

두께를 증가시킨 셀룰로오스 Electro-Active Paper 의 제조와 특성평가

Fabrication and Characterization of Cellulose Electro-Active Paper with Increased Thickness

김기백¹, 정혜전¹, 김재환^{1,✉}

Ki-Baek Kim¹, Hyejun Jung¹, and Jaehwan Kim^{1,✉}

¹ 인하대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Inha Univ.)

✉ Corresponding author: jaehwan@inha.ac.kr, Tel: +82-32-860-7326

Manuscript received: 2012.6.7 / Revised: 2012.10.19 / Accepted: 2012.11.9

This paper reports fabrication and characterization of cellulose Electro-Active Paper (EAPap) with increased thickness. Usual thickness of cellulose EAPap was 15 μm . This thickness needs to be increased to enhance the mechanical force output of EAPap. To fabricate thick cellulose EAPap, the fabrication process parameters including casting and drying processes should be investigated. In this paper, the casting thickness is increased from 800 μm to 1500 μm , and heating times on a hot plate before and after curing process are introduced at 40 and 60 $^{\circ}\text{C}$ for 30 and 60 minutes, respectively. Thickness measurement, Thermal Gravitational Analysis (TGA), UV-transmittance, Young's modulus, and piezoelectric charge constant are measured. Heated EAPaps with increased thickness have similar TGA result, higher transmittance, higher Young's modulus and lower piezoelectric charge constant.

Key Words: Cellulose (셀룰로오스), Electro-Active Paper (전기작동종이), Film Thickness (필름두께), Piezoelectricity (압전성)

1. 서론

기계적 작동기의 새로운 재료로 전기활성 고분자(Electro Active Polymer, EAP)가 주목 받고 있다. 전기활성 고분자란 전기를 가하면 형상 또는 크기가 변하는 고분자로써¹ 유전체 전기활성 고분자(Dielectric EAP), 강유전체 고분자(Ferroelectric Polymers), 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes), 이온성 폴리머 겔(Ionic Polymer Gels) 등 여러 종류의 전기활성 고분자가 알려져 있으며 이를 이용한 다양한 디바이스가 개발 중이다.² 일례로 전기활성 고분자의 수축과 이완하는 성질이 근육의 움직임과 유사

한 점을 이용하여 인공근육을 개발에 대한 연구가 이루어 지고 있다.³ 그리고 물고기나 작은 벌레 등과 같은 움직임을 가지는 생체모방 작동기와 우주 탐사를 위한 작동기가 개발되고 있다.⁴ 이외에도 햅틱 인터페이스, 에너지 하베스팅 (Energy harvesting) 디바이스⁵ 등이 연구되고 있다.

이러한 기존의 전기활성 고분자 외에도, 나무의 주 원료인 셀룰로오스로 구성된 셀룰로오스가 전기활성 고분자임을 발견, 이에 대한 연구가 진행되었다.⁶ 최근 셀룰로오스를 사용하여 전기작동종이(Electro-active paper, EAPap)가 개발되었는데, 이 EAPap 은 셀룰로오스 내에 있는 압전효과와 이온

전이효과에 의해 전기장을 인가하였을 때 움직이는 것으로 알려져 있다. 필름 형태의 EAPap 작동기는 가볍고, 투명하고, 유연하고, 열적 안전성이 뛰어나며 작동기로서 낮은 작동전압, 적은 전력소모의 특징을 갖고 있다. 또한 EAPap 작동기는 셀룰로오스로 만들어진 고분자 재료이기 때문에 친환경성, 재료의 풍부함, 생분해성, 생체적합성 등 셀룰로오스의 장점을 갖고 있다.⁷ 이러한 장점을 이용하여 EAPap 을 사용한 스피커,⁸ 진동센서, 변형률센서,⁹ 화학센서,¹⁰ 종이 트랜지스터¹¹ 등 다양한 디바이스가 개발되었다.

그러나 지금까지 제작했던 셀룰로오스 EAPap 의 두께는 약 15 μm 으로서 작동기의 강성을 키우려면 두께를 더 키워야 하는데 두께를 키우기 위해 제조 공정상 인자들을 조정하는데 어려움이 있었다. 본 논문에서는 기존의 생체모방 종이작동기로 사용되는 셀룰로오스 필름의 두께를 증가시키기 위한 제조 방법 및 조건선정 그리고 필름의 두께가 증가한 셀룰로오스의 특성 분석을 수행하였다.

2. 셀룰로오스 EAPap 의 제조

Fig. 1 은 셀룰로오스 EAPap 의 제조과정을 나타낸다. 셀룰로오스 용액제조와 필름 제조 및 전극 제조 공정으로 이루어진다.

2.1 셀룰로오스 용액 제조

1.5wt%의 셀룰로오스 용액을 제조하기 위해서 DMAc(N, N-dimethylacetamide)와 염화리튬(LiCl, Lithium Chloride)를 용제로 사용하여 셀룰로오스 펄프를 용해시킨다. 셀룰로오스 용액 제조 과정은 다음과 같다. 우선 중합도(degree of polymerization) 값이 4500 인 셀룰로오스 펄프와 염화리튬 내의

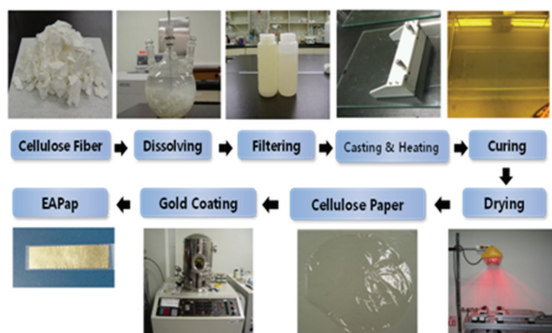


Fig. 1 Fabrication process of EAPap

수분을 제거하기 위해 셀룰로오스 펄프와 염화리튬을 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 2 시간 동안 건조시킨다. 셀룰로오스 펄프와 염화리튬의 건조 후, 셀룰로오스 펄프, 염화리튬, DMAc 의 무게 비율이 1.5:8:90 이 되도록 준비한다. 다음으로 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 DMAc 에 염화리튬을 1 시간 동안 용해시킨 후, 셀룰로오스 펄프를 DMAc-염화리튬 용제에 첨가한다. 셀룰로오스 펄프를 용제에 넣은 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 분 동안 교반 시킨 후 24 시간 동안 실온에서 교반 과정을 거친다. 다음으로 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6 시간 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 동안 교반을 계속한다. 실온 교반 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6 시간 동안 셀룰로오스 용액을 교반시킨 후 마지막으로 실온에서 24 시간 동안 교반 과정을 거친다. 교반 과정을 끝낸 후 셀룰로오스 펄프가 DMAc-염화리튬에 완전히 용해될 수 있도록 셀룰로오스 용액은 3 주 동안 실온에 보관한다. 마지막으로 3 주 동안 보관된 셀룰로오스 용액에서 완전히 용해되지 않은 셀룰로오스 펄프와 염화리튬을 제거하기 위해 원심분리기를 이용한 불순물 제거 과정을 거치면 셀룰로오스 용액이 완성된다.

2.2 EAPap 제조

준비된 셀룰로오스 용액을 유리판 위에 붓고 닥터 블레이드 (Doctor blade)를 이용하여 1500 μm 두께로 셀룰로오스 용액을 유리판 위에 도포한다. 기존의 셀룰로오스 필름 제작 과정에서는 유리판 위에 약 800 μm 두께로 셀룰로오스 용액을 도포하지만, 본 논문에서는 기존의 셀룰로오스 필름보다 두께를 증가시키기 위해 800 μm 에서 1500 μm 두께로 셀룰로오스 용액을 유리판 위에 도포하였다. 1500 μm 두께로 용액을 도포하여 필름을 만드는 경우, 필름 표면에 작은 구멍들이 발생하여 거친 표면이 생성되었다. 이러한 표면 개선 문제를 해결하기 위해 셀룰로오스 용액이 1500 μm 두께로 도포 된 유리판을 가열판에 올려놓고 가열하였다. 가열 조건을 찾기 위해 40, 60, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20, 40, 60 분 동안 필름을 가열했다. 하지만 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열할 경우 제조된 필름의 표면에 주름이 생겼다. 또한 20, 40 분 동안 가열 필름간의 명확한 특성 구별이 이루어 지지 않아 가열 시간을 30, 60 분으로 변경했다. 최종적으로 유리판의 가열온도는 40, 60 $^{\circ}\text{C}$, 가열시간은 30 분, 60 분으로 결정하였다.

다음으로 이소 프로필 알코올(IPA, Isopropyl alcohol) 과 증류수 (DI water, Deionized water)를

50:50 부피비율로 섞은 용액에 셀룰로오스 용액이 도포된 유리판을 24 시간 보관하여 셀룰로오스 용액 내의 이온들을 제거하고 셀룰로오스 용액이 고형화 되도록 한다. 이 과정을 큐어링(Curing)과정이라 한다. 다음으로 증류수만을 사용하여 24 시간 동안 큐어링 과정을 한번 더 거친다. 큐어링 과정을 거쳐 고형화된 셀룰로오스 필름을 스트레칭(Stretching) 장비로 인장력을 가하여 초기 길이의 1.5 배가 되도록 셀룰로오스 필름의 길이를 늘린다. 마지막으로 셀룰로오스 필름의 길이를 늘린 상태에서 적외선 램프로 셀룰로오스 필름을 건조시켜 생체모방 종이작동기 필름을 완성한다. 유리판의 가열온도, 가열시간에 따라 총 4 종류의 셀룰로오스 필름이 제작되었으며 기존의 800 μm 두께로 도포하여 제작된 필름까지 포함하여 총 5 종류의 셀룰로오스 EAPap 을 제작하였다.

3. 셀룰로오스 필름의 특성 분석

3.1 셀룰로오스 필름의 두께 측정

1500 μm 두께로 캐스팅 후 가열판에 40, 60°C 에서 각각 30 분, 60 분 동안 가열하여 제작된 셀룰로오스 필름과 가열과정 없이 800 μm 두께로 캐스팅된 기존의 셀룰로오스 필름의 두께를 비교하기 위해 마이크로미터로 각 필름의 두께를 측정하였다 (Fig. 2). 40°C에서 30 분 동안 가열한 필름은 평균 약 51 μm, 60°C에서 30 분 동안 가열한 필름은 약 45.8 μm, 40°C에서 60 분 동안 가열한 필름은 약 38.9 μm, 60°C에서 60 분 동안 가열한 필름은 약 25.2 μm, 그리고 가열 없이 800 μm 두께로 캐스팅된 기존의 필름의 두께는 약 13.1 μm 로 측정되었

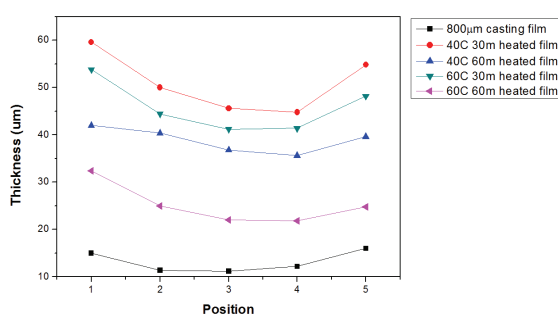


Fig. 2 Thickness measurement graph for 1500 μm casting cellulose films heated at 40, 60°C for 30, 60 min respectively and 800 μm casting film with no heating

다. 가열하여 제작된 필름의 경우, 가열온도와 시간을 곱한 즉, 필름이 받은 총 열량에 따라서 필름의 두께가 감소하는 경향을 확인할 수 있으며, 가열 시간과 온도에 따라서 800 μm 두께로 캐스팅된 필름보다 최대 약 4 배로 두께가 증가한 필름을 제작할 수 있음을 확인할 수 있다.

가열 온도와 가열 시간에 따라 필름의 두께가 감소하는 이유는 유리판에 캐스팅된 셀룰로오스 용액의 점도 변화 때문이다. 앞서 언급했듯이, 가열 온도와 시간을 곱한 총 열량에 따라서 필름의 두께가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 셀룰로오스 용액이 많이 가열 될수록 용액의 점도가 감소하게 되고 결과적으로 유리판 위의 셀룰로오스 용액 두께가 감소하게 되는 필름이 제조되었다.

3.2 TGA 를 통한 셀룰로오스 성분 분석

가열 과정을 거쳐서 제작된 셀룰로오스 필름의 성분 변화 여부를 TGA(Thermal Gravitational Analysis) 를 통해 확인하였다 (Fig. 3). 필름의 두께가 증가했기 때문에 800 μm 로 캐스팅된 필름보다 셀룰로오스 용매인 DMAc 와 염화리튬 같은 셀룰로오스 이외의 불순물이 필름 내부에 더 많이 존재하는지를 확인하기 위해 TGA 분석을 통해 불순물의 비율을 확인하였다. 셀룰로오스가 약 280°C에서 연소하는 점을 고려한다면, 280°C에서 감소한 약 10wt%의 질량백분율은 셀룰로오스 필름의 불순물로 생각할 수 있다. 결과그래프에서 질량백분율이 급감하는 온도인 280°C 부근에서 발생한 질량백분율의 감소율은 약 10wt% 내외로 5 개의 필름 모두 유사한 결과를 나타냈다. 또한 280°C 이후의 온도에서는 필름의 질량백분율이 급감하는 현상을 모든 필름

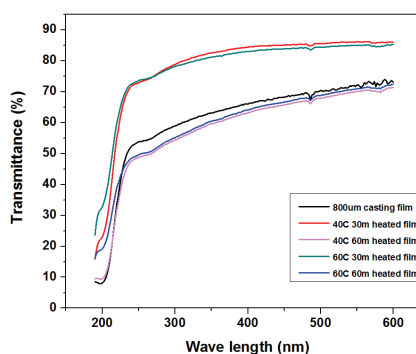


Fig. 3 TGA graph for 1500 μm casting cellulose films heated at 40, 60°C for 30, 60 min respectively and 800 μm casting film with no heating

에서 확인 할 수 있는데, 이는 필름의 주성분인 셀룰로오스가 연소했음을 의미한다. TGA 분석에서는 가열되어 제작된 필름과 기존의 필름에서 불순물의 비율이 매우 유사함을 확인 할 수 있었다.

3.3 UV-visible spectrum 을 통한 필름의 투명도 분석

셀룰로오스 필름은 유연성 외에 투명성을 가진 재료이다. 가열 과정을 거쳐 제작된 필름의 경우, 가열 과정에 의한 투명도의 영향을 살피기 위해 필름의 투명도를 측정했다 (Fig. 4). 40°C에서 30 분 동안 가열한 필름은 약 85.5%, 60°C에서 30 분 동안 가열한 필름은 약 84.3%, 60°C에서 60 분 동안 가열한 필름은 약 68%, 40°C에서 60 분 동안 가열한 필름은 약 67.1%, 그리고 800 μm 두께로 캐스팅된 기존의 필름은 약 69.7%의 투명도를 나타냈다.

실험 결과, 가열 온도에 관계없이 30 분 동안 가열한 경우, 투명도가 약 15% 증가함을 확인했다. 반면, 60 분 동안 가열한 필름은 기존의 필름보다 약 1~2%의 투명도가 감소함을 확인했다. 실험 결과, 가열 온도와 관계없이 가열 시간에 따라 필름의 투명도가 결정되었다. 가열 시간이 30 분인 필름은 투명도가 증가했지만, 가열 시간이 60 분인 필름은 투명도가 800 μm 두께로 캐스팅된 필름보다 약 1~2% 감소했다. 셀룰로오스 용액을 공기 중에 오랫동안 노출할 경우 용액이 불투명하게 응고되는 현상이 발견된다. 이를 고려한다면, 가열 시간이 60 분인 필름이 60 분 동안의 가열 과정의 공기 노출로 인해 필름의 투명도가 감소했을 것으로 사료된다.

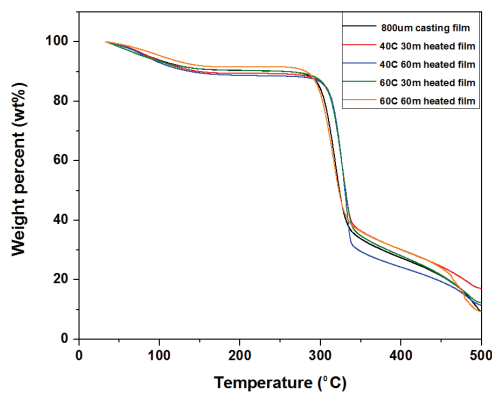


Fig. 4 UV-transmittance graph for 1500 μm casting cellulose films heated at 40, 60°C for 30, 60 min respectively and 800 μm casting film with no heating

3.4 Pull test 를 통한 필름의 탄성계수와 압전 상수 측정과 굽힘 강성 계산

셀룰로오스는 압전성을 지닌 전기활성 고분자 재료이다. 1 cm * 4 cm 크기의 샘플을 pull test 를 통해서 두께 증가와 필름 제작 과정에서 추가된 가열과정에 의한 압전성의 영향을 알아보기 위해 가열되어 제작된 필름의 압전성을 측정하였으며 재료의 기계적 성질을 알아보기 위해 탄성계수(Young's modulus)도 함께 측정했다 (Table 1). 실험은 1 cm * 4 cm 크기의 필름에서 진행되었다. 실험결과, 40°C에서 30 분 동안 가열한 필름의 압전상수가 약 2.96 pC/N 으로 가장 높게 측정되었다. 800 μm 두께로 캐스팅된 셀룰로오스 필름을 스트레칭 방향과 같은 방향으로 인장력을 가하여 압전상수를 측정할 경우, 압전상수 값은 5.9 pC/N 으로 알려져 있다.¹² 가열과정을 거친, 두께가 증가한 필름은 상대적으로 압전성이 감소함을 확인했다. 이는 필름 두께가 증가함에 따라서 압전상수 값이 감소한 것으로 사료된다. 그리고 탄성계수 측정 결과, 가열된 필름은 탄성계수가 약 6.5 GPa 인 800 μm 캐스팅 필름보다 높은 탄성계수 값을 가졌으며 40°C에서 가열된 필름의 탄성계수가 60°C에서 가열된 필름보다 높은 값을 얻었다. 제작 과정에서 셀룰로오스 필름은 인장력으로 인해 1.5 배의 길이 증가가 발생한다. 즉, 셀룰로오스 필름은 등방성 재료가 아니기 때문에 두께 증가로 인해 탄성계수가 증가했으며 60°C에서 가열될 경우 지나친 가열로 인해 재료에 지나친 열변형을 가하여 탄성계수가 감소한 것으로 사료된다.

Table 1 Comparison of Young's modulus and Piezoelectric charge constant for 1500 μm casting cellulose films heated at 40, 60°C for 30, 60 min and no heated film, respectively

Heating condition	Young's Modulus (GPa)	Piezoelectric charge constant (pC/N)
40°C 30 m	10.27±0.71	2.96±1.88
40°C 60 m	11.13±0.97	1.52±0.46
60°C 30 m	9.45±0.15	1.26±0.08
60°C 60 m	9.75±0.45	3.03±0.02
800 μm casting (No heating)	6.59±0.26	5.9

측정된 두께와 탄성계수를 이용하여 가열된 필름과 800 μm 두께로 캐스팅된 셀룰로오스 필름의 굽힘 강성 계수를 계산했다.

$$k_b = \frac{EI}{L} = \frac{bh^3E}{12L} \quad (1)$$

여기서 E = 탄성계수, L = 길이(4 cm), I = 단면의 관성모멘트, b = 폭(1 cm), h = 두께이다. 800 μm 두께로 캐스팅된 필름과 가열된 필름의 강성계수를 비교하면 40°C, 30 분 가열한 필름은 평균 약 92 배, 60°C, 30 분 가열한 필름은 약 44 배, 40°C, 60 분 가열한 필름은 약 61 배, 60°C, 60 분 가열한 필름은 약 10.5 배 탄성계수가 증가하였다 (Table 2). 필름의 두께뿐만 아니라 탄성계수 또한 증가했기 때문에 가열된 필름의 굽힘 강성 계수가 800 μm 두께로 캐스팅된 필름보다 높은 값을 갖는다.

4. 결론

기존의 셀룰로오스 필름의 두께를 증가시키기 위해 800 μm 에서 1500 μm 로 캐스팅 두께를 증가시키고 40, 60°C에서 30 분, 60 분 동안의 가열과정을 추가하여 셀룰로오스 필름을 제작하였다. 필름의 두께는 51 μm 까지 증가했으며, TGA 분석결과 불순물 함유 비율은 기존의 필름과 비슷했다. 그리고 30 분 동안 가열한 필름은 뛰어난 투명도를 나타냈고, 두께가 증가한 필름의 압전성은 기존의 필름보다 감소했으며 탄성계수는 9~11 GPa 로 증가하는 경향을 나타내었다. 특성 분석 결과, 40°C에서

Table 2 Comparison of bending stiffness for 1500 μm casting cellulose films heated at 40, 60°C for 30, 60 min and no heated film, respectively

Heating condition	Bending stiffness (N/m)
40°C 30 min	283.8×10 ⁻⁷
40°C 60 min	136.4×10 ⁻⁷
60°C 30 min	189.1×10 ⁻⁷
60°C 60 min	32.5×10 ⁻⁷
800 μm casting (No heating)	3.1×10 ⁻⁷

30 분 동안 가열과정을 거쳐서 제작된 필름이 가장 좋은 투명도와 탄성계수 그리고 압전성을 가진 필름으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 도약연구 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Wikipedia, "Electroactive polymers," http://en.wikipedia.org/wiki/Electroactive_polymer
2. Bar-Cohen, Y., "Electro-active polymers: current capabilities and challenges," Proc. of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, 2002.
3. Bar-Cohen, Y., "Electroactive Polymers as Artificial Muscles- Capabilities, Potentials and Challenges," NTS Inc., 2000.
4. Bar-Cohen, Y., Leary, S., Shahinpoor, M., Harrison, J. O., and Smith, J., "Electro-Active Polymer (EAP) Actuators for Planetary Applications," Proc. of SPIE's Annual International Symposium on Smart Structures and Materials, 1999.
5. Lallart, M., Cottinet, P.-J., Guyomar, D., and Lebrun, L., "Electrostrictive Polymers for Mechanical Energy Harvesting," J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 50, No. 8, pp. 523-535, 2012.
6. Kim, J. and Yun, S., "Discovery of cellulose as a smart material," Macromolecules, Vol. 39, No. 12, pp. 4202-4206, 2006.
7. Jang, S., Yang, S. Y., Ko, H.-U., Kim, D., Mun, S., Kang, J., Jung, H., and Kim, J., "Cellulose based Electro-Active Paper Actuator: Materials and Applications," J. Korean Soc. Precis. Eng., Vol. 28, No. 11, pp. 1227-1233, 2011.
8. Kim, J.-H., Yun, G.-Y., Kim, J.-H., and Kim, J., "Piezoelectric paper speaker using a regenerated cellulose film," Proc. of the SPIE Smart Materials and Nanotechnology, 2009.
9. Kim, J., Lee, H., Kim, H. S., and Kim, J., "Vibration Sensor Characteristics of Piezoelectric Electro-active Paper," Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 21, No. 11, pp. 1123-1130, 2010.

10. Yun, S. and Kim, J., "Multi-walled carbon nanotubes-cellulose paper for a chemical vapor sensor," *Sensors and Actuators B*, Vol. 150, No. 1, pp. 308-313, 2010.
11. Yun, S., Jang, S.-D., Yun, G.-Y., Kim, J.-H., and Kim, J., "Paper transistor made with covalently bonded multiwalled carbon nanotube and cellulose," *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No. 10, Paper No. 104102, 2009.
12. Yun, K. J., Kim, J. H., and Lee, S. G., "Material characterization of cellulose piezoelectric paper made by automated process," *Proc. of KSPE Autumn Conference*, pp. 411-412, 2009.