

인공 근육에 응용 가능한 전기변형 불화 고분자 박막의 제작

김성진*

충북대학교 전자정보대학, 청주 361-763

(2011년 4월 19일 받음, 2011년 5월 28일 수정, 2011년 6월 10일 확정)

약밀러남/잡아당김/급냉각의 연속적인 압출 공정을 이용하여 대면적 불화 고분자 막을 제작하였다. 제안한 방법으로 형성된 불화 고분자 박막은 $C_f=2.9 \text{ nF/cm}^2$ 의 전기용량밀도가 측정되었고, 1kHz에서의 $\epsilon_r=56$ 의 높은 유전상수를 나타내었다. 1.5406 Å의 파장에서 Bruker AXS X-ray 회절분석기를 통해 18.0°에서 최고점을 나타내어 전기변형 성능에 적합한 β 상태를 확인하였다. 본 연구는 넓은 면적의 인공근육에 응용 가능한 전기변형 불화고분자막의 새로운 박막 형성 기술로 이용될 수 있다.

주제어 : Electroactive polymer, Electrostrictive fluorinated terpolymer

I. 서 론

Electroactive polymer (EAP)는 외부에서의 전기적인 자극을 통해 자신의 모양이나 크기의 변형을 이용하여 액추에이터, 인공근육체계, 고효율 축전지 같은 고급 전기기계 등에 널리 응용되고 있다 [1-8]. 특히 EAP 기반의 인공 근육은 제작공정의 간소화, 자극에 대한 신속한 반응 속도 ($\sim \mu\text{s}$), 높은 기계적 강도 ($\sim 10 \text{ J/cm}^3$) 등의 유리한 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다 [3-6]. 이러한 EAP의 장점을 내포하고 있는 polyvinilidynefluoride-trifluoroethylene (P (VDF-TrFE)) 공중합체는 일반적인 압전기 성향을 띄고 있지만, 외부의 자극에 대한 높은 기계적인 변형은 달성할 수 없는 치명적인 약점을 가지고 있다. 최근 1,1-chlorofluoroethylene (CFE)와 같은 bulky non-blocking co-monomer 작용기를 치환하여 P (VDF-TrFE) 안의 기계적인 손실을 보완하기 위한 P (VDF-TrFE-CFE) terpolymers가 이러한 인공근육 및 ferroelectric relaxor로 크게 각광을 받고 있다 [9,10]. 또한 P (VDF-TrFE-CFE) terpolymers는 전자/기계적 결합을 감소시켜 높은 유전상수와 전기적인 자기이력현상을 줄일 수 있는 강점을 지니고 있다. 최근 Bauer는 이러한 terpolymer를 사용하여 큰 전기변형 계수(7%)를 발표하였다 [1]. 이러한 높은 전기변형 계수를 가지는 대부분의 결정성 terpolymer 박막은 스핀코팅과 열처리 등의 용액공정을 통해 제작되었다

[1,11]. 그러나 기존의 공정을 통해서서는 전기변형 불화 고분자 박막의 넓고 균일한 특성을 가지는 인공근육을 만드는 데 많은 제한이 뒤따른다. 따라서 본 논문에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 밀러남/잡아당김/급냉각을 이용한 연속적인 압출공정을 통해 불화 고분자 박막을 제작하여 전기적 특성, 결정화도 및 전기변형 계수들을 측정하고 기존의 용액공정 기반의 박막과 비교 분석하였다.

II. 실험방법

Fig. 1에서는 P (VDF-TrFE-CFE) terpolymer가 압축-용융되어 최종 압출 박막이 만들어지는 과정을 개략도로 나타낸다. 용융되어진 불소화된 P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymer 박막은 밀러나고 잡아당겨지는 과정을 여러 차례 반복적으로 행해진다. Ktech corp.에서 구매한 P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymer 수지는 Piezotech SAS 회사에서 특수 제작된 장비를 이용하여 일정한 압력과 유속을 가지며 전기변형 박막의 형태로 밀러나는 과정을 수 차례 되풀이 되었다. Fig. 1에서 나타난 나사송곳의 원통회전을 반복하여 200°C의 온도에서 용융된 P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymer 박막은 β 상태로 변화하여 차가운 롤러로 신속히 이동한 뒤 고체화되는 응고 과정을 거친다. 이러한 밀러남/잡아당김/급냉각의 연속적인 공정을 통해 전

* [전자우편] ksaj@cbnu.ac.kr

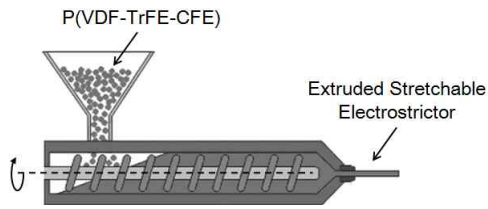


Figure 1. Schematic of the extrusion process.

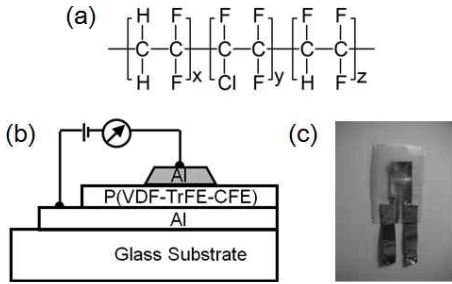


Figure 2. (a) Chemical structure of P (VDF-TrFE-CFE), (b) Schematic illustration of the devices fabricated by the extrusion process, (c) Photograph of the electrostrictive fluorinated terpolymer sheet.

기변형 특성을 가지면서 대면적 인공근육에 응용 가능한 불화고분자 박막을 제작하였다. 제작된 고분자 박막은 HP 4284 A precision LCR meter를 이용하여 박막의 전기적 축전 용량의 특성을 분석하였고, 1.5406 Å의 파장을 가지는 Bruker AXS wide-angle X-ray 회절(XRD) 장치를 이용하여 고유한 결정 상태를 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에서는 본 논문에서 사용된 P (VDF-TrFE-CT-FE) terpolymer의 화학구조(a)와 전기적인 특성측정을 위해 제작한 실제 소자 구조(b)를 나타낸다. 50 μm 두께를 가지는 불화고분자 박막의 전기적인 측정을 용이하게 위해 glass 기판을 이용해서 지지하였고, 100 nm의 알루미늄 열 증착을 통해 상/하단부 전극을 제작하였다. 또한 Fig. 2(c)에서와 같이 인공근육 응용을 위한 전기변형 고분자 박막을 캔틸레버 타입인 unimorph구조로 설계하였다. 50 MV/m의 전기장을 흘려주니 bending이 육안으로 관찰되었고, 전기 자극에 의한 전기변형도는 4.2% 정량적인 수치가 계산되었다. 또한 10회의 반복적인 전기 자극이 주어졌

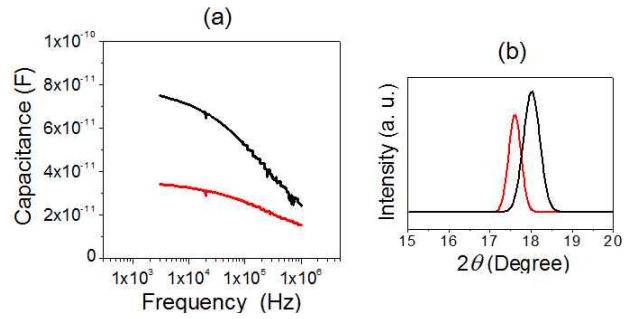


Figure 3. (a) Capacitance measured on devices A (Al/extruded P (VDF-TrFE-CFE)/Al/Glass; black line) and B (Al/spin-coated P (VDF-TrFE-CFE)/Al/Glass; red line) as a function of a frequency from 1 to 1 MHz at room temperature. (b) The XRD curves of the devices A and B.

을 경우, 대기 중에서 여전히 즉각적으로 반응하였고 전기 변형도의 변화가 초기상태와 변함이 없었다.

제한한 밀러납/잡아당김/급냉각을 이용한 압출공정 기반의 불화 고분자 박막과 기존의 용액공정으로 제작된 불화·박막의 전기적인 특성과 결정 상태를 Fig. 3에서 보여 준다. 압출공정에서 얻어진 terpolymer는 HP 4284A precision LCR meter를 사용하여 $C_i=2.9\text{nF/cm}^2$ 의 전기용량 밀도가 측정되었고 이것은 1kHz에서의 $\epsilon_r=56$ 의 높은 유전 상수가 측정되었다. 그러나 Fig. 3(a)의 주파수-축정용량 그림에서 보듯이 압출공정 기반의 불화 고분자 박막은 주파수 대역에 대한 전하량의 변화량이 용액공정을 통해 만든 불화 고분자보다 급격한 변화를 나타냈다. 이것은 용액공정에 비해 결정도에 있어서 미약한 변화 또는 결함으로 전하량의 차이를 예상하였다. Fig. 3(b)에서의 오른쪽 상단 삽화에서는 두 가지의 방법을 통해 제작된 소자 (device A, B)에 대한 결정도를 XRD 패턴을 통해 분석할 수 있었다. 스핀코팅을 이용한 소자 B의 17.6에서 최고점을 표시한 반면 압출공정 소자 A는 18.0에서 최고점을 나타내어 0.4° 오른쪽 이동이 있었다. 그러나 XRD 분석을 통해 관찰된 두개의 최고점 모두 전기변형 성능에 적합한 β 상태와 연관되는 사슬간 결정 공간에 위치하고 전기변형 성질이 있음을 직접 확인하였다 [12-14]. 향후에 압출 공정을 통해 제작된 박막은 annealing 공정 또는 박막 표면의 계면 효과에 개선이 이루어진다면, 강인한 결정성을 포함하고 전기적인 주파수 특성이 개선된 인공근육 박막을 제작할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 장비의 주요핵심 부

품인 나사송곳의 크기와 원통 회전 속도 등을 제어하여 대면적 인공근육 박막의 제작이 가능하며, 기존의 스피코팅을 통한 용액공정 기반의 박막 제조방식에서 필연적으로 발생하는 재료 손실을 최소화할 수 있는 친환경적인 바이오 응용기술에 적용할 수 있다.

IV. 결 론

밀러납/잡아당김/급냉각의 연속적인 압출 공정을 통해 전기변형 β 상태를 가지는 불화 고분자 박막을 제작하여 전기적 축전 용량의 특성을 분석하였고, XRD 장치를 이용하여 고유한 결정 상태를 측정하였다. 기존의 용액 공정을 기반으로 제작된 불화고분자 막과 비슷한 결정구조를 나타내었으며 높은 유전 상수를 가짐으로서 대면적의 인공근육에 응용 가능한 전기변형 불화고분자막의 새로운 가능성을 제시하였다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2010).

참고문헌

[1] F. Bauer, E. Fousson, Q. M. Zhang, and L. M. Lee,

IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **11**, 293 (2004).
 [2] Q. M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, Science **280**, 2101 (1998).
 [3] R. Shankar, T. K. Ghosh, and R. J. Spontak, Adv. Mater. **19**, 2218 (2007).
 [4] A. O'Halloran, F. O'Malley, and P. McHugh, J. Appl. Phys. **104**, 071101 (2008).
 [5] D. Kim, K. J. Kim, Y. Tak, D. Pugal, and I. -S. Park, Appl. Phys. Lett. **90**, 184104 (2007).
 [6] K. Ren, Y. Liu, H. Hofmann, Q. M. Zhang, and J. Blottman, Appl. Phys. Lett. **91**, 132910 (2007).
 [7] S. H. Park, J. Korean Vacuum Soc. **17**, 448 (2008).
 [8] S. H. Park, J. Korean Vacuum Soc. **18**, 221 (2009).
 [9] G. S. Buckley, C. M. Roland, R. Casalini, A. Petchsuk, and T. C. Chung, Chem. Mater. **14**, 2590 (2002).
 [10] H. Xu, Z. -Y. Cheng, D. Olson, T. Mai, Q. M. Zhang, and G. Kavarnos, Appl. Phys. Lett. **78**, 184104 (2007).
 [11] Q. Chen, B. Chu, X. Zhou, and Q. M. Zhang, Appl. Phys. Lett. **91**, 062907 (2007).
 [12] S. Zhang, B. Neese, K. Ren, B. Chu, and Q. M. Zhang, J. Appl. Phys. **100**, 044113 (2006).
 [13] R. J. Klein, J. Runt, and Q. M. Zhang, Macromolecules **36**, 7220 (2003).
 [14] J. L. Wang, X. J. Meng, S. Z. Yuan, J. Yang, J. L. Sun, H. S. Xu, and J. H. Chu, Appl. Phys. Lett. **93**, 192905 (2008).

Fabrication of an Electrostrictive Fluorinated Terpolymer Sheet Applicable to Artificial Muscle Systems

Sung-Jin Kim*

College of Electrical and Computer Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763

(Received April 19, 2011, Revised May 28, 2011, Accepted June 10, 2011)

Polymer electrostrictor materials can exhibit high electroactive strain and hold increasing promise for a variety of actuator applications. The size of available actuators has been limited, however, by the solution-based casting and annealing process generally required to prepare electrostrictor actuator materials. We report on a high throughput melt and stretch extrusion process capable of creating large sheets of an electrostrictive terpolymer, poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-1, 1-chlorofluoroethylene) while producing a suitable crystallinity and crystal phase for high strain electrostrictor performance such as artificial muscle systems.

Keywords : Electroactive polymer, Electrostrictive fluorinated terpolymer

* [E-mail] ksj@cbnu.ac.kr