

Fluoroalkyl Methacrylate/Acrylic Acid/2-HEMA 공중합체로 제조한 IPMC의 구동 특성에 미치는 가교의 영향

정한모[†] · 라영수

울산대학교 화학과

(2005년 5월 16일 접수, 2005년 7월 15일 채택)

The Effect of Crosslinking on the Actuation of Electroactive IPMC Prepared with Fluoroalkyl Methacrylate/Acrylic Acid/HEMA Copolymer

Han Mo Jeong[†] and Young Soo La

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received May 16, 2005; accepted July 15, 2005)

초록 : Fluoroalkyl methacrylate, 아크릴산, 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공중합한 불소화 아크릴계 이온성 고분자로 제조한 이온성 고분자-백금 복합재료(IPMC)의 구동력을 증대시키기 위하여, HEMA의 OH기를 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane으로 가교하였다. 가교반응에 의하여 IPMC의 수분흡수가 감소하면서, 기계적 강도, 구동력이 증가함을 관찰하였다. 그러나 IPMC의 구동성, 즉 외부 전위에 의한 변위와 전류량은 가교에 의해 감소하였다.

Abstract: In order to enhance the actuation force of ionic polymer-metal composite (IPMC) made with the acrylic copolymer of fluoroalkyl methacrylate, acrylic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), the hydroxy group of HEMA was crosslinked with 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane. The water uptake was reduced and the mechanical strengths and the actuation force of the membrane was improved by crosslinking. However, current and deformation responses of IPMC were decreased by crosslinking.

Keywords: ionic polymer-metal composite(IPMC), fluorinated acrylic ionomer, electroactive, crosslinking, actuation force.

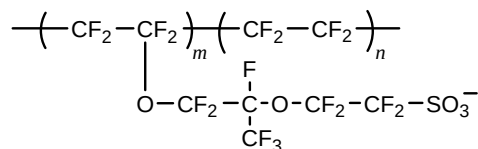
1. 서론

이온성 고분자-백금 복합재료(Ionic polymer-platinum composite, IPMC)는 얇은 고분자 필름의 양쪽면에 화학환원법으로 백금 전극을 도포한, 전기활성고분자(electroactive-polymer, EAP)의 한 종류로 소형구동체(actuator), 센서 등으로 이용될 수 있다.¹²

IPMC의 양 전극 사이에 전압을 가하면 이온성 고분자 사슬에 공유결합으로 고정된 음이온은 이동할 수 없으나, 이온 결합된 금속 양이온은 음극(cathode) 쪽으로 수화된 물 분자와 함께 이동하게 된다. 이에 따라 음극 쪽은 팽윤되게 되고, 양극(anode) 쪽은 수축되게 되므로 필름 형태의 IPMC는 양극 쪽으로 굽어지게 된다. IPMC는 10 V 이하의 비교적 낮은 외부 전압에 빨리 감응하며 변형량이 큰 장점을 가진다.³⁵ IPMC를 이용하여 가볍고 유연한 소형 구동체를 설계할 수 있으므로 의료 분야에서 생체 기능을 모사하는 인공근육으로 응용될 수 있으며, 마이크로 로봇, 마이크로 펌프 등에서도 이용될 수 있다.

Nafion(Chemical Structure 1)은 Du Pont에서 생산하는 불소화 이온성 고분자 물질로 tetrafluoroethylene과 긴 가지의 말단에 설펜산 혹은 카복실산의 이온기를 가진 불소화 비닐에테르를 공중합시켜 제조하

며, 소수성 매트릭스 내에서 말단의 이온성기들은 친수성의 나노 크기의 채널을 형성하므로 높은 이온전도성을 갖는다.⁶⁷ 따라서 대부분의 IPMC에 관한 연구에서 Nafion, 혹은 이와 유사한 물질들인 Asahi Glass의 Flemion, Asahi Chemical의 Aciplex 등을 사용하고 있다.⁸⁻¹¹

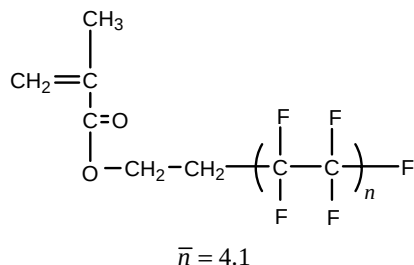


Chemical Structure 1

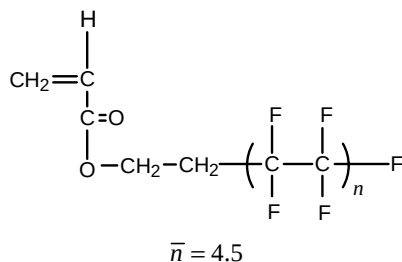
그런데 이들 고분자 재료들은 대부분 두께 0.1~0.3 mm 정도인 필름 형태로 판매되고 있으며, 용융가공이 되지 않는다. 따라서 용도에 적합한 모양으로 성형하여 기능을 극대화하는 것이 쉽지 않다.¹²

본 실험실에서는 Nafion을 대체하여 IPMC를 제작할 수 있으면서 용융가공이 가능한 고분자 재료를 찾기 위한 노력을 한 결과, 다음 Chemical Structure 2의 fluoroalkyl methacrylate(FMA), 혹은 다음 Chemical Structure 3의 fluoroalkyl acrylate(FA)를 아크릴산(AA)과 공중합하여 얻은 고분자로 IPMC를 제작할 수 있으며, Nafion으로 제작한 IPMC와 유사한 성능을 가짐을 보고한 바 있다.^{13,14}

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr



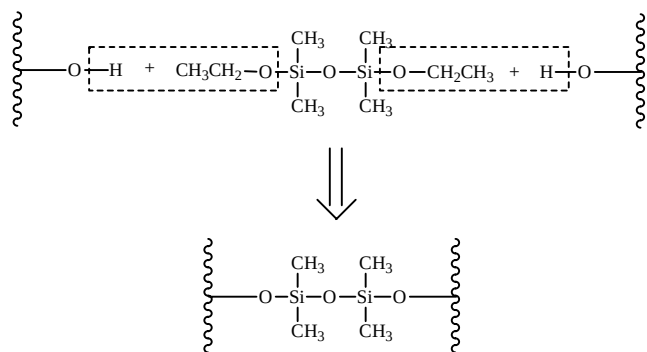
Chemical Structure 2



Chemical Structure 3

공중합체 중 AA 반복단위는 구동에 필수적인 이온기를 제공하나, AA 반복단위의 함량이 많은 경우 수분흡수량이 증가하여 제조된 IPMC의 기계적 강도가 감소하여 구동력이 저하하는 문제가 있다. 즉, 본 실험실에서 관찰한 바에 의하며, Nafion 117로 제조한 IPMC는 20 g-water/100 g-dry IPMC 미만의 물을 흡수하나, 본 실험실에서 합성한 불소화 아크릴계 공중합체는 약 100 g-water/100 g-dry IPMC의 물을 흡수하였다(Table 2 참조).⁹

본 연구에서는 불소화 아크릴계 공중합체의 수분흡수를 감소시켜 구동력을 증대시키기 위하여 가교를 도입하였다. 즉, FMA, AA와 함께 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공중합하고, HEMA의 OH기를 다음 Reaction Scheme 1과 같이 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(DTDS)과 반응시켜 가교를 도입하였다.¹⁵ 본 논문에서는 가교를 도입한 경우 필름의 물성변화와 IPMC의 구동성 변화를 관찰 기술하였다.



Reaction Scheme 1

2. 실험

2.1 불소화 아크릴계 공중합체의 합성 및 가교반응

Table 1. Acrylic Copolymer Used in This Study

Designation	Feed Composition (weight ratio)			Polymer Composition (weight ratio) ^a		
	FMA	AA	HEMA	FMA	AA	HEMA
PFMAH0	69.00	31.00	-	75.25	24.75	-
PFMAH1	68.32	30.69	0.99	66.13	32.14	1.73
PFMAH2	67.64	30.39	1.96	70.43	26.19	3.38
PFMAH3	66.99	30.01	2.91	67.99	26.94	5.07

^aDetermined by ¹H-NMR analysis.

Fluoroalkyl methacrylate(FMA, Zonyl TM, Du Pont), 아크릴산(AA, Aldrich), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, Aldrich)를 0.3 phr의 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei)을 라디칼 개시제로 사용하여 60 °C, 질소 기류 하에서 용매없이 피상중합하였다. 중합물은 잘게 부순 뒤 메탄올과 아세톤 속에서 각각 교반하여 미반응 단량체와 저분자량 물질들을 제거하면서 세척한 후 60 °C에서 진공건조하였다. 시료 명, 합성 recipe, 합성된 공중합체의 조성 등은 Table 1에 나타내었다. 합성된 공중합체는 165 °C에서 두께 0.20 mm의 필름 형태로 압축성형하였다.

제조된 필름은 25 °C 초순수에 하루 동안 담가 팽윤시킨 뒤, N, N-dimethylformamide(DMF, Aldrich)에 담가 가교시켰다. 즉, 공중합체 중 에 포함된 HEMA 반복단위에 부착된 OH기의 1.5배 당량에 해당하는 DTDS를 녹이고, 약간의 인산을 가하여 pH 5~6의 산성 조건으로 만든 25 °C DMF 용액에 필름을 하루 동안 담가 가교시킨 후, 110 °C를 유지한 진공건조기 속에서 24시간 건조하여 가교된 필름을 제조하였다.

2.2 IPMC의 제조

필름 양면에 백금 전극을 형성시킨 불소화 아크릴계 이온성 고분자-백금 복합재료(ionic acrylic copolymer-platinum composite, IPMC)는 화학 환원법으로 제조하였다.^{5,16} 가교한 필름을 이온을 제거한 초순수를 사용하여 수차례 세척하고, 상온의 초순수에 2일간 담가 팽윤시킨 뒤, 약 10⁻² M 농도로 tetraammine platinum(II) chloride hydrate, Pt(NH₃)₄Cl₂ · xH₂O(Aldrich)를 초순수에 녹인 50 °C 수용액에 3시간 담가 카복실산기의 H⁺이온을 백금 착이온으로 교환하였다. 교환된 백금 착이온을 NaBH₄(Aldrich)를 5 wt%로 녹인 수용액으로 40 °C에서 환원시켜 백금이 필름 표면에 석출된 IPMC를 제조하였다. 백금 착이온 교환과 환원 조작은 4차례 반복하여 충분한 두께의 백금이 표면에 석출되도록 하였으며, 3, 4번째의 환원 시에는 온도를 60 °C까지 높였다.

2.3 측정

합성한 공중합체 중 성분 단량체의 조성을 확인하기 위하여 핵자기공명분석(¹H-NMR)을 Varian Plus 300MHz NMR로 상온에서 하였다. 고분자는 trifluoroacetic acid에 녹여 측정하였다.

인장물성은 필름을 25 °C 초순수에 2일간 담가 팽윤시킨 후 인장시험기(Instron 4411)를 사용하여 측정하였다. 가로 10 mm, 길이 30 mm, 두께 0.20 mm인 시편을 사용하여, 인장속도 10 mm/min로 측정하였다.

압축성형한 필름과 IPMC의 수분흡수량은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 이 식에서 W_{wet}는 시료를 25 °C 초순수에 2일간 담가 팽윤시킨 뒤의 무게이고, W_{dry}는 팽윤한 시료를 다시 80 °C 진공오븐에서 2일간 건조한 후의 무게이다.⁶

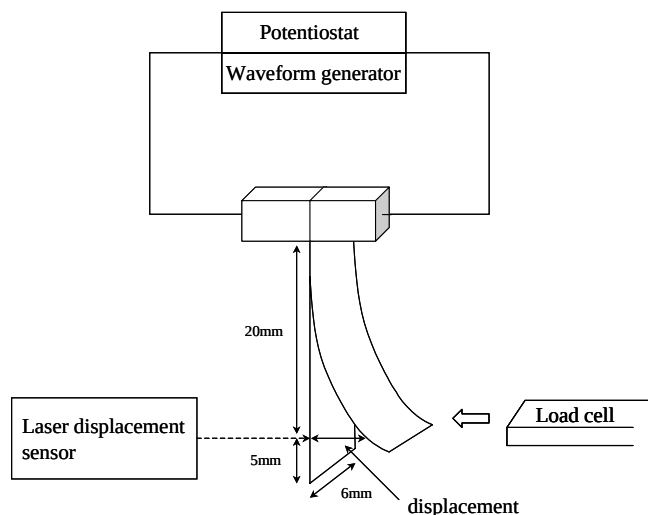


Figure 1. A schematic of displacement measuring system.

Water uptake(g - water / 100g - dry sample)

$$= \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

IPMC의 단면과 표면의 모폴로지는 건조한 상태에서 시료에 금을 sputtering 한 뒤 주사전자현미경(SEM, Jeol JSM 820)으로 관찰하였다. 단면은 액체질소로 냉각한 뒤 파쇄한 시료의 단면을 관찰하였다.

Figure 1에 나타난 장치를 사용하여 한 방향으로 5 V의 전위를 가하거나 1 Hz로 +5 V, -5 V를 번갈아가면서 IPMC에 부가하는 경우 전류와 굴곡 변형 정도를 측정하였다.⁸⁹ IPMC는 폭 6 mm의 리본 모양으로 잘라 한 쪽 끝을 장치에 고정하여 전압을 가하고 다른 쪽 끝은 전압에 의해 좌우로 움직이도록 하여 움직이는 정도를 레이저로 측정하였다. 구동하는 리본의 길이는 25 mm로 하였고, 끝에서 5 mm 지점에서 레이저로 변위를 측정하였다. 시료는 몇 차례 예비 구동한 뒤 감응 값들을 측정하여 측정값의 재현성을 높였다. 구동력은 중립 위치에 있는 IPMC의 표면에 load cell이 닿게 한 후, 5 V의 전위를 가하는 경우 load cell이 감지하는 최대 힘을 읽어 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 수분흡수량

서론에서 기술한 바와 같이 IPMC의 구동에는 고분자에 흡수된 물분자의 역할이 중요하나, IPMC가 과다한 물을 흡수하여 팽윤되는 경우 IPMC의 기계적 강도가 저하하면서, 구동성이 감소하는 경향을 관찰하였다.^{13,14} FMA/AA와 공급비를 일정하게 유지하면서 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공중합시킨 뒤, HEMA의 OH기를 앞의 Reaction Scheme 1과 같이 DTDS와 반응시켜 가교를 도입하여 공중합체와 IPMC의 수분흡수량을 조절한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 필름과 IPMC 모두의 수분흡수량이 가교에 의해 감소하며, 감소 정도가 가교점인 HEMA의 양이 증가함에 따라 커짐을 볼 수 있다.

3.2 인장물성

고분자를 압축 성형한 필름을 25 °C 물 속에 2일간 담가 팽윤시킨 뒤 측정된 인장물성의 정량적인 값들을 Table 3에 나타내었다. PFMAH0은 연한 고분자의 물성을 가지며, 이를 가교한 경우 모듈러스 값이 3, 4배 증가하며, 파괴점의 신도는 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다.

3.3 모폴로지

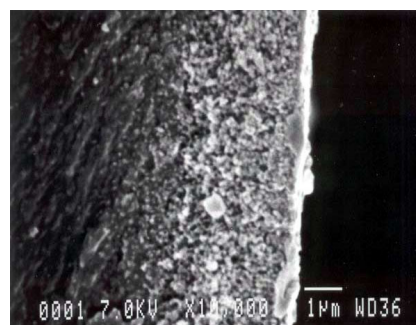
Figure 2에 SEM으로 관찰한 IPMC 단면의 모폴로지를 나타내었다. Figure 2의 IPMC 단면 형상에서 PFMAH0은 약 4 μm 깊이까지 백금 전극이 형성되어 있으나, 가교된 PFMAH2는 백금 층의 두께가 2 μm 정도임을 볼 수 있다. 이러한 결과는 가교가 백금 착이온과 환원제의 침투에 부정적 영향을 끼침을 보여준다. PFMAH1과 PFMAH3도 백금 층의 두께가 2 μm 정도로 가교 정도에 따른 변화

Table 2. Water uptake of Film and IPMC

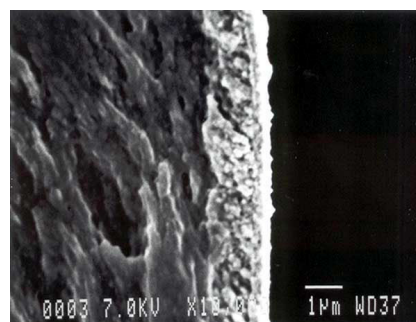
Sample	Water uptake(g-water / 100g-dry sample)		IPMC
	Film		
	Before crosslinking	After crosslinking	
PFMAH0	81.6	-	98.2
PFMAH1	57.0	27.7	30.1
PFMAH2	49.3	23.3	26.2
PFMAH3	40.1	18.5	21.2

Table 3. Tensile Properties of Crosslinked Wet Acrylic Copolymer Films

Sample	Tensile modulus(MPa)	Elongation at break(%)
PFMAH0	0.11	34
PFMAH1	0.40	32
PFMAH2	0.38	22
PFMAH3	0.30	16



(a)



(b)

Figure 2. Scanning electron micrographs of the cross-section of IPMC from (a) PFMAH0 and (b) PFMAH2.

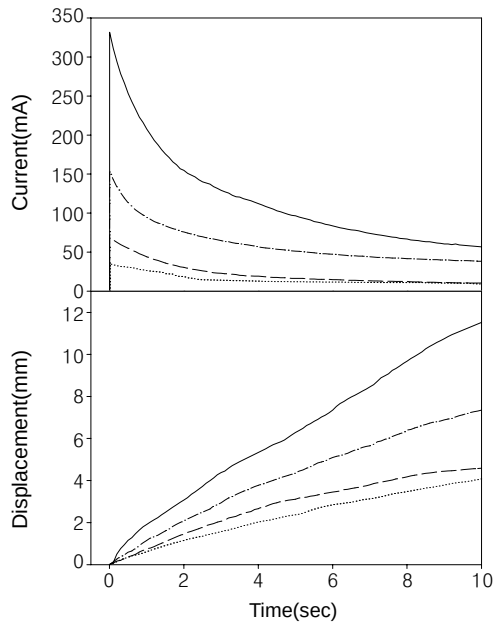


Figure 3. Initial current and displacement responses of IPMC by the applied voltage of 5 V ; (—) PFMAH0, (---) PFMAH1, (.....) PFMAH2, (— · —) PFMAH3.

Table 4. Actuation Force of IPMC

Sample	Force (relative value)
PFMAH0	1.00
PFMAH1	1.23
PFMAH2	1.14
PFMAH3	1.09

는 뚜렷하지 않았다.

3.4 전위에 의한 구동

Figure 3에 IPMC에 5 V의 직류 전위를 가한 경우 전류와 변위의 변화량을 도시하였는데, 전류는 급격하게 증가하였다가 감소하는 거동을, 변위는 서서히 증가하는 거동을 볼 수 있다. 이와 같이 전류와 변위 사이에 약간의 시간 지연이 있는 이유는 양이온에 수화된 물이 양이온과 함께 음극으로 움직이면 내부 응력이 유발되고 이 내부 응력에 의해 변위가 생기는 것이 순차적으로 이루어지기 때문으로 생각된다. 또, 양이온의 이동에 의해 유발되는 삼투압에 의해서 일부 물이 음극 쪽으로 추가로 움직여 변위에 기여하는 것도 한 원인으로 생각된다.^{18,10} Figure 3에서 PFMAH0 > PFMAH1 > PFMAH2 > PFMAH3의 순서로, 즉 가교 정도가 증가할수록 외부 전위에 의한 전류와 변위의 유발 정도가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 수분흡수량의 감소가 이온의 이동에 의한 전류와 변위의 유발에 부정적 영향을 줌을 보여준다.

Table 4에는 Figure 1에 나타난 바와 같이 load cell을 IPMC의 표면에 달게 한 후, 5 V의 전위를 추가하는 경우 load cell에 인지되는 힘의 크기를 PFMAH0의 값에 대한 상대값으로 나타내었는데, 힘의 크기가 PFMAH0 < PFMAH1 > PFMAH2 > PFMAH3의 순서로 변화함을 볼 수 있다. 이러한 변화는 수분흡수량 감소에 의한 IPMC의 기계적 물성의 향상이 구동력의 증대에 기여하나, 높은 가교도에 의해 수분흡수량이 크게 감소하게 되면 Figure 3의 결과와 같이 이온의 이동성이 감소하여 구동력이 감소함을 보여준다.

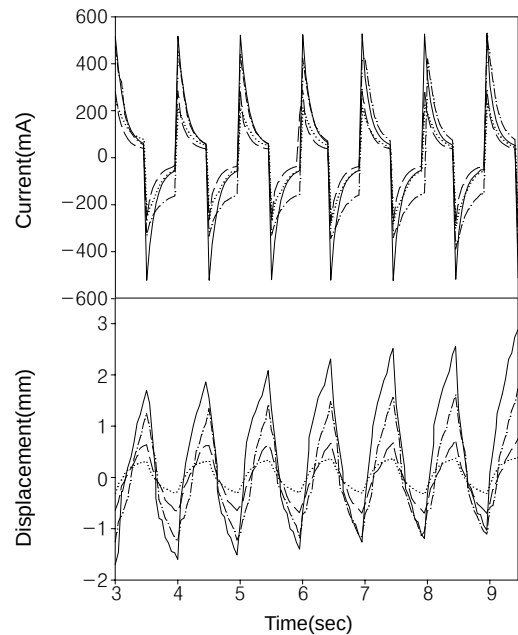


Figure 4. Current and displacement responses of IPMC by 1 Hz $\pm$ 5 V step voltage repeatedly applied ; (—) PFMAH0, (---) PFMAH1, (.....) PFMAH2, (— · —) PFMAH3.

Figure 4에는 1초 간격으로 +5 V, -5 V를 번갈아 IPMC에 부가한 경우 전류와 변위의 변화량을 도시하였는데, Figure 3에서와 같이 예민하게 빨리 감응하는 전류와 이보다 느리게 감응하는 변위가 나타남을 볼 수 있다. 외부 전위에 의한 전류와 변위의 유발 정도가 Figure 3에서와 같이 PFMAH0 > PFMAH1 > PFMAH2 > PFMAH3의 순서로, 즉 가교 정도가 증가할수록 감소함을 볼 수 있다.

본 논문에서 행한 구동 실험이 수 분을 경과하게 되면, 구동성이 크게 감소함을 관찰하였는데, 이는 IPMC 중의 수분이 증발 혹은 전기분해되기 때문으로 생각된다. 왜냐하면 부가 전압이 1.23 V 이상인 경우 물이 전기 분해될 수 있기 때문이다.¹

4. 결론

IPMC를 제조하는 고분자를 가교하여 수분흡수량을 감소시키는 경우, IPMC의 기계적 물성이 향상되면서 구동력이 증대되었다. 그러나 수분흡수량의 감소는 외부 전위에 의한 전류와 변위의 유발 정도를 감소시켰다.

감사의 글 : 본 연구는 보건복지부 의료융합기술개발사업(과제 번호: 02-PJ3-PG6-EV03-0004)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. Y. Bar-Cohen(Editor), *Electroactive Polymer(EAP) Actuators as Artificial Muscles*, SPIE Press, Washington, 2001.
2. J. H. Lee, D. S. Lee, H. K. Kim, Y. K. Lee, H. R. Choi, H. M. Kim, J. W. Jeon, Y. S. Tak, and J.-D. Nam, *Polymer(Korea)*, **26**, 105 (2002).
3. M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, and J. Smith, *Smart Mater.*

- Struct.*, **7**, R15 (1998).
4. S. Nemat-Nasser and J. Y. Li, *J. Appl. Phys.*, **87**, 3321 (2000).
 5. M. Shahinpoor and K. J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, **10**, 819 (2001).
 6. C. Heitner-Wirguin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 1 (1996).
 7. J. Y. Li and S. Nemat-Nasser, *Mechan. Mater.*, **32**, 303 (2000).
 8. K. Asaka, K. Oguro, Y. Nishimura, M. Mizuhata, and H. Takenaka, *Polym. J.*, **27**, 436 (1995).
 9. Y. Abe, A. Mochizuki, T. Kawashima, S. Yamashita, K. Asaka, and K. Oguro, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 520 (1998).
 10. K. Oguro, N. Fujiwara, K. Asaka, K. Onishi, and S. Sewa, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3669**(Electroactive Polymer Actuator and Devices), 64 (1999).
 11. K. J. Kim and M. Shahinpoor, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4329**(Electroactive Polymer Actuator and Devices), 189 (2001).
 12. K. J. Kim and M. Shahinpoor, *Polymer*, **43**, 797 (2002).
 13. H. M. Jeong, S. M. Woo, H. S. Kim, B. K. Kim, J. H. Bang, S. Lee, and M. S. Mun, *Macromol. Res.*, **12**, 593 (2004).
 14. H. M. Jeong, S. M. Woo, S. Lee, G.-C. Cha, and M. S. Mun, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
 15. C. B. Mallon, United States Patent 4,408,072 (1984).
 16. T. Rashid and M. Shahinpoor, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3669**(Electroactive Polymer Actuator and Devices), 289 (1999).