

폴리아크릴산나트륨 3차원 네트워크 겔의 물성 예측을 위한 가교개수밀도 분석

김상진^{1,*} · 정혜원^{1,*} · 신성규¹ · 조성우¹ · 정재현^{2,†}

¹승실대학교, 대학원생,

^{2,†}승실대학교, 교수

(2021년 2월 19일 접수: 2021년 2월 24일 수정: 2021년 2월 25일 채택)

Analysis of Number of Elastically Cross-links to Predict the Mechanical Properties of 3D Networked Poly(sodium acrylate) Gel

Sang Jin Kim* · Hye-Won Jeong* · Sung Gyu Shin · Sung Woo Cho · Jae Hyun Jeong[†]

¹Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 511,

Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul [06978], Republic of Korea

(Received February 19, 2021; Revised February 24, 2021; Accepted February 25, 2021)

요약 : 본 연구에서는 3차원 네트워크 폴리아크릴산나트륨 겔의 가교환경을 변화시켜 기계적 강도 및 팽윤거동을 제어하고 그 물성을 평가하는 연구를 진행하였다. 일반적으로 겔 용액의 가교도가 증가함에 따라 3차원 네트워크 겔의 팽윤비는 감소하고 겔의 기계적 강도는 증가한다. 본 연구에서는 3차원 네트워크 겔 상의 가교개수밀도를 산출하여, 겔화 과정에서 가교환경에 의존하는 중합효율 및 가교효율을 확인하였다. 그 결과, 겔 용액에서 단량체와 가교제의 중량비가 동일하더라도 가교환경이 달라지면 실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도가 3.6배 이상 달라질 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서 시도한 가교개수밀도 기반 겔 평가 방법을 활용하면 효과적인 VOCs 흡수제로써 3차원 네트워크 겔을 최적화 할 수 있으리라 기대된다.

주제어 : 3차원 네트워크 겔, 가교개수밀도, 가교도, 중화도, 가교효율

Abstract : In this study, 3D networked poly(sodium acrylate) gel was polymerized and controlled with the crosslinking environment to evaluate the mechanical properties and swelling behavior. In general, as the degree of crosslinking in a pre-gelled solution increases, the swelling ratio of the 3D networked gel decrease while the mechanical strength of the gel increases. Interestingly, this study demonstrates that the polymerization and crosslinking efficiency in gelling process could be depended on the crosslinking environment by evaluating the number of elastically cross-links in 3D networked

[†]Corresponding author

(E-mail: nfejjh@ssu.ac.kr)

* The first two authors contributed equally to this work

gel. As a result, the number of elastically cross-links would be changed with 3.6 times as varying of the crosslinking environment while keeping the degree of crosslinking. It is expected that the 3D networked gel would be optimized as an effective absorbing agent for VOCs by using the gel evaluation method based on the number of elastically cross-links.

Keywords : 3D networked gel, number of elastically cross-links, degree of crosslinking, degree of neutralization, Crosslinking efficiency

1. 서론

수용성 또는 소수성 고분자를 가교시켜 제조되는 3차원 네트워크 겔(gel)은 일반적으로 자체 중량의 수십에서 수백 배에 달하는 용매를 흡수할 수 있기 때문에 약물 전달제, 토양보수제, 생리용품, 마스크 팩 등 다양한 산업 분야에서 활발하게 응용되고 있다[1-3]. 최근에는 이러한 소수성 고분자 겔을 사용하여 휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)을 회수하고자 하는 VOCs 흡수제 연구들이 보고되고 있다[4]. VOCs는 상온, 상압에서 액체나 고체상으로 존재할 수 있으며, 대기 중에서는 높은 증기압으로 인해 쉽게 증발되는 탄화수소화합물을 의미한다. 이러한 VOCs 흡수제로는 일반적으로 유기용매, 이온성 용액 및 고흡 폴리머로 구분할 수 있다[5]. VOCs 흡수제는 VOCs와 친화력이 높아 흡수능이 우수해야 하며 또한 기체상의 VOCs가 흡수제로 용해되는 물질전달 속도도 빨라야 한다. 또한 VOCs 흡수제는 휘발성이 없어야 하며 흡수제 사용으로 인한 악취나 제 2차 오염 문제도 당연히 야기되지 않아야 한다[6,7]. 이러한 조건에 부합하는 소수성 고분자와 실리콘 오일을 이용하여 VOCs 흡수 및 제거용 소재를 제조함으로써, 기존 VOCs 제거용 설비 대신 이용하거나 종래의 설비에 적용하여 설비 내 VOCs 과다 축적을 방지하기 위한 방법이 연구되고 있다[4,5,8]. 최근에는 건조된 3차원 네트워크 겔은 자체 중량의 수십에서 수백 배의 VOCs를 빠르게 흡수하여 팽윤(swelling)할 수 있기 때문에 효과적인 VOCs 흡수제로 기대되고 있다[9]. 그러나 소수성 겔을 이용하여 VOCs를 흡수시키는 경우, 겔의 VOCs 흡수율을 높이면 반대로 겔의 기계적 강도는 낮아지는 문제가 발생한

다[10]. 때문에 겔의 이러한 흡수율과 기계적 강도와의 역 상관관계(inverse dependency)를 완화시켜 줄 수 있다면 VOCs 흡수 겔의 상용화가 가능해질 것이다.

본 연구에서는 3차원 네트워크 겔의 가교환경을 변화시켜 기계적 강도 및 팽윤거동을 제어하고 그 물성을 평가하는 연구를 진행하였다(Fig. 1). 먼저, 아크릴산(acrylic acid) 단량체 대비 가교제의 중량비를 변화시켜 가교도에 따른 poly(sodium acrylate) 겔의 물성을 분석하였다. 본 연구에서는 팽윤정도가 상대적으로 큰 3차원 네트워크 겔을 제조하기 위해, 모델 겔로써 poly(sodium acrylate) 겔을 선정하였다[11,12,13]. 다음으로 가교도는 일정하게 한 상태에서, 아크릴산의 중화도를 변화시켜 중화도에 따른 겔의 물성 분석을 진행하였다. 일반적으로 겔 용액(pre-gelled solution) 상의 단량체와 가교제의 중량비 즉 가교도가 증가하면 VOCs 흡수능 또는 용매에 대한 팽윤비는 감소하고 기계적 강도는 증가한다[14,15]. 본 연구에서는 겔 용액 상의 가교도 뿐 아니라 실제 제조된 3차원 네트워크 겔 상의 가교개수밀도(Number of elastically cross-links)를 산출하여, 가교환경에 따른 중합효율 및 가교효율을 분석하였다. 가교개수밀도란 3차원 네트워크 겔의 기계적 강도 및 팽윤정도, 내부 기공 크기를 고려하여 산출된 실제 겔 내부의 가교정도를 의미 한다[16,17]. 본 연구에서 시도한 가교개수밀도 기반 겔 평가 방법을 활용하여 동일한 가교도에서 가교환경을 변화시켜 용매에 대한 흡수능과 겔의 기계적 강도를 제어할 수 있다면, 흡수율과 기계적 강도와의 역 상관관계를 완화시켜 효과적인 VOCs 흡수제로써 3차원 네트워크 겔을 최적화 할 수 있으리라 기대된다.

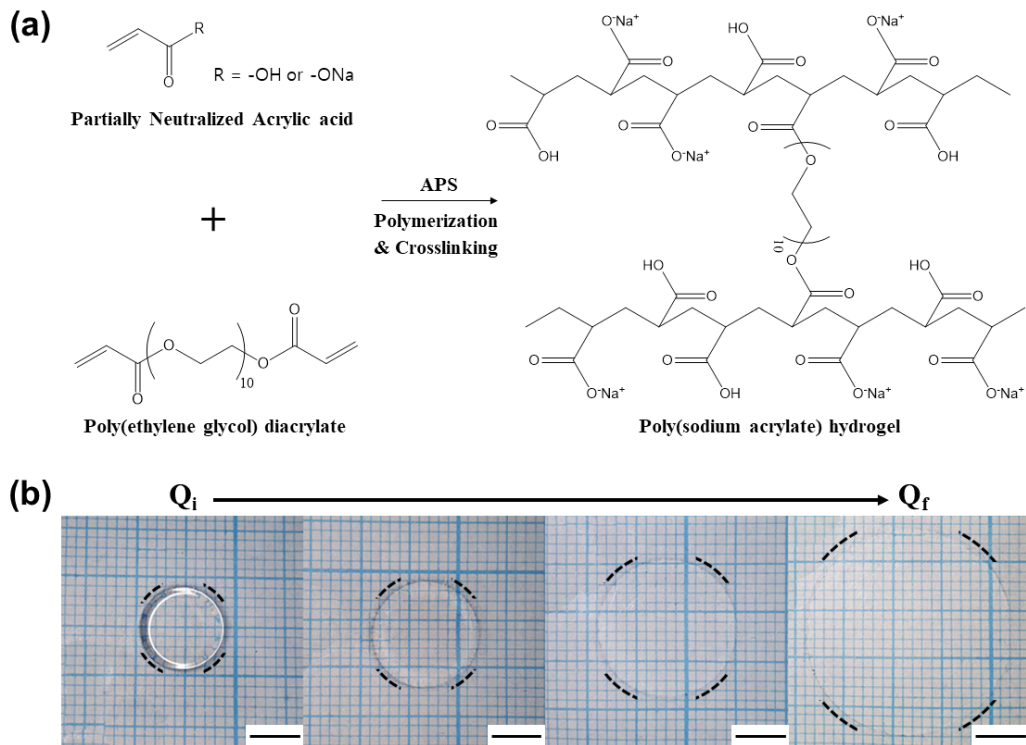


Fig. 1. (a) Schematic description of a 3D networked poly(sodium acrylate) gel cross-linked with acrylic acid as a monomer and PEGDA as a cross-linker, (b) Images of gels in swelling(The scale bar represents 5 mm).

2. 실험

2.1. poly(sodium acrylate) 겔 제조

단량체 아크릴산(Acrylic acid, AAc, Sigma, USA)과 가교제 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA, Mn: 575 g/mol, Sigma, USA)를 개시제 과황산암모늄(Ammonium persulfate, APS, Sigma, USA)으로 중합하여 3차원 네트워크 겔을 제조하였다(Fig. 1)[18]. 먼저, 아크릴산 함량(32.5%(w/v))과 중화도(70 mol%)를 고정하고 가교제 PEGDA를 0.1, 0.4, 0.7, 1.0%(w/w)로 변화시킨 겔을 각각 제조하였다. 여기서 가교도는 겔 용액(pre-gelled solution) 내의 단량체(아크릴산) 대비 가교제의 중량비(%(w/w))를 의미하고 중화도는 겔 용액에 포함된 아크릴산 단량체 중 NaOH로 중화된 아크릴산나트륨(sodium acrylate)의 mol%를 의미

한다. 다음으로는 아크릴산 함량(32.5%(w/v))과 가교도(0.1%(w/w))를 고정하고 중화도를 50, 60, 70, 80, 90 mol%로 조절하여 겔을 각각 제조하였다. 겔 용액에 개시제 과황산암모늄을 2.0%(w/v)로 혼합하고 촉매제 테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, TEMED, Sigma, USA) 0.2%(w/v)을 첨가하여 최종 겔 용액을 준비하였다. 혼합된 겔 용액을 1.0 mm 두께를 갖는 두 개의 spacer가 놓인 석영 판에 도입하고 또 다른 석영 판으로 덮은 후 40분 동안 중합하였다. 이후 석영판을 제거한 뒤, 직경 8 mm 바이옵시 펀치(biopsy punch, Miltex, USA)를 사용하여 가교된 겔을 규격화 하였다[19,20]. 규격화된 최종 겔은 염수 즉, 0.9%(w/v) 농도의 염화나트륨(sodium chloride, NaCl, Sigma, USA) 수용액을 사용하여 24시간 동안 충분히 팽윤시켰다.

2.2. 3차원 네트워크 겔의 가교개수밀도

분석방법

3차원 네트워크 겔 상의 가교개수밀도(Number of elastically cross-links)를 산출하여, 가교환경에 따른 중합효율 및 가교효율을 분석하였다. 제조된 겔의 가교개수밀도는 고무 탄성 이론(rubbery elasticity theory)에 입각하여 산출된 다음의 식(1)을 통해 계산하였다[16].

$$N = \frac{SQ^{-1/3}}{RT} \dots\dots\dots (\text{식 1})$$

여기서 R 은 기체 상수(gas constant, 8.314 J/mol K)이며 T 는 겔의 기계적 강도 측정시의 온도, S 는 겔의 전단 탄성률(shear modulus), Q 는 겔의 팽윤도(degree of swelling)를 의미한다. 팽윤도는 물의 밀도(ρ_s), 중합체의 밀도(ρ_p), 팽윤비(swelling ratio, Q_m)를 이용하여 다음의 식(2)로 계산할 수 있다[17].

$$Q = \nu^{-1} = \rho_p \left[\frac{Q_m}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p} \right] \dots\dots\dots (\text{식 2})$$

$$Q_m = \frac{W_s - W_d}{W_d} \dots\dots\dots (\text{식 3})$$

팽윤비는 용매에 완전 팽윤된 겔의 무게(W_s)와 건조된 겔의 무게(W_d)를 측정하여 식(3)과 같이 계산할 수 있다[10,21,22]. 겔의 전단 탄성률은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, DrTech, Korea)를 활용하여 산출하였다. 먼저 겔의 변형률(strain, λ)에 따른 응력(stress, σ) 관계를 얻은 후, 응력 대비 $-(\lambda - \lambda^{-2})$ 곡선의 기울기로부터 전단 탄성률 값을 측정하였다[23]. 만능

재료시험기 측정은 측정거리 시험비율 12%, 시험 속도 0.1 mm/min, 하중 범위 1.0 kg로 동일한 설정 값을 적용하였다[19,20].

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교도에 따른 poly(sodium acrylate)

겔의 물성 결과

가교환경을 변화시켜 3차원 네트워크 겔의 기계적 강도 및 팽윤거동을 제어하고 그 물성을 평가하는 연구를 진행하였다. 먼저, 아크릴산 단량체 대비 가교제의 중량비를 변화시켜 가교도에 따른 poly(sodium acrylate) 겔의 물성을 분석하였다. 아크릴산 함량 32.5%(w/v)과 중화도 70 mol%를 고정하고 가교도를 0.1, 0.4, 0.7, 1.0%(w/w)로 변화시켜 준비한 겔 용액 조성을 Table 1에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼, 가교도가 0.1%(w/w)에서 1.0%(w/w)로 증가함에 따라 제조된 겔을 10% 변형시키기 위해서는 약 2.5N 만큼 더 큰 응력이 필요함을 알 수 있다. 즉 가교도를 높이면 손쉽게 겔의 기계적 강도를 증가시킬 수 있음을 의미한다. 예를 들면, 본 연구에서는 가교도를 0.1%(w/w)에서 1.0%(w/w)로 높이면 겔의 기계적 강도(elastic modulus)는 3.0kPa에서 31kPa로 10배 증가시킬 수 있었다. 겔 용액의 가교도를 증가하면 3차원 네트워크가 형성된 실제 겔의 내부 구조의 가교개수 밀도가 증가하기 때문에 기계적 강도가 증가하게 된다. 반대로 가교도를 0.1%(w/w)에서 1.0%(w/w)로 높이면 겔의 팽윤도는 약 5,400%에서 3,800%까지 작아지는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 3(a)). 이는 가교도가 증가함에 따라 기계적

Table 1. Preparation of poly(sodium acrylate) gels with various of degree of crosslinking

sample	AAc ^a	PEGDA ^b	Degree of Crosslinking ^c	Degree of Neutralization ^d	APS ^e
C1	32.5	0.0325	0.1	70	2.0
C2	32.5	0.1300	0.4	70	2.0
C3	32.5	0.2275	0.7	70	2.0
C4	32.5	0.3250	1.0	70	2.0

^a Feed mass ratio of monomer (%(w/v)), ^b Feed mass ratio of cross-linker (%(w/v)),

^c Cross-linker mass ratio to monomer mass in pre-gelled solution (%(w/w)),

^d NaOH mole ratio to acrylic acid (mol%), ^e Feed mass ratio of initiator (%(w/v))

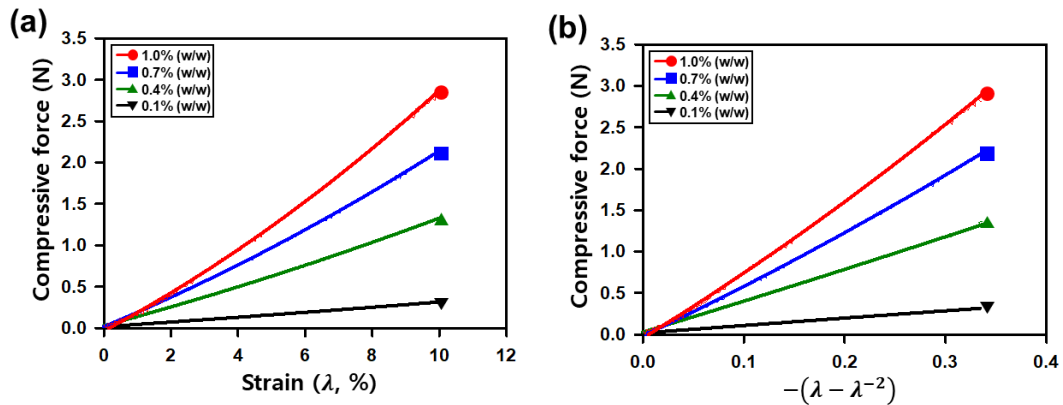


Fig. 2. (a) Compressive stress and strain curves of poly(sodium acrylate) gels, (b) Compressive stress and $-(\lambda - \lambda^{-2})$ curves of poly(sodium acrylate) gels with varying of degree of crosslinking.

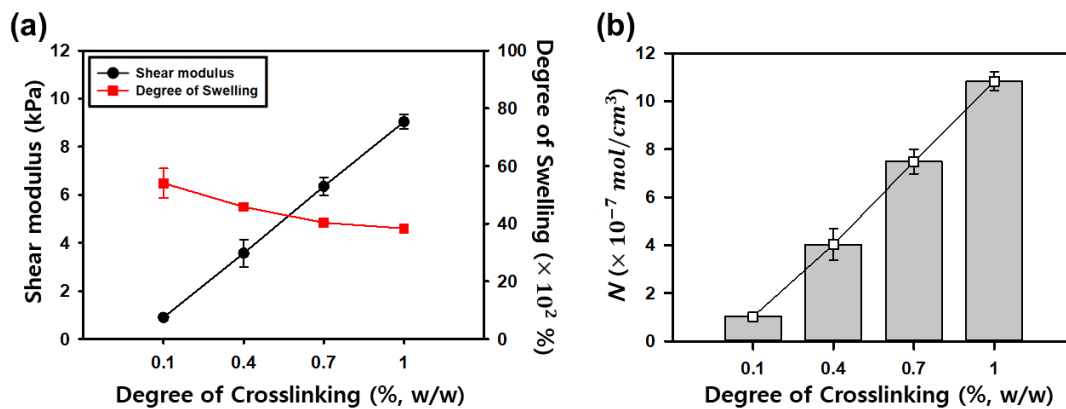


Fig. 3. (a) Shear moduli (●) and degree of swells (■) of poly(sodium acrylate) gels, (b) Number of elastically cross-links (N) with varying of degree of crosslinking.

강도는 증가하고 팽윤도는 작아지는 일반적인 하이드로겔의 특성과 같음을 알 수 있다.

3.2. 가교도에 따른 poly(sodium acrylate) 겔의 가교개수밀도 산출

3차원 네트워크가 형성된 겔의 기계적 물성 및 내부 구조를 분석하기 위해 겔의 가교개수밀도를 산출하였다. 먼저, 겔의 변형률(λ)에 따른 응력(σ) 관계를 얻은 후, 응력 대비 $-(\lambda - \lambda^{-2})$ 곡선의 기울기로부터 전단 탄성률 값을 측정하였다. 이렇게 얻어진 전단 탄성률과 팽윤도를 활용하여 실제 3차원 네트워크 겔 내부의 가교개수밀도를

산출하였다. 그 결과 Fig. 3(b)에서 볼 수 있는 것처럼, 가교도 0.1%(w/v)에서 제조한 겔의 가교개수밀도는 단위 부피(cm^3)당 6.1×10^{16} 개 ($1.02 \times 10^{-7} \text{ mol}$)이며 가교도가 1.0%(w/v)까지 10배 증가하면 겔의 가교개수밀도도 6.5×10^{17} 개 ($1.08 \times 10^{-6} \text{ mol}$) 즉 10배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 가교도가 증가할수록 가교개수밀도도 같은 경향을 가지며 증가함을 알 수 있다. 즉, 가교개수 밀도를 산출하면 겔의 내부 구조 및 기계적 강도를 손쉽게 예측할 수 있음을 확인할 수 있다.

3.3. 가교도에 따른 poly(sodium acrylate)

겔의 보정된 가교개수밀도 분석결과

실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도와 겔 용액에서의 가교제 개수를 직접 비교하기 위해, 가교개수밀도를 보정한 결과는 Fig. 4와 같다. 3차원 네트워크 겔 내부의 가교개수밀도는 단위 부피당(cm^3) 가교개수(number of cross-links)로 산출되기 때문에, 팽윤을 많이 한 겔일수록 절대적인 가교개수에 비해 가교개수밀도는 상대적으로 줄어들게 된다. 때문에 단위부피에 따라 가교개수밀도를 보정(normalized)하여 겔 용액에서의 가교제 개수와 비교하였다. 즉 겔 한 개의 시편 안에 존재하는 가교 절대 개수를 계산하여 이를 초기 팽윤비 값으로 보정하였다. 그 결과 Fig. 4에서 보는 것과 같이, 겔 용액에서의 가교도와 실제 겔에서의 가교개수밀도는 가교제의 양이 증가함에 따라 그 경향성은 일치하나, 가교도 0.1% (w/w)에서 단위 부피당(cm^3) 절대 개수 자체는 겔 용액에서 1.08×10^{-6} mol, 실제 겔에서 2.51×10^{-6} mol로 약 2.5배 정도 겔 내부에서 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 단량체와 가교제가 겔 용액 조성 그대로 겔화되지 않음을 보여주는 결과라 하겠다.

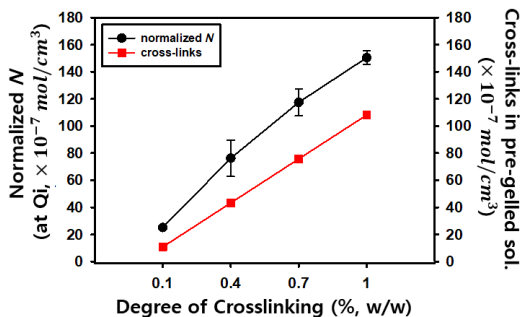


Fig. 4. Normalized N (●) in poly(sodium acrylate) gels and cross-links in pre-gelled solutions (■) with varying of degree of crosslinking.

3.4. 중화도에 따른 poly(sodium acrylate)

겔의 가교개수밀도 분석결과

겔 용액에서 가교도가 증가하면 실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도도 비례하여 증가함을 확인하였다. 다음으로는 중화도에 따른 영향을 확인하기 위해 아크릴산 함량 32.5%(w/v)과 가교도는 0.1%(w/w)로 고정하고 아크릴산의 중화도를

50 mol%에서 90 mol%까지 조절하여 겔을 제조하였다(Table 2). Fig. 5(a)는 이렇게 제조한 3차원 네트워크 겔의 전단 탄성률과 팽윤도 결과를 보여주고 있다. 그 결과 중화도가 증가함에 따라 전단 탄성률과 팽윤도 값이 그에 비례하여 커지거나 작아지는 경향성을 보이지는 않는다. 하지만 전단 탄성률과 팽윤도 값 사이에는 역 상관관계를 갖는 것을 볼 수 있다. 전단 탄성률과 팽윤도 값을 사용하여 가교개수밀도를 산출하면 그 결과는 Fig. 5(b)와 같다. 이는 특이하게도 중화도 70mol%에서 가장 낮은 가교개수밀도를 가짐을 보여준다. 겔 용액에서의 가교도가 모두 동일하기 때문에 이론적으로는 실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도도 동일할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 5(b)에서 볼 수 있는 것처럼, 가교도가 동일함에도 불구하고 제조된 겔의 가교개수밀도는 단위 부피당(cm^3) 6.1×10^{16} 개(1.02×10^{-7} mol)에서 2.2×10^{17} 개(3.67×10^{-7} mol)까지 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 겔 용액에서 단량체와 가교제의 중량비가 동일하더라도 가교환경이 달라지면 실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도가 달라질 수 있음을 나타내는 결과라 하겠다. 즉 3차원 네트워크 겔은 중화도에 따른 가교환경에 따라 중합효율 및 가교효율이 상이할 수 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 겔 용액상의 가교도를 감소시키면 겔의 용매 흡수능 또는 용매에 대한 팽윤비는 증가하고 기계적 강도는 감소한다[16]. 그런데 본 연구에서와 같이, 동일한 가교도에서 가교환경을 변화시켜 용매에 대한 흡수능과 겔의 기계적 강도를 제어할 수 있다면, 흡수능과 기계적 강도와의 역 상관관계를 완화시켜 줄 수 있으리라 기대된다. 또한 본 연구에서 수행한 가교개수밀도 기반 겔 평가 방법은 효과적인 VOCs 흡수제로써 3차원 네트워크 겔을 최적화 하는 연구에 활용될 수 있으리라 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 3차원 네트워크 겔의 가교환경을 변화시켜 기계적 강도 및 팽윤거동을 제어하고 그 물성을 평가하는 연구를 진행하였다. 폴리 아크릴산나트륨 겔은 가교도가 증가할수록 가교개수밀도도 같은 경향을 가지며 증가하였다. 그러나 겔 용액에서보다 겔 내부에서 가교개수밀도는 약 2.5배 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 겔

Table 2. Preparation of poly(sodium acrylate) gels with various of degree of neutralization

sample	AAc ^a	PEGDA ^b	Degree of Crosslinking ^c	Degree of Neutralization ^d	APS ^e
N1	32.5	0.0325	0.1	50	2.0
N2	32.5	0.0325	0.1	60	2.0
N3	32.5	0.0325	0.1	70	2.0
N4	32.5	0.0325	0.1	80	2.0
N5	32.5	0.0325	0.1	90	2.0

^a Feed mass ratio of monomer (%(w/v)), ^b Feed mass ratio of cross-linker (%(w/v)),

^c Cross-linker mass ratio to monomer mass in pre-gelled solution (%(w/w)),

^d NaOH mole ratio to acrylic acid (mol%), ^e Feed mass ratio of initiator (%(w/v))

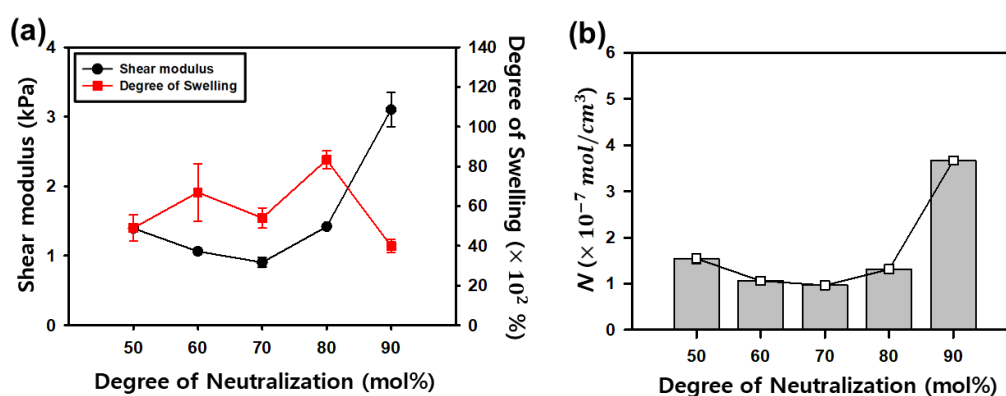


Fig. 5. (a) Shear moduli (●) and degree of swelling (■) of poly(sodium acrylate) gels, (b) Number of elastically cross-links (N) with varying of degree of neutralization.

용액에서 단량체와 가교제의 중량비가 동일하더라도 가교환경이 달라지면 실제 제조된 겔 내부의 가교개수밀도가 3.6배 이상 달라질 수 있음을 확인하였다. 이를 통해, 3차원 네트워크 겔 상의 가교개수밀도를 산출하여, 겔화 과정에서 가교환경에 의존하는 중합효율 및 가교효율을 확인하였다. 본 연구결과와 같이, 가교개수밀도 기반 겔 평가 방법을 활용하면 효과적인 VOCs 흡수제로써 3차원 네트워크 겔을 최적화 할 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 기후변화대응기술개발사업(2017M1A2A2086515), 한국연구재단(NRF-2020R1F1A1071004)과 (주)엘지화학의 지원을 받아 수행된 연구임으로 이에 감사드립니다.

References

1. J. H. Jeong, V. Chan, C. Cha, P. Zorlutuna, C. Dyck, K. J. Hsia, R. Bashir, H. Kong, "Living: Microvascular Stamp for Patterning of Functional Neovessels: Orchestrated Control of Matrix Property and Geometry", *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 3239–3246 (2011).
2. N. A. Peppas, J. Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, "Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology", *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 11 pp. 1345–1360 (2006).
3. H. Kwon, "Evaluation of skin improvement effect and feeling of use by a hydrogel face mask pack", *Journal of the Korean Applied*

- Science and Technology*, Vol. 37, No. 6 pp. 1773–1778 (2020).
4. T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, “Lipophilic polyelectrolyte gels as super-absorbent polymers for nonpolar organic solvents”, *Nature materials*, Vol. 6, No. 6 pp. 429–433 (2007).
 5. G. Darracq, A. Couvert, C. Couriol, A. Amrane, P. L. Cloirec, “Removal of Hydrophobic Volatile Organic Compounds in an Integrated Process Coupling Absorption and Biodegradation—Selection of an Organic Liquid Phase”, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 223, No. 8 pp. 4969–4997 (2012).
 6. J. Yoon, K. Cho, “A review on the treatment of volatile organic compounds using absorbents”, *Journal of Odor and Indoor Environment*, Vol. 17, No. 2 pp. 95–121 (2018).
 7. R. Muñoz, A. J. Daugulis, M. Hernández, G. Quijano, “Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds”, *Biotechnology Advances*, Vol. 30, No. 6 pp. 1707–1720 (2012).
 8. M. Montes, A. J. Daugulis, M. C. Veiga, C. Kennes, “Characterization of absorbent polymers for the removal of volatile hydrophobic pollutants from air”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 86, No. 1 pp. 47–53 (2011).
 9. S. G. Shin, N. S. Jung, H. J. Kim, J. H. Jeong, “Analysis of Properties of Lipophilic Gel Integrated with Grafted Crosslinker for Absorbing VOCs”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, Vol. 35, No. 1 pp. 27–35 (2019).
 10. C. Cha, R. H. Kohman, H. Kong, “Biodegradable polymer crosslinker: independent control of stiffness, toughness, and hydrogel degradation rate”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 19 pp. 3056–3062 (2009).
 11. Y. Oyama, Y. Hiejima, K. Nitta, “Swelling behavior of butyl and chloroprene rubber composites with poly(sodium acrylate) showing high water uptake”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 137, No. 14 pp. 48535 (2020).
 12. G. B. Marandi, S. Hariri, G. R. Mahdavinia, “Effect of hydrophobic monomer on the synthesis and swelling behaviour of a collagen-graft-poly[(acrylic acid)-co-(sodium acrylate)] hydrogel”, *Polymer International*, Vol. 58, No. 2 pp. 227–235 (2009).
 13. X. F. Song, Y. Y. Chu, “Preparation and characterization of poly(sodium acrylate/cement clinker) DN hydrogel composites”, *Polymer Composites*, Vol. 40, No. 6 pp. 2462–2472 (2019).
 14. J. Byun, S. G. Shin, S. R. Han, S. W. Cho, J. W. Lim, J. H. Jeong, “Analysis of Procollagen Biosynthesis of Functional Peptides Utilizing Stiffness Controlled Artificial Skin Dermis”, *Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Korea*, Vol. 44, No. 4 pp. 419–425 (2018).
 15. J. W. Lim, N. Jung, S. G. Shin, H. J. Kwon, J. H. Jeong, “Self-folding of Multi-layered and Compartmented Hydrogel Designed for 4D Mask Pack”, *Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Korea*, Vol. 44, No. 4 pp. 399–405 (2018).
 16. K. S. Anseth, C. N. Bowman, L. Brannon-Peppas, “Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination”, *Biomaterials*, Vol. 17, No. 17 pp. 1647–1657 (1996).
 17. J. J. Schmidt, J. H. Jeong, V. Chan, C. Cha, K. Baek, M. Lai, R. Bashir, H. Kong, “Tailoring the Dependency between Rigidity and Water Uptake of a Microfabricated Hydrogel with the Conformational Rigidity of a Polymer Cross-Linker”, *Biomacromolecules*, Vol. 14, No. 5 pp. 1361–1369 (2013).

18. S. R. Han, S. G. Shin, S. J. Oh, S. W. Cho, N. Jung, B. K. Kang, J. H. Jeong, "Tuning the rheological properties of colloidal microgel controlled with degree of cross-links", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol. 36, No. 2 pp. 655-665 (2019).
19. M. H. Jung, S. G. Shin, J. W. Lim, S. R. Han, H. J. Kim, J. H. Jeong, "Tuning the Stiffness of Dermal Fibroblast-Encapsulating Collagen Gel by Sequential Cross-linking", *Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Korea*, Vol. 44, No. 1 pp. 23-29 (2018).
20. H. J. Kim, Y. N. Cho, S. W. Cho, Y. K. Kim, H. W. Ryu, J. H. Jeong, "Tuning the hydrophobicity of agar hydrogel with substituent effect", *Polymer(Korea)*, Vol. 40, No. 2 pp. 321- 327 (2016).
21. V. Chan, P. Zorlutuna, J. H. Jeong, H. Kong, R. Bashir, "Three-dimensional photopatterning of hydrogels using stereolithography for long-term cell encapsulation", *Lab on a Chip*, Vol. 10, No. 16 pp. 2062-2070 (2010).
22. S. W. Cho, S. G. Shin, H. J. Kim, S. R. Han, J. H. Jeong, "Selffolding of Multi-layered Hydrogel Designed for Biological Machine", *Polymer(Korea)*, Vol. 40, No. 2 pp. 1-6 (2017).
23. H. J. Kong, E. Alsberg, D. Kaigler, K. Y. Lee, D. J. Mooney, "Controlling Degradation of Hydrogels via the Size of Crosslinked Junctions", *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 21 pp. 1917-1921 (2004).