

전도성 형상 기억 폴리우레탄 작동기의 개발 및 응용

백일현^{*}·구남서^{**}·정용채^{***}·조재환^{****}

Development and Application of Conducting Shape Memory Polyurethane Actuators

Il Hyun Paik^{*}, Nam Seo Goo^{**}, Yong Chae Jung^{***} and Jae Hwan Cho^{****}

Abstract

This paper presents the actuation performance of a conducting shape memory polyurethane (CSMPU) actuator. We introduced a concept of shape memory polyurethane activated by electric power while conventional shape memory polyurethanes are activated by external heat source. A conducting shape memory polyurethane actuator was manufactured by adding carbon nano-tube to conventional shape memory polyurethane. The main problem of the previous CSMPU was bad dispersion of carbon nano-tubes in polyurethane. In this paper, we have tried to find manufacturing method to solve the dispersion problem. With a lot of elaborate works, we have developed conducting shape memory polyurethane actuator with good electrical performance. The actuation performance of the developed conducting shape memory polyurethane actuator was measured and assessed.

Key Words: conducting shape memory polyurethane, smart structure, carbon nano-tube.

1. 서 론

전도성 형상 기억 폴리우레탄은 스마트 작동기로서의 개발 가능성이 매우 높은 재료이다 [1,2,3]. 이러한 가능성을 바탕으로 이전의 연구에서는 일반적인 형상기억폴리머에 카본나노튜브를 혼합하여 전기가 흐를 수 있는 전도성 형상기억 폴리우레탄을 연구, 개발하였다. 그리고 일반적인 형상 기억 폴리머가 외부 열원에 의해 온도 조절이 되는 것에 비해 전도성 형상기억 폴리우레탄은 전류에 의하여 자체 발열이 되고 따라서 효율적 작동 제어의 가능성이 매우 높음을 발견하였다 [4]. 그러나 지금까지의 연구 결과에서 지속적으로 발생해온 핵심적인 문제점은 전도성 형상기억 폴리우레탄내부에 분포한 카본나노튜브의 분산도가 낮아 전기적 특성이 우수하지 못했다는 점이

다. 따라서 시편의 전기저항을 측정하더라도 시편 전체적으로 고르지 못하고 측정 지점마다 저항치가 다르게 측정되는 현상이 발생하여 각종 실험을 진행하는 데에 큰 방해요인으로 작용하였다. 이러한 문제로 인하여 작동기의 성능 시험에 적합한 시편을 제작할 수 없었으며, 작동 시연조차 불가능하였다.

본 연구에서는 전도성 형상 기억 폴리우레탄 내부의 카본나노튜브가 높은 분산도를 지닐 수 있도록 하는 방법을 연구하였다. 그리고 분산도가 향상된 전도성 형상 기억 폴리우레탄 시편을 제작하고, 시편의 기본 물성치 뿐만 아니라 다양한 전기적 특성과 작동 성능을 측정하였다. 전기적 특성을 검출하기 위하여 아래와 같은 세 가지 종류의 실험을 수행하였으며, 이와 더불어 작동 기로서의 성능을 측정하기 위하여 작동력 (Blocking Force)과 작동면위와의 상관관계 측정 실험을 수행하였다.

* 건국대학교 대학원 항공우주공학과

** 건국대학교 기계항공공학부, 교신저자 (e-mail:nsgoo@konkuk.ac.kr)

*** 건국대학교 대학원 섬유공학과

**** 건국대학교 섬유공학과

2. 전도성형상기억폴리우레탄의 제조

그림1은 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 제조 과정을 보여준다. polycaprolactonediol (PCL), 4,4'-methylene bis (phenylisocyanate) (MDI)와 1,4-butanediol (BD)의 양을 조절하면서 pre-polymerization 방법을 통해 전도성 형상 기억 폴리우레탄이 합성된다. PCL은 소프트 세그먼트로 작용하며 MDI와 BD는 하드세그먼트로 작용하게 된다. 먼저, MDI (Junsei Chemical Co.)와 PCL (Solvay Co., MW=3,000 g/mol)을 교반기가 장착된 four-neck cylindrical vessel 내에서 80°C로 90분 동안 반응시킴으로써 프리폴리머가 만들어진다. 그리고 사슬연장자(chain extender)로써 BD (Duksan Chemical Co.)를 110°C에서 150분동안 프리폴리머에 조금씩 첨가하면서 반응시킨다. 마지막으로 폴리우레탄을 물로 세척하고 건조기에서 건조시킨다.

최적의 혼합비율로써, 4 : 1 : 3 (MDI : PCL : BD) molar ratio를 사용하였으며 30wt% 하드세그먼트를 지닌 시편을 제작하였다. 전도성 형상 기억 폴리우레탄은 이 과정에서 폴리우레탄에 다중벽 카본나노튜브(multi-walled carbon nano-tube)를 첨가함으로써 얹어진다. 사용된 MWCNT의 직경은 10-20nm이며 일진화학에서 제공하였다. 이것은 에탄올에서 2시간동안 high-energy sonication 처리가 되었다. 이러한 방법으로 제작된 전도성형상기억폴리우레탄은 마지막으로 melting press machine에 의해 압착됨으로써 필름 형태의 시편으로 완성된다.

본 연구에서는 최적의 시편을 만들어내기 위하여 많은 다양한 경우를 시도하였으며, MWCNT의 혼합량을 3% ~ 10%의 범위 내에서 변화시켰다. 그리고 하드세그먼트는 25%-40%의 범위 내에서 변화시켰으며 MWCNT의 분산도를 증가시키기 위하여 표면 개질 및 high-energy sonication 처리의 유무에 따른 차이점을 관찰하였다. 그 결과, HS 30%, PCL MW 3000 g/mol, MWCNT 7wt% (sonicated and raw CNT)의 조건을 갖는 최적의 시편을 제작할 수 있었으며 이것으로 각종 실험을 수행하였다.

표1은 최적의 시편으로 측정한 전도성형상기억 폴리우레탄의 기본 물성치를 보여준다. attenuated total reflectance 가 장착된 Jasco FT-IR 300E를 이용하여 FT-IR spectroscopic 측정을 하였고, 이 측정으로부터 표면 개질된 나노튜브 안에서 carboxylic acid 그룹(peaks at 1729 cm⁻¹)이 존재한다는 것을 확증할 수 있었다. 그리고 그것은 개질되지 않은 탄소나노튜브에서는 나타나지 않았다. 또한, TA instrument 2010 DSC (Du Pont)를 이용하여 전이온도를 알기내기 위한 differential scanning calorimetric 측정을 수행하였다. 샘플들은 수소 대기 내에서 상온에서 용융점까지 10°C/min

의 비율로 가열되었다. 비접촉 방식으로 온도를 측정하기 위하여 digital multi-meters (M-4660, DM-7241, and METEX)가 사용되었다. 전이온도가 이전 연구에서 얻어진 38.7°C 보다 다소 높은 40.8°C 임을 확인하였다. 탄성계수를 포함하여 대부분의 기초물성치는 종전의 CSMPU와 거의 흡사하였다.

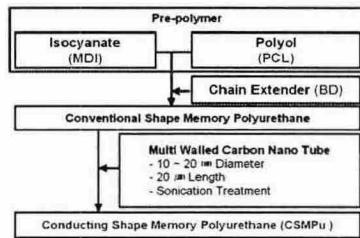


그림 1 전도성형상기억폴리우레탄의 제조 과정

표 1 분산도가 향상된 CSMPU의 기초 물성치

MWCNT (%)	Modifica-tion	Sonica-tion	T _t (°C)	Enthalpy of Melting (J/g)	Modulus (MPa)
3	×	O	39.8	23.3	43.51
5	×	O	40.6	21.6	43.81
7	×	O	40.8	22.4	44.20
5	O	O	36.7	7.6	36.65
10	O	O	35.8	9.3	42.83

3. 실험 준비

3.1 전기적 특성 검출 실험

2장에서 설명한 경험적으로 최적화된 합성 방법을 통하여 제작한 전도성형상기억 폴리우레탄의 전기적 특성을 알아보기 위하여 아래와 같은 세 가지 실험을 수행하였다.

- ① 시편의 온도 증가에 따른 저항의 변화
- ② 시편의 신장에 따른 저항의 변화
- ③ 특정 온도 증가(자체발열)에 요구되는 시간

그림2는 전기적 특성을 측정하기 위하여 사용된 실험 장비를 보여 준다 [5]. 그림3은 실험장비 내에서 고정된 전도성형상기억폴리우레탄 시편부분만을 확대하여 보여주고 있다. 시편의 표면에는 표면온도를 측정하기 위한 열전대가 접촉되어 있고 디지털온도계로 수치를 읽을 수 있다. 디지털멀티미터는 시편에 흐르는 전류를 측정하는데 사용되었다. 그림2에는 표시되지 않았지만 전원 공급기로써 직류 파워 서플라이를 사용하였다. 실험장비 자체의 마찰저항을 최소화하기 위하여 리니어 베어링을 슬라이딩 지그로 사용하였다.



그림 2 전기적 특성 검출용 실험 장비



그림 5 와이어 지지용 롤러

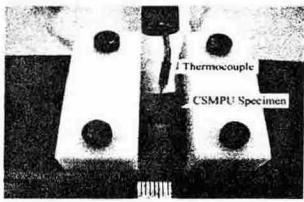


그림 3 시편 및 고정용 지그

3.2 작동 성능 측정 실험

전도성형상기억 폴리우레탄의 작동성능을 알아보기 위하여 아래와 같은 두가지 실험을 실시하였다.

- ① 작동력 (blocking force) : 실험장비 내의 페이로드 (Payload) 증가에 따른 작동 변위 측정
- ② 길들이기 과정시 요구되는 초기신장력 (initial elongation force): 초기신장에 요구되는 외부힘의 변화 측정

그림 4는 와이어와 내부슬라이더를 보여준다. 내부슬라이더는 와이어를 통해 페이로드 (무게추) 까지 연결되어 있으며, 페이로드의 하중은 와이어를 통하여 내부슬라이더를 당기게 되고 내부슬라이더에 연결된 CSMPU 시편을 신장시키려는 힘으로 작용한다. 그림 5는 실험테이블 모서리에 설치된 롤러이며 와이어는 이 롤러를 통해 바닥면 방향으로 꺾인 후 무게추로 연결된다. 그림 6은 와이어 끝에 연결된 페이로드의 모습이다. 무게추를 50g씩 추가함으로써 일정하게 페이로드를 증가시키면서 실험을 수행하였다.

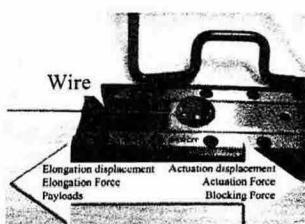


그림 4 작동력 테스트 실험장비

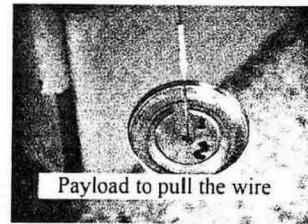


그림 6 페이로드용 무게추 (인장력 발생)

4. 결과 및 토의

4.1 전기적 특성 검출 실험 결과

4.1.1 저항 대 온도

그림 7에서 알 수 있듯이, 온도가 12 °C에서 34 °C까지 변하는 동안 시편의 저항 및 고유저항은 거의 일정하였다. 25 °C 부근에서 저항이 감소하기 시작하는 경향을 보이지만 실험장비 설치상의 오차 범위 내에 있는 것으로 간주하였다. 저온에서 시편을 슬라이딩 지그에 장착할 때, 현실적으로 시편은 자중에 의하여 약간의 처짐 현상을 보이게 된다. 전류를 가하여 온도가 증가함에 따라 수축 변형이 발생하고, 그 결과 처짐 현상은 곧 사라진다. 그러므로 엄밀히 말하자면, 초기 설치시의 시편길이보다 온도증가 후의 시편길이가 짧아진 셈이므로 이러한 원인에 의하여 25°C 부근에서부터 전기저항이 감소한 것으로 여겨진다. 실험 온도 변화를 전이온도 이하에서만 실시한 이유는 그 이상의 온도에서는 시편이 손상되거나 파괴되었기 때문이다.

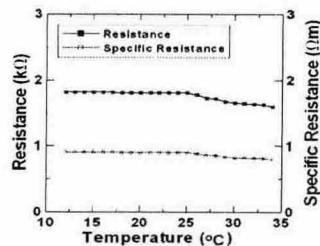


그림 7 저항(비저항) 대 온도

4.1.2 저항 대 신장

그림 8에서 알 수 있듯이, 신장률이 100%까지 증가하는 동안 저항 및 고유저항은 약 300%까지 증가하였다. 100%이상 신장을 시도하였을 때는 시편이 손상되거나 파괴되었기 때문에 100%이하에서만 실험을 수행하였다. 30% 신장 이하에서 저항과 고유저항의 감소 현상이 보였으며 원인은 현재 연구 중이다.

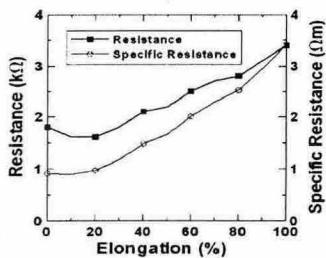


그림 8 저항(비저항) 대 신장

4.1.3 전류(온도) 대 시간

그림 9에서 보이듯이, 온도가 22°C에서 32°C까지 변하는 동안 전류는 10mA로 거의 일정하였다. 그러나 실제로는 전류가 아주 약간 증가하였으며, 이것은 그림 7에서 보았던 것처럼 온도가 증가하자 전기저항이 감소했기 때문이다. 이 실험을 수행하는 동안 공급된 전압은 일정하였으며, 50초 동안 약 10mA로 약 10°C를 증가시킬 수 있었다.

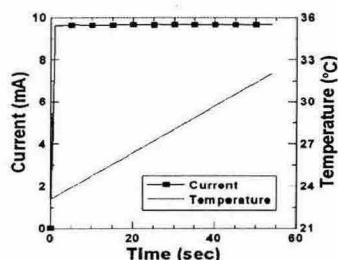


그림 9 전류(온도) 대 시간

4.2 작동 성능 측정 실험

4.2.1 작동변위 대 작동력 (blocking force)

작동력의 크기는 앞서 실험장비 설명에서 설명하였듯이, 페이로드로 작용하는 무게주의 하중과 동일하다. 그림 10에서 우리는 페이로드가 증가함에 따라 작동변위가 줄어드는 것을 발견하였다. 작동변위와 작동력 간의 관계는 거의 선형적이며 반비례한다. 점선은 최소차승법으로 얻어낸 근사화 직선이다. 이 실험에서 시편은 650gf의 작동력까지 보였으며, 그 이상에서는 손상되거나 파괴되었다.

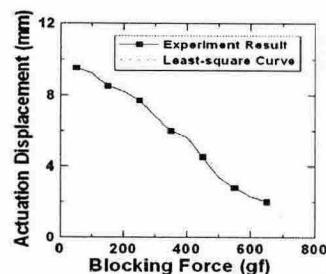


그림 10 작동변위 대 작동력

4.2.2 반복 작동에 따른 요구 초기신장력 변화

요구 초기신장력이란 작동기의 작동(수축)을 위하여 시편을 초기 신장시킬 때 요구되는 외력을 의미한다.

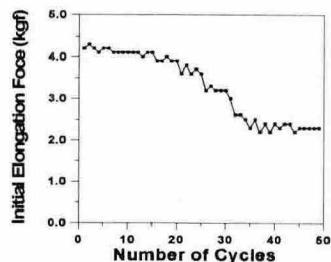


그림 11 반복 작동에 따른 요구 초기신장력 변화

그림 11에서 볼 수 있듯이 폴리우레탄의 특성상 요구 초기신장력은 초기 신장 회수가 증가함에 따라 점차 줄어들게 된다. 약 30회까지는 요구 초기신장력이 계속 줄어들다가 그 이후부터는 일정하게 유지된다. 이러한 일련의 과정을 시편의 길들이기 과정으로 부르기로 하였다.

5. MAV 조종면 제어

그림 12, 13에서 보이는 것처럼 BATWING으로 알려진 건국대학교 항공우주공학과 초소형비행체의 조종면에 전도성형상기억폴리우레탄 작동기를 설치하였다. 그리고 직류전원공급기를 이용하여 전도성형상기억 폴리우레탄을 자체 발열시켜서 작동(수축)을 유도하고 조종면 작동 실험을 수행하였다.



그림 12 조종면 작동 실험용 MAV

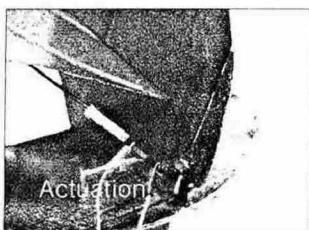


그림 13 작동 중인 MAV 조종면

6. 요 약

본 논문에서는 MWCNT 분산도가 증가된 새로운 전도성 형상 기억 폴리우레탄을 연구하였고 전기적 특성을 검출하기 위한 실험과 작동 성능을 측정하기 위한 실험들을 수행하였다. 전이온도 이하 범위에서의 온도변화에 따른 저항변화는 거의 없었으며, 시편이 100% 신장됨에 따라 저항값도 100% 증가하였다 (비저항 300% 증가). 작동 범위는 페이로드가 증가함에 따라 선형적으로 줄어들었다. 그리고, CSMPU 작동기의 보다 세부적인 특성 및 성능을 알기 위해서는 더 많은 연구와 실험이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 기초과학연구사업 중 깊은과학자 연구활동지원 연구사업 (R01-2005-000-10729-0)의 지원으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) N.S. Goo, I.H. Paik, K.J. Yoon, Y.C. Jung, and J.W. Cho, "Actuation of MAV Control Surface using Conducting Shape Memory Polymer Actuator," *Proceedings of 11th SPIE International Symposium on Smart Structures and Materials*, San Diego, CA, USA, March 2004.
- (2) I.H. Paik, N.S. Goo, K.J. Yoon, Y.C. Jung, and J.W. Cho, "Electric Resistance Property of a Conducting Shape Memory Polyurethane

- Actuator," *Key Engineering Materials*, in press.
- (3) I.H. Paik, N.S. Goo, K.J. Yoon, Y.C. Jung, and J.H. Cho "Basic Study on Conducting Shape Memory Polymers as Active Actuators," *Proceedings of the 2004 KSAS Spring Conference*, pp.438-442, 2005 (in Korean).
 - (4) R.F. Gordon, "The Properties and Applications of Shape Memory Polyurethanes," *Mat. Tech.*, Vol. 8, pp. 254-258, 1993.
 - (5) ASTM D 4496, "Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials," *ASTM International*.