

# 액정 엘라스토머 기반 소프트 구동기

## Liquid Crystal Elastomer Based Soft Actuators

한웅찬 · 김영빈 · 심건우 · 김대석 | Woong Chan Han · Young Been Kim · Gun Woo Sim · Dae Seok Kim  
Department of Polymer Engineering Pukyong National University,  
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea  
E-mail: daeseok@pknu.ac.kr

### 1. 서론

액정(liquid crystal)이란 영문표기 그대로 액체와 같은 유동성과 고체와 같은 질서를 보이는 물질의 상(phase)을 일컫는 말이다. 이는 액정상상의 분자들의 구조 및 이차적인 상호작용에 의해 어떤 시스템 내의 분자들의 배향 또는 위치에 대한 질서가 형성되지만 외부 자극에 의해 쉽게 그 질서가 무너질 수 있는 특징을 나타낸다. 대표적으로, 일상에서 매일 마주하는 핸드폰의 액정표시장치(liquid crystal display, LCD)를 포함한 다양한 디스플레이 기기에서 매우 빠른 전기자극-응답성을 기반으로 역동적인 광굴절 변환유도 층으로 액정물질이 사용되어왔다. 이외에도 액정물질의 종류 및 복합체 설계에 따라 열, 빛, 자기장, 기계적 응력 등과 같은 다양한 자극에도 높은 감응성을 구현할 수 있다. 액정 엘라스토머(liquid crystal elastomer, LCE)는 이러한 액정 상을 갖는 분자들을 유연한 고분자 사슬에 화학적으로 가교된 구조로써, 액정의 자극-응답성과 고무의 탄성을 함께 가지고 있는 탄성체이다.<sup>1-3</sup> 1991년, 일축으로 배향된 단일 도메인을 형성하는 액정 엘라스토머 필름을 제작하여 열 자극에 따른 가역적인 비등방적 부피변화를 시연하였고,<sup>4</sup> 이후 본격적으로 액정 엘라스토머 합성법, 배향법, 구조 제어법 등이 개발되어 이를 이용한 소프트 로봇, 인공근육, 스마트 코팅, 센서 등 다양한 응용 가능성이 시연되었다. 이런 액정 엘라스토머의 자극-감응성은 기본적으로 기계적 변형을 수반하는 형상가변을 자극의 응답 결과로 나타내므로, 이를 직접적으로 이용하는 구동기(actuator)를 제작하는데 그 응용성이 탁월하다. 특히, 액정 단량체 상태에서 먼저 배향을 유도하고 가교 하는 합성법은 비교적 배향조절의 자유도가 높은 필름 형태의 2차원 구조에서 효과적으로 활용되어왔다.

Author



한웅찬

2020  
2020-현재 부경대학교 고분자공학과 (학사)  
부경대학교 고분자공학과 (석사과정)



김영빈

2016-현재 부경대학교 학과 (학사과정)



심건우

2016-2020 경상대학교 신소재공학과 (학사과정)  
2020-현재 부경대학교 고분자공학과 (학사과정)



김대석

2012  
2017 충남대학교 화학과 (학사)  
한국과학기술원 나노과학기술대학원 (박사)  
2017-2018 ESPCI Paris Tech, PSL, CNRS (박사후 연구원)  
2018-2020 펜실베이니아대학교 재료공학과 & 물리학과 (박사후 연구원)  
2020-현재 부경대학교 고분자공학과 조교수

액정 엘라스토머는 외부 자극의 유무에 따라 즉각적인 형상-변형 가역성이 비교적 뚜렷하게 나타난다. 이는 단분자 액정의 상전이 거동이 액정 엘라스토머의 유연한 고분자 사슬구조 안에서도 유사하게 나타나기 때문이다. 이런 빠르고 가역적인 특성은 연속적이고 반복적인 운동을 가능하게 하고 이를 기반으로 소프트 로봇 분야에 응용할 수 있다고 전망한다.<sup>5</sup> 본 총설에서는 액정 엘라스토머의 기본적인 특성을 이해하고 역동적인 운동능력을 보여주는 액정 엘라스토머 구동기 제작법과 이를 이용한 응용을 소개하고자 한다. 특히, 구동기의 구조, 자극의 종류와 인가방식 등에 따라 병진, 회전, 진동운동 등 다양한 형태의 운동능력이 나타나기 때문에 여러 액정 엘라스토머의 자극-반응성에 대한 기본적인 원리 및 구동기 구조들(1, 2, 3차원 형태)을 중심으로 최신 연구를 소개하고, 또한 액정 엘라스토머 기반 구동시스템의 한계점과 극복방안에 대해 논하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 액정 엘라스토머 구동기의 기본원리

#### 2.1.1 액정 엘라스토머 기본 구조 및 특성

액정 엘라스토머는 자기조립 메소젠(mesogen: 액정 상을 보이는 화합물을 지칭)들이 고분자 사슬에 도입된 소위 액정고분자(liquid crystal polymer, LCP)라고 불리는 물질의 한 종류로 분류될 수 있다(그림 1).<sup>6</sup> 액정고분자는 고전적으로 그림 1a에 나타난 것과 같이 짧은 고분자 사슬로 메소젠들이 연결되어 가교밀도가 높은 이방성 도메인을 형성한다. 이들은 금속물질에 비견할 정도의 100 GPa 이상의 영률과 300 °C 이상의 녹는점을 보이는 높은 물성을 보인다. 이런 높은 물성의 액정고분자들은 대부분 주쇄형(main-chain)

사슬구조를 가지고 있으며 대표적으로 방탄섬유소재로도 활용되는 aromatic polyamide 계열 액정고분자가 있다. 반면에 액정 고분자의 고분자 사슬길이 또는 구조에 따라 가교밀도가 낮아지게 되면 영률도 감소하며 유리전이온도( $T_g$ )가 나타나기 시작한다. 이때,  $T_g$ 가 40~120 °C, 영률이 수백 MPa에서 수 GPa의 범위에서 형성하는 액정고분자를 액정 고분자 네트워크(liquid crystal polymer networks, LCN)라고 분류하며, 외부자극에 따라 메소젠들의 질서도(order parameter)의 변화가 약 5% 이내로 발생한다(그림 1b). 이보다 더 낮은 가교밀도를 가져 고분자 사슬구조 내에서 메소젠들의 자유도가 비교적 높은 액정고분자를 액정 고분자를 바로 액정 엘라스토머로 분류할 수 있다. 이들은 수 MPa에서 세포벽의 영률 수준의 수십 kPa까지 매우 낮은 물성을 보이며, 상온 이하에서 유리전이온도를 형성하며 선형적인 변형률-응력 곡선을 그리는 탄성을 보인다. 구조적으로 메소젠들이 고분자 사슬 주축에 가지처럼 붙어있는 측쇄형(side-chain) 사슬 또는 메소젠들 사이의 길고 유연한 고분자 사슬을 갖는 주쇄형 구조가 액정 엘라스토머 형성에 유리하다(그림 1d)(본 총설에서는 다양한 사슬구조의 액정 엘라스토머 합성법을 구체적으로 명시하지 않겠지만 기존 문헌들에 다양한 합성법들이 정리되어 있어 유용하게 참고할 수 있다.<sup>1,7,8</sup>).

상기 액정고분자 네트워크와 가장 두드러진 특징은 액정 엘라스토머의 고분자 사슬 내 높은 자유도를 갖는 메소젠들은 외부 자극에 자기조립 단분자 액정과 같은 질서-무질서 상전이(order to disorder transition) 거동을 보이는 것이다. 이 때문에 자극에 따른 등방상으로의 상전이시 90% 이상의 배향된 메소젠의 질서도가 무너지며 자극이 제거되면 다시 원구조를 회복하는 가역적인 형상 변형을 보인다. 이때 고

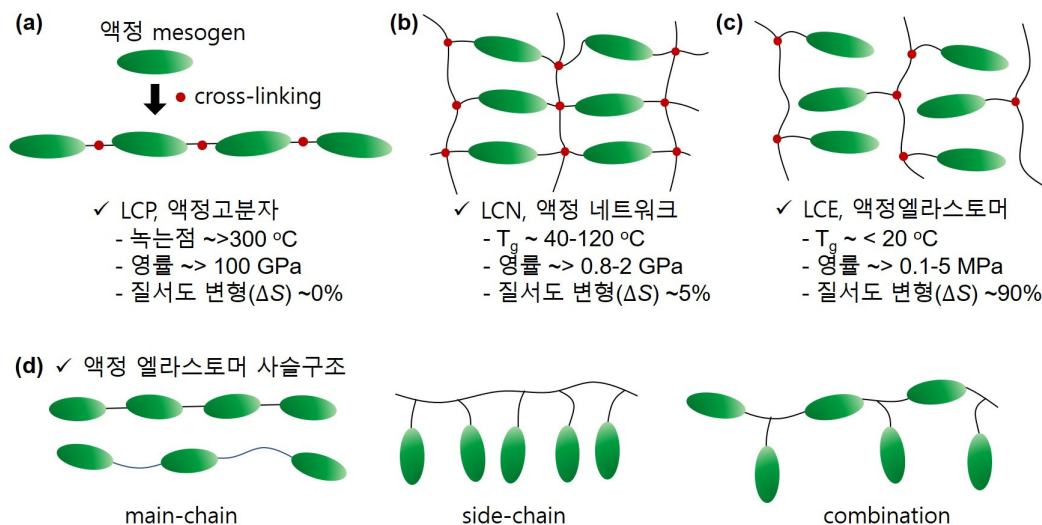


그림 1. 액정 엘라스토머의 가교밀도 및 구조에 따른 분류 및 물성.

분자사슬 구조가 메소젠과 함께 무질서한 상태로 변화하게 되어 메소젠의 배향축 방향으로 400% 이상의 높은 길이수축이 발생할 수 있다.<sup>9</sup> 따라서 이런 높은 변형률의 수축과 팽창을 자극의 유무에 따라 가역적으로 발생시켜 특정 방향으로의 운동능력을 보이는 구동기를 만들어 낼 수 있는 것이다.

### 2.1.2 액정 엘라스토머의 배향법

앞서 언급한대로 액정 엘라스토머의 높은 형상 변형은 고분자 가교구조 안에서 메소젠들이 특정방향으로 배향하는 것이 필수적이다. 따라서 고분자 사슬 내의 액정 메소젠들을 배향할 수 있는 다양한 방법들이 개발되어왔다. 이런 배향법은 액정 엘라스토머의 중합과정에 따라 크게 2가지로 나눌 수 있다(그림 2). 첫번째는 고분자 사슬의 가교도를 2단계로 나누어, 아크릴레이트(acrylate) 또는 비닐(vinyl)기를 말단에 포함하는 액정 단량체와 연장제 간에 초반 중합속도가 느리게 진행되는 단계 성장 중합(step-growth polymerization)을 통해 부분 가교가 된 상태로 1차 중합과정을 마친다. 이런 가교도가 낮은 상태의 중합체는 단량체에 비해 손으로 다룰 수 있을 정도의 비교적 높은 점도를 가지고 있다. 따라서 기계적으로 연신을 시키거나 사출방사 또는 3D 프린팅 기술에 적용하여 사출시 노즐에서 발생하는 전단력에 의해 일축으로 배향할 수 있다(그림 2a). 두번째는 액정 단량체를 가교 전 특정 배향을 유도한 뒤 한번에 열 또는 광중합을 통해 비교적 빠른 시간에 배향을 고정시키는 방법이다. 가교 전 액정 단량체 또한 단분자 액정물질이기 때문에, 이 방법은 단분자 액정물질의 배향법, 즉 러빙, 주형법, 표면배향, 전기장 등을 이용하는 배향법이 모두 유

사한 조건에서 적용될 수 있다(그림 2b).<sup>10</sup> 따라서, 이 방식은 복잡하고 미세한 배향패턴을 비교적 쉽게 얻을 수 있다. 상기 배향법은 기본적으로 계면조작을 기반하기 때문에 2차원 필름형태의 구동기를 제작하는데 유리하나, 일반적으로 액정물질의 분자 정렬도 길이(계면의 배향질서를 얼마나 유지할 수 있는지에 대한 물리량)가 수백  $\mu\text{m}$  이내이므로 얇은 박막조건으로 규모가 한정된다. 한편, 첫번째 기계적 연신방법은 mm에서 cm크기의 비교적 크기가 큰 소프트 구동기 제작에 유리하지만 복잡한 배향구조를 국부적으로 획득하기에 어려움이 있다. 이는, 3D 프린팅과 접목하여 이른바 직접 잉크 쓰기(direct-ink-writing) 기법을 이용해 국부적인 다중 배향에 대한 한계를 극복할 수 있다. 기본적으로 장비 의존도가 높은 기계적 연신 또는 3D 프린팅은 대면적 샘플 제작에는 유리하지만, 미세한 마이크로 구동시스템에 적용하기에는 한계가 있다.

액정 엘라스토머 구동기를 설계하는 단계에서 원하는 특정 운동능력, 이를 위한 적절한 구조와 물질을 결정해야 한다. 따라서, 상기 배향법들을 구동기의 설계에 따라 적절히 활용하는 것은 가장 중요한 단계이다. 2.2장에서 여러 형태의 구동기 제작 사례들을 소개하면서 이를 제작하기 위한 배향법이 어떻게 활용되었는지 소개하고자 한다.

### 2.1.3 액정 엘라스토머의 자극-응답성

앞서 언급했듯이 액정 엘라스토머의 형상 가변 특성은 메소젠의 질서-무질서 상전이를 기본 작동원리로 구현된다. 이런 질서-무질서 전이는 시스템에 출입하는 에너지, 즉 외부자극에 따른 열역학적 상의 변이로 유발되는 것이다. 분자 수준의 관점에서는 외부 에너지 유입에 따른 분자

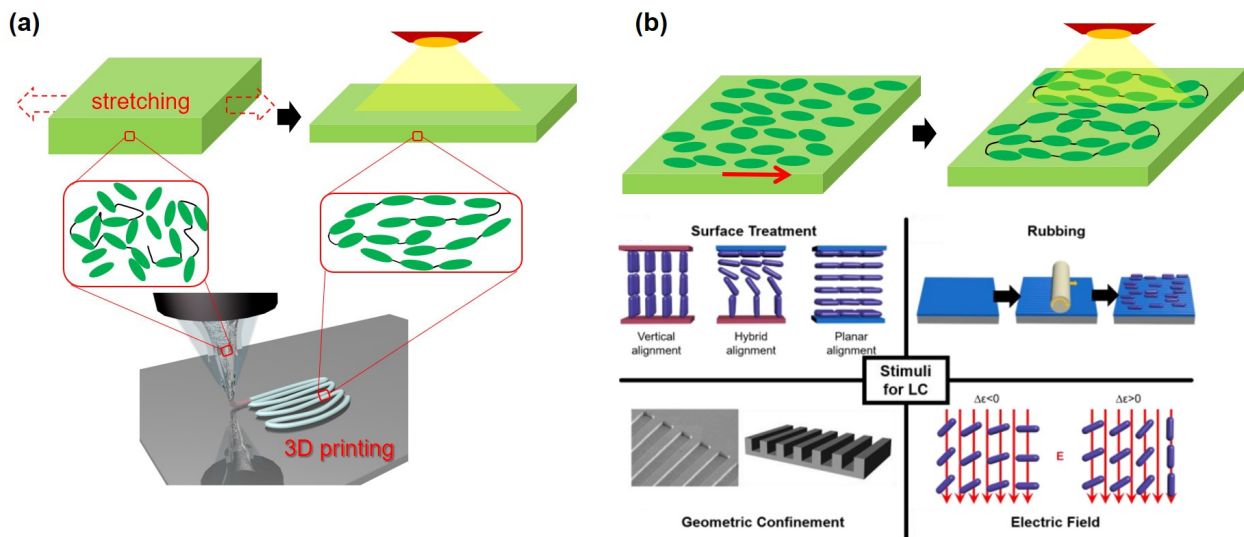


그림 2. 액정 엘라스토머의 중합법에 따른 다양한 배향법의 예시: (a) 2단계 중합: 기계적 연신을 이용한 배향법, (b) 1단계 중합: 단분자 메소젠의 다양한 배향법.<sup>10</sup>

들의 운동에너지 증가에 따른 질서도 변화로 동일한 결과를 나타내지만, 어떤 에너지 형태, 즉 자극의 종류는 액정 엘라스토머의 물리-화학적 구조 및 물성에 따라 다양하게 설정될 수 있다. 이는 특정 외부 환경을 인지하고 구동할 수 있는 센싱 기능 기반으로 여러 분야로 응용성을 확장할 수 있기 때문에 액정 엘라스토머 설계에서 고려되어야 할 중요한 특성이다. 이번 장에서는 이런 엘라스토머 시스템으로 유입되는 자극제의 종류 중 가장 흔하게 사용되는 열, 빛, 그리고 화학물질에 자극-응답성을 나타내는 원리를 소개하고자 한다.

첫번째, 열(온도)은 액정 엘라스토머 구동에 가장 처음 사용된 자극으로써 기본적으로 가열장치를 통해 열자극을 전달하며 구동을 발생시킨다. 여기서 배향된 액정 엘라스토머 사슬구조에서 메소젠들은 일반적으로 특정 축을 중심으로 배향질서만을 가진 네마틱 배열(configuration)을 보이며, 엘라스토머 시스템으로 열유입시 이 배열은 등방상으로 무너지게 된다(그림 3a). 이는 단분자 네마틱 액정이 보이는 네마틱-등방성 상전이(nematic-isotropic phase transition)와 유사하여 엘라스토머에서의 상전이 또한 네마틱-등방성 상전이이라 일컫는다. 하지만, 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 분석을 통해 메소젠이 단량체로 존재할 때와 가교된 상태로 존재할 때의 상전이를 비교해보면 엘라스토머의 상전이 온도 구간이 확연히 넓게 나타나는 것을 볼 수 있다(그림 3b).<sup>11,12</sup> 이는 단량체 메소젠에 비해 가교된 구조에서는 엘라스토머 분자량의 다분산도가 높고 메소젠들의 가교구조 내 결합으로 인해 등방성에서 자유 부피(free volume)가 상대적으로 제한적이기 때문이다. 그림 3c에 보이듯이, 상전이 온도가 ~140°C 임에도 불구하고 약 90°C 에서부터 길이수축이 관찰된다.

두번째, 빛은 자극-응답 원리에 따라서 광-화학적 또는 광-열적 방식으로 두가지로 구분될 수 있다. 광-화학적 방식은 이중결합을 갖는 분자가 빛에너지를 흡수하여 들뜬 상태를 거쳐 시스(cis)형과 트랜스(trans)형의 구조적 전환을 통해 네마틱-등방성 상전이를 발생시킨다(그림 4a). 광이성질체화(photoisomerization)라고 알려져 있는 이런 특성

은 아조벤젠기를 포함하고 있는 화합물에서 잘 나타나서 광-기능성 소재로 주목 받고 있다.<sup>13</sup> 아조벤젠 화합물은 단순히 액정 엘라스토머 매트릭스 내에 공유결합 없는 외부물질로 유입되어 사용될 수도 있지만,<sup>14</sup> 상분리 현상에 비교적 안정적인 양말단 또는 단말단에 비닐기나 아크릴레이트기를 포함하는 가교성 아조벤젠 화합물이 많이 사용되고 있다(그림 4b). 이런 광 이성질체화 기반의 액정 엘라스토머 구동은 물리적인 접촉없이 자극을 원거리에서 전달할 수 있기 때문에 구동의 자유도가 상대적으로 높고 구동기 시스템이 간소화 또는 소형화 될 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>15</sup> 반면에 트랜스-시스 광 이성질체화 발생 이후 시스-트랜스 열-이완(thermal relaxation)이 상온에서 한 시간 가량 상회하는 긴 시간이 걸리며, 심지어 변형된 구조로 반영구적으로 유지되기도 한다. 이는 정적인 형상-가변 구동에는 유용하지만 연속적이고 민첩한 운동을 요구하는 구동에서는 매우 큰 제한이 될 수 있다. 이에, 아조벤젠에 다양한 화학적 기능기를 도입하여 광이성질체화 활성화 에너지를 낮추려는 시도가 이어져 왔다. 예를 들어, 2018년 Dirk J. Broer 그룹에서 아조페놀기 또는 수소결합성 말단기가 포함된 아조피리딘 그룹을 갖는 화합물을 사용해서 0.1-1 s 수준의 매우 빠른 cis-trans 전환 반감기를 보였다(그림 4c).<sup>16</sup>

더 나아가 보다 근본적으로 광-화학적 방식의 개선 및 확장을 위해서 아조벤젠 화합물의 틀에서 벗어난 새로운 형태의 분자 스위칭 설계에 대한 노력이 필요하다.

한편, 광-열적 방식은 빛에 반응하여 전자들의 표면진동 효과에 의한 발열을 기본 원리로 한다. 따라서 표면 전자가 풍부한 다양한 나노 물질을 액정 엘라스토머에 도입하여 나노복합체를 형성하여 광-열반응성을 구현할 수 있다(그림 5a).<sup>17</sup> 대표적으로는 금속나노입자(Au, Ag, Cu), 탄소나노입자(CNT, graphene) 또는 유기염료 및 전도성 고분자들이 사용되고, 이런 나노 충전제(filler)의 광과장대별 흡광도에 따라 장파장의 근적외선(near infrared, NIR)에서 가시광 영역의 광원들이 주로 사용되어 왔다.<sup>18</sup> 이런 광열시스템은 결국 열을 최종 자극제로 사용한다는 점에서 열자극과

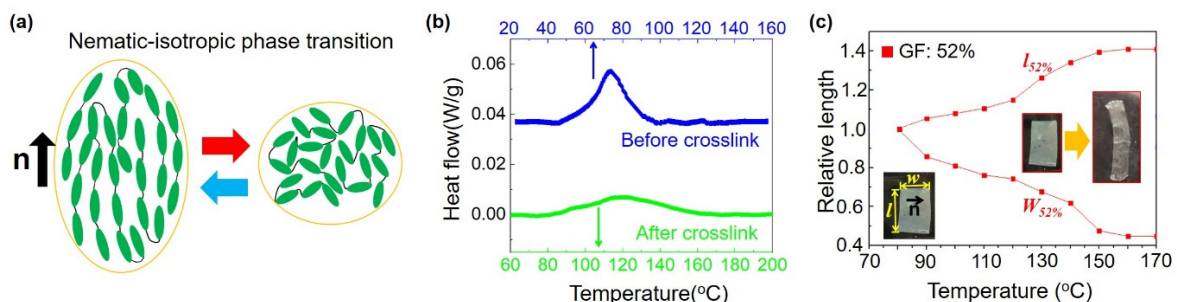


그림 3. 열자극에 의한 액정 엘라스토머 네마틱-등방성 상전이:<sup>11</sup> (a) 네마틱-등방성 상전이 모식도, (b) 액정 엘라스토머의 단량체 및 올리고머의 경화 전과 후의 DSC 측정, (c) 넓은 상전이 온도구간에 의해서 일어나는 온도에 따라 단계적인 길이 변형.

동일한 원리를 갖지만 광화학적 구동과 같이 원격으로 구동을 발생시키고 조사하는 광의 크기와 위치를 조절하여 국부적인 구동을 유도할 수 있다는 장점을 가진다. 하지만, 열을 발생하는 시스템이라는 점에서 수용액과 같은 열소실(heat dissipation)이 높은 환경에서는 구동 효율이 매우 떨어지는 한계가 있다. 또한, 나노 복합체를 기본구조로 가지고 있기 때문에 나노 충전제의 크기나 농도가 높아지면 광-열 전환

효율이 증가하지만 기계적 물성도 함께 증가하여 오히려 반응속도가 감소하는 단점이 있고, 충전제와 매소겐의 계면에서의 에너지로 인해 국부적으로 배향의 질서도가 감소하는 문제점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위해서 유연한 물성의 나노 필러, 고효율의 광열효과, 필러의 액정성 부여 등의 물질 설계에 대한 노력이 필요하다. 한 예로, 최근 Shengqiang Cai 연구팀은 유연하고 광열효과도 매우 뛰어난 유기물질

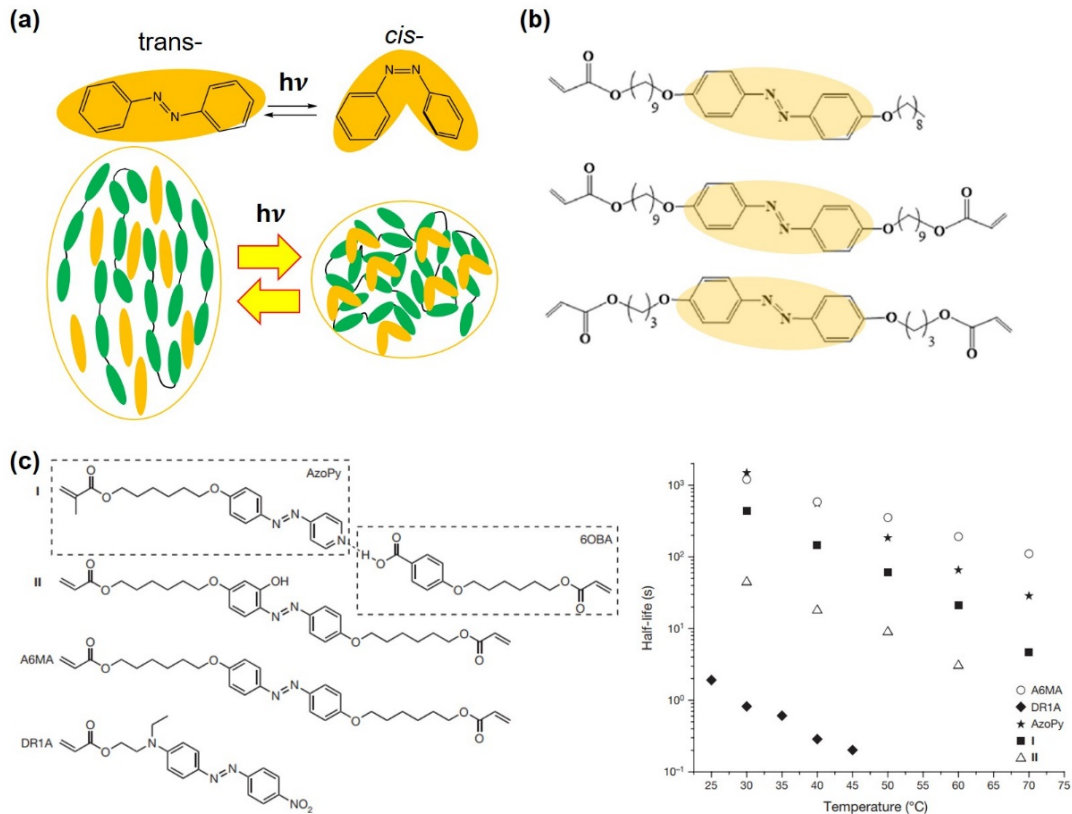


그림 4. (a) 아조벤젠의 광이성질체화 모식도. (b) 비닐기 또는 아크릴레이트기를 포함하는 가교성 아조벤젠 매소겐. (c) 아조벤젠 매소겐 유도체(derivative) 및 온도에 따른 광이성질체화의 반감기(half-life).<sup>16</sup>

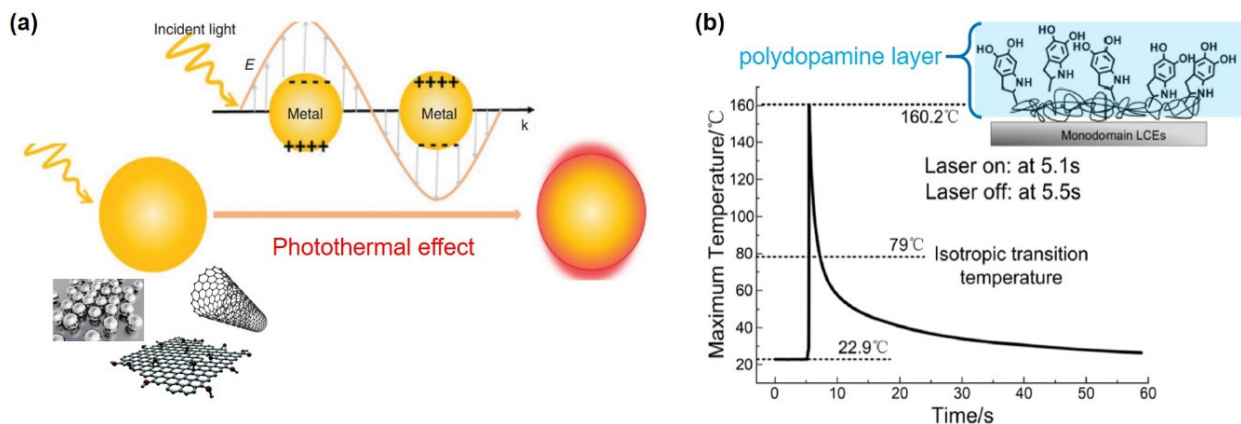


그림 5. (a) 광-열적 방식의 표면진동효과를 통한 액정 엘라스토머의 자극 응답성의 기본 원리 모식도.<sup>17</sup> (b) PDA(polydopamine)를 이용한 광열효과.<sup>19</sup>

인 polydopamine(PDA)을 액정 엘라스토머 표면에 코팅하여 0.4 s안에 160 °C까지의 온도증가를 보여주는 뛰어난 발열성을 바탕으로 수 초내에서 빠른 형상 가변성을 보이는 구동기를 시연하였다(그림 5b).<sup>19</sup>

세번째, 화학물질 기반의 액정 엘라스토머 구동은 빛 또는 열 자극의 무형의 에너지원이 유입되어 시스템 내부에서 메소겐의 질서가 변형되는 구동원리와 달리 유형의 화학물질이 시스템으로 유입되어 고분자 사슬 내의 팽윤과 동시에 메소겐들의 질서를 무너뜨리는 원리이다(그림 6a).<sup>20</sup> 특히, 수용액을 이용한 방식은 처음으로 Dirk J. Broer 연구팀에서 카복실산(carboxylic acid)의 말단을 갖는 액정 메소겐을 이용하여 시연되었다.<sup>21</sup> 그림 6a에서 나타냈듯이, 강염기 KOH를 이용한 알칼리처리를 통해 액정 엘라스토머 표면에 흡습성을 부여했다. 따라서 이 흡습성 액정 엘라스토머가 물 또는 습기에 노출되면 말단의 팽윤으로 인한 메소겐의 무질서도가 증가하며 시스템 전체의 형상의 변형이 유도된다. 이후 다양한 방법과 물질합성을 통해 상기 흡습성 액정 엘라스토머 기반의 구동기 제작이 진행되고 있으며,<sup>22-24</sup> 최근에는 부산대 안석균 교수 연구팀은 산 처리(acid treatment) 기반 흡습성 액정 엘라스토머 물질을 3D 프린팅 공정과 결합하여 다양한 구동기들을 제작하는데 성공하였다(그림 6b).<sup>25</sup> 이외에도, 질서-무질서 상전이 기반의 형상-가변 원리 구동은 아니지만 액정고분자 네트워크(LCN)의 유기용매에 대한 용해도 계수에 따라 메소겐의 배향축의 수직 방향으로 비등방적 팽윤을 하는 특성을 이용하여 꼬임, 구부러짐, 3차원 접힘 등의 구동에 대한 결과를 보고한 바 있다.<sup>26,27</sup>

## 2.2 액정 엘라스토머 기반 소프트 구동기

이번 장에서는 액정 엘라스토머 기반의 소프트 구동기에

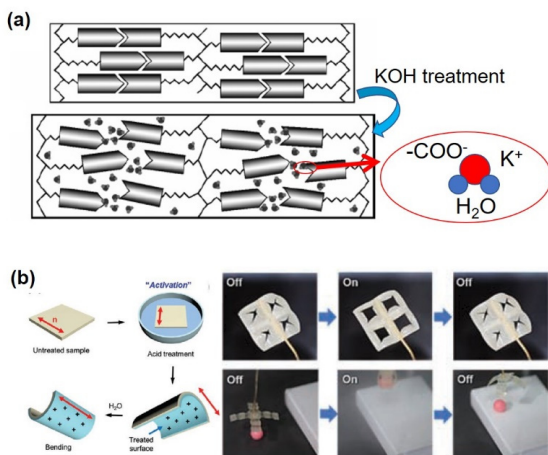


그림 6. 산이나 염기의 표면처리를 통한 액정 엘라스토머 필름의 구조 변형. (a) 강염기 처리를 한 후 흡습성을 가지는 액정 엘라스토머의 구조 모식도. (b) 산 처리 기반 및 3D 프린팅 공정으로 제작한 흡습성 엘라스토머 필름.<sup>25</sup>

대한 다양한 사례를 소개하고자 한다. 여기서, 소프트 구동기의 가역적인 형상 가변 특성이 외부 자극에 반응하여 연속적으로 발현되어 병진, 회전, 진동등의 특정 운동능력을 구현하는 구동기들을 중심으로 설계 법 및 구동원리에 대해 설명한다. 특히, 구조측면에서 2차원 필름, 1차원 필라멘트, 3차원 에멀전 형태로 구분하여 최근 연구들에 대해 소개하겠다.

### 2.2.1 2차원 필름형 구동기

2차원 필름형 구동기는 상기 언급한 배향법들이 대부분 쉽게 적용될 수 있는 장점 때문에 가장 활발하게 연구가 진행되어왔다. 특히, 2차원 필름구조의 구동기가 운동능력을 갖기 위해서는 구동하는 동작의 범위를 크게 가져야 유리하다. 이를 위해서는 2차원 구조에서 3차원으로의 변형(즉, 구부러짐 또는 꼬임 등)이 필수적이다. 예를 들어, 필름의 두께 방향으로 메소겐의 배향이 점진적으로 수평에서 수직으로 바뀌는 스플레이(splay) 배열 또는 수평 배향의 축이 회전하여 꼬임주기를 가지면 자극에 따라 변형되는 축 방향에 따라 각각 구부러짐 또는 음의 가우시안 곡률을 갖는 변형을 유도할 수 있다(그림 7a).<sup>6</sup> 또한 필름의 2차원 배향의 패

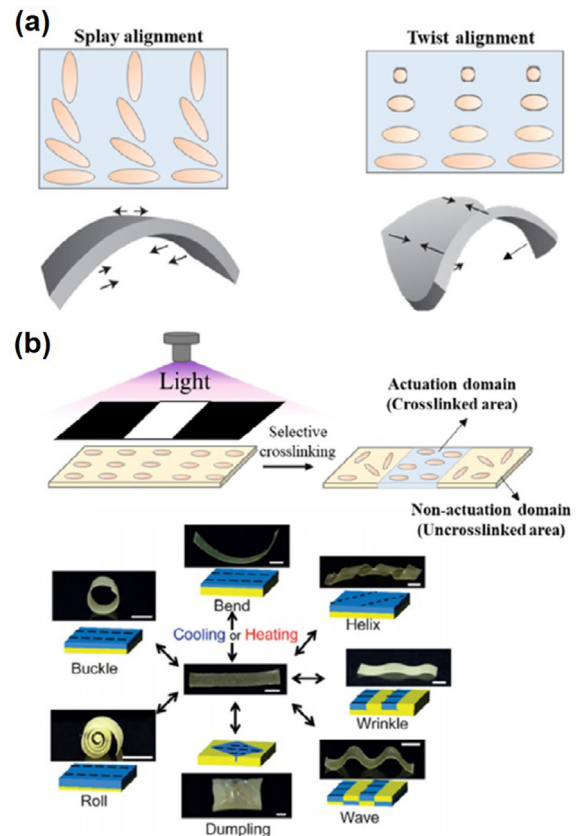


그림 7. (a) 메소겐 배열(splay, twist)에 따른 2차원 필름의 형상가변 모식도. (b) 광중합 패턴 및 배향에 따른 2차원 필름의 다양한 형상가변의 예.<sup>28</sup>

터닝을 조절하면 보다 다양한 형상-가변 구조를 유도할 수 있다(그림 7b).<sup>28</sup> 더 나아가, 이러한 형상 가변성 2차원 필름을 2차적으로 구조적 변형을 시키면 더욱 자유도가 높은 구동 시스템을 구현할 수 있다. 예를 들어, S. Cai 연구팀은 최근 1 mm의 두꺼운 액정 엘라스토머 필름 사이에 4쿼터의 전열 구리선을 삽입하여 튜브형의 구동기를 제작하였다.<sup>29</sup> 각각의 구리선에 전원공급을 통해 튜브 구동기의 구부러지는 방향을 제어할 수 있었다. 이를 사용하여 전원공급 배터리를 장착한 4기통의 엘라스토머 튜브를 갖는 소프트 로봇을 시연하였다(그림 8a). 이는 전원공급의 프로그램에 따라 특정 방향으로 걷기, 그리퍼(gripper) 그리고 병마개를 돌려서 미세한 동작도 성공적으로 보였다. 하지만 두께가 두껍고 무겁고 단단한 배터리가 장착되어 있어 움직이는 동작의 민첩성이 현저히 떨어진다는 단점이 있다. D. J. Broer 연구팀에서는 아조벤젠을 포함한 메소젠을 이용해 100  $\mu\text{m}$  두께의 스플레이 필름을 제작하여 UV자극에 매우 빠르게 반응( $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ )하며 사인과 형상의 변형을 연속적으로 구현하는데 성공했다.<sup>16</sup> 그림 8b에서 보이듯이 필름의 길이보다 짧은 프레임 구조 안에 필름의 양끝단을 고정시켜 필름이 프레임 평면 밖으로 구부러져 있다. 이 때문에 구조적 불안정성이 내제되어 UV가 조사되는 부분에서 반대방향으로 순식간에 구부러짐이 발생하면서 필름이 앞쪽과 뒤쪽으로 부분적으로 연속적으로 번갈아 가며 조사가 이루어진다. 이 결과 필름의 사인과 모양의 구동을 지속적으로 유발하게 되고 UV 조사하는 방향으로 병진운동을 하게 된다. 이는 액정 엘라스토머의 형상-가변과 구조적 불안정성을 부여하여 짧은 시간에 저장에너지를 운동에너지로 전환하는 이른바

snap-through 특성이 나타난 결과이다. 이런 snap-through 특성을 이용하면  $F \times V = P$  (Force  $\times$  Velocity = Power) 관계에서 운동의 힘과 속도를 효과적으로 개선할 수 있다. 예를 들면, 액정 엘라스토머 자체의 상전이 기반 단순 수축-팽창으로 구현할 수 없는 뛰어오르기(jump)와 같은 운동을 구현할 수 있다. 최근 위정재 교수 연구팀은 두께방향으로의 꼬임 구조로 자발적으로 구부러져 있는 광-응답성 액정 엘라스토머 필름을 제작하여 UV 조사에 따라 뛰어오르는 구동기를 구현했다(그림 8c).<sup>30</sup> 처음 구부러져 있는 필름의 구조가 광-응답에 따른 반대방향으로 구부러지려는 변형에 의해 구조적 스트레스를 유발하여 임계 곡률을 넘어 변형이 진행되면 순식간에 snap-through를 수반하며 뛰어오르게 된다. 상기 두가지 사례들은 단순 평평한 필름에서 구현할 수 없었던 매우 빠르고 연속적 동작을 구조적 불안정성을 부여하는 설계법을 통해 기존의 단순 네마틱-등방상 상전이 기반의 구동에 비해 운동능력을 대폭 향상시킨 결과이다.

한편, 3D 프린팅으로 직접 쓰기방식을 통해 아래층 45° 윗층 -45°로 프린팅 된 직사각형의 이중층 필름을 제작하여 열자극에 나선형으로 꼬이는 변형을 보이는 구동기를 제작하였다.<sup>31</sup> 이 필름이 특정 종횡비를 가지면 나선형으로 꼬이며 완벽한 원통형의 튜브모양으로 변형이 일어나고 이때 이 원통형 튜브가 구부러진 방향으로 회전 모멘텀이 형성되어 구르기 시작한다. 재미있게도 가열된 기관에 놓인 튜브는 회전하면서, 흡열 및 발열을 자가적으로 조절하며 지속적으로 구르는 운동을 발생시킨다. 이는 외부의 자극을 자가적으로 조절하는 구동시스템이라는 점에서 소프트 로

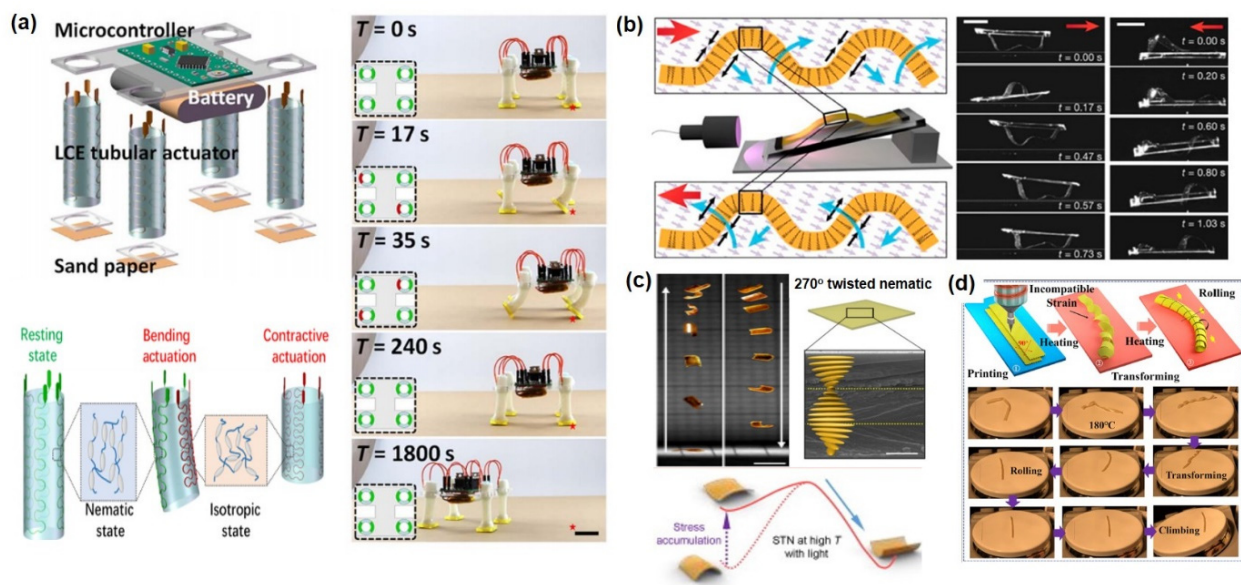


그림 8. 2차원 필름 기반 소프트 구동기 및 소프트 로봇응용: (a) 튜브형 구동기를 활용한 untethered 소프트 로봇,<sup>29</sup> (b,c) 구조적 불안정성이 부여된 2차원 필름의 광-응답 기반 snap-through 구동,<sup>16,30</sup> (d) 4D 프린팅 나선형 튜브 구동기의 열-반응성 구르기 운동.<sup>31</sup>

봇틱스에서 요구하는 자율적(autonomous) 특성을 성공적으로 시연했다.

### 2.2.2 1차원 필라멘트형 구동기

1차원의 필라멘트 형태의 구동기는 2차원 필름구조에 비해 구동의 자유도가 높고 단위 구조체들 간의 조립이 비교적 쉬워 2차적 조립구조를 제작하는데 유리하다. 제작은 원통형의 비-배향 액정 엘라스토머를 기계적으로 연신을 시키거나 사출 기반의 방사기술들이 사용된다. 최근에는 S. Cai 연구팀에서 원통형 액정 엘라스토머 필라멘트를 단순 기계적 연신을 통해 2~5 mm의 직경을 갖는 구동기를 제작해 열 또는 빛 자극에 반응하며 자발적으로 구르는 운동을 보여줬다(그림 9a).<sup>32</sup> 여기서 매우 굵은 직경으로 인해 자극이 가해졌을 때 자극의 구배가 직경방향으로 형성되어 평면에 수직한 방향으로 약간의 굽은 곡률이 형성되고 중력으로 인해 한쪽으로 쓰러지면서 회전 모멘텀을 발생시킨다. 이는 앞서 그림 8d에서 언급한 튜브형 구동기와 유사한 원리로 열 또는 빛 자극에 노출되는 부분이 회전운동을 하는 동안 연속적으로 변하여 수축 이완을 자가적으로 조절하며 지속

가능한 회전운동을 만들어낸다. 이런 단순 원통형 구조 외에도, 최근 J. Lv 교수 연구팀에서 나선형 볼트를 주형으로 사용하여 나선형 필라멘트 구조의 액정 엘라스토머 진동기를 제작하였다(그림 9b).<sup>33</sup> 이 진동기는 그래핀 나노 입자가 포함되어 근적외선에 광열특성을 보이며 하중을 들어올리는 구동을 보인다. 재미있게도, 나선형 필라멘트에 광이 조사되는 부분에 따라 3가지 다른 형태의 진동운동을 보였고 모두 ~14 Hz의 속도로 백만 번 이상의 매우 빠르고 안정적인 진동운동을 보여주었다. 상기 진동운동 또한 고정된 광조사 조건에서 필라멘트의 진동이 자발적으로 반복적으로 발생한다는 점에서 높은 지속가능성을 갖는 구동기로 활용될 수 있다.

한편, 2.2.1장에서 언급했던 snap-through 특성을 부여하는 전략은 필라멘트 구동기에도 유효하다. 예로, S. Cai 연구팀은 액정 엘라스토머-탄소나노튜브 복합체의 굽은 직사각형 필라멘트 구조를 제작하였다(그림 9c).<sup>34</sup> 근적외선에 광열 반응성을 기반으로 광 조사 방향에 따라 기어가기, 움츠리기 등의 구동을 보인다. 흥미롭게도 필라멘트 양끝에 자석이 달려있어 부착된 상태에서 측면으로 광조사를 했을

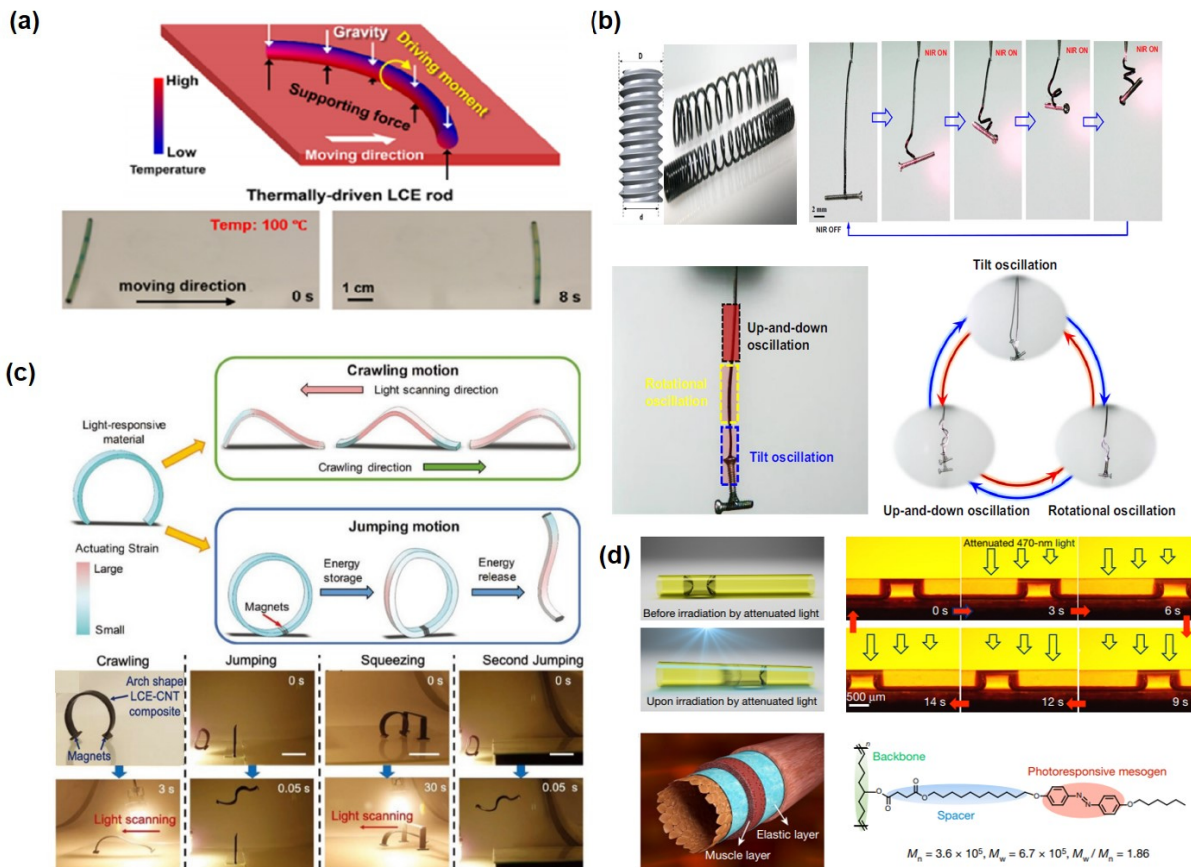


그림 9. 1차원 필라멘트 기반 소프트 구동기 및 소프트 로봇응용: (a) 열-반응성 자가 조절 형 실린더 구동기,<sup>32</sup> (b) 그래핀-LCE 복합체 기반 나선형 필라멘트의 광-응답 진동 구동기,<sup>33</sup> (c) 높이뛰기, 걷기, 움츠리기의 운동능력을 보이는 양 말단에 자석 패치를 포함한 LCE 필라멘트,<sup>34</sup> (d) 광-응답성 모세관 현상 유도 LCE 튜브 기반 미세 유체 시스템.<sup>35</sup>

때, 한쪽면이 수축하며 구조 내 스트레스가 유발되어 자석의 자력 임계점 이상에서 순식간에 양끝이 탈착되며 저장된 탄성에너지가 운동에너지로 방출되며 튀어 오르는 운동을 보여주었다. 앞선 예시들과 달리 내부가 비어 있는 튜브형태의 구조 또한 새로운 형태의 1차원 구동기 설계에 좋은 예시가 될 수 있다. 예를 들어, Y. Yu 교수 연구팀은 아조벤젠 메소겐이 포함된 축쇄형 액정 엘라스토머 물질을 광-활성층으로 사용하여 미세 유체 튜브 구동기를 제작하였다(그림 9d).<sup>35</sup> 일반적으로 미세 유체의 거동은 외압을 통해 액체를 미세 유체 기기로 주입하여 제어할 수 있지만, 상기 예시는 UV 반응성에 따라 튜브의 내경의 두께를 조절하여 좁은 공간으로 유체의 흐름이 형성되는 모세관 현상을 유발하여 유체의 거동을 제어할 수 있다. 이를 이용하면, 기존 미세 유체 시스템에서 필수적인 실린더 펌프와 같은 규모가 크고 복잡한 유압시스템 없이도 원격으로 유체의 거동을 제어할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 모세관 현상에 의존한 유속의 한계로 인해 비교적 느린 유속의 미세유체 시스템에서 제한적으로 활용될 수밖에 없다.

### 2.2.3 3차원 에멀전 구동기

에멀전 시스템은 수백  $\mu\text{m}$  이하의 미세 구동시스템을 구현하는데 적합하다. 기본 구조는 용매상에 수십에서 수백  $\mu\text{m}$  크기의 액정 엘라스토머 입자들이 분산되어 있는 형태이며 에멀전의 입자들은 용매에 둘러싸여 경계를 형성한다. 따라서 경계면에서의 표면고정(surface anchoring) 조건에

따라 액정 입자들의 배향을 조작할 수 있다. 예를 들어, 그림 10a에서 나타난 모식도와 같이, 계면에 polyvinyl alcohol (PVA)와 같이 친수기가 상대적으로 많은 고분자 물질을 계면 활성층으로 사용하면 구형의 방울(droplet) 구조 안에서 경계면을 따라 액정 메소겐들이 계면에서 수평 배향을 하여 양극성(bipolar) 배열을 갖는다. 반면, sodium dodecyl sulfate (SDS)와 같이 친수성과 소수성을 동시에 갖는 계면활성제는 액정 방울의 계면에서 메소겐의 수직 배향을 유도하여 방사형(radial) 배열을 갖는다. 방사형 배열과 달리 양극성 배열의 액정 엘라스토머 입자들은 양극의 축으로 이방성을 가져 열자극을 가했을 때, 축의 수직인 방향으로 팽창하여 럭비볼 모양의 타원체로 형상-가변이 발생한다(그림 10b).<sup>36</sup> 최근 J. Lagerwall 교수 연구팀은 미세유체 시스템을 이용하여 얇은 껍질 층을 갖는 액정 엘라스토머 셸(shell) 구조를 구현했다.<sup>37,38</sup> 여기서 셸의 외부와 내부에 SDS 계면활성제를 도입하여 껍질 층에 수직인 배향을 획득할 수 있었다. 이는 앞선 방울과 달리 수  $\mu\text{m}$ 의 얇은 껍질층이 열자극에 따라 유발되는 부피 수축으로 부분 좌굴이 생겼다 열자극이 제거되면 다시 구형으로 돌아오는 구동을 보였다(그림 10c). 단순 방울의 구조보다 이런 셸 구조는 미세 유체 시스템을 기반으로 크기, 두께, 외부와 내부의 계면조건 및 삼투성, 다중 셸 구조 등으로 다양한 구조제어 요소들을 사용할 수 있기 때문에 보다 복잡하고 역동적인 미세 구동시스템으로 발전시킬 수 있다. 앞서 언급한 구형의 입자 구조들 외에도 다양한 리소그래피 기술을 결합하면 비-구형은 입자들을 제작할 수

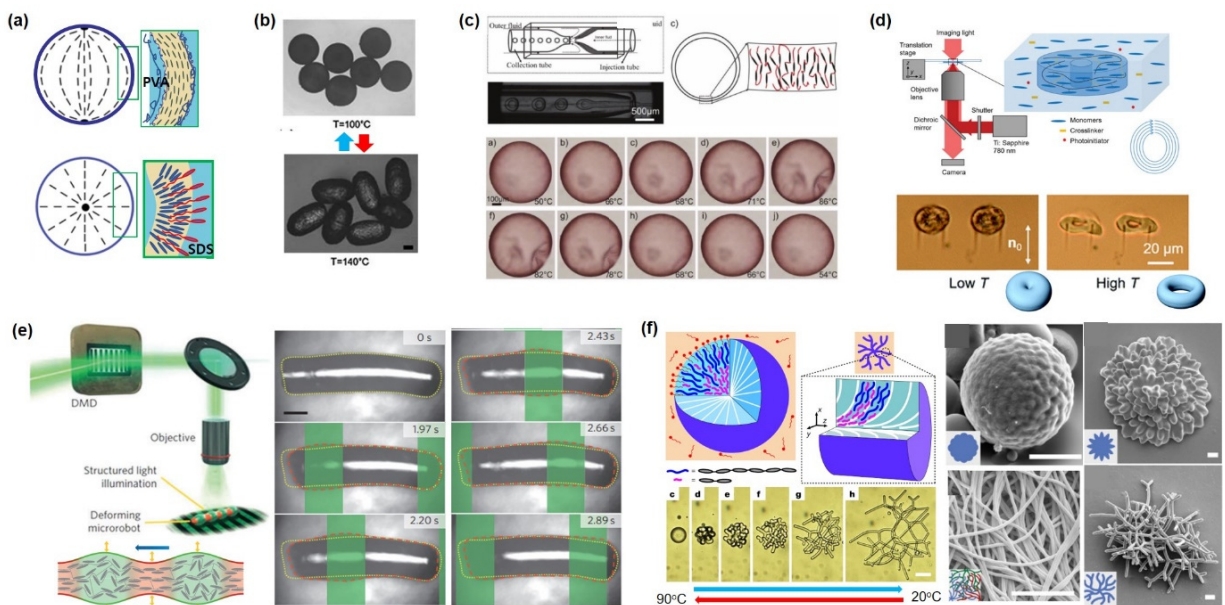


그림 10. 3차원 필라멘트 기반 소프트 구동기 및 소프트 로봇응용. (a) 계면활성제(PVA/SDS)에 따른 에멀전 계면에서의 액정 메소겐들의 배열, (b) 열에 의한 양극성 배열의 에멀전 구동기의 형상-가변,<sup>36</sup> (c) 수직인 배향의 액정 엘라스토머 셸의 열-반응성 구동,<sup>37,38</sup> (d) 이광자 광중합을 통해 제작된 도넛 모양의 열-반응성 형상-가변,<sup>39</sup> (e) 분할된 빔의 연속 주사를 통해 연속적인 사인파 형상-가변을 나타내는 실린더 구동기,<sup>41</sup> (f) 다분산계 액정 올리고머들의 에멀전 입자의 가변구조와 광중합을 통한 경화 된 입자들의 전자현미경 이미지들.<sup>42</sup>

있으며, 구조에 따라 새로운 운동능력을 갖는 미세 구동기를 구현할 수 있다. 최근에 I. Smalyukh 교수 연구팀은 공초점 광조사 기반의 이광자 광중합(two-photon photopolymerization)을 통해 도넛모양의 네마틱 엘라스토머 입자들 제작했다(그림 10d).<sup>39</sup> 도넛 입자 내 메소겐의 일축 배향으로 도넛의 중심부가 팽창 이완을 반복하는 형상-가변 특성을 보인다. 여기서 사용된 이광자 광중합 시스템을 이용하면 3차원의 복잡한 중합 구조들을 쉽게 획득할 수 있기 때문에 미세하고 정밀한 형상 가변 구동입자를 제작하는데 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이라 전망한다. 이 외에도 마이크로 패턴을 주형으로 소프트 리소그래피, 구속효과를 유발하는 미세관을 이용하는 미세유체 시스템, 에멀전을 젤화 시켜 전체 구조를 기계적으로 연신하는 방법 등 다양한 접근법으로 비-구형의 미세입자 구동기를 제작할 수 있다.<sup>40</sup> 한편, 이런 미세한 에멀전 구동 입자에 자극을 주는 방식으로도 여러 운동형태를 구현할 수 있다. 대표적으로 미세 튜브 이용해 액정 엘라스토머 입자를 직접 연신을 통해 실린더 모양의 광-반응성 구동기를 제작한 사례를 들 수 있다.<sup>41</sup> 이 실린더 구동기는 전체면적에 광을 한번에 주면 단순 수축을 하는 변형을 보이지만, 디지털 마이크로 미러 장치(digital micromirror device)를 활용하여 분할 된 선형의 UV를 순차적으로 주사하면 사인과 모양을 연속적으로 나타내는 진자운동을 보여준다(그림 10e). 최근 A. Yodh 교수 연구팀은 액정 엘라스토머가 아닌 액정 올리고머들의 다분산계로 구성되어 있는 에멀전 입자 구조가 온도 및 계면에너지에 의해서 매우 극적인 형상 가변구조에 대해 발표하였다(그림 10f).<sup>42</sup> 특히, 온도에 따라 가역적으로 구형의 입자에서 수십의 나노 사이즈의 섬유형태로의 변형을 보여준다. 이런 극적인 형상변형은 단분산계의 올리고머 물질들 내에서 분자량에 따른 상분리에 의한 표면에너지와 시스템의 탄성에너지의 균형이 온도에 따라 변하는데 기인한다. 더불어 이런 극적으로 변형되는 구조들을 광중합을 통해 엘라스토머로 만들 수 있다(그림 10f의 전자현미경 이미지들). 이 때문에 상기 시스템은 기존의 방식으로 도달하기 어려웠던 매우 복잡한 3차원 미세 구조의 구동기를 단순히 온도와 광중합을 통해 구현할 수 있는 새로운 전략으로 사용될 수 있는 플랫폼이라 생각된다.

### 3. 결론

본 총설에서는 자극-응답 형상 가변특성을 보이는 액정 엘라스토머의 기본 개념과 액정 엘라스토머 배향법 및 자극-응답 설계법에 대해 살펴보고 액정 엘라스토머 기반 구동기들을 1, 2, 3차원의 구조에 따라 필름, 필라멘트, 에멀전 형태로 나누어 제작법과 작동원리를 소개했다. 특히, 특정 운

동능력을 자발적이고 연속적으로 구현할 수 있는 구동기들에 대해 집중적으로 살펴보았다. 이런 운동능력을 갖는 구동기들은 소프트 로봇이나 기능성 인공근육과 같은 자극-응답에 따른 실시간 역동성을 요구하는 분야에 적합하다. 하지만 소프트 로봇분야에서 요구하는 기기의 완전한 연성 재료 구성, 구동 힘, 민첩성 및 자율운동 등을 모두 만족하는 구동기 제작은 아직 많은 노력이 필요하다. 근본적으로 완전한 연성재료(영률: 0.1~10 MPa)에서 높은 수준의 힘과 에너지 또는 속도를 구현하는데 한계점이 있다. 이런 문제점들을 해결하기 위해서는 메소겐의 분자구조의 설계단계부터 고분자 네트워크 구조 및 나노 충전물질 등의 물질에 대한 고안이 필요하다. snap-through와 같은 구조적 불안정성을 제어하거나 자극을 구동기로 전달하는 방식 등의 외부적인 요소를 개선하는 노력도 필요하다. 현재까지 액정물질은 산업적으로 디스플레이나 고강력 및 절연성 물질로만 사용되어 왔지만, 이런 액정 엘라스토머와 같은 비-등방성(anisotropic) 특성 기반의 소재는 기존의 무정형 고분자 소재에서 기대할 수 없었던 새로운 기능을 구현하는데 매우 유리할 것으로 평가되며, 분명 다가오는 미래사회에서 요구하는 스마트 신소재로써 다양한 학문 및 응용분야로 확장될 것이라 기대한다.

### 참고문헌

1. K. M. Herbert, H. E. Fowler, J. M. McCracken, K. R. Schlafmann, J. A. Koch, and T. J. White, *Nat. Rev. Mater.*, DOI:10.1038/s41578-021-00359-z (2021).
2. Z. Wen, K. Yang, and J.-M. Raquez, *Molecules*, **25**, 1241 (2020).
3. Y. Shang, J. Wang, T. Ikeda, and L. Jiang, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 3413 (2019).
4. J. Kiipfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **12**, 717 (1991).
5. Y.-Y. Xiao, Z.-C. Jiang, and Y. Zhao, *Adv. Intel. Sys.*, **2**, 2000148 (2020).
6. T. J. White and D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **14**, 1087 (2015).
7. T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, and B. Soberats, *Polym. J.*, **50**, 149 (2018).
8. Z. Wang and S. Cai, *J. Mater. Chem. B*, **8**, 6610 (2020).
9. H. Wermter and H. Finkelmann, *e-Polymers*, **1**, 111 (2001).
10. M. J. Shin and D. K. Yoon, *Materials*, **13**, 5466 (2020).
11. W. C. Han, G. W. Sim, Y. B. Kim, and D. S. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2100404 (2021).
12. Y. Xia, X. Zhang, and S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 5665 (2018).
13. H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809 (2012).
14. M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, and M. Shelley, *Nat. Mater.*, **3**, 307 (2004).

15. J. G. Kim, J. E. Park, S. Won, J. Jeon, and J. J. Wie, *Materials*, **12**, 3065 (2019).
16. A. H. Gelebart, D. Jan Mulder, M. Varga, A. Konya, G. Vantomme, E. W. Meijer, R. L. B. Selinger, and D. J. Broer, *Nature*, **546**, 632 (2017).
17. J. Liang, H. Liu, J. Yu, L. Zhou, and J. Zhu, *Nanophotonics*, **8**, 771 (2019).
18. L. Dong and Y. Zhao, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 1932 (2018).
19. H. Tian, Z. Wang, Y. Chen, J. Shao, T. Gao, and S. Cai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 8307 (2018).
20. J. M. Boothby, H. Kim, and T. H. Ware, *Sens. Actuators B: Chem.*, **240**, 511 (2017).
21. K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, and D. J. Broer, *Nano Lett.*, **5**, 1857 (2005).
22. L. T. de Haan, J. M. N. Verjans, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, and A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10585 (2014).
23. O. M. Wani, R. Verpaalen, H. Zeng, A. Priimagi, and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.*, **31**, 1805985 (2019).
24. R. Lan, J. Sun, C. Shen, R. Huang, L. Zhang, and H. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1900013 (2019).
25. K. Kim, Y. Guo, J. Bae, S. Choi, H. Y. Song, S. Park, K. Hyun, and S. Ahn, *Small*, **17**, 2100910 (2021).
26. T. Kamal and S. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18048 (2014).
27. T. Kamal and S.-Y. Park, *Chem. Commun.*, **50**, 2030 (2014).
28. R. Yang and Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **129**, 14390 (2017).
29. Q. He, Z. Wang, Y. Wang, A. Minori, M. T. Tolley, and S. Cai, *Sci. Adv.*, **5**, eaax5746 (2019).
30. J. Jeon, J.-C. Choi, H. Lee, W. Cho, K. Lee, J. G. Kim, J.-W. Lee, K.-I. Joo, M. Cho, H.-R. Kim, and J. J. Wie, *Mater. Today*, S1369702121001462 (2021).
31. F. Zhai, Y. Feng, Z. Li, Y. Xie, J. Ge, H. Wang, W. Qiu, and W. Feng, *Matter*, **4**, 3313 (2021).
32. C. Ahn, K. Li, and S. Cai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 25689 (2018).
33. Z. Hu, Y. Li, and J. Lv, *Nat. Commun.*, **12**, 3211 (2021).
34. C. Ahn, X. Liang, and S. Cai, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1900185 (2019).
35. J. Lv, Y. Liu, J. Wei, E. Chen, L. Qin, and Y. Yu, *Nature*, **537**, 179 (2016).
36. H. Yang, G. Ye, X. Wang, and P. Keller, *Soft Matter*, **7**, 815 (2011).
37. V. S. R. Jampani, R. H. Volpe, K. Reguengo de Sousa, J. Ferreira Machado, C. M. Yakacki, and J. P. F. Lagerwall, *Sci. Adv.*, **5**, eaaw2476 (2019).
38. V. S. R. Jampani, D. J. Mulder, K. R. De Sousa, A.-H. Gélébart, J. P. F. Lagerwall, and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1801209 (2018).
39. Y. Yuan, P. Keller, and I. I. Smalyukh, *Soft Matter*, **17**, 3037 (2021).
40. X. Liu, X. Pan, M. G. Debye, J. P. A. Heuts, D. J. Mulder, and A. P. H. J. Schenning, *Soft Matter*, **16**, 4908 (2020).
41. S. Palagi, A. G. Mark, S. Y. Reigh, K. Melde, T. Qiu, H. Zeng, C. Parmeggiani, D. Martella, A. Sanchez-Castillo, N. Kapernaum, F. Giesselmann, D. S. Wiersma, E. Lauga, and P. Fischer, *Nat. Mater.*, **15**, 647 (2016).
42. W.-S. Wei, Y. Xia, S. Ettinger, S. Yang, and A. G. Yodh, *Nature*, **576**, 433 (2019).