



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

폴리아크릴아마이드/알지네이트
상호침투 고분자 망상구조
하이드로겔의 합성과 응용



부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 상 헌

공 학 석 사 학 위 논 문

폴리아크릴아마이드/알지네이트
상호침투 고분자 망상구조
하이드로겔의 합성과 응용

지도교수 김문호

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 상 현

김상헌의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일

위 원 장 공학박사 유 성 일 (인)

위 원 공학박사 김 문 호 (인)

위 원 이학박사 김 대 석 (인)

목차

목차	i
그림 목록.....	iv
표 목록	x
Abstract.....	xi
제 I 장 서론.....	1
I-1. 하이드로겔	1
I-2. IPN 하이드로겔	4
I-3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔	7
I-4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 센서 및 액츄에이터 응용	11

제 II 장 관상형 은 나노입자가 함침된 하이드로겔 기반의 브롬화물 이온 플라즈모닉 센싱 플랫폼.....	15
II-1. 서론	16
II-2. 실험방법	20
II-2.1. 시약 및 기기.....	20
II-2.2. 은 나노 프리즘의 합성.....	21
II-2.3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 합성.....	22
II-2.4. 은 나노 프리즘이 함침된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 합성.....	23
II-2.5. 브롬화물 이온 검출	24
II-3. 결과와 토의.....	25
II-4. 결론	57

제 III장 IPN 하이드로겔 파이버 기반 수분 감응형 액츄에이터의 합성과 응용	58
III-1. 서론	59
III-2. 실험방법	63
III-2.1. 시약 및 기기.....	63
III-2.2. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 합성	64
III-2.3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 액츄에이터 응용.....	65
III-2.4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 물-알코올 혼합물에서의 수분 함량 감지 센서 응용	66
III-3. 결과와 토의	67
III-4. 결론	89
참조문헌	90
감사의 글.....	113

그림 목록

그림 I-1. 하이드로겔을 제조하기 위한 다양한 전략과 생의학 응용 분야에 대한 개요.

그림 I-2. 다양한 재료 및 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 파괴 에너지와 인장 탄성 계수.

그림 I-3. (A) 알지네이트 고분자 사슬 구조. (B) L-글루론산 (L-guluronic acid)의 이온 가교 결합.

그림 I-4. (A) 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 구조. (B) 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 에너지 소산 메커니즘.

그림 I-5. 폴리아크릴아마이드/알지네이트/카본나노튜브 기반의 하이브리드 하이드로겔의 합성과 액츄에이터 및 센서 응용.

그림 I-6. 다양한 환경 자극에 반응하여 가역적인 팽윤-수축 거동을 기반으로 한 바이오 액츄에이터.

그림 II-1. (A) 상온의 KBr 용액에 0 ~ 60분 동안 노출된 은 나노 프리즘 수용액 사진. (B) 각 시료에 해당하는 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (C) 0분, (D) 10분, (E) 30분, (F) 60분 동안 KBr 용액에 노출된 후 은 나노 구조의 TEM 사진 (스케일 바 = 50 nm).

그림 II-2. 상온의 50 mM KBr 수용액에 60분 동안 노출된 은 나노 프리즘의 (A) 사진 및 (B) UV-Vis-NIR 스펙트럼.

그림 II-3. IPN 구조를 갖는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로 겐의 합성 과정의 개략도.

그림 II-4. 바륨-알지네이트 (빨간색), 폴리아크릴아마이드 (파란색) 와 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로 겐의 FTIR 스펙트럼.

그림 II-5. (A) 순수 IPN 하이드로 겐과 (B) 은 나노 프리즘이 함침 된 하이브리드 하이드로 겐의 사진 (스케일 바 = 1 cm). (C) 은 나노 프리즘이 함침된 하이브리드 하이드로 겐의 UV-Vis-NIR 스펙트럼.

그림 II-6. (A) 은 나노 프리즘이 함침된 바륨-알지네이트 하이드로 겐과 (B) 폴리아크릴아마이드 하이드로 겐의 사진. 60℃에서 60분 동안 숙성시킨 후 (C) 순수 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액과 (D) APS를 포함한 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액의 사진.

그림 II-7. 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 (A) 건조하기 전 사진과 (B) 60℃ 오븐에서 2시간 동안 건조 한 후 사진 (스케일 바 = 1 cm). (C) 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 건조 전, 후의 UV-Vis-NIR 스펙트럼.

그림 II-8. 상온에서 50 mM의 KBr에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 (A) 사진과 (B) UV-Vis-NIR 스펙트럼 (스케일 바 = 1 cm). (C) 시간에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량.

그림 II-9. KBr 수용액으로 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔에 “PKNU” 라는 글자를 쓴 후 사진 (스케일 바 = 1 cm).

그림 II-10. (A) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진과 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (B) KBr 농도에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량.

그림 II-11. (A) 상온에서 다양한 이온 (100 mM, 60분)에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm)과 (B) 스펙트럼의 파장 변화량.

그림 II-12. (A) 상온에서 다양한 음이온 (100 mM, 60분)에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm).

그림 II-13. (A) 상온에서 3개월 동안 숙성시킨 후의 은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm). (B) 숙성시키기와 상온에서 3개월, 1년 동안 숙성된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (C) 물에 팽윤된 3개월 숙성된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm).

그림 II-14. (A) 상온에서 50 mM KBr에 노출시킨 3개월 숙성된 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼과 (B) 시간에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량. (C) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 3개월 숙성된 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼과 (D) KBr 농도에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량.

그림 II-15. (A) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (B) KBr 농도에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량. (본 실험에서 각 농도의 KBr 용액은 탈 이온수 대신 실제 물 시료 (수돗물)를 사용하여 제조되었다.)

그림 III-1. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 합성 과정 개략도.

그림 III-2. 수분에 의한 하이드로겔 파이버의 형상 기억 특성 실험 과정의 개략도와 사진.

그림 III-3. (A) 미리 연신시켜 건조된 파이버의 침지 시간에 따른 형태 회복률. (B) 10회 반복 테스트 동안 하이드로겔 파이버 액츄에이터의 형태 회복률.

그림 III-4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 수분에 의한 형상 기억 거동의 메커니즘 개략도. (A) 수분을 함유하고 있는 하이드로겔 파이버. (B) 연신시켜 양 말단을 고정한 하이드로겔 파이버. (C) 상온에서 건조해 제조된 미리 연신시켜 건조된 파이버 (D) 수분을 흡수하여 초기의 형태로 회복된 하이드로겔 파이버.

그림 III-5. (A) 미리 연신시켜 건조된 파이버와 접착 테이프로 제조된 액츄에이터. (B) 상온의 탈 이온수에 담근 시간에 따라 구부러지는 하이드로겔 파이버 액츄에이터.

그림 III-6. 주변의 수분에 반응하여 1분 후 구부러지는 하이드로겔 파이버 액츄에이터.

그림 III-7. 주변의 수분에 감응하여 시간에 따라 (A) 5 g과 (B) 2 g의 추를 끌어 올리는 액츄에이터 리프트.

그림 III-8. 상온에서 40분 동안 다양한 비율의 (A) 물-에탄올 혼합물과 (B) 물-아이소프로필 알코올 혼합물에 침지시킨 수분 함량 감지 센서의 길이 변화 (L_r = 침지 40분 후 하이드로겔 파이버의 길이, L_0 = 하이드로겔 파이버의 초기 길이)



표 목록

표 II-1. 탈 이온수에서 팽윤시킨 후 IPN 하이드로겔의 평형 수분 흡수 및 팽윤 비율. (21 mm의 지름, 1 mm의 두께를 갖는 건조된 원형 판 모양의 하이드로겔 시료 0.22 g을 상온의 과량의 탈 이온수에 담가 24시간 후 측정하였다.)

표 II-2. 최근 보고된 수용액에서의 브롬화물 이온 검출 시스템의 비교.



Synthesis of PAAm/Alginate IPN Hydrogels and Their Applications

Sang Heon Kim

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

Hydrogels crosslinked into three-dimensional structures with hydrophilic polymer chains have been studied as an attractive platform material in the biomedical applications as a material with biocompatibility and high water content characteristics. In particular, hydrogels have been applied to soft sensors and actuators by taking advantage of excellent transparency and reversible swelling and shrinkage properties by water. However, conventional hydrogels are limited in their application range due to weak mechanical properties. Therefore, recent studies are being conducted to increase the mechanical strength of hydrogels. We synthesized tough hydrogels with an interpenetrating polymer network (IPN) structure composed of covalent crosslinked polyacrylamide and ionic crosslinked alginate. In present work, we designed a plasmonic sensor and a water-responsive actuator based on these hydrogels. We developed a plasmonic sensor for bromide based on these IPN hydrogel embedded with silver nanoprisms. This sensing platform is based on transparency of hydrogel and localized surface plasmon resonance (LSPR) properties of Ag nanoprisms

with sharp tips. The Ag nanoprisms immobilized inside the hydrogel were stable and retained their unique LSPR properties over a long period of time. Also, we developed an actuator by applying that Alginate/PAAm IPN hydrogel reversibly shows swelling and shrinkage phenomena only by water. The prepared hydrogel actuator operates based on shape memory properties that respond to water due to ionic crosslinks that can be formed reversibly and hydrogen bonds between hydrophilic polymer chains. The hydrogel actuator developed in this study shows a fast operating speed of less than 1 minute and repeated use test results maintaining almost 100%. Therefore, we believe that the proposed polyacrylamide/alginate IPN hydrogel has advantages over conventional hydrogels in sensor and actuator applications.

제 I 장 서론

I-1. 하이드로겔

하이드로겔이란 화학적 또는 물리적인 결합으로 가교된 3차원 구조의 친수성 고분자 사슬과 수분으로 구성되어 있다.^[1-3] 인체에 해가 없는 고분자 네트워크로 구성된 하이드로겔은 생체적합성^[3]으로 인해 조직 공학, 약물 전달 시스템, 흡착 분야 등 생물학적 분야에서 주목을 받는 재료이다 (그림 I-1).^[4-8] 최근에는 고분자 네트워크와 수분 사이의 상호 작용을 통해 다양한 외부의 자극에 반응할 수 있다는 하이드로겔의 특성^[9]을 활용하여 하이드로겔 센서나 액추에이터 연구가 활발히 진행되고 있다.^[10-14] 특히, 하이드로겔은 함유된 수분의 비율이 매우 크기 때문에 부드러워 다른 재료에 비해 쉽게 변형시킬 수 있으며,^[1] 뛰어난 투명도를 통해 광학적 정보를 전달할 수 있다.^[13]

하지만, 하이드로겔을 기반으로 한 다양한 응용 분야의 지속적인 연구에도 불구하고 하이드로겔의 낮은 기계적 강도는 여전히 극복해야 하는 과제로 남아있다.^[15] 따라서 하이드로겔의 우수한 특성을 그대로 유지하면서 문제를 해결하기 위한 여러 가지 전략이 제시되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 본 연구는 IPN 하이드로겔 중에서 우수한 기계적

특성과 생체적합성을 가진 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 합성과 하이드로겔을 기반으로 한 플라즈모닉 센서, 수분 감응형 액추에이터로의 응용 가능성을 제시한다. 본 I 장에서는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔과 센서, 액추에이터로의 최근 응용 분야에 대해 살펴보려고 한다.



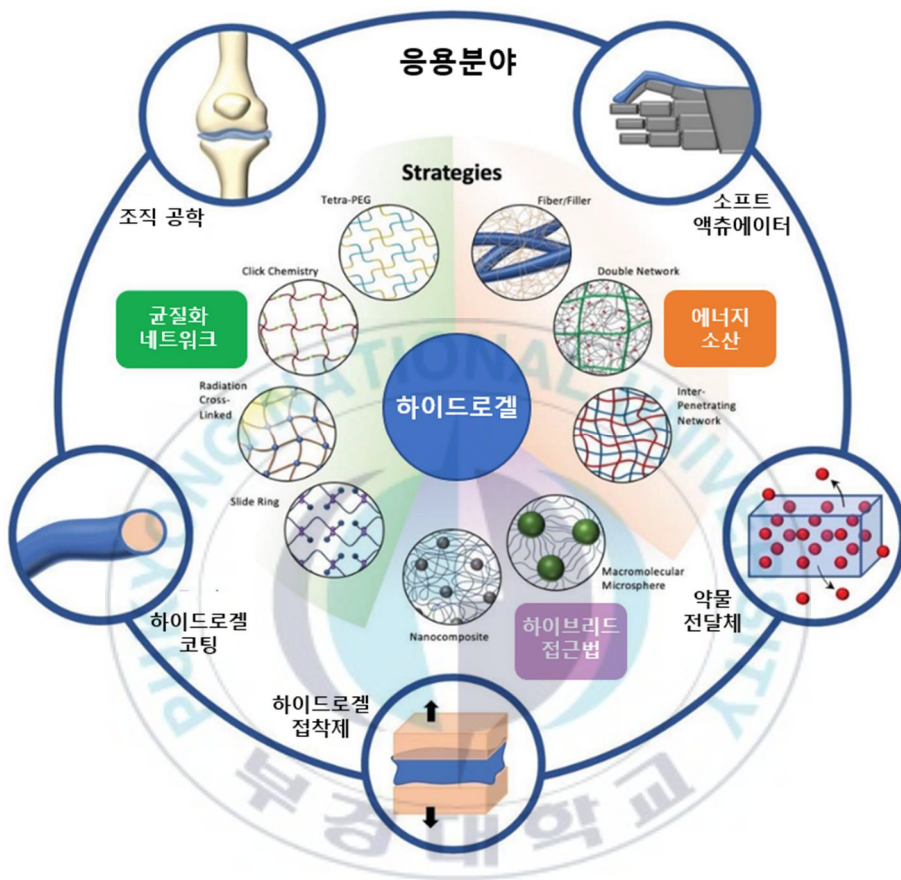


그림 I -1. 하이드로겔을 제조하기 위한 다양한 전략과 생의학 응용 분야에 대한 개요.^[16]

I-2. IPN 하이드로겔

한 가지 고분자로 가교된 네트워크의 하이드로겔은 일반적인 고분자 재료보다 기계적 강도가 약하거나 부서지기 쉬운 구조로 인해 적용 범위가 제한되어 왔다.^[15,17,18] 따라서 우수한 기계적 특성을 갖는 하이드로겔을 제조하기 위해 다양한 연구가 진행되었지만, 복잡한 공정이나 오랜 시간을 요구하는 절차가 필요했다.^[19-24] 최근, 이러한 문제점을 해결하기 위해 하이드로겔의 기계적 강도를 향상시키면서 간단한 방법으로 합성할 수 있는 상호침투 고분자 망상구조 (Interpenetrating polymer network, IPN)의 하이브리드 하이드로겔에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[25-27]

서로 다른 두 가지 이상의 고분자 사슬로 구성된 하이드로겔은 변형될 때 가해지는 응력을 하이드로겔 내부의 결합이 끊어지면서 흡수하여 에너지를 소산시키는 전략으로 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.^[28] 이러한 구조의 설계를 위해 초기에는 공유 결합으로 가교 네트워크를 형성하는 2개의 고분자가 적용되었지만, 변형으로 인해 영구적으로 끊어진 공유 결합 때문에 반복적인 사용이 불가능하다는 한계가 있었다. 따라서, 최근에 공유 결합의 화학적 결합을 하는 고분자와 이온 결합이나 수소 결합의 물리적 결합을 하는 고분자의 네트워크로 구성된 IPN 구조의 하이드로겔이 주목을 받고 있다.^[28-30] 특히, 그중에서 폴리아크릴아마이드와 알

지네이트로 구성된 IPN 하이드로겔은 두 고분자 사슬의 시너지 효과로 인해 뛰어난 기계적 특성을 보여주며, 생체 적합성을 갖는다 (그림 I – 2). [29,31-33]



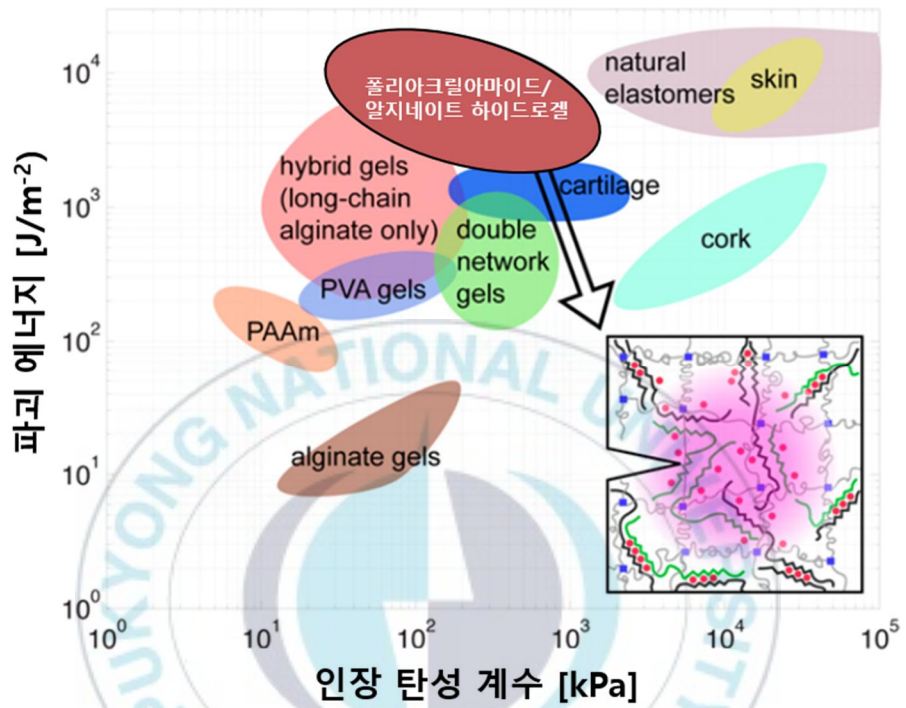


그림 I-2. 다양한 재료 및 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 파괴 에너지와 인장 탄성 계수. [31]

I-3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔

폴리아크릴아마이드는 오랫동안 콘택트렌즈의 재료로 사용됐으며, 생체 불활성으로 인해 생체 의학 응용 분야에 적용되어 왔다.^[32,34] 또한, 알지네이트는 갈조류에서 추출한 자연에서 유래한 수용성 생체 고분자이며,^[32,35] 약물 전달 시스템이나 치과용 인상재, 상처 드레싱 등의 다양한 분야에 활용되고 있다.^[29,36] 특히, 알지네이트는 서로 다른 사슬에 있는 L-글루론산 (L-guluronic acid) 사이에 2가 또는 3가 양이온의 결합으로 달걀 상자 (egg-box)를 형성하면서 쉽게 이온 가교될 수 있다 (그림 I-3).^[29,35,37] 그러나 많은 단일 고분자 네트워크 하이드로겔과 마찬가지로, 알지네이트 하이드로겔은 쉽게 부서지는 기계적 강도의 한계점이 존재한다.^[15,38]

이러한 문제점을 해결하기 위해 화학적인 공유 가교 결합을 하는 폴리아크릴아마이드와 물리적인 이온 가교 결합을 하는 알지네이트로 구성된 IPN 하이드로겔이 연구되었다 (그림 I-4A). 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔에 응력이 가해져 변형되면서, 알지네이트의 고분자 사슬과 양이온 간의 결합이 풀리고 폴리아크릴아마이드 사슬이 변형된다.^[29,31,32,35,39,40] 알지네이트의 이온 가교 네트워크가 끊어지면서 응력을 흡수하는 폴리아크릴아마이드 고분자 사슬의 수를 증가시켜 에너지의 집중을 감소해 하이드로겔의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 알지네이트

트의 이온 가교는 가역적인 결합이기 때문에 응력이 제거된 후 양이온과 알지네이트 고분자 사슬 간의 이온 가교가 다시 형성되어 IPN 하이드로겔은 원래의 형태와 기계적 성질을 회복할 수 있게 된다 (그림 I-4B). 그러므로, 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 낮은 기계적 강도로 인해 한계를 가진 하이드로겔의 응용 분야에 적용할 수 있는 잠재력을 지니고 있다.



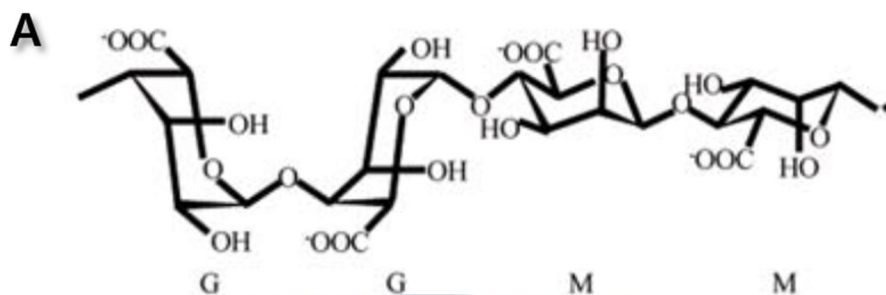


그림 I-3. (A) 알지네이트 고분자 사슬 구조. (B) L-글루론산 (L-guluronic acid)의 이온 가교 결합.^[35]

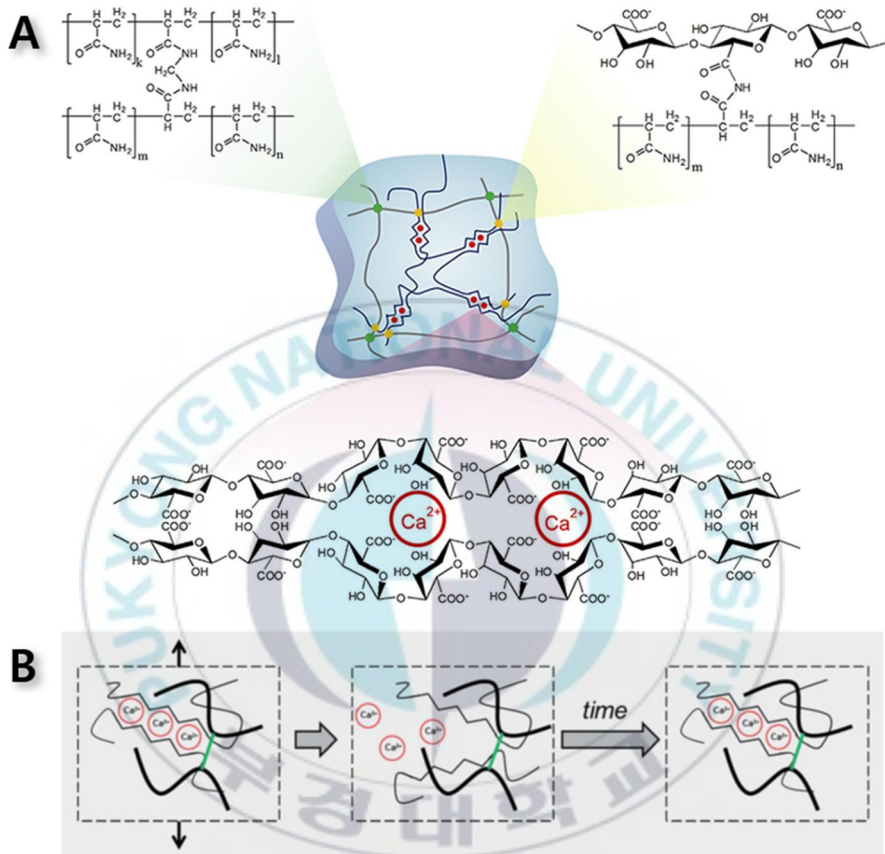


그림 I-4. (A) 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 구조.^[41] (B) 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 에너지 소산 메커니즘.^[39]

I-4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 센서 및 액추에이터 응용

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 높은 기계적 강도를 보여 외부 자극이나 주변 환경의 변화에 반응하여 정량적으로 분석할 수 있는 센서나 기계적 동작으로 변환시키는 액추에이터 등의 스마트 하이드로겔 소재로써 주목을 받고 있다. 생체 적합성, 높은 인장 강도와 우수한 회복률을 갖는 본 하이드로겔을 지지체로 하여 내부에 기능성 물질을 첨가해 새로운 특성을 부여할 수 있다.^[42-44] 따라서 액추에이터나 신체 변형 센서, 웨어러블 전자 장치와 같은 분야에 적용할 수 있다 (그림 I-5). 이와 마찬가지로 II 장에서는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 네트워크에 국소적 표면 플라즈몬 공명 (Localized surface plasmon resonance, LSPR)의 특성을 갖는 금속 나노 입자를 첨가하여 제조된 하이드로겔 기반의 플라즈모닉 센싱 플랫폼을 제시한다. 본 연구에서는 높은 투명도를 갖는 하이드로겔을 지지체로 하여 금속 나노 입자의 광학적 정보를 훌륭하게 전달할 수 있었다. 또한, 하이드로겔이 가역적으로 수분을 흡수하거나 방출할 수 있는 특성을 활용하여, 금속 나노 입자를 장기간 안정시킬 수 있었다.

하이드로겔 기반의 액추에이터는 형상 기억 특성을 활용하여 pH, 온도, 전기, 자기, 빛, 습도, pH 등 다양한 자극에 반응하는 하이드로겔의 가역

적인 팽윤과 수축을 바탕으로 기계적 거동을 보인다 (그림 I-6).^[45-49] 앞서 언급했듯이 낮은 기계적 강도로 인해 응용 분야에 한계가 있는 하이드로겔은 강한 응력이 작용하는 분야에는 적합하지 않다. 따라서 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 소프트 액추에이터 분야에서도 중추적인 역할을 하는 스마트 하이드로겔 소재로 선택되고 있다.^[42,50,51] III장에서는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔을 기반으로 한 수분 감응형 액추에이터를 제시한다. 폴리아크릴아마이드의 공유 가교 결합과 알지네이트의 이온 가교 결합을 통해 주변의 수분에 반응하는 우수한 형상 기억 특성을 보여준다. 본 연구에서는 하이드로겔의 초기 형태로 회복되려는 형상 기억 특성을 활용하여 수분 감응형 액추에이터를 설계하였다. 또한, 액추에이터 분야에 필수적인 자극에 대한 빠른 작동 속도와 뛰어난 반복 사용 테스트 결과를 나타내 다양한 응용 분야에 잠재적 가능성이 있다는 것을 확인할 수 있었다.

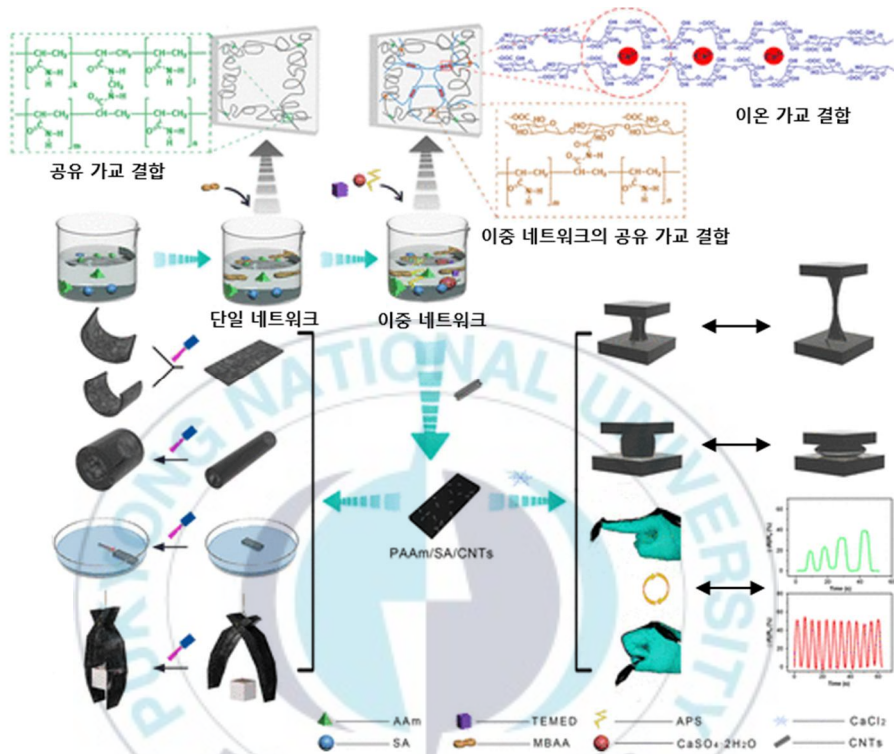


그림 I-5. 폴리아크릴아마이드/알지네이트/카본나노튜브 기반의 하이브리드 하이드로겔의 합성과 액츄에이터 및 센서 응용.^[42]

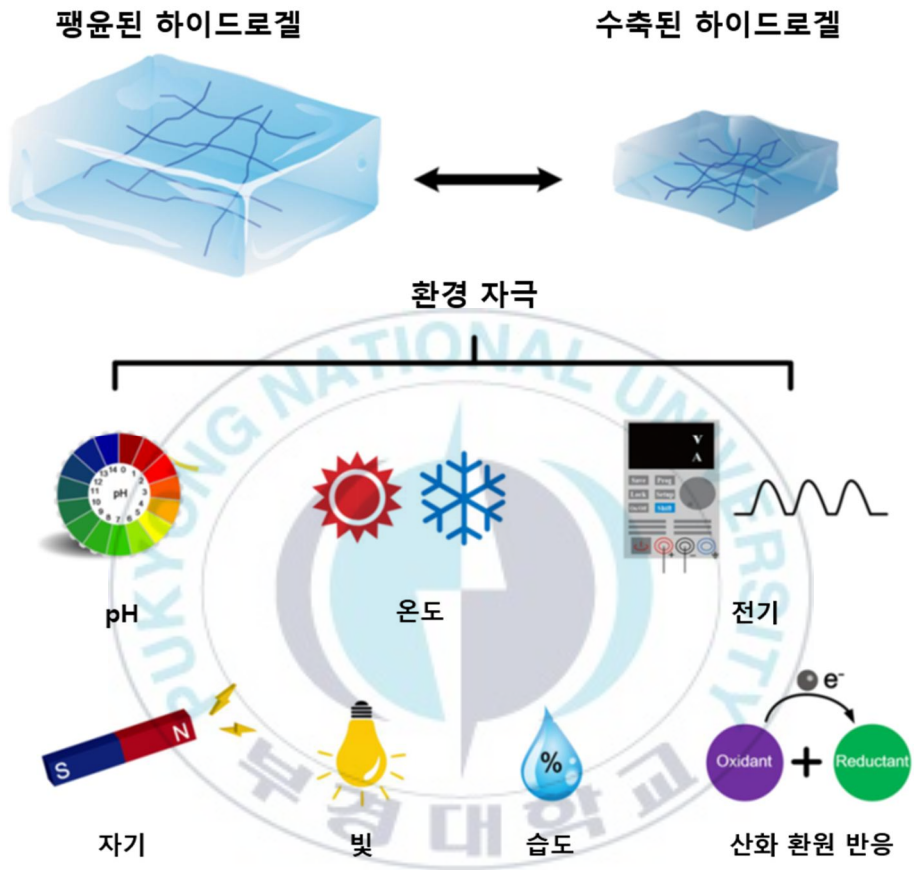


그림 I-6. 다양한 환경 자극에 반응하여 가역적인 팽윤-수축 거동을 기반으로 한 바이오 액츄에이터.^[45]

제 II장 판상형 은 나노입자가 함침된
하이드로겔 기반의 브롬화물 이온
플라즈모닉 센싱 플랫폼



Reproduced with permission from

[Analytica Chimica Acta, 1131 (2020) 80–89]

Copyright © 2020 Elsevier B.V.

II-1. 서론

하이드로겔은 친수성이며, 물리적 또는 화학적으로 3차원 구조로 가교된 고분자 네트워크이다.^[52,53] 하이드로겔은 물에서 가역적으로 팽윤될 수 있으며, 팽윤된 상태에서는 수분을 함유하고 있다.^[54] 인체 대부분은 물로 구성되어 있으므로 하이드로겔은 인체 내부의 세포와 조직의 성장을 위한 물질로 집중적으로 사용되었다.^[55-57] 부드럽고 탄성을 가진 하이드로겔 네트워크에 금속 나노 결정을 포함하면 하이드로겔만으로는 불가능한 새로운 물리적, 화학적, 전기적 특성을 하이드로겔에 부여할 수 있다.^[58] 이러한 하이드로겔/금속 나노 결정의 나노 복합체 시스템의 새로운 특성은 촉매, 소프트 전자 장치, 센서, 발광 장치와 광자 장치를 포함한 광범위한 응용 분야에 적용할 수 있다.^[59-64]

나노 프리즘, 나노 큐브와 나노 스타를 포함하여 은 (Ag)의 이방성 나노 구조는 향상된 국소 표면 플라즈몬 공명 (Localized surface plasmon resonance, LSPR)의 감도와 날카로운 모서리 근처에 집중되는 강한 표면 전하 분극성으로 인해 관심을 끌었다.^[65,66] 그러나 이러한 재료의 적용과 관련된 주요 문제점 중 하나는 구조적 안정성이 낮다는 것이다. 특히, 나노 프리즘은 이방성 나노 구조의 날카로운 모서리가 둥글게 되어 낮은 표면 에너지를 가지는 구조로 자발적인 변화를 겪게 된다.^[67] 이러한 은 나노 구조의 재형성은 특정 조건에서 가속화될 수 있다.

예를 들어, 산화제, 열 또는 자외선에 노출될 때 LSPR 스펙트럼의 파장 변화와 함께 은 나노 프리즘은 원반과 같은 나노 구조로 빠르게 변하는 것으로 보고되었다.^[68-72] 이러한 불안정성은 은 나노 프리즘의 용액상 플라즈몬 응용을 제한한다.

수용액에서 높은 감도와 선택성을 가지며 브롬화물 이온 (Br^-)을 검출하는 능력은 의료 진단과 환경 모니터링과 직접적으로 관련되기 때문에 중요하다.^[73] 브롬화물 염의 용액은 진정제로 사용돼 왔으며, 브롬화물은 약물과 의약품 제조 촉매로 사용된다.^[74] 또한, 브롬화물 이온을 함유한 제품은 소독제로 사용되며,^[75] 식품이나 잔류 농약에서 자주 검출되었다.^[76] 전통적으로 이온 크로마토그래피,^[77] 모세관 이온 전기영동,^[78] 분광 광도계,^[79] 형광 분광계,^[80] 유전체 장벽 방전-광 방출 분광기,^[81] 유도 결합 플라즈마 질량분석기^[82]와 전반사 형광분석기^[83] 등 수용액에서 브롬화물 이온을 측정하기 위한 여러 분석 방법이 개발되었다. 그러나 이러한 방법은 복잡한 절차나 정교한 장비가 필요하므로 현장 분석에 사용하기에는 적합하지 않다. 현장에서 수용액에서의 브롬화물 이온을 감지하기 위해 사용할 수 있는 간단하고 저렴한 방법의 개발은 여전히 어려운 과제이다.

화학 반응이나 분자 결합에 의한 색 변화를 기반으로 분석 물질을 감지하는 플라즈모닉 센서는 수용액의 브롬화물 이온 검출을 위한 매력적인 대안이다. 따라서 귀금속 나노 결정의 LSPR 특성을 활용하는 플라즈

모닉 센서 개발이 최근에 연구되고 있다.^[84-87] 이러한 나노 결정 기반의 플라즈모닉 센서는 대부분 콜로이드 용액을 사용하여 용액상으로 개발되었다. 따라서 현장에서 활용하기에는 보관과 운송에 관한 어려움으로 한계가 있다.^[88,89] 현재까지 LSPR 특성을 가진 이방성 은 나노 결정은 용액에서 응집 또는 변형되는 경향 때문에 이러한 용액상의 플라즈모닉 센서에 사용하기에는 적합하지 않은 것으로 간주되었다.

본 연구에서는 브롬화물 이온을 감지하기 위해 날카로운 모서리가 있는 은 나노 프리즘을 사용하여 맨눈으로 검출할 수 있는 플라즈모닉 감지 시스템을 개발하였다. 이방성 구조를 가진 은 나노 입자를 활용하여 물에 의해 팽윤될 수 있는 하이드로겔을 기반으로 하는 고체상의 플라즈모닉 감지 플랫폼을 설계하였다. 은 나노 프리즘이 함침된 상호침투 고분자 망상구조 (Interpenetrating polymer network, IPN) 하이드로겔은 간단한 합성 과정으로 제조되었다. 본 연구에서 합성된 은 나노 프리즘은 브롬화물 이온에 의한 화학적 공격에 선택적으로 매우 민감하게 반응하였다. 브롬화물 이온에 노출된 은 나노 프리즘은 자발적으로 빠르게 형태가 변하였으며, LSPR 특성의 변화를 활용하여 수용액에서 브롬화물 이온을 검출하기 위한 플라즈몬 감지 플랫폼을 설계하였다.

본 연구에서 설계한 브롬화물 이온 감지 플랫폼은 이전에 보고된 방법에 비해 몇 가지 장점이 있다.^[9,82-91] 첫째, 플라즈모닉 감지를 기반으로 하여 시료의 전 처리나 정교한 장비가 필요하지 않고 맨눈으로 검출이

가능하다. 또한, IPN 하이드로겔 기반의 감지 플랫폼은 고체 형태이기 때문에 장기적인 안정성을 가지며 측정에 쉽다. IPN 하이드로겔에 함침된 은 나노 프리즘은 안정적이며, 응집이나 분해 현상이 나타나지 않았다. 특히, 하이드로겔이 건조되었을 때 은 나노 프리즘은 일반적인 환경에서 3개월 이상 장기간 고유의 LSPR 특성을 유지하였다. 그러므로 본 감지 플랫폼은 휴대 가능하며, 현장에서 실시간으로 분석할 수 있다. 셋째, 본 플라즈모닉 감지 플랫폼은 다양한 색 변화를 통해 0.01 ~ 100 mM의 넓은 감지 범위, 높은 선택성과 낮은 검출 한계를 가진다. 마지막으로, 하이드로겔 제조에 사용되는 알지네이트는 갈조류에서 추출한 천연 바이오 고분자이며 폴리아크릴아마이드는 생체불활성을 가진다.^[32] 따라서 알지네이트와 폴리아크릴아마이드로 만든 IPN 하이드로겔은 친환경적이며 사용 및 취급에 안전하다. 이러한 장점으로 인해 본 감지 시스템은 수용액에서 브롬화물 이온을 검출하기 위한 현장 분석 플랫폼으로 잠재적인 가능성을 가진다.

II-2. 실험방법

II-2.1. 시약 및 기기

질산은 (AgNO_3), 폴리비닐피롤리돈 (PVP, $M_w \approx 29 \text{ kDa}$), 폴리아크릴아마이드 (PAAm, $M_w \approx 10 \text{ kDa}$), 아세토니트릴 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), 알긴산나트륨 (Sodium alginate), 아크릴아마이드 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$), 과황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS), N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 (N,N'-methylenebis(acrylamide), MBAA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, TEMED), 브롬화칼륨 (KBr), 불화칼륨 (KF), 아이오딘화칼륨 (KI), 마그네슘아세트산 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 그리고 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)은 미국 Aldrich 사 제품을 사용하였다. 질산바륨 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 염화칼륨 (KCl), 질산칼륨 (KNO_3), 그리고 탄산나트륨 (Na_2CO_3)은 일본 Junsei Chemicals 사 제품을 사용하였으며 수산화칼륨 (KOH)과 수산화나트륨 (NaOH)은 대한민국 Samchun Chemicals 사 제품을 사용하였다. 반응에서 사용된 탈이온수 (AH365-4)는 대한민국의 SK Chemicals 사 제품을 사용하였다.

투과 전기 현미경 분석 (Transmission Electron Microscopy, TEM)은 300kV의 Philips Tecnai F30 현미경을 사용하였다. 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계 (Ultraviolet-Visible-Near Infrared, UV-

Vis-NIR) 스펙트럼은 상온에서 미국 Agilent Technologies 사의 Cary 50 spectrophotometer로 분석하였다. 푸리에 변환 적외선 분광기 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)은 미국 Thermo Nicolet 5700을 사용하였다.

II-2.2. 은 나노 프리즘의 합성

은 나노 프리즘의 합성은 기존에 발표한 합성 과정을 사용하여 진행되었다.^[90] 0.1 g의 5 wt % PAM 수용액과 1.870 g의 PVP를 20 mL 바이알에 있는 8 mL의 탈 이온수에 용해했다. 1 mL의 아세토니트릴과 2 mL의 질산은 수용액 (282 mM)을 바이알에 첨가하였다. 바이알의 뚜껑을 닫고 24시간 동안 교반 하에 80℃에서 반응을 진행시켰다. 그 후, 반응의 최종 생성물을 원심 분리하여 수집하였다. 세척 과정에서 용매와 잔류물을 제거하기 위해 생성물을 13,000 rpm에서 10분간 3회 원심 분리하였다. 침전물 형태의 생성물은 특성 연구 및 감지 플랫폼으로 사용하기 위해 탈 이온수에 재분산시켰다.

II-2.3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 합성

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 2단계 방법으로 제조되었다.^[91] 0.2 g 알긴산나트륨과 1.2 g 아크릴아마이드를 10 mL 탈 이온수와 함께 20 mL 바이알에 첨가하여 균일하고 투명한 용액을 얻었다. 이어서 MBAA (아크릴아마이드 대비 0.1 wt%)를 가교제로 첨가하고, 열 개시제로 APS (아크릴아마이드 대비 0.5 wt%), 폴리아크릴아마이드의 가교 촉진제로서 10 μ L TEMED를 첨가하여 균일한 용액을 제조하였다. 첫 번째 단계에서 용액을 틀에 주입하고 60°C 오븐에 3시간 동안 두어 아크릴아마이드를 경화시켜 폴리아크릴아마이드/알긴산나트륨 하이드로겔을 제조하였다. 두 번째 단계에서 폴리아크릴아마이드/알긴산나트륨 하이드로겔을 0.1 M 질산바륨 수용액에 알지네이트에 대한 이온 가교제로서 첨가하고 12시간 동안 상온에서 침지시켰다. 결과적으로 알긴산나트륨은 바륨 2가 양이온에 의해 이온 가교되어 폴리아크릴아마이드/바륨알지네이트 하이드로겔을 합성하였다. 이후 합성된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔을 탈 이온수로 세척하여 미반응 잔류물을 제거하였다. 세척 과정에서 하이드로겔을 탈 이온수에 담그고 3일 동안 12 시간마다 탈 이온수를 교체하였다.

II-2.4. 은 나노 프리즘이 함침된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 합성

은 나노 프리즘이 함침된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔을 합성하기 위해 이전에 준비된 은 나노 프리즘 용액을 알긴산나트륨과 아크릴아마이드 수용액에 첨가하였다. 균일하게 혼합한 후 가교제, 개시제 및 가교 촉진제를 용액에 첨가하여 용해시켰다. 이전 실험에서와 같이 용액을 틀에 옮기고 아크릴아마이드를 60℃ 오븐에서 3시간 동안 가교시켰다. 제조된 하이드로겔을 바륨 2가 양이온이 포함된 수용액에 12시간 동안 담가 이온 가교시킨 후 마지막으로 세척하여 은 나노 프리즘이 함침된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔을 얻었다. 하이브리드 하이드로겔 시료는 다음 실험을 위해 60℃에서 2시간 동안 오븐에서 건조시켰다.

II-2.5. 브롬화물 이온 검출

브롬화물 이온의 플라즈모닉 검출을 위해, 원반 모양의 건조된 하이브리드 하이드로겔 시료 (약 1 mL)를 다양한 농도의 KBr 수용액 5 mL에 담근다. 하이브리드 하이드로겔 시료를 포함하는 수용액을 상온에서 20 분 동안 숙성한 후, 하이드로겔 시료를 사진과 스펙트럼을 확인 하기 위해 용액에서 꺼낸다. KBr 용액에 담근 하이드로겔 시료의 부피는 시료의 색상과 스펙트럼이 완전히 변하는 데 걸리는 시간에 영향을 미칠 수 있다. 부피가 증가하면 하이브리드 하이드로겔의 색상이 더 느리게 변했다. 개발된 감지 플랫폼의 실제 적용 가능성을 확인하기 위해 동일한 실험 조건에서 탈 이온수 대신 실제 물 시료 (수돗물)를 사용하여 실험하였다.

II-3. 결과와 토의

평균 가장자리 길이가 68.3 nm인 은 나노 프리즘은 이전에 발표된 방법으로 준비되었다.^[90] 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액은 어두운 회색이다 (그림 II-1A, 왼쪽). 은 나노 프리즘의 UV-Vis-NIR 스펙트럼은 약 830 nm에서 뚜렷한 스펙트럼을 보여주며, 이는 은 나노 프리즘의 평면 내 쌍극자 LSPR 특성에 기인한다 (그림 II-1B).^[92] KBr 수용액을 첨가한 지 30분 후 콜로이드 용액이 진회색에서 청록색, 청색, 자주색, 분홍색으로 변하는 것을 관찰하였다 (그림 II-1A). 콜로이드 용액이 KBr에 노출된 지 60분 후 최종적으로 주황색이 나타난다. KBr 농도는 50 mM이었고 은과 KBr의 몰 비는 ~ 6.8 이었다. 반응 중 은 나노 프리즘의 LSPR 효과를 모니터링하기 위해 은 나노 프리즘 용액의 스펙트럼을 확인하였다. 숙성 시간이 60분으로 증가함에 따라 평면 내 쌍극자 공명 피크는 830 nm에서 517 nm로 더 짧은 파장으로 이동하였다 (그림 II-1B). 스펙트럼의 파장 변화는 은 나노 프리즘이 특정 구조적 변화를 나타내기 때문에 TEM을 사용하여 은 나노 프리즘의 모양을 모니터링하였다. 그림 II-1C ~ 1F에서 다양한 반응 시간 동안 KBr에 노출된 은 나노 프리즘 시료의 TEM 사진을 볼 수 있다. 초기 반응 단계에서 은 나노 프리즘의 모서리는 무디어졌다. 모서리는 숙성 시간이 증가함에 따라 점점 더 둥글게 되어 결국 나노 구조가 편원 구형으로 변형된다. 이러한

관찰로 날카로운 모서리를 가진 은 나노 프리즘이 KBr의 존재 하에서 쉽게 분해될 수 있음을 확인하였다. 그러나 은 나노 프리즘은 KBr에 노출되었을 때 완전히 에칭되지 않았다. KBr에 의한 화학적 에칭은 은 나노 프리즘이 상대적으로 균일한 표면 에너지를 갖는 편원 구형으로 변형된 후에 종료되었다. 은 나노 프리즘 용액은 50 mM KBr (그림 II-2)의 존재 하에 24시간 동안 숙성 후 노란색으로 보였고, 더 이상의 색상 변화를 보이지 않았다.



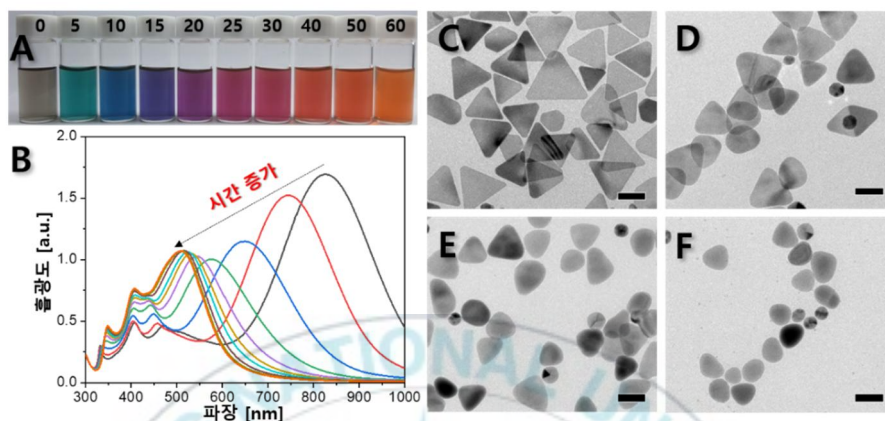


그림 II-1. (A) 상온의 KBr 용액에 0 ~ 60분 동안 노출된 은 나노 프리즘 수용액 사진. (B) 각 시료에 해당하는 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (C) 0분, (D) 10분, (E) 30분, (F) 60분 동안 KBr 용액에 노출된 후 은 나노 구조의 TEM 사진 (스케일 바 = 50 nm).

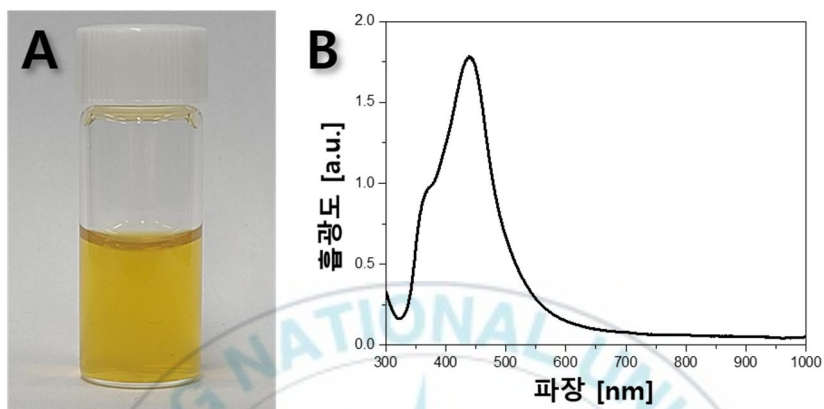


그림 II-2. 상온의 50 mM KBr 수용액에 60분 동안 노출된 은 나노 프리즘의 (A) 사진 및 (B) UV-Vis-NIR 스펙트럼.

단단한 하이드로겔은 이온 가교 결합된 알지네이트와 공유 가교 결합된 폴리아크릴아마이드의 두 가지 고분자 네트워크를 혼합하여 제조되었다.^[91] 첫 번째 단계에서 알긴산나트륨과 아크릴아마이드를 탈 이온수에 혼합하였다. 그런 다음 아크릴아마이드를 열개시제 (APS) 및 가교제 (MBAA)에 의한 공유 결합으로 가교시켰다. 이 과정까지 알지네이트는 잘 분산되었지만 가교 결합되지 않았다. 두 번째 단계에서는 알지네이트가 포함된 폴리아크릴아마이드 하이드로겔을 질산바륨 수용액에 담그고 알지네이트 사슬을 바륨 2가 양이온에 의해 가교시켜 투명하고 균질한 하이드로겔을 합성하였다. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 형성의 개략도는 그림 II-3에 나와 있다.

폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 FT-IR 스펙트럼을 얻어 알지네이트 하이드로겔과 폴리아크릴아마이드 하이드로겔의 스펙트럼을 비교하였다. 알지네이트 하이드로겔의 스펙트럼은 3250 cm^{-1} 근처에서 넓은 O-H 스트레칭 피크, 1590 cm^{-1} 에서 하나의 비대칭 COO^- 스트레칭 피크, 1410 cm^{-1} 에서 C-H 변형 피크 와 2개의 C-를 보여준다. O 스트레칭 피크는 그림 II-4에서 볼 수 있듯이 1020 및 935 cm^{-1} 에서 나타난다.^[91] 815 cm^{-1} 의 피크는 알지네이트의 특징이며 만누론 산에 해당한다.^[93] 폴리아크릴아마이드 하이드로겔의 스펙트럼은 N-H의 신축 진동에 해당하는 3330 및 3190 cm^{-1} 에서 스펙트럼을 보여준다.^[94] 스펙트럼은 2930 cm^{-1} (C-H 스트레칭), 1650 cm^{-1} (C=O 스트레칭), 1600

cm^{-1} (N-H 변형) 및 1120 cm^{-1} (NH_2 평면 내 진동)에서도 감지되었다.^[95] 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔의 스펙트럼은 각 성분의 스펙트럼 합으로 나타난다. 각각의 순수한 알지네이트와 폴리아크릴아마이드 하이드로겔은 변형시킬 때 쉽게 부서졌지만 IPN 하이드로겔은 파열없이 원래 길이의 2배까지 늘릴 수 있었고 너무 단단해서 파괴시킬 수 없었다. FT-IR 결과와 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 매우 향상된 기계적 특성으로 제조된 하이드로겔이 화학적으로 가교된 폴리아크릴아마이드와 이온적으로 가교된 알지네이트로 구성되어 있음을 확인하였다.^[43,96]



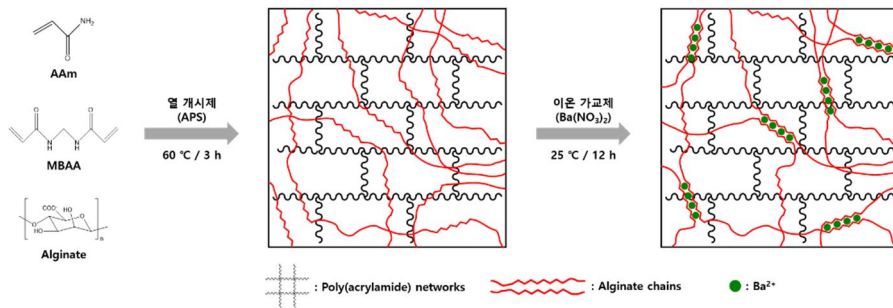


그림 II-3. IPN 구조를 갖는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 합성 과정의 개략도.

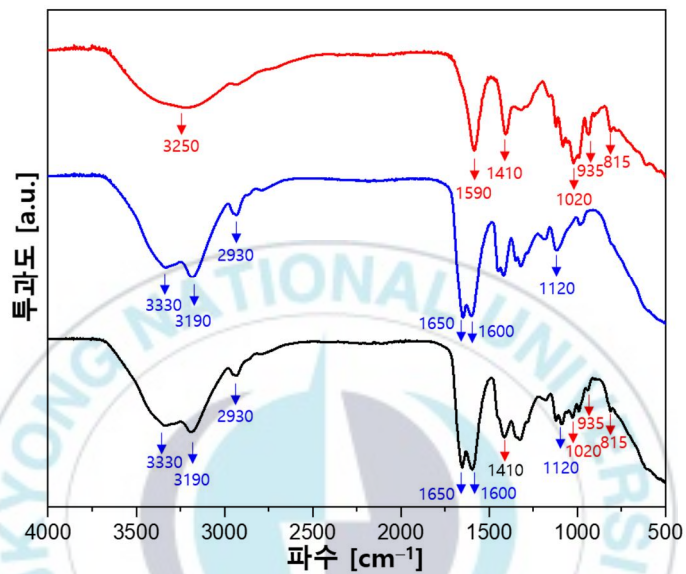


그림 II-4. 바륨-알지네이트 (빨간색), 폴리아크릴아마이드 (파란색)와 폴리아크릴아마이드/알지네이트 하이드로겔의 FTIR 스펙트럼.

은 나노 프리즘 / IPN 하이드로겔 하이브리드 나노 복합체는 수용액에 분산된 은 나노 프리즘을 IPN 하이드로겔의 반응 혼합물이 용해된 수용액에 첨가하여 쉽게 합성하였다. 순수한 IPN 하이드로겔은 투명하지만 하이브리드 하이드로겔은 파란색이다 (그림 II-5A, 5B). 합성 과정에서 은 나노 프리즘 대 IPN 하이드로겔의 중량비는 건조 상태에서 0.5 wt%로 고정되었다. 비율이 0.5 wt% 미만인 경우 하이브리드 하이드로겔은 육안 감지를 위한 선명한 색상을 표시할 수 없었다. 은 나노 프리즘이 함침된 후, 은 나노 프리즘의 응집체는 IPN 하이드로겔에서 관찰되지 않았으며, 은 나노 프리즘은 하이드로겔의 합성을 방해하지 않고 IPN 하이드로겔에 균일하게 함침되었음을 의미한다. 은 나노 프리즘의 콜로이드 용액이 원래 짙은 회색이었음을 감안할 때, 하이브리드 하이드로겔의 파란색은 하이브리드 하이드로겔 제조 과정 중에 은 나노 프리즘이 약간 에칭되었음을 나타낸다. 그림 II-5C의 스펙트럼은 평면 내 쌍극자 공명 피크 위치가 830 nm에서 732 nm로 이동했음을 보여준다.

은 나노 프리즘의 분해 경로를 알아 내기 위해 은 나노 프리즘이 함침된 각각의 알지네이트 및 폴리아크릴아마이드 하이드로겔을 합성하였다. 은 나노 프리즘이 함침된 알지네이트 하이드로겔은 기존의 은 나노 프리즘 콜로이드 용액과 거의 동일한 색상을 보였지만, 은 나노 프리즘이 함침된 폴리아크릴아마이드 하이드로겔은 파란색이었다 (그림 II-6A, 6B). 이러한 결과는 아크릴아마이드의 중합 및 가교 과정에서 은 나노 프리즘

이 약간 에칭되었다는 것을 의미한다. 폴리아크릴아마이드 중합에서 개시제로 사용된 APS가 은 나노 프리즘을 약간 손상시켰다고 추측하였다. APS는 상온에서 안정하지만 60℃ 이상의 온도에서는 분해되어 황산염 라디칼 음이온을 형성한다.^[97,98] 황산 라디칼 음이온은 반응성이 높기 때문에 은 나노 프리즘의 모서리 부분을 에칭하여 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액의 색상 변화가 진회색에서 파란색으로 관찰되었다.^[90] 과 황산염이 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액의 색상 변화에 영향을 미쳤다는 것을 확인하기 위해 APS를 은 나노 프리즘 용액에 첨가하고 용액을 60℃에서 숙성하였다. 그림 II-6C, 6D에서 볼 수 있듯이 어두운 회색 용액은 60분 후에 파란색으로 변했다.

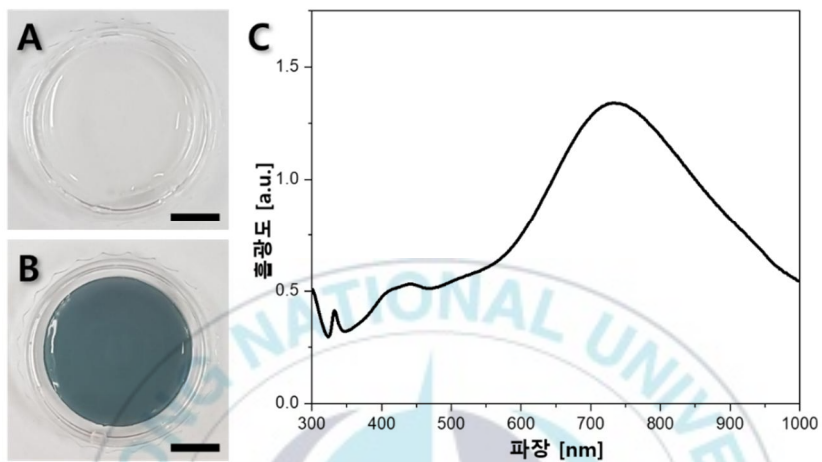


그림 II-5. (A) 순수 IPN 하이드로겔과 (B) 은 나노 프리즘이 함침된 하이브리드 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm). (C) 은 나노 프리즘이 함침된 하이브리드 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼.

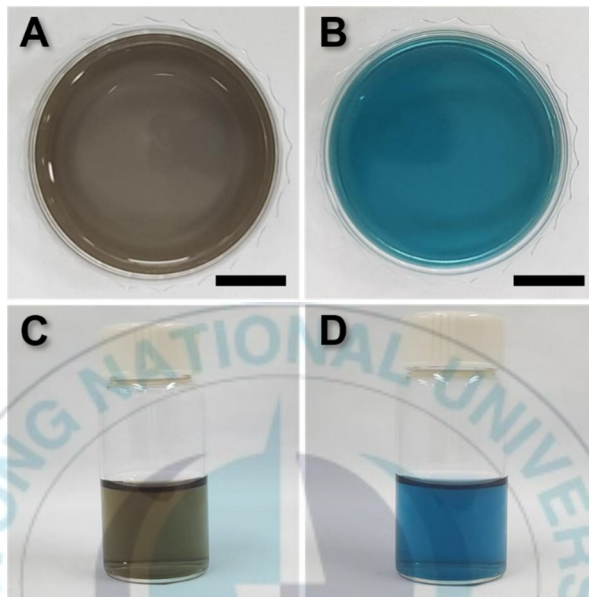


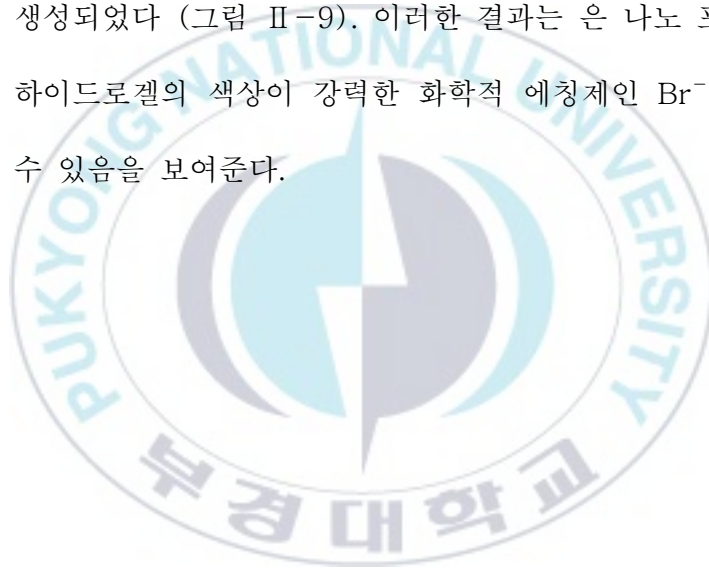
그림 II-6. (A) 은 나노 프리즘이 함침된 바륨-알지네이트 하이드로 겔과 (B) 폴리아크릴아마이드 하이드로겔의 사진. 60℃에서 60분 동안 숙성시킨 후 (C) 순수 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액과 (D) APS를 포함한 은 나노 프리즘 콜로이드 수용액의 사진.

은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔을 60℃의 오븐에서 2시간 동안 건조하면 하이드로겔 내부의 수분이 증발하고 하이드로겔이 수축된다. 그림 II-7A, 7B에서 볼 수 있듯이 하이드로겔은 건조 후 초기 두께의 1/4로 감소하였다. 하이드로겔은 수분이 증발한 후 색이 눈에 띄게 변하지 않았다. 숙성 과정에서 은 나노 프리즘의 LSPR 특성의 변화를 모니터링하기 위해 건조 전후에 시료의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 확인했다. 건조 과정에서 하이드로겔의 부피가 감소했기 때문에 스펙트럼 피크의 강도는 증가하는 경향이 있었다. 그러나 은 나노 프리즘의 평면 내 쌍극자 공명 피크는 거의 변하지 않았다 (그림 II-7C). 이러한 결과는 하이드로겔에 함침된 은 나노 프리즘이 건조 과정에서 분해되거나 응집되지 않았음을 의미한다.

건조된 하이브리드 하이드로겔 시료를 상온에서 50 mM KBr 수용액에 담그면 KBr 수용액에 의해 빠르게 부풀어 오른다. 하이브리드 하이드로겔 내부의 은 나노 프리즘은 그림 II-8A에서 볼 수 있듯이 60분 이내에 청색에서 보라색, 붉은 오렌지색으로 색상 변화를 보였다. 은 나노 프리즘의 UV-Vis-NIR 스펙트럼으로 LSPR 특성을 모니터링했다. 은 나노 프리즘의 면내 쌍극자 공명 피크는 KBr 수용액에서 숙성됨에 따라 더 짧은 파장으로 이동하는 경향이 있다 (그림 II-8B). 면내 쌍극자 공명 피크의 파장 변화는 숙성 시간에 따라 그림 II-8C에 나타나 있으며, 여기서 파장의 변화량은 숙성 시간이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증

가하는 것으로 나타났다. 30분 이하의 범위에서 하이브리드 하이드로겔은 파란색에서 보라색으로 색상 변화를 나타냈다. 30분 후, 시료는 약간 감소한 파장 변화량을 보이며 마지막으로 붉은 오렌지색을 나타냈다.

KBr 용액이 하이브리드 하이드로겔의 특정 영역에 증착되었을 때 KBr 용액이 접촉하는 영역은 다른 색을 나타냈다. KBr 용액을 사용하여 하이브리드 하이드로겔에 글을 쓸 때 하이브리드 하이드로겔 표면에 특정 문자가 생성되었다 (그림 II-9). 이러한 결과는 은 나노 프리즘이 함유된 IPN 하이드로겔의 색상이 강력한 화학적 에칭제인 Br^- 에 의해 쉽게 변형될 수 있음을 보여준다.



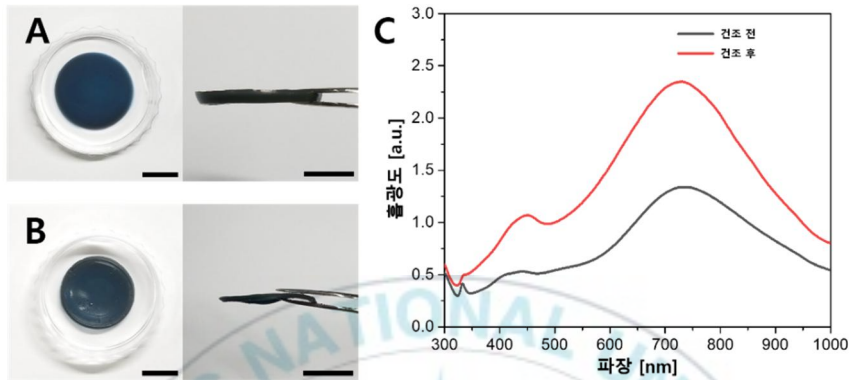


그림 II-7. 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 (A) 건조하기 전 사진과 (B) 60°C 오븐에서 2시간 동안 건조 한 후 사진 (스케일 바 = 1 cm). (C) 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 건조 전, 후의 UV-Vis-NIR 스펙트럼.

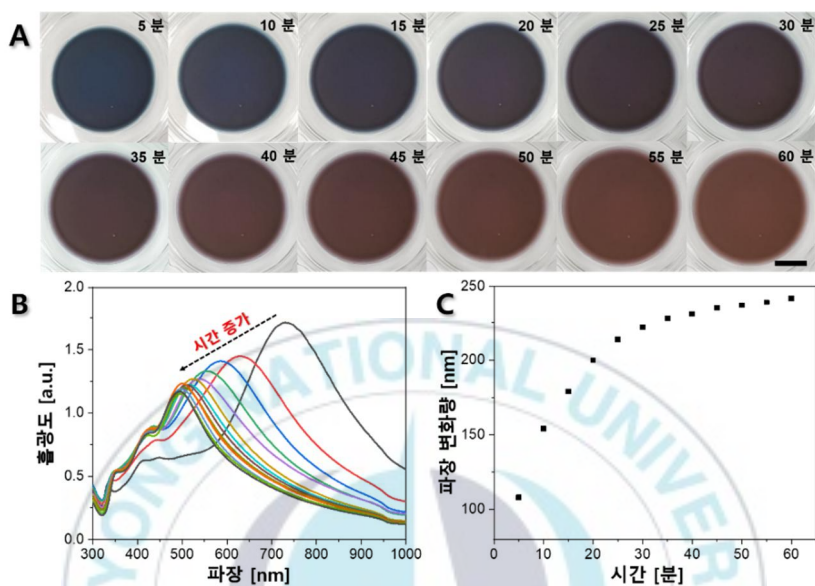


그림 II-8. 상온에서 50 mM의 KBr에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함유된 하이드로겔의 (A) 사진과 (B) UV-Vis-NIR 스펙트럼 (스케일 바 = 1 cm). (C) 시간에 따라 나타낸 스펙트럼의 파장 변화량.



그림 II-9. KBr 수용액으로 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔에 “PKNV” 라는 글자를 쓴 후 사진 (스케일 바 = 1 cm).



이전 연구는 수용액에서 은 나노 프리즘의 화학적 에칭 반응 속도가 에칭제 용액 농도에 따라 달라진다는 것을 보여주었다.^[71,99] 에칭제 용액의 농도가 증가하면 색상 변화율이 증가한다. 따라서 숙성 시간을 고정시키면 하이브리드 하이드로겔의 색상은 하이드로겔을 담근 수용액의 Br^- 농도에 크게 영향을 받을 것으로 예상했다. 이 가설을 테스트하기 위해 건조된 하이브리드 하이드로겔 시료를 0.01 ~ 100 mM 범위의 KBr 수용액에 담갔다. 그림 II-10A에서 볼 수 있듯이, 상온의 KBr 수용액에서 20분 동안 숙성했을 때 하이브리드 하이드로겔 시료는 수용액의 Br^- 농도에 따라 파란색에서 보라색까지 뚜렷한 색상을 나타냈다. 숙성 시간이 20분 미만이거나 20분 이상이면 Br^- 농도에 따른 이러한 뚜렷한 색 변화가 관찰되지 않았다. 은 나노 프리즘의 평면 내 쌍극자 공명 피크는 Br^- 농도가 증가함에 따라 점차 더 짧은 파장으로 이동했다 (그림 II-10A). 20분에서의 면내 쌍극자 공명 피크의 파장 변화는 그림 II-10B에서 Br^- 농도의 로그 함수로 표시된다. 여기서, 파장 변화량은 넓은 범위 (0.01 ~ 100 mM)에서 Br^- 의 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 그림 II-10B의 실험 결과에 0.01 ~ 100 mM의 Br^- 농도 범위에서 선형 피팅을 적용하면 방정식 $y = 48.1x + 126.2$ 가 산출되었다. 여기서 y 는 파장 변화량, x 는 Br^- 농도의 로그 값이다. 이러한 결과는 은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔의 색상이 수용액에서 Br^- 의 농도를 조작함으로써 변할 수 있음을 보여준다. 따라

서 하이브리드 하이드로겔이 수용액에서 Br^- 를 검출하기 위한 플라즈모닉 센서로 사용될 수 있다고 제안하였다. Br^- 에 의한 은 나노 프리즘의 화학적 에칭 반응은 비가역적이기 때문에 은 나노 프리즘이 함침된 하이브리드 하이드로겔은 재사용이 불가능하다. 그러나 본 감지 방법은 시간이 오래 걸리는 시료 준비와 복잡한 기기가 필요 없으며 휴대할 수 있다. 따라서 현장 감지에 적합하며 비용 효율적인 감지 도구가 될 수 있다.

Br^- 농도가 고정된 경우 외부 온도가 은 나노 프리즘의 화학적 에칭에 영향을 미칠 수 있다. 즉, 각기 다른 온도에서 숙성된 Br^- 를 포함하는 은 나노 프리즘 용액은 다른 색 변화율을 보였다. 이러한 관찰은 은 나노 프리즘 에칭 반응에 대한 아레니우스 방정식의 관점에서 이해할 수 있다. 하이브리드 하이드로겔 시료는 고온에서 상대적으로 빠른 색상 변화율을 나타냈다. 그러나 고온의 숙성에서는 시료가 Br^- 농도에 따라 뚜렷한 색상을 표시할 수 있는 최적의 조건을 찾기가 매우 어려웠으며 센서 감도에 부정적인 영향을 미쳤다. 따라서 감지 플랫폼은 상온에서 작동하도록 설계되었다. 상온 절차는 전력 소비가 적고 특수 장비가 필요하지 않기 때문에 상업용 응용 분야에서 유용하다.^[100]

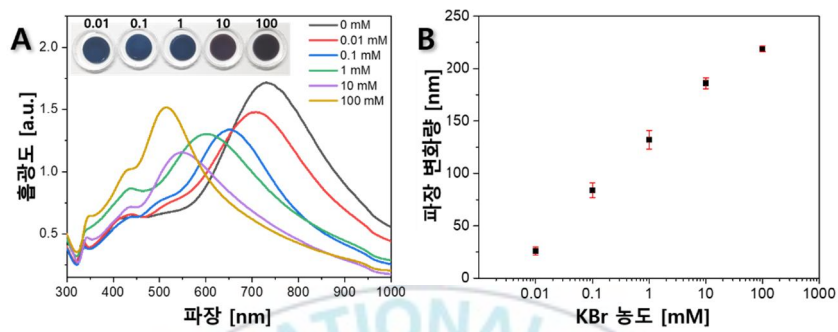


그림 II-10. (A) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진과 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (B) KBr 농도에 따라 나타난 스펙트럼의 파장 변화량.

은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔 기반 감지 플랫폼의 경우 높은 선택성을 나타내기 위해 하이드로겔은 Br^- 이외의 이온에 노출될 때 초기 파란색을 유지해야 한다. 감지 플랫폼의 선택성 테스트를 여러 가지 이온으로 진행하였다. 그림 II-11은 마그네슘아세트산, 질산칼륨, 질산바륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 질산칼슘의 수용액에서 숙성된 하이드로겔 시료의 테스트 결과를 보여준다. 이온 농도가 100 mM로 2배 증가한 경우에도 하이브리드 하이드로겔은 60분 후 원래의 파란색을 유지하였다 (그림 II-11A). 그림 II-11B는 평면 내 쌍극자 공명 피크의 파장의 변화량을 보여준다. 관찰된 변화는 KBr이 있을 때만 두드러졌다. 또한 불화칼륨, 염화칼륨과 아이오딘화칼륨을 포함한 다른 할로겐화물 용액에 관한 하이브리드 하이드로겔의 반응을 조사하였다. KBr 용액과 달리 불화칼륨 및 염화칼륨 용액은 하이드로겔 시료에 거의 영향을 미치지 않았다 (그림 II-12). 아이오딘화칼륨이 있는 경우 하이드로겔의 색이 약간 변했지만, 은 나노 프리즘의 LSPR의 눈에 띄는 변화는 KBr이 있는 경우에만 관찰되었다 (그림 II-12). 과산화수소 및 황산염 라디칼 음이온과 같은 다른 강력한 화학 에칭제에 노출되면 은 나노 프리즘의 모든 부분이 빠르게 분해되고 은 나노 프리즘 용액은 뚜렷한 색상 변화 없이 60분 후에 거의 무색으로 변했다. 이러한 결과는 은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔 기반의 감지 플랫폼이 높은 선택성을 가진 Br^- 검출에 사용될 수 있음을 의미한다.

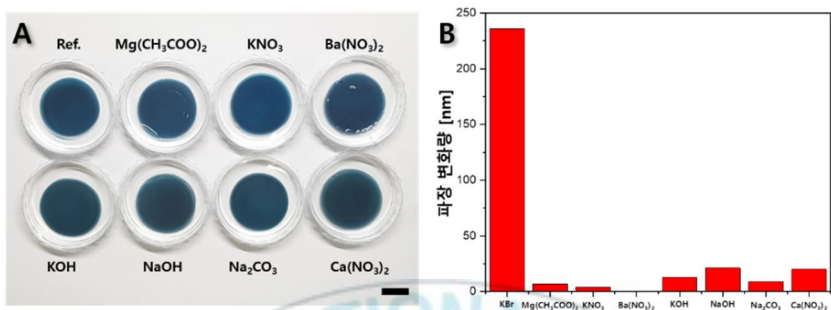


그림 II-11. (A) 상온에서 다양한 이온 (100 mM, 60분)에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm)과 (B) 스펙트럼의 파장 변화량.

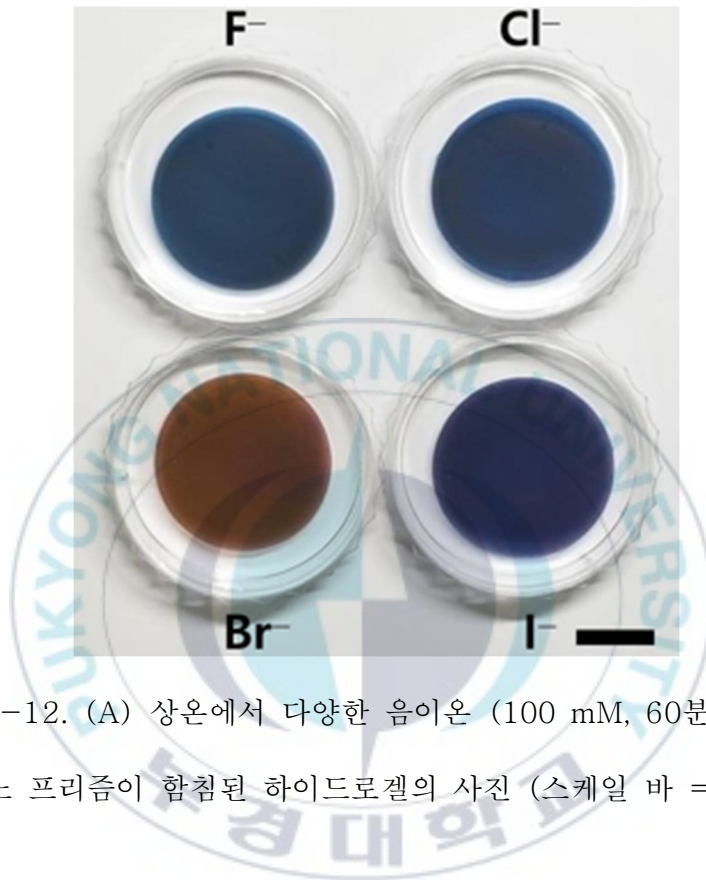


그림 II-12. (A) 상온에서 다양한 음이온 (100 mM, 60분)에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm).

특히 건조 상태에서 은 나노 프리즘을 포함하는 IPN 하이드로겔은 상온에서 3개월 이상 원래의 청색을 유지했다 (그림 II-13A). 그림 II-13B는 상온에서 3개월 숙성 전후의 하이브리드 하이드로겔의 UV-vis-NIR 스펙트럼을 보여준다. 숙성 과정에서 스펙트럼 피크의 강도는 약간 증가했다. 하이드로겔 내부에 남아있는 수분의 완전한 증발로 인해 하이드로겔의 부피가 약간 감소했기 때문이다. 그러나 은 나노 프리즘의 LSPR 특성은 3개월 동안 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 건조된 하이드로겔 내부의 은 나노 프리즘이 일반적인 조건에서 안정적임을 알 수 있다. 3개월 동안 숙성된 하이드로겔을 탈 이온수에 하루 동안 담그면 부풀어 오르고 크기가 거의 초기 상태로 회복되었다 (그림 II-13C). 3개월 숙성 전후의 하이브리드 하이드로겔 시료의 평형 수분 흡수율과 팽윤비를 측정하고 표 II-1에 요약하였다. 결과적으로 하이브리드 하이드로겔의 수분 흡수율과 팽윤 거동이 3개월 동안 거의 변하지 않았음을 보여준다.

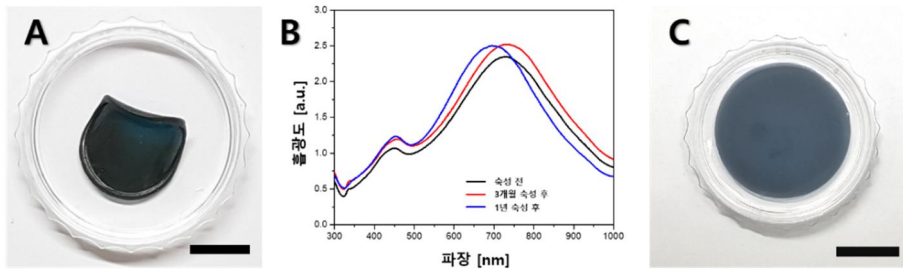


그림 II-13. (A) 상온에서 3개월 동안 숙성시킨 후의 은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm). (B) 숙성시키기와 상온에서 3개월, 1년 동안 숙성된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (C) 물에 팽윤된 3개월 숙성된 하이드로겔의 사진 (스케일 바 = 1 cm).

	숙성 전 순수 하이드로겔	숙성 전 하이브리드 하이드로겔	3개월 숙성 후 하이브리드 하이드로겔
수분 흡수 비율 ($= \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$) W_s : 팽윤된 하이드로겔의 무게 W_d : 건조된 하이드로겔의 무게	752 %	729 %	727 %
팽윤비 - 지름 ($= \frac{D_s - D_d}{D_d} \times 100$) D_s : 팽윤된 하이드로겔의 지름 D_d : 건조된 하이드로겔의 지름	43 %	33 %	33 %
팽윤비 - 두께 ($= \frac{T_s - T_d}{T_d} \times 100$) T_s : 팽윤된 하이드로겔의 두께 T_d : 건조된 하이드로겔의 두께	300%	300 %	300 %

표 II-1. 탈 이온수에서 팽윤시킨 후 IPN 하이드로겔의 평형 수분 흡수 및 팽윤 비율. (21 mm의 지름, 1 mm의 두께를 갖는 건조된 원형 판 모양의 하이드로겔 시료 0.22 g을 상온의 과량의 탈 이온수에 담가 24시간 후 측정하였다.)

3개월 숙성하여 팽윤된 하이드로겔 시료를 60℃에서 2시간 동안 오븐에서 건조시킨 후 상온에서 50 mM KBr 수용액에 담그면 하이브리드 하이드로겔은 숙성되지 않은 시료와 거의 동일한 색상 변화를 나타냈다. 특히, 해당 UV-Vis-NIR 스펙트럼에서 평면 내 쌍극자 공명 피크의 전형적인 파장 변화량을 나타냈다 (그림 II-14A). 그림 II-14B는 KBr 용액에서 반응 시간에 따른 평면 내 쌍극자 공명 피크의 파장 변화량을 보여준다. 3개월 된 시료에서 얻은 파장 변화량은 숙성되지 않은 하이드로겔 시료에서 얻은 값과 거의 동일했다. 또한, 3개월 숙성된 하이브리드 하이드로겔 시료를 상온에서 0.01 ~ 100 mM 범위의 다양한 KBr 농도의 수용액에 담그면 하이드로겔은 Br^- 의 농도에 따라 뚜렷한 스펙트럼 변화를 나타냈다. 그림 II-14C는 Br^- 농도가 증가함에 따라 면내 쌍극자 공명 피크가 더 짧은 파장으로 이동했음을 보여준다. 20분 후 평면 내 쌍극자 공명 피크의 파장 변화는 그림 II-14D에서 Br^- 농도의 로그 함수로 표시된다. 3개월 된 시료의 파장 변화량은 숙성되지 않은 하이드로겔 시료에서 얻은 값과 거의 동일했다. 이러한 결과는 은 나노 프리즘이 함침된 IPN 하이드로겔 시료가 눈에 띄는 분해 없이 3개월 동안 일반적인 조건에서 보관될 수 있으며 숙성된 시료가 Br^- 감지에 성공적으로 사용될 수 있음을 보여준다. 결과적으로, 이러한 연구 결과는 은 나노 프리즘이 함침된 견고한 하이드로겔 기반의 고체 형태 감지 플랫폼이 우수한 장기 안정성을 가진다는 것을 의미하므로 실제 응용 분야에서 사용하기

에 적합하다.

제안된 방법의 실제 적용을 평가하기 위해 0.01 ~ 100 mM 범위의 KBr 농도로 실제 물 시료 (탈 이온수 대신 수돗물)에 건조된 하이드로 겔 시료를 담갔다. 수돗물에서 Br^- 은 이온 크로마토그래피 분석에서 검출되지 않았다. 상온에서 KBr 용액에서 20분 동안 숙성시킨 후, 하이브리드 하이드로겔의 스펙트럼과 실제 물 시료를 사용하여 획득한 면내 쌍극자 공명의 파장 변화량을 그림 II-15A, 15B에 나타내었다. 은 나노프리즘의 평면 내 쌍극자 공명 피크는 Br^- 농도가 증가함에 따라 점점 더 짧은 파장으로 이동했으며 파장 변화량은 Br^- 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 그림 II-15B의 실험 포인트에 0.01 ~ 100 mM까지의 Br^- 농도 범위에서 선형 피팅을 적용하면 방정식 $y = 50.7x + 130.2$ 를 얻을 수 있다. 여기서 y 는 파장 변화량, x 는 Br^- 농도의 로그 값이다. 이러한 결과는 탈 이온수 (그림 II-10)를 사용하여 얻은 결과와 매우 유사하여 하이브리드 하이드로겔을 기반으로 한 감지 플랫폼의 잠재적인 적용이 유망함을 의미한다.

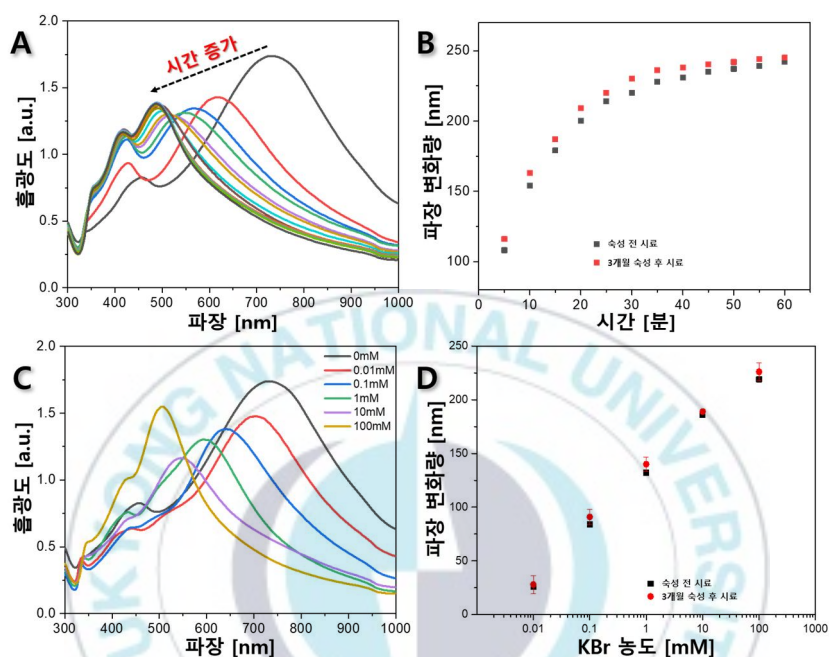


그림 II-14. (A) 상온에서 50 mM KBr에 노출시킨 3개월 숙성된 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼과 (B) 시간에 따라 나타낸 스펙트럼의 파장 변화량. (C) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 3개월 숙성된 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼과 (D) KBr 농도에 따라 나타낸 스펙트럼의 파장 변화량.

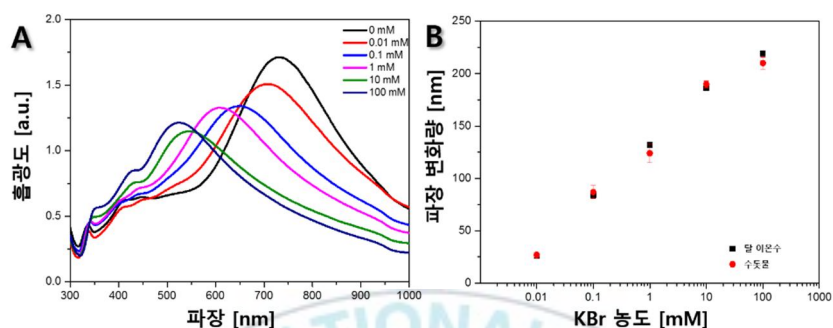
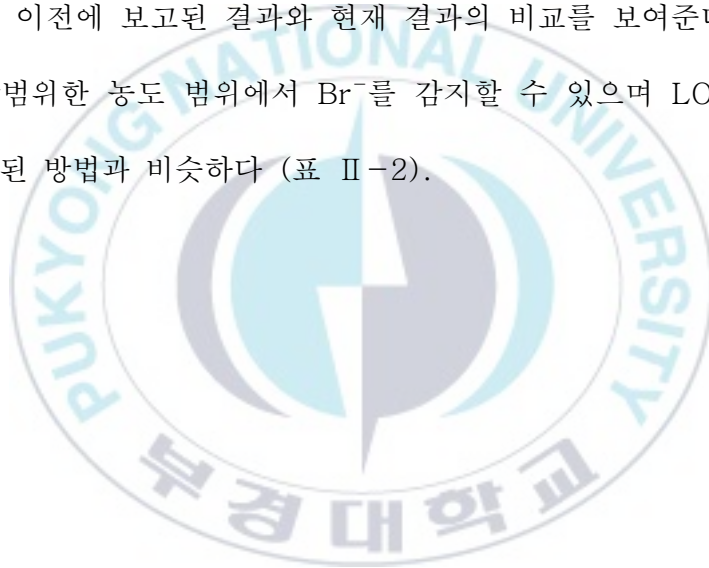


그림 II-15. (A) 상온에서 20분 동안 다양한 농도의 KBr 용액에 노출시킨 은 나노 프리즘이 함침된 하이드로겔의 UV-Vis-NIR 스펙트럼. (B) KBr 농도에 따라 나타낸 스펙트럼의 파장 변화량. (본 실험에서 각 농도의 KBr 용액은 탈 이온수 대신 실제 물 시료 (수돗물)를 사용하여 제조되었다.)

고체상의 은 나노 프리즘 기반 센서는 다른 모니터링 시스템에 비해 여러 가지 장점을 제공한다. 민감하고 선택적이며 생산 및 사용이 쉬우며 친환경적이며 취급이 안전하며 장기간 안정적이다. 또한 감지 방법은 복잡한 시료 전처리 및 정교한 장비 없이 휴대할 수 있고 일회용이어서 수돗물과 같은 실제 응용 분야에서 Br^- 검출을 위한 육안 관찰을 기반으로 하는 현장 진료 분석에 사용할 수 있다. 표 II-2는 수용액에서 Br^- 감지에 대해 이전에 보고된 결과와 현재 결과의 비교를 보여준다. 현재 시스템은 광범위한 농도 범위에서 Br^- 를 감지할 수 있으며 LOD 값은 이전에 보고된 방법과 비슷하다 (표 II-2).



감지 형태	감지 범위	검출 한계	Ref.
전기화학적	0 to 40 mM	3.9×10^{-2} mM	[73]
플라즈몬	0.99×10^{-3} to 5.66×10^{-3} mM	1.7×10^{-3} mM	[84]
전기화학적	1.6×10^{-2} to 1.0×10^2 mM	1.0×10^{-2} mM	[101]
플라즈몬	0 to 1.3×10^{-1} mM	4.0×10^{-2} mM	[102]
분광 광도법	1.0×10^{-2} to 6.0×10^{-2} mM	5.0×10^{-2} mM	[103]
전기화학적	1.0×10^{-3} to 1.0×10^2 mM	1.6×10^{-2} mM	[104]
플라즈몬	1.0×10^{-2} to 1.0×10^2 mM	1.0×10^{-2} mM	본 연구

표 II-2. 최근 보고된 수용액에서의 브롬화물 이온 검출 시스템의 비교. [73,84,101-104]

II-4. 결론

은 나노 프리즘의 매혹적인 LSPR 기능을 기반으로 한 고체상 플라즈모닉 감지 플랫폼은 수용액에서 Br^- 를 검출하기 위해 개발되었다. 은 나노 프리즘이 용액에서 응집되거나 변형되는 기존의 문제를 해결하기 위해 은 나노 프리즘은 화학적으로 가교된 폴리아크릴아마이드와 이온 가교된 알지네이트로 구성된 생체 적합성 하이드로겔에 함침되었다. 하이드로겔이 Br^- 수용액에 노출되었을 때, 색상 및 스펙트럼의 변화가 Br^- 농도와 높은 연관성이 있는 것으로 관찰되었으며, 그 관계는 수용액에서 Br^- 의 선택적이고 민감한 감지를 가능하게 했다. 하이브리드 하이드로겔은 은 나노 프리즘의 눈에 띄는 분해 없이 3개월 동안 일반적인 환경에서 보관될 수 있으며, 숙성된 시료는 Br^- 감지에 성공적으로 사용될 수 있다. 이 연구에서 개발된 고체상 플라즈모닉 감지 플랫폼은 0.01에서 100 mM까지 넓은 감지 범위를 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 사용하기 쉽고, 친환경적이며, 육안 감지가 가능하며, 장기간 안정적이라는 점을 포함하여 기존 감지 시스템에 비해 장점을 제공한다. 본 연구 결과는 이 고체상 감지 플랫폼이 의료 진단 및 화학 모니터링에 이르기까지 다양한 응용 분야에서 수용액에서의 Br^- 를 감지하기 위한 현장 진료 플랫폼으로 사용될 수 있음을 시사한다.

제 III장 IPN 하이드로겔 파이버 기반
수분 감응형 액추에이터의 합성과 응용



III-1. 서론

하이드로겔은 친수성의 고분자 사슬로 구성된 3차원 구조의 가교된 네트워크이다. 생체적합성을 가진 하이드로겔은 유연하고 부드러워 쉽게 변형할 수 있으며, 물에 의해 가역적으로 팽윤될 수 있는 특성으로 약물 전달체,^[105-107] 조직 공학,^[108-110] 센서,^[10,11,111] 그리고 액추에이터^[112-116] 등 다양한 분야에 활용되고 있다. 최근 하이드로겔의 열,^[117] 빛,^[118] pH,^[12] 전기,^[13] 자기장,^[14] 이온,^[119] 수분^[120] 등 외부의 자극에 의해 가역적으로 형태가 고정되거나 회복되는 스마트 거동에 관심이 집중되고 있다. 이러한 스마트 거동을 활용하여 생의학,^[121] 소프트 로보틱스,^[113] 인공 근육,^[114] 센서^[64] 등의 적용 분야에 형상 기억 하이드로겔과 하이드로겔 액추에이터에 관한 연구가 점점 증가하고 있다.

형상 기억 하이드로겔은 외부의 자극에 반응하여 가역적으로 결합이 형성되거나 끊어지는 특성을 이용해 일시적으로 형태가 고정되고, 원래의 형태로 다시 회복될 수 있다. 일반적으로 이러한 특성을 갖기 위해 네트워크 중 일부는 초기 형태를 유지하기 위한 화학적 결합과 같은 영구적인 결합을 형성하고, 일부는 일시적인 형태를 유지하기 위해 이온 결합, 수소 결합과 같은 가역적인 결합을 형성한다.^[122,123] 한가지 고분자 네트워크로 이루어진 대부분의 하이드로겔은 형상 기억 기능을 갖기 위해 약한 기계적 특성을 가진다.^[124] 따라서 하이드로겔의 기계적 물성을 향상

시킴을 위해 두 가지 이상의 고분자 네트워크로 형성된 형상 기억 하이드로겔 연구가 진행되고 있다.^[91,125,126] 특히, 공유 결합과 이온 결합을 하는 두 가지 고분자 네트워크로 구성된 IPN 하이드로겔은 공유 결합을 하는 두 개의 고분자 네트워크로 구성된 하이드로겔보다 우수한 기계적 강도를 보여준다.^[13,91,96,124]

많은 하이드로겔 액츄에이터는 형상 기억 특성을 활용하여 다양한 외부의 자극에 감응하여 수분을 방출하거나 흡수하게 되고 이로 인해 팽윤되거나 수축되며 작동하게 된다. 특히, 수분에 감응하는 거동은 친환경적이며 자연에서 널리 사용되고 있어,^[127] 최근 수분에 의해 작동하는 고분자 액츄에이터 연구가 활발히 진행되고 있다.^[128-132] 액츄에이터를 다양한 응용 분야에 적용하기 위해서는 빠른 반응 속도와 조절 가능한 변형이 필수적 조건이다. 따라서 수분에 감응하는 액츄에이터는 높은 형태 고정률과 형태 회복률, 형태 회복 속도를 가져야 한다. 뛰어난 성능과 함께 우수한 기계적 물성을 가지는 액츄에이터를 제조하는 것은 소프트 액츄에이터 분야의 해결 과제이다.

하이드로겔의 구조는 재료의 기계적 성질뿐 아니라 제조된 하이드로겔의 형상과도 관련 있다. 특히, 1차원 (1D)의 선형 형태의 하이드로겔 파이버는 다른 형태에 비해 더 작은 단면적^[51,133-135]과 더 빠른 물질 교환 능력^[133,135,136]의 이점을 가지기 때문에 액츄에이터 제조를 위한 형상에 선정될 수 있다. 따라서 하이드로겔 파이버 기반의 액츄에이터를 개발하

기 위해 전기 방사,^[136] 직접 잉크 쓰기 방법,^[137] 미세 유체 방사^[51] 등의 하이드로겔 파이버 제조 방법이 연구되고 있다. 그러나 이와 같은 방법들을 위해서는 특별한 장비가 필요하거나 1D의 파이버 형태를 유지하기 위해 즉각적인 가교 과정이 필요하므로 한계가 있다.

본 연구에서는 수분에 감응하는 형상 기억 특성을 가진 하이드로겔 파이버를 기반으로 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 개발하였다. 폴리아크릴아마이드의 공유 가교 결합과 알지네이트의 이온 가교 결합으로 구성된 상호침투 고분자 망상구조 (Interpenetrating polymer network, IPN)의 하이드로겔 파이버는 튜브를 틀로 사용하여 간단한 방법으로 제조되었다. 본 연구에서 합성된 하이드로겔 파이버는 주변의 수분에 감응하여 뛰어난 형상 기억 성능을 가지면서 반복 테스트에도 초기의 성능을 그대로 유지할 수 있는 우수한 기계적 물성을 보여준다. 이러한 IPN 하이드로겔 파이버의 특성을 활용하여 파이버 형상의 수분 감응형 액츄에이터를 설계하였다. 제조된 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 변형시킨 상태에서 상온에서 건조되어 일시적인 형태로 고정될 수 있으며, 이후 주변의 수분에 의해 다시 원래의 형태로 회복되는 거동을 보였다. 따라서 본 연구에서는 습식 상태의 하이드로겔 파이버를 미리 연신시켜 건조해 형태가 일시적으로 고정된 파이버를 제조하여 액츄에이터로 적용하였다. 파이버 액츄에이터는 주변의 수분을 흡수하면서 파이버에 저장된 수축 응력이 작용하여 초기의 형태로 회복하며 작동한다.

본 연구에서 설계한 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 다른 연구에 비해 몇 가지 장점이 있다. 첫째, 하이드로겔 제조에 사용된 폴리아크릴아마이드는 생체 적합성 재료이며, 알지네이트는 갈조류에서 추출한 천연 바이오 고분자이다.^[32] 따라서 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 친환경적이며, 바이오 액츄에이터로 적용할 수 있다. 또한, 짧은 작동 시간과 뛰어난 형태 고정률, 형태 회복률을 필요조건으로 가진 액츄에이터에 적합한 성능을 보여주며, 반복 사용 테스트에도 기존의 성능과 눈에 띄는 차이가 없었다. 마지막으로, 본 연구에서 개발한 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 1D의 선형 형태의 파이버를 특별한 장비 없이 튜브를 틀로 하여 합성할 수 있었으며, 제조된 하이드로겔 파이버를 연신시켜 건조하는 간단한 방법으로 수축 응력을 하이드로겔에 저장해 액츄에이터의 구동력으로 적용할 수 있다. 그러므로 본 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 주변의 수분에 감응하여 작동될 수 있어 다양한 응용 분야에 잠재적인 가능성을 가진다.

III-2. 실험방법

III-2.1. 시약 및 기기

알긴산나트륨 (Sodium alginate), 아크릴아마이드 (C_3H_5NO), 과황산 암모늄 ($(NH_4)_2S_2O_8$, APS), N,N' -메틸렌비스아크릴아미드 (N,N' -methylenebis(acrylamide), MBAA), N,N,N',N' -테트라메틸에틸렌디아민 (N,N,N',N' -Tetramethylethylenediamine, TEMED), 에탄올 (C_2H_5OH), 그리고 아이소프로필 알코올 (C_3H_8O)은 미국 Aldrich 사 제품을 사용하였다. 염화칼슘 ($CaCl_2$)은 일본 Shinyo Pure Chemicals 사 제품을 사용하였으며, 염색에 사용된 메틸 오렌지 (Methyl orange)는 일본 Yakuri Pure Chemicals 제품을 사용하였다. 합성에서 사용된 탈 이온 수 (AH365-4)는 대한민국의 SK Chemicals 사 제품을 사용하였다.

III-2.2. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 합성

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버는 2단계 과정으로 합성되었다.^[138] 20 mL 바이알에 1.8 g 아크릴아마이드와 0.05 g 알긴산나트륨을 탈 이온수에 함께 녹여 각각 36 wt%, 1 wt%의 균일하고 투명한 수용액 5 g을 제조한다. 이어서 MBAA (아크릴아마이드 대비 0.1 wt%)를 가교제로 첨가하고, 열개시제로 APS (아크릴아마이드 대비 1 wt%), 폴리아크릴아마이드의 가교 촉진제로서 5 μ L TEMED를 첨가하여 균일한 용액을 제조하였다. 제조된 수용액을 주사기를 사용하여 내경 1 mm, 길이 12 cm의 PTFE (poly(1,1,2,2-tetrafluoroethylene) 튜브에 주입하고 상온에서 1시간 동안 두어 아크릴아마이드를 경화시켜 폴리아크릴아마이드/알긴산나트륨 하이드로겔 파이버를 합성하였다. 두 번째 단계에서 하이드로겔 파이버를 튜브에서 꺼내 알지네이트에 대한 이온 가교제로 0.5 M 염화칼슘 수용액에 3시간 동안 침지하였다. 이 과정에서 알긴산나트륨은 칼슘 2가 양이온에 의해 가교되어 폴리아크릴아마이드/칼슘알지네이트 하이드로겔 파이버가 합성되었다. 이후 합성된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버를 탈 이온수로 세척하여 미반응 잔류물을 제거하였다. 하이드로겔 파이버를 3일 동안 12시간 마다 탈 이온수를 교체하는 세척 과정 후에 탈 이온수에 담가 보관하였다.

Ⅲ-2.3. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 액츄에이터 응용

하이드로겔 파이버 액츄에이터 응용 연구를 위해, 미리 연신시켜 건조된 파이버를 다음과 같은 방법으로 준비한다. 탈 이온수에 보관된 하이드로겔 파이버 시료를 클램프에 팽팽하게 고정한다 (6 cm). 하이드로겔 파이버가 초기에 고정된 길이의 3배 (18 cm)가 되도록 클램프를 조작한다. 하이드로겔 시료가 충분히 건조될 수 있도록 상온에서 1시간 동안 기다린 후, 클램프에서 시료를 꺼낸다. 여러 가지 액츄에이터 응용 연구를 위해 연신시켜 건조된 파이버를 적절한 크기로 잘라내어 양 말단을 고정 한 후 실험을 진행하였다.

Ⅲ-2.4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 물-알코올 혼합물에서의 수분 함량 감지 센서 응용

하이드로겔 파이버를 기반으로 한 수분 함량 감지 센서 연구를 위해, 이전 실험과 유사하게 미리 연신시켜 건조된 파이버를 제조하였다. 하이드로겔 파이버 시료를 팽팽하도록 클램프에 고정한다 (6 cm). 하이드로겔 파이버가 고정시킨 길이의 2배 (12 cm)가 되도록 클램프를 조작한다. 시료가 완전히 건조될 수 있도록 상온에서 1시간 동안 기다려 시료를 얻는다. 상온에서 다양한 부피 비율의 물-에탄올 혼합물과 물-아이소프로필 알코올 혼합물에 준비된 시료를 함침시킨다. 40분 뒤 하이드로겔 파이버를 물-알코올 혼합물에서 꺼내 길이를 측정하였다.

III-3. 결과와 토의

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 이전에 보고된 것과 유사한 2단계 방법으로 제조되었다.^[138] 첫 번째 단계에서 아크릴아마이드와 알긴산나트륨을 탈 이온수에 용해시킨 후, 아크릴아마이드의 열개시제 (APS)와 가교제 (MBAA), 그리고 가교 촉진제 (TEMED)를 혼합하였다. 그런 다음 빠르게 주사기를 사용하여 용액을 PTFE 튜브에 주입하였다. 1시간 동안 아크릴아마이드는 공유 가교 결합으로 폴리아크릴아마이드 하이드로겔로 합성되었다. 이 과정까지 알긴산나트륨은 하이드로겔 내부에 잘 분산되었지만 가교 결합되지는 않았다. 두 번째 단계를 위해 튜브 안에서 제조된 폴리아크릴아마이드/알긴산나트륨 하이드로겔 파이버를 주사기로 주입한 탈 이온수로 밀어내어 꺼낸다. 탈 이온수로 하이드로겔 파이버를 세척한 후 염화칼슘 수용액에 담가 침지시켰다. 이 과정에서 알지네이트 사슬과 칼슘 2가 양이온 사이에 이온 결합이 형성되어 칼슘알지네이트로 이온 가교시켜 투명하고 균질한 하이드로겔 파이버를 제조하였다. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 합성 과정의 개략도는 그림 III-1에 나와 있다.

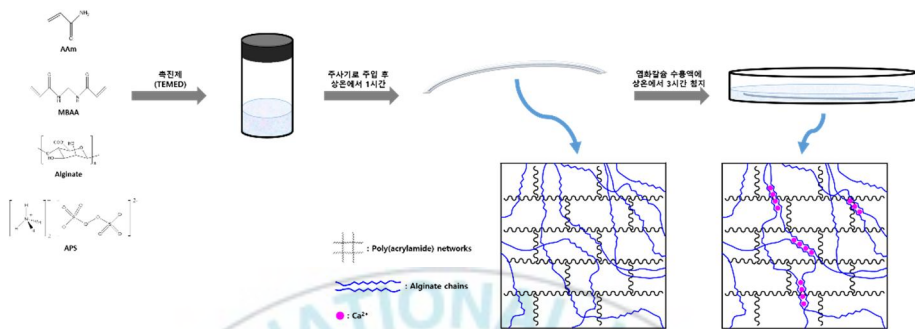


그림 III-1. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 합성 과정 개략도.

합성된 IPN 하이드로겔 파이버의 형상 기억 특성을 확인하기 위해 그림 III-2와 같은 연신과 건조, 담금 과정이 진행되었다. 먼저 탈 이온수에 보관된 하이드로겔 파이버 시료를 꺼내 메틸 오렌지 수용액에 담가 염색을 시킨 후 팽팽하도록 양 말단을 클램프 사이에 고정한다. 여기서 초기 길이 (L_0)는 모든 반복 테스트에서의 클램프 사이에 고정된 하이드로겔 파이버의 길이이다. 습식 상태에서 하이드로겔 파이버를 초기 길이 (L_0)의 3배가 되도록 연신시킨 길이를 일시적인 길이 (L_t)라 한다 (모든 반복 테스트에서의 변형률 (L_t/L_0) = 300%로 유지). 연신된 하이드로겔 파이버의 형태를 고정하기 위해 수분이 완전히 증발될 수 있도록 상온에서 1시간 동안 건조시킨다. 건조된 파이버를 클램프에서 분리하여 응력을 제거한 상태에서 측정한 길이를 고정된 길이 (L_f)라 한다. 이후에 파이버 시료를 상온의 탈 이온수에 담가 원래의 형태로 복구시켰고, 하이드로겔 파이버의 길이를 측정하여 회복된 길이 (L_r)라 한다. 수분에 의한 형상 기억 성능을 평가하기 위해 형태 회복률 (R_r)을 정량화하였다.

$$R_r = \frac{L_r}{L_0}$$

습식-건조 과정의 반복 테스트 과정에서 일시적인 길이 (L_t)와 고정된 길이 (L_f)는 항상 일치하였다. 따라서 하이드로겔 파이버는 건조되면서 그 형태를 항상 그대로 유지할 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 형상 기억 성능의 형태 회복률 (R_f)에 대해 평가하였다. 연신, 건조 과정으로 형태가 고정된 파이버를 상온의 탈 이온수에 담근 시간에 대한 R_f 를 측정하였다. 그림 III-3A에서 볼 수 있듯이 침지 1분 이후 시간이 지남에 따라 R_f 이 100%에 점점 가까워지며 20분에 100%에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 20분 이후의 R_f 는 100%로 유지되었다. 특히, 파이버를 탈 이온수에 담그기 전 (0분)의 R_f 에 비해 탈 이온수에 담근 지 1분 후 R_f 값이 현저히 낮은 것을 볼 수 있다. 이 결과는 미리 연신하여 건조된 파이버가 수분을 흡수하며 1분 이내에 빠르게 원래의 형태로 돌아간다는 것을 의미한다. 액츄에이터는 높은 형태 고정률과 형태 회복률 (R_f)을 가지는 것 이외에 빠른 응답 속도가 필요하다. 또한, 형상 기억 성능을 활용한 액츄에이터의 내구성은 지능형 장치, 유연한 전자 장치, 웨어러블 재료 등과 같은 실제 응용 분야에서 매우 중요하다.^[139,140] 하이드로겔 파이버 액츄에이터의 반복 테스트 후 R_f 를 확인하였다 (그림 III-3B). 10회 주기의 습식-건조 과정의 반복 테스트를 시행한 결과, R_f 은 뚜렷한 변화가 없었다. 이를 통해 제조된 하이드로겔 파이버 액츄에이터가 뛰어난 내구성을 가진다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 본 연구에서 개발한 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 우

수한 형태 고정률, 형태 회복률을 보여주면서 1분 미만의 응답 속도를 가져 빠르게 자극에 대해 반응하며, 반복 사용이 가능할 만큼 튼튼하면서 기존의 성능을 유지할 수 있다. 이러한 특성을 가진 액츄에이터는 다양한 응용 분야에 뛰어난 잠재력을 가졌다는 것을 의미한다.



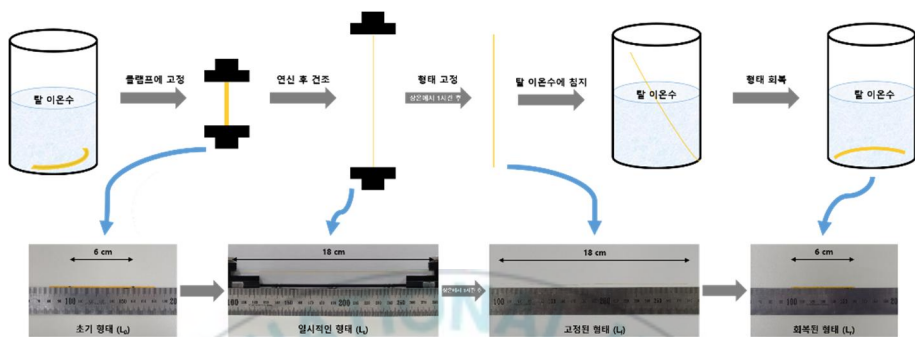


그림 III-2. 수분에 의한 하이드로겔 파이버의 형상 기억 특성 실험 과정의 개략도와 사진.

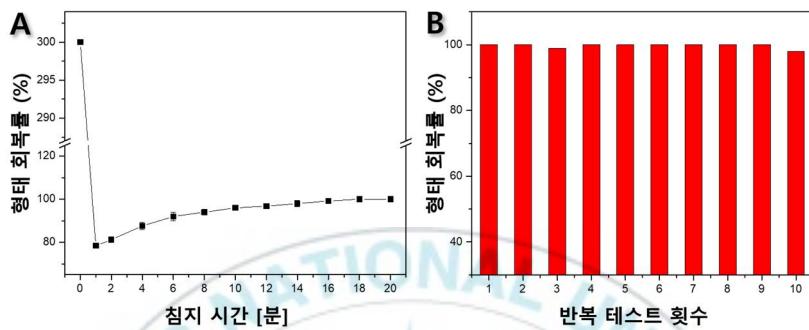


그림 III-3. (A) 미리 연신시켜 건조된 파이버의 침지 시간에 따른 형태 회복률. (B) 10회 반복 테스트 동안 하이드로겔 파이버 액츄에이터의 형태 회복률.

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 수분에 의한 형상 기억 과정에 대한 메커니즘은 그림 III-4에 나와 있다. 제조된 하이드로겔 파이버의 고분자 사슬은 상호침투 구조로 인해서 우수한 기계적 특성을 가질 수 있다.^[96] 또한, 고분자 사슬 사이에 형성된 수소 결합 외에 고분자 사슬과 하이드로겔에 함유된 수분과도 수소 결합을 형성할 수 있다. 이러한 특성 때문에 하이드로겔 파이버는 형태가 쉽게 고정될 수 있으면서 뛰어난 형태 회복률을 가질 수 있다. 그림 III-4에서 보는 바와 같이 수분을 함유한 하이드로겔 파이버에서 고분자 사슬과 물 분자 간의 수소 결합으로 인해 비교적 고분자 사슬 간의 수소 결합이 약해진다. 따라서 습식 상태의 하이드로겔 파이버는 부드러우면서 일시적인 형태로 쉽게 변형시킬 수 있다. 하이드로겔 파이버를 클램프에 걸어 양말단을 연신시켜 고정한다. 이후 하이드로겔 파이버 내부의 수분을 상온에서 건조시켜 미리 연신하여 건조된 파이버를 제조한다. 습식 상태의 하이드로겔 파이버와 비교하면 건조된 파이버는 수분이 차지하고 있던 부피가 감소하며 지름이 감소한다. 건조 후 파이버 내부에 물 분자가 존재하지 않기 때문에 고분자 사슬 사이에 비교적 강한 수소 결합이 형성된다. 따라서 습식 상태에서 부드러웠던 하이드로겔 파이버와는 대조적으로 건조된 파이버는 단단하면서 클램프에서 분리하여도 일시적인 형태로 잘 고정되어 있다. 특히 미리 연신시켜 건조된 파이버는 원래 형태로 돌아가려는 수축 응력이 저장되어 있어 액추에이터의 구동력으로 작용한다. 그

림 III-4에서 보이는 바와 같이 건조된 파이버를 탈 이온수에 담그면 수분을 흡수하며 원래 형태로 회복된다. 물 분자가 건조된 파이버 내부로 빠르게 확산되면서 고분자 사슬 간의 수소 결합이 끊어지고 고분자 사슬과 물 분자 사이의 수소 결합이 형성된다. 하이드로겔 파이버는 다시 부드러워지므로 일시적으로 고정된 형태를 유지할 수 없다. 따라서 파이버 내부에 저장된 수축 응력이 작용하여 미리 연신된 하이드로겔 파이버가 빠르게 원래의 형태로 회복된다. 그러므로 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버는 고분자 사슬 간의 상호침투 구조와 가역적인 수소 결합으로 인해 미리 연신하여 건조된 일시적인 상태에서 수분에 감응하면서 초기의 형태로 회복하는 액츄에이터로 적용될 수 있다.

그림 III-3A에서 볼 수 있듯이 탈 이온수에 담가진 하이드로겔 파이버는 빠르게 수축되면서, 수분을 흡수한 지 1분 후 78.4%의 형태 회복률 (R_r)을 가져 초기 길이보다 더 짧다는 것을 알 수 있다. 침지 시간이 증가함에 따라 R_r 도 함께 증가하며 20분 후 R_r 이 100%에 도달하여 초기 형태로 완전히 회복되었다. 건조된 파이버가 수분을 흡수한 초기에는 고분자 사슬과 물 분자 간에 충분히 수소 결합을 하기에 물 분자가 부족하다. 따라서 적은 물 분자와 수소 결합을 하기 위해 고분자 사슬이 뭉치게 된다. 그러므로 탈 이온수에 담근 후 짧은 시간에는 초기 형태보다 더 짧은 길이를 갖게 된다. 시간이 지남에 따라 수분을 흡수하며 물 분자가 하이드로겔 파이버 내부에 포화 상태가 되면서 모든 고분자 사슬이 물

분자와 수소 결합을 할 수 있으므로 초기의 형태로 완전히 회복될 수 있다. 본 연구에서 개발한 IPN 하이드로겔 액츄에이터는 우수한 반복 테스트 결과를 보여준다 (그림 III-3B). 액츄에이터를 제조하기 위해 하이드로겔 파이버를 연신시켜 건조하는 과정에서 하이드로겔 내부 고분자 사슬의 이온 결합과 공유 결합의 일부가 파괴된다. 그러나 건조된 파이버 액츄에이터를 탈 이온수에 담가 파이버가 수분을 흡수하면서 물 분자가 하이드로겔 내부로 침투한다. 하이드로겔 내부의 물 분자는 고분자 사슬 간의 수소 결합을 끊어내면서 고분자 사슬과 칼슘 2가 양이온에게 유동성을 부여하게 되고 이로 인해 부서진 이온 결합이 다시 형성될 수 있다. 그러므로 가역적인 이온 결합과 수소 결합 때문에 그림 III-3B와 같이 10회의 반복 테스트에도 100%에 가까운 R_r 을 유지할 수 있다. 따라서 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 우수한 형태 회복률 특성을 가져 다양한 응용 분야에 적용할 수 있다.

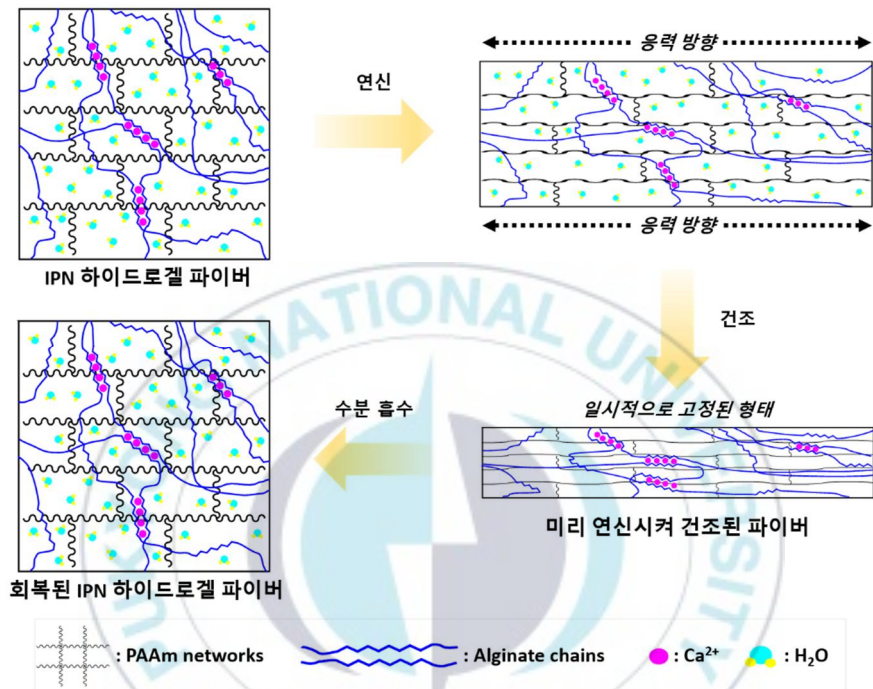


그림 III-4. 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버의 수분에 의한 형상 기억 거동의 메커니즘 개략도.

폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터의 수분에 의한 작동을 확인하였다. 그림 III-5A에서 보이는 바와 같이 초기 길이의 3배로 미리 연신시켜 건조한 파이버 2 cm를 접착 테이프 ($2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)에 부착한 후 반대쪽 면의 양 말단을 다시 접착 테이프로 고정시킨 시료를 준비하였다. 제조된 액츄에이터의 한쪽 말단을 핀셋에 매달아 고정하고 상온의 탈 이온수에 침지시켰다. 위에 설명한 바와 마찬가지로 미리 연신시켜 건조된 파이버는 수분을 흡수하면서 물 분자가 하이드로겔 내부로 확산되며 고분자 사슬 간의 일부 수소 결합을 끊어낸다. 따라서 하이드로겔 파이버는 부드러워지게 되고 저장되어 있던 수축 응력이 방출되면서 빠르게 원래의 형태로 회복되려 한다. 이때, 접착 테이프는 양 말단이 파이버와 고정되어 있어서 초기 형태로 길이가 줄어드는 하이드로겔 파이버의 거동에 따라 1분 이내에 구부러지면서 아치 형태로 변형된다 (그림 III-5B). 대부분의 수분 감응형 액츄에이터는 수분에 반응하는 재료와 수분에 반응하지 않는 재료를 맞붙여서 제조되어 습도나 물에 의해 한쪽 방향으로 구부러지는 가동을 한다.^[132,141] 하지만 본 연구에서 개발한 미리 연신시켜 건조한 파이버를 활용한 액츄에이터는 수분에 감응하지 않는 접착 테이프를 사용하는 값싼 방법으로 빠르고 쉽게 제조할 수 있다.

또한, 하이드로겔 파이버 액츄에이터가 탈 이온수에 담그지 않은 상태에서 주위의 수분을 흡수해 작동하는 것을 확인하였다. 그림 III-5A와

같은 액츄에이터 시료를 제조하였다. 그림 III-6에서 볼 수 있듯이 탈 이온수로 적신 여과지 위에 미리 연신시켜 건조한 파이버가 아래쪽을 향하도록 하여 조심스럽게 올렸다. 그림 III-5B의 탈 이온수에 침지시켜 작동했던 액츄에이터와 마찬가지로 약 1분 후 접착 테이프가 구부러지면서 아치 형태를 형성하는 것을 볼 수 있다 (그림 III-6). 그러므로 본 연구에서 제조한 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 탈 이온수에 담그지 않아도 주변에 존재하는 물 분자를 흡수하여 가동될 수 있다는 것을 의미한다.



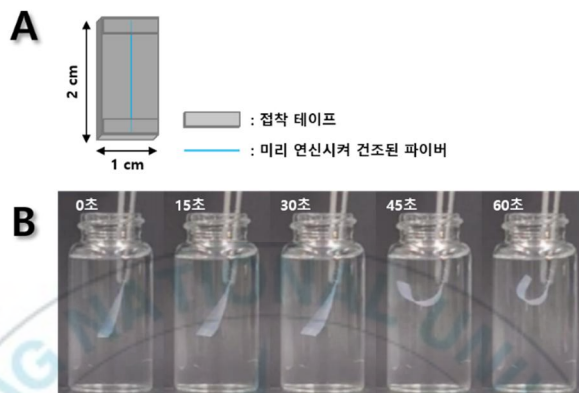


그림 III-5. (A) 미리 연신시켜 건조된 파이버와 접착 테이프로 제조된 액츄에이터. (B) 상온의 탈 이온수에 담근 시간에 따라 구부러지는 하이드로겔 파이버 액츄에이터.

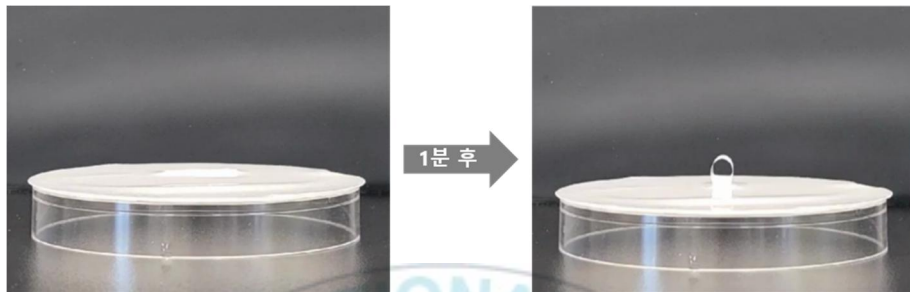


그림 III-6. 주변의 수분에 반응하여 1분 후 구부러지는 하이드로겔
파이버 액츄에이터.

IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터의 주변의 수분에 감응해 작동하는 특성을 활용하여 리프트를 설계하였다. 그림 III-7A에 보이는 바와 같이 초기 길이의 3배로 미리 연신시켜 건조한 파이버 18 cm의 양 말단을 부착하여 핀셋으로 함께 고정하고 5 g 추를 매달았다. 이후 파이버 액츄에이터 리프트를 향해 분무기를 사용하여 상온의 탈 이온수를 빠르게 10회 분사하였다. 건조된 파이버가 주변의 수분을 흡수해 하이드로겔 파이버가 초기 길이로 줄어들면서 액츄에이터 리프트가 작동하여 추를 끌어올렸다. 앞서 설명한 것과 마찬가지로 주변의 물 분자가 파이버 내부로 확산되면서 하이드로겔 파이버는 부드러워진다. 따라서 파이버에 저장된 수축 응력이 작용하여 하이드로겔 파이버는 추를 끌어 올릴 수 있게 된다. 그림 III-7A에서 볼 수 있듯이 액츄에이터 리프트는 5 g의 추를 탈 이온수 분사 후 3분 동안 3.5 cm까지 끌어 올릴 수 있었으며 이후 하이드로겔 파이버의 길이는 더 이상 줄어들지 않았다. 2 g의 추를 사용한 실험에서는 탈 이온수 분사 후 2분 동안 5.5 cm까지 끌어올릴 수 있었다 (그림 III-7B). 그러므로 본 연구에서 개발한 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 기반으로 한 리프트는 미리 연신시켜 건조한 파이버를 활용하여 특별한 장비나 어려운 과정 없이 빠르고 손쉽게 제조될 수 있다. 또한, 끌어올리고자 하는 물체의 중량과 파이버 액츄에이터의 길이, 연신 비율을 조절하는 간단한 방법으로 활용 목적에 부합하는 리프트를 설계할 수 있어 다양한 응용 분야에 잠재력이 있다는 것을 알 수 있다.

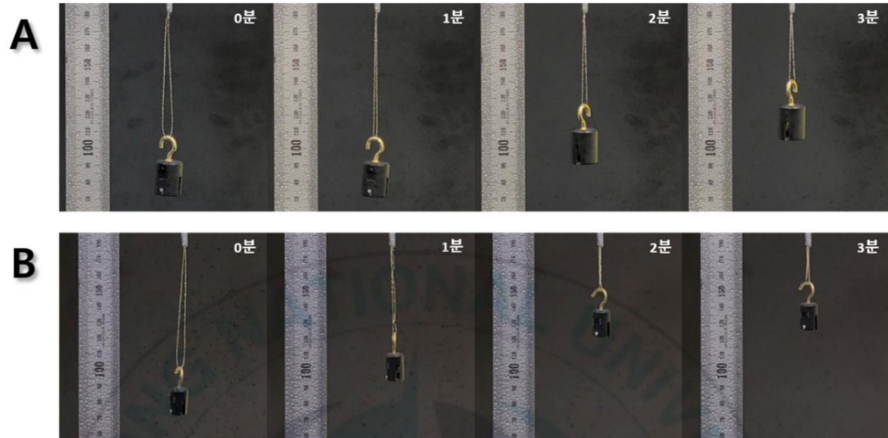


그림 III-7. 주변의 수분에 감응하여 시간에 따라 (A) 5 g과 (B) 2 g의 추를 끌어 올리는 액츄에이터 리프트.

알코올 수용액은 음료, 제약, 화학 산업 등 다양한 응용 분야에 사용되기 때문에 물-알코올 혼합물에서의 수분 함량을 측정하는 것은 중요하다.^[99,142] 본 연구에서는 수분 비율 측정을 위한 특별한 장비 없이 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 물-알코올 혼합물에서의 수분 함량 감지 센서로 설계하였다. 건조된 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔은 친수성의 고분자 사슬로 구성되기 때문에 물-에탄올 혼합물에서 선택적으로 물 분자만 흡수하려는 경향이 있다.^[53] 그러므로 물-에탄올 혼합물에서 물의 부피 비율이 증가함에 따라 수축된 상태의 하이드로겔은 더 높은 팽윤비를 갖는다. 이러한 결과를 토대로 본 연구에서는 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 활용하여 혼합물에서 수분의 함량을 측정할 수 있는 센서를 개발하였다.

이전 실험과 유사한 방법으로 수분 함량 감지 센서를 제조하였다. 합성된 하이드로겔 파이버를 클램프에 고정하여 초기 길이 (L_0)의 2배로 연신시킨 후 완전히 건조하여 파이버 액츄에이터를 제조하였다. 준비된 액츄에이터를 여러 가지 부피 비율의 물-에탄올 혼합물에 침지시켰다. 40분 후 하이드로겔 파이버의 회복된 길이 (L_r)를 측정한다. 모든 비율의 물-에탄올 혼합물 조건에서 40분 이상의 침지 시간에서는 더 이상 하이드로겔 파이버의 길이가 변하지 않았다. 그림 III-8A에서 볼 수 있듯이 혼합물에서 에탄올의 부피 비율에 따라 다른 값을 갖는 L_r 을 $0.5 - L_r/2L_0$ 으로 나타내었다. 에탄올 비율 0의 물만 존재하는 용매에서 파이

버 액츄에이터는 이전 실험 결과와 마찬가지로 원래의 길이로 완전히 회복하였다. 따라서 침지 40분 후 하이드로겔 파이버의 길이 (L_r)는 초기 길이 (L_0)와 거의 일치한다 ($0.5 - L_r/2L_0 = 0$). 물-에탄올 혼합물에서 에탄올의 부피 비율이 증가할수록 침지 후 하이드로겔 파이버 길이 (L_r)는 점차 감소하였다. 따라서 그림 III-8A에 나타난 바와 같이, 혼합물에서의 에탄올의 비율이 증가함에 따라 $0.5 - L_r/2L_0$ 값이 함께 증가하였다. 또한, 0.5 이하의 범위에서 $0.5 - L_r/2L_0$ 값은 에탄올의 비율에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 0에서 0.7까지의 에탄올의 부피 비율에서는 $0.5 - L_r/2L_0$ 값을 측정하였지만, 0.8 이상의 에탄올 비율에서는 파이버 액츄에이터가 작동하지 않았다. 이는 물-에탄올 혼합물 내의 물 분자가 매우 적어서 파이버 내 고분자 사슬 간의 수소 결합을 끊지 못해 수축 응력이 방출되지 못하였기 때문이다.

그림 III-3A에서 설명한 바와 같이 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 탈 이온수에 침지 후 짧은 시간 동안은 초기 길이 (L_0)보다 더 작은 회복된 길이 (L_r)를 가지며, 침지 시간이 증가하면서 초기 길이 (L_0)로 회복된다. 탈 이온수가 아닌 물-에탄올 혼합물에 침지된 파이버 액츄에이터 또한 유사한 결과를 보인다. 하지만, 혼합물에서의 에탄올 부피 비율에 따라 최종적으로 하이드로겔 파이버는 초기 길이 (L_0)보다 더 짧은 회복된 길이 (L_r)를 갖게 된다. 이는 앞서 설명한 바와 유사하게, 혼합물에서의 에탄올의 부피 비율이 증가하면서 하이드로겔 내부로 확산되는

물 분자가 감소하기 때문에 부족한 물 분자와 수소 결합을 하기 위해 고분자 사슬이 뭉치기 때문이다. 따라서 에탄올의 비율이 증가함에 따라 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 더 짧은 회복된 길이 (L_r)를 가지게 된다.

센서 시스템에서 중요한 성능 특성 중 하나는 검출 한계 (limit of detection, LOD)이다. 그림 III-8A에서 0 ~ 0.2의 에탄올 부피 비율 범위에 선형 피팅을 적용하여 방정식 $y = 0.139x + 0.00138$ 을 얻을 수 있다. 여기서 y 는 $0.5 - L_r/2L_0$ 값이며, x 는 혼합물의 에탄올 부피 비율이다. 검출 한계는 방정식 $LOD = 3.3\sigma/m_s$ 을 사용하여 계산되었다. 방정식의 σ 는 바탕 시료의 표준편차이고, m_s 는 선형 방정식의 기울기이다.^[143] 따라서 물-에탄올 혼합물에서의 수분 함량 감지 센서는 0.097의 검출 한계를 가진다.

또한, 본 연구에서 개발한 수분 함량 감지 센서는 상온에서 물과 완전히 혼합될 수 있는 아이소프로필 알코올과 같은 알코올 류와의 혼합물에서도 수분의 비율을 검출할 수 있다. 아이소프로필 알코올은 제약 분야, 반도체와 전자 산업 등 다양한 산업에 사용되기 때문에 비율을 측정하는 것이 중요하다.^[143,144] 물-아이소프로필 알코올 혼합물에 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 활용한 수분 함량 감지 센서를 적용하였다 (그림 III-8B). 물-에탄올 혼합물에서의 실험과 마찬가지로 다양한 부피 비율의 물-아이소프로필 알코올에 액츄에이터를 침지하고 40분 후 하이드로겔

파이버의 회복된 길이 (L_r)를 측정하였다. 모든 비율의 혼합물 조건에서 40분 이상의 침지 시간에서는 더 이상 하이드로겔 파이버의 길이가 변하지 않았으며 L_r 을 $0.5 - L_r/2L_0$ 으로 나타내었다. 물-아이소프로필 알코올 혼합물에서 아이소프로필 알코올의 비율이 증가함에 따라 $0.5 - L_r/2L_0$ 값도 함께 증가하였으며 0.4 이하의 범위에서 선형적으로 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 물-에탄올 혼합물과 마찬가지로 0.8 이상의 아이소프로필 알코올의 비율에서는 파이버 액츄에이터가 작동하지 않았다. 아이소프로필 알코올의 0 ~ 0.2의 범위에 선형 피팅을 적용하여 방정식 $y = 0.322x - 0.0104$ 를 얻었다. 여기서 y 는 $0.5 - L_r/2L_0$ 값이며, x 는 혼합물의 아이소프로필 알코올 부피 비율이다. 물-아이소프로필 알코올 혼합물에서의 수분 함량 감지 센서는 0.042의 검출 한계를 가진다. 이러한 결과는 본 연구에서 제조된 하이드로겔 파이버 액츄에이터를 기반으로 한 수분 함량 감지 센서가 물-알코올 혼합물에서 수분의 비율을 검출할 수 있어 다양한 산업 분야에서 응용될 수 있다는 것을 의미한다.

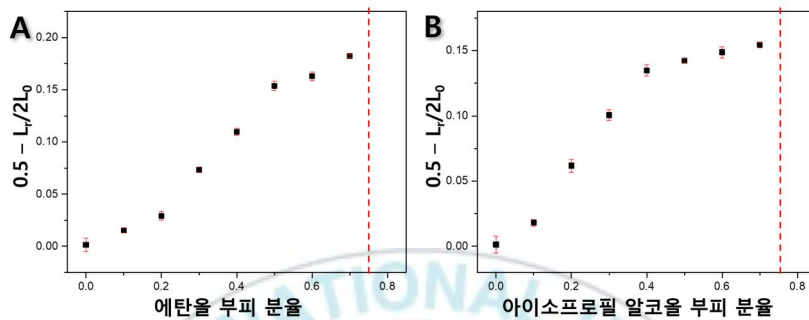


그림 III-8. 상온에서 40분 동안 다양한 비율의 (A) 물-에탄올 혼합물과 (B) 물-아이소프로필 알코올 혼합물에 침지시킨 수분 함량 감지 센서의 길이 변화 (L_r = 침지 40분 후 하이드로겔 파이버의 길이, L_0 = 하이드로겔 파이버의 초기 길이)

III-4. 결론

본 연구에서는 하이드로겔 파이버를 기반으로 한 수분 감응형 액츄에이터를 개발하였다. 화학적으로 가교된 폴리아크릴아마이드와 이온 가교된 알지네이트로 구성된 IPN 구조의 하이드로겔은 튜브를 틀로 사용하여 쉽고 빠르게 파이버의 형태로 제조할 수 있었다. 미리 연신시켜 건조된 파이버는 건조 과정에서 형성된 고분자 사슬 간의 수소 결합으로 인해 형태가 고정되어 수축 응력을 저장한다. 액츄에이터로 제조된 파이버는 주변의 수분을 흡수하면서 수축 응력이 작동해 하이드로겔 파이버의 초기 형태로 회복된다. 제조된 하이드로겔 파이버 액츄에이터는 1분 이내의 빠른 작동 시간과 뛰어난 형태 고정률, 형태 회복률을 가지면서 반복 테스트에도 고유의 회복 기능을 유지하였다. 이러한 하이드로겔 파이버의 특성을 활용하여 본 연구에서는 액츄에이터를 개발하였다. 수분을 흡수하지 않는 접착 테이프와 미리 연신시켜 건조된 파이버를 부착하여 간단한 방법으로 액츄에이터를 제조할 수 있었다. 또한, 하이드로겔 파이버 액츄에이터가 작동하면서 길이가 줄어든다는 특징을 적용하여 리프트를 제조하였으며, 물-알코올 혼합물에서의 수분 함량을 감지할 수 있는 센서를 설계하였다. 본 연구의 결과는 폴리아크릴아마이드/알지네이트 IPN 하이드로겔 파이버 액츄에이터가 수분에 감응하여 작동하는 특징을 활용해 다양한 응용 분야에 적용될 수 있음을 의미한다.

참조문헌

- [1] C. Yang, L. Feng, H. Zhang, S. He, Z. Shi, A Novel Data Fusion Algorithm to Combat False Data Injection Attacks in Networked Radar Systems, *IEEE Trans. Signal Inf. Process. over Networks.* 4 (2018) 125–136.
- [2] H.R. Lee, C.C. Kim, J.Y. Sun, Stretchable Ionics – A Promising Candidate for Upcoming Wearable Devices, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–15.
- [3] H. Yuk, B. Lu, X. Zhao, Hydrogel bioelectronics, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1642–1667.
- [4] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 18–23.
- [5] T.L. Sun, T. Kurokawa, S. Kuroda, A. Bin Ihsan, T. Akasaki, K. Sato, M.A. Haque, T. Nakajima, J.P. Gong, Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity, *Nat. Mater.* 12 (2013) 932–937.
- [6] Y. Li, G. Huang, X. Zhang, B. Li, Y. Chen, T. Lu, T.J. Lu, F. Xu, Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 660–672.
- [7] A. Vashist, A. Vashist, Y.K. Gupta, S. Ahmad, Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body,

- J. Mater. Chem. B. 2 (2014) 147–166.
- [8] B. Eftekhari–Sis, V. Rahimkhoei, A. Akbari, H.Y. Araghi, Cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane nano–cross–linked hybrid hydrogels: Synthesis, characterization, swelling and dye adsorption properties, *React. Funct. Polym.* 128 (2018) 47–57.
- [9] M.C. Koetting, J.T. Peters, S.D. Steichen, N.A. Peppas, Stimulus–responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 93 (2015) 1–49.
- [10] M. Qin, M. Sun, R. Bai, Y. Mao, X. Qian, D. Sikka, Y. Zhao, H.J. Qi, Z. Suo, X. He, Bioinspired Hydrogel Interferometer for Adaptive Coloration and Chemical Sensing, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–7.
- [11] Z. Lei, Q. Wang, P. Wu, A multifunctional skin–like sensor based on a 3D printed thermo–responsive hydrogel, *Mater. Horizons.* 4 (2017) 694–700.
- [12] J. Duan, X. Liang, K. Zhu, J. Guo, L. Zhang, Bilayer hydrogel actuators with tight interfacial adhesion fully constructed from natural polysaccharides, *Soft Matter.* 13 (2017) 345–354.
- [13] C. Keplinger, J. Sun, C.C. Foo, P. Rothmund, G.M. Whitesides, Z. Suo, Stretchable, Transparent, Ionic Conductors, *Science.* 341 (2013) 984–988.
- [14] S. Brulé, M. Levy, C. Wilhelm, D. Letourneur, F. Gazeau, C.

- Ménager, C. Le Visage, Doxorubicin release triggered by alginate embedded magnetic nanoheaters: A combined therapy, *Adv. Mater.* 23 (2011) 787–790.
- [15] P. Calvert, Hydrogels for soft machines, *Adv. Mater.* 21 (2009) 743–756.
- [16] S. Fuchs, K. Shariati, M. Ma, Specialty Tough Hydrogels and Their Biomedical Applications, *Adv. Healthc. Mater.* 9 (2020) 1–33.
- [17] Q. Chen, L. Zhu, C. Zhao, Q. Wang, J. Zheng, A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol–gel polysaccharide, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4171–4176.
- [18] J. Ma, G. Zhou, L. Chu, Y. Liu, C. Liu, S. Luo, Y. Wei, Efficient Removal of Heavy Metal Ions with An EDTA Functionalized Chitosan/Polyacrylamide Double Network Hydrogel, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 843–851.
- [19] K. Soleimani, A. Dadkhah Tehrani, M. Adeli, Preparation of new GO–based slide ring hydrogel through a convenient one-pot approach as methylene blue absorbent, *Carbohydr. Polym.* 187 (2018) 94–101.
- [20] Y. Sun, S. Liu, G. Du, G. Gao, J. Fu, Multi-responsive and tough hydrogels based on triblock copolymer micelles as multi-functional macro-crosslinkers, *Chem. Commun.* 51 (2015) 8512–8515.

- [21] S. Ishii, H. Kokubo, K. Hashimoto, S. Imaizumi, M. Watanabe, Tetra-PEG Network Containing Ionic Liquid Synthesized via Michael Addition Reaction and Its Application to Polymer Actuator, *Macromolecules*. 50 (2017) 2906–2915.
- [22] M. Zhong, Y.T. Liu, X.M. Xie, Self-healable, super tough graphene oxide-poly(acrylic acid) nanocomposite hydrogels facilitated by dual cross-linking effects through dynamic ionic interactions, *J. Mater. Chem. B*. 3 (2015) 4001–4008.
- [23] N.M.B. Smeets, M. Patenaude, D. Kinio, F.M. Yavitt, E. Bakaic, F.C. Yang, M. Rheinstädter, T. Hoare, Injectable hydrogels with in situ-forming hydrophobic domains: Oligo(D,L-lactide) modified poly(oligoethylene glycol methacrylate) hydrogels, *Polym. Chem*. 5 (2014) 6811–6823.
- [24] J. Hou, X. Ren, S. Guan, L. Duan, G.H. Gao, Y. Kuai, H. Zhang, Rapidly recoverable, anti-fatigue, super-tough double-network hydrogels reinforced by macromolecular microspheres, *Soft Matter*. 13 (2017) 1357–1363.
- [25] Z. Bahrami, A. Akbari, B. Eftekhari-Sis, Double network hydrogel of sodium alginate/polyacrylamide cross-linked with POSS: Swelling, dye removal and mechanical properties, *Int. J. Biol. Macromol*. 129 (2019) 187–197.
- [26] Q. Chen, H. Chen, L. Zhu, J. Zheng, Fundamentals of double network hydrogels, *J. Mater. Chem. B*. 3 (2015) 3654–3676.
- [27] Q. Chen, H. Chen, L. Zhu, J. Zheng, Engineering of Tough

- Double Network Hydrogels, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 1022–1036.
- [28] J.P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1155–1158.
- [29] K.J. Henderson, T.C. Zhou, K.J. Otim, K.R. Shull, Ionically cross-linked triblock copolymer hydrogels with high strength, *Macromolecules.* 43 (2010) 6193–6201.
- [30] Q.M. Yu, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa, J.P. Gong, Direct observation of damage zone around crack tips in double-network gels, *Macromolecules.* 42 (2009) 3852–3855.
- [31] J. Li, W.R.K. Illeperuma, Z. Suo, J.J. Vlassak, Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 520–523.
- [32] M.C. Darnell, J.Y. Sun, M. Mehta, C. Johnson, P.R. Arany, Z. Suo, D.J. Mooney, Performance and biocompatibility of extremely tough alginate/polyacrylamide hydrogels, *Biomaterials.* 34 (2013) 8042–8048.
- [33] J. Fan, Z. Shi, M. Lian, H. Li, J. Yin, Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 7433–7443.
- [34] E. Fernández, D. López, E. López–Cabarcos, C. Mijangos,

- Viscoelastic and swelling properties of glucose oxidase loaded polyacrylamide hydrogels and the evaluation of their properties as glucose sensors, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 2211–2217.
- [35] S.H. Gwon, J. Yoon, H.K. Seok, K.H. Oh, J.Y. Sun, Gelation dynamics of ionically crosslinked alginate gel with various cations, *Macromol. Res.* 23 (2015) 1112–1116.
- [36] W.R. Gombotz, S.F. Wee, Protein release from alginate matrices, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 31 (1998) 267–285.
- [37] C. Gao, Q. Da An, Z. Xiao, S. Zhai, B. Zhai, Z. Shi, Highly recyclable Ag NPs/alginate composite beads prepared: Via one-pot encapsulation method for efficient continuous reduction of p -nitrophenol, *New J. Chem.* 41 (2017) 13327–13335.
- [38] D.J. Huey, J.C. Hu, K. a Athanasiou, Unlike Bone, Cartilage Regeneration Remains Elusive, *Science*. 6933 (2012) 917–921.
- [39] Z.W. Low, P.L. Chee, D. Kai, X.J. Loh, The role of hydrogen bonding in alginate/poly(acrylamide-co-dimethylacrylamide) and alginate/poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-based tough hybrid hydrogels, *RSC Adv.* 5 (2015) 57678–57685.
- [40] J. Guo, X. Liu, N. Jiang, A.K. Yetisen, H. Yuk, C. Yang, A. Khademhosseini, X. Zhao, S.H. Yun, Highly Stretchable, Strain

- Sensing Hydrogel Optical Fibers, *Adv. Mater.* 28 (2016) 10244–10249.
- [41] J.A. Yang, J. Yeom, B.W. Hwang, A.S. Hoffman, S.K. Hahn, In situ-forming injectable hydrogels for regenerative medicine, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1973–1986.
- [42] J. Zhang, L. Zeng, Z. Qiao, J. Wang, X. Jiang, Y.S. Zhang, H. Yang, Functionalizing Double-Network Hydrogels for Applications in Remote Actuation and in Low-Temperature Strain Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 30247–30258.
- [43] D. Kim, S.K. Ahn, J. Yoon, Highly Stretchable Strain Sensors Comprising Double Network Hydrogels Fabricated by Microfluidic Devices, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1–7.
- [44] H. Liu, M. Li, S. Liu, P. Jia, X. Guo, S. Feng, T.J. Lu, H. Yang, F. Li, F. Xu, Spatially modulated stiffness on hydrogels for soft and stretchable integrated electronics, *Mater. Horizons.* 7 (2020) 203–213.
- [45] Q. Shi, H. Liu, D. Tang, Y. Li, X.J. Li, F. Xu, Bioactuators based on stimulus-responsive hydrogels and their emerging biomedical applications, *NPG Asia Mater.* 11 (2019).
- [46] T.S. Shim, S.H. Kim, C.J. Heo, H.C. Jeon, S.M. Yang, Controlled origami folding of hydrogel bilayers with sustained reversibility for robust microcarriers, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 51 (2012) 1420–1423.

- [47] Y.S. Kim, M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, M. Osada, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata, T. Aida, Thermoresponsive actuation enabled by permittivity switching in an electrostatically anisotropic hydrogel, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1002–1007.
- [48] C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, L. Zhang, X.J. Ju, W. Wang, R. Xie, L.Y. Chu, Reduced Graphene Oxide–Containing Smart Hydrogels with Excellent Electro–Response and Mechanical Properties for Soft Actuators, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 15758–15767.
- [49] Y. Li, Y. Hong, G.K. Xu, S. Liu, Q. Shi, D. Tang, H. Yang, G.M. Genin, T.J. Lu, F. Xu, Non–contact tensile viscoelastic characterization of microscale biological materials, *Acta Mech. Sin. Xuebao.* 34 (2018) 589–599.
- [50] H. Haider, C.H. Yang, W.J. Zheng, J.H. Yang, M.X. Wang, S. Yang, M. Zrínyi, Y. Osada, Z. Suo, Q. Zhang, J. Zhou, Y.M. Chen, Exceptionally tough and notch–insensitive magnetic hydrogels, *Soft Matter.* 11 (2015) 8253–8261.
- [51] L. Peng, Y. Liu, J. Huang, J. Li, J. Gong, J. Ma, Microfluidic fabrication of highly stretchable and fast electro–responsive graphene oxide/polyacrylamide/alginate hydrogel fibers, *Eur. Polym. J.* 103 (2018) 335–341.
- [52] Y. Zhang, Y. Meng, Y. Wang, L. Chen, Y. Guo, D. Xiao, Sodium Carboxymethylcellulose Derived Oxygen–Rich Porous Carbon Anodes for High–Performance Lithium/Sodium–Ion Batteries,

ChemElectroChem. 4 (2017) 500–507.

- [53] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, Classification, processing and application of hydrogels: A review, Mater. Sci. Eng. C. 57 (2015) 414–433.
- [54] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, J. Adv. Res. 6 (2015) 105–121.
- [55] E. Caló, V. V. Khutoryanskiy, Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products, Eur. Polym. J. 65 (2015) 252–267.
- [56] D. Seliktar, Designing Cell–Compatible Hydrogels for Biomedical Applications, Science. 336 (2012) 1124–1129.
- [57] A.C. Daly, L. Riley, T. Segura, J.A. Burdick, Hydrogel microparticles for biomedical applications, Nat. Rev. Mater. 5 (2020) 20–43.
- [58] P. Thoniyot, M.J. Tan, A.A. Karim, D.J. Young, X.J. Loh, Nanoparticle–Hydrogel Composites: Concept, Design, and Applications of These Promising, Multi–Functional Materials, Adv. Sci. 2 (2015) 1–13.
- [59] N. Sahiner, Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis, Prog. Polym. Sci. 38 (2013) 1329–1356.
- [60] C. Lim, Y. Shin, J. Jung, J.H. Kim, S. Lee, D.H. Kim,

Stretchable conductive nanocomposite based on alginate hydrogel and silver nanowires for wearable electronics, *APL Mater.* 7 (2019).

- [61] E. Lee, D. Kim, H. Kim, J. Yoon, Photothermally driven fast responding photo-actuators fabricated with comb-type hydrogels and magnetite nanoparticles, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–8.
- [62] L. Wang, W.A. Daoud, Hybrid conductive hydrogels for washable human motion energy harvester and self-powered temperature-stress dual sensor, *Nano Energy.* 66 (2019) 104080.
- [63] X. Xin, Y. Gao, Q. Zhang, Z. Wang, D. Sun, S. Yuan, H. Xia, Realizing enhanced luminescence of silver nanocluster-peptide soft hydrogels by PEI reinforcement, *Soft Matter.* 14 (2018) 8352–8360.
- [64] J.E. Song, E.C. Cho, Dual-responsive and multi-functional plasmonic hydrogel valves and biomimetic architectures formed with hydrogel and gold nanocolloids, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10.
- [65] N.D. Burrows, A.M. Vartanian, N.S. Abadeer, E.M. Grzincic, L.M. Jacob, W. Lin, J. Li, J.M. Dennison, J.G. Hinman, C.J. Murphy, Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 632–641.
- [66] L. Yang, Z. Zhou, J. Song, X. Chen, Anisotropic nanomaterials for shape-dependent physicochemical and biomedical

- applications, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 5140–5176.
- [67] Y. Yang, X.L. Zhong, Q. Zhang, L.G. Blackstad, Z.W. Fu, Z.Y. Li, D. Qin, The role of etching in the formation of Ag nanoplates with straight, curved and wavy edges and comparison of their SERS properties, *Small*. 10 (2014) 1430–1437.
- [68] K.E. Lee, A. V. Hesketh, T.L. Kelly, Chemical stability and degradation mechanisms of triangular Ag, Ag@Au, and Au nanoprisms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 12407–12414.
- [69] M. Kim, Y.W. Lee, D. Kim, S. Lee, S.R. Ryoo, D.H. Min, S.B. Lee, S.W. Han, Reshaping nanocrystals for tunable plasmonic substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 5038–5043.
- [70] B. Tang, S. Xu, X. Hou, J. Li, L. Sun, W. Xu, X. Wang, Shape evolution of silver nanoplates through heating and photoinduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 646–653.
- [71] A.D. Ardianrama, Y.N. Wijaya, S.H. Hur, H.C. Woo, M.H. Kim, Reshaping of triangular silver nanoplates by a non-halide etchant and its application in melamine sensing, *J. Colloid Interface Sci.* 552 (2019) 485–493.
- [72] Q. Zhang, J. Ge, T. Pham, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin, Reconstruction of silver nanoplates by UV irradiation: Tailored optical properties and enhanced stability, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 48 (2009) 3516–3519.

- [73] H. Cunha–Silva, M.J. Arcos–Martinez, A disposable rhodium nanoparticle–modified screen–printed sensor for direct determination of bromide anions, *Sensors Actuators, B Chem.* 282 (2019) 603–608.
- [74] A. Lascu, N. Plesu, D. Anghel, M. Birdeanu, D. Vlascici, E. Fagadar–Cosma, Optical detection of bromide ions using Pt(II)–5,10,15,20–tetra–(4–methoxy–phenyl)–porphyrin, *Chemosensors.* 7 (2019) 1–12.
- [75] W. Lin, X. Guan, J. Cao, B. Niu, Q. Chen, Bactericidal mechanism of glutaraldehyde–didecyldimethylammonium bromide as a disinfectant against *Escherichia coli*, *J. Appl. Microbiol.* 122 (2017) 676–685.
- [76] T.K. Ly, T.D. Ho, P. Behra, T.T. Nhu–Trang, Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC–MS/MS and GC–MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed–mode SPE clean–up method, *Food Chem.* 326 (2020) 126928.
- [77] B.M. De Borba, J.S. Rohrer, C.A. Pohl, C. Saini, Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide–selective column with ion chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1085 (2005) 23–32.
- [78] K. Fukushi, K. Watanabe, S. Takeda, S.I. Wakida, M. Yamane, K. Higashi, K. Hihiro, Determination of bromide ions in seawater by capillary zone electrophoresis using diluted artificial

- seawater as the buffer solution, *J. Chromatogr. A.* 802 (1998) 211–217.
- [79] R.E. Sturgeon, Detection of bromine by ICP– oa –ToF–MS following photochemical vapor generation, *Anal. Chem.* 87 (2015) 3072–3079.
- [80] A. García–Figuerola, F. Pena–Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Headspace single–drop microextraction coupled with microvolume fluorospectrometry for highly sensitive determination of bromide, *Talanta.* 170 (2017) 9–14.
- [81] Y.L. Yu, Y. Cai, M.L. Chen, J.H. Wang, Development of a miniature dielectric barrier discharge–optical emission spectrometric system for bromide and bromate screening in environmental water samples, *Anal. Chim. Acta.* 809 (2014) 30–36.
- [82] A.S. Vázquez, J.M. Costa–Fernandez, J.R. Encinar, R. Pereiro, A. Sanz–Medel, Bromine determination in polymers by inductively coupled plasma–mass spectrometry and its potential for fast first screening of brominated flame retardants in polymers and paintings, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 140–145.
- [83] T. Vander Hoogerstraete, S. Jamar, S. Wellens, K. Binnemans, Determination of halide ions in solution by total reflection X–ray fluorescence (TXRF) spectrometry, *Anal. Chem.* 86 (2014) 1391–1394.

- [84] S. Bothra, R. Kumar, R.K. Pati, A. Kuwar, H.J. Choi, S.K. Sahoo, Virgin silver nanoparticles as colorimetric nanoprobe for simultaneous detection of iodide and bromide ion in aqueous medium, *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 122–126.
- [85] L. Fu, C. Li, Y. Li, S. Chen, Y. Long, R. Zeng, Simultaneous determination of iodide and bromide using a novel LSPR fluorescent Ag nanocluster probe, *Sensors Actuators, B Chem.* 240 (2017) 315–321.
- [86] S. Plaisen, W. Cheewasedtham, T. Rujiralai, Robust colorimetric detection based on the anti-aggregation of gold nanoparticles for bromide in rice samples, *RSC Adv.* 8 (2018) 21566–21576.
- [87] F. Qu, N.B. Li, H.Q. Luo, Polyethyleneimine-templated Ag nanoclusters: A new fluorescent and colorimetric platform for sensitive and selective sensing halide ions and high disturbance-tolerant recognitions of iodide and bromide in coexistence with chloride under condition of high, *Anal. Chem.* 84 (2012) 10373–10379.
- [88] A.R. Ferhan, L. Guo, X. Zhou, P. Chen, S. Hong, D.H. Kim, Solid-phase colorimetric sensor based on gold nanoparticle-loaded polymer brushes: Lead detection as a case study, *Anal. Chem.* 85 (2013) 4094–4099.
- [89] F. Faghiri, F. Ghorbani, Colorimetric and naked eye detection

- of trace Hg^{2+} ions in the environmental water samples based on plasmonic response of sodium alginate impregnated by silver nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 374 (2019) 329–340.
- [90] Y.N. Wijaya, J. Kim, W.M. Choi, S.H. Park, M.H. Kim, A systematic study of triangular silver nanoplates: One-pot green synthesis, chemical stability, and sensing application, *Nanoscale*. 9 (2017) 11705–11712.
- [91] J.Y. Sun, X. Zhao, W.R.K. Illeperuma, O. Chaudhuri, K.H. Oh, D.J. Mooney, J.J. Vlassak, Z. Suo, Highly stretchable and tough hydrogels, *Nature*. 489 (2012) 133–136.
- [92] M.H. Kim, S.K. Kwak, S.H. Im, J.B. Lee, K.Y. Choi, D.J. Byun, Maneuvering the growth of silver nanoplates: Use of halide ions to promote vertical growth, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 6165–6170.
- [93] D. Leal, B. Matsuhira, M. Rossi, F. Caruso, FT–IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 308–316.
- [94] X. Zhang, B. Lin, K. Zhao, J. Wei, J. Guo, W. Cui, S. Jiang, D. Liu, J. Li, A free-standing calcium alginate/polyacrylamide hydrogel nanofiltration membrane with high anti-fouling performance: Preparation and characterization, *Desalination*. 365 (2015) 234–241.
- [95] A.A. AL-Kahtani, B.S. Sherigara, Semi-interpenetrating network of acrylamide-grafted-sodium alginate microspheres

- for controlled release of diclofenac sodium, preparation and characterization, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 115 (2014) 132–138.
- [96] C.H. Yang, M.X. Wang, H. Haider, J.H. Yang, J.Y. Sun, Y.M. Chen, J. Zhou, Z. Suo, Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 10418–10422.
- [97] S.H. Park, J. Kim, W.E. Lee, D.J. Byun, M.H. Kim, One-Step Synthesis of Hollow Dimpled Polystyrene Microparticles by Dispersion Polymerization, *Langmuir*. 33 (2017) 2275–2282.
- [98] S.H. Park, J. Kim, S.H. Hur, D.H. Kim, M.H. Kim, Heterophase polymer dispersion: A green approach to the synthesis of functional hollow polymer microparticles, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 46–56.
- [99] Y.N. Wijaya, J. Kim, S.H. Hur, S.H. Park, M.H. Kim, Metal nanocrystal-based sensing platform for the quantification of water in water–ethanol mixtures, *Sensors Actuators, B Chem.* 263 (2018) 59–68.
- [100] D.H. Kim, H.C. Woo, M.H. Kim, Room-Temperature Synthesis of Hollow Polymer Microparticles with an Open Hole on the Surface and Their Application, *Langmuir*. 35 (2019) 13700–13710.
- [101] M. Cuartero, G.A. Crespo, E. Bakker, Paper-based thin-layer coulometric sensor for halide determination, *Anal. Chem.* 87

- (2015) 1981–1990.
- [102] L.J. Loh, G.C. Bandara, G.L. Weber, V.T. Remcho, Detection of water contamination from hydraulic fracturing wastewater: A μ pAD for bromide analysis in natural waters, *Analyst*. 140 (2015) 5501–5507.
- [103] K. Danchana, F. Maya, P. Wilairat, K. Uraisin, V. Cerdà, Spectrophotometric determination of bromide in water using the multisyringe flow injection analysis technique coupled to a gas–diffusion unit, *Anal. Methods*. 7 (2015) 4202–4208.
- [104] A. V. Rzhavskaya, N. V. Shvedene, I. V. Pletnev, Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode, *Sensors Actuators, B Chem.* 193 (2014) 563–567.
- [105] R. Fernandes, D.H. Gracias, Self–folding polymeric containers for encapsulation and delivery of drugs, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 1579–1589.
- [106] M.A. Ward, T.K. Georgiou, Thermoresponsive polymers for biomedical applications, *Polymers (Basel)*. 3 (2011) 1215–1242.
- [107] T. Kumar Giri, D. Thakur, Ajazuddin, H. Badwaik, D. Krishna Tripathi, Alginate based Hydrogel as a Potential Biopolymeric Carrier for Drug Delivery and Cell Delivery Systems: Present Status and Applications, *Curr. Drug Deliv.* 9 (2012) 539–555.
- [108] R. Jin, P.J. Dijkstra, Biomedical Applications of Hydrogels

- Handbook, Biomed. Appl. Hydrogels Handb. (2010) 203–225.
- [109] I. Vasiev, A.I.M. Greer, A.Z. Khokhar, J. Stormonth–Darling, K.E. Tanner, N. Gadegaard, Self–folding nano– and micropatterned hydrogel tissue engineering scaffolds by single step photolithographic process, *Microelectron. Eng.* 108 (2013) 76–81.
- [110] S. Zakharchenko, N. Pureskiy, G. Stoychev, M. Stamm, L. Ionov, Temperature controlled encapsulation and release using partially biodegradable thermo–magneto–sensitive self–rolling tubes, *Soft Matter*. 6 (2010) 2633–2636.
- [111] S. Cheng, Y.S. Narang, C. Yang, Z. Suo, R.D. Howe, Stick–On Large–Strain Sensors for Soft Robots, *Adv. Mater. Interfaces*. 6 (2019) 1–11.
- [112] C. Ma, W. Lu, X. Yang, J. He, X. Le, L. Wang, J. Zhang, M.J. Serpe, Y. Huang, T. Chen, Bioinspired Anisotropic Hydrogel Actuators with On–Off Switchable and Color–Tunable Fluorescence Behaviors, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–7.
- [113] H. Ko, A. Javey, Smart Actuators and Adhesives for Reconfigurable Matter, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 691–702.
- [114] M.P.M. Dicker, A.B. Baker, R.J. Iredale, S. Naficy, I.P. Bond, C.F.J. Faul, J.M. Rossiter, G.M. Spinks, P.M. Weaver, Light–triggered soft artificial muscles: Molecular–level amplification of actuation control signals, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8.

- [115] C. Löwenberg, M. Balk, C. Wischke, M. Behl, A. Lendlein, Shape–Memory Hydrogels: Evolution of Structural Principles To Enable Shape Switching of Hydrophilic Polymer Networks, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 723–732.
- [116] K. Peng, H. Yu, H. Yang, X. Hao, A. Yasin, X. Zhang, A mechanically robust hydrogel with thermally induced plasticity and a shape memory effect, *Soft Matter*. 13 (2017) 2135–2140.
- [117] J. Zheng, P. Xiao, X. Le, W. Lu, P. Théato, C. Ma, B. Du, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi–environments, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 1320–1327.
- [118] Z. Sun, Y. Yamauchi, F. Araoka, Y.S. Kim, J. Bergueiro, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, T. Aida, An Anisotropic Hydrogel Actuator Enabling Earthworm–Like Directed Peristaltic Crawling, *Angew. Chemie*. 130 (2018) 15998–16002.
- [119] X. Li, D. Xu, H. Wang, C. Gong, H. Li, Y. Huang, S. Long, D. Li, Programmed Transformations of Strong Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Hydrogels via Ionic Crosslink Lithography, *Macromol. Rapid Commun.* 41 (2020) 1–8.
- [120] C. Lv, H. Xia, Q. Shi, G. Wang, Y.S. Wang, Q.D. Chen, Y.L. Zhang, L.Q. Liu, H.B. Sun, Sensitively Humidity–Driven Actuator Based on Photopolymerizable PEG–DA Films, *Adv.*

Mater. Interfaces. 4 (2017).

- [121] M. Hasnat Kabir, T. Hazama, Y. Watanabe, J. Gong, K. Murase, T. Sunada, H. Furukawa, Smart hydrogel with shape memory for biomedical applications, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 3134–3138.
- [122] B.Q.Y. Chan, Z.W.K. Low, S.J.W. Heng, S.Y. Chan, C. Owh, X.J. Loh, Recent Advances in Shape Memory Soft Materials for Biomedical Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 10070–10087.
- [123] W. Lu, X. Le, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, Supramolecular shape memory hydrogels: A new bridge between stimuli-responsive polymers and supramolecular chemistry, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 1284–1294.
- [124] X. Lu, C.Y. Chan, K.I. Lee, P.F. Ng, B. Fei, J.H. Xin, J. Fu, Super-tough and thermo-healable hydrogel – Promising for shape-memory absorbent fiber, J. Mater. Chem. B. 2 (2014) 7631–7638.
- [125] T. Nakajima, H. Sato, Y. Zhao, S. Kawahara, T. Kurokawa, K. Sugahara, J.P. Gong, A universal molecular stent method to toughen any hydrogels based on double network concept, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 4426–4432.
- [126] H. Yin, T. Akasaki, T. Lin Sun, T. Nakajima, T. Kurokawa, T. Nonoyama, T. Taira, Y. Saruwatari, J. Ping Gong, Double network hydrogels from polyelectrolytes: High mechanical

- strength and excellent anti-biofouling properties, *J. Mater. Chem. B*. 1 (2013) 3685–3693.
- [127] P. Fratzl, F.G. Barth, Biomaterial systems for mechanosensing and actuation, *Nature*. 462 (2009) 442–448.
- [128] J. Zhou, C. Wu, D. Wu, Q. Wang, Y. Chen, Humidity-sensitive polymer xerogel actuators prepared by biaxial pre-stretching and drying, *Chem. Commun.* 54 (2018) 11610–11613.
- [129] J. He, P. Xiao, J. Zhang, Z. Liu, W. Wang, L. Qu, Q. Ouyang, X. Wang, Y. Chen, T. Chen, Highly Efficient Actuator of Graphene/Polydopamine Uniform Composite Thin Film Driven by Moisture Gradients, *Adv. Mater. Interfaces*. 3 (2016) 1–7.
- [130] H. Arazoe, D. Miyajima, K. Akaike, F. Araoka, E. Sato, T. Hikima, M. Kawamoto, T. Aida, An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity, *Nat. Mater.* 15 (2016) 1084–1089.
- [131] D.H. Wang, R.N. McKenzie, P.R. Buskohl, R.A. Vaia, L.S. Tan, Hygromorphic Polymers: Synthesis, Retro-Michael Reaction, and Humidity-Driven Actuation of Ester-Sulfonyl Polyimides and Thermally Derived Copolyimides, *Macromolecules*. 49 (2016) 3286–3299.
- [132] H. Tan, X. Yu, Y. Tu, L. Zhang, Humidity-Driven Soft Actuator Built up Layer-by-Layer and Theoretical Insight into Its Mechanism of Energy Conversion, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 5542–5551.

- [133] M. Bassil, M. Ibrahim, M. El Tahchi, Artificial muscular microfibers: Hydrogel with high speed tunable electroactivity, *Soft Matter*. 7 (2011) 4833–4838.
- [134] Y. Liu, K. Zhang, J. Ma, G.J. Vancso, Thermoresponsive semi-IPN hydrogel microfibers from continuous fluidic processing with high elasticity and fast actuation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 901–908.
- [135] D. Han, C. Farino, C. Yang, T. Scott, D. Browe, W. Choi, J.W. Freeman, H. Lee, Soft Robotic Manipulation and Locomotion with a 3D Printed Electroactive Hydrogel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 17512–17518.
- [136] L. Liu, S. Jiang, Y. Sun, S. Agarwal, Giving Direction to Motion and Surface with Ultra-Fast Speed Using Oriented Hydrogel Fibers, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 1021–1027.
- [137] Y. Cheng, K.H. Chan, X.Q. Wang, T. Ding, T. Li, X. Lu, G.W. Ho, Direct-Ink-Write 3D Printing of Hydrogels into Biomimetic Soft Robots, *ACS Nano*. 13 (2019) 13176–13184.
- [138] S.H. Kim, H.C. Woo, M.H. Kim, Solid-phase colorimetric sensing probe for bromide based on a tough hydrogel embedded with silver nanoprisms, *Anal. Chim. Acta*. 1131 (2020) 80–89.
- [139] Y. Wang, Z. Cheng, Z. Liu, H. Kang, Y. Liu, Cellulose nanofibers/polyurethane shape memory composites with fast water-responsivity, *J. Mater. Chem. B*. 6 (2018) 1668–1677.

- [140] J. Shang, X. Le, J. Zhang, T. Chen, P. Theato, Trends in polymeric shape memory hydrogels and hydrogel actuators, *Polym. Chem.* 10 (2019) 1036–1055.
- [141] L. Gu, Y. Jiang, J. Hu, Bioinspired poly(vinyl alcohol)–silk hybrids: Two-way water-sensitive shape-memory materials, *Mater. Today Commun.* 17 (2018) 419–426.
- [142] S.I. Ohira, K. Goto, K. Toda, P.K. Dasgupta, A capacitance sensor for water: Trace moisture measurement in gases and organic solvents, *Anal. Chem.* 84 (2012) 8891–8897.
- [143] Y.L. Liu, Y.H. Su, K.R. Lee, J.Y. Lai, Crosslinked organic–inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol–water mixtures with a long-term stability, *J. Memb. Sci.* 251 (2005) 233–238.
- [144] D.A. Devi, B. Smitha, S. Sridhar, T.M. Aminabhavi, Pervaporation separation of isopropanol/water mixtures through crosslinked chitosan membranes, *J. Memb. Sci.* 262 (2005) 91–99.

감사의 글

어느새 석사 과정을 마무리하며 학위 논문을 제출하게 되었습니다. 많은 분의 아낌없는 도움 속에, 마침내 제가 싹을 틔울 수 있었습니다. 아쉬움을 뒤로 하고, 학위 논문을 마치면서 이 글을 통해 감사의 인사를 드리고자 합니다.

항상 저의 선택을 믿고 묵묵히 응원해주시는 사랑하는 부모님께 감사의 마음을 전합니다. 제멋대로인 아들인 저를 언제나 이해하고 믿어주셔서 여기까지 할 수 있었고, 한 발짝씩 더 나아가는 원동력이 되었습니다.

특히, 석사 과정을 무사히 마칠 수 있도록 항상 성심성의껏 지도해 주시고, 인생에서도 많은 조언을 해주신 김문호 교수님께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 바쁘신 와중에도 늘 한결같이 학생들을 먼저 생각해주시는 모습은 평생 잊지 못할 것 같습니다.

더불어 훌륭한 강의로써 많은 가르침을 주신 고분자공학과 교수님들 덕분에 우수한 성과로 학업을 마무리할 수 있었습니다. 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님, 이원기 교수님, 김주현 교수님, 유성일 교수님, 최우혁 교수님, 엄영호 교수님, 김대석 교수님께 감사드립니다.

마지막으로 우리 자랑스러운 고분자나노소재연구실 친구들에게 고마운 마음을 전합니다. 같은 길을 걷고 있는 사람이 있다는 것은 저에게 큰 힘이 되었습니다. 연구실 생활을 함께할 수 있어서 영광이었습니다. 감사드립니다.

2021 년 2 월

김상헌 올림