

스마트 소재를 이용한 4D 프린팅 기술 및 관련 응용기술

4D Printing Technology Using Smart Materials and Their Applications

이효준 · 한대훈 | Hyojun Lee · Daehoon Han

School of Chemical Engineering, Chonnam National University,
77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea
E-mail: dhhan@jnu.ac.kr

1. 서론

3D 프린팅은 3차원의 입체 구조물을 가공 또는 제작하는 기술이다. 초기의 3D 프린팅 기술은 시제품 제작에 주로 사용되었으나, 최근 프린팅 기술과 소재의 발달로 인해, 높은 해상도의 최종제품을 제작하는 기술로써 다양한 분야에서 활발하게 사용되고 있다. 3D 프린팅에 대한 많은 관심 속에, 다양한 프린팅 기술들이 개발되었으며, 그중 4D 프린팅 기술이 다양한 스마트소재들과 함께 개발되고 있다.^{1,2} 4D 프린팅 기술과 기존 3D 프린팅 기술들 간의 차이는 4D 프린트된 3차원 구조물은 외부 자극에 의해 그 모양 또는 특성의 변화를 보여준다는 것이다. 4D 프린트된 구조물의 변화가 시간이 흐르면서 나타나기 때문에, 시간의 차원을 3차원에 더해 4D 프린팅이라 명하고 있다. 스마트 소재 중 외부자극에 변형을 보여주는 자극 감응형 소재를 3차원으로 프린트하여 4D 프린팅을 가능케 할 수 있다.¹⁻³ 본 특집에서는, 4D 프린팅을 가능하게 하기 위한, 스마트 소재들(자극 감응형 고분자들)에 대해 소개하고자 한다. 첫째, 온도에 따라 부피 팽창률의 변화를 보이는 온도 감응형 하이드로젤(PNIPAAm, poly(N-isopropylacrylamide))을 3D 프린팅하여, 3D 구조물의 온도에 따른 변형을 보인다.⁴ 둘째, 전기장을 가하면 굽힘 변형을 보이는 전기장 감응형 하이드로젤(PAA, poly(acrylic acid))을 이용하여, 전기장에 의해 다양한 크기와 속도로 변형되는 3D 구조물을 제시한다.⁵ 마지막으로, 빛을 비추었을 때 부피 수축을 보이는 광 감응형 하이드로젤(광열제를 포함한 PNIPAAm 하이드로젤)을 이용하여, 빛에 의해 부피 변화 및 형태 변화를 보이는 3D 구조물을 소개한다.⁶ 또한, 유연한 소프트 로봇과 활성 위장 피부와 같은 획기적이고 다양한 응용기술 개발이 4D 프린팅 기술을 통해 가능함을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 4차원(4D) 프린팅

3D 프린팅에 대한 많은 관심 속에 다양한 프린팅 기술들이 개발되었고, 그중 4D 프린팅은 3D 구조물의 변형이 목적에 맞게 프로그래밍 될 수 있다는 점에서 더욱 큰 관심을 받고 있다. 4D 프린팅은 기존 3차원 입체에 시간이라는 차원이 추가된 개념으로, 외부 자극을 3D 구조물에 가함으로 시간에 따라 3D 구조물의 형태를 계획대로 변형시킬 수 있다(그림 1).⁷ 이와 같은 4D 프린팅의 개념은, 미국 MIT의 Skylar Tibbitts 교수가 2013년에 처음 언급한

Author



이효준

2018-현재
2023-현재

전남대학교 화학공학부 (학사)
전남대학교 화학공학과
(학석사연계과정)



한대훈

2012
2014
2020

서울시립대학교 화학공학과 (학사)
서울시립대학교 화학공학과 (석사)
Rutgers University 기계공학과
(박사)
2019-2022 University of Minnesota
(Post-Doc.)
2022-현재 전남대학교 화학공학부 조교수

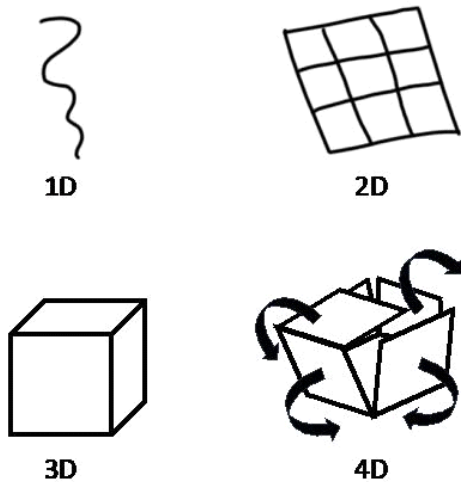


그림 1. 1차원(1D), 2차원(2D), 3차원(3D), 그리고 4차원(4D) 개념에 대한 도식도.

이후로 다양한 분야에서 활발하게 사용되고 있으며, 외부 자극에 의해 변형을 세밀하게 조절할 수 있음을 많은 연구들을 통해서 보여주고 있다.¹⁻³ 본 특집에서는 스마트 소재 기반의 4D 프린팅 기술들과 이들을 이용한 다양한 응용기술들에 대해서 소개한다.

2.2 자극 감응형 소재 기반 4D 프린팅

4D 프린팅 기술은 3D 구조물을 제작할 수 있는 3D 프린팅 기술과 외부자극에 반응하는 소재가 함께 갖춰져야만 실현이 가능하다. 4D 프린팅 기술에서 가장 많이 사용되고 있는 자극 감응형 소재로는, 형상 기억 고분자,⁸⁻¹⁰ 액정 탄성체,¹¹⁻¹³ 그리고 자극 감응형 하이드로젤⁴⁻⁶ 등이 있다. 본 특집에서는 이들 중 자극 감응형 하이드로젤에 의한 4D 프린팅과 그 응용들에 대해 다루고자 한다.

하이드로젤은 친수성 3차원 고분자 네트워크 구조로, 다량의 물을 내부에 함유하고 있다.¹⁴ 이로 인해, 건조 또는 수분 흡수 시 큰 부피 변화를 보여주는 특징을 가지고 있다. 자극 감응형 하이드로젤은 이러한 부피 변화가 외부 자극에 의해 이뤄지는 하이드로젤을 지칭하며, 기존 하이드로젤과 같은 큰 부피 변화 또는 형태 변화들을 보여준다.¹⁵ 다양한 자극 감응형 하이드로젤 중, 온도변화에 반응하여 부피 변화를 보여주는 온도 감응형 하이드로젤, 전기장에 반응하여 큰 형태 변형을 보여주는 전기장 감응형 하이드로젤, 그리고 빛에 의해 큰 부피 수축을 나타내는 광 감응형 하이드로젤에 대해 살펴보겠다.

2.2.1 온도 감응형 하이드로젤

널리 알려진 온도 감응형 하이드로젤들 중 하나인 PNIPAAm 하이드로젤은 전이온도(약 32 °C)를 기준으로 낮은 온도에선 부피 팽창을, 높은 온도에선 부피 수축을 보여주는 하이드로젤이다(그림 2a).⁴ 이러한 변화는 PNIPAAm 체인의 coil-globule

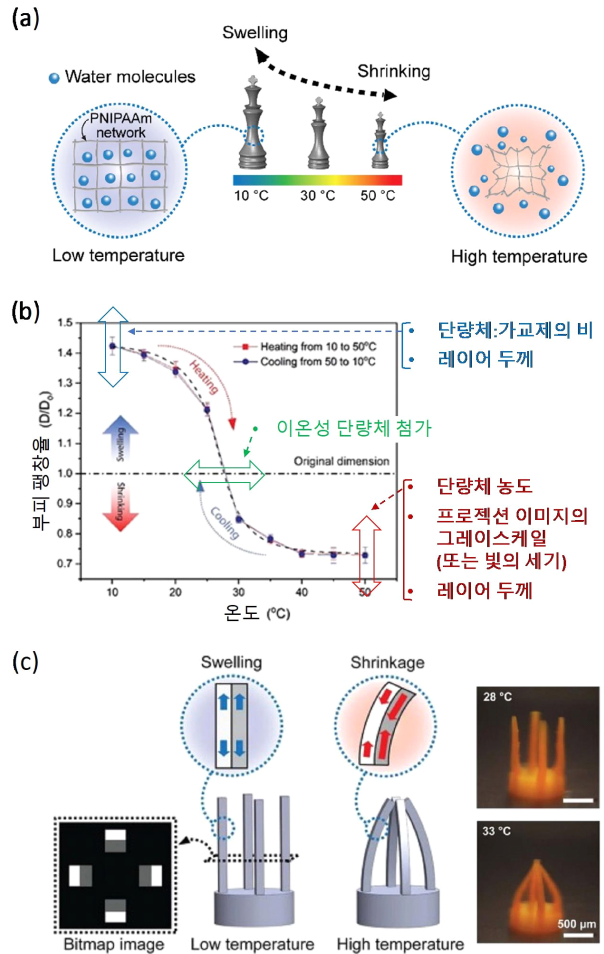


그림 2. PNIPAAm 하이드로젤의 온도에 따른 부피 변화;⁴ (a) PNIPAAm 하이드로젤의 온도에 따른 부피변화 도식도, (b) 화학조성 또는 프린팅 프로세스 변수 조작을 통한 PNIPAAm 하이드로젤의 부피 변화율 조절, (c) 3D 구조물 내 세밀한 부피 팽창률 조작을 통해, 온도 감응형 집계의 4D 프린팅 구현.

전이에 의한 것으로, 온도에 따라 PNIPAAm 체인이 보여주는 성질이 친수성 또는 소수성으로 변화하기 때문이다.¹⁶

PNIPAAm 하이드로젤은 온도에 반응하여 부피가 달라지기 때문에, PNIPAAm 하이드로젤을 3D 프린팅하여 4D 프린팅을 실현할 수 있다. 본 특집에서 소개하는 연구는 4D 프린팅을 보여주는 것뿐만 아니라, PNIPAAm 하이드로젤의 부피 팽창률을 화학 조성 또는 프린팅 프로세스 변수 변화를 통해 세밀하게 조절할 수 있음을 보여준다(그림 2b). 이는 4D 프린팅을 더욱 세밀하게 프로그래밍 할 수 있음을 나타낸다.

PNIPAAm 하이드로젤의 네트워크는 NIPAAm(*N*-isopropylacrylamide) 단량체와 BIS(*N,N*-methylenebisacrylamide) 가교제로 구성된다. 단량체의 농도와 단량체 대비 가교제의 비는 PNIPAAm 하이드로젤의 부피 팽창률에 영향을 준다. 단량체 대비 가교제의 비를 고정하면서 단량체의 농도를 증가시켰을 때, 하이드로젤은 높은 온도에서 작은 부피

수축률을 보여주었다. 이는 높은 단량체 농도로 제작된 하이드로젤이, 수축 시, 더 큰 부피를 가짐을 나타낸다. 높은 농도의 단량체는 하이드로젤 네트워크를 더 높은 밀도로 구성하기 때문에 수축 시 더 큰 부피를 가지는 것이다. 또한 단량체의 농도를 고정하면서 단량체 대비 가교제의 농도를 증가시키면, 하이드로젤의 낮은 온도에서의 부피 팽창률이 감소한다. 이는 네트워크 구조 내에 더욱 많은 가교제가 첨가되면서 고분자 네트워크를 연결하는 가교결합 사이트 간의 거리가 감소하기 때문이다.

흥미로운 점은 PNIPAAm의 부피 팽창률이 프린팅 프로세스 변수 조작을 통해서도 이루어질 수 있다는 점이다. UV 빛의 세기와 레이어의 두께 같은 3D 프린팅 프로세스 변수의 조작은 PNIPAAm 하이드로젤의 부피 팽창 또는 수축을 조절할 수 있게 한다. 이는 화학 조성의 변화 없이도 3D 구조물의 특성 변화를 가능케 하기 때문에 그 의미가 크다고 할 수 있다.

또한 앞서 언급한 약 32 °C의 전이온도도 이온성 단량체를 첨가함으로써 낮은 온도 또는 높은 온도로 변화시킬 수 있다. 이는 더욱 다양한 환경에서 PNIPAAm 하이드로젤의 사용을 가능케 하기 때문에, 더욱 다양한 응용기술 개발을 기대하게 한다.

이와 같은 결과들을 바탕으로 PNIPAAm 하이드로젤의 온도에 따른 부피 변화를 더욱 정교하게 조절하여 특정 온도에 작동되는 소프트로봇(그림 2c)과 같은 흥미로운 응용기술 개발이 가능하다.

2.2.2 전기장 감응형 하이드로젤

PAA 하이드로젤은 잘 알려져 있는 전기장 감응형 하이드로젤들 중 하나이다. PAA 하이드로젤 네트워크에 존재하는 카복실(carboxylic) 그룹은 PAA 하이드로젤의 전기장에 의한 굽힘 변형을 가능케 한다.¹⁷ 네트워크 내의 카복실 그룹들은 전해질 안에서 이온화되며 이로 인해 다량의 이동성 양이온이 생성된다. 하이드로젤 내부와 외부에서의 양이온의 농도차가 발생하고, 이는 삼투압을 발생시켜 하이드로젤의 부피 변화를 야기한다. 전기장이 가해지지 않은 환경에선, 하이드로젤 전면에 작용하는 삼투압이 일정하다. 하지만 전기장이 가해지면, 이동성 양이온들이 음극으로 이동하면서 하이드로젤의 두면(음극 및 양극 방향)에서 발생하는 삼투압에 차이가 생긴다. 하이드로젤의 양극 방향면에 높은 삼투압이 발생하고, 이로 인해 양극 방향면이 더 큰 부피로 팽창한다. 양극 방향면과 음극 방향면의 부피 차이로 인해 하이드로젤은 음극 방향으로 굽어지는 변형을 보인다(그림 3a).

PAA 하이드로젤의 흥미로운 점은 하이드로젤의 두께에 따라 굽힘의 정도와 변형 속도에 차이가 있다는 것이다(그림 3b). 하이드로젤의 두께가 얇을수록, 더 큰 굽힘을 보일 뿐만 아니라 더욱 빠른 변형을 보여준다. 이는 정확한 치수 제어가

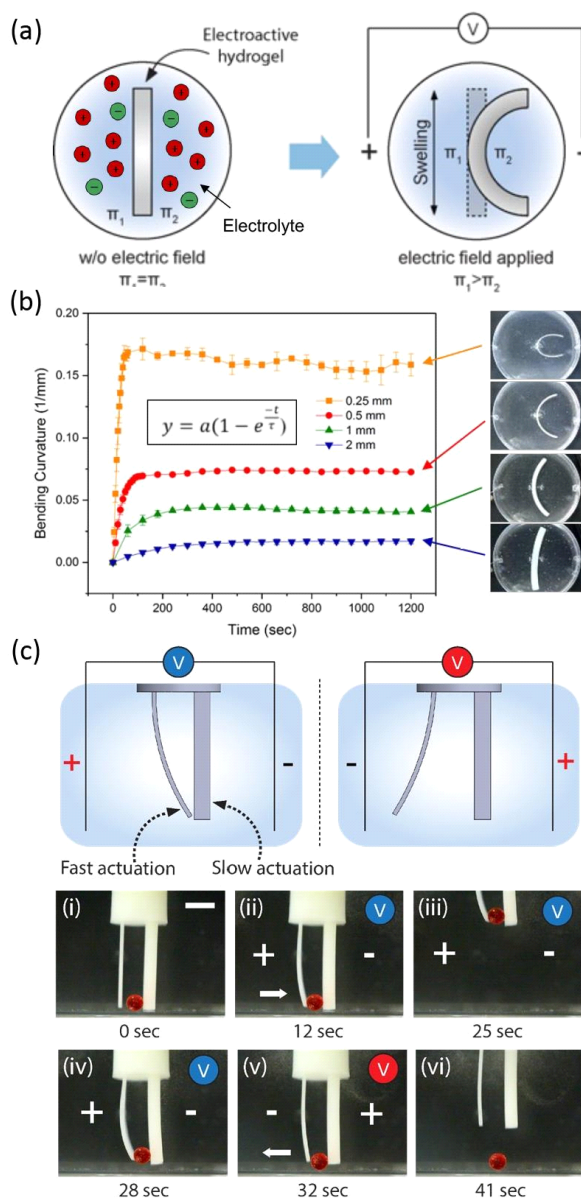


그림 3. PAA 하이드로젤의 전기장에 따른 형태 변화.⁵ (a) PAA 하이드로젤의 전기장에 따른 굽힘 변형 도식도, (b) PAA 하이드로젤의 두께에 따른 굽힘 변형 크기 및 작동 속도 변화, (c) 3D 구조물의 세밀한 치수 조작을 통해, 전기장 감응형 집계의 4D 프린팅 구현.

가능한 3D 프린팅 기술을 이용하면 3D PAA 하이드로젤 구조물의 변형을 정교하게 조작할 수 있음을 나타낸다.

이러한 두께에 따른 변형 속도 차이를 이용하여 물건을 집고 옮길 수 있는 집계를 제작하였다(그림 3c). 집계의 왼쪽 발이 더 얇게 제작되었기 때문에 오른쪽 발에 비해 더 빠르게 변형된다. 따라서 전기장이 가해졌을 때, 왼쪽 발이 먼저 굽어지면서 구슬을 집을 수 있고, 구슬을 이동시킨 후 반대 방향으로 전기장을 가하면, 다시 왼쪽 발이 먼저 반대 방향으로 굽어져 구슬을 원하는 위치에 놓을 수 있게 된다. 이와 같이, 자극 감응형 하이드로젤을 정교한 치수 제어를 통해 3D

프린팅하는 것은, 4D 프린팅을 실현하는 것을 넘어 소프트 로봇의 정교한 움직임 제어도 가능케 함을 확인할 수 있다.

2.2.3 광 감응형 하이드로젤

광열제는 빛에너지를 열에너지로 전환하는 소재로, 대표적인 예로는 금속 입자들과 탄소 기반 물질 등이 있다. 본 특집에서 다루고자 하는 광 감응형 하이드로젤은 온도 감응형 하이드로젤인 PNIPAAm 하이드로젤에 광열제를 포함하여 제작되었다.⁶ 광 감응형 하이드로젤에 빛 에너지가 전달되면 이는 열에너지로 전환되어 하이드로젤의 온도가 오르게 된다. 앞서 설명한 온도 감응형 하이드로젤의 특성에 따라 하이드로젤의 부피는 온도가 오름에 따라 수축된다(그림 4a).

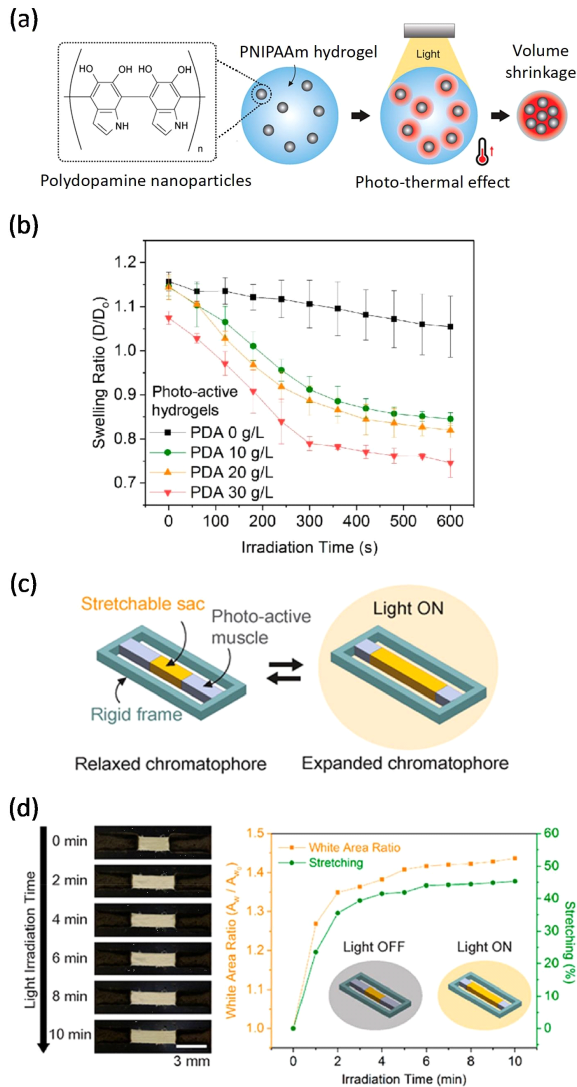


그림 4. 광 감응형 하이드로젤의 합성 및 빛에 의한 하이드로젤의 부피 수축.⁶ (a) PNIPAAm 하이드로젤에 폴리도파민 나노입자를 첨가하여 광 감응형 하이드로젤을 합성, (b) 폴리도파민 나노입자의 농도에 따른 부피 수축 변화, (c) 광 감응형 하이드로젤의 4D 프린팅 및 인공 색소 세포의 제작, (d) 빛에 의한 인공 색소 세포의 색 영역 및 비율 변화.

광열제로 폴리도파민(PDA, polydopamine) 나노 입자가 사용되었다. PDA 입자는 광열효과를 제공함과 동시에 다른 물질과의 강한 접착을 보여준다. 이로 인해 PDA 나노 입자를 포함한 광 감응형 하이드로젤은 다른 물질과 높은 결합력을 보여주어 더욱 견고한 다중재료 3D 구조물 제작을 가능하게 한다.

하이드로젤에 광열제가 많이 포함될수록 더욱 많은 빛에너지가 열에너지로 전환되고, 이는 하이드로젤을 더 크게 수축하게 만든다(그림 4b). 이는 광열제의 농도 조절을 통해 하이드로젤의 부피 수축을 세밀하게 조절할 수 있음을 나타낸다.

PDA 나노 입자 기반의 광 감응형 하이드로젤을 이용하여 다중재료 4D 프린팅을 보였다(그림 4c). 우선 3배 이상의 큰 길이 변형이 가능한 노란 색상의 소재로 직사각형의 3D 구조물을 만들었다. 이후 직사각형 구조물 양 끝에 광 감응형 하이드로젤 구조물을 연결하여 프린팅하였고 하이드로젤의 반대편 끝단에는 잘 변형되지 않는 단단한 소재를 프린팅하였다. 이러한 다중재료 구조는, 빛에너지가 광 감응형 하이드로젤에 전달되었을 때, 가운데 위치한 노란색 구조물이 양쪽 광 감응형 하이드로젤들에 의해 잡아당겨져 그 면적이 넓어지는 효과를 만들어 낸다(그림 4d).

이러한 구조 및 작동 원리는 실제 오징어와 문어 같은 두족류의 피부에 존재하는 색소세포의 구조 및 원리와 같다. 따라서 이와 같은 광 감응형 다중 재료 구조물을 다양한 색상으로 확장한다면, 실제 두족류의 피부와 유사한 다양한 색상과 패턴을 생성할 수 있는 활성 위장 피부 제작도 가능할 것이라 기대된다.

3. 결론

본 특집에서는 4D 프린팅과 이를 구현하기 위해 사용될 수 있는 자극 감응형 하이드로젤들에 대해 소개하였다. 4D 프린팅은 외부 자극에 의해 변형될 수 있는 3D 구조물을 제작하는 기술로, 시간이란 차원을 3차원 구조에 더한 것을 일컫는다. 온도 감응형 하이드로젤, 전기장 감응형 하이드로젤 그리고 광 감응형 하이드로젤로서 PNIPAAm 하이드로젤, PAA 하이드로젤, 그리고 광열제를 포함한 PNIPAAm 하이드로젤이 각각 사용되었다. 각각의 하이드로젤의 변형은 재료 조성, 프린팅 프로세스, 구조물의 치수 등의 변경을 통해 세밀하게 조작될 수 있음을 보였다. 또한 3D 구조물의 변형을 넘어 이를 세밀하게 조작함으로써 소프트 로봇, 위장피부와 같은 다양하고 흥미로운 응용기술이 가능함을 제시했다. 4D 프린팅 기술의 성공적인 구현과 다양한 응용기술들이 제시되었지만, 실제 산업에 4D 프린팅 기술을 적용하기 위해선 다음과 같은 후속연구가 필요하다. 첫째, 구조물의 작동 속도(또는 변형 속도)의 개선이 필요하다. 본 특집에서 제시한 자극 감응형

하이드로젤들은 물의 흡수 또는 방출을 통해 구조물의 변형을 보여주고, 이러한 과정은 많은 시간을 필요로 한다. 실제로 외부 자극을 가한 후 수 분의 시간이 지나야 변형이 완료됨을 앞서 소개한 연구들에서 확인할 수 있다. 작동 시간을 단축시키기 위해선 구조물의 크기를 줄여 고분자 네트워크 안에서 물 입자의 확산거리를 줄일 수 있다. 이는 높은 해상도로 구조물 제작이 가능한 3D 프린팅 기술과 구조물의 디자인 설계를 통해 효과적으로 작동 속도를 개선할 수 있음을 나타낸다. 또한 다른 외부 자극 물질 사용을 통해 작동 속도를 개선할 수 있을 것이다. 외부 자극 하이드로젤 이외에도 외부 자극에 반응하는 액정 탄성 소재와 같은 재료를 사용한다면 더욱 빠른 작동 속도의 4D 프린팅 구현이 가능할 것이다. 둘째, 다양한 소재들 간의 결합력 개선이 필요하다. 한 구조물 안에 다양한 외부 자극 물질이 포함된다면, 더욱 다양한 형태의 변형 및 작동이 가능할 것이다. 하지만 구조물의 큰 변형 시, 서로 다른 물질 간의 낮은 결합력으로 인해, 물질 간의 결합이 쉽게 깨질 수 있고, 이는 구조물의 붕괴로 이어질 것이다. 따라서 다른 물질들 간의 강한 결합력은 다중 재료 4D 프린팅 기술의 핵심이며 이를 위한 후속 연구가 필요하다고 생각된다. 본 특집에서 보인 바와 같이 4D 프린팅은 기존 3D 구조물의 제한되어 있는 기능에 다양한 추가 기능들을 부가하며, 이로 인해 더욱 다양한 응용기술 개발을 가능케 할 것이라 기대된다. 또한 후속 연구를 통해 몇 가지 문제점들이 극복된다면, 기존 기술들로는 해결하기 어려웠던 산업계에 존재하는 다양한 문제들을 효과적으로 해결할 수 있을 것이라 기대된다.

참고문헌

1. X. Kuang, D. J. Roach, J. Wu, C. M. Hamel, Z. Ding, T. Wang, M. L. Dunn, and H. J. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1805290 (2019).
2. F. Momeni, X. Liu, and J. Ni, *Mater. Des.*, **122**, 42 (2017).
3. Z. X. Khoo, J. E. M. Teoh, Y. Liu, C. K. Chua, S. Yang, J. An, K. F. Leong, and W. Y. Yeong, *Virtual Phys. Prototyp.*, **10**, 103 (2015).
4. D. Han, Z. Lu, S. A. Chester, and H. Lee, *Sci. Rep.*, **8**, 1963 (2018).
5. D. Han, C. Farino, C. Yang, T. Scott, D. Browe, W. Choi, J. W. Freeman, and H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 17512 (2018).
6. D. Han, Y. Wang, C. Yang, and H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 12735 (2021).
7. S. Tibbits, *Archit. Des.*, **84**, 116 (2014).
8. C. Yang, J. Luo, M. Polunas, N. Bosnjak, S. T. D. Chueng, M. Chadwick, H. E. Sabaawy, S. A. Chester, K. B. Lee, and H. Lee, *Adv. Mater.*, **32**, 2004285 (2020).
9. C. Yang, M. Boorugu, A. Dopp, J. Ren, R. Martin, D. Han, W. Choi, and H. Lee, *Mater. Horiz.*, **6**, 1244 (2019).
10. J. Zhang, Z. Yin, L. Ren, Q. Liu, L. Ren, X. Yang, and X. Zhou, *Adv. Mater. Technol.*, **7**, 2101568 (2022).
11. Z. Guan, L. Wang, and J. Bae, *Mater. Horiz.*, **9**, 1825 (2022).
12. M. Chen, M. Gao, L. Bai, H. Zheng, H. J. Qi, and K. Zhou, *Adv. Mater.*, **35**, 2209566 (2023).
13. K. Kim, Y. Guo, J. Bae, S. Choi, H. Y. Song, S. Park, K. Hyun, and S. K. Ahn, *Small*, **17**, 2100910 (2021).
14. M. S. Jhon and J. D. Andrade, *J. Biomed. Mater. Res.*, **7**, 509 (1973).
15. M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, and N. A. Peppas, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **93**, 1 (2015).
16. C. Wu and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4092 (1998).
17. J. Choi and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **38**, 116 (2005).

1. X. Kuang, D. J. Roach, J. Wu, C. M. Hamel, Z. Ding, T. Wang,