

외부 자극 감응성 하이드로젤을 이용한 액츄에이터의 제작과 응용

Preparation of Stimuli Responsive Hydrogel Actuators and Their Applications

김도완 · 윤진환 | Dowan Kim · Jinhwan Yoon

Department of Chemistry Education, Graduate Department of Chemical Materials, Pusan National University,
2 Busandaehak-ro, 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: jinhwan@pusan.ac.kr

1. 서론

하이드로젤은 친수성 고분자 사슬의 화학적 또는 물리적 가교를 통해 제조된 3차원 망상구조 형태를 가지는 고분자로 정의된다. 건조 상태 무게의 수십 배에 해당하는 물을 흡수하여 팽윤되며, 열역학적으로 안정한 상태로 존재하여 액체와 고체 중간 형태에 해당하는 기계적·물리화학적 특성을 가진다. 외부 자극에 따른 고분자 사슬의 이온화 상태나 친·소수성 균형의 변화로 인해 부피나 형태가 조절될 수 있어, 약물전달체,^{1,2} 스마트 윈도우,^{3,4} 또는 소프트 액츄에이터⁵⁻¹⁴ 등으로 활용되고 있다.

액츄에이터는 외부 에너지를 기계적 동작으로 변환하는 장치로, 특히 하이드로젤을 이용한 소프트 액츄에이터는 외부 자극을 통해 동작을 제어할 수 있으며 유연성이 뛰어나다는 특징을 갖는다. 기존의 금속과 같은 강체(rigid materials)를 이용한 액츄에이터는 움직임을 위해 관절 부위가 필수적인 것과 달리 하이드로젤 액츄에이터는 관절이 필요없어, 최근 MEMS(microelectromechanical systems)와 같은 미소기술에 적용하여 마이크로 스케일 혹은 매크로 스케일의 기계적 동작을 구현하는 연구가 이어지고 있다. 또한, 유연한 재료의 특징과 생체 적합성, 자극 감응성의 장점을 이용해 웨어러블(wearable) 장치, 바이오 의료공학에 활용될 수 있다.

하지만 일반적인 벌크 형태의 하이드로젤은 외부 자극이 가해지더라도 등방성 부피 변화를 보이므로 굽힘과 같은 형태의 변화를 유도하기 어렵다. 하이드로젤의 형태를 변화시키기 위해 기존의 연구에서는 서로 다른 자극 감응성을 보이는 두 층의 하이드로젤을 화학 결합을 통해 접합하여 이중층 구조^{5,8,12-14}를 제작하거나 혹은 평면의 하이드로젤에 영역에 따라 팽윤비와 자극 감응성을 조절하여 이등방성 움직임을 구현하는 등의 결과¹⁵가 보고되었다. 외부 자극 감응성 하이드로젤 액츄에이터는 기존의 강체를 이용한 액츄에이터와 달리 모터와 같은 구동을 위한 부품이 불필요하고, 외부 자극에 의한 분자들의 화학적 구조 변화를 통해 기계적 움직임이 구현될 수 있어 구조를 단순화할 수 있다. 이때 사용되는 외부 자극은 온도의 변화^{5,6}를 비롯하여 수소이온의 농도,^{7,8} 전자기장의 변화^{9,10} 또는 빛의 조사¹¹⁻¹⁴ 등으로 다양하여 응용 분야 및 환경에 맞춰 제작할 수 있다는 장점이 있다.

본 특집에서는 하이드로젤 액츄에이터를 통해 외부 자극에 감응하여 기계적 움직임을 구현한 연구를 소개하

Author



김도완

2012 동아대학교 화학과 (이학사)
2015 동아대학교 화학과 (이학석사)
2017-현재 부산대학교 화학소재학과 (박사과정)



윤진환

2002 포항공과대학교 화학과 (학사)
2007 포항공과대학교 화학과 (박사)
2007-2008 포항공과대학교 화학과 (박사후 연구원)
2008-2011 University of Massachusetts at Amherst, Department Polymer Sci & Eng (박사후 연구원)
2011-2017 동아대학교 화학과 부교수
2017-현재 부산대학교 화학교육학과, 대학원 화학소재학과 조교수

고, 하이드로젤의 자극 감응성과 액추에이터의 구동 원리에 대해 간략하게 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 온도감응성 하이드로젤 액추에이터

일반적으로 친수성 고분자는 온도가 올라감에 따라 물에 대한 용해도가 증가한다. 하지만 고분자 사슬 내에 메틸, 에틸 및 프로필기와 같은 소수성 작용기를 포함하게 되면 온도가 올라감에 따라 사슬 내에 소수성 성질이 강해져 물에 대한 용해도가 감소하게 되는 아래임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)를 가지게 된다.¹⁶ 소수성 작용기를 포함한 고분자 사슬을 가교하여 하이드로젤을 제작하면 주변의 온도에 따라 부피가 변하게 되는데, 이는 친수성과 소수성 부분으로 구성된 고분자 사슬이 낮은 온도에서는 고분자의 친수기 부분과 물 분자 사이에 수소결합력이 강하게 작용하여 팽윤된 상태를 유지하지만 온도가 상승하여 아래임계용액온도 이상이 되면 고분자 사슬의 소수성 부분끼리의 결합력이 친수기와 물 분자사이의 결합력보다 강하게 되면서 사슬끼리의 응집이 발생하여 사슬 내부의 물 분자를 외부로 방출하면서 하이드로젤의 부피가 감소하게 된다.

하이드로젤의 기계적 움직임을 구현하기 위한 대표적인

방법은 이중층 하이드로젤 액추에이터를 제작하는 것이다. 이는 일찍이 개발되어 널리 이용되고 있는 바이메탈(bimetal) 스프링과 동일한 원리를 가진다. 서로 다른 팽창계수를 가지는 금속을 접합하여 온도에 따른 팽창률의 차이를 통해 굽힘 현상을 구현한 것과 같이, 이중층 하이드로젤 액추에이터는 서로 다른 외부 자극에 대한 부피 변화율을 가지는 두 층의 하이드로젤을 화학결합을 통해 접합하여 두 층의 팽윤비 차이를 이용하여 굽힘 현상을 구현한다. 그림 1a와 같이, Li 연구 그룹에서는 온도감응성 하이드로젤인 폴리나이프암(poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAm)과 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide))의 공중합체와 온도 감응성이 없는 하이드로젤인 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide))를 이용하여 이중층 하이드로젤 액추에이터를 제작하였다.⁵ 스페이서(spacer)로 분리된 두 장의 유리판 사이에 나이프암과 아크릴아미드 단량체, 그리고 가교제를 혼합하여 주입 후 중합시켰다. 중합이 완료된 후 한 쪽 유리판과 스페이서를 떼어낸 후 젤보다 두꺼운 두께를 가지는 스페이서를 삽입 후 상판을 덮고 빈 공간에 아크릴아미드 단량체와 가교제가 포함된 용액을 주입 후 중합시켰다. 이 때, 두 번째 층을 구성하는 아크릴아미드가 첫 번째 층의 표면에 있는 나이프암과 아크릴아미드가 공유결합을 형성해 두 층의 하이드로젤은 접합되게 된다. 제작된 이중층 하이드로젤은 스트립(strip)형태를 가지도록 절단하여 물에서 평형까지 팽윤시켰다. 22 °C의 상온에서는 두 층의 하이드로젤 모두 물에서 동일한 팽윤비를 가져 일자 형태로 펴져 있지만, 폴리나이프암의 아래 임계용액 온도 이상인 37 °C에서는 폴리나이프암으로 구성된 하이드로젤 층은 팽윤비가 감소하게 된다. 이 때, 두 층 간의 부피 차이가 발생하고 이로 인해 이중층 하이드로젤은 굽힘 동작을 보이게 된다. 한 쌍의 이중층 하이드로젤 액추에이터를 이용하여 그림 1c와 같이, 집게를 제작할 수 있다. 22 °C에서는 이중층 하이드로젤이 직선 형태이지만 아래 임계용액 온도 이상인 35 °C로 용액의 온도가 상승했을 때, 각 이중층 하이드로젤이 굽혀지면서 물건을 집을 수 있음을 확인할 수 있다.

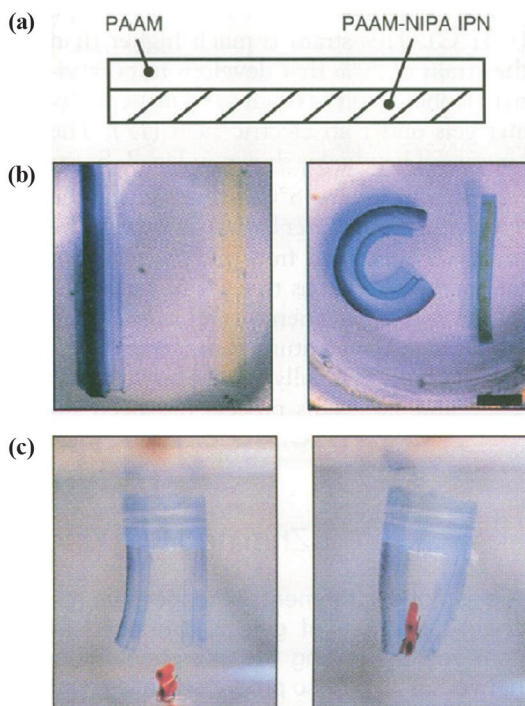


그림 1. (a) 이중층 하이드로젤 액추에이터의 구조를 나타낸 모식도, (b) 이중층 하이드로젤 액추에이터의 22 °C(좌)와 37 °C(우)일 때의 굽힘 각도, (c) 두 개의 이중층 하이드로젤 액추에이터를 이용하여 집게를 제작한 후 22 °C(좌)와 35 °C(우)일 때 물체를 잡는 모습의 사진.

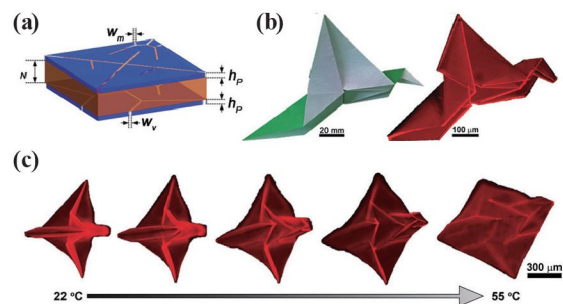


그림 2. (a) 프로그래밍된 종이접기가 가능한 삼중층 하이드로젤의 구조, (b) 실제 종이접기와 형광현미경을 이용한 삼중층 하이드로젤을 이용한 종이접기 모델의 구조 비교, (c) 형광현미경을 이용한 삼중층 하이드로젤의 온도에 따른 종이접기 모델의 구조 변화.

이중층 하이드로젤 액츄에이터의 굽힘 동작을 응용하면 더욱 복잡한 움직임을 구현할 수 있다. Hayward 연구 그룹에서는 온도에 따른 하이드로젤의 굽힘 동작을 프로그래밍(programming)하여 종이접기(origami)방식의 형태 변화를 확인하였다.⁶ 그림 2a와 같이 삼중층 하이드로젤을 제작하였는데 순차적으로 중합하는 방법으로 상층과 하층은 온도에 따른 팽윤비 변화가 없는 폴리메틸스타렌(poly(*p*-methylstyrene))을 이용하였고, 중간층에는 온도 감응성 하이드로젤인 폴리나이프를 이용하였다. 종이접기를 통하여 그림 2b와 같은 새모양을 접기 위해서는 안으로 접는 선과 바깥으로 접는 선을 결정하여야 하는데, 삼중층 하이드로젤은 상층과 하층에 접히는 선을 음각(negative patterning)하여 이를 구현하였다. 폴리나이프가 팽윤될 때 상하층의 음각이 넓게 된 부분일수록 부피 변화가 쉽게 일어나는 점을 이용해 음각의 넓이를 이용해 층간의 팽윤비 차이가 조절하였다. 즉, 좁게 음각된 부분은 상대적으로 팽윤비 변화가 적게 되어 접히는 방향이 될 수 있다. 이를 이용하면 그림 2c와 같이 폴리나이프층이 팽윤되어 이미 종이접기가 된 상태에서도 온도를 55 °C로 상승시켜 폴리나이프층을 수축시키면 팽윤 전의 종이접기 되기 전의 형태로 되돌릴 수 있다. 온도에 따른 종이접기 동작은 가역적으로 반복될 수 있다.

2.2 수소이온농도감응성 하이드로젤 액츄에이터

하이드로젤을 구성하는 고분자 사슬에 이온화가 가능한 양성자가 있는 작용기가 결합되어 있는 경우 양성자화 혹은 탈양성자화 과정을 거쳐 용액의 수소이온농도(pH)에 따라 팽윤비가 조절될 수 있다. 고분자 사슬 내에 양성자화 혹은 탈양성자화가 가능한 카복시기 혹은 아민기를 포함하면 수소이온농도에 따라 사슬 간의 반발력에 따라 하이드로젤의 부피가 변화하게 된다.

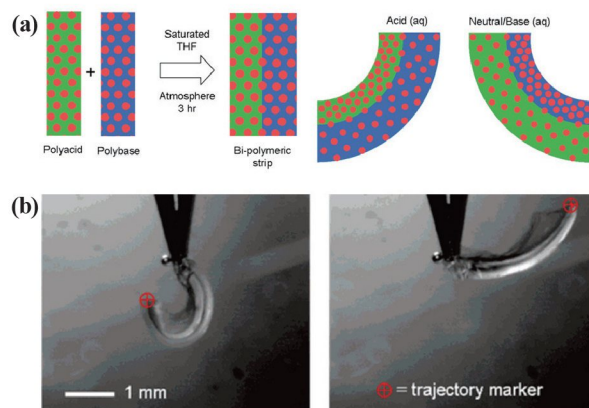


그림 3. (a) 각각 다중산과 다중염기 그룹을 가지는 하이드로젤 이중층 액츄에이터의 제작방법과 산성, 염기성 조건에서 굽힘 형태 변화. (b) 제조된 이중층 액츄에이터의 pH 7.3(좌)와 pH 3.7(우)에서의 굽힘 각도차이를 촬영한 현미경 이미지.

Hayward 연구 그룹은 이중층 하이드로젤 액츄에이터를 제작하면서 두 층에 각각 카복시기(carboxyl group)와 아민기(amine group)를 도입하여 다중산(polyacid)과 다중염기(polybase)를 가지는 하이드로젤을 제작하였다(그림 3a). 카복시기를 포함한 하이드로젤 층은 카복시기의 pKa인 pH 3~4 이하에서는 양성자화되어 중성 상태의 전하를 가진다. 용액의 pH가 4 이상이 되었을 때 카복시기는 탈양성자화되어 음전하가 생기게 되고 사슬 간의 반발력이 발생하여 사슬 간의 거리가 멀어지게 된다. 반면, 아민기를 포함하는 하이드로젤 층은 아민기의 pKa인 pH 9~10 보다 높은 염기 용액에서는 아민 형태로 존재하지만 pKa보다 낮은 중성 혹은 산성 용액에서는 양성자화되어 양전하를 띠는 암모늄 이온으로 변하여 하이드로젤의 팽윤비를 증가시키게 된다. 그림 3b를 보면, 이중층 하이드로젤은 각각 다중산과 다중염기를 포함하고 있어 팽윤되어 있는 용액의 pH에 따라 굽힘 방향을 조절할 수 있다. 팽윤액의 pH가 염기성일 때 카복시 다중산을 포함하는 층이 팽윤하여 좌측방향으로 굽혀지게 된다(그림 3b좌). 반대로 팽윤액의 pH가 산성일 때는 아민 다중염기를 포함하는 층이 팽윤하여 반대 방향으로 굽혀지는 것을 확인할 수 있다(그림 3b우).

폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 역시 pH에 따라 양성자화 또는 탈양성자화가 가능하여, 이로 제작된 하이드로젤은 pH에 따라 부피가 변하게 된다. 폴리아크릴산의 pKa인 pH 4.25 이하의 산성에서는 양성자화되어 초기의 부피를 유지하지만 그 이상의 중성 혹은 염기성 용액에서는 탈양성자화되어 고분자 사슬 내에 이온이 생성되고 이들의 반발력으로 인하여 팽윤비가 증가하게 된다. 양승만 교수 연구 그룹은 이를 이용하여 pH에 따라 캡슐화(encapsulation) 가능한 마이

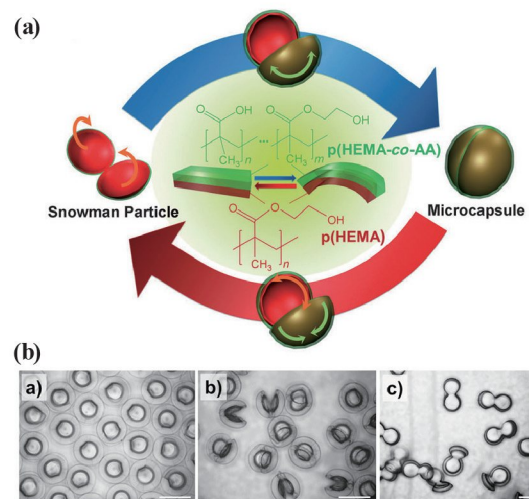


그림 4. (a) 눈사람 모양의 수소이온농도(pH) 감응성 이중층 하이드로젤의 pH에 따른 캡슐화 현상의 모식도. (b) 팽윤액의 pH에 따른 눈사람 모양의 이중층 하이드로젤의 캡슐화 현상을 촬영한 현미경 이미지(좌로부터 pH 9, pH 7, pH 4).

크로 캡슐을 개발하였다.⁸ 앞서 설명한 이중층 하이드로젤의 제작방법과 동일하게 폴리HEMA(polyhydroxyethylmethacrylate, polyHEMA) 하이드로젤을 먼저 제작한 후 그 위에 폴리HEMA와 폴리아크릴산을 공중합시켰다. 제작된 이중층 하이드로젤을 눈사람 모양으로 절단하여 팽윤시켰다. 그림 4a를 보면, 초기의 눈사람 모양인 이중층 하이드로젤은 pH가 염기성으로 이동할수록 바깥층의 폴리아크릴산을 포함한 하이드로젤층의 팽윤비가 커지면서 반구 형태로 변하게 된다. 반대로 역시 반구 형태로 변하면서 최종적으로 캡슐화된 모습을 보여준다. 실제 현미경 사진을 관찰하면 pH 9의 염기성 환경에서는 폴리아크릴산이 탈양성자화되어 팽윤비가 증가한 상태이므로 캡슐화되어 존재하고, pH가 산성으로 이동할수록 폴리아크릴산의 팽윤비가 낮아져 캡슐이 열리기 시작하고, pKa보다 낮은 pH 4에서는 초기의 눈사람 형태로 되돌아감을 확인할 수 있다(그림 4b).

2.3 전기장 감응성 하이드로젤 액추에이터

전기장 감응성 액추에이터는 팽윤액 내에 존재하는 이온이 전기장이 가해질 때 각 전극으로 이동할 때, 팽윤되어 있는 하이드로젤 내부에서도 이온 농도가 불균형해져 고분자 사슬 간에 혹은 고분자 사슬과 이온들 사이에 인력 혹은 척력이 발생하여 하이드로젤의 부피가 변화하는 원리를 이용한다.

Chu 연구 그룹에서는 단순한 굽힘 동작을 응용하여 전기장에 따라 걷기 동작이 가능한 액추에이터를 개발하였다.⁹ 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산) (poly(2-acrylamido-

2-methylpropanesulfonic acid))과 폴리아크릴아미드를 공중합시켜 하이드로젤을 제작하고, 이를 염화나트륨(NaCl) 전해액에 팽윤시킨 뒤, 전극을 팽윤액에 담궈 전기장을 가했다. 이때, 전해액의 염화 이온(Cl⁻)은 양극으로, 나트륨 이온(Na⁺)은 음극으로 이동하게 된다. 전해액 내에 팽윤되어 있는 하이드로젤 내부에서도 이온의 이동이 생기는데, 양극 쪽 공중합체 내부 사슬에 존재하는 술포산기 사이에 염화이온의 농도가 높아지면서 고분자 사슬과 염화 이온 사이의 반발력으로 인하여 하이드로젤의 팽윤비가 증가하게 된다. 염화이온의 농도가 하이드로젤 전체에 균등하지 않고 양극에 가까운 쪽에 높게 유지되므로 팽윤비 차이로 인한 굽힘 현상이 발생하게 된다. 그림 5a와 같이 전극을 수직으로 배치하고 팽윤되어 있는 하이드로젤을 그림과 같이 아치 형태로 놓아 구성하였다. 전기장을 가하게 되면, 그림 5b에서 보듯이, 전해액 내의 염화 이온이 위쪽에 위치한 양극 방향으로 이동하면서 액추에이터의 상단에 염화 이온들이 집중된다. 이때, 액추에이터의 굽힘 각도가 더욱 커지면서 걷기 동작 중 다리를 오므리는 형태를 보인다. 전기장을 제거하면 다시 전해액 내의 이온이 균일해지면서 액추에이터는 굽힘 각도가 감소하면서 걷기 동작 중 다리를 펴는 형태를 보인다. 이 과정을 반복하여 연속적인 걷기 동작을 보이는 액추에이터를 구현할 수 있다.

Velev 연구 그룹은 반대 전하에 의해 작동되는 두 가지 하이드로젤을 반쪽 다리로 제작하여 걷기 효율을 증대시킬 수 있었다.¹⁰ 각각의 반쪽 다리는 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴산나트륨 (poly(sodium acrylate))의 공중합체(투명)와

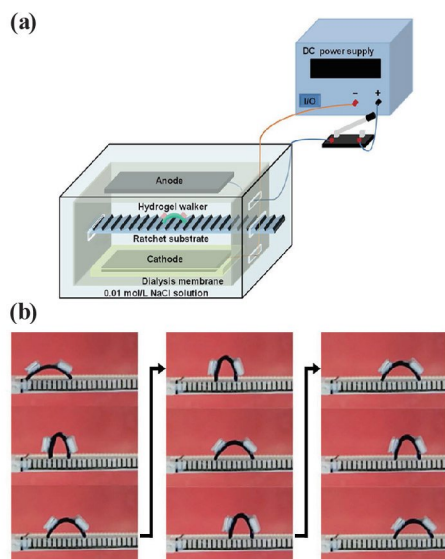


그림 5. (a) 전기감응성 하이드로젤을 이용한 걷기 로봇을 구현하기 위한 장치의 구성으로 전원공급장치에 연결된 수직으로 배치된 양극과 음극 그리고 팽윤되어 있는 하이드로젤 걷기 모델. (b) 전기장을 가했을 때 걷기 모델의 작동 모습을 시간대별로 나타낸 사진으로 전기장을 가할 때 다리를 오므리고 전기장을 제거하면 초기의 벌어진 형태로 변하는 사진.

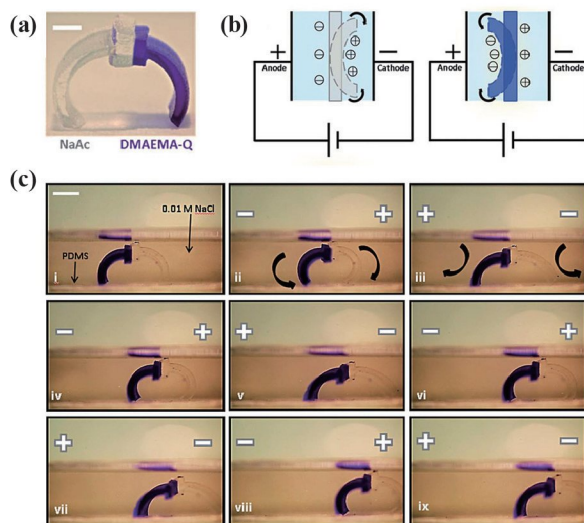


그림 6. (a) 전기장의 서로 반대 극성에 감응하는 두 종류의 하이드로젤을 접합하여 제작한 걷기 모델. (b) 폴리아크릴산나트륨 하이드로젤은 음극방향으로 굽힘이 발생하고(좌) 디메틸아미노에틸 메타크릴산 하이드로젤은 양극방향으로 굽힘이 발생하는 것을 나타낸 그림. (c) 전기장의 방향에 따라 각각의 반쪽 다리는 서로 반대 방향으로 움직이면서 걷는 것을 확인한 연속 사진.

디메틸아미노에틸 메타크릴산이 포함된 폴리아크릴아미드 (보라색)로 구성된다(그림 6a). 그림 6b를 보면 염화나트륨 (NaCl) 전해질에 팽윤된 두 가지 하이드로젤의 굽힘 방향을 알 수 있다. 염화이온(Cl⁻)이 양극 쪽으로 이동하면서 고분자 사슬 내 음이온이 풍부한 폴리아크릴산나트륨이 포함된 하이드로젤이 팽윤하면서 음극 방향으로 굽힘이 발생한다. 반대로 고분자 사슬 내 양이온이 풍부한 디메틸아미노에틸 메타크릴산이 포함된 하이드로젤은 나트륨 이온(Na⁺)이 풍부한 음극 쪽이 팽윤하여 양극 방향으로 굽힘이 발생한다(그림 6c). 접합된 두 하이드로젤을 염화나트륨 전해액에 팽윤시킨 뒤 전기장을 가하면 액츄에이터는 걷기 시작한다. 그림 6d의 i를 보면 디메틸아미노에틸 메타크릴산이 포함된 하이드로젤이 좌측에 위치하고, 폴리아크릴산나트륨이 포함된 하이드로젤이 우측에 위치한다. ii를 보면 디메틸아미노에틸 메타크릴산이 포함된 다리는 상대적으로 염화이온이 풍부한 양극 방향으로 굽힘이 발생하고, 폴리아크릴산나트륨이 포함된 다리는 나트륨이온이 풍부한 음극 방향으로 굽힘이 발생한다. 전기장을 역방향으로 가하게 되면 iii와 같이 각각의 다리가 반대 방향으로 굽혀지게 되어 ii와 iii의 과정을 반복 하면 다리를 오므리고 펼치며 걸어가는 동작을 구현할 수 있다.

2.4 광감응성 하이드로젤 액츄에이터

빛을 이용하는 경우 자극의 개시와 종료에 즉각적이고 빛의 조사 범위를 조절하여 선택적인 부위에만 자극을 가할 수 있다는 장점이 있다. 광감응성 하이드로젤은 광조사에 따라 분자의 화학구조나 형태가 변화하는 아조벤젠(azobenzene) 화합물,¹¹ 스피로피란(spiropyran) 화합물¹⁷을 고분자 사슬 내에 포함시키거나, 광열전환물질인 온도감응성 하이드로젤^{14,18-21} 내에 분산시켜 제조할 수 있다. 그림 7a에서 보듯이, 아조벤젠 화합물은 N=N 이중 결합에 의해 연결된 두 개의 벤젠

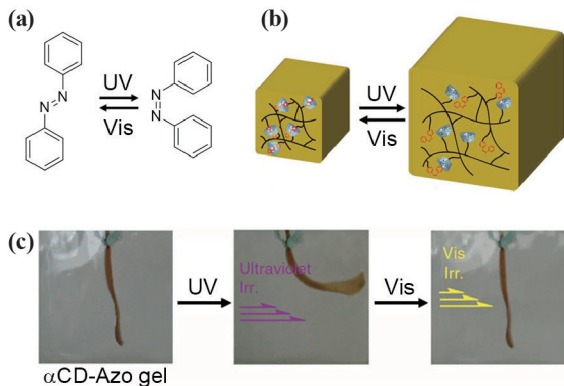


그림 7. (a) 아조벤젠 화합물의 조사되는 빛의 파장에 따른 광이성화 현상(좌: 트랜스, 우: 시스), (b) 아조벤젠 화합물과 사이클로덱스트린 화합물을 이용하여 하이드로젤을 제작한 후 조사되는 빛의 파장에 따라 부피 변화가 일어나는 것을 표현한 모식도, (c) 제작된 아조벤젠-사이클로덱스트린 하이드로젤에 자외선 및 가시광선을 조사했을 때 발생하는 굽힘동작을 촬영한 연속 사진.

(benzene)고리로 이루어진 방향족 화합물이다. 이는 트랜스(trans)형과 시스(cis)형의 기하이성질체를 가지는데, 두 이성질체는 조사되는 빛의 파장을 조절하여 얻을 수 있다. 365 nm 파장의 자외선을 조사하면 트랜스형에서 시스형으로 구조가 변형되고, 430 nm 파장의 가시광선을 조사하면 반대로 트랜스형으로 구조가 변형되는 광이성화(photoisomerization) 현상이 발생한다.

Harada 연구 그룹은 아조벤젠 화합물과 사이클로덱스트린(cyclodextrin)의 호스트-게스트(host-guest) 상호작용을 이용하여 빛의 조사 방향과 파장에 따라 굽힘이 발생하는 액츄에이터를 개발하였다.¹¹ 그림 7b와 같이, 아조벤젠이 트랜스 상태일 때는 사이클로덱스트린과 상호 작용하여 삽입된 형태를 가지므로 고분자 사슬 간의 거리가 가까워서 하이드로젤은 수축된 상태를 보인다. 하지만 자외선을 가하여 시스-아조벤젠으로 광이성화시키면 사이클로덱스트린 내부에서 빠져나와 분리된 형태가 되면서 고분자 사슬 간의 거리가 멀어지게 되고 하이드로젤은 팽윤하여 부피가 커지게 된다. 반대로 가시광선을 조사할 경우 광이성화된 트랜스-아조벤젠이 사이클로덱스트린과 다시 결합하여 하이드로젤의 부피가 감소하게 된다. 이를 이용하여 그림 7c와 같이 빛의 조사 방

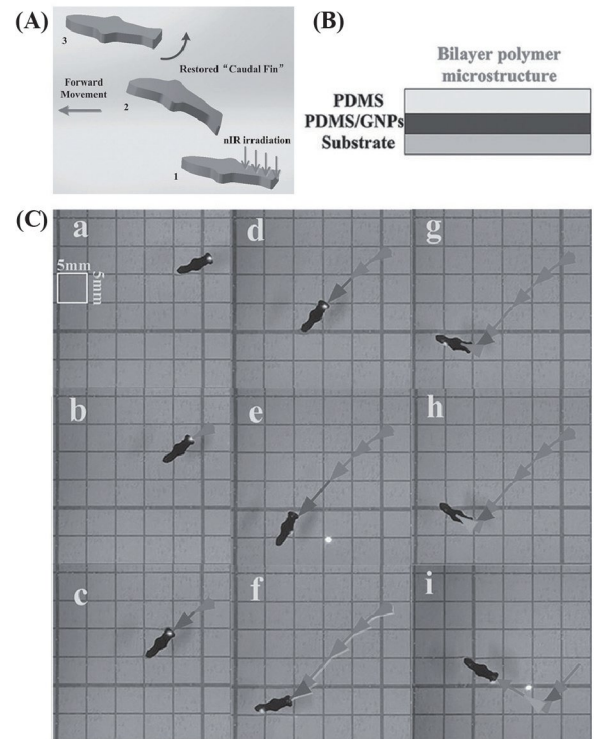


그림 8. (A) 광감성 하이드로젤을 이용한 수영 로봇의 적외선 레이저 조사에 따른 굽힘과 이에 따른 수영 동작의 모식도, (B) 열팽창률이 큰 폴리디메틸실록산과 광열전환물질인 판상형 그래핀을 이용한 이중층 하이드로젤의 구조, (C) 물고기 모양으로 절단된 이중층 하이드로젤 수영 로봇에 적외선 레이저를 조사하여 굽힘을 발생시키고 조사를 멈춘 뒤 원래의 형태로 되돌아오는 과정을 통해 지느러미를 젖는 모양을 촬영한 연속 사진.

향과 파장에 따라 굽혀지는 액츄에이터를 제작할 수 있다. 초기 상태에는 트랜스-아조벤젠/사이클로헥스트린에 결합된 하이드로젤에 자외선을 가하면, 시스-아조벤젠으로 광이성화되어 사이클로헥스트린과 분리되면서 팽윤하게 된다. 이때 자외선이 조사된 면과 반대 면의 팽윤비 차이가 발생하게 되고 하이드로젤은 굽힘 현상을 보이게 된다. 동일한 면에 가시광선을 조사하면 다시 트랜스 상태가 부피가 수축하여 초기의 직선 형태로 되돌아가게 된다.

액츄에이터의 굽힘 동작을 응용하면 걷기 로봇과 더불어 수영 로봇의 제작 가능하다. Lu 연구 그룹에서 개발한 이 수영 로봇은 그림 8A처럼 빛을 조사하는 반대 방향으로 굽힘이 발생하고 조사가 멈추었을 때 원래 형태로 회복하는 과정을 통해 물고기가 지느러미를 젖는 것과 유사한 거동을 보여 준다.¹² 그림 8B에 제작 방법을 나타냈는데, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane)과 판상형 그래핀(graphene nanoplatelet)을 혼합한 뒤 중합하여 첫번째 층을 제조하고 그 위에 폴리디메틸실록산을 이용하여 두번째 층을 제조하였다. 그래핀은 빛을 조사해주면 열을 방출하는 광열전환물질로, 산화그래핀,^{14,18} 금나노입자,¹⁹ 산화철나노입자,^{13,20} 탄소나노튜브²¹ 등이 같이 특징을 보인다. 폴리디메틸실록산은 온도에 따른 팽창률(coefficients of thermal expansion) 차이가 큰 물질로 그래핀을 혼합한 뒤 근적외선 레이저를 조사해주면 하이드로젤의 온도가 상승하면서 부피가 증가하게 된다. 이중층 하이드로젤에 근적외선 레이저를 조사하게 되면, 순수한 폴리디메틸실록산 층은 부피 변화가 없지만 그래핀이 혼합된 폴리디메틸실록산 층은 팽창하면서 굽혀지게 된다. 그림 8C를 보면 물고기 모델의 지느러미에 근적외선 레이저를 조사하면 굽힘 동작에 의해 지느러미가 움직이며 수영하게 된다(그림 8C(a-d)). 레이저의 조사가 멈추면 초기의 부피로 되돌

아가는 과정에서도 지느러미가 움직이며 수영하게 되는 것을 확인할 수 있다(그림 8C(e)). 부위를 바꾸어 레이저를 조사하더라도 지느러미가 움직이는 반대 방향으로 수영 로봇이 움직이는 것을 확인할 수 있다(그림 8C(f-i)).

광열전환물질의 효율을 증대시켜, 더 큰 부피변화를 유도함으로써 액츄에이터의 동작 변위를 증가시킬 수 있다. 본 연구 그룹은 광열전환물질인 산화그래핀을 온도감응형 하이드로젤인 폴리나이프에 포함시켜 제작한 후 광열전환효율을 증가시키기 위하여 산화그래핀을 환원시켰다.¹⁴ 이를 이용하여 그림 9a와 같이, 환원그래핀을 포함하는 온도감응형 폴리나이프층과 감응성이 없는 폴리아크릴아미드층을 접합하여 이중층 하이드로젤 액츄에이터를 제작하였다. 그림 9b를 보면, 가시광선을 조사해주면 환원그래핀을 포함하는 하이드로젤층은 광열전환에 의해 방출된 열을 흡수하여 수축하며, 이때 부피 차이에 의해 수축하는 하이드로젤 층의 방향으로 굽혀지기 시작한다. 초기에 직선 형태였던 액츄에이터는 30 초 간의 가시광선 조사 이후 완전히 굽혀져 O자 형태를 띠는 것을 확인할 수 있다. 하이드로젤의 팽윤 특성 및 광감응특성을 조절하게 되면 액츄에이터의 초기 형태 및 최종 형태를 조절할 수 있다. 그림 9c와 같이, 환원그래핀이 포함된 폴리나이프층의 초기 팽윤비를 폴리아크릴아미드층보다 크게 하여 O형태의 초기 형태를 제작하고, 가시광선 조사를 통하여 폴리나이프층의 팽윤비가 감소하면서 일자형태를 거쳐 뒤집어진 O형태까지 굽혀지게끔 제작할 수 있다. 이는 광열전환효율의 증가에 따라 온도감응성 하이드로젤의 부피변화정도를 극대화시켜 얻어진 결과이다.

기존의 하이드로젤 액츄에이터는 외부 자극이 사라지면

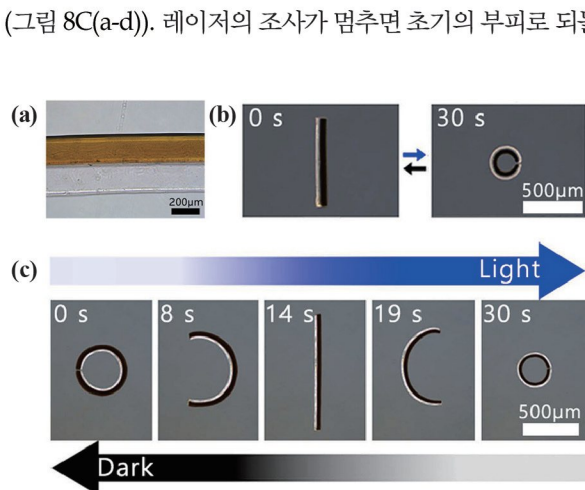


그림 9. (a) 광열전환물질인 산화그래핀을 포함한 폴리나이프 층과 폴리아크릴아미드 층을 접합하여 제작한 이중층 하이드로젤의 구조를 촬영한 현미경 사진, (b) 제작된 환원그래핀을 포함한 이중층 하이드로젤의 가시광선 조사 시간에 따른 굽힘 동작을 촬영한 현미경 사진, (c) 팽윤비와 광감응성을 조절하여 제작한 양방향으로 굽힘이 가능한 액츄에이터의 가시광선 조사 시간에 따른 굽힘 각도를 촬영한 현미경 사진.

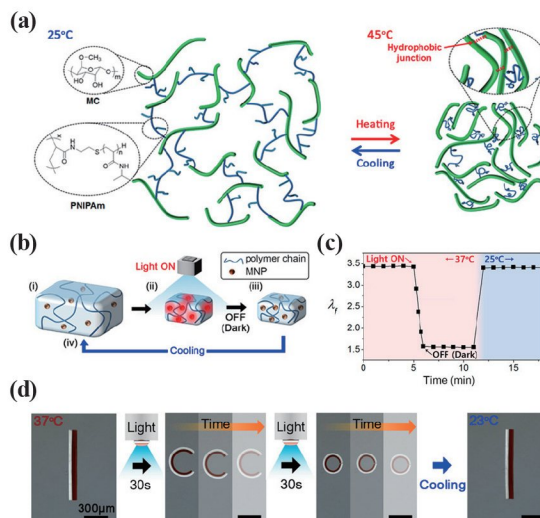


그림 10. (a) 메틸셀룰로오스와 폴리나이프가 그래프팅된 하이드로젤 분자 모델, (b) 산화철 나노입자를 포함한 하이드로젤의 가시광선 조사 유무에 따른 부피 변화를 나타낸 모식도와 (c) 팽윤비를 나타낸 그래프, (d) 이중층 하이드로젤의 가시광선 조사 유무와 온도에 따른 굽힘 각도의 변화를 나타낸 현미경 사진.

원래 부피를 회복함에 따라 최초의 상태로 바로 돌아가게 된다. 즉, 특정한 동작 상태를 유지하기 위해서는 지속적으로 외부 자극을 유지해야만 한다. 본 연구 그룹에서는 외부 자극을 제거한 이후에도 굽힘 동작상태를 유지할 수 있는 하이드로젤 액츄에이터를 개발하였다.¹³ 높은 온도에서 소수성 결합을 할 수 있는 메틸셀룰로오스(methyl cellulose)를 온도 감응성 단량체인 폴리나이팜과 그래프팅(grafting)하여 높은 열이력현상을 보이는 하이드로젤을 제조하였다. 그림 10a를 보면, 25 °C일 때는 폴리나이팜과 메틸셀룰로오스 사슬이 팽윤액 내에서 자유롭게 존재하지만 아래임계용액온도 이상인 40 °C에서는 폴리나이팜 사슬간의 거리가 가까워지면서 메틸셀룰로오스 사슬 사이에 소수성 결합(hydrophobic junction)이 생성되는데, 이는 온도가 감소하더라도 쉽게 해리되지 않는 특성을 가진다. 메틸셀룰로오스 간의 소수성 결합을 완전히 해리하기 위해서는 25 °C 이하의 온도로 낮춰야 한다. 즉, 높은 열이력현상을 부여하여, 이를 통해 하이드로젤의 부피 메모리 효과를 얻을 수 있다. 내부에 산화철나노입자를 포함시키면 광감응성을 부여할 수 있는데, 그림 10b를 보면, 초기의 팽윤되어 있는 하이드로젤에 가시광선을 조사했을 때 광열전환효과에 의해 하이드로젤의 온도가 증가하면서 부피가 감소하는 것을 알 수 있다. 가시광선 조사를 멈추더라도 메틸셀룰로오스의 소수성 결합에 의해 부피가 유지되고 25 °C로 주변 온도를 낮추면 본래의 부피로 회복되기 시작한다. 그림 10c처럼 하이드로젤의 팽윤비는 자극 감응 이후 가시광선을 제거하더라도 동일한 팽윤비를 보이는 것을 확인할 수 있다. 산화철나노입자를 포함하는 셀룰로오스/폴리나이팜 하이드로젤과 폴리아크릴아미드층을 접합하여 이중층 하이드로젤을 제작하면 굽힘 동작의 구현과 동시에 메모리 효과를 보이는 액츄에이터를 제작할 수 있다. 그림 10d를 보면, 초기의 직선 형태의 액츄에이터에 30초간 가시광선을 조사했을 때 C자 형태로 굽혀지는데 이는 가시광선 조사를 멈추더라도 그 형태가 유지된다. 여기에 다시 30초간 가시광선을 다시 조사했을 때, 액츄에이터는 완전 굽혀져 O자 형태를 띄고 이 역시 가시광선이 제거되더라도 유지된다. 주변 온도를 25 °C로 낮추게 되면 메틸셀룰로오스의 소수성 결합이 제거되면서 액츄에이터는 초기의 직선 형태로 회복하는 것을 알 수 있다.

3. 결론

하이드로젤 액츄에이터는 고분자의 종류에 따라 온도, 수 소이온농도, 전기장, 혹은 빛과 같은 외부 자극에 의하여 가역적으로 조절되는 부피 변화를 통해 기계적 동작을 만들 수 있다. 동일한 동작을 보이는 액츄에이터라 하더라도 자극의 종류를 환경에 따라 선택할 수 있으므로 응용 가능성이 높다. 온도 혹은 pH의 변화는 생체 내의 각 부위별 차이 등을 통해

자극을 가할 수 있다는 점에서 바이오 의료공학으로의 활용이 기대되는 한편, 전기장의 즉각적인 반응과 빛의 국소부위 선택성은 높은 편의성을 제공하는 액츄에이터로의 활용이 기대된다. 하이드로젤은 다량의 물을 포함하여 생체적합성이 높다는 장점이 있지만 기계적 강도가 약하다는 단점으로도 작용하게 된다. 이를 해소하기 위하여 하이드로젤의 나노 필러 등의 혼합을 통한 기계적 강도를 향상시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있는 점을 미루어 볼 때, 하이드로젤 액츄에이터의 활용 폭은 더욱 넓어질 것으로 예상할 수 있다.

참고문헌

1. H. Kim, H. Lee, K. Y. Seong, E. Lee, S. Y. Yang, and J. Yoon, *Adv. Healthcare Mater.*, **4**, 2071 (2015).
2. H. Kim, A. Jo, S. Baek, D. Lim, S.-Y. Park, S. K. Cho, J. W. Chung, and J. Yoon, *Sci. Rep.*, **7**, 41090 (2017).
3. D. Kim, E. Lee, H. S. Lee, and J. Yoon, *Sci. Rep.*, **5**, 7646 (2015).
4. E. Lee, D. Kim, and J. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26359 (2016).
5. Z. Hu, X. Zhang, and Y. Li, *Science*, **269**, 525 (1995).
6. J. H. Na, A. A. Evans, J. Bae, M. C. Chiappelli, C. D. Santangelo, R. J. Lang, T. C. Hull, and R. C. Hayward, *Adv. Mater.*, **27**, 79 (2015).
7. P. D. Topham, J. R. Howse, C. J. Crook, S. P. Armes, R. A. Jones, and A. J. Ryan, *Macromolecules*, **40**, 4393 (2007).
8. T. S. Shim, S. H. Kim, C. J. Heo, H. C. Jeon, and S. M. Yang, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **51**, 1420 (2012).
9. C. Yang, W. Wang, C. Yao, R. Xie, X.-J. Ju, Z. Liu, and L.-Y. Chu, *Sci. Rep.*, **5**, 13622 (2015).
10. D. Morales, E. Palteau, M. D. Dickey, and O. D. Velev, *Soft Matter*, **10**, 1337 (2014).
11. Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo, M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Nat. Commun.*, **3**, 1270 (2012).
12. W. Jiang, D. Niu, H. Liu, C. Wang, T. Zhao, L. Yin, Y. Shi, B. Chen, Y. Ding, and B. Lu, *Adv. Func. Mater.*, **24**, 7598 (2014).
13. D. Kim, H. Kim, E. Lee, K. S. Jin, and J. Yoon, *Chem. Mater.*, **28**, 8807 (2016).
14. D. Kim, H. S. Lee, and J. Yoon, *Sci. Rep.*, **6**, 20921 (2016).
15. J. Kim, J. A. Hanna, M. Byun, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, *Science*, **335**, 1201 (2012).
16. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
17. S. Sugiura, K. Sumaru, K. Ohi, K. Hiroki, T. Takagi, and T. Kanamori, *Sens. Actuator A-Phys.*, **140**, 176 (2007).
18. D. Kim, H. S. Lee, and J. Yoon, *RSC Adv.*, **4**, 25379 (2014).
19. S. R. Sershen, G. A. Mensing, M. Ng, N. J. Halas, D. J. Beebe, and J. L. West, *Adv. Mater.*, **17**, 1366 (2005).
20. E. Lee, H. Lee, S. I. Yoo, and J. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16949 (2014).
21. X. Zhang, C. L. Pint, M. H. Lee, B. E. Schubert, A. Jamshidi, K. Takei, H. Ko, A. Gillies, R. Bardhan, and J. J. Urban, *Nano Lett.*, **11**, 3239 (2011).