



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월21일

(11) 등록번호 10-2011812

(24) 등록일자 2019년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)

C08F 20/30 (2006.01) C08F 20/34 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

C08F 2/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0030492

(22) 출원일자 2018년03월15일

심사청구일자 2018년03월15일

(56) 선행기술조사문헌

JP2015508348 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

위정재

경기도 부천시 소사로170번길 81, 104-1301

전지수

경상북도 김천시 삼락택지길 132, 102동 1501호

이우기

경기도 군포시 산본로432번길 25, 1222동 1302호

(74) 대리인

한윤호

전체 청구항 수 : 총 8 항

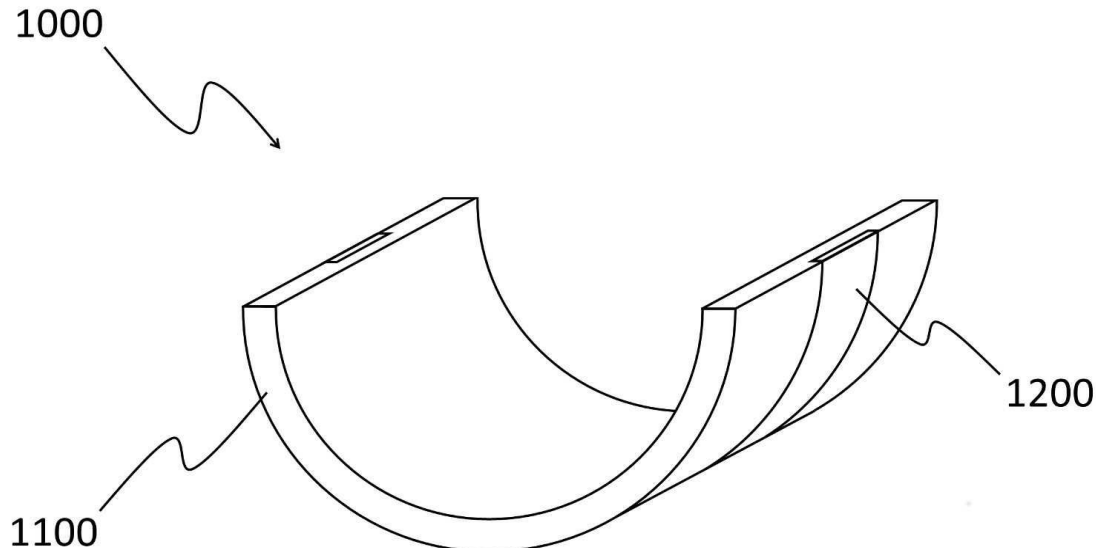
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 기계적 물성 가변 자극감응형 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 다중층 복합소재

(57) 요약

본 발명은 가변적으로 형태가 변형되는 복합소재에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 액정 고분자로 구성되는 기재에 셀룰로오스 나노결정이 일정한 패턴으로 물리적 또는 화학적으로 계면 접합되어 이중층 이상의 다중층을 형성하는, 외부자극에 의해 가변적으로 형상이 변화하는 복합소재를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 20/30 (2013.01)
C08F 20/34 (2013.01)
C09K 19/3842 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002006280 A*
 KR1020110075991 A*
 US20160168363 A1
 US20160312120 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1E1A2A01939365
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업 전략공모 X 프로젝트
 연구과제명 종이접기 기술을 이용한 기계적 물성 가변형 초고강도 복합소재 개발
 기 여 율 20/100
 주관기관 인하대학교 산학협력단
 연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1D1A1B03931678
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공학 개인기초연구지원사업 기본연구지원사업
 연구과제명 액정 고분자를 이용한 초소형 소프트 로봇의 비접촉식 구동
 기 여 율 60/100
 주관기관 인하대학교 산학협력단
 연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3D1A1086841
 부처명 교육
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원천연구개발사업 창의소재디스커버리사업 미래소재디스커버리사업
 연구과제명 비등방 복셀 탄성분포 구조체 기반 멀티모달 광역학 제어 소재 개발
 기 여 율 20/100
 주관기관 인하대학교 산학협력단
 연구기간 2017.12.18 ~ 2018.03.17

명세서

청구범위

청구항 1

벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체 및/또는 내부에 2-azo 관능기를 포함하는 벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체의 중합에 의해 제조되는 액정 고분자로 구성되는 기재에 셀룰로오스 나노결정이 일정한 패턴으로 물리적 또는 화학적으로 계면 접합되어 이중층 이상의 다중층을 형성하는, 외부자극에 의해 가변적으로 형상이 변화하는 복합소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단량체는 1,4-비스-[4-(3-아크릴로일록시프로필록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene), 4,4'-비스(6-(아크릴록시)헥실록시)아조벤젠(4,4'-bis(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene), 1,4-비스[4-(6-아크릴로일록시헥실록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene), 및 4,4'-비스[9-(아크릴로일록시)노닐록시]아조벤젠(4,4'-Bis[9-(acryloyloxy)nonyloxy]azobenzene)로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상인, 복합소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 액정 고분자는 하나 이상의 단량체의 공중합체인, 복합소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 액정 고분자는 상기 단량체와 고분자 중합을 개시하는 개시제를 반응시켜 제조되는, 복합소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 패턴은 다각형 반복 패턴, 스트라이프 패턴, 또는 체크무늬 패턴인, 복합소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노결정은 영 탄성율이 3 내지 150 GPa인, 복합소재.

청구항 8

벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체 및/또는 내부에 2-azo 관능기를 포함하는 벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체의 중합에 의해 제조되는 액정 고분자로 구성되는 기재를 준비하는 기재 준비단계; 및

상기 기재 상에 일정 패턴으로 셀룰로오스 나노결정을 접합시켜 부분적으로 이중층을 형성하는 패턴 형성단계를 포함하는 제1항의 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 패턴형성 단계는 상기 기재 표면의 일부가 상기 패턴에 따라 부분적으로 음각되어 제거되고, 제거된 부분에 상기 셀룰로오스 나노결정을 접합시킴으로써 수행되거나, 음각 없이 상기 패턴 모양으로 상기 셀룰로오스 나노결정이 코팅됨으로써 수행되는, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합소재(composite)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기계적 물성 가변 자극감응형 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 다중층 복합소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 고분자(liquid crystal polymer, LCP)는 강직한 고분자 구조를 가지기 때문에, 용융상태에서는 작은 전단 응력으로 한 방향으로 배향하며, 이를 그대로 생각하면 분자가 배향을 유지한 채 고화되어 그 상태가 안정하게 유지되는 특성을 가지고 있다. 특히 열경화성 액정 고분자는 내열성이 우수하기 때문에, 전기·전자부품을 비롯한 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 열경화성 액정 고분자의 특징 중 용융시 결정 상태와 결정화 후의 분자의 배열상태에 대부분 차이가 없기 때문에, 고화시의 체적변화가 적게 되어, 성형 수축률 및 선팅창률이 극히 적은 특징을 가지고 있다.

[0003] 이와 관련하여 대한민국 특허 제10-1492597호는 인쇄 회로 기판에 사용되는 열경화성 액정 고분자 조성물을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 상기 선행문헌들을 포함하여 현재까지 개발된 열경화성 형태 가변형 액정 고분자가 많이 소개되고 있으나, 현재까지는 기계적 강도는 강하나 외부 자극에 의한 변화 정도가 적거나, 반대로 변화 정도가 큰 경우에는 기계적 강도가 약한 경우가 대부분이기 때문에, 이 두 부분을 상호보완할 수 있는 소재는 보고된 바 없다.

[0005] 따라서, 외부자극에 의해 가변적으로 형태가 변화될 수 있으면서도 기계적 강도가 강한 가변형 열경화성 액정 고분자 복합체의 개발이 절실히 요구되고 있는 바이다.

[0006] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열, 빛, 용매를 통해 형태 변화가 가능하며, 빛 조사를 통하여 기계적 물성을 엔지니어링 플라스틱 수준에서 엘라스토머 수준까지 자유자재로 조절할 수 있는 복합소재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 관점에 따르면, 액정 고분자로 구성되는 기재에 셀룰로오스 나노결정이 일정한 패턴으로 물리적 또는 화학적으로 계면 접합되어 이중층 이상의 다중층을 형성하는, 외부자극에 의해 가변적으로 형상이 변화하는 복합소재가 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 액정 고분자로 구성되는 기재를 준비하는 기재 준비단계; 및

[0009] 상기 기재 상에 일정 패턴으로 셀룰로오스 나노결정을 접합시켜 부분적으로 이중층을 형성하는 패턴 형성단계를 포함하는 상기 복합소재의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 온도, 빛 또는 용매와 같은 외부자극에 반응하는 액정 고분자와 고강도 소재인 셀룰로오스 나노결정이 계면간에 물리적 또는 화학적으로 접합되어 이중층 이상의 다중층을 구성하는 고강도이면서도 가벼우며 외부자극에 의해 가변적으로 형태가 변화되는 복합소재의 구현이 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 상기와 같은 특성 때문에, 경량화 소재, 형태 가변형 기기의 패키징 소재 등의 다양한 산업분야에서 활용이 가능하다. 그러나 이러한 효과는 예시적인 것으로, 이에 의해 본

발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0011]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액정 고분자 층을 기반으로 셀룰로오스 나노결정이 상기 액정 고분자 층에 다각형 패턴으로 접합된 평면 형태의 복합소재를 개략적으로 도시한 개요도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 평면 형태의 복합소재가 외부 자극 시 형태가 변형된 모습을 개략적으로 나타낸 개요도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재의 액정 고분자를 구성하는 단량체(1110)의 구조를 개략적으로 나타낸 개요도(상단) 및 상기 단량체 중 벤젠고리 및 2-azo 작용기를 가지고 있어서 액정성을 나타내고 빛을 흡수하여 광 이성질화가 가능한 단량체(1120)의 구조식을 개략적으로 나타낸 구조도(하단)이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라나 합성된 복합소재를 촬영한 사진으로 좌측은 스트라이프 패턴을 나타내고, 우측은 체크 패턴으로 이중층으로 구성되어 있는 복합소재이다.

도 5는 각 패턴에 따른 광조사 시 변화를 보여주는 일련의 사진으로서, 좌상귀부터 시계방향으로 체크 무늬, 대각 체크무늬, 수평 스트라이프, 사선 스트라이프 및 수직 스트라이프 패턴에 광조사시 변화를 보여준다.

도 6은 광조사에 따른 온도변화와 온도변화 시간 및 광조사 유무에 따른 기계적 물성을 나타내는 그래프들로서, 좌상귀부터 시계방향으로 광조사시 시간의 경과에 따른 온도의 변화를 나타내는 그래프, 다른 강도의 광조사시 시간의 경과에 따른 저장 탄성율(storage modulus)을 동역학적 분석(dynamic mechanical analysis)을 통해 측정한 결과를 나타내는 그래프 및 상기 온도의 변화를 나타내는 그래프의 시간 스케일을 늘린 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 실생활에서 쉽게 구할 수 있는 도구를 이용하여 복합소재의 형태 변화를 촬영한 일련의 사진으로서, 좌측부터 라이트를 이용한 광조사, 돋보기를 이용한 광집중화 및 아세톤 처리에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재의 형태 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

용어의 정의:

[0013]

본 문서에서 사용되는 용어 "액정 고분자(liquid crystal polymer)"는 용융 시에 네마틱 결정성을 보이는 열가소성 플라스틱을 의미한다. 아울러, 액정 고분자는 화학적으로는 전방향족계 폴리에스테르로 분류된다. 강직한 고분자 구조를 가지기 때문에, 용융상태에서는 작은 전단응력으로 한 방향으로 배향한다. 이를 그대로 냉각하면 분자가 배향을 유지한 채 고화되어 그 상태가 안정하게 유지된다.

[0014]

액정 고분자(liquid crystal polymer)"는 가교성 액정 고분자로 네마틱 상태에서 고정된 상태로 합성 시 온도에 따라 결정성, 스멕틱, 네마틱, 무정형 상태로 나뉘는 열경화성 플라스틱을 의미하며, 가교도에 따라 기계적 물성이 다르며, 네마틱 상태로 합성되었을 시 외부 자극에 의해 형태 변화가 나타나며, 기계적 물성의 차이로 인해 형태 변화의 정도가 차이가 나는 고분자이다.

[0015]

본 문서에서 사용되는 용어 "셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystal)"은 결정영역과 비결정영역으로 구성된 셀룰로오스에서 비결정질(non-crystalline)이 제거되어 결정영역만 남은 나노사이즈의 셀룰로오스 결정을 의미한다. 셀룰로오스 섬유에 산을 가하게 되면, 하이드로늄 이온(hydronium ion, H_3O^+)은 촘촘한 결정질 영역보다 상대적으로 분자가 규칙적으로 배열 되어있지 않은 비결정질 영역에 침입하기 쉽다. 비결정질 영역의 셀룰로오스 사슬 사이에 들어간 하이드로늄 이온은 글리코시드 결합의 가수분해를 촉진한다. 따라서 시간이 흐를수록 비결정질 영역은 점차 제거가 되어 결정질 영역만 남게 된다. 이때 남은 결정질 영역을 셀룰로오스 나노결정이라 부르는데, 이를 달리 셀룰로오스 미결정(cellulose crystallites), 셀룰로오스 나노수염(cellulose nanowhisker)으로도 지칭한다.

[0016]

발명의 상세한 설명:

[0017]

본 발명의 일 관점에 따르면, 액정 고분자로 구성되는 기재에 셀룰로오스 나노결정이 일정한 패턴으로 물리적 또는 화학적으로 계면 접합되어 이중층 이상의 다중층을 형성하는, 외부자극에 의해 가변적으로 형상이 변화하는 복합소재가 제공된다.

- [0018] 상기 복합소재에 있어서, 상기 액정 고분자는 벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체 및/또는 내부에 2-azo 관능기를 포함하는 벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체의 중합에 의해 제조되는 고분자일 수 있다. 더 구체적 실시태양에 따르면, 상기 단량체는 1,4-비스-[4-(3-아크릴로일록시프로필록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene), 4,4'-비스(6-(아크릴록시)헥실록시)아조벤젠(4,4'-bis(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene), 1,4-비스[4-(6-아크릴로일록시헥실록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene), 및 4,4'-비스[9-(아크릴로일록시)노닐록시]아조벤젠(4,4'-Bis[9-(acryloyloxy)nonyloxy]azobenzene)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상 일 수 있다.
- [0019] 상기 복합소재에 있어서, 상기 액정 고분자는 하나 이상의 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [0020] 상기 복합소재에 있어서, 상기 액정 고분자는 상기 단량체와 고분자 중합을 개시하는 개시제를 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0021] 상기 복합소재에 있어서, 상기 패턴은 다각형 반복 패턴, 스트라이프 패턴, 또는 체크무늬 패턴일 수 있다.
- [0022] 상기 복합소재에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노결정은 영 탄성율이 3 내지 150 GPa일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 액정 고분자로 구성되는 기재를 준비하는 기재 준비단계; 및
- [0024] 상기 기재 상에 일정 패턴으로 셀룰로오스 나노결정을 접합시켜 부분적으로 이중층을 형성하는 패턴 형성단계를 포함하는 상기 복합소재의 제조방법이 제공된다.
- [0025] 상기 제조방법에 있어서, 상기 액정 고분자는 벤젠환 및 양 말단에 바이닐기를 가진 단량체의 중합에 의해 제조되는 고분자일 수 있고, 더 바람직하게는 내부에 2-azo 기를 포함하고 있는 단량체의 중합에 의해 제조되는 고분자일 수 있다. 더 구체적 실시태양에 따르면, 상기 단량체는 1,4-비스-[4-(3-아크릴로일록시프로필록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy) benzoyloxy] -2-methylbenzene), 4,4'-비스(6-(아크릴록시)헥실록시)아조벤젠(4,4'-bis(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene), 1,4-비스[4-(6-아크릴로일록시헥실록시)벤조일록시]-2-메틸벤젠(1,4-Bis[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]- 2-methylbenzene), 및 4,4'-비스[9-(아크릴로일록시)노닐록시]아조벤젠(4,4'-Bis [9-(acryloyloxy)nonyloxy]azobenzene)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체일 수 있다.
- [0026] 상기 제조방법에 있어서, 상기 액정 고분자는 하나 이상의 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [0027] 상기 제조방법에 있어서, 상기 액정 고분자는 상기 단량체와 고분자 중합을 개시하는 개시제를 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0028] 상기 제조방법에 있어서, 상기 패턴은 다각형 반복 패턴, 스트라이프 패턴, 또는 체크무늬 패턴일 수 있다.
- [0029] 상기 제조방법에 있어서, 상기 패턴형성 단계는 상기 기재 표면의 일부가 상기 패턴에 따라 부분적으로 음각되어 제거되고, 제거된 부분에 상기 셀룰로오스 나노결정을 접합시킴으로써 수행되거나, 음각 없이 상기 패턴 모양으로 상기 셀룰로오스 나노결정이 코팅됨으로써 수행될 수 있다.
- [0030] 본 발명자들은 종래의 물성이 고정된 복합소재와 달리 외부조건을 변화시킴으로써 다양한 형상을 나타낼 수 있는 가변형 복합소재를 구현하기 위해 예의 노력한 결과, 액정 고분자로 구성된 기재의 표면에 일정 패턴 형상으로 셀룰로오스 나노결정과 같은 고강도 보강재를 적층하여 부분적인 이중층을 형성할 경우, 광, 온도 및 용매의 처리에 따라 다양한 형상으로 변화되며, 당해 외부자극을 제거할 경우 원상태로 복원이 가능한 가변형 복합소재를 구현하는데 성공하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 상기과 같은 특성에 기인하여, 경량화 소재, 형태 가변형 기기의 패키징 소재 등의 다양한 용도로 사용이 가능하다.
- [0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액정 고분자 층을 기반으로 셀룰로오스 나노결정이 상기 액정 고분자 층에 다각형 패턴으로 접합된 평면 형태의 복합소재를 개략적으로 도시한 개요도이다.
- [0033] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 액정 고분자(1100)를 기재(substrate)로 하여 셀룰로오스 나노결정(1200)이 부분적으로 적층된 구조를 가지고 있다. 셀룰로오스 나노결정(1200)은 기재 상에 일정한 패턴을 형성하는데, 도 1에서는 편의상 패턴(스트라이프)의 단위체만이 도시되어 있다.
- [0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 평면 형태의 복합소재가 외부 자극 시 형태가 변형된 모습을 개략적으로

로 나타낸 개요도이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 열, 빛 또는 용매와 같은 외부자극을 가할 시 액정 고분자 내의 분자의 배열의 변화와 변화하지 않는 셀룰로오스 나노결정 보강재의 분자 배열 사이의 간극에 의해 형상이 변화하게 된다. 이러한, 형상의 변화는 외부자극을 제거할 경우 액정 고분자의 내의 분자배열의 환원으로 인해 원래의 형상으로 돌아오게 된다.

[0035] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재의 액정 고분자를 구성하는 단량체(1110)의 구조를 개략적으로 나타낸 개요도(상단) 및 상기 단량체 중 벤젠고리 및 2-azo 작용기를 가지고 있어서 액정성을 나타내고 빛을 흡수하여 광 이성질화가 가능한 단량체(1120)의 구조식을 개략적으로 나타낸 구조도(하단)이다.

[0036] 이 때, 사용되는 액정 고분자는 액정성을 가지며 고분자 중합이 가능한 단량체(단량체), 2-azo 관능기를 가지며 고분자 중합이 가능한 단량체(1120) 및 빛을 흡수하여 고분자 중합을 개시하는 개시제에 의한 반응에 의해 제조가 될 수 있다. 이러한 액정 고분자에서 액정성을 가지며 고분자 중합이 가능한 단량체(1110)가 가장 많은 부분을 차지하며, 이 부분은 열과 용매에 의해 반응하여 액정이 배향된 방향으로 수직인 방향으로 부피가 팽창하며 평행한 방향으로 수축이 된다. 이는 2-azo 관능기를 가지며 고분자 중합이 가능한 단량체(1120)로 구성된 부분도 해당한다. 2-azo 관능기를 가지며 고분자 중합이 가능한 단량체(1120)로 구성된 부분은 2-azo 관능기로 인하여 특정 파장의 빛을 흡수하여 트랜스(trans) 형태에서 시스(cis) 형태로 광 이성질화가 발생한다. 이로 인하여 관능기 부분의 길이가 9 Å에서 5.5 Å로 축소되는데 이러한 변화가 액정 고분자 전체에 영향을 주어 빛 흡수 시 형태의 변화가 발생한다.

[0037] 본 발명자들은 열, 빛 및 용매에 반응하여 형태 변화가 일어나는 액정 고분자는 기계적 강도가 약하다는 단점을 해결하기 위해 고강도 소재인 셀룰로오스 나노결정을 보강재(1200)로 이용하여, 이중층 이상의 다중층이 다각형 패턴으로 구성되는 복합소재를 고안했다.

[0038] 상기 복합소재를 제조하는 방법으로는 유리 기판의 한 면에 폴리도파민 수용액을 코팅하는 종래에 보고된 방법을 사용하였다(Hong, *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 3, 1500857). 구체적으로 한 장의 유리 기판 일면에 폴리도파민 코팅 수용액을 다각형 패턴으로 코팅시킨다. 그 후 셀룰로오스 나노결정 수용액을 상기 폴리도파민이 코팅된 유리 표면에 도포시키면 계면 접착력이 좋은 폴리도파민이 코팅된 부분에만 셀룰로오스 나노결정이 도포된다. 상기 폴리도파민이 코팅된 유리기판과 별도의 유리 기판을 준비한 후 일면에 액정 고분자의 배향을 유도하게 해주는 코팅을 한 후, 양 유리판을 코팅면이 서로 마주보도록 일정 간격으로 이격시켜 고정함으로써 유리틀을 제조한다. 그 후 액정 고분자를 구성하는 물질의 혼합물을 녹는점 이상에서 녹인 후, 마찬가지로 녹는점 이상으로 가열된 상기 유리틀 사이로 모세관 힘을 이용하여 투입시켜준다. 액정 고분자 전구체로 가득 찬 가열된 상태의 유리틀에 개시제에 맞는 파장 영역대의 빛을 조사하여 액정 고분자를 제위치에서 합성해 주고(*in situ* synthesys), 유리틀을 벗겨 내면 고강도의 기계적 물성을 지닌 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정이 이중층 이상의 다중층을 다각형 패턴으로 구성하는 복합소재가 만들어진다.

[0039] 상기와 같이 제조된 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 복합소재는 4,4'-bis(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene을 2-azo 관능기를 가지며 고분자 중합이 가능한 모노머(1120)로 사용하였기 때문에 넓은 영역대의 자외선 광조사시 형태 변형이 발생한다. 상대적으로 짧은 파장을 가지는 자외선 특성 상 빛의 투과 깊이가 얇기 때문에 광조사시 복합소재 필름 상에 빛을 받는 부분의 2-azo 관능기가 주로 광 이성질화가 발생하기 때문에 굽힘 혹은 꼬임 형태 변환이 발생하게 된다. 즉, 액정 고분자 내의 액정(1000)은 빛이 입사되는 반대면 쪽에서는 필름면과 수직인 방향으로 서있기 때문에 광 조사 시 큰 변화가 없으나, 빛의 입사면 쪽에서는 광 이성질화에 따라 필름면과 평행한 방향으로 배향이 되기 때문에 광조사 시 수축이 생겨 평면 내 굽힘 혹은 꼬임의 형태 변화가 발생한다.

[0040] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라나 합성된 복합소재를 촬영한 사진으로 좌측은 스트라이프 패턴을 나타내고, 우측은 체크 패턴으로 이중층으로 구성되어 있는 복합소재이다.

[0041] 이 때, 액정 고분자의 배향은 우절(splay) 형태로 빛이 입사가 되는 하단 부분은 이중층 패턴과 평행한 방향이며, 상단 부분은 평면과 수직으로 서있게 된다.

[0042] 도 5는 각 패턴에 따른 광조사 시 변화를 보여주는 일련의 사진으로서, 좌상귀부터 시계방향으로 체크 무늬, 대각 체크무늬, 수평 스트라이프, 사선 스트라이프 및 수직 스트라이프 패턴에 광조사시 변화를 보여준다.

[0043] 도 5에서 도시된 바와 같이 좌상귀(실시예 1)의 경우 체크패턴의 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 이중층 복합소재이며 패턴과 평행한 방향으로 잘라서 굽힘 형태 변환을 보여주고 있다. 중앙 상단(실시예 2)의 경우 동일 패턴 복합소재를 45°로 자른 것으로 꼬임형태 변환을 보여주고 있다. 이는 패턴상으로는 대각 체크무늬로 볼

수 있다. 우측(실시예 3)의 경우 수평 스트라이프 패턴의 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 이중층 복합소재로 패턴과 평행한 방향으로 잘라서 굽힘 형태 변환을 보여주며 좌하귀(실시예 5)는 수직 스트라이프 패턴으로 상기 수평 스트라이프 패턴과 동일한 소재를 스트라이프 무늬와 직각으로 절단한 것이고, 중앙 하단(실시예 4)은 사선 스트라이프 패턴으로 상기 실시예 3 및 5와 동일한 패턴의 복합소재를 45°로 자른 것으로 꼬임 형태 변환을 보여주고 있다.

[0044] 도 6은 광조사에 따른 온도변화와 온도변화 시간 및 광조사 유무에 따른 기계적 물성을 나타내는 그래프들로서, 좌상귀부터 시계방향으로 320 ~ 500 nm의 광파장 자외선을 0.4 W/cm²로 조사 시의 복합소재의 온도를 나타내는 그래프, 다른 강도의 광조사시 시간의 경과에 따른 저장 탄성율(storage modulus)을 동역학적 분석(dynamic mechanical analysis)을 통해 측정한 결과를 나타내는 그래프 및 상기 온도의 변화를 나타내는 그래프의 시간 스케일을 늘린 결과를 나타내는 그래프이다.

[0045] 도 6에서 나타난 바와 같이, 광조사 전에는 25 ~ 30℃의 복합재료가 자외선 조사 시 평균적으로 70℃의 온도 유지하는 것을 볼 수 있다. 그리고 광원의 제거 시 다시 원래의 온도로 돌아가는 것을 알 수 있으며, 좌하귀의 그래프와 같이 매우 빠른 시간 내에 냉각되는 것을 확인할 수 있다. 아울러 우측 그래프에서 나타난 바와 같이, 광원의 세기에 따라 저장 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있으며, 빛의 세기가 클수록 더 많은 저장 탄성률 감소를 확인할 수 있다. 그리고 광원의 제거시 다시 원래의 저장 탄성률로 바로 회복이 됨을 확인할 수 있다. 이는 복합소재의 주요 요소인 액정 고분자의 유리전이온도와 관련이 있다. 동일 조성비의 복합소재가 아닌 액정 고분자의 경우 유리 전이 온도가 약 47℃이다(Lee *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 2913-2913). 0.2 W/cm²의 세기로 광조사 시 약 60℃, 0.4 W/cm²로 광조사 시 약 75℃로 유리전이온도보다 높은 온도를 유지하며 온도가 더 높았을 때 더 낮은 저장 탄성률을 가진다. 도 6의 좌하귀에서 도시된 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 매우 빠른 시간 내에 냉각되기 때문에 광원의 제거 시 다시 원래의 저장 탄성률로 매우 빠르게 복구된다.

[0046] 도 7은 실생활에서 쉽게 구할 수 있는 도구를 이용하여 복합소재의 형태 변화를 촬영한 일련의 사진으로서, 좌측부터 라이트를 이용한 광조사, 돋보기를 이용한 광집중화 및 아세톤 처리에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재의 형태 변화를 나타낸다. 도 7에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합소재는 시중에서 쉽게 구할 수 있는 라이트, 돋보기, 매니큐어 제거용 아세톤 등으로 굽힘 및 꼬임 형태 변형을 구현할 수 있었다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 엔지니어링 플라스틱 수준의 탄성률을 가지면서 광 조사 시 탄성률이 탄성중합체 수준으로 감소하고, 광 제거 시 매우 빠른 시간 내에 탄성중합체 수준의 탄성률에서 엔지니어링 플라스틱 수준의 탄성률로 복구가 될 수 있기 때문에, 이러한 특성을 바탕으로 경량화 소재, 형태가변형 기기의 패키징 소재 등을 위한 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

[0048] 이하 본 발명을 첨부되는 실시예 및 실험예를 통해 보다 상세하게 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 실시예 및 실험예들은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다.

[0049] 실시예: 복합소재의 제제

[0050] 상기 액정 고분자의 합성을 위해, 1,4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene을 액정성을 가지며 고분자 중합이 가능한 모노머(1110)로 사용하였고, 넓은 영역대의 자외선을 흡수하여 광 이성질화가 진행되는 4,4'-bis(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene을 2-azo 관능기를 가지며 고분자 중합이 가능한 모노머(1120)로 사용하였다. 광개시제로는 녹광을 흡수하는 Irgacure 784를 이용하였다. 각 물질의 당량비는 79, 20, 1%의 중량비로 사용하였으며, 각 물질의 녹는점 이상의 온도인 75도에서 액정 고분자를 합성하였다. 셀룰로오스 나노결정은 나무에서 추출된 것을 이용하였다. 상기 액정 고분자와 셀룰로오스 나노결정 사이에는 Van der Waals force 등의 복합적 요인을 통해 접착이 되어 있다.

[0051] 구체적으로 Hong 등이 보고한 방법을 이용하여 한 장의 유리 기판 일면에 폴리도파민 수용액을 다각형 패턴으로 코팅하였다(Hong *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 3, 1500857). 그 후 셀룰로오스 나노결정 수용액을 상기 폴리도파민이 코팅된 유리 표면에 도포시켰다. 이후, 상기 폴리도파민이 코팅된 유리기판과 별도의 유리

기판을 준비한 후 일면에 nylon을 스펀코팅 후 천조각을 이용하여 기계적 러빙을 통해 액정 고분자의 배향을 유도시키는 표면 조성 후, 양 유리 기판을 코팅면이 서로 마주보도록 10 ~ 50 μm 간격으로 이격시켜 고정함으로써 유리틀을 제조하였다. 그 후 상술한 원료물질의 혼합물을 녹는점 이상에서 녹인 후, 마찬가지로 녹는점 이상으로 가열된 상기 유리틀 사이로 모세관 힘을 이용하여 주입하였다. 그런 다음 액정 고분자 전구체로 가득 찬 가열된 상태의 유리틀에 개시제에 맞는 파장 영역대의 빛을 조사하여 액정 고분자를 제위치에서 합성해 주고(*in situ synthesis*), 온도를 상온으로 냉각시킨 후, 유리틀을 제거하여 고강도의 기계적 물성을 지닌 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정이 이중층 이상의 다중층을 다각형 패턴으로 구성하는 복합소재를 제조하였다. 이 때 상기 패턴은 도 4에 도시된 바와 같이, 기본적으로 스트라이프 패턴(좌측) 및 체크무늬 패턴(우측)으로 형성하였다.

[0052] 아울러, 본 발명자들은 상기 두 가지 패턴으로 제조된 복합 소재 필름을 절단 각도를 조절하여 다섯 가지 형태의 패턴으로 세분화하였다(도 5). 상기 다섯 가지 패턴은 도 5에 도시된 바와 같이, 체크무늬(실시에 1), 대각 체크무늬(실시에 2), 수평 스트라이프(실시에 3), 사선 스트라이프(실시에 4) 및 수직 스트라이프(실시에 5)이다. 이 때, 실시에 1의 경우 가로 9 mm, 세로 9 mm, 두께 45 μm 의 필름으로 내부 패턴은 2 x 2 mm의 사각형이었고, 실시에 2의 경우 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 45 μm 이 사각형이었으며, 내부 패턴은 실시에 1과 동일하였다. 아울러, 실시에 3의 경우 가로 10 mm, 세로 5 mm 및 두께 12 μm 였으며, 스트라이프 패턴의 폭 및 간격은 모두 2 mm이었다. 실시에 4 및 5의 경우 각각 가로 12 mm, 세로 5 mm 및 가로 20 mm 및 세로 5 mm인 점을 제외하곤 두께 및 패턴의 폭 및 간격은 실시에 3과 동일하였다(하기 표 1 참조).

표 1

[0053] 본 발명의 실시예에 따른 액정 고분자 복합소재의 규격

실시예	가로 (mm)	세로 (mm)	두께 (μm)	패턴
1	9	9	45	2 x 2 mm 정사각형
2	10	10	45	2 x 2 mm 정사각형
3	10	5	12	폭 2 mm, 간격 2 mm
4	12	5	12	폭 2 mm, 간격 2 mm
5	20	5	12	폭 2 mm, 간격 2 mm

[0054] **실험예 1: 외부 자극시 패턴에 따른 형태의 변화 측정**

[0055] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 액정 고분자-셀룰로오스 나노결정 복합 소재 필름에 상온에서 320 내지 500 nm 파장대 자외선을 0.4 W/cm²의 강도로 조사하였다.

[0056] 그 결과, 도 5에 도시된 바와 같이, 실시에 1에 의해 제조된 복합소재 필름(체크패턴)은 패턴과 평행한 방향으로 잘라서 굽힘 형태의 변환을 나타냈다. 실시에 2에 의해 제조된 복합소재 필름(대각 체크패턴)의 경우 상기 실시예 1에서 제조된 복합소재의 원판을 45°의 각도로 사선 방향으로 자른 것으로 실시에 1과 달리 꼬임형태 변환을 나타냈다. 실시에 3에 의해 제조된 복합소재 필름(수평 스트라이프 패턴)의 경우 굽힘 형태의 변환을 나타냈는데, 굽힘 정도는 실시에 1보다 더 강하였고, 실시에 4에 의해 제조된 복합소재 필름(사선 스트라이프 패턴)은 상기 실시예 3에 의해 제조된 복합소재 필름 원판을 45°의 각도로 사선 방향으로 자른 것으로, 꼬임 형태 변환을 나타냈으며, 실시에 5에 의해 제조된 복합소재 필름은 상기 실시예 3에 의해 제조된 복합소재 필름 원판을 스트라이프 패턴과 직각 방향으로 절단한 것으로서, 굽힘 형태 변환을 나타냈다.

[0057] **실험예 2: 외부자극시 물성 변화 측정**

[0058] 본 발명자들은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재 필름의 다양한 물성을 분석하였다.

[0059] 이를 위해 구체적으로 실시예 1에서 제조된 복합소재 필름에 320 내지 500 nm의 파장을 갖는 자외선을 0.4 W/cm²의 강도로 조사한 후 시간의 경과에 따른 온도의 변화를 측정하였다(도 6의 좌상귀). 그 결과, 도 6의 좌상귀 그래프에서 확인되는 바와 같이, 광조사 전에는 25 내지 30℃의 온도를 나타냈으나, 광조사시 평균 온도가 70℃로 상승되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 상기 온도는 광원을 제거할 경우 원래의 온도로 돌아갔다. 아울러, 시간 스케일을 늘려서 확인한 결과 도 6의 좌하귀 그래프에서 확인되는 바와 같이, 광원 제거시 온도의 복귀는 매우 신속한 것으로 확인되었다.

[0060] 한편, 본 발명자들은 광조사에 따른 복합소재의 저장 탄성률을 동역학적 분석(dynamic mechanical analysis)를

이용하여 분석하였다.

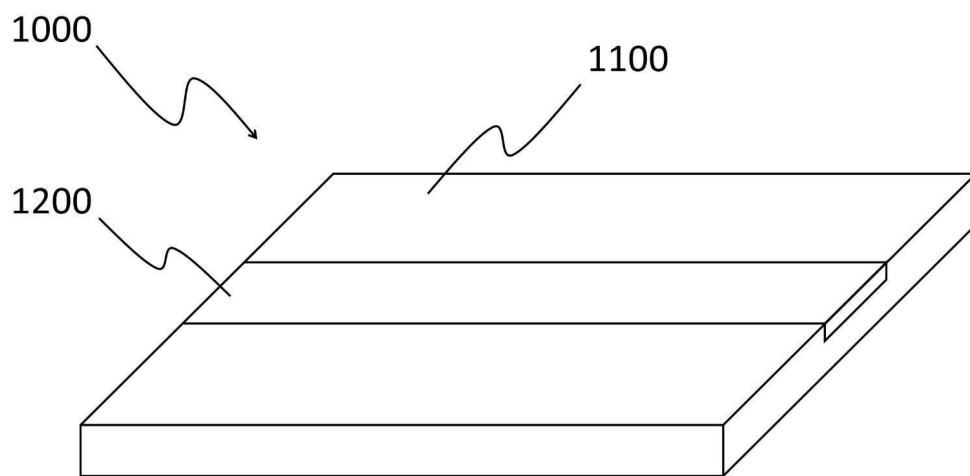
- [0061] 이를 위해 구체적으로, 320 내지 500 nm 파장을 갖는 자외선을 저장도(0.2 W/cm^2) 및 고강도(0.4 W/cm^2)로 각각 조사하고 광조사 여부 및 시간의 경과에 따라 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합소재의 저장 탄성률을 DMA Q800(TA instrument) 기기를 이용하여 측정하였다(도 6의 우측).
- [0062] 그 결과, 도 6의 우측 그래프에서 확인되는 바와 같이, 광원의 세기에 따라 저장 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있으며, 세기가 셀수록 더 많은 저장 탄성률 감소를 확인할 수 있다. 그리고 광원의 제거 시 다시 원래의 저장 탄성률로 바로 회복이 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 복합소재의 주요 요소인 액정 고분자의 유리전이온도와 관련이 있는 것으로서, 동일 조성비의 복합소재가 아닌 액정 고분자의 경우 유리전이온도가 약 47°C 인데(Lee et al., Adv. Funct. Mater., 2011, 21, 2913-2913). 0.2 W/cm^2 의 세기로 광조사시 약 60°C , 0.4 W/cm^2 로 광조사시 약 75°C 로 이는 액정 고분자의 유리전이온도보다 높은 온도로서, 온도가 더 높음을 때 더 낮은 저장 탄성률을 가지는 것으로 나타났다. 도 6의 좌하귀의 그래프에서 도시된 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재는 매우 빠른 시간 내에 냉각되기 때문에 광원의 제거시 다시 원래의 저장 탄성률로 매우 빠르게 복구하는 것으로 확인되었다.
- [0063] **실험예 3: 다양한 외부자극에 의한 형태 변화 관찰**
- [0064] 본 발명자들은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합소재가 상기와 같이 실험적으로 입증된 자외선 외에도 온도, 집중된 태양광, 용매와 같은 다양한 외부자극에 의해서도 가역적인 형태변형이 가능한지 조사하였다.
- [0065] 구체적으로, 본 발명자들은 상기 실시예 1에서 제조된 복합소재 필름에 대하여 1회용 가스라이터를 켜 후 접근시켰다. 그 결과 도 7의 좌측에서 나타난 바와 같이, 라이터불에 의한 온도 상승에 의해 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 복합소재 필름은 굽힘 형태변형을 나타냈다.
- [0066] 아울러, 돋보기를 이용하여 태양광을 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 복합소재 필름에 집중시키자 도 7의 중앙에서 확인되는 바와 같이, 라이터불과 마찬가지로 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 복합소재 필름은 굽힘 형태변형을 나타냈다.
- [0067] 마지막으로, 본 발명자들은 손톱 매니큐어 등을 지우는데 사용되는 용매인 아세톤을 증발시키면서 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 복합소재 필름을 근처에 접근시켰다. 그 결과, 도 7의 우측에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 복합소재 필름은 증발되는 아세톤에 의해서도 굽힘 형태변형을 나타냈다.
- [0068] 본 발명은 상술한 실시예 및 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예 및 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

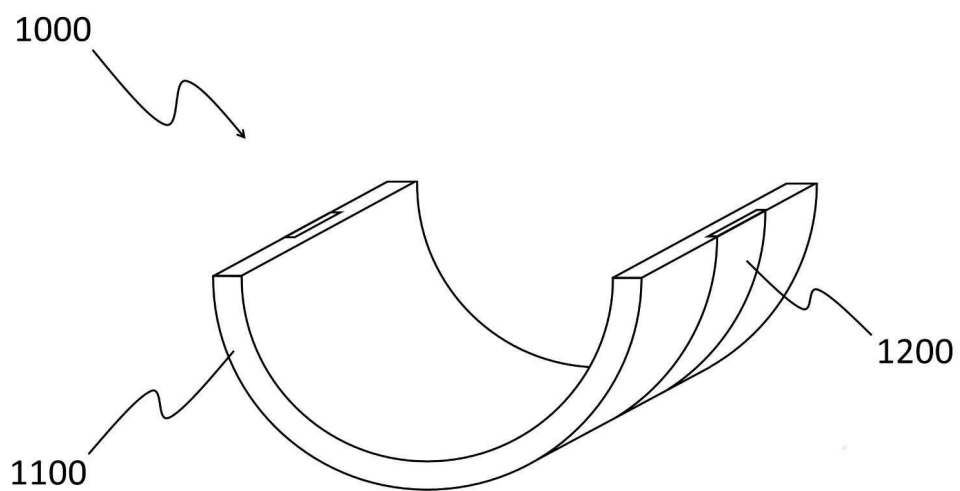
- [0069] 1000: 본 발명의 일 실시예에 따른 복합소재
- 1100: 액정 고분자 층
- 1200: 셀룰로오스 나노결정 층
- 1110: 액정성을 가지며 고분자 중합이 가능한 모노머
- 1111: 벤젠고리로 인해 단단하며 액정성을 띄는 부분
- 1112: 바이닐기로 인해 중합이 가능한 부분
- 1120: 2-azo 관능기를 가지고 고분자 중합이 가능한 모노머
- 1121: 2-azo 관능기로 인해 빛을 흡수하여 광 이성질화가 가능한 부분
- 1122: 바이닐기로 인해 고분자 중합이 가능한 부분

도면

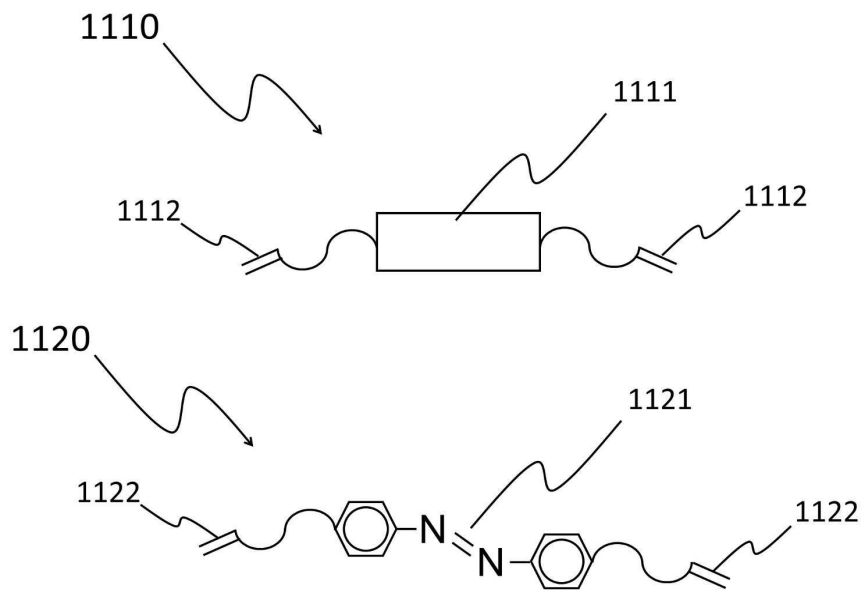
도면1



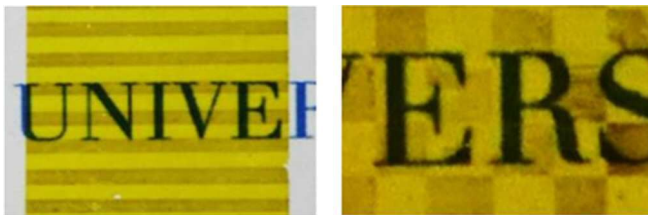
도면2



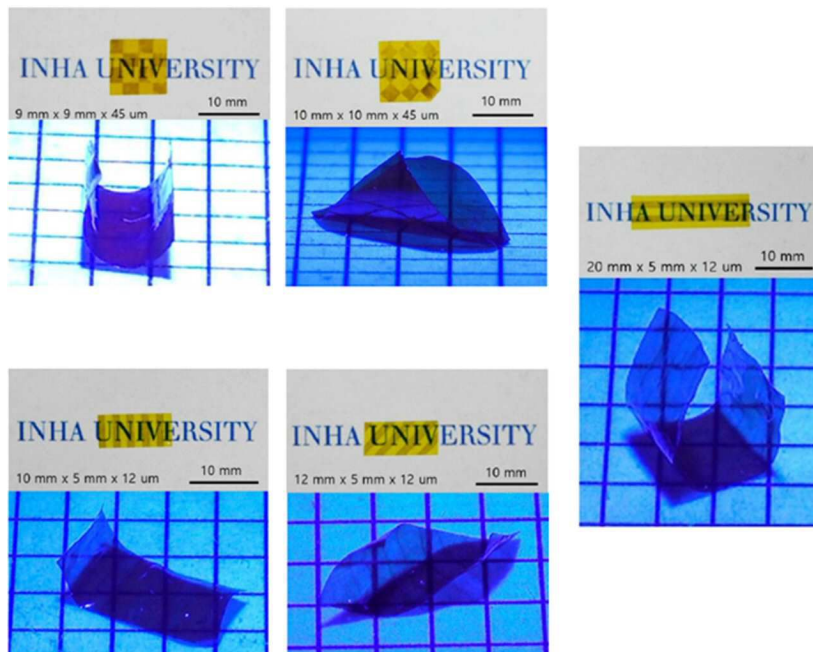
도면3



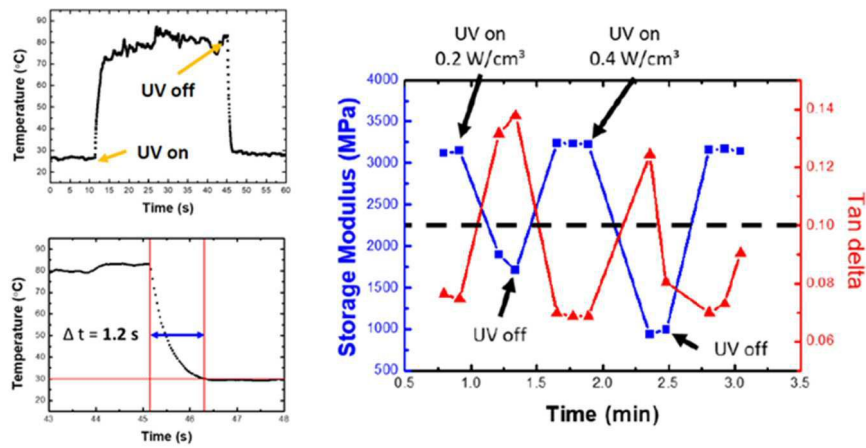
도면4



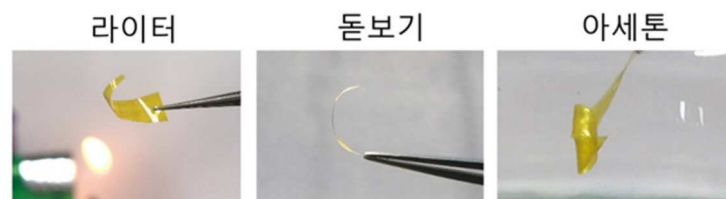
도면5



도면6



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1, 8

【변경전】

제조되는액정

【변경후】

제조되는 액정