

# 빛의 강도에 따른 광경화성 하이드로겔 섬유의 기계적 물성

이상민\*<sup>#</sup>, 추보경\*

\*동의대학교 기계자동차로봇부품공학부

## Mechanical Property of Photocurable Hydrogel Fiber by Light Intensity

Sangmin Lee\*<sup>#</sup>, Bokyeong Chu\*

\*Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-Eui University

(Received 09 July 2021; received in revised form 18 August 2021; accepted 20 August 2021)

### ABSTRACT

Photocurable hydrogels are widely used as 3D printing materials in tissue engineering (e.g., scaffold fabrication) as well as optical fibers (or optical sensors) materials. Photocurable hydrogels can control optical and mechanical properties such as chemical or fabrication conditions. In previous research, we introduced a new 3D printing method to fabricate a freestanding overhanging hydrogel structure without supporting structure. This study was measured and analyzed the difference of the mechanical properties of the photocurable hydrogel according to the light intensity using a micro tensile tester. In practically, it was difficult to perform a direct tensile test on a micro (less than 1 mm) size fiber. In this study, the tensile test of the hydrogel fibers could be measured simply and repeatedly using a paper carrier.

**Keywords :** Photocurable(광경화성), Hydrogel(하이드로겔), Light Intensity(광 강도), Tensile Test(인장 시험)

### 1. 서 론

하이드로겔 재료는 우수한 생체 적합성(biocompatibility)과 프린팅 가능한 재료로 조직 공학(tissue engineering) 분야를 비롯한 다양한 의료(medical) 및 바이오(bio) 분야에서 많이 사용되고 있다<sup>[1,2]</sup>. 조직 공학 분야에서는 3D 프린팅 기술을 이용하여 스캐폴드(scaffold) 제작에 사용되고 있으며<sup>[3]</sup>, 최근 하이드로겔 재료에 광학적 기능을 접목

하여, 빛을 전달하는 광섬유(optical fiber)로써 이용하거나, 하이드로겔 재료를 이용하여 광학적 센서(optical sensor) 및 약물 전달(drug delivery) 기능이 추가된 도구로써 개발하고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있다<sup>[4,5]</sup>.

기본적으로 하이드로겔 재료의 약한 강도(strength)와 취성(brittleness)을 보완하여 유연(flexible)하면서 견고한(robust) 하이드로겔을 만들기 위해서, 다양한 화학적 제조 방법들이 보고되고 있으며, 이를 통해서 기계적 특성(mechanical property)이 우수한 하이드로겔을 제작하여 앞선 응용 분야

# Corresponding Author : [thinking@deu.ac.kr](mailto:thinking@deu.ac.kr)

Tel: +82-51-890-2300, Fax: +82-505-182-6978

에 활용하고자 하는 연구들이 최근 활발히 진행되어 오고 있다<sup>[6,7]</sup>.

재료의 특성은 제조 방법이나 크기에 따라 특성이 달라질 수 있으며, 최대한 사용되는 환경의 조건을 반영한 샘플을 제작하여 특성을 분석하는 것이 가장 좋지만, 현실적으로는 많은 제약이 따른다. 하이드로겔 섬유 형태 샘플(특히, 지름이 약 1mm 이하)을 직접적으로 인장 시험을 수행하게 되면, 고정부에서 미끄럼의 오차가 발생하거나, 고정부의 가해진 힘에 의한 단면 형상 변화로 인한 응력 집중의 발생으로 주로 고정부에서 파단이 발생하여 정확한 충분한 변형률을 확인하기 어렵다<sup>[8, 9]</sup>. 따라서 최근까지도 특성 분석을 위한 샘플을 벌크(bulk)한 크기로 제작하여, 기본적인 인장 시험을 통해서 재료의 기계적 특성들을 확인하고 있다<sup>[10]</sup>.

본 연구에서는 광경화성 하이드로겔 재료를 이용하여 경화 시 적용한 빛의 강도(light intensity)에 따른 하이드로겔 섬유의 기계적 성질의 변화를 분석해보고자 한다. 또한, 하이드로겔 섬유 샘플의 고정부에서 발생할 수 있는 오차를 최소화하여, 반복적으로 인장 실험을 수행한 결과를 바탕으로 기계적 성질의 변화를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 하이드로겔 섬유 샘플 제작

본 연구에서는 90% 농도의 폴리에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트(PEGDA) 하이드로겔 용액을 사용하였으며, 광계시제(photoinitiator)로는 트리에틸아민(TEA)과 에오신-Y(eosin-Y) 2가지를 혼합하여 사용하였다. 균일한 크기의 하이드로겔 섬유를 제작하기 위해, 내경(inner diameter)이 1.02 mm인 상용 실리콘 튜브(Tygon® tubing)를 사용하였으며, 하이드로겔 섬유 인장 실험 샘플 제작 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 우선 튜브를 일정한 길이로 잘라 슬라이드 글래스 위에 고정한 후, 준비한 하이드로겔 용액을 주사기를 이용하여, 튜브 내에 기포(air-bubble)가 발생하지 않도록 천천히 주입하였다. 이후 슬라이드 글래스를 스테이지에 놓고 강도가 조절된 레이저(i.e., wave length ~ 532 nm)와 높이를 정렬하여 튜브 한쪽 입구에 조사하였다.

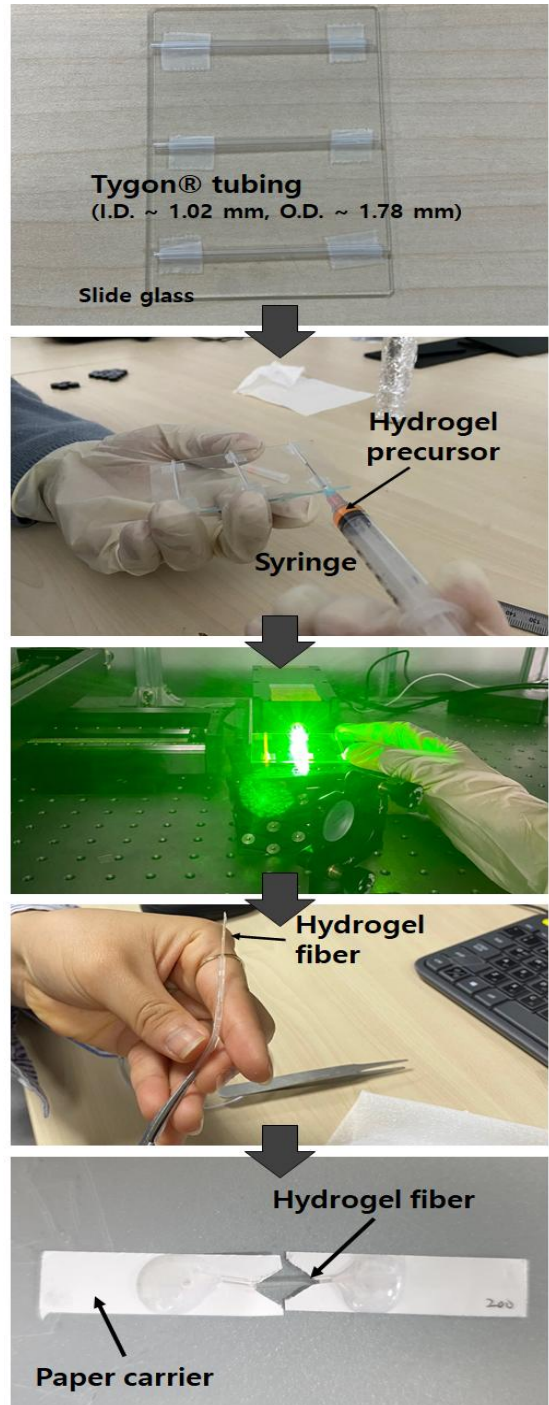


Fig. 1 Preparation process of hydrogel fiber sample with paper carrier for tensile test

조사된 빛은 광가이드 효과로 튜브 내부에서 전 반사되어 반대쪽 끝까지 전달되면서, 내부의 하이드로겔이 경화(curing)되었다. 또한, 경화 과정에서 튜브 내부의 균일한 경화를 위해서 튜브 양쪽 입구에서 각각 90초 동안 (총 180초) 2회에 걸쳐서 하이드로겔을 노광(exposure)하여 경화하였다. 이때 빛의 강도를 50 mW에서 300 mW까지 조절하였다. 이후 충분히 경화된 하이드로겔을 튜브에서 꺼내기 위해서, 다이클로로메테인(Dichloromethane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 용액 속에 샘플을 담귀 4분간 팽윤(swelling) 시켰으며, 하이드로겔 보다 실리콘 튜브의 팽윤 속도가 더 크며, 따라서 실리콘 튜브의 양끝이 먼저 팽창하게되며, 하이드로겔과 떨어져 벌어지면, 핀셋을 이용하여 하이드로겔을 쉽게 꺼내 수 있었다. 이렇게 제작된 하이드로겔 섬유유는 초순수(deionized water)에 세척 후 상온에서 건조하여 사용하였다.

하이드로겔 섬유유를 안정적으로 고정하기 위해서 미리 제작된 종이 캐리어(paper carrier) 위에 에폭시(epoxy) 본드로 고정하였으며, 에폭시가 마르는 과정에서 하이드로겔이 휘어지거나 파단되는 현상이 발생할 수 있어, 이를 방지하기 위해, 에폭시 본드 적용 후 종이 캐리어의 중앙부를 잘라(cutting) 하이드로겔 고정 부위가 자유롭게 움직일 수 있도록 하였다. 하이드로겔의 습도에 의한 영향을 최소화하기 위해, 모든 실험은 본드 적용 후 1 시간 이내에 실험하였다.

## 2.2 하이드로겔 섬유유의 인장 실험

하이드로겔 섬유유의 인장 실험 장치는 Fig. 2와 같이 구성되어 있다. 인장 실험은 상용 미소 인장 시험기(tensile tester, TST350, Linkam Scientific Instruments Ltd.)를 사용하였으며, 적용된 로드셀(load cell)은 0 ~ 20N 범위의 힘을 0.001N의 해상도로 측정이 가능하였다. 인장 속도와 온도는 각각  $10\mu\text{m/s}$ ,  $25^\circ\text{C}$ 로 고정하였으며, 모든 실험은 상대 습도는  $50 \pm 5\%$ 인 환경에서 수행되었다. 인장 속도는 플라스틱 재료의 인장 실험에 관한 표준(ASTM D638)을 참고하였으며, 일반적으로 폴리머 재료의 경우 탄성계수 측정을 위해서 대략  $1\text{mm/min}$  ( $\approx 16.7\mu\text{m/s}$ )의 속도로 시험하며, 본 실험에서는 하이드

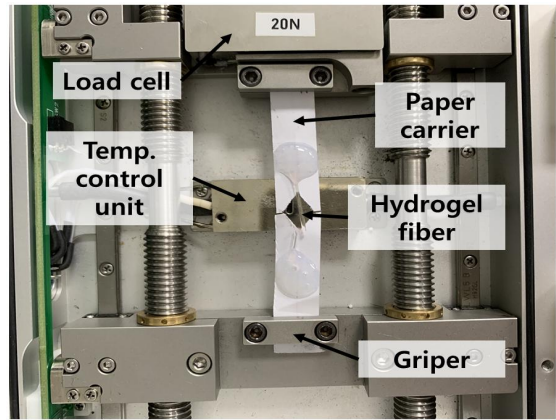


Fig. 2 Inside image of micro tensile tester: fractured hydrogel fiber sample with paper carrier after tensile test

로겔 재료의 취성을 고려해서  $10\mu\text{m/s}$ 로 선정하였다.

제작된 하이드로겔 섬유유는 지름이 약  $0.95 \pm 0.2\text{mm}$ 으로 측정되었으며, 제작된 전체 섬유유 (약 5cm) 길이 중 중간 부분의 약 3cm를 잘라 종이 캐리어에 고정하였으며, 본드로 고정된 부분을 제외한 인장 초기 길이는 대략 1cm로 측정되었다. 또한, 샘플 정렬 오차를 줄이기 위해서, 종이 캐리어 위에 하이드로겔 샘플이 인장 방향과 일치하도록 정렬한 후에 시험을 진행하였다. 위와 같이 각 빛의 강도별 샘플들을 제작하여 동일한 조건에서 5회 이상 반복 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

하이드로겔 섬유유의 인장 실험 결과 응력-변형률 선도와 인장 실험 결과를 Fig. 3과 Table 1에 요약하였다. Fig. 3의 응력-변형률 선도는 기울기, 즉 탄성계수(Young's modulus)를 기준으로 각 조건 별 평균값과 유사한 시험의 결과를 대표적으로 나타낸 것이다.

각 실험의 응력-변형률 선도에서 기울기를 측정하여 탄성계수를 계산하였으며, 이렇게 계산된 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 경화 시 적용된 빛의 강도가 200mW 이상에서 탄성계수가 증가하는

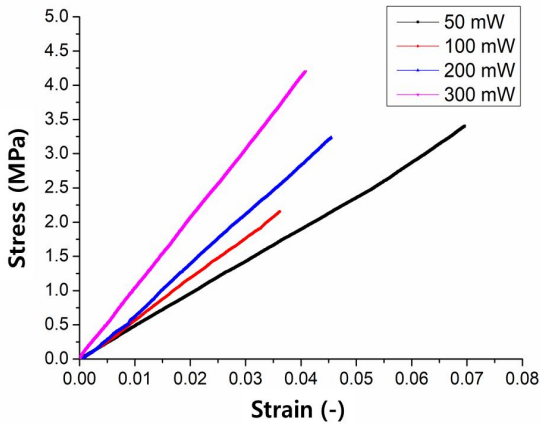


Fig. 3 Stress-strain curves of hydrogel fibers with varied light intensity conditions

Table 1 Summary of tensile test results

Light Intensity (mW)	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
50	55.49 ± 10.20	1.69 ± 0.78	2.63 ± 1.58
100	56.45 ± 5.83	1.58 ± 0.74	2.69 ± 1.33
200	70.06 ± 5.21	2.65 ± 0.82	3.46 ± 1.74
300	86.93 ± 8.02	3.76 ± 1.35	4.33 ± 1.76

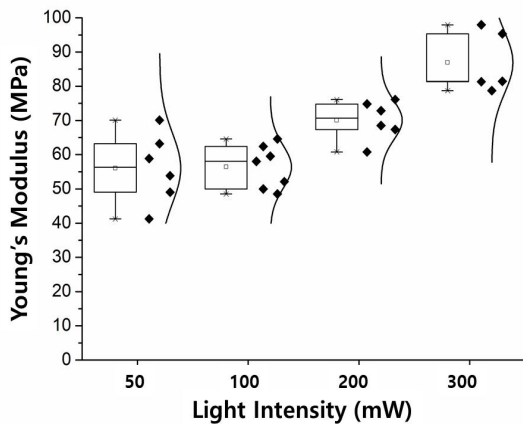


Fig. 4 Young's modulus measurement results of hydrogel fibers according to light intensity

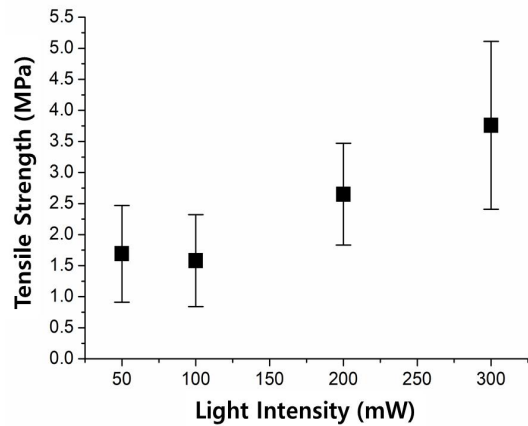


Fig. 5 Tensile strength measurement results of hydrogel fibers according to light intensity (n > 5)

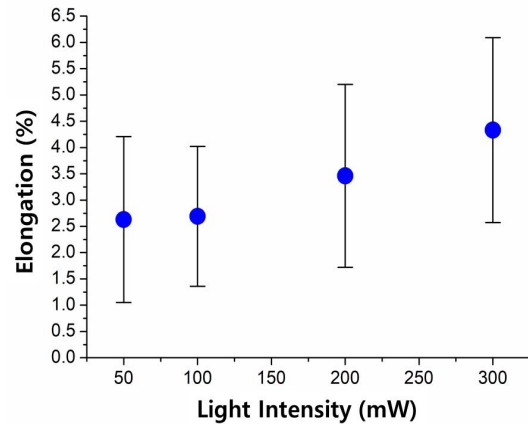


Fig. 6 Elongation measurement results of hydrogel fibers according to light intensity (n > 5)

경향을 확인할 수 있었으며, 반면 상대적으로 낮은 빛의 강도 영역(50 mW, 100 mW)에서는 탄성계수가 유사한 수준을 보이는 것을 확인하였다.

또한, 인장 실험에서 최대 응력을 인장 강도(tensile strength)로 정의하였으며, 각 실험의 인장 강도를 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 탄성계수 결과와 유사하게 인장 강도 역시 200 mW 이상에서 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 100

mW 강도 이하에서는 유의차를 확인하지 못하였다. 마찬가지로, 최대 변형률로 정의되는 연신률 (elongation)도 인장 강도와 같이 200 mW 이상의 빛의 강도에서 증가하는 경향을 확인할 수 있었다 (Fig. 6).

본 연구에서 사용한 폴리에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트 하이드로겔 용액은 빛 에너지를 받기 전에는 길이가 짧은 모노머(monomer)형태로 존재하며, 빛 에너지를 받으면 용액 속에 포함된 광계시제가 에너지를 흡수하여 활성화(activation) 된다. 활성화된 광계시제는 모노머와 반응하여, 모노머가 공유 결합이 가능한 라디칼(radical)을 형성하도록 하며, 라디칼을 형성한 모노머들이 서로 공유 결합을 통해 가교 결합(cross-link)하게 되며, 이 과정을 중합(polymerization) 과정, 혹은 경화 과정(curing process)이라고 한다.

이때 빛의 강도가 클수록 많은 광 계시제들이 동시에 에너지를 흡수하여 활성화될 수 있으며, 보다 효과적으로 모노머들과 반응할 수 있으며, 이로 인해서 최종 경화도가 상대적으로 빛의 강도가 클수록 증가할 수 있다<sup>[11]</sup>. 경화도가 높다는 것은 가교 결합이 보다 많이 형성되었다는 것으로, 이로 인해서 200mW 이상의 빛의 강도에서 하이드로겔의 탄성계수 및 강도, 연신률이 증가한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광 경화성 하이드로겔 섬유를 빛의 강도별로 제작하였으며, 종이 캐리어를 이용하여 섬유 샘플의 인장 시험을 반복적으로 수행하였다. 그 결과 빛의 강도가 200mW 이상에서 하이드로겔의 탄성계수가 증가하는 경향을 확인하였다. 또한 인장 강도 및 연신률 역시 탄성계수와 유사하게 200 mW 이상에 증가하는 경향을 확인하였다.

하이드로겔 섬유 샘플을 인장시험을 수행하면서, 샘플 고정부에서 발생하는 오차 요인들 외에도, 온도와 같은 환경적인 요인들로 인한 오차들이 많이 작용하였으며, 앞으로 유연한 폴리머 재료의 인장 시험의 정확도를 높이기 위해서, DIC(digital image correlation) 기법과 같은 정밀한 변형률 측정 방법을 적용해 볼 계획이다. 또한, 온도 및 인장 속도와 같

은 실험 조건에 따른 기계적 특성의 변화도 같이 연구해 나갈 계획이다.

#### 후 기

“이 논문은 2021학년도 동의대학교 교내연구비 (202101840001)와 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. NRF-2020R1F1A1050735).”

#### REFERENCES

1. Qin, X. H., Ovsianikov, A., Stampfl, J. and Liska, R., "Additive manufacturing of photosensitive hydrogels for tissue engineering applications," *BioNanoMat*, Vol. 15, No. 3-4, pp. 49-70, 2014.
2. Billiet, T., Vandehaute, M., Schelfhout, J., Van Vlierberghe, S., & Dubruel, P., "A review of trends and limitations in hydrogel-rapid prototyping for tissue engineering," *Biomaterials*, Vol. 33, No. 26, pp. 6020-6041, 2012.
3. Choi, D. H. and Kim, H. C., "A Study on the Fabrication of 3D Scaffolds Using the Solid Freeform Method," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 18, No. 2, pp. 44-51, 2019.
4. Choi, M., Choi, J. W., Kim, S., Nizamoglu, S., Hahn, S. K. and Yun, S. H., "Light-guiding hydrogels for cell-based sensing and optogenetic synthesis in vivo," *Nature Photonics*, Vol. 7, pp. 987-994, 2013.
5. Guo, J., Liu, X., Jiang, N., Yetisen, A. K., Yuk, H., Yang, C., Khademhosseini, A., Zhao, X. and Yun, S. H., "Highly Stretchable, Strain Sensing Hydrogel Optical Fibers," *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 46, pp. 10244-10249, 2016.
6. Zhao, X., "Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks," *Soft matter*, Vol. 10, No. 5, pp. 672-687, 2014.

7. Sun, J. Y., Zhao, X., Illeperuma, W. R., Chaudhuri, O., Oh, K. H., Mooney, D. J., Vlassak, J. J. and Suo, Z., "Highly stretchable and tough hydrogels," *Nature*, Vol. 489, No. 7414, pp. 133-136, 2012.
8. He, W., Han, M., Goudeau, P., Bourhis, E. L., Renault, P. O., Wang, S. and Li, L. A., "Strain transfer through film-substrate interface and surface curvature evolution during a tensile test," *Applied Surface Science*, Vol. 434, pp. 771-780, 2018.
9. Jeong, J. Y., Je, T. J. and Jeon, E. C., "Analysis of Mechanical Properties of Polymer Material for Clear Aligner using Uniaxial Tensile Test," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 17, No. 5, pp. 64-69, 2018.
10. Huh, Y. H., Park, P., Lee, H. M., Kim, D. J. and Park, J. H., "Measurement Technology of Micro/Nano-scale Mechanical Properties," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 21, No. 10, pp. 7-13, 2004.
11. Baek, C.-J., Hyun, S.-H., Lee, S.-K., Seol, H.-J., Kim, H.-I. and Kwon, Y. H., "The effects of light intensity and light-curing time on the degree of polymerization of dental composite resins," *Dental materials journal*, Vol. 27, No. 4, pp. 523-533, 2008.