

자극감응성 하이드로젤을 이용한 4D 물질 제작

Fabrication of 4D Materials From Stimuli-Responsive Hydrogels

전석진 | Seog-Jin Jeon

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology
61 Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Korea
E-mail: sjeon@kumoh.ac.kr

1. 서론

자극감응성 재료로 제작된 3차원(3D) 구조물은 주위 자극에 의해 제 2의 3D 구조 등 다른 구조로의 형상 변화가 가능하다. 주위 자극이라는 추가적인 차원으로 인해 형상 변화가 가능한 3D 물질을 4차원(4D) 물질이라 정의하고 또한 외력없이 형상 변화가 가능한 물질이라는 의미로 자가형상변환 물질(self-shaping or shape-morphing materials)이라고도 일컫는다.^{1,2} 4D 물질 제작을 위해 가장 많이 연구되고 있는 방법은 2D 박막에 벤딩(bending) 및 버클링(buckling)을 유도하여 3D 형상을 성형하는 것으로서, 자극감응성 재료의 2D 박막에 공간적으로 불균일한 팽윤도의 도입을 통해 국부적인 응력차이를 유도하는 방법이 주로 사용되고 있다. 2D 박막으로부터 3D 구조를 얻는 형상 변환법은 단순한 규칙적 팽윤 차이만으로 극적인 변화 양상을 이끌어낼 수 있으며, 복잡한 불균일 팽윤도 도입이 필요한 경우 광식각법 등 정밀도가 높은 2D 박막 공정을 도입할 수 있다는 장점이 있다. 2D 박막으로부터 3D 구조를 얻는 대표적인 예로서 하이드로젤 디스크의 반경방향 가교밀도를 단순히 증가 또는 감소시킴으로써 양 또는 음의 가우스 곡률구조를 제어한 예가 있다.³

자극감응성 하이드로젤은 온도, 화학물질, 빛, 전기장 등 매우 다양한 자극에 감응하여 가역적인 팽윤 거동을 나타낼 수 있고, 또한 넓은 단계의 국부적 팽윤도 패터닝에 충분한 10배 이상의 큰 팽윤비를 가지므로 4D 물질 제작에 매우 적합하다.⁴ 그러나 하이드로젤은 기본적으로 등방성 팽창을 하므로 국부적으로 다른 팽윤도의 부여를 위한 접근법이 필요하다. 광가교가 가능한 하이드로젤을 이용하면 UV 광량에 의해 가교밀도를 제어하여 팽윤도 차이가 있는 영역을 쉽게 패터닝할 수 있고, 패턴구조의 설계를 통해 통째로, 안장, 구, 헬릭스 구조 등 다양한 형상을 나타내는 4D 물질이 구현된 바 있다. 이러한 젤 리소그래피는 단일 물질을 이용해 손쉽게 높은 성형 자유도를 구현할 수 있는 장점이 있는 반면, 단일 물질에 부여할 수 있는 팽윤도 차이의 한계로 인해 구현 가능한 곡률의 크기가 제한되고, 형상변화를 위해 부여할 수 있는 자극원도 단일 자극으로 제한되는 한계가 있다. 이러한 한계는 하이드로젤에 추가적인 기능성 물질을 도입한 하이브리드 형태의 하이드로젤 물질로서 극복이 가능하다. 본 특집에서는 자극감응성 하이드로젤을 이용하여 4D 물질을 제작하기 위한 방법론과 이와 관련된 중요한 최신 연구결과들을 소개한다.

Author



전석진

2002 서강대학교 화학공학과 (학사)
2004 KAIST 생명화학공학과 (석사)
2008 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2008-2012 삼성종합기술원 전문연구원
2012-2014 Rice University (Post-Doc.)
2014-2017 UMass Amherst (Post-Doc.)
2017-현재 금오공과대학교 화학소재공학부 조교수

2. 본론

2.1 2D 박막의 벤딩 및 버클링 제어를 위한 접근법

2D 박막에 팽윤도의 불균일성이 존재하면 이로 인해 발생하는 응력 차이를 최소화하기 위해 벤딩 또는 버클링이 발생한다. 팽윤도의 크기는 하이드로젤의 가교밀도로 쉽게 제어할 수 있으며 영역별로 원하는 가교밀도를 부여하기 위하여 광가교형 하이드로젤의 광식각 패터닝이 주로 사용된다. 광가교가 가능한 하이드로젤에 팽윤도 차이를 부여하는 기준면이 평면 외(out-of-plane, 박막의 두께 방향)에 있을 경우 벤딩이 발생하며, 평면 내(in-plane, 박막의 너비 방향)에 있을 경우 버클링이 발생한다(그림 1a).

박막의 평면 외 팽윤도 차이는 벤딩을 야기함으로써 2D 구조를 실린더 구조의 3D 형태로 변화시킨다. 벤딩에 의한 곡률 변화는 평균 곡률의 변화이며 그 크기는 20세기 초 Stoney와 Timoshenko에 의해 제시된 이중층 벤딩(bilayer bending) 이론으로 계산이 가능하다.^{5,6} 두 가지 다른 물질의 이중층으로 이루어진 박막의 평균 곡률은 두 물질간 두께 비율, 모듈러스 비율, 팽윤도 차이에 의해 결정된다. 두께 및 모듈러스는 공정 및 물질에 의해 이미 결정된 변수로서 공정이 끝난 이후 이중층의 평균 곡률은 팽윤도 차이에 의해서만 결정된다.

평면 내 팽윤을 기술하기 위해서 박막 상의 점들의 위치를 정의하고 이웃한 점들 사이의 거리는 메트릭 텐서라는 텐서 표현을 이용하여 나타낸다. 평면 내 가교밀도 차이가 존재하는 박막을 팽윤시킬 경우에는 점간 거리가 불균일한 새로운 상태인 타겟 메트릭이 정의된다.³ 타겟 메트릭에 의해 박막은 응력을 받게 되고, 이 응력을 최소화하기 위해 박막을 타겟 메트릭에 가까운 3D 형상으로 변환하게 된다. 이 때 최종 구조는 신축과 벤딩의 두 요소 사이의 경쟁에 의해 결정되며 특히 매우 두께가 얇은 박막에 대해서는 신축의 기여가 절대적이기 때문에 버클링이 우세하여 타겟 메트릭에 근접한 최종 구조를 얻게 된다.^{7,8} 반면, 두께가 충분히 얇지 않은 박막

에 대해서는 벤딩의 기여가 증가하여 의도하지 않은 최종 구조를 얻게 될 수도 있다.

2.2 자극감응성 하이드로젤 시스템

2.2.1 단일 하이드로젤 시스템

자극감응성 하이드로젤로 가장 많이 사용되는 고분자는 poly(*N*-isopropyl acrylamide)(PNIPAM) 으로서, 대표적인 온도감응성 하이드로젤이고 약 32 °C 의 온도에서 LCST 를 가지므로 LCST 이하의 온도에서 팽윤한다.⁴ 팽윤도는 가교밀도로 정해지며 이를 제어하기 위해 주로 광가교형의 하이드로젤을 이용한다. PNIPAM을 광가교가 가능하게 만드는 방법으로서 *N*-isopropyl acrylamide 모노머와 가교제인 (*N,N*-methylenebisacrylamide)의 존재 하에 광개시제를 도입하는 방법이 널리 사용되고 있다. 하이드로젤을 광가교가 가능하게 만드는 다른 방법으로는 benzophenone(BP)과 같은 광가교가 가능한 그룹을 *N*-isopropyl acrylamide 등 모노머와 공중합하여 공중합 고분자의 형태로 합성하는 방법이 있다. Kim *et al.*은 PNIPAM-BP 공중합 고분자를 이용하여 두 가지 다른 가교밀도 영역의 하프 톤(half tone) 패턴만으로 돔, 안장, 구, 엠보싱 구조 등의 4D 구조물의 형성에 성공하였다(그림 1b).⁹ Na *et al.*은 가교밀도 영역을 보다 세분화한 그레이스케일(grayscale) 패턴을 이용하여 보다 정교하게 4D 형상을 제어한 바 있다.¹⁰

위에서 소개한 일반적인 젤 리소그래피(gel lithography)로는 평면 내 가교밀도 패턴의 형성은 가능하지만 평면 외 가교밀도 패턴을 형성하는 것은 불가능하다. 박막의 두께 방향 가교밀도 차이를 부여하기 위해 Zhu *et al.*은 UV 흡수제를 도입하였다.¹¹ UV 조사방향에 가까운 면은 높은 가교밀도를 갖지만 이 면에서 멀어질수록 가교밀도는 급격히 감소함을 이용하여 평면 외 팽윤도 차이에 의한 벤딩을 유도하였고, 또한 벤딩의 방향 및 평균곡률을 제어하였다(그림 1c).

이러한 단일 하이드로젤 기반의 젤 식각법은 단일 물질 기반으로 높은 성형 자유도를 구현할 수 있는 방법으로서 유용

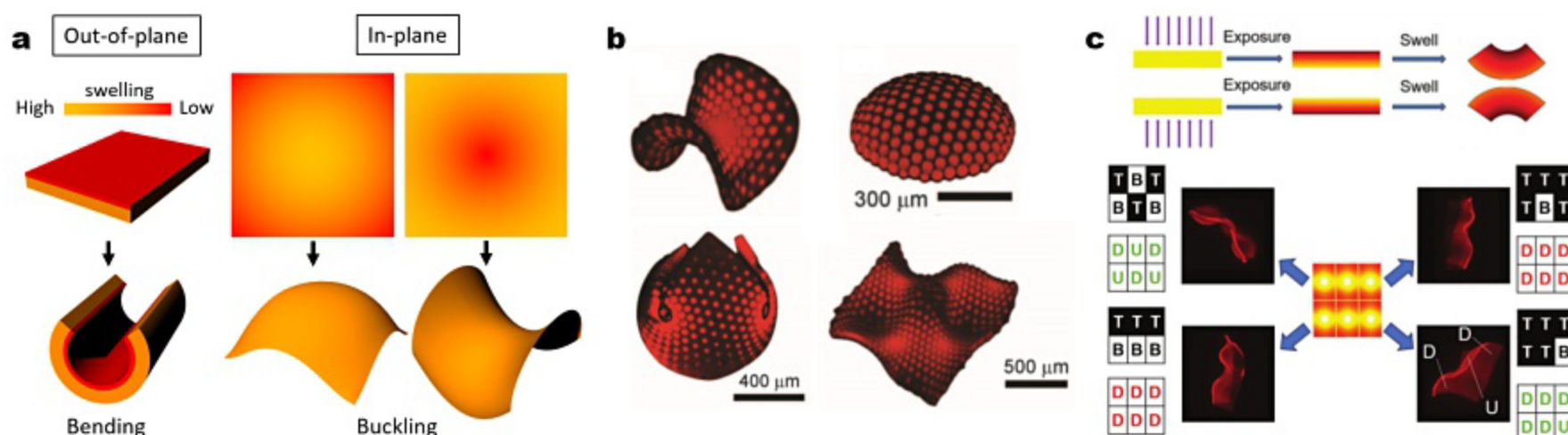


그림 1. (a) 평면 외 또는 평면 내 팽윤도 제어를 통한 벤딩 및 버클링 구현,¹ (b) 젤 리소그래피로부터 제작한 안장, 돔, 구형, 엠보싱 4D 구조,⁹ (c) UV 흡수제를 이용한 평면 외 팽윤도 제어 방법과 이에 의한 버클링 방향 제어.¹¹ T와 B는 각각 위와 아래 방향으로부터 UV가 조사되었음을 의미하고, 아래로 버클링한 경우 D로 위로 버클링한 경우 U로 각각 나타냄.

하지만, 단일 물질에 부여할 수 있는 팽윤도 차이의 한계로 인해 구현가능한 곡률의 크기가 제한되고, 또한 형상변화를 위해 부여할 수 있는 자극원도 온도 등 단일 자극으로 제한된다.

2.2.2 하이드로젤 하이브리드 시스템

2.2.2.1 고탄성율 물질 기반 하이브리드 시스템

고탄성율 물질이 포함된 하이드로젤 하이브리드 시스템은 두 가지 장점을 가진다. 하이드로젤의 모듈러스는 수백 kPa 수준으로 특정 응용에 있어서는 기계적 물성이 충분하지 않은 약점이 있다. 고탄성율 물질을 하이드로젤에 도입함으로써 기존 하이드로젤의 약점인 기계적 물성을 보완할 수 있다. 둘째로 팽윤을 일으키지 않는 고탄성율 물질을 도입할 경우 하이드로젤의 팽윤을 거의 완전히 제한할 수 있으므로, 하이드로젤에 큰 폭의 팽윤도 차이를 부여할 수 있으며 이에 의해 높은 곡률의 구조를 얻을 수 있다.

Gladman *et al.*은 고탄성율의 셀룰로스 섬유가 도입된 PNIPAM 잉크의 3D 프린팅을 통해 평면 내 팽윤도를 제어하여 다양한 형태의 4D 물질을 구현한 바 있다(그림 2a).¹² 이와 같은 3D 프린팅 기반의 4D 물질 제작법을 4D 프린팅이라 명칭하였으며, 프린팅 과정에서 노즐을 통과한 잉크 내 셀룰로스는 전단응력에 의해 전단방향에 평행하게 정렬하고, 정렬된 셀룰로스 사이에서 이루어진 가교에 의해 셀룰로스에 수직 방향 팽윤이 평행 방향 팽윤보다 우세하게 일어난다. 프린팅을 통해 셀룰로스의 배열을 자유롭게 제어할 수 있고, 셀룰로스 배열과 연관된 비등방 팽윤에 의해 평면 내 팽윤도를 자유롭게 제어할 수 있다. 이를 통해 고갈, 안장 형태 등 양 및 음의 가우스 곡률을 얻을 수 있음은 물론, 복잡한 형태의 예로서 식물의 외형 구현에 성공한 바 있다(그림 2a).

Na *et al.*은 고탄성율의 유리상 고분자를 이용하여 하이드로젤의 평면 외 팽윤도를 제어함으로써 마이크로 스케일에서의 오리가미 구현에 성공한 바 있다.¹³ 하이드로젤 박막의

양면에 고탄성율의 유리상 고분자를 코팅하고, 팽윤을 유도하고자 하는 부분만 하이드로젤을 노출하여 국부적으로 팽윤이 극대화되도록 하였다. 예를 들어, 직선 형태의 하이드로젤 노출부에 대해서 하이드로젤 박막은 힌지가 접히듯 노출부의 반대방향으로 접히게 되고, 하이드로젤의 팽윤과 노출부의 폭에 의해 결정되는 굽힘각은 힌지가 완전히 접히는 180°까지 가능함을 보였다(그림 2b). 이를 이용하여 벤딩의 위치 및 굽힘각을 사전에 프로그램하고 자극을 가하여 종이학, 미우라 오리, 오리가미 테셀레이션 등 복잡한 오리가미 구조의 4D 물질을 구현하였다.

앞서 서론에서 설명한 바와 같이 평면 내 팽윤도 차이는 버클링을 통한 가우스 곡률 제어를, 평면 외 팽윤도 차이는 벤딩을 통한 평균 곡률 제어를 가능하게 한다. 앞서 소개한 연구들은 궁극적으로는 버클링과 벤딩을 제어하여 가우스 곡률과 평균 곡률이 제어된 3D 구조를 얻는 것을 최종목표로 한다. 이를 위해서 해결해야 할 과제 중 하나는 버클링의 방향성을 제어하는 것이다. 평면 내 팽윤도 차이를 제어하면 버클링 구조의 제어는 가능하나 버클링의 방향은 평면 위와 아래 두 방향 중 하나로 랜덤하게 정해진다. 이를 해결하기 위해서 순수 하이드로젤 시스템에서는 UV 흡수제를 사용한 바 있다.¹¹ 하이드로젤 하이브리드 시스템에서는 하이드로젤과 하이드로젤의 윗면과 아랫면에 유리상 고분자가 배치된 삼층의 하이드로젤 구조물을 제작하고, 윗면과 아랫면의 유리상 고분자 패턴의 폭을 다르게 부여함으로써 이를 해결하였다(그림 2c).¹⁴ 예를 들어, 동심원 모양의 패턴에 대해서 윗면에 형성된 유리상 고분자 패턴의 폭을 아랫면보다 좁게 하면 윗면이 보다 많은 팽윤을 할 수 있게 되어 버클링의 방향이 윗방향으로 결정된다. 세 개의 동심원 패턴 연결 구조체에 대해서 동심원 모양 패턴을 각각 위, 아래, 위로 버클링하도록 미리 프로그램하면 버클링구조가 프로그램된 대로 형성됨을 그림 2c에 나타내었다.

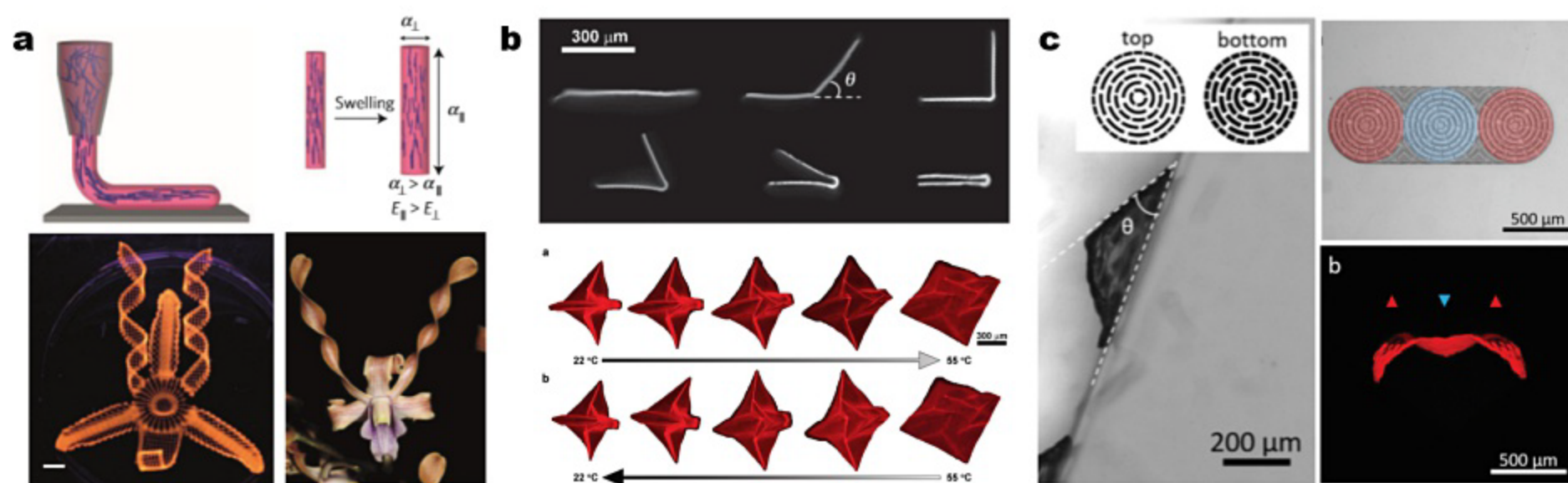


그림 2. (a) 셀룰로스가 포함된 PNIPAM 잉크의 4D 프린팅 기법을 통한 비등방 팽윤의 구현 및 평면 내 팽윤도 제어를 통한 식물 외형의 구현,¹² (b) 국부적 평면 외 팽윤도 제어를 통한 오리가미 기법의 구현과 이를 통한 마이크로 크기의 종이학 4D 물질 구현,¹³ (c) 동심원 모양의 유리상 고분자 패턴을 포함하는 하이드로젤의 삼층 구조체에서 위, 아랫면 패턴 폭의 제어를 통한 버클링 방향의 제어.¹⁴

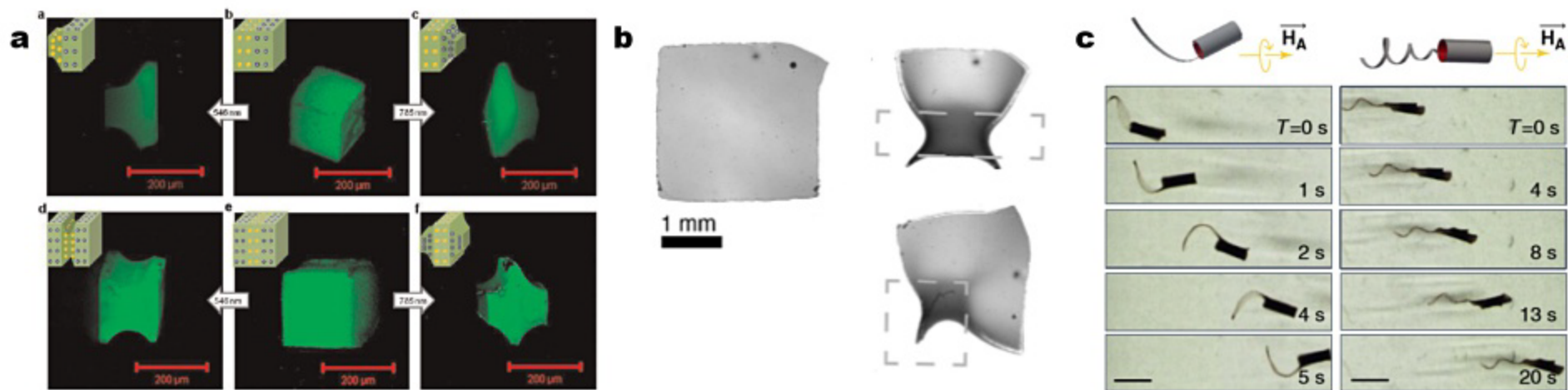


그림 3. (a) 하이드로젤에 흡수파장이 다른 두 가지 광열효과 입자를 교대 적층한 구조에서 파장에 따라 다르게 구현되는 구조의 4D 물질 예시,¹⁵ (b) 하이드로젤의 내부에 균일하게 분포된 금 나노입자에 의해 재프로그래밍이 가능한 하이드로젤 하이브리드 4D 구조. 점선 영역은 빛이 조사되는 영역을 나타냄.¹⁶ (c) 자성 나노입자의 배열에 의해 형성된 헬릭스 구조에 의해 회전하는 자기장 하에서 편모충류의 유영모션을 나타내는 4D 구조체.¹⁹

2.2.2.2 기능성 물질 기반 하이브리드 시스템

이 절에서는 하이드로젤과 기능성 첨가제의 하이브리드 시스템에 대해서 소개한다. 첨가제로서는 주로 광열효과를 지닌 나노물질 또는 자성을 지닌 나노물질이 사용된다. 금, 은 등 금속 나노입자, 카본 나노튜브, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, rGO) 등이 광열효과 물질의 대표적인 예이고, 자성 나노입자로는 산화철 나노입자 등이 주로 사용되고 있다.

이들 물질을 통해 하이드로젤 팽윤의 자극원을 빛 또는 자기장 등으로 확대할 수 있다는 점은 하이드로젤의 액츄에이션에 있어 매우 중요하다. 여러가지 자극 중 빛은 위치 및 파장 선택성이 있어서 4D 물질의 시공간적 제어가 가능하다는 점에서 특히 중요하다. Zhu *et al.*은 각각 546, 785 nm의 파장에서 광열효과를 나타내는 두 가지 다른 입자를 하이드로젤에 도입하여 조사광의 파장에 따라 다른 구조를 나타내는 4D 구조체를 구현하였다(그림 3a).¹⁵ Hauser *et al.*은 하이드로젤과 금 나노입자의 하이브리드 시스템을 제작하고, 패턴된 빛을 조사함으로써 패턴광의 형상에 따라 다른 구조체를 얻을 수 있는 4D 물질을 구현하였다(그림 3b).¹⁶ 기존의 방법들은 프로그램된 구조만을 나타낼 수 있는 반면, 이 방법은 패턴광 형상에 의해 구조가 결정되므로 재프로그래밍이 가능하다는 장점을 가진다.

자성 나노입자는 하이드로젤 하이브리드 제작 및 구동에 있어 다양한 방법으로 적용된다. 자성 나노입자는 자기장에 의해 배향이 제어될 수 있으므로, 자기장 하에서 하이드로젤과 자성 나노입자의 하이브리드를 가교하면 나노입자의 배열 상태는 그대로 고정된다. 배향된 나노입자는 하이드로젤의 팽윤에 영향을 주어 마치 고탄성 물질이 패턴된 것과 같이 방향성을 갖게 한다. Erb *et al.*은 산화철 입자가 코팅된 알루미늄 플레이트를 자기장 하에서 정렬된 상태로 하이드로젤을 가교하여, 상층과 하층의 알루미늄 플레이트가 직교하게 배열된 이중층 구조를 제작하였고, 이 구조에 의해 헬릭스의 구현이 가능함을 데모하였다.¹⁷ 또한 자성 나노입자 기반

의 하이드로젤 하이브리드는 직류 또는 교류의 자기장에 반응하여 정밀하게 제어된 이동을 하거나 발열을 유도할 수 있다. Kuo *et al.*은 자성 나노입자를 포함하는 하이드로젤 하이브리드를 이용하여 마이크로 그리퍼(micro gripper)를 제작하였고, 직류의 자기장을 이용하여 이동 모션을 수행하여 원하는 위치로 이동 후 높은 진동수의 교류 자기장을 가해 발열을 유도하여 물질을 집는 그리핑 모션을 데모한 바 있다.¹⁸ Huang *et al.*은 자기장에 배향된 자성 나노입자의 배열을 이용하여 헬릭스 구조를 형성하였고, 회전하는 자기장 하에서 헬릭스 구조가 편모충류의 편모처럼 유영하는 모션을 만들어 낼 수 있음을 구현한 바 있다(그림 3c).¹⁹

3. 결론

본 기고에서는 자극감응성 하이드로젤을 이용하여 4D 물질이라 불리우는 자가형상변형 물질을 제작하는 방법론을 기술하였고, 주요한 최근 연구결과들을 소개하였다. 현재는 단순한 팽윤도의 패턴으로 얻을 수 있는 3D 형상 표현에 주로 관심이 있으나, 패턴과 이에 의한 3D 형상 사이의 관계에 대한 연구가 진전되면 보다 정교한 형상의 표현 및 이를 이용한 복잡한 모션의 구현이 가능해질 것으로 기대한다.

참고문헌

1. S.-J. Jeon, A. W. Hauser, and R. C. Hayward, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 161 (2017).
2. O. Erol, A. Pantula, W. Liu, and D. H. Gracias, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1900043 (2019).
3. Y. Klein, E. Efrati, E. Sharon, *Science*, **315**, 1116 (2007).
4. S.-K. Ahn, R. M. Kasi, S.-C. Kim, N. Sharma, and Y. Zhou, *Soft Matter*, **4**, 1151 (2008).
5. G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 172 (1909).
6. S. Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 233 (1925).
7. E. Efrati, E. Sharon, and R. Kupferman, *J. Mech. Phys. Solids*, **57**, 762 (2009).

8. E. Efrati, E. Sharon, and R. Kupferman, *Phys. Rev. E*, **80**, 016602 (2009).
9. J. Kim, J. A. Hanna, M. Byun, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, *Science*, **335**, 1201 (2012).
10. J.-H. Na, N. P. Bende, J. Bae, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, *Soft Matter*, **12**, 4985 (2016).
11. Y. Zhou, C. M. Duque, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1905273 (2019).
12. A. Sydney Gladman, E. A. Matsumoto, R. G. Nuzzo, L. Mahadevan, and J. A. Lewis, *Nat. Mater.*, **15**, 413 (2016).
13. 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).
14. S.-J. Jeon and R. C. Hayward, *Soft Matter*, DOI:10.1039/c9sm01922g (2019).
15. Z. Zhu, E. Senses, P. Akcora, and S. A. Sukhishvili, *ACS Nano*, **6**, 3152 (2012).
16. A. W. Hauser, A. A. Evans, J.-H. Na, and R. C. Hayward, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5434 (2015).
17. R. M. Erb, J. S. Sander, R. Grisch, and A. R. Studart, *Nat. Commun.*, **4**, 1712 (2013).
18. J.-C. Kuo, H.-W. Huang, S.-W. Tung, and Y.-J. Yang, *Sens. Actuators, A*, **211**, 121 (2014).
19. H.-W. Huang, M. S. Sakar, A. J. Petruska, S. Pané, and B. J. Nelson, *Nat. Commun.*, **7**, 12263 (2016).