 필름을 만들었다 [10]. 전기방사를 이용해 만들어진 셀룰로오스 필름은 Fig. 2 에서 보는 바와 같이 드럼의 회전 방향으로 어느 정도 배열된 나노 섬유들로 이루어져 있고 다공성의 성질을 가지게 된다. 이 필름에 진공 증착 과정을 통해 전극을 입힐 경우 양면의 전극이 서로 연결되어 EAPap 으로서의 작용을 하지 못한다. 따라서 Fig. 3 에서와 같이 전기방사로 얻은 필름 위에 DMAc 셀룰로오스 용액을 스핀코팅하여 세공들을 메워주는 과정을 추가했다. 이후 고형화와 세척과정을 통해 재료에 남아 있는 DMAc 용매를 제거하고 방향성을 증가시키기 위해 10%의 strain 을 가해주며 건조시켜 최종 셀

룰로오스 필름을 만들었다.

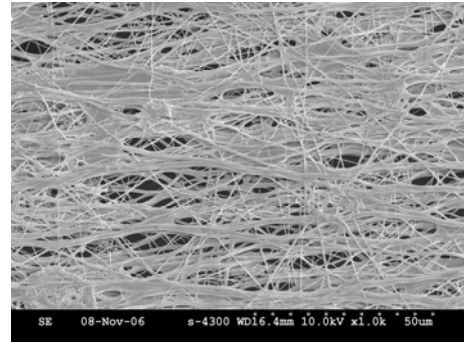


Fig. 2 SEM Image : Electrospun DMAc Cellulose film

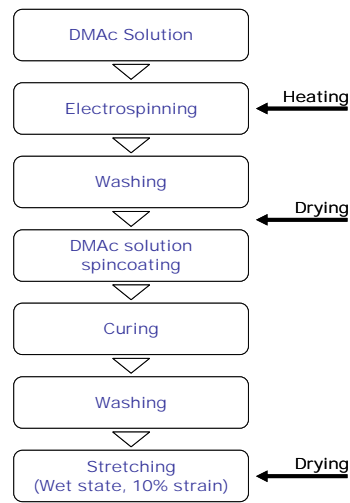


Fig. 3 Process to make aligned cellulose film using Electrospinning and stretching method

전기방사를 통해 만들어진 EAPap 의 성능을 비교하기 위해 DMAc 셀룰로오스 용액을 스핀코팅하여 만든 같은 두께의 EAPap 시편을 준비했다. 시편의 크기는 길이 50 mm, 폭 12 mm, 두께 50~60 μm 이고, 진공증착기(삼한, SHE-6D-350T)를 사용하여 셀룰로오스 필름의 양면에 얇은 금 전극을 입혀 만들었다. 전극은 길이 40mm, 폭 10mm 로 증착 하였으며 두께는 평균 120nm 이다.

2.2 역압전 특성 평가

역압전 효과는 압전 재료에 전기장이 가해지면 기계적인 변형이 발생하는 현상이다. 이러한 효과를 이용하여 배향된 EAPap 의 면내압전 특성을 측정하고 성능 변화를 평가하기 위하여 Fig. 4 와 같은 실험 장치를 구성하였다.

EAPap 샘플은 외부 진동을 제거하기 위해 환경챔버 안에 있는 방진 테이블 위에 고정 시켰다.

함수발생기 (Agilent, 33220A)를 사용하여 시편에 전기장을 가한 후 레이저 변위 센서 (Keyence, LK-G15)를 사용하여 시편의 아래 끝단의 유도 변위를 측정하였다. 실험과정에서 시편의 변형방지와 센서의 반사판 역할을 위해 시편의 하단에 작은 추를 달았으며, 실험은 실내 환경 (20℃, 20~22% 상대습도) 하에서 이루어 졌다. 0.2Hz 의 교류 전압으로 4V(0.07V/μm) 에서 9V(0.17V/μm) 까지 1V 씩 증가시며 나타나는 유도변위를 측정하여 면내 압전전하상수를 구하였다.

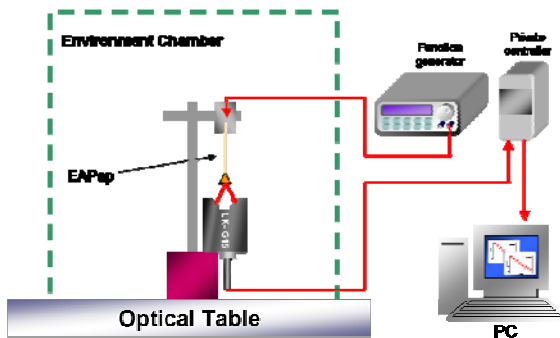


Fig. 4 Converse piezoelectricity measurement setup

3. 결과 및 토론

3.1 전기방사 셀룰로오스 필름

DMAc 셀룰로오스 용액을 2.1 절에서 제시한 데로 전기방사를 이용해 셀룰로오스 필름을 만들었다. 고분자 재료인 셀룰로오스를 스트레칭하기 위해서 용매를 제거한 이후 건조되기 전의 젖은 상태에서 스트레칭 하였다. 전기 히터를 이용하여 인위적으로 고온을 가하며 잔존해있는 DMAc 용매를 제거하는 동시에 젖은 상태의 샘플을 건조시켰다. Fig. 5 의 SEM 사진들은 스트레칭 전후의 전기방사를 통해 얻은 셀룰로오스 필름과 스핀 캐스팅으로 얻은 샘플의 변화를 보여주고 있다. 그림을 통해 한 방향으로 감겨 다소간의 배향성을 보였던 Fig.6.a 의 사진과 비교해볼 때, Fig.6.b 의 사진은 스트레칭을 통해 섬유가 더욱 가늘어지고, 배향성은 더욱 높아진 것을 볼 수 있다. Fig.6.c 의 캐스팅한 DMAc 셀룰로오스 샘플의 사진과 비교한 Fig.6.d 의 스트레칭 과정을 거친 샘플 역시 배향성이 생성 된 것을 볼 수 있다.

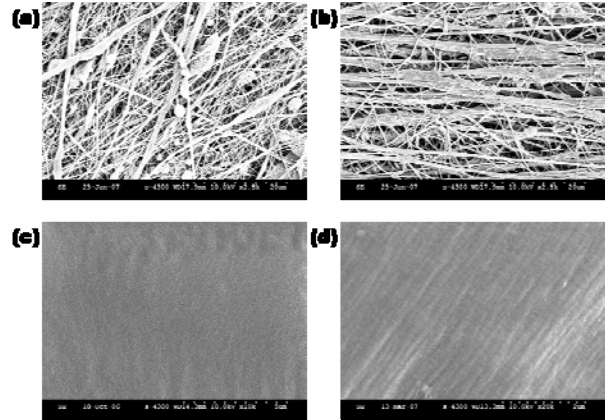


Fig. 5 SEM Image : (a) Electrospun DMAc Cellulose film
(b) Stretching of Electrospun DMAc Cellulose film
(c) Spincasted DMAc Cellulose film
(d) Stretching of spincasted DMAc Cellulose film

3.2 역압전 효과

역압전 효과에 의한 EAPap 의 면내압전상수는 식 (1)과 같이 외부에서 가해진 전기장에 따라 유도되는 면내변위의 크기로 구할 수 있다.

$$d_{31} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_3} \right)_T = \frac{\text{Induced in - plane strain}}{\text{Applied Voltage / thickness}} [m/V] \quad (1)$$

역압전 특성을 알아보기 위해 전기방사를 통해 배향성을 향상시킨 DMAc 셀룰로오스 필름과 스핀 캐스팅한 DMAc 셀룰로오스 필름을 4V 에서 9V 까지 0.2Hz 의 교류 전압을 가하고 이 때 나타나는 유도변위를 측정하였다. Fig. 6 은 각 샘플의 전압의 크기에 따른 유도되는 면내 방향 스트레인의 변화를 보여주고 있다. 전기방사를 거친 샘플의 경우 전기장의 크기가 증가함에 따라 그 면내 스트레인이 증가함을 볼 수 있다 하지만, 스핀캐스팅 과정만 거친 샘플의 경우 유도변위는 있으나 전기장이 증가함에 따라 유도변위가 증가하는 현상은 관찰되지 않는다. 전기방사 DMAc 셀룰로오스 필름의 경우 식 (1)을 적용하면 그 면내압전상수는 구하면 $1502 \times 10^{-12} m/V$ 라는 매우 큰 값을 얻어 낼 수 있다. 하지만 이 값은 셀룰로오스를 기초로 한 전기활성종이 작동기가 가진 복잡한 전기-기계적 특성이 작용 한 것으로 압전효과 뿐만 아니라, 이온 전이나 정전기 효과와 같은 여러 효과들이 복합되어 나타난 것으로 판단된다.

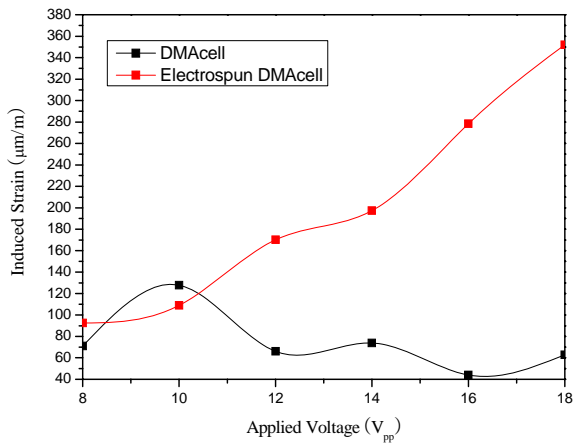


Fig. 6 Averaged induced in-plane strain vs. applied voltage

4. 결론

EAPap의 성능향상을 위해 셀룰로오스 섬유 방향성을 증가시키는 방법을 연구하였다. EAPap의 성능은 모재인 셀룰로오스의 재료 방향성에 따라 바뀌는데 이러한 셀룰로오스의 재료 방향성을 증가시키기 위해 전기방사를 이용해서 셀룰로오스 필름을 만들었다. 목화 펄프를 DMAc를 이용한 용매에 녹여 만들어진 용액인 DMAc셀룰로오스 용액을 사용하였으며, 전기방사를 통해 나타나는 세공들을 매우기 위해 필름에 셀룰로오스 용액을 스핀 코팅하였다. 나노 섬유들의 방향성을 증가시키기 위해 젖은 상태의 필름에 10%의 스트레인을 가해주며 건조시켜 최종 셀룰로오스 필름을 만들었다. 스트레칭 과정을 통해 셀룰로오스 필름의 방향성이 증가하였다. 이 필름에 진공증착을 통해 금전극을 입혀 EAPap 샘플을 만들고 역압전 효과를 이용해 면내압전상수를 측정하여 배향효과를 평가하였다. 스트레칭 방향으로 면내 압전상수를 측정해 보았을 때, 스트레칭 과정만을 거친 샘플보다, 전기방사 과정을 복합한 샘플의 상수가 더 크게 나왔으며, $1502 \times 10^{-12} \text{m/V}$ 라는 매우 큰 값을 얻을 수 있었다. 하지만 이는 전기장이 가해지는 동안 유도되는 변위가 역압전 효과 뿐만이 아니라 이온 전이 효과나 정전기 효과와 같은 여러 가지 전기-기계적인 효과에 의해 나타나기 때문으로 판단된다. 다만, 그 전기-기계적 복합 효과는 전기방사를 통한 배향과정이 더욱 큰 성능 향상 효과를 내는 것으로 판단 할 수 있다. 본 연구를 통해서 EAPap의 배향과정은 성능 향상에 큰 효과를 가지며, 그 중 전기방사는 매우 효과가 뛰어난 방법임을 알 수 있다. 이후 본 연구를 기

초로 하여, 전기적 배향 및 배향 정도에 따른 EAPap 성능 향상을 정량화 하여, EAPap이 작동기 및 센서로 동시에 사용 가능함을 확인하고자 한다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단의 창의적연구진흥사업(EAPAP Actuator) 지원으로 수행되었음

참고문헌

- (1) Bar-Cohen Ed., "Electroactive Polymer(EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges," *SPIE Press*, 2001.
- (2) Q. M. Zhang, V. Bharti and X. Zhao, "Giant Electrostriction and Relaxer Ferroelectric Behavior in Electron-irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer," *Science*, 280, pp. 2101-2104, 1998.
- (3) M. Shahimpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simson and J. Smith, "Ionic Polymer-metal Composites (IPMCs) as Biomimetic sensors, actuators and Artificial Muscles - A Review," *Smart Materials and Structures*, 7(6), R15-R30, 1998.
- (4) J. Kim and Y.-B. Seo, "Electro-Active Paper Actuators," *Smart Materials and Structures*, 11(3), 355-360, 2002.
- (5) J. Kim, S. Yun, "Discovery of Cellulose as a Smart Material," *Macromolecules*, 39(12), 4202-4206, 2006.
- (6) J. Kim, C. Song, S. Yun, "Cellulose based electro-active papers: performance and environmental effects," *Smart Materials and Structures*, 15, 719-723, 2006.
- (7) S. Yun, J. Kim, C. Song, "Performance of Electro-active paper actuators with thickness variation," *Sensors and Actuators A*, 133 (1), 225-230, 2007.
- (8) J. Kim, Y. Kang and S. Yun, "Force measurement of electro-active paper actuators by micro-balance," *Sensors and Actuators A*, 133(2), 401-406, 2007.
- (9) H. Liu, Y. Hsieh, "Ultrafine fibrous cellulose membranes from the electrospinning of cellulose acetate," *J. Polym. Sci.*, 40, pp. 2119-2129, 2002.
- (10) J. Kim, N. Wang, Y. Chen, S. Lee and C. Yang, "Robust Electro-Active Paper Actuator in Room Humidity," *Key Engineering Materials*, 326-328, 1375-1378, 2006.