

SPEEK/PVDF 기반 이온성 고분자 금속 복합체 작동기

Ionic Polymer-Metal Composite Actuator Based on SPEEK/PVDF

전진한* · 오일권† · 이선우**

Jin-Han Jeon, Il-Kwon Oh and Sunwoo Lee

1. 서론

최근 들어, 인공 근육, 의료 장비, 초소형 로봇, 생체모방학 등에 적용하기 위한 새로운 센서 및 작동기로 온도, pH, 자기장, 전기장 등의 외부 자극에 반응하는 새로운 지능재료의 개발에 대한 연구가 활발하다. 그 중, IPMC 는 낮은 구동 전압에서 대변형을 하며, 가볍고, 소모 전력이 작다. 특히 Nafion 기반 IPMC 작동기는 좋은 굽힘 성능을 보이나, 여전히 플루오르화 고분자로 환경 친화적이지 못하고, 가격이 비싸다는 단점이 있다. 또한, 작동기로서 DC 전압하에 straightening back 등의 문제점이 있다. 그러므로 Nafion 기반의 작동기를 대체할 값싸고 친환경적이며 작동 성능을 개선할 수 있는 새로운 이온교환막에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

SPEEK 는 상온에서 높은 양이온 전도도 및 수분 함량, 기계적 강도와 열적 안정성을 지녀 전해질 막으로써 활발히 연구되고 있으나 술폰화도를 조절하기 어렵다. 특히, 높은 술폰화도로 인한 많은 acidic group 은 막의 수분함량을 너무 높여 기계적 물성이 약화시키는 단점이 있어, PVDF 등을 첨가하는 이온교환막 개발 연구가 활발하다.

본 연구에서는 값싸고 친환경적인 이온교환막으로 우수한 성능을 갖고 있는 SPEEK 에 기반한 고분자 작동기를 개발하고자 한다. 특히 고분자 작동기는 우수한 전기-기계적 성능을 지녀야 하기 때문에 SPEEK, SPEEK/PVDF 막을 제작하여 각각의 기계적/전기화학적 물성치 및 작동기로서 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 하이브리드 막의 제조

Victrex®로부터 구입한 PEEK(450G)의 술폰화제로

는 진한 황산 (95~98%, Aldrich)을 사용하였으며, PVDF-TrFE (SOLEF®)는 Solvay 사로부터 구입하였다. 용매는 DMAc (10-15%, Aldrich)를 사용하였다. PEEK 를 90°C에서 24 시간 동안 진공 건조하여 수분을 완전히 제거한 후, 65°C 진한 황산에서 3h 동안 교반시켜 용해시켰다. 용해된 용액을 얼음물에 천천히 부으면 하얀 침전이 생성된다. 얻어진 침전물을 중성이 될 때까지 세척한 후, 실온에서 건조하였다. SPEEK 와 PVDF-TrFE 를 1:0.1 의 무게 비율로 DMAc 에 용해시켜서 고분자 용액을 제조한 후, 유리판 위에 casting 하였다. Fig. 1 은 제조된 SPEEK 의 화학 구조 및 SPEEK/PVDF 가 이온성 망상 구조막(ionic networking membrane)을 형성한 것의 개략도이다. 제작된 막은 일련의 무전해 도금 과정을 통해 전극층을 적층하였다.

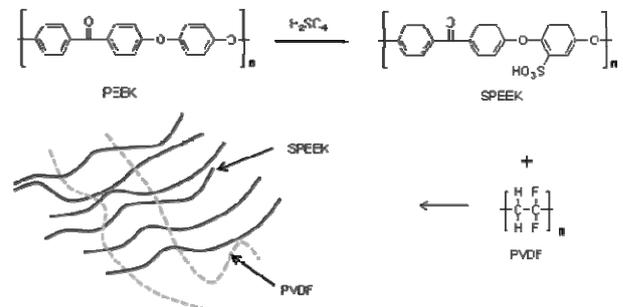


Fig 1. Chemical structures of SPEEK and the blending of SPEEK-incorporated PVDF.

2.2 막의 특성

기계적 물성치는 인장하중 실험 (PT-200N, Minebea)을 통해 구하였다. 술폰화도(Degree of Sulfonation: DOS)는 NMR 을 테스트를 통해 측정하였다. 이온교환막의 전기화학적 물성치로 양이온 전도도는 상온에서 임피던스 분석기(Model IM6e, Zahner)를 이용하여 100Hz 에서 1MHz 주파수 범위에서 고분자 전해질 막의 전기저항을 측정하여 계산하고, 이온교환용량은 적정법을 이용하였다. 또한, 제조된 막의 수분 함량(water uptake)과 팽창비(swelling ratio)를 구하였다.

† 교신저자; 전남대학교 기계시스템공학부 부교수

E-mail : ikoh@chonnam.ac.kr

Tel : (062) 530-1685, Fax : (062) 530-1689

* 전남대학교 기계공학과

** 전남대학교 화학과

Table 1. Chemical properties of SPEEK/PVDF films

Membrane	Thickness (μm)	DOS (%)	SPEEK/PVDF ratio	IEC(meq./g)	Water uptake (%)	Swelling ratio (%)	Proton conductivity (S/cm)
SPEEK	197	95	1:0	2.302	40	25	0.62×10^{-2}
SPEEK/PVDF	244	86	2:0.2	2.113	28.13	11.11	0.99×10^{-2}
Nafion-117	178	-	-	0.98	16.7		1.097×10^{-2}

3. 결과 및 토의

SPEEK의 술폰화도는 황산에 반응시킨 시간에 따라 검토하였고, 3시간 이상 반응시 PEEK가 황산에 충분히 용해되면서 95%의 술폰화도를 유지하였다. Table 1은 SPEEK, SPEEK/PVDF, Nafion-117 필름의 화학/기계적물성치를 보여준다. Nafion-117과 비교하여, SPEEK와 SPEEK/PVDF 필름은 더 높은 IEC와 수분함량을 보이면서 양이온전도도는 비슷하였다. 이는 친수성인 SPEEK와 소수성인 PVDF가 섞이면서 상분리 현상에 의한 채널이 형성되었고, PVDF에 의해 산기의 분산이 잘 이루어졌기 때문이다. 기계적 물성 측면에서 SPEEK의 영계수는 1,830 MPa로 고분자 작동기로 사용하기에 강성이 높은 반면, SPEEK/PVDF 블렌딩 필름의 영계수는 1,436 MPa로 부드러워졌다. 이는 PVDF를 첨가함으로써, 이온교환막의 강성과 친수성의 정도를 조절할 수 있음을 의미한다. Fig. 2는 2.5V, 3.0V의 직류 전압에 대한 작동기의 끝단 변위를 보여준다. SPEEK/PVDF의 작동 성능이 SPEEK 기반에 비해 배로 증가하였으며, 상당한 시간 동안 straightening-back 현상이 일어나지 않았다.

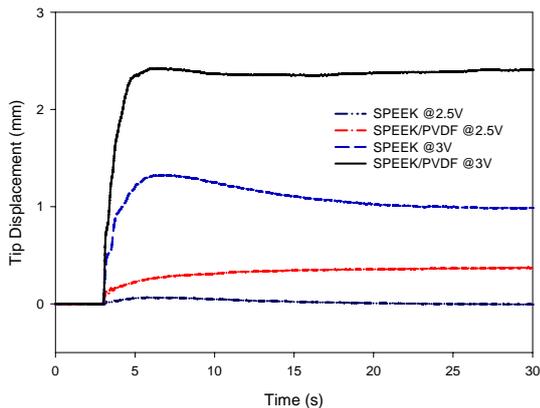


Figure 2 Step responses of SPEEK and SPEEK/PVDF actuators under DC voltages of 2.5V and 3.0V.

제작된 IPMC 작동기를 AC 가진하에 전압과 주파수에 따른 성능평가를 수행하였다. Fig. 3은 SPEEK 기반 IPMC 작동기의 주파수에 따른 끝단 변위 성능이다. SPEEK/PVDF 기반 작동기가 SPEEK에 비해 전

반적으로 성능이 우수하였다. 이는 부드럽고 소수성인 PVDF 첨가에 따라 낮아진 강성과 수분 함량에 기인한다. IEC와 양이온 전도도는 유지되면서 작동기의 강성이 조절됨으로써, 같은 인가 전압하에서 대변형을 한 것으로 보인다.

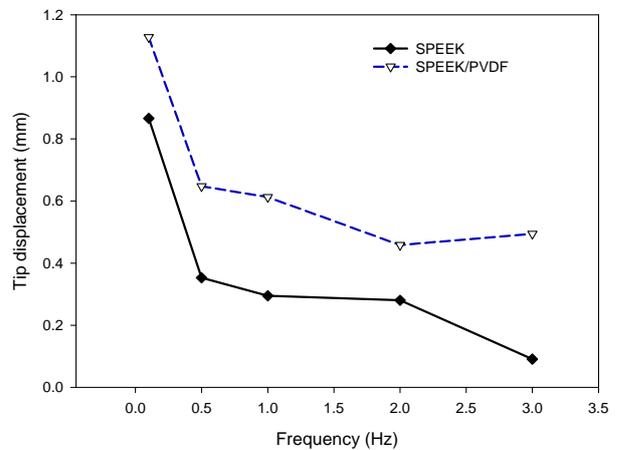


Fig 3 Maximum tip displacements of harmonic responses as a function of the excitation frequencies.

4. 결론

본 연구를 통해서 SPEEK와 SPEEK/PVDF에 기반한 새로운 전기활성 고분자작동기를 개발하였다. SPEEK/PVDF의 기계·화학적 물성치가 작동기로 적용하기에 적합하였으며, DC와 AC 응답에서 더 좋은 굽힘 성능을 보였다. 이는 친수성인 SPEEK와 소수성인 PVDF의 조합에 따른 효과로 내부에 이온 채널이 형성되었고, 강성이 조절됨으로써 작동기의 굽힘 성능에 영향을 미친 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. R0A-2008-000-20012-0)