



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월19일

(11) 등록번호 10-2291302

(24) 등록일자 2021년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 15/19 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01) *D04H 1/728* (2012.01)

D06M 10/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06M 15/19 (2013.01)

D01D 5/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0130537

(22) 출원일자 2019년10월21일

심사청구일자 2019년10월21일

(65) 공개번호 10-2021-0047016

(43) 공개일자 2021년04월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011250676 A*

KR1020170053288 A*

KR1020170083012 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

고원건

서울특별시 서초구 효령로 164, 6동 502호 (방배동, 신동아아파트)

조강희

충청남도 부여군 장암면 의자로599번길 28

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 4 항

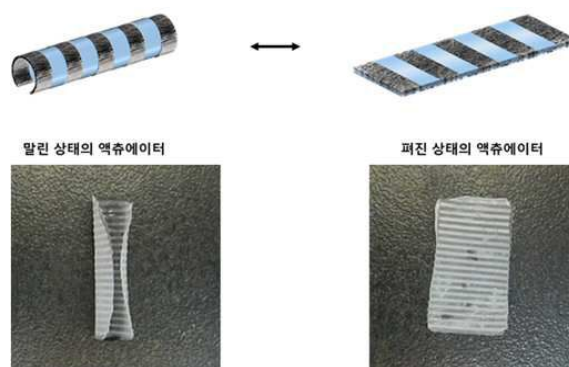
심사관 : 박혜준

(54) 발명의 명칭 다양한 환경 변화에 반응하는 액츄에이터 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 두 가지 이상의 환경 요인에 반응하는 기능성을 가지는 액츄에이터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 액츄에이터는 다공성 구조로 높은 표면적을 가지는 전기방사 섬유층을 포함하여 외부 요인에 빠르게 반응할 수 있고, 적층 구조를 가져 두 가지 이상의 외부 환경 변화에 반응할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

D01F 1/10 (2013.01)

D04H 1/728 (2013.01)

D06M 10/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019033529
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro](3세부) 시각증진용 생체적합 파지메타소재 개발 (1/2단계)(3/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019019674
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	방수(aqueous humor) 액체생검을 이용한 뇌질환 바이오마커 탐색과 생체감응형 패턴
화	하이드로젤 모듈 개발을 통한 마커 센싱 시스템 구축
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응성 고분자층 및 비반응성 고분자층을 포함하는 전기방사 섬유층; 및

상기 전기방사 섬유층 상에 패터닝된 하이드로젤을 포함하는 패터층을 포함하고,

상기 반응성 고분자층은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 및 폴리비닐메틸에테르로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물이며,

패터층의 하이드로젤은 전기방사 섬유층 상에 침투하여 다층으로 이루어진 전기방사 섬유층을 결합시키고,

온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도 및 자기장의 자극 요인 중 둘 이상의 자극에 반응하는 액츄에이터.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

비반응성 고분자층은 반응성 첨가제를 포함하는 액츄에이터.

청구항 3

삭제

청구항 4

반응성 고분자 용액 및 비반응성 고분자 용액을 각각 전기방사하여 반응성 고분자층과 비반응성 고분자층을 형성하여 전기방사 섬유층을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 고분자 전구체를 도포하고 포토마스크를 이용하여 광 조사를 통해 패터층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 반응성 고분자 용액은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 및 폴리비닐메틸에테르로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제 1 항에 따른 액츄에이터의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

전기방사 섬유층을 제조하는 단계에서 비반응성 고분자 용액은 반응성 첨가제를 더 포함하는 액츄에이터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 동력원 없이 다양한 외부 환경 변화에 반응하는 액츄에이터 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 자연에 존재하는 생물들의 특성을 모사하여 그와 유사하거나 높은 수준의 기능성을 보유하고자 하는 연구의 일환으로, 꽃이 피고 지거나 벌레잡이 식물의 움직임, 카멜레온의 보호색 등 자연에 존재하는 기능성 소재를 모사하는 연구들이 진행되고 있다. 특히 연료나 전기 등의 에너지원이 제공되지 않아도 스스로 행동할 수 있는 소재

인 액츄에이터는 그 기능성과 응용성이 뛰어나다고 할 수 있다. 액츄에이터를 이용한 소프트 로봇은 의료, 제조, 탐사 등 여러 분야에 활용될 수 있으며 인공 근육과 의료기기의 경우 손상 보완과 치료, 수술 등에 활용될 수 있다. 액츄에이터의 행동을 야기하는 외부 환경으로 온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도, 자기장 등 매우 다양한 환경이 존재하며, 소재의 선택과 처리에 의해 각각의 자극요인에의 반응성을 보유한 액츄에이터를 제작할 수 있다. 이러한 외부 환경 중 온도, pH, 빛과 습도는 일상생활에서 흔하게 접할 수 있고 조절이 가능하며 그 범위가 넓게 존재하는 요소들로 액츄에이터의 반응 요인으로 설계되고 있다. 이러한 액츄에이터들은 높은 기능성을 보유하고 있으나, 행동방향의 제시와 행동의 반복성, 행동의 정도 등 많은 부분에서 한계점들이 존재하고 있다. 또한 실제 환경에서는 한 가지 요인만이 아닌 여러가지의 요인이 복합적으로 발생하기 때문에, 다중 자극에 반응할 수 있는 액츄에이터에 대한 연구가 필요한 상황이다. 이러한 다중 자극 반응 액츄에이터 연구도 일부 진행되고 있으나 그 사례가 많지 않고 위에서 언급한 한계점들을 극복하지 못하는 단점이 있다. 마지막으로, 대부분의 액츄에이터 연구는 제조 방식의 특이성에 의한 선택성을 가지며 하나의 플랫폼 상에서 소재만 바꾸어 또 다른 반응성을 갖게 하기 어렵다. 이에 따라 액츄에이터의 한계점들의 극복과 다중 자극 반응성의 부여, 다기능성 액츄에이터 제작 플랫폼의 구축은 액츄에이터 분야에서 매우 중요하다고 할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0003] (비특허문헌 0001) 고분자 과학기술 제29권1호 2018 2월

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 두 가지 이상의 환경 요인에 반응하는 기능성을 가지는 액츄에이터 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 반응성 고분자층 및 비반응성 고분자층을 포함하는 전기방사 섬유층; 및

[0006] 상기 전기 방사층 상에 패틴화된 하이드로젤을 포함하는 패틴층을 포함하는 액츄에이터를 제공한다

[0007] 또한, 본 발명은 반응성 고분자를 포함하는 용액 및 비반응성 고분자를 포함하는 용액을 각각 전기방사하여 반응성 고분자층과 비반응성 고분자층을 형성하여 전기방사 섬유층을 제조하는 단계; 및

[0008] 상기 제조된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 고분자 전구체를 도포하고 패틴이 존재하는 포토마스크를 이용하여 광 조사를 통해 패틴층을 형성하는 단계를 포함하는 액츄에이터의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 액츄에이터의 전기방사 섬유층은 다공성 구조로 높은 표면적을 가져 외부 요인에 빠르게 반응할 수 있고, 적응 구조를 가져 두 가지 이상의 외부 환경 변화에 반응할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 액츄에이터의 전기방사 섬유층을 형성하는 모식도(a)와 제조된 전기방사 섬유층을 주사 전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지(b)이다.

도 2는 본 발명에 따른 액츄에이터를 제조하는 방법을 도시한 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 액츄에이터가 외부 요인에 의해 반응하는 예상 모식도와 실제 반응한 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 액츄에이터 중에서 하이드로젤 패틴이 서로 다른 방향으로 형성된 액츄에이터의 자극 전후의 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 액츄에이터의 변형 각도 측정 방법(a)와 전기방사 시간에 따른 액츄에이터의 변형 각도를 측정한 결과 그래프(b)이다.

도 6은 본 발명에 따른 액츄에이터의 pH 변화에 따른 액츄에이터의 변형 각도를 측정한 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 액츄에이터의 반복적인 pH 변화에 따른 액츄에이터의 변형 각도를 측정한 결과 그래프이다.

도 8는 본 발명에 따른 액츄에이터 중 꽃잎 형태로 제작된 액츄에이터가 외부 요인에 의해 반응하는 예상 모드와 실제 반응한 이미지이다.

도 9는 본 발명에 따른 액츄에이터가 온도에 의한 반응성을 나타내는 이미지이다.

도 10은 본 발명에 따른 다중 자극에 반응하는 액츄에이터가 다중 반응성(온도 및 pH)을 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0012] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0014] 본 발명은 전기방사 섬유층과 하이드로젤을 포함하는 패딘층으로 구성된 액츄에이터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 외부 환경에 반응성을 가져 반복적인 형태 변형과 변형 방향이 조절 가능하고, 다중 반응성을 가지는 액츄에이터를 제공할 수 있다.
- [0016] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0018] 본 발명은, 반응성 고분자층 및 비반응성 고분자층을 포함하는 전기방사 섬유층; 및 상기 전기 방사층 상에 패딘화된 하이드로젤을 포함하는 패딘층을 포함하는 액츄에이터를 제공한다.
- [0019] 하나의 예로서, 상기 전기방사 섬유층은 1층 이상의 반응성 고분자층과 1층 이상의 비반응성 고분자층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전기방사 섬유층은 1 내지 10층, 1 내지 6층, 1 내지 4층, 2층 이상, 2 내지 10층, 2 내지 6층 또는 2 내지 4층의 반응성 고분자층과, 1층 이상, 2층 이상, 1 내지 10층, 1 내지 7층 또는 1 내지 4층의 비반응성 고분자가 적층된 구조일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기방사 섬유층은 2층 이상의 반응성 고분자층을 포함하는 경우, 각 층의 반응성 고분자의 종류가 다를 수 있다. 예를 들어, 전기방사 섬유층은 다공성을 가질 수 있다. 또한, 상기 전기방사 섬유층은 2층 이상의 비반응성 고분자층을 포함하는 경우, 비반응성 고분자층에 반응성 첨가제를 포함할 수 있다. 상기와 같은 전기방사 섬유층을 포함함으로써, 본 발명에 따른 액츄에이터는 다공성 구조체로 높은 표면적을 가져 외부 환경 자극과 빠른 접촉을 통해 반응성이 향상될 수 있다.
- [0020] 상기 반응성 고분자층은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 및 폴리비닐메틸에테르로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 반응성 고분자층은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 또는 폴리비닐메틸에테르의 고분자일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 반응성 고분자층은 폴리나이프(PNIPAM) 또는 폴리아크릴산(PAA)의 고분자일 수 있다.
- [0021] 또한, 비반응성 고분자층은, 키토산, 엘라스틴, 히알루론산, 알지네이트, 젤라틴, 콜라겐, 셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리톨산(PGA), 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA), 폴리[(3-하이드록시부티레이트)-co-(3-하이드록시발러레이트)](PHBV), 폴리다이옥산온(PDO), 폴리[(L-락타이드)-co-(카프로락톤)], 폴리에스테르우레탄(PEUU), 폴리[(L-락타이드)-co-(D-락타이드)], 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올)(PVOH), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리스티렌(PS) 및 폴리아닐린(PAN)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 비반응성 고분자층은, 키토산, 엘라스틴, 히알루론산, 알지네이트, 젤라틴, 콜라겐, 셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리톨산(PGA), 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA), 폴리[(3-하이드록시부티레이트)-co-(3-하이드록시발러레이트)](PHBV), 폴리다이옥산온(PDO), 폴리[(L-락타이드)-co-(카프로락톤)], 폴리에스테르우레탄(PEUU), 폴리[(L-락타이드)-co-(D-락타이드)], 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올)(PVOH), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리스티렌(PS) 또는 폴리아닐린(PAN)일 수 있다. 보다 구체적으로, 비반응성 고분자층은 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥

사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA) 또는 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA)일 수 있다.

[0022] 하나의 예로서, 비반응성 고분자층은 반응성 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 반응성 첨가제는 온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도 또는 자기장에 반응하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 반응성 첨가제는 금 나노 입자, 아조벤젠(azobenzene) 유도체, 포도당산화효소 또는 자성 입자일 수 있다. 상기와 같이 비반응성 고분자층에 반응성 첨가제를 포함함으로써, 본 발명에 따른 액츄에이터는 다중 자극에 반응할 수 있다.

[0023] 하나의 예로서, 전기방사 섬유층은 가교제를 더 포함할 수 있다. 상기 가교제는 전기방사 후에도 가교되는 역할을 하는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 가교제는 옥타글리시딜 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 아크릴로일 벤조페논 또는 에틸렌 글리콜일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 가교제는 옥타글리시딜 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산 또는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르일 수 있다.

[0024] 하나의 예로서, 상기 패턴층은 하이드로젤을 포함하여 전기방사 섬유층 상에 침투하여 다층으로 이루어진 전기방사 섬유층을 결합시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 패턴층의 하이드로젤은 전기방사 섬유층 상에 침투하여 패턴 형성과 동시에 적층된 전기방사 섬유층을 견고하게 고정시켜 액츄에이터의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0025] 상기 하이드로젤은 통상의 고분자의 라디칼 중합을 통해 합성될 수 있다. 예를 들어, 본 실시에서는 광중합 방식을 통한 하이드로젤의 형성이 진행되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 하이드로젤의 종류는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트(PHEMA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴아미드(PAAM), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(PNIPAM), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL), 젤라틴, 알지네이트, 카라기난, 키토산, 하이드록시알킬셀룰로오스, 알킬셀룰로오스, 실리콘, 아가, 카르복시비닐 공중합체, 폴리디옥솔란, 폴리아크릴아세테이트 및 폴리비닐클로라이드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 고분자 또는 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 형성되는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 액츄에이터는 온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도 및 자기장의 자극 요인 중 하나 이상의 자극에 반응할 수 있다. 구체적으로, 상기 액츄에이터는 온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도 및 자기장의 자극 요인 중 둘 이상의 자극에 반응할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 반응성 고분자 용액 및 비반응성 고분자 용액을 각각 전기방사하여 반응성 고분자층과 비반응성 고분자층을 형성하여 전기방사 섬유층을 제조하는 단계; 및

[0029] 상기 제조된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 고분자 전구체를 도포하고 포토마스크를 이용하여 광 조사를 통해 패턴층을 형성하는 단계를 포함하는 액츄에이터의 제조방법을 제공한다.

[0030] 도 2에 도시한 바와 같이 본 발명에 따른 액츄에이터의 제조방법은 전기방사하여 제조한 전기방사 섬유층을 여러 층으로 적층하고, 적층된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 전구체를 도포한 후 포토마스크를 얹은 후 짧은 시간 자외선을 조사하여 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 패턴층을 형성할 수 있다. 패턴층의 형상은 포토마스크의 패턴 변경을 통해 조절할 수 있다.

[0031] 하나의 예로서, 전기방사 섬유층을 제조하는 단계는 반응성 고분자 용액과 비반응성 고분자 용액을 독립적으로 3 내지 15kV의 조건에서 10 내지 300분 동안 전기방사하여 전기방사 섬유층을 형성할 수 있다. 구체적으로, 전기방사 섬유층을 제조하는 단계는 반응성 고분자 용액과 비반응성 고분자 용액을 독립적으로 3 내지 15Kv, 3 내지 13kV, 3 내지 10kV, 5 내지 13kV 또는 5 내지 10kV의 조건에서 10 내지 250분, 10 내지 200분, 10 내지 150분, 10 내지 100분 50 내지 250분, 50 내지 200분, 50 내지 150분 또는 50 내지 100분 동안 전기방사하여 전기방사 섬유층을 형성할 수 있다. 상기와 같이 전기방사하여 제조한 전기방사 섬유층은 다공성 형태로 형성될 수 있다.

[0032] 상기 반응성 고분자 용액은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 및 폴리비닐메틸에테르로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 반응성 고분자 용액은 폴리나이프(PNIPAM), 폴리아크릴산(PAA), 폴리[N-(3-아미디노)-아닐린](PNAAN), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트](PDMAEMA), 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐카프롤락탐 또는 폴리비닐메틸에테르의 고분자를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 반응성 고분자 용액은 폴

리나이팜(PNIPAM) 또는 폴리아크릴산(PAA)의 고분자를 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 비반응성 고분자 용액은, 키토산, 엘라스틴, 히알루론산, 알지네이트, 젤라틴, 콜라겐, 셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리톨산(PGA), 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA), 폴리[(3-하이드록시부티레이트)-co-(3-하이드록시발러레이트)](PHBV), 폴리다이옥산온(PDO), 폴리[(L-락타이드)-co-(카프로락톤)], 폴리에스테르우레탄(PEUU), 폴리[(L-락타이드)-co-(D-락타이드)], 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올)(PVOH), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리스티렌(PS) 및 폴리아닐린(PAN)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 비반응성 고분자 용액은, 키토산, 엘라스틴, 히알루론산, 알지네이트, 젤라틴, 콜라겐, 셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리톨산(PGA), 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA), 폴리[(3-하이드록시부티레이트)-co-(3-하이드록시발러레이트)](PHBV), 폴리다이옥산온(PDO), 폴리[(L-락타이드)-co-(카프로락톤)], 폴리에스테르우레탄(PEUU), 폴리[(L-락타이드)-co-(D-락타이드)], 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올)(PVOH), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리스티렌(PS) 또는 폴리아닐린(PAN)을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 비반응성 고분자 용액은 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리톨산(PGA) 또는 폴리[(락틱-co-글리콜산)](PLGA)을 포함할 수 있다.

[0034] 예를 들어, 비반응성 고분자 용액은 반응성 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 반응성 첨가제는 온도, pH, 빛, 이온강도, 효소, DNA, 이온, 습도 또는 자기장에 반응하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 반응성 첨가제는 금 나노 입자, 아조벤젠(azobenzene) 유도체, 포도당산화효소 또는 자성 입자일 수 있다. 상기와 같이 비반응성 고분자층에 반응성 첨가제를 포함함으로써, 본 발명에 따른 액츄에이터는 더 많은 자극에도 반응할 수 있다.

[0035] 더욱이, 상기 하이드로젤은 통상의 고분자의 라디칼 중합을 통해 합성될 수 있다. 예를 들어, 본 실시에서는 광중합 방식을 통한 하이드로젤의 형성이 진행되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 하이드로젤의 종류는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트(PHEMA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴아미드(PAAM), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(PNIPAM), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL), 젤라틴, 알지네이트, 카라기난, 키토산, 하이드록시알킬셀룰로오스, 알킬셀룰로오스, 실리콘, 아가, 카르복시비닐 공중합체, 폴리디옥솔란, 폴리아크릴아세테이트 및 폴리비닐클로라이드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 고분자 또는 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 형성되는 것일 수 있다.

[0036] 또한, 전기방사 섬유층을 제조하는 단계는 하나 이상의 반응성 고분자층과 하나 이상의 비반응성 고분자층을 적층하여 전기방사 섬유층을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 전기방사 섬유층은 1 내지 10개, 1 내지 6개, 1 내지 4개, 둘 이상, 2 내지 10개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 반응성 고분자층과, 하나 이상, 둘 이상, 1 내지 10개, 1 내지 7개 또는 1 내지 4개의 비반응성 고분자층을 적층하여 전기방사 섬유층을 형성할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기방사 섬유층은 둘 이상의 반응성 고분자층을 적층하는 경우, 각 층의 반응성 고분자의 종류가 다를 수 있다. 또한, 상기 전기방사 섬유층은 둘 이상의 비반응성 고분자층을 적층하는 경우, 반응성 첨가제를 포함하는 비반응성 고분자층을 적층할 수 있다. 상기와 같은 전기방사 섬유층을 형성함으로써, 본 발명에 따른 액츄에이터는 다공성 구조체로 높은 표면적을 가져 외부 환경 자극과 빠른 접촉을 통해 반응성이 향상될 수 있다.

[0037] 상기 전기방사 섬유층을 제조하는 단계에서 반응성 고분자 용액 및 비반응성 고분자 용액은 독립적으로 가교제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 가교제는 옥타글리시딜 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 아크릴로일 벤조페논 또는 에틸렌 글리콜일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 가교제는 옥타글리시딜 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산 또는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르일 수 있다.

[0038] 또한, 패턴층 형성하기 이전에 제조된 전기방사 섬유층을 100℃ 내지 200℃로 가열할 수 있다. 구체적으로, 제조된 전기방사 섬유층을 100℃ 내지 180℃, 100℃ 내지 150℃, 130℃ 내지 200℃ 또는 130℃ 내지 180℃의 온도로 가열할 수 있다. 상기와 같이 가열함으로써 고분자 섬유가 가교되어 적층체 간의 결합력이 높아진다.

[0039] 하나의 예시에서, 패턴층을 형성하는 단계는 제조된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 고분자 전구체 용액을 도포한 후 패턴을 가지는 포토마스크를 얹고 광을 조사하여 하이드로젤 패턴을 형성할 수 있다. 이때, 하이드로젤은 패턴을 형성할 뿐만 아니라 전기방사 섬유층에 침투하여 전기방사 섬유층을 견고하게 고정시킬 수 있다. 상기 하이드로젤 전구체는 광감응성 하이드로젤의 전구체라면 특별히 제한되지 않는다.

- [0040] 또한, 패턴층을 형성하는 단계는 제조된 전기방사 섬유층 상에 하이드로젤 전구체 용액을 도포하고 2 내지 5초 동안 광을 조사하여 형성할 수 있다. 상기와 같이 하이드로젤 전구체 용액을 광을 조사하여 가교할 때, 광원에 노출되는 시간을 조절하여 경화 정도를 조절할 수 있다.
- [0041] 더욱이, 패턴층을 형성하는 단계는 포토마스크의 패턴을 변경하여 하이드로젤의 패턴을 제어할 수 있다. 구체적으로, 하이드로젤 전구체 용액을 광을 조사할 때, 포토마스크의 패턴 크기 조절로 형성되는 하이드로젤의 크기와 간격을 조절할 수 있다. 이때 사용되는 광원은 자외선일 수 있다.
- [0043] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0045] **제조예 1 - 전기방사 섬유층 제조**
- [0046] 폴리아크릴산 (PAA, Sigma-Aldrich) 0.1g을 에탄올 3.2mL에 혼합한 후 12시간 교반하여 폴리아크릴산을 완전히 녹였다. 전기방사 후 가교가 되도록 하기 위해 위 용액에 4 μ L 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (EGDE, TCI)을 첨가하여 15분 교반하여 완전히 혼합하였다. 전기방사법을 이용하기 위해 제조된 고분자 혼합 용액을 10 mL 주사기에 넣고 1 mL/hr의 일정한 속력으로 관을 지나 금속으로 이루어진 바늘로 흘려주었다. 고전압 장치를 이용하여 금속으로 이루어진 바늘에 7 kV의 전압을 흘려주어 전압 차이로 인해 접지된 스테인리스스틸 집전판으로 용액이 잡아당겨지면서 고분자 섬유를 형성하였다. 고분자 섬유는 전기방사 시간에 따라 두께의 조절이 가능하였다. 생성된 고분자 섬유를 가교하기 위해 150 $^{\circ}$ C의 금속성 철판 위에서 1시간 동안 가열하였다.
- [0047] **제조예 2 - 전기방사 섬유층 제조**
- [0048] 폴리카프롤락톤 (PCL, Sigma-Aldrich) 섬유의 경우, 1 g의 폴리카프롤락톤을 Trifluoroethanol (TFE, Sigma-Aldrich) 5 mL에 혼합한 후 80 $^{\circ}$ C에서 12시간 두어 폴리카프롤락톤을 완전히 녹였다. 전기방사법을 이용하기 위해 제조된 고분자 혼합 용액을 상온에서 식힌 후 10 mL 주사기에 넣고 0.5 mL/hr의 일정한 속력으로 관을 지나 금속으로 이루어진 원통형 바늘로 흘려주었다. 고전압 장치를 이용하여 금속으로 이루어진 바늘에 7 kV의 전압을 흘려주어 전압 차이로 인해 접지된 스테인리스스틸 집전판으로 용액이 잡아당겨지면서 고분자 섬유를 형성하였다.
- [0049] **제조예 3 - 전기방사 섬유층 제조**
- [0050] 폴리나이팜 (PNIPAM, Scientific Polymer Products) 섬유의 경우, 1 g의 폴리나이팜을 13 mL의 에탄올에 혼합한 후 12시간 교반하여 폴리나이팜을 완전히 녹였다. 전기방사 후 가교가 되도록 하기 위해 위 용액에 가교제인 옥타글리시딜 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(OpePOSS, Hybrid Plastics) 195 mg과 촉매인 2-에틸-4-메틸이미다졸 (EMI, Sigma-Aldrich)을 첨가한 후 15분 교반하여 완전히 혼합하였다. 전기방사법을 이용하기 위해 제조된 고분자 혼합 용액을 10 mL 주사기에 넣고 1 mL/hr의 일정한 속력으로 관을 지나 금속으로 이루어진 바늘로 흘려주었다. 고전압 장치를 이용하여 금속으로 이루어진 바늘에 7 kV의 전압을 흘려주어 전압 차이로 인해 접지된 스테인리스스틸 집전판으로 용액이 잡아당겨지면서 고분자 섬유를 형성하였다. 생성된 고분자 섬유를 가교하기 위해 160 $^{\circ}$ C의 금속성 철판 위에서 3시간 동안 가열한 후 150 $^{\circ}$ C의 오븐에서 추가 가열하였다.
- [0052] **실시예 1**
- [0053] 하이드로젤 전구체 용액은 광중합개시제인 2-하이드록시-2-메틸프로피오펜온(2-hydroxy-2-methylpropiophenone, HOMPP, Sigma-Aldrich) 20 μ L와 분자량 575 PEGDA 490 μ L, 증류수 490 μ L의 혼합을 통해 제조하였다.
- [0054] 제조예 1에서 제조한 폴리아크릴산 섬유층과 제조예 2에서 제조한 폴리카프롤락톤 섬유층을 적층한 후 하이드로젤을 형성하기 위해서 전구체 용액을 섬유층을 65 μ L를 도포하였다. 365 nm 파장을 가진 UV를 18 W \cdot cm $^{-2}$ 의 출력으로 2초 동안 조사하여 가교를 일으키며, 이에 따라 고분자 섬유층이 서로 완전히 결합되었다. 패턴을 형성하기 위하여 UV 조사 시 전구체 용액이 도포된 고분자 섬유층 위에 패턴이 존재하는 포토마스크를 얹어 UV가 투과된 부분만 가교가 일어나고 투과되지 않고 가로막힌 부분은 가교가 일어나지 않게 하였다. 이 과정을 통해 고분자 섬유와 하이드로젤로 구성된 액츄에이터를 완성하였다.
- [0055] **실시예 2**
- [0056] 하이드로젤 전구체 용액은 광중합개시제인 2-하이드록시-2-메틸프로피오펜온(2-hydroxy-2-methylpropiophenone, HOMPP, Sigma-Aldrich) 20 μ L와 분자량 575 PEGDA 490 μ L, 증류수 490 μ L의 혼합을 통해 제조하였다.

[0057] 제조예 2에서 제조한 폴리카프롤락톤 섬유층과 제조예 3에서 제조한 폴리나이프 섬유층을 적층한 후 하이드로젤을 형성하기 위해서 전구체 용액을 섬유층을 $65\mu\text{L}$ 을 도포하였다. 365 nm 파장을 가진 UV를 $18\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 출력으로 2초 동안 조사하여 가교를 일으키며, 이에 따라 고분자 섬유층이 서로 완전히 결합되었다. 패턴을 형성하기 위하여 UV 조사 시 전구체 용액이 도포된 고분자 섬유층 위에 패턴이 존재하는 포토마스크를 얹어 UV가 투과된 부분만 가교가 일어나고 투과되지 않고 가로막힌 부분은 가교가 일어나지 않게 하였다. 이 과정을 통해 고분자 섬유와 하이드로젤로 구성된 액츄에이터를 완성하였다.

[0058] 실시예 3

[0059] 하이드로젤 전구체 용액은 광중합개시제인 2-하이드록시-2-메틸프로피오펜온(2-hydroxy-2-methylpropiophenone, HOMPP, Sigma-Aldrich) $20\text{ }\mu\text{L}$ 와 분자량 575 PEGDA $490\text{ }\mu\text{L}$, 증류수 $490\text{ }\mu\text{L}$ 의 혼합을 통해 제조하였다.

[0060] 제조예 1에서 제조한 폴리아크릴산 섬유층과 제조예 2에서 제조한 폴리카프롤락톤 섬유층과 제조예 3에서 제조한 폴리나이프 섬유층을 순차로 적층한 후 하이드로젤을 형성하기 위해서 전구체 용액을 섬유층을 $100\mu\text{L}$ 을 도포하였다. 365 nm 파장을 가진 UV를 $18\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 출력으로 2초 동안 조사하여 가교를 일으키며, 이에 따라 고분자 섬유층이 서로 완전히 결합되었다. 패턴을 형성하기 위하여 UV 조사 시 전구체 용액이 도포된 고분자 섬유층 위에 패턴이 존재하는 포토마스크를 얹어 UV가 투과된 부분만 가교가 일어나고 투과되지 않고 가로막힌 부분은 가교가 일어나지 않게 하였다. 이 과정을 통해 고분자 섬유와 하이드로젤로 구성된 액츄에이터를 완성하였다.

[0062] 실험예 1: 전기방사 섬유층 확인

[0063] 본 발명에 따른 액츄에이터의 전기방사 섬유층의 형태를 확인하기 위해, 제조예 1에서 제조한 섬유층을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 촬영하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0064] 도 1을 살펴보면, 전기방사 섬유층이 전기방사된 섬유로 형성된 것을 알 수 있다. 구체적으로, 전기방사를 통해 다양한 고분자 물질의 다공성 구조체를 형성할 수 있으며, 나노 및 마이크로 단위의 다공성 구조로써 높은 표면적 및 이에 따른 외부 요인과의 빠른 접촉이 가능한 것을 알 수 있다.

[0065] 이를 통해, 본 발명에 따른 액츄에이터는 외부 자극 요소에 대한 빠른 반응을 유도할 수 있다.

[0066] 실험예 2

[0067] 본 발명에 따른 액츄에이터의 변형을 확인하기 위해서, 실시예 1에서 제조한 액츄에이터를 pH 버퍼 용액에 담가 변형을 확인하였으며, 그 결과는 도 3 내지 도 8에 나타내었다.

[0068] 도 3은 실시예 1에서 제조한 액츄에이터를 pH 버퍼 용액에 담가 액츄에이터의 변형을 확인한 이미지이다. 도 3을 살펴보면, pH 13 버퍼 상에서 액츄에이터는 폴리아크릴산의 팽창에 의해 하이드로젤 패턴에 평행인 방향으로 말림 현상이 발생하였다. 또한, 상기 변형된 액츄에이터를 pH 1의 버퍼에 옮기는 경우 폴리아크릴산의 수축에 의해 다시 퍼지는 것을 확인하였다. 이를 통해 본 발명에 따른 액츄에이터는 pH 변화에 따라 형태가 변하는 기능을 가지는 것을 알 수 있다.

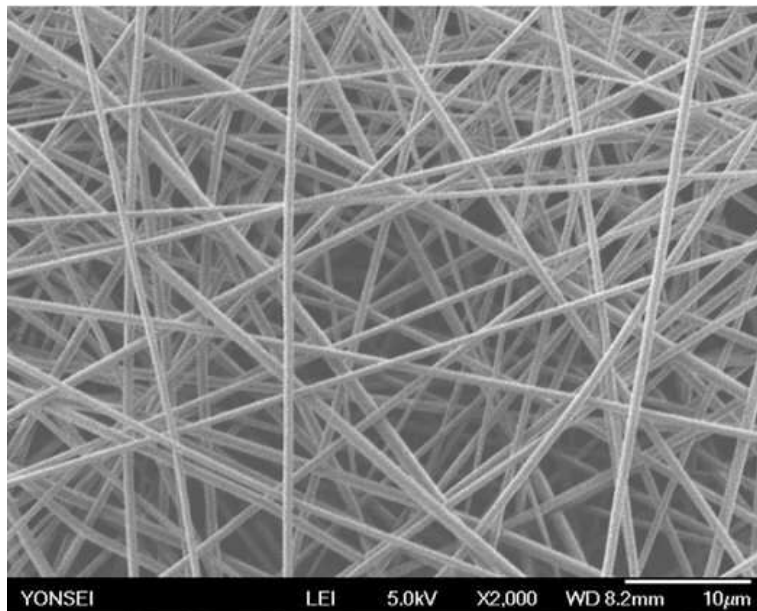
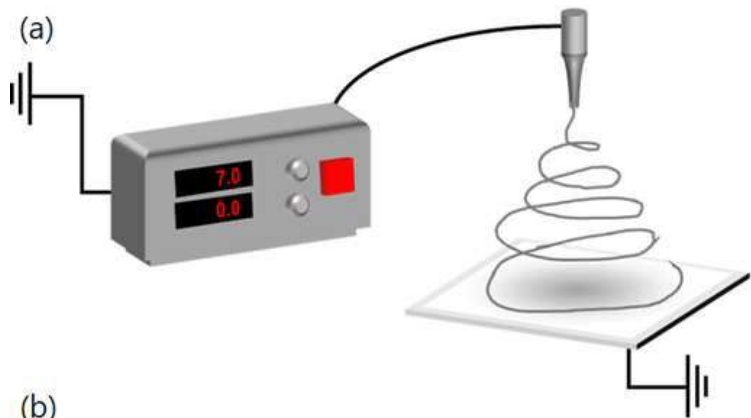
[0069] 도 4는 실시예 1에서 제조한 액츄에이터에서 하이드로젤 패턴을 가로로 형성한 액츄에이터와 세로로 형성한 액츄에이터로 나누어 버퍼 상에서 실험한 결과이다. 도 4를 살펴보면, pH 13 버퍼 상에서 액츄에이터는 폴리아크릴산의 팽창에 의해 하이드로젤 패턴에 평행인 방향으로 말림 현상이 발생하였으며, 가로 패턴의 액츄에이터와 세로 패턴의 액츄에이터의 말림 현상 이후의 형상이 다른 것을 확인하였다. 상기와 같이 액츄에이터는 하이드로젤 패턴의 형태를 포토마스크의 변경을 통해 패턴의 수직 및 수평으로 제어하였을 때, 완성된 액츄에이터의 변형 방향 조절이 가능한 것을 확인하였다. 이를 통해 본 발명에 따른 액츄에이터에 형성된 패턴은 섬유의 결합 이외에 액츄에이션이 일어나는 방향을 조절하는 역할을 알 수 있다.

[0070] 도 5는 전기방사 섬유층 제조시 전기방사 시간에 따른 실시예 1에서 제조한 액츄에이터의 변형 정도를 나타낸 실험 결과이고, 변형의 정도를 수치화하기 위해 말리는 각도를 도 5(a)와 같이 측정한 것이다. 이때, 폴리카프롤락톤 섬유는 전기방사 시간을 30분으로 고정하고 폴리아크릴산 고분자의 전기방사 시간을 변경하여 전기방사 섬유층을 형성하여 액츄에이터를 제작하였고, 이에 따른 변형 정도를 확인하였다. 도 5를 살펴보면, 전기방사 시간이 증가하여 전기방사 섬유층의 두께가 증가할수록 변형 각도가 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 액츄에이터는 전기방사 섬유층의 두께를 조절하여 액츄에이션의 정도를 조절할 수 있는 것을 알 수 있다.

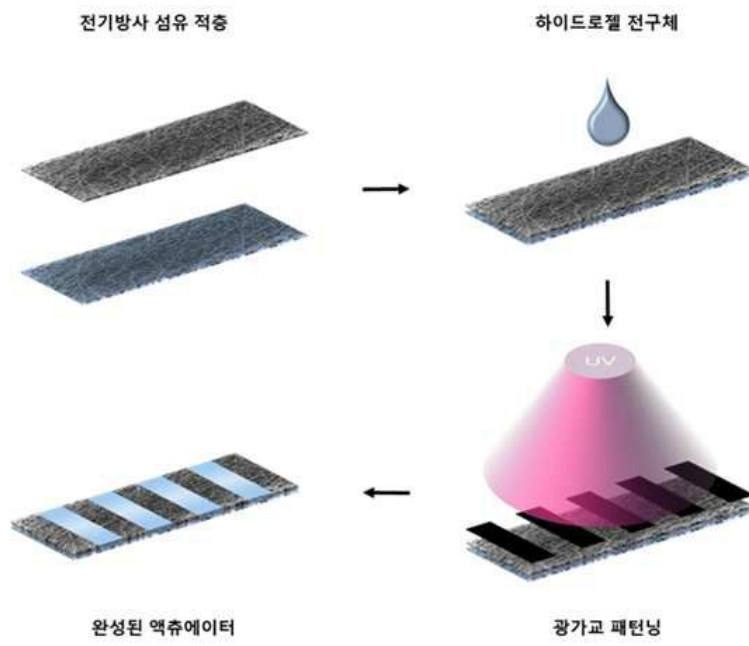
- [0071] 도 6은 실시예 1에 따른 액츄에이터의 pH에 따른 변형도를 확인하기 위해 마찬가지로 pH 13, 10, 7, 4 및 1 버퍼 상에서의 액츄에이터 변형 각도를 측정한 것이다. 또한, 도 7은 실시예 1에 따른 액츄에이터를 대상으로 반복적인 액츄에이션 기능성을 확인하기 위해서 pH 13 및 pH 1 버퍼에 번갈아 노출시킨 후 각 상태의 변형 각도를 측정한 것이다. 도 6 및 도 7을 살펴보면, 반복적인 pH 변화에도 액츄에이션 성능이 유지되는 것을 확인하였다.
- [0072] 도 8은 꽃잎 형상으로 제작한 실시예 1에 따른 액츄에이터를 pH 13 및 pH 1 버퍼 용액에 담가 꽃잎이 피고 지는 형상을 확인한 이미지이다. 도 8을 살펴보면, 본 발명에 따른 액츄에이터는 리본 형태의 액츄에이터 뿐 아니라 꽃 형태의 액츄에이터를 구현할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 액츄에이터는 형상에 구애받지 않음을 알 수 있다.
- [0073] **실험예 3**
- [0074] 본 발명에 따른 액츄에이터의 온도 반응성을 확인하기 위하여 실시예 2에서 제조한 액츄에이터를 대상으로 온도 반응성 실험을 진행하였으며, 그 결과는 도 9에 나타내었다.
- [0075] 도 9를 살펴보면, 실시예 2의 액츄에이터는 폴리나이팜/폴리카프로락톤 고분자 섬유와 하이드로젤로 구성된 것으로, 온도가 다른 용액에 담갔을 때, LCST (Lower critical solution temperature) 이하인 8℃ 증류수에서는 폴리나이팜의 팽창에 의해 말림 현상이 발생하였으며 LCST 이상인 42℃ 증류수에서는 폴리나이팜의 수축에 의해 말림이 퍼진 후 접히는 현상이 발생하였다. 특히 이 경우 폴리나이팜의 큰 수축으로 인해 새로운 형상이 나타났다. 이를 통해 본 발명에 따른 액츄에이터는 pH 이외의 다른 반응성(온도 반응성)을 가지는 액츄에이터를 제작할 수 있음을 알 수 있다.
- [0076] **실험예 4: 다중 반응성의 액츄에이터 반응성**
- [0077] 본 발명에 따른 액츄에이터의 다중 반응성을 확인하기 위해, 실시예 3에서 제조한 액츄에이터를 대상으로 다중 자극에 반응하는지에 대해 실험하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 살펴보면, 실시예 3의 액츄에이터는 폴리아크릴산/폴리나이팜/폴리카프로락톤 고분자 섬유를 3층으로 적층한 후 하이드로젤과의 결합을 통해 제작된 것으로, 상기 실시예 3의 액츄에이터는 상온의 pH 13 및 pH 1 버퍼 상에서 말리고 퍼지는 액츄에이션을 보였으며, 동일한 액츄에이터를 pH 7의 8℃ 및 42℃ 버퍼 상에 노출 시 마찬가지로 말리고 퍼지는 액츄에이션을 보였다. 이를 통해 본 발명에 따른 액츄에이터는 두 가지 반응성 섬유를 사용하여 두 가지 이상의 환경요인 변화에 반응성을 가지는 것을 알 수 있다.

도면

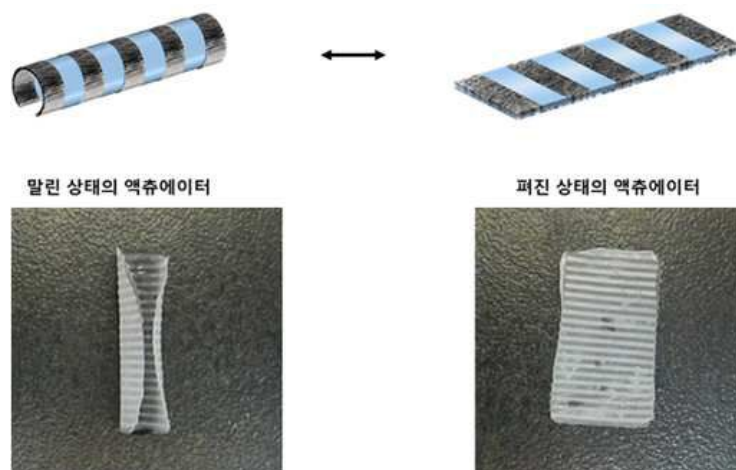
도면1



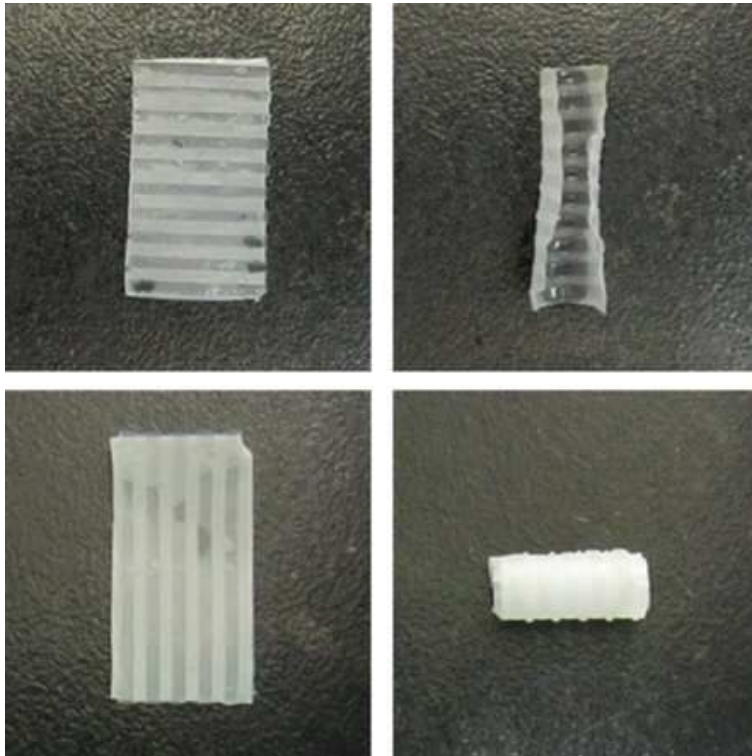
도면2



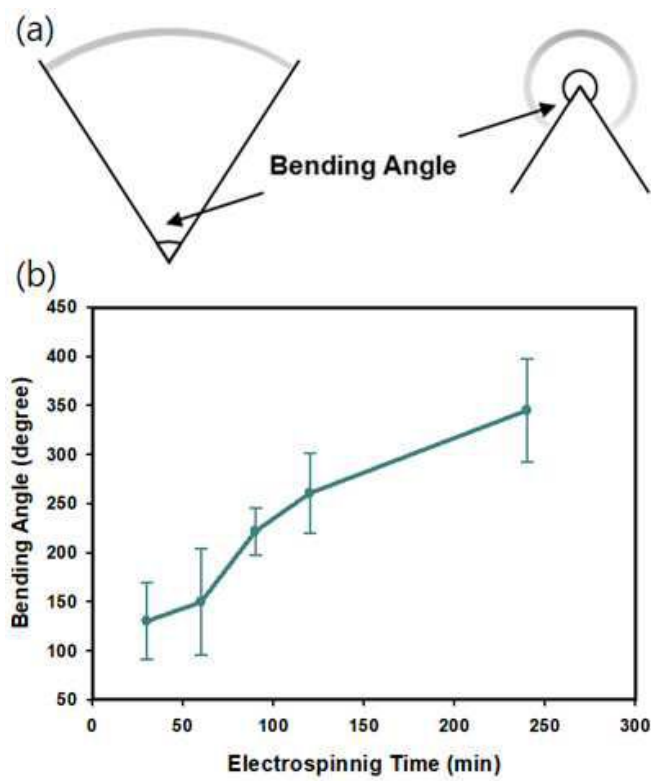
도면3



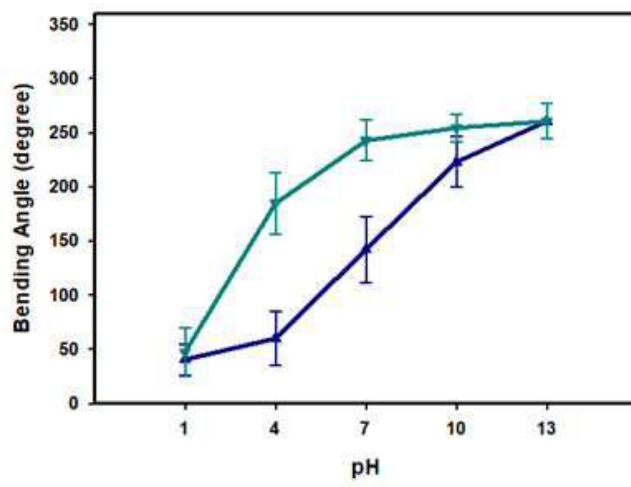
도면4



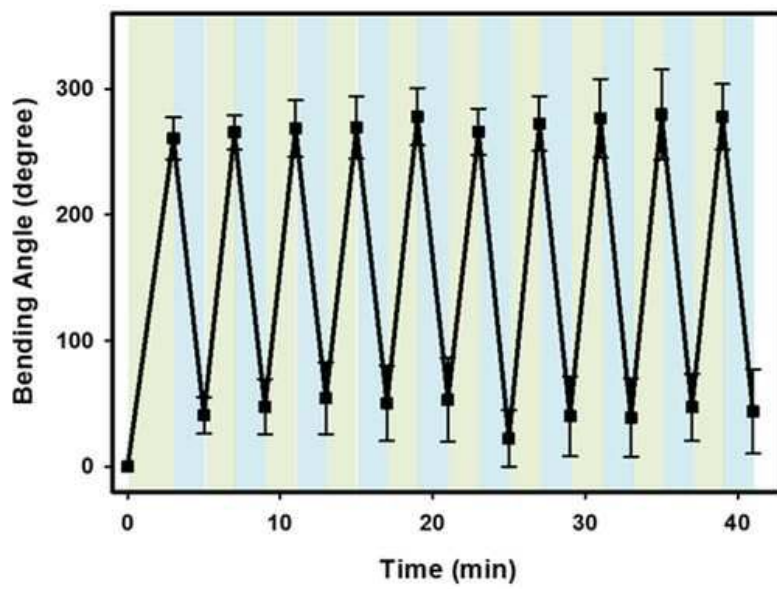
도면5



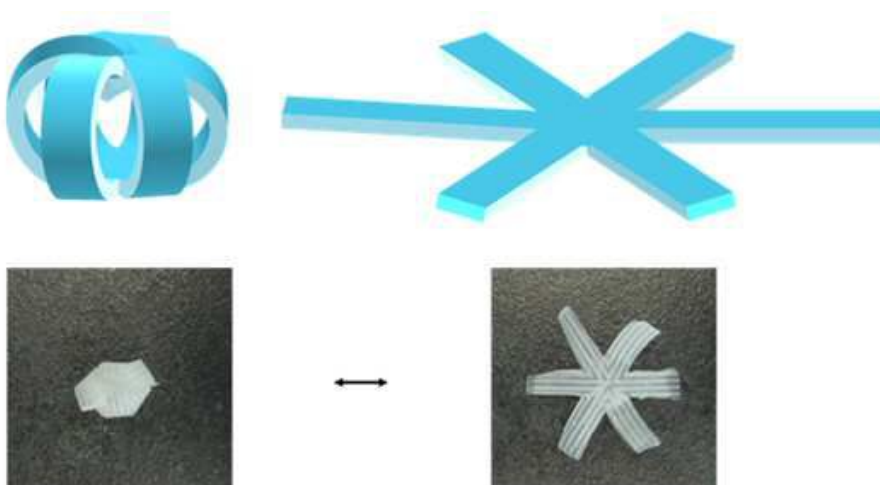
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10

