



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033764
(43) 공개일자 2024년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

F03G 7/00 (2006.01) A61F 2/08 (2006.01)
A61F 2/68 (2006.01) A61F 2/74 (2006.01)
A61L 27/16 (2006.01) A61L 27/52 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

F03G 7/0121 (2021.08)
A61F 2/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0112208

(22) 출원일자 2022년09월05일

심사청구일자 2022년09월05일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김소연

대전광역시 서구 둔산남로 127, 205동 902호

최중선

대전광역시 서구 관저로 84, 820동 508호 (구봉마을8단지)

김민채

세종특별자치시 보듬2로 43, 1504동 1503호 (도람마을15단지)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 23 항

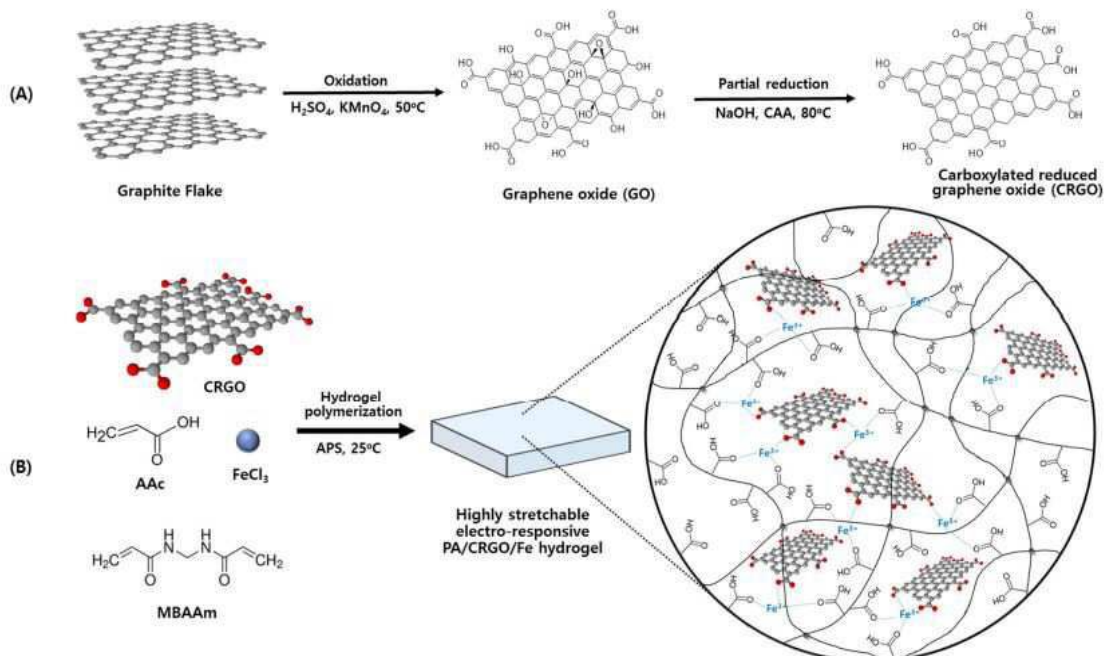
(54) 발명의 명칭 카르복실화된 환원 그래핀옥사이드를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 카르복실화된 환원 그래핀옥사이드를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 하이드로겔 내부에서 공유결합과 다가 양이온에 의해 형성된 이중 네트워크 구조를 포함하는 카르복실화된 환원 그래핀옥사이드를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 우수한 수분산성으로 인하여 하이드로겔 내부에 균일하게 분산된, 카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO)를 통해 우수한 전기감응성 및 기계적 물성을 나타낼 수 있다. 또한, 공유결합과 다가 양이온이 형성하는 이중 네트워크 구조를 포함하여 우수한 신축성 및 자가 치유 특성을 가질 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 빠른 전기감응성 및 강한 기계적 물성을 가짐과 동시에 우수한 생체적합성을 나타냄에 따라, 소프트 로보틱스, 웨어러블 전자기기, 바이오 센서 및 인공 근육 등에 적용이 가능한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

A61F 2/68 (2021.01)
A61F 2/74 (2021.08)
A61L 27/16 (2013.01)
A61L 27/52 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 20/06 (2013.01)
C08J 3/075 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08K 9/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345349737
과제번호	2021R1I1A2059144
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	보호연구지원사업
연구과제명	효과적인 항암면역치료 및 광역학적 치료를 위한 신약기반 전달 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO); 수용성 아크릴 계 단량체; 가교제; 및 다가 양이온;을 포함하는 중합성 조성물로부터 제조되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CRGO의 카르복시기는 CRGO의 엽지에 존재하는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 CRGO는 XPS 분석 시 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크가 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크보다 큰 강도를 나타내는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 CRGO는 XPS 분석 시 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_1)와 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_2)의 비(I_1/I_2)가 0.2~0.8인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 CRGO는 XPS 분석 시 289 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크를 나타내는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 CRGO는 산소 원자분율(atomic fraction)에 대한 탄소 원자분율의 비(C/O)가 2.5~4인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 CRGO는,

상기 수용성 아크릴계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부가 포함되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수용성 아크릴계 단량체는 아크릴산(Acrylic acid) 또는 메타크릴산(Methacrylic acid)인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다가 양이온은 2가 금속 및 3가 금속 양이온에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는,

상기 CRGO 및 수용성 아크릴계 단량체가 상기 다가 양이온에 의해 가교되어 형성된 이중 네트워크를 포함하는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 탄성계수(Elastic Modulus)가 5~200 kPa이고, 인성(Toughness)이 50~600 kJ/m³인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 신율이 700 % 이상인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 13

제1항에 있어서,

0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25 mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 60초 이내에서 하기 식 1에 따른 굽힘변형 평균속도가 1.5° /s 이상인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

[식 1]

$$\text{굽힘변형 평균속도(}^{\circ} / \text{s)} = \Delta R / \Delta t$$

(상기 식 1에서, 상기 Δt 는 상기 전극에 전압을 인가한 시간, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 측정

시점에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

청구항 14

제1항에 있어서,

0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25 mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 최대 굽힘 각도가 120° 이상인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 15

제1항에 있어서,

0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25 mm의 상기 액추에이터는 하기 식 2에 따른 전압에 대한 굽힘각도의 변형도가 2 내지 20 ° /V 인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

[식 2]

전압에 대한 굽힘각도의 변형도 (° /v) = $\Delta R / \Delta V$

(상기 식 2에서, 상기 ΔV 는 상기 전극에 인가되는 전압, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 특정 전압에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.01M 내지 0.05M 농도의 염화나트륨 용액에서 최대 굽힘 각도를 가지는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 포함하는 휴먼-머신 인터페이스 장치.

청구항 18

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 포함하는 인공 근육.

청구항 19

G0 수용액에 알칼리 화합물 및 카르복시산(Carboxylic Acid) 화합물을 첨가한 후, 초음파 처리하여 CRGO 분산액을 제조하는 단계;

상기 CRGO 분산액에 산을 추가하고, 중화하여 CRGO를 얻는 단계;

상기 CRGO를 탈이온수에 용해시켜 CRGO 수용액을 제조한 후, 상기 CRGO 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 금속 이온 전구체 화합물을 첨가하여 중합성 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 중합성 조성물에 개시제를 첨가하고 중합하는 단계;

를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 카르복시산 화합물은 할로젠화 카르복시산 화합물인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 알칼리 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 1,000 내지 10,000 중량부가 첨가되고,

상기 카르복시산 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 500 내지 8,000 중량부가 첨가되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체 : 상기 금속 이온 전구체 화합물 : 상기 가교제의 몰비는 100 : 0.01~5 : 0.01~0.5인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법.

청구항 23

제19항에 있어서,

상기 금속 이온 전구체 화합물 : 상기 가교제의 몰비는 100 : 1~100인, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르복실화된 환원 그래핀옥사이드를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 하이드로겔 내부에서 공유결합과 다가 양이온에 의해 형성된 이중 네트워크 구조를 포함하는 카르복실화된 환원 그래핀옥사이드를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이드로겔이란 수화겔이라고도 하며, 수용성 고분자가 물리적(수소결합, 반데르 발스 힘, 소수성 상호작용, 혹은 고분자의 결정) 혹은 화학적(공유결합)인 결합에 의해 3차원의 가교를 형성하고 있는 망상구조로서, 수상환경에서 용해되지 않고 상당한 양의 물을 함유할 수 있는 물질을 말한다.

[0003] 최근 하이드로겔은 경량, 높은 유연성, 주변 환경에 대한 형상 적응성, 지속적인 변형성 및 생체 적합성과 같은 고유한 장점 때문에 소프트 로보틱스, 웨어러블 전자 공학, 약물 전달, 바이오 센서 및 지능형 인공 근육을 포함한 많은 응용 분야에서 이용될 수 있는 물질 중 하나로 주목 받고 있다. 특히, 전기감응성 하이드로겔은 원격으로 전기 에너지를 원하는 방향과 세기의 기계적 운동으로 정밀하게 제어할 수 있어 더욱 큰 관심이 집중되고 있다.

[0004] 한국등록특허 제10-2104033호는 인체 모사용 및 웨어러블 장치를 포함한 다양한 전자 장치에 적용될 수 있는 전도성 자가치유 하이드로겔에 관한 것으로, 생체 친화적이고 독성이 없으며, 자가치유성을 갖는 특성이 있으나, 전기 반응성이 느리고, 80~90 중량%의 물로 구성되어 나타나는 낮은 인장강도, 낮은 탄성도와 같은 상대적으로 저조한 기계적 물성으로 인하여 하이드로겔 소프트 액추에이터로서의 실제 적용은 여전히 제한적인 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-2104033호(2020.04.17)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 우수한 신축성, 기계적 물성 및 생체적합성을 보유하여 휴먼-머신 인터페이스, 웨어러블 전자기기 및 소프트 로보틱스 등과 같은 다양한 응용 분야에 적용될 수 있는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 개시의 일 측면에서는 카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO); 수용성 아크릴계 단량체; 가교제; 및 다가 양이온;을 포함하는 중합성 조성물로부터 제조되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 제공한다.

[0008] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO의 카르복시기는 CRGO의 엷지에 존재할 수 있다.

[0009] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크가 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크보다 큰 강도를 나타낼 수 있다.

[0010] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_1)와 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_2)의 비(I_1/I_2)가 0.2~0.8일 수 있다.

[0011] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 289 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크를 나타낼 수 있다.

[0012] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO는 산소 원자분율(atomic fraction)에 대한 탄소 원자분율의 비(C/O)가 2.5~4일 수 있다.

[0013] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 CRGO는 상기 수용성 아크릴계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부가 포함될 수 있다.

[0014] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 수용성 아크릴계 단량체는 아크릴산(Acrylic acid) 또는 메타크릴산(Methacrylic acid)일 수 있다.

[0015] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 다가 양이온은 2가 금속 및 3가 금속 양이온에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0016] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 상기 CRGO 및 수용성 아크릴계 단량체가 상기 다가 양이온에 의해 가교되어 형성된 이중 네트워크를 포함할 수 있다.

[0017] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 탄성계수(Elastic Modulus)가 5~200 kPa이고, 인성(Toughness)이 $50 \sim 600 \text{ kJ/m}^3$ 일 수 있다.

[0018] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 신율이 700 % 이상일 수 있다.

[0019] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 60초 이내에서 하기 식 1에 따른 굽힘변형 평균속도가 $1.5^\circ/\text{s}$ 이상일 수 있다.

[0020] [식 1]

[0021] 굽힘변형 평균속도($^\circ/\text{s}$) = $\Delta R / \Delta t$

[0022] (상기 식 1에서, 상기 Δt 는 상기 전극에 전압을 인가한 시간, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 측정 시점에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

[0023] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내

이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 최대 굽힘 각도가 120° 이상일 수 있다.

[0024] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.02M 농도의 염화나트륨 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 액추에이터는 하기 식 2에 따른 전압에 대한 굽힘각도의 변형도가 2 내지 20 ° /V 일 수 있다.

[0025] [식 2]

[0026] 전압에 대한 굽힘각도의 변형도 (° /v) = $\Delta R / \Delta V$

[0027] (상기 식 2에서, 상기 ΔV 는 상기 전극에 인가되는 전압, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 특정 전압에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

[0028] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.01M 내지 0.05M 농도의 염화나트륨 용액에서 최대 굽힘 각도를 가질 수 있다.

[0029] 또한, 본 개시의 또 다른 일 측면에서는 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 포함하는 휴먼-머신 인터페이스 장치를 제공한다.

[0030] 또한, 본 개시의 또 다른 일 측면에서는 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 포함하는 인공 근육을 제공한다.

[0031] 또한, 본 개시의 또 다른 일 측면에서는 GO 수용액에 알칼리 화합물 및 카르복시산(Carboxylic Acid) 화합물을 첨가한 후, 초음파 처리하여 CRGO 분산액을 제조하는 단계;

[0032] 상기 CRGO 분산액에 산을 추가하고, 중화하여 CRGO를 얻는 단계;

[0033] 상기 CRGO를 탈이온수에 용해시켜 CRGO 수용액을 제조한 후, 상기 CRGO 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 금속 이온 전구체 화합물을 첨가하여 중합성 조성물을 제조하는 단계;및

[0034] 상기 중합성 조성물에 개시제를 첨가하고 중합하는 단계;

[0035] 를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법을 제공한다.

[0036] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 카르복시산 화합물은 할로젠화 카르복시산 화합물일 수 있다.

[0037] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 알칼리 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 1,000 내지 10,000 중량부가 첨가되고, 상기 카르복시산 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 500 내지 8,000 중량부가 첨가될 수 있다.

[0038] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 아크릴계 단량체 : 상기 금속 이온 전구체 화합물 : 상기 가교제의 물비는 100 : 0.01~5 : 0.01~0.5일 수 있다.

[0039] 본 개시의 일 예에 따른, 상기 금속 이온 전구체 화합물 : 상기 가교제의 물비는 100 : 1~100일 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 우수한 수분산성으로 인하여 하이드로겔 내부에 균일하게 분산된, 카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO)를 통해 우수한 전기감응성 및 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 공유결합과 다가 양이온이 형성하는 이중 네트워크 구조를 포함하여 우수한 신축성 및 자가 치유 특성을 가질 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 빠른 전기감응성 및 강한 기계적 물성을 가짐과 동시에 우수한 생체적합성을 나타냄에 따라, 소프트 로보틱스, 웨어러블 전자기기, 바이오 센서 및 인공 근육 등에 적용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 합성하는 과정을 나타낸 계략도이다.

도 2는 본 개시에 따른 GO, CRGO, RGO의 XPS 분석 결과이다.

도 3은 본 개시에 따른 GO, CRGO, RGO 수용액 사진이다.

도 4는 본 개시에 따른 GO, CRGO, RGO의 FT-IR 스펙트럼 및 XRD 패턴 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 합성을 확인하기 위한 CRGO, 아크릴산 단량체, MBAAm 및 하이드로겔의 FT-IR 스펙트럼 측정 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 겔분을 측정 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 평형 함수를 측정 결과이다.

도 8 및 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 기계적 물성 측정 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 자가 치유성 실험 결과이다.

도 11 및 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 전기감응성 측정 결과이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 세포독성 측정 결과이다.

도 14는 다양한 형상으로 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 전기감응성 하이드로겔의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0045] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량 % 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0047] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0048] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0049] 본 개시는 카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO); 수용성 아크릴계 단량체; 가교제; 및 다가 양이온;을 포함하는 중합성 조성물로부터 제조되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 제공한다.
- [0050] 구체적으로, 본 개시에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 수용성 아크릴계 단량체가 중합된 후 가교되어 형성한 네트워크와, 중합체 및 CRGO에 함유된 카르복시기와 다가 양이온의 이온 상호작용으로 형성한 네트워크로 이루어진 이중 네트워크 구조를 포함한다. 상기 다가 양이온은 정전기적 인력을 작용하여 아크릴계 중합체 매트릭스와 CRGO를 근접하게 위치시켜, 이들 간의 강력한 계면 상호작용을 이끌어 내어 하이드로겔의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 CRGO는 친수성 카르복시기를 함유하여 우수한 수분산성을 나타내는바, 전도성이 우수한 CRGO가 하이드로겔 내에 균일하게 분산됨에 따라 하이드로겔 내부에서 원활한 이온 수송이 가능하며, 하이드로겔 외부와 내부의 이온 농도 구배가 형성되어 발생하는 삼투압에 의한 빠른 굽힘 동작을 나타낼 수 있는 효과가 있다.
- [0051] 이와 같이 본 개시는 수용성 아크릴계 단량체, CRGO 및 다가 양이온 각각의 구성과 이들이 하이드로겔 내부에서 형성하는 이중 네트워크 구조가 유기적으로 결합됨에 따라 상승한 효과를 나타내어, 웨어러블 전자기기, 인공

근육, 소프트 로보틱스 등에 사용될 수 있는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 제공할 수 있다.

- [0052] 이하 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0053] 본 개시는 카르복시기를 함유하는 환원된 그래핀 옥사이드(Carboxylated Reduced Graphene Oxide, CRGO); 수용성 아크릴계 단량체; 가교제; 및 다가 양이온;을 포함하는 중합성 조성물로부터 제조되는, 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 제공한다.
- [0054] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 GO(Graphene Oxide)의 부분 환원을 통해, 종래 GO가 전부 환원된 RGO(Reduced Graphene Oxide)가 보유한 우수한 전자 전도성, 큰 비표면적 및 높은 유전율은 그대로 유지하면서, 친수성이며, 음전하를 띠는 카르복시기를 함유하여, RGO가 저조한 수분산성을 갖는 문제를 해결하여, 하이드로겔 내부에서 균일하게 분산될 수 있고, 다가 양이온에 의해 아크릴계 중합체 매트릭스와 강한 계면 상호작용을 할 수 있어, 하이드로겔의 전기감응성 및 기계적 물성을 현저히 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0055] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO의 카르복시기는 CRGO의 엣지 부분에 존재할 수 있다. 보다 상세하게, CRGO의 면은 환원을 통해 에폭시기, 히드록시기와 같은 극성기가 실질적으로 모두 제거되어 결함(defect)이 제거된 것일 수 있고, 카르복시기는 GO의 엣지 부분에 존재하여 물에서 우수한 분산성을 가질 수 있다. 이에 따라 중합성 조성물 내에 CRGO가 균일하게 분산될 수 있으며, 이로부터 중합되어 제조된 하이드로겔 내부에서 CRGO가 균일 분산된 구조를 가질 수 있으며 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있다.
- [0056] 도 2는 본 개시에 따른 GO, RGO, CRGO의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것으로, 도 2를 참조하면 하기와 같은 CRGO C1s 피크(Peak)의 특징을 도출할 수 있다.
- [0057] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 C1s 피크(Peak)가 다수의 피크로 분할될 수 있고, 구체적으로 4개의 피크로 분할될 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 CRGO의 C1s 피크는 결합 에너지 283 ± 0.5 eV(C-C), 285 ± 0.5 eV(C-O), 287 ± 0.5 eV(C=O)뿐만 아니라 289 ± 0.5 eV(O-C=O)에 대한 피크로 분할될 수 있다. 상기 피크의 양상은 부분 환원으로 CRGO에 형성된 카르복시기에 의해 나타나는 것일 수 있다.
- [0058] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크가 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크보다 큰 강도를 나타낼 수 있고, 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_1)와 283 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_2)의 비(I_1/I_2)가 0.2~0.8, 구체적으로 0.3~0.6 일 수 있다. 상기 피크의 강도의 비는 환원에 의하여 CRGO의 C-C 결합 비율이 상승하고, C-O 결합 비율이 감소하기 때문에 나타날 수 있다.
- [0059] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 XPS 분석 시 289 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크를 나타낼 수 있고, XPS 분석 시 285 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_1)와 289 ± 0.5 eV의 결합 에너지에 대한 피크의 강도(I_3)의 비(I_1/I_3)가 1.5~10, 구체적으로 3~6 일 수 있다.
- [0060] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 XPS 분석에 의한 산소 원자분율(atomic fraction)에 대한 탄소 원자분율의 비(C/O)가 GO의 그것보다 클 수 있고, RGO의 그것보다 작을 수 있으며, 일 예로서 2.5~4, 구체적으로 3~3.5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO는 상기 수용성 아크릴계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부, 구체적으로 0.1 내지 1 중량부가 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위를 만족하는 중합성 조성물로부터 제조된 전기감응성 하이드로겔은 이온 상호 작용이 증가하여 하이드로겔 내부의 네트워크 구조가 견고해질 수 있고, 하이드로겔 매트릭스 내 이온 농도 구배를 더 급격히 유도할 수 있어 선호된다.
- [0062] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 수용성 아크릴계 단량체는, 개시체에 의하여 아크릴계 중합체가 된 후 가교되어 매트릭스(네트워크 구조)를 형성할 수 있다. 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 수용성 아크릴계 단량체는 하이드로겔 내부에서 다가 양이온과 활발한 이온 상호작용이 가능한 극성 작용기를 함유하는 것일 수 있고, 구체적으로 상기 극성 작용기는 카르복시기일 수 있으며, 상기 카르복시기를 함유하는 수용성 아크릴계 단량체의 일 예로는 아크릴산(Acrylic acid) 또는 메타크릴산(Methacrylic acid)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 다가 양이온은 아크릴계 중합체 또는 CRGO에 함유된 음전하를 띠는 작용기와 정전기적 인력에 의해 킬레이션(chelation)되어, CRGO와 아크릴계 중합체 매트릭스 간 활발한 계면 상호작용을 유도할 수 있다.

- [0064] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 중합성 조성물에 포함되는 상기 아크릴계 단량체와 다가 양이온의 몰비는 100:0.01~5, 구체적으로 100:0.1~1, 더욱 구체적으로 100:0.2~0.5일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 하이드로겔의 기계적 강도가 우수하여 선호된다.
- [0065] 또한, 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 중합성 조성물에 포함되는 다가 양이온 : 가교제의 몰비는 100:1~100, 구체적으로 100:2~75, 더욱 구체적으로 100:4~15일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 하이드로겔 내부의 안정적인 이중 네트워크 구조를 형성할 수 있어 선호된다.
- [0066] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 다가 양이온은 2가 금속 및 3가 금속 양이온에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있고, 상기 2가 금속 양이온은 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 일 수 있고, 상기 3가 금속 양이온 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} 및 Sb^{3+} 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(MBAAm), 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산다이올디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 중합성 조성물에 포함되는 상기 아크릴계 단량체와 가교제의 몰비는 100:0.01~0.5, 구체적으로 100:0.03~0.2, 더욱 구체적으로 100:0.03~0.1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 아크릴계 중합체 매트릭스의 가교 밀도가 적절하여 하이드로겔이 우수한 겔분율을 나타내고, 굽힘변형이 용이한 장점이 있다.
- [0069] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 개시제는 단량체의 중합을 개시할 수 있는 공지의 물질이면 어느 것이든 사용될 수 있고, 구체적으로, 과황산암모늄(Ammonium Persulfate, APS)일 수 있다.
- [0070] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 개시제는 아크릴계 단량체 100몰에 대하여, 0.01~0.1 몰, 구체적으로 0.03~0.05 몰이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO 및 수용성 아크릴계 단량체가 상기 다가 양이온에 의해 가교되어 형성된 이중 네트워크를 포함할 수 있다. 구체적으로 수용성 아크릴계 단량체가 중합된 아크릴계 중합체가 가교제와 화학적 공유결합을 이루어 형성된 아크릴계 중합체 네트워크 구조와 아크릴계 중합체 및 CRGO가 함유하는 음전하성 작용기, 일 예로서 카르복시기와 다가 양이온이 킬레이트(chelate)를 이루어 형성된 가교 구조로 이루어진, 이중 네트워크 구조를 포함할 수 있다. 상기 이중 네트워크 구조를 통하여 CRGO와 아크릴계 중합체 네트워크 간의 계면 상호작용을 극대화하여 하이드로겔의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0072] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 탄성계수(Elastic Modulus)가 하한으로는 5 kPa이상, 10 kPa이상, 30 kPa이상, 50 kPa이상, 또는 70 kPa이상일 수 있고, 상한으로는 비한정적으로 200 kPa이하, 150 kPa이하, 또는 130 kPa이하일 수 있다. 예를 들면 5~200 kPa, 구체적으로 30~150 kPa, 더욱 구체적으로 70~130 kPa일 수 있다.
- [0073] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 인성(Toughness)이 하한으로는 50 kJ/m^3 이상, 150 kJ/m^3 이상, 250 kJ/m^3 이상 또는 300 kJ/m^3 이상 일 수 있고, 상한으로는 비한정적으로 600 kJ/m^3 이하, 450 kJ/m^3 이하, 또는 350 kJ/m^3 이하일 수 있다. 예를 들면 50~600 kJ/m^3 , 구체적으로 150~450 kJ/m^3 , 더욱 구체적으로 250~350 kJ/m^3 일 수 있다.
- [0074] 본 개시의 일 예에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터가 보유한 탄성계수 및 인성의 수치가 상기 범위를 만족하는 경우, 기존 하이드로겔의 높은 함수율로 인하여 낮은 기계적 물성을 가져 다양한 분야에 적용되기 어려운 문제점을 해결할 수 있는 이점이 있다.
- [0075] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 외력이 가해지면 하이드로겔 내

부의 다가 양이온에 의해 형성된 이온 가교 구조가 끊어져 하이드로겔이 변형되나, 이온 가교가 끊어져도 화학적 가교제에 의한 아크릴계 중합체 네트워크 구조는 여전히 유지되어 하이드로겔이 파괴되지 않고, 외력이 제거되면 다가 양이온에 의한 이온 가교구조가 재생되어 본래의 형상을 회복할 수 있는 우수한 신축성을 가질 수 있다. 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 신율이 700 % 이상, 구체적으로 900 % 이상, 더욱 구체적으로 1100 % 이상일 수 있으며 비한정적으로 9000% 이하일 수 있다.

[0076] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 하이드로겔 내부에 전도성과 수분산성이 우수한 CRGO가 포함되어, 하이드로겔 내 이온의 이동이 원활해 이온 농도 구배 형성이 용이하여 우수한 전기감응성에 따른 빠른 굽힘변형과 큰 굽힘각도를 나타낼 수 있다. 또한 상기 굽힘변형과 굽힘각도는 전해액의 농도, 인가 전압 및 가교제의 함량 등을 조절하여 제어할 수 있다.

[0077] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 0.02M 농도의 전해질 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 60초 이내에서 하기 식 1에 따른 굽힘변형 평균속도가 $1.5^{\circ}/s$ 이상, 구체적으로 $1.8^{\circ}/s$ 이상일 수 있다.

[0078] [식 1]

[0079] $\text{굽힘변형 평균속도} (^{\circ}/s) = \Delta R / \Delta t$

[0080] (상기 식 1에서, 상기 Δt 는 상기 전극에 전압을 인가한 시간, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 측정 시점에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

[0081] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는, 0.02M 농도의 전해질 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 액추에이터에 20V 전압 인가 시, 최대 굽힘 각도가 120° 이상, 구체적으로 150° 이상일 수 있다.

[0082] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 최대 굽힘 각도는, 하이드로겔 내부에 포함된 CRGO의 함량 뿐만 아니라, 아크릴계 중합체 매트릭스 내 가교점을 줄여 하이드로겔의 연성을 증가시키거나, 이온의 이동성이 향상되도록 인가 전압을 증가시켜 도출될 수 있다.

[0083] 본 개시의 일 예에 있어서, 0.02M 농도의 전해질 용액 내 이격간격이 50mm인 두 전극 사이에 함침된 너비 5 mm, 두께 2 mm 및 길이 25mm의 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 하기 식 2에 따른 전압에 대한 굽힘각도의 변형도가 2 내지 $20^{\circ}/V$, 구체적으로 5 내지 $10^{\circ}/V$ 일 수 있다.

[0084] [식 2]

[0085] $\text{전압에 대한 굽힘각도의 변형도} (^{\circ}/V) = \Delta R / \Delta V$

[0086] (상기 식 2에서, 상기 ΔV 는 상기 전극에 인가되는 전압, 상기 ΔR 은 초기 하이드로겔을 기준으로, 특정 전압에서 측정된 하이드로겔의 굽힘(bending) 각도)

[0087] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 0.01M 내지 0.05M, 구체적으로 0.015M 내지 0.03M, 더욱 구체적으로 0.015M 내지 0.02M 농도의 전해질 용액에서 최대 굽힘 각도를 가질 수 있다. 전해질 용액의 농도가 상기 범위를 만족하는 경우, 전해질 용액에서 하이드로겔로 이동하는 이온의 이동성을 증가시켜 하이드로겔의 음극과 양극 측의 삼투압 차이를 크게 할 수 있으며, 전해질 용액에 포함되어 있는 이온에 의하여 하이드로겔 내부에서 이온이 차폐되는 것을 방지할 수 있어 최대 굽힘 각도를 가지게 할 수 있다.

[0088] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 전기감응성 하이드로겔의 굽힘변형 평가에 사용되는 전해질 용액은 당업계에서 공지된 전해질 용액이 사용될 수 있고, 구체적으로 염화나트륨, 염화칼륨, 황산구리 및 아세트산칼륨 용액으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0089] 또한, 본 개시는 GO 수용액에 알칼리 화합물 및 카르복시산(Carboxylic Acid) 화합물을 첨가한 후, 초음파 처리하여 CRGO 분산액을 제조하는 단계(S1);

[0090] 상기 CRGO 분산액에 산을 추가하여 중화하여 CRGO를 얻는 단계(S2);

[0091] 상기 CRGO를 탈이온수에 용해시켜 CRGO 수용액을 제조한 후, 상기 CRGO 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 금속 이온 전구체 화합물을 첨가하여 중합성 조성물을 제조하는 단계(S3); 및

- [0092] 상기 중합성 조성물에 개시제를 첨가하고 중합하는 단계(S4);
- [0093] 를 포함하는 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터의 제조방법을 제공한다.
- [0094] 먼저, (S1) 단계는 GO 수용액에 알칼리 화합물 및 카르복시산 화합물을 첨가하고, 초음파 처리하여 CRGO 분산액을 제조하는 단계이다.
- [0095] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 GO 수용액의 농도는 0.1~5.0 mg/ml, 구체적으로 0.5~2 mg/ml일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 알칼리 화합물은 금속 수산화물일 수 있고, 구체적으로 LiOH, NaOH, KOH 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0097] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 알칼리 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 1,000 내지 10,000 중량부, 구체적으로 3,000 내지 6,000 중량부가 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 카르복시산 화합물은 할로젠화 카르복시산 화합물일 수 있고, 구체적으로 플루오로아세트산(Fluoroacetic acid), 클로로아세트산(Chloroacetic acid), 브로모아세트산(Bromoacetic acid) 및 아이오도아세트산(Iodoacetic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 카르복시산 화합물은 GO 100 중량부에 대하여 500 내지 8,000 중량부, 구체적으로 2,000 내지 5,000 중량부가 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0100] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 초음파 처리는 진동수가 20~100 KHz, 구체적으로 20~50 KHz인 초음파를 가하여 수행될 수 있고, 50~100 ℃, 구체적으로 60~90 ℃의 온도에서 0.5~5 시간, 구체적으로 1~3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0101] 다음, (S2) 단계는 상기 CRGO 분산액에 산을 추가하여 CRGO의 생성 반응을 종료시키고, 중화하여 CRGO를 수득하는 단계이다. 구체적으로, 상기 산을 추가하여 반응이 종료된 CRGO 분산액을 원심분리하고, 생성물이 중성 pH에 도달할 때까지 증류수로 세척하여 CRGO를 수득할 수 있다.
- [0102] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 (S2) 단계에서 사용되는 산은 HCl일 수 있으나, 이는 구체적인 일 예를 나타내는 것일 뿐, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0103] 다음, (S3) 단계는, 상기 CRGO를 탈이온수에 용해시켜 CRGO 수용액을 제조한 후, 상기 CRGO 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 금속 이온 전구체 화합물을 첨가하여 중합성 조성물을 제조하는 단계이다.
- [0104] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO 수용액의 농도는 10~80%, 구체적으로 20~70%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0105] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO 수용액에 첨가되는 아크릴계 단량체 : 금속 이온 전구체 화합물 : 가교제의 몰비는 100:0.01~5:0.01~0.5, 구체적으로 100:0.1~1:0.03~0.2, 더욱 구체적으로 100:0.2~0.5:0.03~0.1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 하이드로겔의 겔분율, 평형 함수율이 우수할 뿐만 아니라, 강한 기계적 물성을 나타낼 수 있으며, 전기 자극에 반응하여 굽힘변형이 용이하게 일어날 수 있어 선호된다.
- [0106] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 CRGO 수용액에 첨가되는 금속 이온 전구체 화합물 : 가교제의 몰비는 100 : 1~100, 구체적으로 100 : 2~75, 더욱 구체적으로 100 : 4~15일 수 있다.
- [0107] 다음, (S4) 단계는 상기 중합성 조성물에 개시제를 첨가하고 중합하는 단계이다.
- [0108] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 개시제는 수용성 아크릴계 단량체의 중합 방법에 사용될 수 있는 가교제라면 제한없이 사용 가능하나, 구체적으로 과황산암모늄일 수 있다.
- [0109] 본 개시의 일 예에 있어서, 상기 중합은 중합온도가 4℃ 내지 30℃로, 상온에서 중합가능한 중합방법이라면 한정되지 않으나, 일 예로, Redox 중합 또는 광경화를 통해 중합시킬 수 있다. 구체적으로, 자외선 조사를 통해 중합성 조성물을 광경화시킬 수 있으며, 자외선 조사는 상기 중합성 조성물을 경화시킬 수 있는 조건이라면 한정되지 않으나, 바람직하게는 30mW/cm² 내지 100mW/cm², 구체적으로, 350nm 내지 370nm 파장대의 자외선이 50mW/cm² 내지 80mW/cm²의 광량으로 조사될 수 있다. 광 조사 시간 역시, 제조하는 중합성 조성물의 크기에 따라 다양하게 조절될 수 있으나, 구체적으로 10 내지 30분일 수 있으나 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0111] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0113] **[제조예] CRGO의 제조**

[0114] 먼저, 흑연 플레이크(~ 325 mesh, 99.8%) Alfa-Aesar Co. 제조) 250 mg과 H_2SO_4 7.5 mL를 500 rpm으로 15 분 동안 교반하였다. 다음, $KMnO_4$ 750 mg을 넣고 50 $^{\circ}C$ 에서 3 시간 동안 섞어주며 흑연 플레이크를 산화시켰다. 이어서 증류수 17.5 mL를 천천히 넣고 15 min 동안 교반하였다. 추가로 증류수 75 mL를 넣어주고 상온에서 식혀주며 5 분 동안 교반하였다. 반응물이 충분히 식으면 H_2O_2 10 mL를 천천히 첨가하고 10 분 동안 교반하여 반응을 종결시켰다. 반응물에 남아 있는 소량의 미반응물을 제거하기 위해 10% HCl 125 mL를 넣고 10 분 동안 충분히 교반한 후, 5000 rpm에서 7 분 동안 2회 원심 분리하여 액상의 고순도 GO를 얻었다. 마지막으로 증류수를 섞고 5000 rpm에서 7 분 동안 원심 분리하여 생성물에 남아 있는 소량의 HCl을 완전히 제거한 후, 24 시간 동안 오븐에서 건조하여 고상의 GO를 얻었다.

[0115] 다음, GO 수용액 50 ml(0.6 mg/ml)에 NaOH 1.4 g과 CAA 1 g을 첨가한 후, probe ultrasonicator(VC-505, Sonics and Materials, USA)로 진동수 20 kHz의 초음파를 가하여 80 $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 초음파 처리하였다. 다음, 20% HCl 50ml를 첨가하고 5분간 교반하여 반응을 종료시킨 후, CRGO 생성물을 4000 rpm에서 20분간 원심분리하고, 중성 pH에 도달할 때까지 증류수로 세척하여 최종적으로 CRGO를 얻었다.

[0116] 또한, CRGO와의 비교를 위하여 히드라진 환원 공정을 이용하여 RGO 역시 제조하였다.

[0117] **[실시예 1 내지 10]**

[0118] 먼저, CRGO, 아크릴산(AAC, Sigma-Aldrich 제조), 염화철(III)($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich 제조) 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드(methylenebisacrylamide, MBAAm, Sigma-Aldrich 제조)을 표 1에 도시된 바와 같은 조성으로 포함하는 중합용 조성물을 제조하였다.

[0119] 다음, 상기 중합용 조성물에 N_2 를 20분간 블로우하여 조성물 내 용존 산소를 제거한 후, 개시제로 0.03 mmol의 과황산암모늄(ammoniumperoxysulfate, APS, Sigma-Aldrich)을 첨가하여 프리젤 용액을 제조하였다.

[0120] 다음, 프리젤 용액을 몰드에 붓고, 24시간 동안 겔화시킨 후 몰드와 분리한 뒤, 과량의 탈이온수로 세척하여 미반응 불순물을 제거하여 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터를 완성하였다.

표 1

	Hydrogel ^a	Pre-gel solution ^b			
		AAc (mmol)	CRGO ^c (mg)	FeCl ₃ ·6H ₂ O (mmol)	MBAAm (mmol)
실시예1	PA/CRGO1/Fe3-2	87.5	7.50	0.56	0.065
실시예2	PA/CRGO2/Fe3-2	87.5	15.0	0.56	0.065
실시예3	PA/CRGO3/Fe3-2	87.5	30.0	0.56	0.065
실시예4	PA/CRGO4/Fe3-2	87.5	45.0	0.56	0.065
실시예5	PA/CRGO3/Fe1-2	87.5	30.0	0.18	0.065
실시예6	PA/CRGO3/Fe2-2	87.5	30.0	0.37	0.065
실시예7	PA/CRGO3/Fe4-2	87.5	30.0	0.74	0.065
실시예8	PA/CRGO3/Fe3-1	87.5	30.0	0.56	0.033
실시예9	PA/CRGO3/Fe3-3	87.5	30.0	0.56	0.098
실시예10	PA/CRGO3/Fe3-4	87.5	30.0	0.56	0.130

^a Each number in the PA/CRGO1/Fe3-2 hydrogel sample name means the relative feed amount of CRGO, Fe, and MBAAm, respectively.

^b Total volume of pre-gel solution was 31.0 ml

^c Average hydrodynamic size of CRGO determined by DLS measurement was about 551.7 ± 5.5 nm.

[0121]

[실험예 1] 겔분율 측정

[0123] 겔분율은 용해성 부분의 추출 후 불용해성 부분의 중량을 측정하여 결정된다. 구체적으로, 하기와 같이 측정된다.

[0124] 제조된 하이드로겔 소프트 액추에이터를 일정 크기(15x15mm²)로 자른 후, 50℃의 오븐에서 완전히 건조시킨 뒤 무게를 측정하였다. 그 다음 측정된 샘플을 탈이온수가 담긴 100 ml 병에 넣고, 진탕 항온 수조에서 25℃, 60 rpm으로 48시간 작동시켰다. 이 후 병에서 하이드로겔 소프트 액추에이터 샘플을 꺼내어 다시 50℃ 오븐에 넣고 24시간 동안 완전히 건조시켰다.

[0125] 겔분율 = (W_{d2}/W_{d1}) X 100

[0126] (상기 식에서 W_{d1}는 50℃에서 24시간동안 건조된 최초의 하이드로겔 소프트 액추에이터의 무게이고, W_{d2}는 25℃의 탈이온수 내에서 48시간동안 유지한 후 50℃에서 24시간동안 건조시킨 하이드로겔 소프트 액추에이터의 무게이다.)

[0127] 하기 도 6에서 알 수 있듯이, 실시예의 하이드로겔은 65%이상의 높은 겔분율을 가짐을 확인할 수 있었다. 구체적으로 실시예들은 68 내지 87%의 겔분율을 가지며, 대부분은 80%이상의 매우 높은 겔분율을 나타냄을 확인하였다. 또한, 가교제로 사용되는 MBAAm 함량이 높을수록 겔분율이 순차적으로 높음을 확인하였다.

[실험예 2] 평형 함수율(Equilibrium water content) 측정

[0130] 하기 도 7에는 본 개시에 따른 실시예들의 평형 함수율 측정결과가 도시되어 있다.

[0131] 평형 함수율은 건조된 하이드로겔 소프트 액추에이터를 탈이온수에 담근 후, 팽윤된 하이드로겔 소프트 액추에이터의 무게를 측정하여 측정하는데 구체적으로는, 실시예에서 제조된 하이드로겔 소프트 액추에이터를 일정한 크기로 준비하고 무게 감소가 없을 때까지 50℃온도에서 24시간동안 충분히 건조시킨 다음, 무게를 측정하였다. 건조된 하이드로겔 소프트 액추에이터를 실온(25℃에서 증류수에 48시간 동안 침지시켜 다음 식과 같이 하이드

로겔 소프트 액추에이터의 평형 함수율 (EWC; equilibrium water content)을 측정하였다.

$$\text{함수율} = [(W_s - W_d)/W_s] \times 100$$

(상기 식에서, W_s 는 물에 침지하여 팽윤된 하이드로겔 소프트 액추에이터의 무게이고, W_d 는 건조된 하이드로겔 소프트 액추에이터의 무게이다.)

도 7를 참조하면, 실시예들의 하이드로겔 소프트 액추에이터는 80% 이상의 상대적으로 매우 높은 평형 함수율을 가짐을 확인하였다. 아울러, 도 7(c)에서 MBAAm의 양이 감소할수록 평형 함수율이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다.

[실험예 3] 기계적 물성 측정

하기 도 8에는 본 개시에 따른 실시예들의 탄성계수 및 인성 측정 결과가 도시되어 있다.

하이드로겔의 역학적 특성(탄성계수 및 인성)은 programmable motorized test stand(FGS-50V-H, SHIMPO, Japan)에 연결된 digital force gauge(FGP-5, SHIMPO, Japan)를 사용하여 테스트하였다.

탄성계수 및 인성은 먼저 하이드로겔 시료(폭 10.0 X 두께 3.0 X 길이 15.0 mm³)의 인장강도를 파단이 발생할 때까지 20 mm/min의 변형률로 3회 실시하여 평균값을 측정하였다.

다음, 상기 탄성계수는 stress-strain 곡선의 초기 선형 기울기($t = 5 \sim 15\%$)에 따라 계산하고, 인성은 파단될 때까지의 stress-strain 곡선 아래 영역의 넓이를 계산하여 측정하였다.

또한, 하기 도 9에는 본 개시에 따른 실시예의 신율 측정 결과가 도시되어 있다.

구체적으로, 길이가 6.7 cm인 실시예 3에 따른 하이드로겔 소프트 액추에이터의 양쪽 끝단을 잡고 천천히 늘려서 파단되기 직전의 길이를 측정하였고, 하기 식에 따라 신율을 계산하였다.

$$\text{신율} = [(L - L_0)/L_0] \times 100$$

(상기 식에서, L 은 파단 직전의 시료의 길이이고, L_0 는 초기 시료의 길이이다.)

도 8을 참조하면, 실시예들의 하이드로겔 소프트 액추에이터는 35 kPa 이상의 우수한 탄성계수 및 30 kJ/m³ 이상의 인성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, CRGO의 함량이 증가할수록 기계적 물성이 증가하는 경향을 나타내고, Fe³⁺는 이온 결합이 가능한 양보다 초과한 양이 공급되는 경우 다소 기계적 물성이 약화되는 것을 확인하였다. 또한 도 9를 참조하면, 1200 %의 우수한 신율을 나타냄을 확인하였다. 상기 실험을 통하여 본 개시에 따른 하이드로겔 소프트 액추에이터는 함수율이 높음에도 불구하고 우수한 기계적 물성을 보유하여 다양한 분야에 적용이 가능함을 확인하였다.

[실험예 4] 자가 치유성 측정

하기 도 10에는 본 개시에 따른 실시예 3의 자가 치유 실험결과가 도시되어 있다.

하이드로겔 소프트 액추에이터의 외력 등에 의하여 발생할 수 있는 손상으로부터 치유하는 능력을 평가하기 위하여, 본 개시의 일 예에 따른 하이드로겔의 자가 치유 실험을 수행하였다. 구체적으로, 원통형 하이드로겔 시료의 단면(단면 19.6 X 길이 40.0 mm³)을 절단한 후, 절단된 부분을 다시 맞대어 접합시켰다.

도 10에서 알 수 있듯이, 본 개시에 따른 실시예 3의 하이드로겔은 절단된 후 3시간만에 완전히 접합되었는 바, 우수한 자가치유성을 가짐을 확인하였다.

[실험예 5] 전기자극에 대한 고풍 거동 실험

먼저, 본 개시의 실시예들에 따른 하이드로겔을 막대형상(가로 5.0 X 두께 2.0 X 길이 25.0 mm³)으로 준비하였다. 다음, 한쪽 끝이 수직으로 고정된 막대 모양의 하이드로겔 시료를 두 개의 평행한 알루미늄 전극 사이의 NaCl 용액에 넣었고, 두 알루미늄 전극 사이의 거리는 50 mm로 고정하였다.

- [0153] 직류전원(OPS-3001, ODA Technologies, Korea)을 사용하여 두 전극 사이에 전압을 인가하였을 때, 디지털카메라를 이용하여 하이드로겔 시료의 벤딩 작동을 기록하였다. 하이드로겔의 벤딩 각도는 원래 위치에서 하이드로겔의 벤딩 각도를 0° 로 했을 때 하이드로겔의 원래 위치로부터의 편차에 기초하여 결정되었다.
- [0154] 도 11(C)는 CRGO의 함량을 달리하였을 때, 시간에 따른 굽힘 각도 측정 결과로, 이로부터 제조된 실시예들의 하이드로겔 소프트 액추에이터는 전압 인가 시 음극 측으로 구부러지며 굽힘각도를 나타내었고, 특히 실시예 1의 경우 150° 이상의 매우 큰 굽힘각도를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0155] 도 12(A)는 가교제 함량을 달리하였을 때, 시간에 따른 굽힘 각도 측정 결과로, 가교제 함량이 감소할수록 하이드로겔의 최대 굽힘각도가 커지는 경향을 보였다.
- [0156] 도 12(B)는 인가전압을 달리하였을 때(10 내지 20V), 시간에 따른 굽힘 각도 측정 결과로, 실시예들은 인가되는 전압이 클수록 굽힘변형 평균속도가 크며, 특히, 20V 전압 인가 시, 실시예 3은 전압 인가 시점부터 60초 구간에서 약 1.8° /s의 속도로 매우 빠른 굽힘변형이 나타남을 확인하였다.
- [0157] 도 12(C) 및 도 12(D)는 전해질 용액의 농도를 달리하였을 때, 시간에 따른 굽힘 각도 측정 결과 및 최대 굽힘 각도 측정 결과로, 실시예 3은 0.02M의 염화나트륨 농도에서 최대 굽힘각도가 약 120° 을 나타냄을 확인하였다.
- [0158] 전기자극에 대한 굽힘 거동 실험을 통하여 본 개시에 따른 일 예의 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 전기감응성이 우수하여 큰 최대 굽힘 각도와 빠른 굽힘변형 평균속도를 나타낼 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 하이드로겔의 굽힘 거동은 CRGO 또는 가교제의 함량, 인가 전압의 세기 및 전해질 용액의 농도를 조절하여 결정할 수 있음을 확인하였다.
- [0160] **[실험예 6] 세포독성 측정**
- [0161] 본 개시에 따른 하이드로겔 소프트 액추에이터의 생체 적합성을 확인하기 위하여 In vitro 상에서 CCK-8시험에 따라 세포독성을 측정하였다.
- [0162] 먼저 하이드로겔 추출물 처리에 따른 세포 생존율을 확인하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 4의 하이드로겔(3.0 g/ml)을 세포배양액에 2일간 침지하여 하이드로겔 추출물을 채취한 후, DMEM 배지에서 25, 50, 75 및 100%의 농도로 희석하였다.
- [0163] 한국세포주은행(KCLB)에서 분양받은 인간 자궁경부암 헬라 세포(1.0×10^4 cell/well)는 37℃, 5중량% CO₂ 분위기에서 10% FBS와 1% 페니실린-스트렙토마이신이 함유된 DMEM 배지를 사용하여 96-well 판에서 24시간 동안 배양하였다.
- [0164] 초기 배지를 제거한 후 하이드로겔 추출 배지 200 μl를 첨가하여 37 °C에서 48시간 동안 배양하였다. 그런 다음 추출 배지를 Cell Counting Kit-8(CCK-8)이 포함된 새로운 DMEM 배지로 교체하였다. 3시간 후 마이크로플레이트 리더(Infinite 200 PRO, TECAN, Wendenorf, 스위스)를 사용하여 하이드로겔 추출물이 처리되지 않은 세포와 비교하여 세포 생존율을 측정하였다.
- [0165] 다음, 세포사멸 관측검사의 경우 HeLa 세포(1.0×10^6 cell/well)를 6-well 판의 커버 글라스에 시드하고 24시간 동안 배양하였다. 양성 대조군과 음성 대조군은 각각 하이드로겔 추출액에 노출되지 않은 HeLa 세포와 70% 메탄올로 30분 동안 처리된 HeLa 세포로 구성하였다.
- [0166] 세포 부착 후 하이드로겔 시료 추출물(25 및 100% 농도)을 첨가하여 48시간 동안 HeLa 세포와 배양하였다. PBS로 3회 세척한 후, calcein AM 및 EthD-III를 첨가하고 어두운 상온에서 30분간 배양하였고, 공초점 레이저 주사 현미경으로 관찰하였다.
- [0167] 도 13에서 알 수 있듯이, CRGO의 함량에 관계없이 실시예 1 내지 실시예 4의 하이드로겔 추출액으로 처리된 헬라 세포는 그리하지 않은 헬라 세포와 비교하여 97%이상의 우수한 세포 생존율을 나타내었고, 하이드로겔 추출물 처리에 의한 유의미한 세포사멸이 관측되지 않았는 바, 본 개시에 따른 전기감응성 하이드로겔 소프트 액추에이터는 우수한 생체적합성을 가짐을 확인하였다.
- [0169] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인

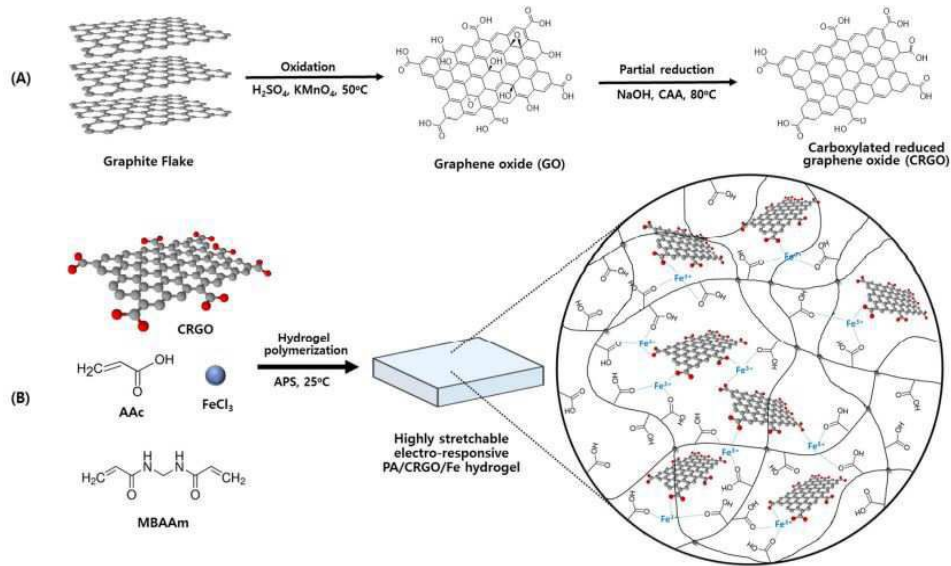
이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0170]

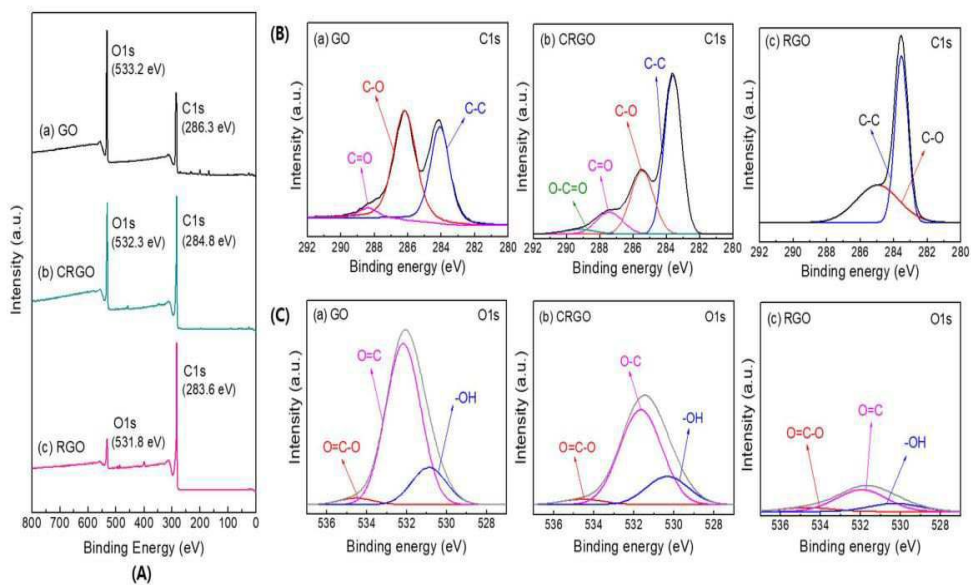
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



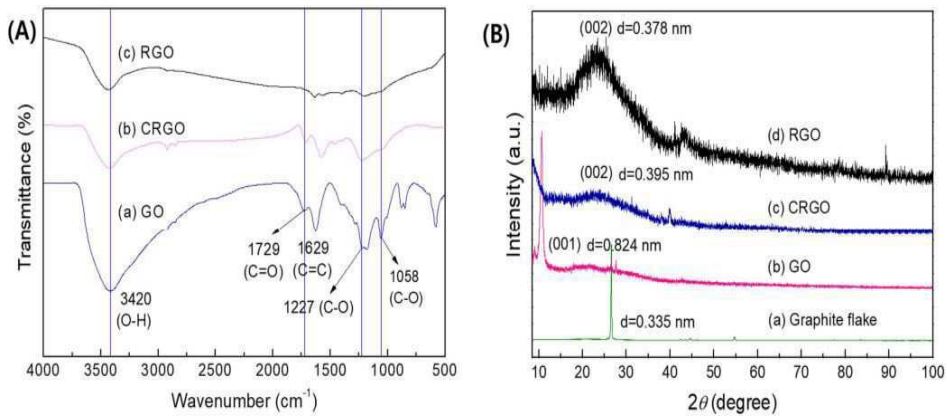
도면2



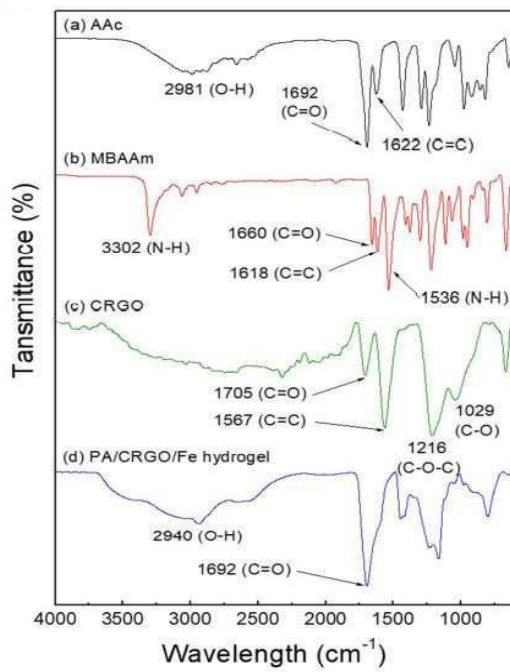
도면3



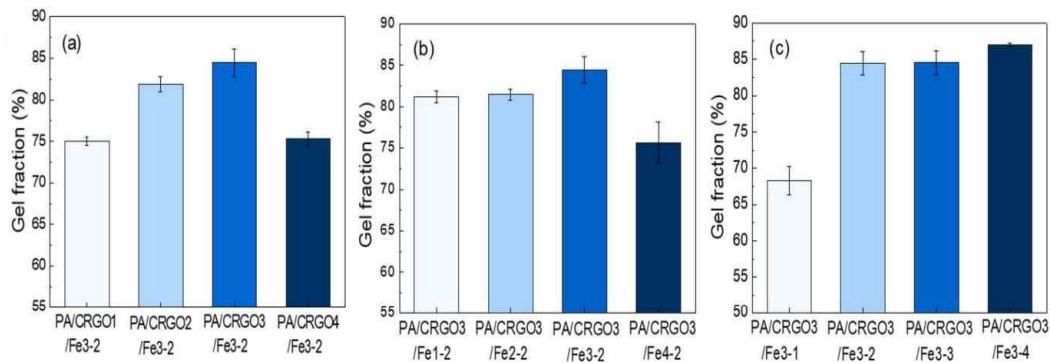
도면4



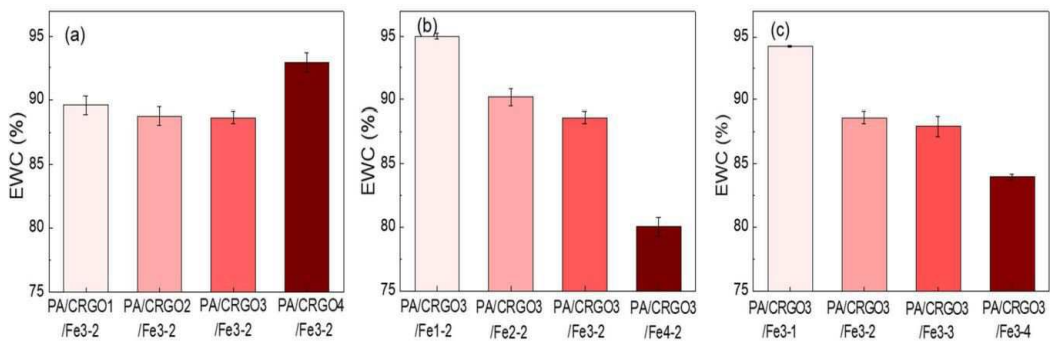
도면5



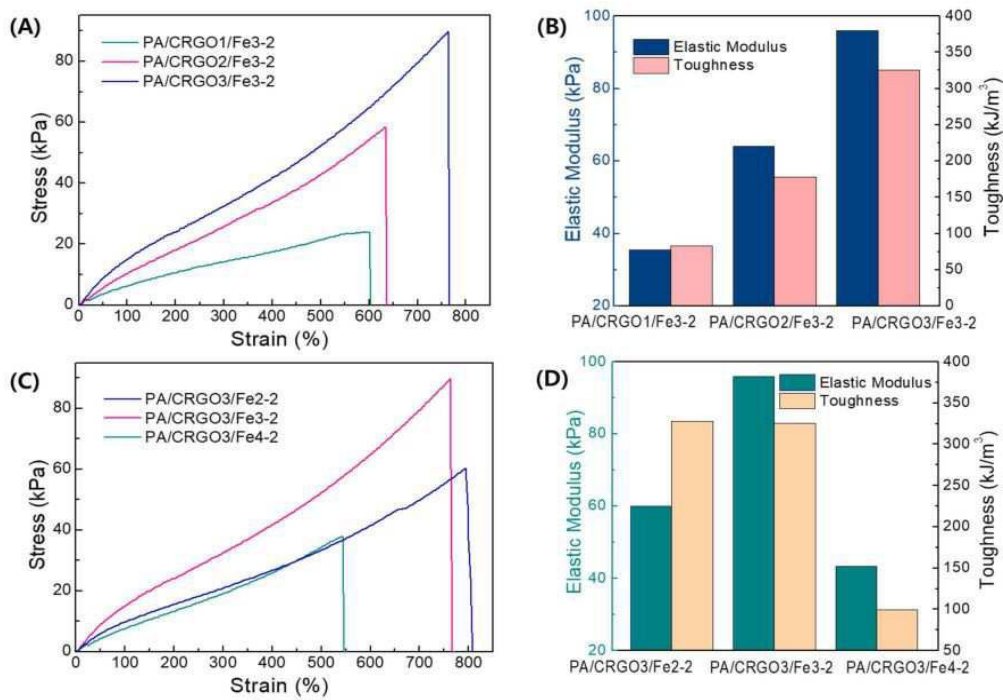
도면6



도면7



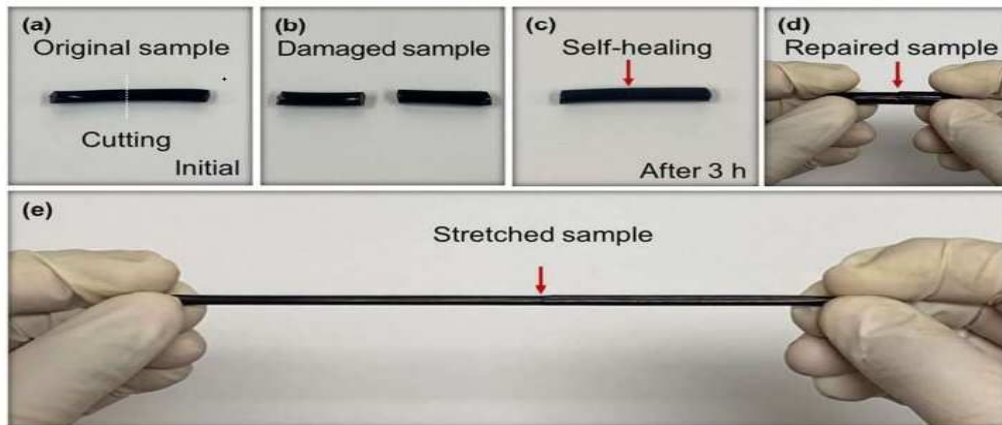
도면8



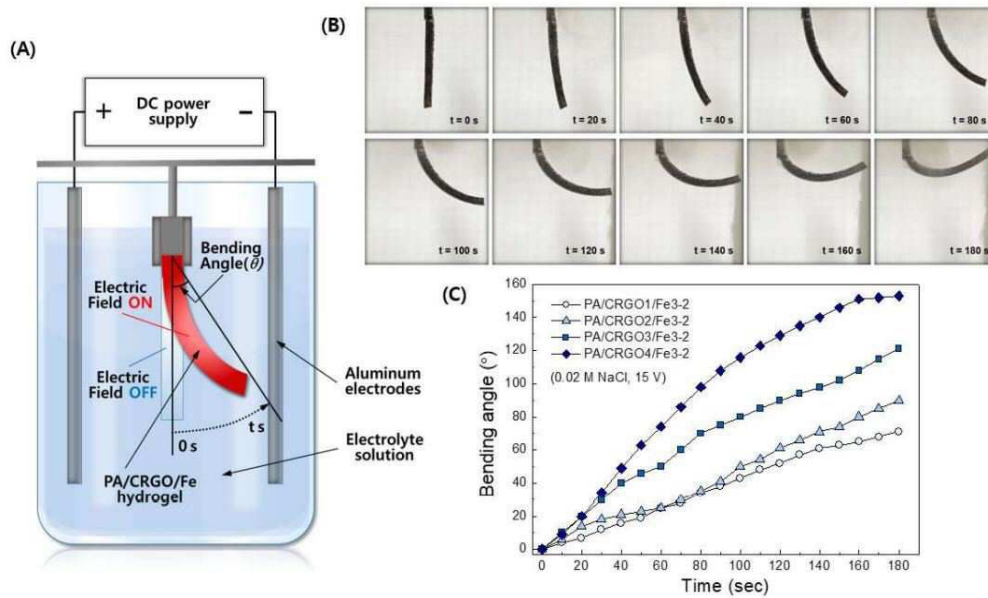
도면9



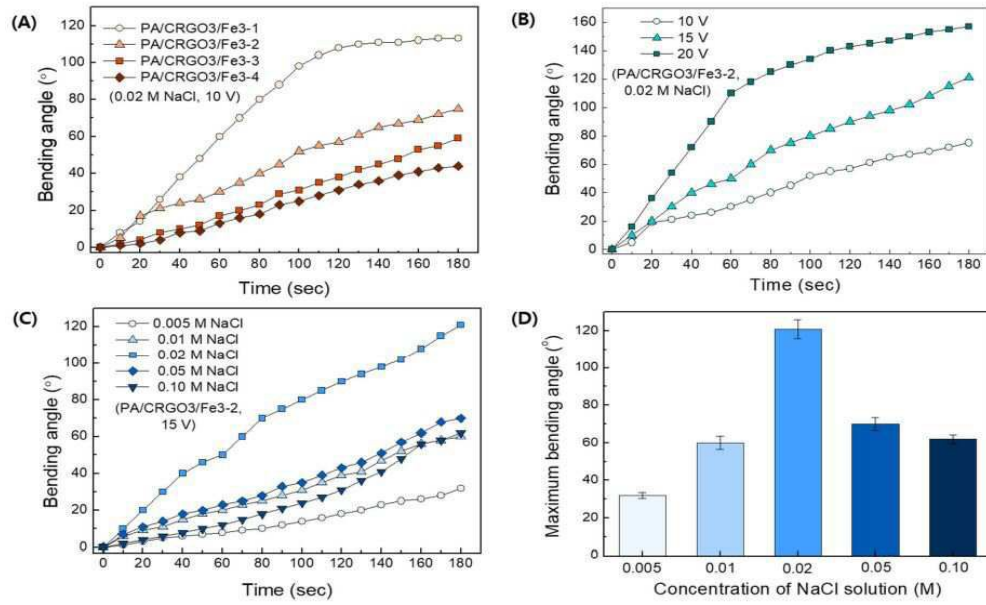
도면10



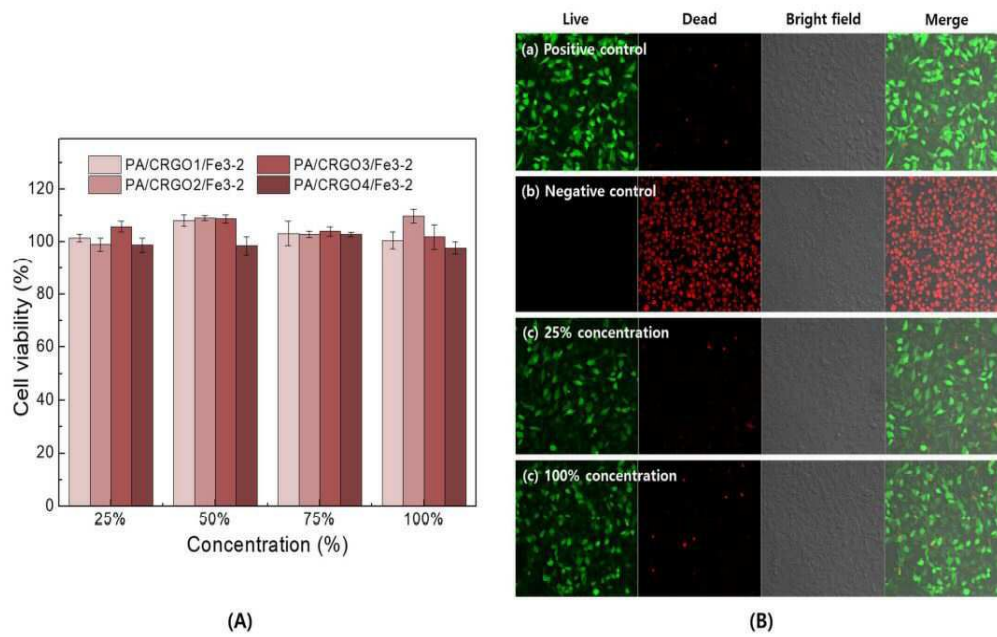
도면11



도면12



도면13



도면14

