

## 전도성 형상 기억 폴리머 작동기의 개발

### Development of Conducting Shape Memory Polymer Actuators

백 일 현, 구 남 서\*, 윤 광 준, 조 재 환

(Il Hyun Paik, Nam Seo Goo, Kwang Joon Yoon, and Jae Whan Cho)

**Abstract :** This study has introduced how to make conducting shape memory polyurethane(CSMPu) as a possible application to smart actuators. Different from conventional polyurethane, CSMPu can have a high conductivity and then electric power supplies enough energy to deform. To prepare conducting polyurethane, carbon nanotubes were incorporated into shape memory polyurethane. Basic experiments to reveal its characteristics have been conducted for a development of actuators. From the results conducted in the present study, optimized conditions for the process of actuating deformation were found. Thermo-electric characteristics such as the relation between temperature and specific resistance and trend curves of resistance variations according to elongations were measured. These data provided a strong possibility of CSMPu as a smart actuator.

**Keywords :** shape memory polymer, conducting shape memory polyurethane, smart actuator

#### I. 서론

형상 기억 폴리머(shape memory polymers, 이하 SMP)[1]란, 형상 기억 성능을 갖는 고분자 화합물의 총칭이다. 형상 기억 합금(shape memory alloys, 이하 SMA)과 비교하여 밀도가 낮고(SMP : 1100~1200 kg/m<sup>3</sup>, Ni-Ti SMA : 6400~6500, Cu-Zn-Al SMA : 7700 ~ 8000 kg/m<sup>3</sup>) 상대적 회복 성능이 우수할 뿐만 아니라 가격이 저렴하고 가공이 쉬워 다양한 응용 가능성을 지니고 있다.

최초의 형상 기억 폴리머는 폴리노보넨(polynorborene)으로서, 1980년대 초에 Nippon Zeon 사에서 개발하였다. 이후 Kuraray 사에서는 트랜스-아이소폴리프렘(trans-isopoly-preme)을 기반으로 한 형상 기억 폴리머를 개발하였으며, Asahi 사는 스티렌-부타디엔(styrene-butadiene)을 기반으로 한 형상 기억 폴리머를 개발하였다[2,3].

1988년, Mitsubishi 사의 Nagoya Research and Development Center 에서는 폴리우레탄(polyurethane)을 기반으로 한 형상 기억 폴리머를 개발하였다. 이 형상 기억 폴리우레탄은 기존의 사출성형과 용해 코팅 기술을 사용하여 손쉽게 만들어 낼 수 있다. 또한, 응용 가능한 유리전이온도(glass transition temperature) 범위가 매우 넓으며(-30℃~100℃) 의학적 적합성도 뛰어난 것으로 알려져 있다[4,5].

지금까지 소개한 일반적인 형상 기억 폴리머는 외부의 열원으로부터 폴리머에 열이 전달됨으로써 변형이 유도된다. 주로 대류에 의한 열이 전달되므로 변형에 대한 정밀한 제어가 어렵다는 단점이 있다. 능동 작동기로 사용되기 위해서는 제어 신호에 따라 작동기의 변형이 정밀하게 제어되어야 하므로 본 연구에서는 일반적인 형상 기억 폴리머에

전도성을 가지도록 하여 공급된 전력이 자체적인 발열을 일으키어 변형이 제어되도록 시도하였다.

이러한 배경을 가지고 형상 기억능이 우수하다고 알려진 폴리우레탄에 탄소나노튜브를 첨가함으로써 전도성 형상 기억 폴리우레탄(CSMPu ; conducting shape memory polyurethane)을 개발하고, 전원에 의한 발열을 통하여 SMP 능동 작동기의 변위와 변형력을 제어하고자 하였다. 특히 나노물질인 탄소나노튜브[6]는 일반적으로 전도성 고분자 제조에 많이 사용되는 카본블랙에 비하여 상대적으로 아주 적은 양을 사용하고도 우수한 전도성을 얻을 수 있으며 역학적 성질의 개선 효과도 크다.

또한, 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 전기적 특성을 파악하기 위하여 형상 변형 조건 최적화, 온도에 따른 고유저항치의 변화, 신장에 따른 저항변화 측정 실험을 수행하였다.

#### II. 전도성 형상기억폴리우레탄의 제작

본 연구에서는 먼저 다음에 기술하는 절차에 따라 형상 기억 폴리우레탄을 합성하고 여기에 탄소나노튜브를 첨가한 전도성 형상기억 폴리우레탄을 제작하였다.

##### 1. 형상 기억 폴리우레탄 합성

보통 형상 기억 폴리우레탄의 합성은 다음의 두 단계로 이루어지며 본 연구에서는 이러한 절차를 통하여 합성하였다. 먼저 4,4'-Methylene bis(phenylisocyanate) (MDI, Junsei Chemical)와 Polycaprolactone(PCL, Solvay Co. MW=3,000g/mol)을 80℃에서 90분 동안 교반시켜 프리폴리머(prepolymer)를 얻어낸다. 그리고 이 프리폴리머에 1,4-Butanediol (BD, Duksan Chemical)을 첨가하여 110℃ 상태에서 약 150분 동안 반응시킨다. 이 두 단계의 합성 과정을 거친 후, 폴리우레탄을 물로 세척하고 오븐에서 완전하게 건조시킨다.

##### 2. 전도성 형상 기억 폴리우레탄 제조

전도성 형상 기억 폴리우레탄은 폴리우레탄 수지와 약 10 ~ 20nm 직경의 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube, Iljin Nanotech Co, Korea)를 혼합함으로써 제조하였다.

\* 책임저자(Corresponding Author)

논문접수 : 2004. 6. 30., 채택확정 : 2004. 8. 13.

백일현 : 건국대학교 항공우주공학과(ihpaik@konkuk.ac.kr)

구남서, 윤광준 : 건국대학교 기계항공공학부, 인공근육연구센터

(nsgoo@konkuk.ac.kr/kjyoon@konkuk.ac.kr)

조재환 : 건국대학교 섬유공학과, 인공근육연구센터(jwcho@konkuk.ac.kr)

※ 본 논문은 한국과학재단에서 지원하여 연구하였습니다.(과제번호: R08-2003-10248-0 젊은과학자 연구활동지원사업)



그림 1. 필름 형태의 전도성 형상기억폴리우레탄.  
Fig. 1. Conducting SMPu film.

표 1. SMPu의 기본 물성치.  
Table 1. Basic Properties of SMPu.

특성	종류	SMPu			
		SMPu	SMPu+3CNT	SMPu+5CNT	SMPu+7CNT
필러함량 (wt%)		0	3	5	7
전이온도 ( $T_g$ , °C)		37.6	37.0	36.5	38.7
밀도 (kg/m <sup>3</sup> )		1170	-	-	-
비열 (kJ/kg/K)		1.842	-	-	-

특히, CNT는 질산과 황산 혼합 용액(3:1 molar ratio) 속에서 140°C 상태로 10분간 표면개질(surface-modification)한 후에 에탄올 속에서 2시간 동안 고주파분해(sonication) 작업을 거친 후 사용하였다. CNT의 표면 개질 여부에 따라 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 역학적, 전기적 특성이 상이하므로 특성 검출 실험 과정에서는 표면 개질한 시편(surface-modified specimen)과 표면 개질하지 않은 시편(non-surface-modified specimen)을 제작하여 시험하였다. 그러나 예비 실험 결과, 표면 개질을 한 시편의 경우 전기 전도도 특성이 좋지 못하였으므로 비표면개질 시편만을 고려하였다.

최종적으로 10wt% 농도의 Tetrahydrofuran-Dimethylformamide 혼합 용액으로 캐스팅하여 필름 형태의 전도성 형상 기억 폴리우레탄을 완성하였다. 샬레(shale)에 캐스팅하여 건조시킨 후 완성한 표본의 모양은 그림 1과 같다.

3. 기본 물성

제작된 형상 기억 폴리우레탄과 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 기본 물성치를 표 1에 나타내었다[7]. 경질 세그먼트(hard segment)의 함유율이 40 wt%, CNT 함유율이 3, 5, 7 wt%이며 비표면개질 시편에 대한 결과를 표 1에 수록하였다. 실험 결과 CNT가 함유되는 경우 전이 온도( $T_g$ ; transition temperature)가 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 이는 CNT 함유율이 크지 않기 때문이라고 생각한다. 다음 절의 계산을 위하여 실험으로 계측하지는 않았지만 CSMPu의 밀도와 비열은 SMPu와 유사하다고 가정하였다.

III. 실험

1. 형상 변형 조건 최적화

필름 형태의 전도성 형상 기억 폴리우레탄은 제조 과정이 비교적 간단하고 생산비용이 저렴한 장점을 지닌다. 그러나 고분자 화합물 고유의 재료적 특성으로 인하여 형상 기억, 변형유도와 같은 기본 작업뿐만 아니라, 각종 실험 과정

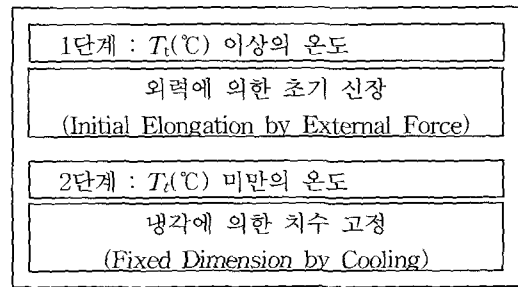


그림 2. 형상 변형 유도를 위한 Preset 과정.  
Fig. 2. Preset process for actuating deformation.

에서 많은 조건과 종속 변수들이 존재하므로 이를 주의 깊게 고려하여야 의미 있는 실험 결과를 얻을 수 있다.

예를 들어, 완성된 전도성 형상 기억 폴리우레탄은 금속과 비교하여 경도와 강도가 낮기 때문에 기계 가공이 불가능하다. 따라서 표본 완성 후 정밀한 치수로 동일한 다수의 시편을 재단하는 일은 매우 어려우므로 시편 가공 후 각 시편에 대한 치수를 정밀하게 계측하였다. 또한, 탄성 계수가 작기 때문에 외력의 작용에 따른 치수 변형에 민감하므로 압착식 전극 설치와 같은 작업 시에 어려움이 있었다.

실험 과정에서 위와 같은 오차 발생 변수들을 모두 고정할 수 있도록 최대한 주의 깊게 실험을 수행하였다.

전도성 형상 기억 폴리우레탄은 전기적 자극에 의한 형상 변형을 유도하기 위하여 그림 2와 같은 두 단계의 프리셋(preset) 과정을 필요로 하는데 이는 일반적인 형상기억 폴리머의 경우와 같다.

1단계는 시편에 외력에 의한 수동적 초기 변화를 주기 위한 작업이다. 외력에 의한 수동적 초기 변화는 전이온도 이상의 온도에서 행한다. 2단계는 초기 신장된 시편을  $T_g$  미만의 온도로 냉각함으로써 변형된 치수를 고정한다. 주위 온도를 냉각시의 온도로 일정하게 유지함으로써 전원 공급에 의한 자체 발열 외에 주위로부터의 열량 흡수를 차단한다.

유효 변위 최대, 유효 변형력 최대, 요구 에너지 최저, 에너지 효율 최대 등 작동기로서 요구되는 성능을 극대화하기 위하여 위의 프리셋 과정에서 최적화되어야 할 조건은 다음과 같다.

- ① 초기 신장 시의 신장률
- ② 초기 신장 온도 (가열과정)
- ③ 치수 고정 온도 (냉각과정)

위의 3가지 조건을 동시에 조절 가능한 장비를 구성하였고 그 구조는 그림 3과 같다.

초기신장 과정 동안 워터펌프를 이용하여 다량의 온수를 시편 위에 도포함으로써 시편 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 하였으며, 온수의 온도 조절을 통하여 초기신장 온도를 바꿀 수 있다. 시편의 한쪽 끝에는 용수철 저울을 달아 해당 조건에서 얻어지는 변위의 크기(작동력 동반)를 확인할 수 있도록 하였다. 실험 온도는 온도 조절기를 이용하여 실험실 온도를 5°C부터 20°C까지 변화, 유지시킴으로써 ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) 조절하였다.

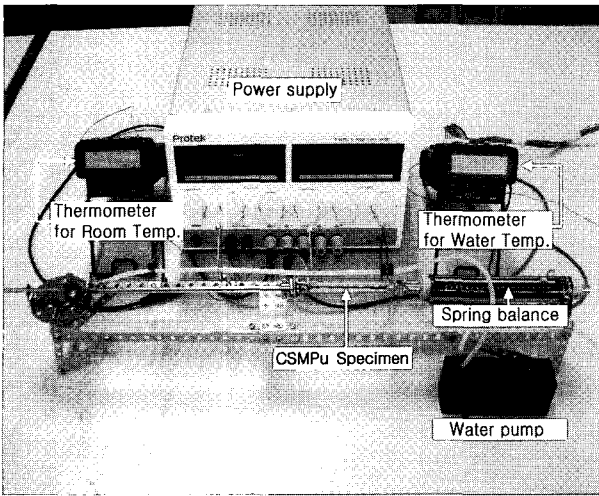


그림 3. 형상 변형 조건 최적화를 위한 실험장비.  
Fig. 3. Devices to find the optimum condition of deformation.

표 2. 비표면개질 CSMPu 시편의 형상 변형 조건 최적값.  
Table 2. Optimum condition for actuating deformation of a raw CSMPu.

조 건	최 적 값
초기 신장률 (%)	250 ~ 300
초기 신장 온도 (°C)	30 ~ 35
치수 고정 온도 (°C)	10 (±1)

초기 신장시의 신장률이 높으면 시편의 전기저항이 크게 증가하였으며 신장률이 낮으면 탄성 한계를 충분히 넘지 못하여 탄성에 의한 복원력을 제거할 수 없었다. 초기 신장시 온도가 높으면 낮은 신장률에서도 시편이 끊어졌으며 온도가 낮으면 형상기억 효과가 충분히 나타나지 않았다. 또한 냉각온도가 낮으면 CNT의 분산율이 국소적으로 동일하지 않은 관계로 표면 균열을 일으켰으며, 발열시 흡수되는 열량이 매우 커 발열량을 증가시키기 힘들었다. 반면에 온도가 높으면 치수가 완벽하게 고정되지 않았다.

위와 같은 조건들을 조절하며 반복 실험을 한 결과, 최적화된 형상 변형 조건은 표 2와 같다.

2. 온도 대 고유저항의 계측

온도변화에 따른 시편의 전기저항을 측정하기 위하여 그림 4의 실험 장비를 구성하였다.

전도성 형상기억 폴리우레탄 시편 고정 판넬을 전기건조기에 넣고 10°C~100°C 범위에서 5°C 단위로 측정하였다. 선택 스위치를 이용하여 시편을 선택하면 멀티미터에 해당 시편의 전기저항값이 표시된다. 각 시편의 전기저항값을 측정 후 3차원 형상 측정기(3D shape scanner)를 이용하여 시편의 정밀 치수를 측정하였다. 치수 측정으로 얻은 시편 길이와 평균단면적을 이용하여 (1)로부터 각 시편의 고유저항(저항률)을 산출하였다.

$$\rho = \frac{A}{L} R \tag{1}$$

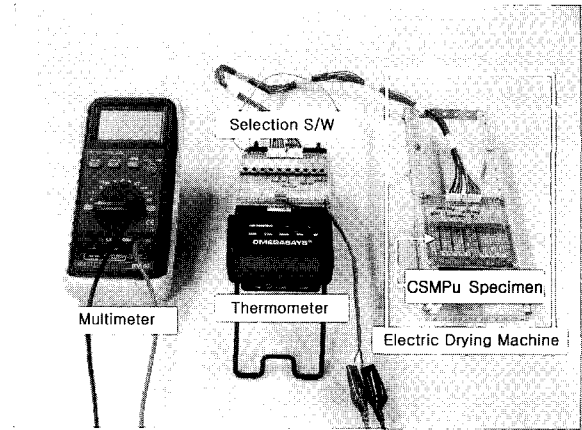


그림 4. 온도에 따른 전기저항 측정 장비.  
Fig. 4. Experimental device for measuring temperature vs. electric resistance relations.

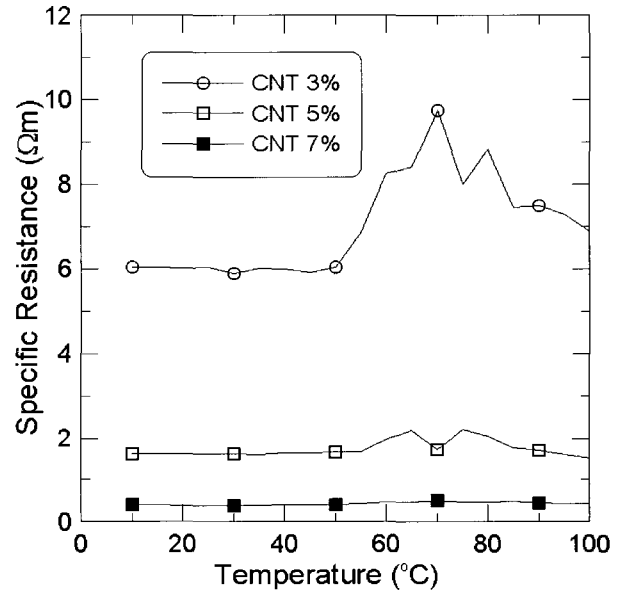


그림 5. 온도에 따른 고유저항 선도.  
Fig. 5. Temperature vs. specific resistance graph.

여기서 R은 측정된 전기저항값, ρ는 고유저항, L은 시편 길이, A는 시편의 평균단면적이다. 온도에 따른 고유저항 결과를 그림 5에 나타내었다. 본 연구에서 CNT 표면을 개질한 시편과 개질하지 않은 시편에 대하여 실험을 수행하였으나, 표면 개질한 시편의 경우, 표면의 불균일성으로 말미암아 계측이 어려웠으며 계측된 고유저항의 값이 지나치게 크게 나타나 의미 있는 결과를 도출하지 못하였다. 일반적으로 CNT 표면 개질은 CNT 표면에 형성된 기능기들로 인하여 고분자와의 접착강도가 강해져 시료의 강도를 증대시키지만, 반면에 전기저항의 관점에서는 나노튜브에서 탄소간 배열의 규칙성을 저해하기 때문에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

CNT 함유율과 무관하게 70°C 부근까지는 온도증가에 따라 고유저항도 증가했으며, 그 이후에는 다시 감소되는 경향을 보였다. 고유저항 최대 증가율(%)은 CNT 함유량이 많

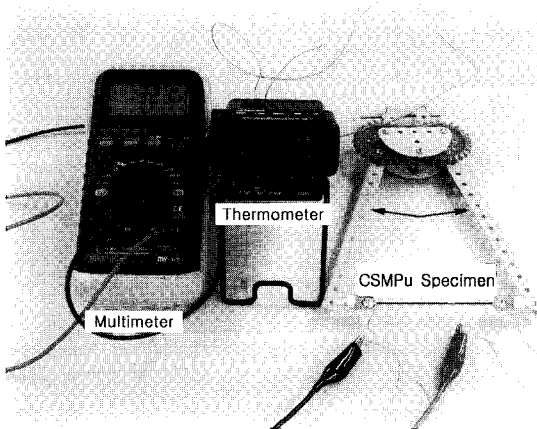


그림 6. 신장에 따른 전기저항 측정 장비.  
Fig. 6. Experimental device for measuring elongation vs. electric resistance relation.

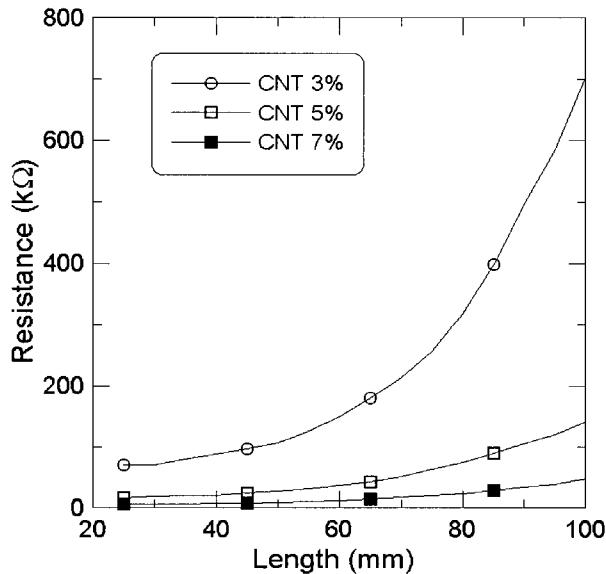


그림 7. 신장에 따른 전기저항 선도.  
Fig. 7. Elongated length vs. electric resistance graph.

을수록 낮았다. 전이 온도 이하에서 고유저항은 상대적으로 증가량이 적었으며 CNT 함유율에 따라서 0.5~6 Ωm 사이의 값을 나타내었다.

전이 영역인 60°C~90°C 영역에서 고유저항이 불안정한 특성을 보이는데, 폴리우레탄의 고무질 영역(rubbery region)에서의 내부 구조적 불안정성 때문인 것으로 판단된다.

3. 신장 대 전기저항의 계측

전도성 형상 기억 폴리우레탄은 신장에 따른 3차원적 치수변화(길이, 폭, 두께)에 의해 전기저항이 변한다. 신장에 따른 전기저항 변화의 상관관계를 알아보기 위해 그림 6의 실험 장비를 구성하였다.

주위 온도를 25°C(±1°C)로 일정하게 유지시키고 초기 길이가 25mm(L)×3mm(W)×0.4mm(T, 평균)인 시편의 길이를 5mm 간격으로 증가시켜 저항을 측정하였다. 그림 7의 선

도에 결과를 나타내었다.

선도에서 알 수 있듯이 전기저항은 신장에 따라 선형적으로 변하지 않는데 이는 시편의 길이가 늘어남에 따라 프아송 효과 때문에 단면적이 감소하기 때문이다. 또한, CNT 함유율이 높을수록 저항변화율은 낮게 나타났다.

IV. 토의

1. 최소요구저항 계산

열량 산출을 위한 (2)로부터 요구저항 (3)을 얻는다.

$$\rho'VC(T_i - T_o) = k \frac{V^2}{R} t \tag{2}$$

$$R = \frac{kV^2 t}{\rho'VC(T_i - T_o)} \tag{3}$$

이때, ρ'는 CSMPu의 밀도, V'는 체적, C는 비열, T<sub>i</sub>는 전이온도, T<sub>o</sub>는 초기온도, V는 전압, R은 저항, t는 시간이다. 여기에서 k는 전기에너지가 열에너지로 변환되는 효율로 일단 0.5를 사용하였다. 즉, 30 V의 전압을 가하여 1초 동안 CSMPu 시편을 25°C에서 36°C로 가열하기 위해서 요구되는 최소 고유저항을 산출하려면, V=30 V, t=1 sec, T<sub>o</sub>=25°C, T<sub>i</sub>=37°C, ρ'=1170 kg/m<sup>3</sup>, C=1.842 kJ/kg/K, k=0.5, 시편 크기=1mm<sup>2</sup>×30mm를 대입하여 저항 R=580 [Ω]을 얻고, (1)을 이용하여 고유저항 ρ=0.02 [Ωm]를 얻는다.

2. 개선점

최소요구 저항 계산과정에서 산출한 고유저항치는 현재까지 개발된 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 저항치인 0.5~6 Ωm보다 훨씬 작다. 높은 저항값을 갖는 전도성 형상 기억 폴리우레탄은 작동에 필요한 충분한 열량을 얻어내기 위해 높은 전력을 필요로 한다. 그러므로 현재까지 개발된 CSMPu는 우수한 작동기로서 요구되는 기본 조건(요구 에너지 최저)을 만족하지 못한다. 따라서, 우수한 전도성 형상 기억 폴리우레탄 작동기를 개발하기 위해서는 저항값을 낮추는 연구가 필요하다.

전도성 형상 기억 폴리우레탄을 능동 작동기로 사용하기 위해서는 다음과 같은 문제점이 해결되어야 할 것으로 생각된다. 먼저, 현재의 전도성 형상 기억 폴리우레탄은 전원에 의한 온도 증가만으로 능동적인 신장 및 수축 과정을 반복할 수 없다. 따라서 외력 없이 스스로 초기 상태로 회복할 수 있는 양방향 작동 폴리우레탄의 개발이 필요하다. 또한, 전기 제어에 따른 작동 반응 속도가 느리기 때문에 반응속도 증가를 위한 특성 개선이 필요하다. 끝으로 고분자 물질의 화학 구조적 성질로 인하여, 금속에 비해 반복성과 내구성에 대한 신뢰도가 낮은 부분도 개선이 필요하다.

V. 결론

본 연구에서는 새로운 형태의 능동 작동기 개발을 위하여 형상 기억 폴리우레탄이 전도성을 갖게 하는 방법을 제시하였다. 제작된 전도성 형상 기억 폴리우레탄의 특성을 검출하기 위한 실험을 수행하였다.

전도성 형상 기억 폴리우레탄의 형상 변형 유도 시 요구되는 최적의 조건을 찾았으며, 온도 변화와 고유저항 변화

의 상관관계를 알아내어 열-전기적 특성을 규명하였다. 신장에 따른 저항 변화의 추세 곡선을 얻음으로써 변위의 선형적 제어를 위한 기초 자료를 확보하였다.

현재 전도성 형상기억폴리우레탄에 관한 연구 수준은 기초 단계이다. 불균일한 CNT 분산율, 신장시의 국소적 necking (necking) 심화에 따른 비선형적 치수 변화, 로딩(loading)의 유무에 따른 변위 또는 변형력과의 상관관계 등과 같은 더욱 까다로운 변수들을 고려한 많은 실험들을 수행함으로써 역학적 물성 자료를 확보해야 할 것이다. 이러한 연구를 통하여 전도성 형상 기억 폴리머가 새로운 능동 작동기로 자리매김할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

[1] A. Lendlein and S. Kelly, "Shape-memory polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2034, 2002.

[2] R. P. Kusy and J. Q. Whitley, "Thermal characterization of shape memory polymer blends for bio-medical implantation," *Biomedical Engineering and Dental Research Center*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 1993.

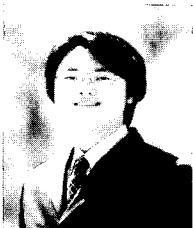
[3] C. Liang, C. A. Rogers and E. Malafeew, "Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites," Center for Intelligent Material Systems and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 8, 1997.

[4] Y. Shirai and S. Hayashi, "Development of polymeric shape memory material," *Mitsubishi Technical Bulletin No. 184*, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokyo, Japan, 1988.

[5] F. Richard P. E. Gordon, "The properties and applications of shape memory polyurethanes," *Elsevier Science Publishing Co. Inc, Mat Tech* 8, 1993.

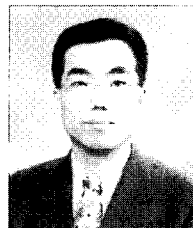
[6] S. Ijima, "Helical microtubules of graphitic carbons", *Nature*, 354, 56, 1991.

[7] Y. C. Jung, N. S. Goo, and J. W. Cho, "Electrically conducting shape memory polymer composites for electro active actuator," *SPIE 11<sup>th</sup> Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*, vol. 5385-30, San Diego, CA USA, 14-18 March 2004.



백 일 현

2003년 3월~현재 건국대학교 대학원 항공우주 공학과 석사과정 재학 중. 관심분야는 지능형 작동기, UAV/MAV 시스템 등.



구 남 서

2002년 9월~현재 건국대학교 기계항공공학부 강의교수 및 조교수. 관심분야는 지능형 작동기, 구조동역학, 스마트 진동 제어, UAV/MAV 시스템 등.



윤 광 준

1991년 4월~현재 건국대학교 기계항공공학부 조교수, 부교수 및 교수. 관심분야는 복합재료 역학, 지능구조, 압전 작동기, 인공근육 시스템 등



조 재 환

1992년 3월~현재 건국대학교 섬유공학과 조교수, 부교수 및 교수. 관심분야는 형상기억 고분자, 고분자 나노복합체, 나노섬유, 고성능 섬유 등.