



공개특허 10-2024-0128770

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0128770  
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08L 5/08* (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)  
*C08J 3/075* (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)  
*C08L 5/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C08L 5/08* (2013.01)  
*C08J 3/075* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0021615

(22) 출원일자 2023년02월17일  
심사청구일자 2023년02월17일

(71) 출원인

강원대학교산학협력단  
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

(72) 발명자

임기택

강원도 춘천시 후석로 325 춘천포스코더샵아파트  
112동 2308호

디네쉬 쿠마르 파텔

강원특별자치도 춘천시 강원대학길 1, 농업생명과학대학 1호관 307동 206호 (효자동)

(74) 대리인

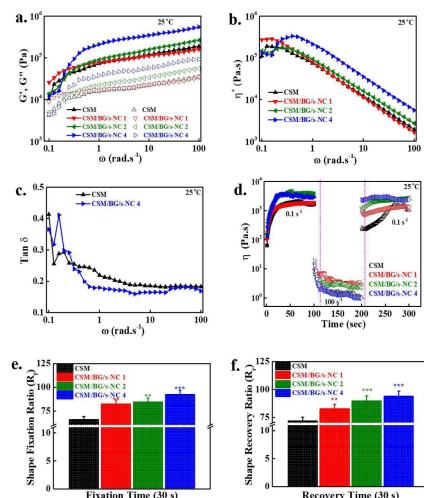
구현서

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 3차원 인쇄 가능한 생체접착성 하이드로겔 조성물 및 그 하이드로겔의 센서, 생물학적 및 전기화학적 응용

**(57) 요약**

본 발명은 키토산 메타크릴아미드를 녹이고, 그 키토산 메타크릴아미드에 나노셀룰로오스와 베타글루칸을 첨가하는 단계를 포함하는 3차원 인쇄 가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법 및 그 제조방법에 의하여 제조된 하이드로겔 조성물, 그리고 그 하이드로겔의 개선된 점탄성, 형상기억성, 전도성, 온도 반응성, 항균력 및 수분 감지능력 효과에 관한 것으로, 본 발명의 하이드로겔은 센서 및 습식 발전기에 응용 가능하다.

**대 표 도 - 도4**

## (52) CPC특허분류

*C08L 1/02* (2013.01)*C08L 5/00* (2013.01)*C08L 2201/12* (2013.01)

## 이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345306818
과제번호	2019R1D1A3A03103828
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지역대학우수과학자지원사업(후속연구지원)
연구과제명	줄기세포 다분화 증진용 3D 나노하이브리드-멀티채널 자동화 바이오리액터 기술개발
기여율	10/100
과제수행기관명	강원대학교 산학협력단
연구기간	2019.11.01 ~ 2022.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1345280875
과제번호	2018R1A6A1A03025582
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	강원지역 산림바이오매스 유래 '나노셀룰로오스 응복합 응용연구 허브' 구축
기여율	10/100
과제수행기관명	강원대학교 산림과학연구소
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1345354507
과제번호	2022R1I1A3063302
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지역대학우수과학자지원사업
연구과제명	미세전류 자극을 이용한 조직공학용 3D 프린팅 전도성 하이드로겔 패치 개발
기여율	80/100
과제수행기관명	강원대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

키토산 메타크릴아미드를 녹이고, 그 키토산 메타크릴아미드에 나노셀룰로오스와 베타글루칸을 첨가하는 단계를 포함하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 키토산 메타크릴아미드은 5중량%(w/v) 첨가하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1 내지 4중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 4중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 베타글루칸은 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법.

#### 청구항 6

키토산 메타크릴아미드, 나노셀룰로오스 및 베타글루칸을 포함하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 키토산 메타크릴아미드은 5중량%, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1 내지 4중량부 및 상기 베타글루칸은 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물.

#### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 4중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물.

#### 청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 개선된 점탄성, 형상기억성 및 전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물.

#### 청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 온도 반응성, 항균력 및 수분 감지 능력을 가지는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물.

#### 청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 센서에 응용 가능한 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이

드로겔 조성물.

## 청구항 12

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 습식 발전기에 응용 가능한 3차원 인쇄가능한 생체적 합성 하이드로겔 조성물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 3차원 인쇄 가능한 생체접착성 하이드로겔 조성물 및 그 하이드로겔의 센서, 생물학적 및 전기화학적 응용에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

하이드로겔 기반의 플렉서블 센서는 변형률, 온도, 압력, 화학적 변화와 같은 외부 자극을 감지 가능한 전자 신호로 변환하는 높은 유연성, 확인성, 휴대성 및 기계적 안정성과 같은 고유한 특성으로 인해 큰 주목을 받고 있다.

[0003]

하이드로겔은 구조에 많은 양의 물을 보유하는 3차원(3D) 가교 고분자 네트워크이다. 투명 하이드로겔 센서를 통해 관심 부위를 직접 시각화할 수 있다. 보고된 대부분의 전도성 하이드로겔 센서는 불투명한 전도성 필러와 탄소질 자원으로 인해 불투명하다. 관심 영역을 직접 보기 위해서는 적절한 기계적 강도를 가진 투명하고 자극에 반응하는 하이드로겔 센서의 개발이 필요하다.

[0004]

투명 하이드로겔 센서의 개발을 위해 전도성 고분자도 연구되었다. 그러나 그들의 소수성은 하이드로겔 합성 동안 그들의 혼화성을 방해한다. 따라서 혼화성의 최적화는 센싱 응용을 위한 투명한 전도성 하이드로겔을 개발하는 데 어려움이 있다. 이온성 하이드로겔은 스트레인 센싱 응용 분야를 위한 신축성, 투명, 전도성 및 생체 적합성 플랫폼을 개발하기 위한 대체 옵션을 제공한다. 이온성 하이드로겔의 풍부한 물 부분은 이온 전도성에 유리한 환경을 제공한다. 이온성 하이드로겔 저항성에 영향을 미치는 스트레칭 중 이온 이동 효율의 감소는 이전에 보고된 바 있다(C. Dang, M. Wang, J. Yu, Y. Chen, S. Zhou, X. Feng, D. Liu, H. Qi, Transparent, Highly Stretchable, Rehealable, Sensing, and Fully Recyclable Ionic Conductors Fabricated by One-Step Polymerization Based on a Small Biological Molecule, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1902467).

[0005]

전도성 폴리머 기반 복합 하이드로겔의 약한 기계적 강도와 낮은 변형 감도는 이온성 하이드로겔의 광범위한 적용 가능성을 제한한다. 따라서 필요한 특성을 단일 구성 요소에 통합하는 것은 여전히 어려운 일이다.

[0006]

폴리(비닐 알코올), 아크릴레이트 중합체 및 폴리(에틸렌 옥사이드)와 같은 다양한 중합체가 원하는 용도를 위한 투명 하이드로겔 개발을 위해 연구되었다(Z. Sun, Y. Hu, C. Wei, R. Hao, C. Hao, W. Liu, H. Liu, M. Huang, S. He, M. Yang, Transparent, photothermal and stretchable alginate-based hydrogels for remote actuation and human motion sensing, *Carbohydr. Polym.* 293 (2022) 119727; Y. He, Z. Deng, Y.-J. Wang, Y. Zhao, L. Chen, Polysaccharide/Ti3C2Tx MXene adhesive hydrogels with self-healing ability for multifunctional and sensitive sensors, *Carbohydr. Polym.* 291 (2022) 119572).

[0007]

[선행 특허 문헌]

[0008]

대한민국특허 공개번호 제10-2022-0043992호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009]

본 발명은 상기의 문제점을 해결하고, 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서 본 발명의 목적은 3차원 인쇄 가능한 생체접착성 하이드로겔 조성물을 제공하는 것이다.

[0010]

본 발명의 다른 목적은 센서, 생물학적 및 전기화학적 응용이 가능한 하이드로겔을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 키토산 메타크릴아미드를 녹이고, 그 키토산 메타크릴아미드에 나노셀룰로오스와 베타글루칸을 첨가하는 단계를 포함하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 키토산 메타크릴아미드은 5중량%(w/v) 첨가하는 것이 바람직하고,
- [0013] 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1 내지 4중량부 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 4중량부 첨가하는 것이 더욱 바람직하고,
- [0014] 상기 베타글루칸은 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1중량부 첨가하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0015] 또 본 발명은 키토산 메타크릴아미드, 나노셀룰로오스 및 베타글루칸을 포함하는 3차원 인쇄가능한 생체적합성 하이드로겔 조성물을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 키토산 메타크릴아미드은 5중량%, 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1 내지 4중량부 및 상기 베타글루칸은 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 1중량부 포함하는 것이 바람직하고,
- [0017] 상기 나노셀룰로오스는 상기 키토산 메타크릴아미드 5중량부에 대해서 4중량부 포함하는 것이 더욱 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0018] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 개선된 점탄성, 형상기억성 및 전도성을 가지고,
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 온도 반응성, 항균력 및 수분 감지 능력을 가지는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 적용예에 있어서, 상기 하이드로겔 조성물은 센서 및 습식 발전기에 응용 가능하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0022] 이하 본 발명을 설명한다.
- [0023] 투명한 다기능 하이드로겔은 웨어러블 전자 장치, 인쇄 장치 및 조직 공학에서 상당한 관심을 끌었다. 그러나 우수한 전도성, 기계적 강도, 생체 적합성 및 높은 감도와 같은 원하는 특성을 하나의 부품에 통합하는 것은 여전히 어려운 일이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 나노셀룰로오스와 BG의 매력적인 잠재력을 고려하여 메타크릴레이트 CS의 투명하고 3D 인쇄 가능한 생체 접착 하이드로겔이 본 발명에서 개발되었으며 감지 응용 분야에 대한 두 다당류의 상승 효과를 조사했다. 리튬 폐닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스파네이트(LAP) 광개시제가 자외선(UV) 광 경화에 사용되었다. 하이드로겔은 다양한 분광 기술을 사용하여 특성화되었다. 개발된 하이드로겔에서 자기 조립 구조의 형성은 X선 산란(SAXS) 분석을 사용하여 모니터링되었다. 개발된 하이드로겔은 향상된 점탄성, 회복성, 생체접착성, 형상기억, 생체적합성을 보였다. 개발된 하이드로겔의 센싱 능력을 인체 부위별로 평가하였다. 개발된 하이드로겔의 온도 및 수분감지전위도 측정하였다. 이러한 결과를 바탕으로 생물자원유래 물질보조 하이드로겔은 다양한 응용분야를 가지고 있으며 움직임, 온도, 습도 등 다양한 센싱 응용분야에 활용될 수 있다는 가설을 세웠다.
- [0024] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 다기능 CSM/나노셀룰로오스/BG 하이드로겔은 모션 및 온도 감지뿐만 아니라 수분 보조 발전 응용을 위한 수성 매체에서 개발되었다. 하이드로겔은 상당한 투명성과 인쇄성을 나타냈다. 복합 하이드로겔은 순수한 폴리머에 비해 증가된 다공성 및 팽윤 특성을 나타냈다.
- [0026] 본 발명의 복합 하이드로겔은 순수한 고분자 하이드로겔(195.03nm)에 비해 감소된 특징적인 길이(187.46nm)를 나타내어 하이드로겔에서 자기조립 현상을 보였다. 기능화된 폴리머 사슬과 첨가된 나노물질 사이의 상호작용으로 인해 하이드로겔에 조립된 구조가 생겼다. 순수한 폴리머 하이드로겔에 비해 복합 하이드로겔에서 점탄성과 회복 강도의 상당한 향상이 관찰되었으며, 이는 상호 작용을 통해 첨가된 나노 물질의 강화 효과를 추가로 나타낸다.
- [0027] 다른 표면의 작용기와 상호 작용하여 접착력을 향상시키는 활성 하이드록실 작용기가 풍부하기 때문에 순수한

고분자 하이드로겔에 비해 복합 하이드로겔에서 향상된 형상 기억 및 접착력이 관찰되었다. 본 발명의 개발된 하이드로겔은 HDF 세포에 어떠한 부작용도 나타내지 않아 생체적합성을 입증하였다. 하이드로겔 생체적합성은 맞춤형 의료 응용 분야에 필요하다.

[0028] 하이드로겔은 또한 대장균에 대한 항균 활성을 나타냈다. 복합 하이드로겔은 특정 전압에서 이온의 이동을 가속시키는 효과적인 전도성 경로를 형성하기 때문에 순수 고분자 하이드로겔에 비해 향상된 전기전도 특성을 보였다. 치유된 하이드로겔은 몇 초 내에 초기 전류를 회복하여 우수한 자가 치유 잠재력을 나타낸다. 100% 및 210% 스트레인에서 하이드로겔 변형 민감도(GF)는 각각 3.5 및 5.6이었다.

[0029] 하이드로겔의 실시간 움직임 감지 능력은 인체의 다양한 부분에서 평가되었다. 모든 측정(손가락, 손목 및 무릎)에 대해 거의 동일한 과정이 생성되어 실시간 스트레인 감지 가능성을 보여준다. 하이드로겔은 재현성과 감도가 좋은 수화 인식 능력을 보였다. 온도가 증가하거나 감소함에 따라 전류의 체계적인 변화가 관찰되어 온도 반응 특성을 보여준다.

[0030] 또한, 하이드로겔은 양성자의 이동을 촉진하는 많은 수의 하이드록실 그룹으로 인해 향상된 수분 매개 전기를 보였다. 따라서 하이드로겔은 다기능이며 개인화된 건강 관리 응용을 위한 웨어러블 전자 장치의 개발을 위해 탐색될 수 있다.

### 발명의 효과

[0032] 본 발명은 메타크릴레이트 키토산, 나노스피어 셀룰로오스 및 뚜렷한 물리화학적 특성을 지닌  $\beta$ -글루칸의 다기능 하이드로겔을 수성 매질에서 개발하였다. 개발된 하이드로겔은 우수한 인쇄성과 접착성을 보였다. 첨가된 나노물질은 하이드로겔의 자기조립을 촉진시켰다. 복합 하이드로겔은 순수한 메타크릴화 키토산 하이드로겔에 비해 향상된 점탄성, 형상 기억 및 전도성을 나타냈다. 인간 골수 유래 줄기 세포를 사용하여 하이드로겔의 생체적합성을 모니터링했다. 개발된 하이드로겔의 움직임 감지 가능성을 손가락, 손목, 무릎 등 인체의 다양한 부위에서 분석했다. 개발된 하이드로겔은 온도 반응성을 보였다. 또한, 개발된 하이드로겔의 수분감지능력을 조사하였다. 그 결과 개발된 하이드로겔이 센서 및 습식 발전기 응용을 위한 3D 인쇄 가능 장치를 제조하는 데 탁월한 잠재력을 보인다는 것을 시사한다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 (a) 메타크릴산 무수물에 의한 키토산의 표면 기능화, (b) 기능화를 위한 반응 메커니즘, (c) 기능화된 키토산의 NMR 스펙트럼, 및 (d) 하이드로겔 성분 사이의 가능한 상호작용을 나타낸 그림,

도 2는 하이드로겔의 인쇄 가능성에 대한 조사를 나타낸 그림으로, (a) 3D 프린팅된 하이드로겔, (b) 균일성 계수, (c) 프린팅된 하이드로겔의 확장 비율, (d) 프린팅된 스캐폴드의 SEM 이미지, (e) 인쇄 스캐폴드의 백색 점선 사각형으로 나타낸 면적의 고해상도 SEM 이미지,

도 3은 분광 특성화 및 자가 조립 거동을 나타낸 그림으로, (a) 하이드로겔 필름의 이미지, (b) 하이드로겔 필름의 투과율 값, (c) 하이드로겔 필름의 FTIR 스펙트럼, (d) 지시된 샘플의 XRD 패턴, (e) 지시된 하이드로겔의 SAXS 패턴, 및 (f) 표시된 하이드로겔의 특정 길이.

도 4는 하이드로겔의 점탄성 평가를 나타낸 그림으로, (a) 하이드로겔의 저장 및 손실 모듈러스, (b) 표시된 하이드로겔의 복합 점도, (c) 표시된 하이드로겔의 감쇠 인자, (d) 하이드로겔의 요변성 거동, (e) 형상 고정 능력 및 (f) 하이드로겔의 형상 회복력.

도 5는 (a) 표시된 하이드로겔의 자가 치유 가능성 평가, (b) 서로 다른 표면에 부착된 하이드로겔의 이미지, (c) 랩 전단 방법의 도식적 표현, (d) 변위 곡선에 대한 접착 강도 하이드로겔의, (e) 표시된 하이드로겔의 궁극적인 접착 강도, 및 (f) 하이드로겔과 인간 피부 사이의 가능한 상호 작용을 나타낸 그림,

도 6은 하이드로겔의 생체 적합성 조사를 나타낸 그림으로, (a-b) 상이한 농도, (c) HDF 형태, 및 (d) 상이한 시점에서의 항균 조사를 갖는 지시된 기간에서의 HDF 세포 생존율.

도 7은 하이드로겔의 전기화학적 거동을 나타낸 그림으로 (a) 전류-전압 곡선, (b) 표시된 하이드로겔의 컨덕턴스 값, (c) 다른 각도에서의 전류 변화, (d) 3회 연속 절단 및 치유 과정 동안의 전류 변화, (e) 변형에 따른 저항 변화, 및 (f) 표시된 변형에서 하이드로겔의 GF.

도 8은 하이드로겔의 감지 능력 조사 결과를 나타낸 그림으로, (a-c) 손가락, 손목 및 무릎의 동작 감지 모니터링, (d) 언어 인식 설계를 위한 도식 표시, (e-g) 표시된 영문자로 생성된 패형, (h) 온도에 대한 도식 표시 감지, (i-j) 온도 증가 및 감소에 따른 전류 값의 변화, (k) 습기가 있을 때 전류 값의 변화, 및 (l) 발전을 위한 가능한 메커니즘.

도 9는 하이드로겔의 인쇄 특성 조사 결과를 나타낸 그림으로, (a) 실과 같은 구조의 형성을 보여주는 하이드로겔의 이미지, 및 (b) 인쇄 동안 인쇄된 하이드로겔의 사진.

도 10은 표시된 기간에 표시된 하이드로겔의 팽윤 효율을 나타낸 그림,

도 11은 KNU 문자를 이용한 하이드로겔 필름의 투명도 가시화를 나타낸 그림,

도 12는 실온에서 하이드로겔 스트립을 사용하여 개발된 하이드로겔의 형상 기억 거동 결과를 나타낸 그림,

도 13은 UTM을 이용한 개발된 하이드로겔의 접착력 측정. 개발된 하이드로겔에 대한 하중 대변위 곡선.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0034]

이하 비한정적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 의도로 기재된 것으로서 본 발명의 범위는 하기 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되지 아니한다.

[0035]

#### 실시예 1: 키토산 등의 기능화

[0036]

키토산(CS)[310-375 kDa, >75% 탈아세틸화], 메타크릴산 무수물, LAP, 수산화칼륨(Sigma Aldrich, 미국), 아염소산나트륨, 과황산암모늄(APS)(대한민국 대정화학), 아세트산(99.7%), 염산(35%), 황산(98.08%)(질량/질량, Wako Chemicals, 대한민국) 및 수산화나트륨(Junsei Chemicals, 일본)을 사용하였다. BG는 Grifola frondosa 분말(20-30 μm)에서 추출되었다. 소나무 분말(80 mesh, 177 μm)에서 나노셀룰로오스를 추출하였다. WST-8 염료는 Cellrix®(MediFab Co., Ltd. 대한민국)로부터 얻었다. 모든 화학 물질은 공급자로부터 얻은 그대로 사용했다.

[0037]

나노셀룰로오스는 본 발명자의 이전 보고한 바와 같이 소나무 분말에서 분리되었다. 자세한 프로세스는 하기에서 설명한다.

[0038]

#### 나노셀룰로오스 추출

[0039]

소나무 분말에서 구형 나노셀룰로오스(s-NC) 추출에는 화학적 전처리, 정제 및 과황산암모늄(APS) 가수분해 공정이 포함된다. 자세한 내용은 다음과 같다.

[0040]

#### **화학적 전처리**

[0041]

분말에서 목재 추출물을 제거하기 위해 화학적 전처리가 수행되었다. 이를 위해 목분 25g을 필요한 양의 수산화칼륨 용액(250mL, 3% w/v)과 반응시키고 90° C에서 2시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응 매질을 10%(v/v) 염산 용액으로 중화한 다음 여과하고 물로 세척하였다. 얻어진 샘플을 50°C에서 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플의 중량은 23.55g이었다.

[0042]

#### **셀룰로오스 정제**

[0043]

건조된 시료의 리그닌 함량은 아염소산나트륨과 아세트산 용액을 1.2g:0.24mL의 비율로 사용하여 제거하였다. 이를 위해, 건조된 샘플(23.55g)을 1285mL의 증류수에 분산시키고 아염소산나트륨 및 아세트산 용액을 1시간 간격으로 연속 6회 첨가하였다. 반응 매질의 온도는 90°C로 유지하였다. 그 후, 반응 매질을 여과하고 물로 세척하였다. 얻어진 샘플을 50°C에서 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플의 중량은 16.35g이었다.

[0044]

건조된 샘플을 실온에서 1시간 동안 17.5%(w/v) 수산화나트륨 용액으로 처리하여 샘플에서 헤미셀룰로오스 모이어티를 제거했다. 그 후, 반응 매질을 10%(v/v) 아세트산 용액으로 중화한 후 여과하고 물로 세척하였다. 샘플을 동결건조기(EYELA® Freeze Drying Unit 2200, Tokyo, Japan)를 사용하여 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플(셀룰로오스)의 중량은 9.55g이었다.

[0045]

#### **셀룰로오스의 가수분해**

[0046]

셀룰로오스의 가수분해는 80°C에서 16시간 동안 1M APS 용액을 사용하여 수행되었다. 이를 위해 건조된 셀룰로오스(5.0g)를 필요한 시간 동안 APS 용액과 반응시킨 후 냉수로 급냉시켰다. 그 후 혼탁액을 증류수에 대해 셀룰

로오스 투브(12-14kDa)를 사용하여 4일 동안 투석한 다음 동결 건조했다. 구형 나노셀룰로오스(s-NC)의 무게는 1.60g이었다.

[0047] 수용성 BG는 *Grifola frondosa* 분말에서 추출되었다. 자세한 프로세스는 다음과 같다.

#### 베타글루칸 추출

[0049] 버섯 분말을 4% 수산화나트륨 수용액으로 90°C에서 1시간 동안 연속적으로 기계적으로 교반하면서 처리하였다. 가용성 매질을 여과하고 실온에서 무수 에탄올 용액으로 침전시켰다. 침전물을 4°C에서 24시간 동안 유지하였다. 그 후, 침전물을 원심분리(4000rpm, 30분)하고 상청액을 버렸다. 고체 내용물을 무수 에탄올 및 아세톤으로 3-4회 세척하였다. 셀룰로오스 투브(12-14 kDa)를 사용하여 시료를 투석하여 작은 분자를 제거한 다음 원심분리하고 3일 동안 동결건조했다.

[0050] CS 메타크릴아미드(CSM)는 다음과 같이 합성되었다. 요약하면, 필요한 양의 CS(2wt.%)를 연속적인 기계적 교반 하에 아세트산(1%, v/v) 용액에 첨가하여 균질한 용액을 얻은 다음, 상기 용액에 메타크릴산 무수물(0.8mL)을 적가하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온에서 7시간 동안 교반하였다. 얼음처럼 차가운 물을 첨가하여 반응을 켄칭하고 용액을 셀룰로오스 투브(MW: 12-14 kDa)를 사용하여 5일 동안 중류수에 대해 투석하였다. 샘플을 동결건조기(EYELA® Freeze Drying Unit 2200, Tokyo, Japan)를 사용하여 72시간 동안 건조시켰다. CS의 메타실화 정도는 다음 방정식을 사용하여 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼으로부터 계산되었다.

$$\text{Degree of methacrylation} = \frac{A_{H(5.4\&5.8)}}{A_{H(2.7-4.0)}} / 5 \times \text{Degree of chitosan deacetylation}$$

[0052] 여기서  $A_{H(5.4\&5.8)}$ 는 5.4 및 5.8ppm에서 메틸렌 양성자의 피크 면적이고  $A_{H(2.7-4.0)}$ 은 D-포도당 고리 양성자의 피크 면적이다.

#### 실시예 2: 3D 프린팅 가능한 생체접착성 하이드로겔의 합성

[0056] CSM/BG/나노셀룰로오스의 3D 인쇄 가능한 생체접착성 하이드로겔은 수성 매질에서 제조되었다. 요약하면, 계산된 양의 CSM(5wt%)을 물에 첨가하여 하이드로겔을 형성함으로써 순수한 폴리머 하이드로겔을 개발했다. 유사하게, 나노셀룰로오스-조력 하이드로겔은 CSM 매트릭스에서 계산된 양의 s-NC(1, 2 및 4wt%, CSM에 대해) 혼탁액을 혼합한 후 BG(1wt%, CSM에 대해)을 그 하이드로겔 매트릭스에 첨가하여 개발하였다. 이어서, LAP(0.1중량%)를 그 하이드로겔에 첨가하고 4°C의 어두운 조건에서 유지하였다. 개발된 하이드로겔은 5분 동안 UV 광(365nm) 처리에 의해 화학적으로 가교 결합되었다. 순수 폴리머- 및 BG/나노셀룰로오스 보조 하이드로겔은 각각 CSM 및 CSM/BG/s-NC-x로 표시되며, 여기서 x는 CSM 폴리머의 s-NC 양이다.

#### 실시예 3: 특성화

[0059] NMR 분광법(600MHz, Bruker Avance Neo 600, 독일)은 CSM을 특성화하기 위해 실온에서 중수소화수( $D_2O$ )에서 수행되었다. 추출된 BG의 질량 특성, 푸리에 변환 적외선(FTIR) 및 NMR(양성자와 탄소 모두)은 D.K. Patel, Y.-R. Seo, S.D. Dutta, O.H. Lee, K.-T. Lim, Influence of Maitake (*Grifola frondosa*) Particle Sizes on Human Mesenchymal Stem Cells and In Vivo Evaluation of Their Therapeutic Potential, BioMed Res. Int. 2020 (2020) 1-13]에 기재된 것에 따라 분석되었다.

[0060] 추출된 나노셀룰로오스의 FTIR, XRD, TEM 및 AFM을 포함한 분광학적 특성은 D.K. Patel, K. Ganguly, S.D. Dutta, T.V. Patil, K.-T. Lim, Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanospheres: A comparative study of cytotoxicity and macrophage polarization potential, Carbohydr. Polym. 303 (2023) 120464에 보고되었다. 분해능  $4 \text{ cm}^{-1}$ 을 가지는 파장 범위 4000-500에서 FTIR 분광법(Frontier, Perkin Elmer, UK) 구성 요소를 사용하여 하이드로겔 사이의 상호 작용을 평가했다. 총 측정 횟수는 32회였다. 작동 전압 및 전류가 각각 40 kV 및 40 mA이고, Cu K $\alpha$  방사선( $\lambda = 1.5414\text{\AA}$ )을 가지는 X-ray diffractometry (XRD; X'Pert PRO MPD, Philips, Eindhoven, Netherlands)를 하이드로겔의 구조적 변화를 관찰하기 위해 사용하였다. 개발된 하이드로겔의 자가

조립은 Xeuss 2.0 시스템과 함께 소각 SAXS를 사용하여 250cm의 샘플에서 검출기까지의 거리에서 검사했다. 하이드로겔은 분석 동안 600초 동안 노출되었다. 개발된 하이드로겔의 점탄성은 ARES-G2 레오미터(TA Instruments, New Castle, Delaware, USA)를 사용하여 25°C에서 6mm 평행판에서 분석되었다.

[0062] 실시예 4: 3D 프린팅

[0063] CELLINK BIO-X 프린터를 사용하여 멸균 플레이트에 사전 설계된 3D 구조를 구축했다. 프린팅 베드의 온도는 25°C로 유지되었다. SolidWorks 소프트웨어([www.solidworks.com](http://www.solidworks.com), Dassault Systems, France)를 사용하여 구조를 설계했다. 2mm/s의 인쇄 속도로 바늘(22G)을 사용하여 직사각형( $20 \times 20 \times 2\text{mm}^3$ ) 구조를 인쇄했다. 압력은 85–110 kPa로 조정되었다. 균일 계수(U)와 팽창 비율( $\alpha$ )은 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Uniformity factor (U)} = \frac{\text{Length of the printed strand}}{\text{Length of the theoretical design}}$$

$$\text{Expansion ratio } (\alpha) = \frac{\text{Filament diameter (d)}}{\text{Nozzle Diameter (D)}}$$

[0064] [0065] 실시예 5: 자가 치유 및 유착 검사

[0066] 25°C에서 Rheometer를 사용하여 치유된 하이드로겔의 점탄성을 측정(10분)하여 하이드로겔의 자가 치유 가능성을 조사했다. 이를 위해 하이드로겔을 2조각으로 절단하고 외부 자극을 사용하지 않고 치유를 위해 다시 서로 단단하게 만들고 점탄성을 측정하였다.

[0067] 상온에서 UTM을 통한 하이드로겔의 접착강도를 알아보기 위해 lap-shear 방법을 사용하였다. 요약하면, 하이드로겔(70mg)을 종이 표면( $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ )에 펴 바르고 다른 종이 표면으로 덮고 20분 동안 두었다. 하이드로겔은 두 개의 종이 표면 사이에 끼워졌다. 모든 실험은 3회( $n=3$ )로 진행하였고 접착강도를 평가하기 위한 평균값을 얻었다.

[0068] 실시예 6: 형상 기억 평가

[0069] 하이드로겔의 수화 보조 형상 기억 잠재력을 순환 굽힘 방법을 사용하여 평가되었다. 하이드로겔의 직선 스트립을 주어진 각도( $\Theta_i$ )로 접고 적절한 변형( $\Theta_f$ )을 달성하기 위해 접힌 구조에 30초 동안 압력을 가했다. 형상 고정 비율( $R_f$ )은 다음 방정식을 사용하여 결정되었다.

$$\text{Shape fixing ratio } (R_f) = \frac{\Theta_f}{\Theta_i} \times 100$$

[0070] 구부러진 구조물을 수성 매질에 30초 동안 두어 초기 방향을 되찾은 후 잔류 각도( $\Theta_p$ )를 측정했다. 형상 회복률( $R_r$ )은 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Shape recovery ratio } (R_r) = \frac{\Theta_f - \Theta_p}{\Theta_f} \times 100$$

[0071] 실시예 7: 세포독성 평가

[0072] 하이드로겔의 세포독성은 인큐베이션 1, 3 및 5일 후에 WST-8 분석을 사용하여 인간 진피 섬유아세포(HDF) 세포에서 평가하였다.

[0073] 요약하면, HDF 세포( $1.0 \times 10^4$ )를 원하는 기간 동안 37°C에서 5% CO<sub>2</sub> 인큐베이터에서 하이드로겔로 처리 또는 하이드로겔 없이 처리했다. 하이드로겔 처리를 하지 않은 그룹을 대조군으로 사용했다. 오래된 배지는 3d 간격으로 새로운 배지로 교체되었다. 인큐베이션 후, 세포를 PBS로 세척(2회)하고 WST-8 염료(10 μL)를 새로 추가된 배양 배지에 첨가하고 2시간 동안 더 인큐베이션하여 포르마잔을 형성하였다. 분광광도계(Infinite® M Nano 200 Pro, TECAN, Switzerland)를 사용하여 450 nm에서 흡광도를 측정하여 포르마잔의 양을 측정하였다. 모든 실

험은 3회( $n = 3$ )로 수행되었으며 데이터는 평균 광학 밀도(OD) ± 표준 편차로 표시되었다. 통계적 유의성은 \* $p < 0.05$ 로 설정되었다.

[0079] 또한, 24시간 배양 후 도립형광현미경(DMi8 시리즈, Leica Microsystems, Germany)을 사용하여 HDF 형태를 가시화하였다. HDF 세포( $4.0 \times 10^4$ )를 하이드로겔에 넣고 인쇄했다. 순수한 폴리머 하이드로겔이 있는 세포를 대조군으로 사용했다. 인큐베이션 후, 세포를 PBS로 세척(2회)하고 4% PFA 용액으로 고정시켰다. 고정된 세포를 PBS로 헹구고 0.1% Triton-X 100으로 10분 동안 처리하였다. 그런 다음 세포를 1% BSA 용액과 함께 1시간 동안 배양한 다음 200  $\mu\text{L}$ 의 F-액틴으로 20분 동안 염색했다. DAPI를 사용하여 핵을 염색하고 과도한 염료를 PBS로 세척(3회)하여 제거했다. Prolong® Antifade 마운팅 배지 한 방울을 추가하고 이미지를 현미경으로 캡처했다.

#### 실시예 8: 항균성 조사

[0082] 한천 확산 방법을 사용하여 대장균(E.coli)(ATCC10536)에 대한 하이드로겔의 항균 가능성을 조사했다. 박테리아의 몇몇 콜로니를 연속 교반(150rpm) 하에 영양액에 혼탁시키고 밤새 37° C에서 배양하여 새로운 박테리아 콜로니를 얻었다. 새로 배양된 세균의 OD는 분광광도계를 사용하여 600 nm에서 측정한 후 원래 농도에서  $10^{-2}$ 로 희석하였다. 그런 다음 희석된 박테리아 용액을 한천 플레이트에 플레이팅했다. 거의 같은 양의 하이드로겔(70.0mg)을 한천 플레이트에 놓고 37° C에서 24시간 및 48시간 동안 배양했다. 각 측정은 세 번 수행되었다( $n = 3$ ).

#### 실시예 9: 전기화학 및 센싱 분석

[0085] 실온에서 Keithley 2460 source meter®를 사용하여 전류-전압(IV) 곡선의 기울기에서 하이드로겔의 컨덕턴스 전위를 결정했다. 하이드로겔의 치수는 표 1에 나열되어 있다.

**표 1**

Sr. No.	Sample name	Dimension (mm)
1	CSM	15.12 X 4.30 X 3.52
2	CSM/BG/s-NC 1	15.22 X 4.25 X 3.45
3	CSM/BG/s-NC 2	15.20 X 4.27 X 3.54
4	CSM/BG/s-NC 4	15.16 X 4.31 X 3.49

[0087] 표 1은 전류-전압 측정에 사용된 하이드로겔 차원

[0088] 컨덕턴스는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Conductance } \left(\frac{1}{R}\right) = \text{Slope of } \frac{I}{V} \text{ curve}$$

[0090] 5V에서 Keithley 2460 source meter®를 사용하여 하이드로겔의 변형 감지 능력을 모니터링했다. 시간 경과에 따라 전류를 기록하고 분석했다. 하이드로겔의 상대적인 저항 변화( $\Delta R/R_0$ )는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Relative resistance change } \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) = \frac{(R_s - R_0)}{R_0} \times 100$$

[0091] 여기서  $R_0$  및  $R_s$ 는 각각 변형 전후의 하이드로겔 저항이다.

[0093] 하이드로겔의 변형 민감도는 게이지 계수(GF)를 기반으로 결정되었다. GF 값은 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{Gauge factor (GF)} = \frac{\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)}{\varepsilon}$$

- [0095] 여기서 ( $\Delta R/R_0$ ) 및  $\varepsilon$ 는 각각 상대 저항 및 적용된 변형률의 변화이다.
- [0096] 문자 인식을 위해 하이드로겔을 두 개의 폴리에틸렌 필름 사이에 끼우고 전도성 와이어에 연결했다. 편지를 쓰는 동안 전류 변화를 기록하기 위해 와이어를 Keithley 2460 소스 미터®에 연결했다.
- [0097] 온도 감지를 위해 하이드로겔을 재킷에 넣고 전도 와이어에 연결했다. 재킷을 수조에 보관하고 온도계를 사용하여 온도 상승을 모니터링했다. 와이어는 가열 및 냉각 중 전류 변화를 기록하기 위해 소스 미터에 연결되었다. 샘플의 습도 감지 능력은 건조 필름을 여러 시간 동안 물에 담가서 모니터링하고 전류의 변화를 기록했다. 모든 실험은 3회( $n = 3$ )로 수행되었으며 평균 데이터는 하이드로겔의 감지 능력을 평가하는 데 사용되었다.
- [0098] 본 발명은 Origin Pro9.0 소프트웨어를 사용하여 일원 분산 분석으로 통계 분석을 수행했다. 데이터는 평균 ± 표준 편차(SD)로 표시된다.
- [0099] 통계적 유의성은 \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$ 에서 고려되었다. 대조군과 실험군을 비교하였다.
- [0101] 상기 실시예를 결과를 설명한다.
- [0102] CS의 기능화 및 하이드로겔의 인쇄성
- [0103] 도 1a는 CS 기능화를 위한 화학 반응식을 보여준다. CS는 히드록실, 아민 및 아세틸을 비롯한 많은 작용기를 포함한다. 메타크릴산 무수물은 산성 조건에서 CS의 아민 그룹과 우세하게 반응하여 CSM을 생성한다. 도 1b는 반응 메커니즘을 보여준다. CS의 기능화는 NMR 분광법을 이용하여 확인하였고, CSM의 NMR 스펙트럼은 도 1c에 나타내었다. NMR 스펙트럼에서 5.4 및 5.8ppm의 피크는 메타크릴산 무수물로 CS의 성공적인 기능화를 나타낸다. 치환도는 약 10.5였다.
- [0104] 상이한 양의 s-NC 및 BG(BG: 1%)를 첨가함으로써 수성 매질에서 하이드로겔을 개발하였다. 폴리머 사슬은 무작위로 배향되었고 아마도 수소 결합 및 쌍극자-쌍극자 상호 작용을 통해 다른 상호 작용을 통해 추가된 나노 물질과 상호 작용했다. 5분 동안 LAP의 존재 하에 UV광(365nm)을 조사한 후, 임의로 배향된 폴리머 사슬은 추가된 나노물질에 의해 촉진되는 상호작용 및 메틸렌 모이어티의 화학적 가교결합에 의해 체계적인 배열을 적응시켰다. 도 1d는 UV 조사 전후의 하이드로겔 구성 요소의 배향을 도식적으로 나타낸 것이다. 하이드로겔 구성 요소 간의 가능한 상호 작용에 대해서도 설명한다.
- [0105] 실과 같은 구조의 형성은 인쇄 응용에 필요하다. 개발된 하이드로겔은 도 9a와 같이 인쇄 중에 실 모양의 구조를 형성했다. 하이드로겔은 바늘에서 쉽게 압출되어 전단 박화(thinning) 특성을 나타낸다. 도 9b는 인쇄된 하이드로겔의 이미지를 보여준다. 인쇄된 구조는 인쇄 후 적절한 전단 증점(thickening)가 발생했음을 시사하는 형태를 유지했다. 하이드로겔 압출, 전단 박화 및 증점과 같은 다양한 매개변수가 인쇄 적성에 상당한 영향을 미친다. 인쇄된 레이어 내 접착력을 유지하려면 적절한 전단 증점 rate가 필요하다. 부적절한 rate는 인쇄된 형태를 손상시킬 수 있다.
- [0106] 도 2a는 준비된 하이드로겔의 3D 프린팅 구조를 보여준다. 인쇄된 모든 구조는 치수 정확도를 유지하여 우수한 인쇄성을 보여준다. 인쇄된 재료의 정확도는 인쇄 매개변수, 구조 설계 및 재료 특성에 크게 영향을 받는다. 인쇄된 하이드로겔의 균일성 계수(U)를 측정하여 인쇄 가능성을 조사했다. 데이터는 도 2b에 나와 있다. CSM, CSM/BG/s-NC 1, CSM/BG/s-NC 2 및 CSM/BG/s-NC 4에 대한 U는 각각 1.021, 1.019, 1.017 및 1.01이었다. 측정된 값은 1에 가까웠으며 하이드로겔의 우수한 인쇄성을 나타낸다. 복합 하이드로겔은 순수 고분자 하이드로겔에 비해 감소된 U 값(1.021 → 1.01)을 나타내어 향상된 인쇄성을 나타낸다. 복합 하이드로겔의 낮은 U 값은 하이드로겔 성분 내에서 더 큰 상호 작용에 기인하며, 이는 인쇄 후 적절한 rate로 하이드로겔의 재옹고를 촉진한다. 하이드로겔의 접착성, 중력, 점도, 전단 박화 및 증점과 같은 다양한 요인이 인쇄된 하이드로겔의 균일성에 상당한 영향을 미친다. 점도가 낮고 요변성 가능성이 있는 하이드로겔은 점도 및 요변성이 개선된 하이드로겔에 비해 열악한 U 값을 나타낸다.
- [0107] 하이드로겔의 인쇄성을 검증하기 위해 팽창비( $\alpha$ )를 측정하였으며, 그 결과를 도 2c에 나타내었다. CSM, CSM/BG/s-NC 1, CSM/BG/s-NC 2 및 CSM/BG/s-NC 4에 대한  $\alpha$ 는 각각 3.915, 3.91, 3.90 및 3.61이었다. 복합 하이드로겔은 순수 고분자 하이드로겔에 비해 감소된  $\alpha$  값을 보여 인쇄 적성이 향상되었음을 보여준다. 복합 하이드로겔의  $\alpha$  값 감소는 하이드로겔 성분 내 상호작용이 커져 점성 및 접착력이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다. 복합 하이드로겔의 개선된 점도 및 접착성은 인쇄된 필라멘트의 팽창을 제한하고 인쇄성을 용이하게

한다.

[0108] 3D 프린팅된 동결 건조 하이드로겔의 표면 형태를 FE-SEM을 사용하여 검사했으며 해당 이미지가 도 2d에 나와 있다. 동결 건조 스캐폴드의 브릿지와 접합부는 손상되지 않은 것으로 관찰되어 구조적 안정성을 나타낸다. 순수한 폴리머는 거의 매끄러운 표면 형태를 나타내는 반면, 복합 하이드로겔은 거칠고 다공성 표면 형태를 나타낸다. 도 2e는 인쇄된 스캐폴드의 고해상도 형태를 보여준다. 다공성 구조는 이온 수송, 매질 교환 및 다른 응용 분야에 유익한 기타 프로세스를 용이하게 한다. 복합 스캐폴드는 구조에 더 많은 기공이 있어 수분 보조 발전기에 이상적이다. 이 기공은 이온( $H^+/OH^-$ )을 빠르게 수송하고 전류를 생성한다.

[0109] 스캐폴드의 팽윤 능력도 조사하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 복합 스캐폴드는 순수 폴리머 스캐폴드에 비해 향상된 팽윤 효율을 보였다. 순수한 폴리머는 약 3270.0%의 팽윤을 보였으며, 2시간 배양 후 복합 스캐폴드에서 6745.0%로 증가했다. 스캐폴드의 개선된 팽윤 능력은 물 확산을 촉진하는 기공의 존재에 기인한다. 그러나 작용기의 가용성 및 결정화도와 같은 다른 요인도 팽윤 특성에 영향을 미친다.

#### 구조 설명 및 자기조립 현상

[0111] 개발된 하이드로겔은 그림 3a와 같이 매우 투명했다. 투명도를 나타내는 하이드로겔 필름으로 덮인 이미지를 관찰할 수 있다. 도 11은 필름이 있거나 없는 문자 KNU의 이미지를 나타낸다. KNU 글자를 하이드로겔 필름으로 덮은 경우와 덮지 않은 경우 글자의 시각화에 큰 변화가 관찰되지 않았다. UV-vis spectroscopy를 이용하여 정량적 투명도를 측정하였으며, 그 결과는 도 3b와 같다. 투명도는 2개의 필름(두께 0.14 및 0.18mm)을 사용하여 조사하였다. 두 필름 모두 뛰어난 투과율 (> 85%)을 나타내어 우수한 투명도를 나타낸다. 0.14mm 두께의 필름(85.8%)에 비해 0.18mm 두께의 필름(85.51%)에서 약간의 투과율 감소가 관찰되어 필름 두께를 줄임으로써 필름의 투명도를 높일 수 있음을 시사한다.

[0112] 상호작용을 통한 개발된 하이드로겔의 전자 환경 변화를 FTIR 분광법을 이용하여 평가하였으며, 그 스펙트럼을 도 3c에 나타내었다. 순수한 CS에서  $3315\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 흡수 피크는 수소 결합된 아민/하이드록실 작용기에 할당되었다. CS에서  $1649$  및  $1559\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 피크는 각각 N-아세틸화 잔기로부터의 아미드 I( $>\text{C=O}$ )의 스트레칭 피크 및 아미드 II( $>\text{N-H}$ )의 굽힘 진동에 기인한다. 기능화 후, 수소 결합된 아민/하이드록실 작용기의 강도는 상당히 약해지고 더 높은 파수( $3315 \rightarrow 3320\text{cm}^{-1}$ )로 이동하여 기능화를 위한 일부 작용기의 활용을 제안한다. 순수한 CS에서  $1421\text{cm}^{-1}$ 의 약한 흡수 피크는 카르보닐기의 대칭 진동에 할당되었으며, 이는 메타크릴 작용기의 그래프팅으로 인해 CSM( $1405\text{cm}^{-1}$ )에서 더 낮은 파수 쪽으로 두드러지고 이동했다. 이러한 결과는 CSM에서 CS의 성공적인 기능화를 확인한다. 첨가된 나노물질(BG 및 s-NC)과의 상호작용을 통한 전자 환경의 변화로 인해 복합 하이드로겔( $3320 \rightarrow 3328\text{cm}^{-1}$ )에서 수소 결합된 아민/하이드록실 작용기의 상당한 변화가 관찰되었다. 첨가된 나노물질과 폴리머 사슬 사이의 상호작용은 또한 아미드 I( $1641 \rightarrow 1632\text{cm}^{-1}$ )과 아미드 II( $1549 \rightarrow 1545\text{cm}^{-1}$ )의 이동을 일으켰다. 개발된 하이드로겔은 풍부한 수산기를 함유하고 있다. 따라서 수소 결합은 이러한 변화에 중요한 역할을 할 것으로 예상된다. 또한 복합 하이드로겔은 첨가된 나노물질에 풍부한 C-O-C 부분으로 인해 순수 CSM 폴리머에 비해  $1024\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O-C(스트레칭)의 흡수 강도가 현저하게 증가했다.

[0113] XRD는 첨가된 나노물질이 CSM 하이드로겔의 결정도에 미치는 영향을 조사하는 데 사용되었다. XRD 패턴은 도 3d에 나와 있다. 순수한 CSM 폴리머는 각각 (020), (220) 및 (200) 반사면에 할당된  $9.52$ ,  $19.5$  및  $21.2^\circ$ 에서 회절 패턴을 나타냈다. 면간 거리가  $0.93\text{nm}$ 인 CSM에서  $9.52^\circ$ 에서 날카로운 회절 피크가 나타나는 것은 결정 패턴의 존재를 시사한다. CSM에서  $19.5^\circ$ 와  $21.2^\circ$ 의 넓은 회절 피크는 비정질 영역을 나타낸다. 복합 하이드로겔에서 회절 피크의 유의한 변화는 관찰되지 않았으며, 이는 나노물질의 첨가가 순수한 폴리머의 구조를 변경하지 않음을 입증한다. 그러나,  $9.42$  및  $19.5^\circ$ 에서 회절 피크 강도의 약간의 향상은 더 높은 나노물질 함량(4 wt. %)에서 관찰되었다. 이러한 향상은 하이드로겔에 결정성 나노물질이 존재하기 때문이다.

[0114] 개발된 하이드로겔에서 자가조립을 통한 나노결정 구조의 형성은 SAXS 패턴을 사용하여 추가로 조사되었으며 그 결과는 도 3e에 나와 있다. SAXS 패턴은 나노미터 범위의 재료 구조와 관련된 중요한 정보를 제공한다. 개발된 하이드로겔에서 약한 혹(hump)이 관찰되었는데, 이는 하이드로겔 구조 요소의 서로 다른 작용기( $-OH$  및  $>\text{C=O}$ ) 간의 상호 작용으로 인해 나노 결정 구조의 존재를 입증하여 자기 조립 구조의 형성을 유도한다. 임의로 배향된 폴리머 사슬은 UV 조사 후 CSM의 광경화성 작용기와 상호 작용하여 정렬된 구조를 나타낼 것으로 예상되며, 이는 또한 자가 조립 현상을 촉진한다.

- [0115] 형성된 나노구조의 특성 길이( $\Lambda_c = 2\pi/q$ )는 또한 개발된 하이드로겔에서 자가 조립에 필요한 분자 시트를 평가하기 위해 결정되었다. 그럼 3f는 계산된 값을 보여준다. 순수한 폴리머 하이드로겔(195.03 nm)과 비교하여 복합 하이드로겔(187.46 nm)에서 특징적인 길이의 감소가 관찰되었으며, 이는 더 정렬된 구조의 형성을 나타낸다. 이는 고분자 사슬과 나노물질 사이의 개선된 상호작용으로 인해 나노물질 함량을 증가시킴으로써 더욱 감소되었다. 따라서 s-NC와 BG가 풍부한 기능 그룹의 추가는 자기 조립 구조의 형성을 선호했다.
- [0116] 점탄성과 형상 기억 거동
- [0117] 레오미터를 사용하여 0.1-100 rad/s 및 25 ° C에서 하이드로겔의 점탄성을 조사했다. 결과는 도 4a에 나와 있다. 측정 범위에서 교차점은 관찰되지 않았으며, 이는 하이드로겔의 고체와 같은 특성을 보여준다. 복합 하이드로겔은 순수한 고분자 하이드로겔에 비해 측정된 영역에서 향상된 저장 탄성률(G', 실선)을 나타내어 탄성을 나타냈다. 이 효과는 나노물질 함량을 증가시킴으로써 더욱 강화되었다. 복합 하이드로겔의 저장 모듈러스 향상은 하이드록실이 풍부한 나노물질과 폴리머 사슬 사이의 더 나은 상호 작용에 기인한다. 수소 결합과 쌍극자-쌍극자 상호작용은 하이드로겔의 저장 모듈러스 향상에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.
- [0118] 순수한 폴리머 하이드로겔에 비해 복합 하이드로겔에서 저장 모듈러스가 약 2.9배 향상(188.2 → 546.7 kPa)된 것으로 관찰되어 더 높은 측정 영역에서 탄성이 향상되었음을 시사한다. 더 높은 각 주파수에서 복합 하이드로겔의 저장 모듈러스의 이러한 향상은 고분자 사슬의 움직임을 방해하여 결과적으로 고체와 유사한 특성 및 향상된 저장 모듈러스를 야기하는 고도로 상호 연결된 네트워크의 이완 및 동시 재형성으로 설명될 수 있다. 순수한 폴리머 하이드로겔보다 복합 하이드로겔에서 더 높은 순실 계수(G', 선 없음)가 관찰되었다. 그러나 그 값은 측정된 영역의 저장 모듈러스보다 낮았으며, 이는 하이드로겔 내에서 가교된 네트워크 구조를 시사한다.
- [0119] 도 4b는 측정된 영역에서 하이드로겔의 복합 점도( $n^*$ ) 값의 변화를 보여준다. 순수한 폴리머 하이드로겔과 비교하여 복합 하이드로겔에서  $n^*$  값의 향상이 관찰되었으며, 이는 고체와 유사한 특성을 나타낸다. 이것은 폴리머 매트릭스의 나노 물질 함량을 증가시킴으로써 더욱 향상되었으며, 이는 하이드로겔 구성 요소 내에서 더 큰 상호 작용으로 인해 보다 조밀한 구조를 생성한다. 낮은 각 주파수 영역의 하이드로겔에서 증가된  $n^*$  값이 관찰된 반면, 높은 각 주파수 영역에서는  $n^*$ 의 체계적인 감소가 발생하여 전단 비후 및 얇아짐 특성을 나타낸다. 이러한 속성은 3D 인쇄 응용 프로그램에 필수적이다. 하이드로겔 구성 요소 내의 상호 작용은 무작위로 배향된 폴리머 사슬의 적절한 얹힘을 촉진하여 고체와 같은 구조를 형성하여 낮은 각 주파수 영역에서 전단 점증 특성을 생성한다. 더 높은 각 주파수에서 폴리머 사슬의 폴립은 하이드로겔 구성 요소 내의 상호작용을 최소화하고 점도를 감소시켰으며, 이는 하이드로겔에서 전단 담화 특성의 원인이 되었다.
- [0120] 0.1-100 rad/s 및 25 ° C에서 하이드로겔의 감쇠 계수(tan δ)의 변화를 추가로 분석했으며 그 결과를 도 4c에 제시했다. 감쇠 계수는 재료의 내부 구조에 관한 중요한 정보를 제공한다. 높은 값은 점성 특성을 나타내고 낮은 값은 탄성 특성을 나타낸다. CSM과 CSM/BG/s-NC 4의 감쇠계수를 비교하였다. CSM/BG/s-NC 4는 CSM에 비해 측정된 영역 전체에 걸쳐 감소된 감쇠 인자를 나타냈으며, 이는 하이드로겔 구성 요소 내 더 큰 상호 작용으로 인해 향상된 탄성을 나타낸다. 변형 후 하이드로겔의 회복 능력을 평가하기 위해 Thixotropic 측정도 수행되었으며 그 결과는 도 4d에 나타내었다.
- [0121] 복구 가능한 하이드로겔은 변형 후 복구 특성으로 인해 감지 장치 개발에 상당한 관심을 받았다. 하이드로겔의 점도( $n$ )는 25 ° C에서 0.1, 100, 0.1 s<sup>-1</sup>의 서로 다른 전단 속도에서 측정되었다. 낮은 전단 속도(0.1 s<sup>-1</sup>)에서 CSM, CSM/BG/s-NC1 및 CSM/BG/s-NC 4의  $n$  값은 각각 1628.8, 1861.04 및 2841.17 Pa.s이다. 하이드로겔의 가교 구조를 변형시키기 위해 높은 전단 속도를 적용하여 점도를 감소시켰다. 높은 전단 속도를 제거한 후 하이드로겔은 초기 점도를 회복했다. CSM, CSM/BG/s-NC 1 및 CSM/BG/s-NC 4에 대한 회수된  $n$  값은 각각 1064.7, 1291.21 및 2313 Pa.s였다. CSM, CSM/BG/s-NC 1, CSM/BG/s-NC 4의 회수율은 각각 65.3, 69.2, 81.4%였다. 복합 하이드로겔의 높은 회수율은 전단 속도 제거 후 하이드로겔 구성 요소 내의 상호 작용을 통해 더 많은 가교 구조가 형성되었기 때문이다.
- [0122] 또한 상온에서 하이드로겔의 수화 보조 형상 기억 거동을 조사했다. 도 12는 다양한 조건(초기, 임시 및 복구)에서 하이드로겔 스트립의 이미지를 나타낸다. 30초 동안 물에 담근 후, 하이드로겔 스트립은 초기 형상을 회복하여 형상 기억 가능성을 나타낸다. 복합 하이드로겔은 순수 고분자보다 회복력이 좋아 개선된 형상 기억력을 보였다. 폴리머 스트립에 일정한 압력을 가하면 작용기의 비대칭 분포로 인해 무질서한 구조가 발생하여 임시 구조가 생성될 것으로 예상된다. 수화 후 폴리머 스트립은 하이드로겔 플랫폼처럼 거동하며 점탄성 특성이 형상 복구 능력을 제어한다. 그럼 4e는 하이드로겔의 정량적 형상 고정(Rf) 능력을 보여준다. CSM, CSM/BG/s-NC 1,

CSM/BG/s-NC 2 및 CSM/BG/s-NC 4의 Rf 값은 각각 65.8, 82.5, 84.5 및 92.2였다. 복합 하이드로겔의 개선된 Rf 값은 활성 작용기의 더 높은 비대칭 배향으로 인해 더 무질서한 구조(비정질 영역)의 형성에 기인하여 더 안정적인 임시 구조를 생성한다. 도 4f는 CSM, CSM/BG/s-NC 1, CSM/BG/s-NC 2 및 CSM/BG/s-NC 4에 대해 각각 71.7, 82.6, 89.8 및 93.9인 하이드로겔의 정량적 형상 회복(Rr) 전위를 보여준다. 복합 하이드로겔의 향상된 Rr 전위는 앞서 논의한 바와 같이 순수한 폴리머와 비교하여 우수한 점탄성 특성에 기인한다. 복합 하이드로겔의 향상된 점탄성은 형상 회복을 가속화했다.

#### [0123] 하이드로겔의 자가 치유 및 접착력

[0124] 하이드로겔의 자가 치유 능력은 Rheometer를 사용하여 평가하였으며, 치유 과정 10분 후 하이드로겔의 저장 탄성을 변화하는 도 5a에 나와 있다. 치유된 하이드로겔은 원래의 하이드로겔과 유사한 점탄성 특성을 나타내어 효과적인 치유 과정을 나타내었다. 하이드로겔은 치유 과정 10분 후에 초기 저장 모듈러스 값의 약 80.0%를 회복했다. 치유 시간을 늘려 이 값을 더 높일 수 있다. 접착성 하이드로겔은 장기간 알레르기 상태를 유발할 수 있는 붕대나 테이프와 같은 추가 접착 재료가 필요하지 않기 때문에 웨어러블 전자 장치 개발에 큰 관심을 받았다. 인간 피부, 에瘟도르프 튜브, 유리 및 플라스틱 표면을 포함한 다양한 표면에서 하이드로겔의 접착력을 평가했다. 도 5b(i-iv)는 서로 다른 표면에 부착된 하이드로겔의 이미지를 보여준다.

[0125] 개발된 하이드로겔은 다양한 표면에 적절하게 부착되어 접착력을 보였다. 하이드로겔의 정량적 접착력은 랩 시어 방법을 사용하여 평가하였으며, 측정 결과를 도식적으로 나타내면 도 5c에 나타내었다. 하이드로겔의 접착력은 UTM을 사용하여 측정되었으며 하중 대 변위 곡선은 도 13에 나와 있다. 복합 하이드로겔은 순수 폴리머 하이드로겔에 비해 향상된 내하중 잠재력을 보여 접착력이 우수함을 나타낸다. 하이드로겔의 내하중 효율은 폴리머 매트릭스의 나노물질 함량에 크게 영향을 받았으며 나노물질 함량이 증가함에 따라 증가했다. 복합 하이드로겔의 이러한 내하중 향상은 적용된 표면과 하이드로겔의 활성 작용기 사이의 더 큰 상호 작용에 기인하며, 이는 접착력을 증가시킨다. 도 5d는 하이드로겔의 접착 강도 대 변위 곡선을 보여준다. 순수 폴리머 하이드로겔에 비해 복합 하이드로겔에서 접착력이 크게 향상되어 접착력이 우수함을 보여주었다. 접착력은 나노물질 함량이 증가함에 따라 더욱 증가하였다. 접착 시간, 재료의 표면 특성, 하이드로겔의 물리화학적 특성 및 온도와 같은 다양한 요인이 재료의 접착력에 영향을 미친다.

[0126] 도 5e는 CSM, CSM/BG/s-NC 1, CSM/BG/s-NC 2 및 CSM/BG/s-NC 4에 대한 정량적 접착 강도 값을 나타내며 각각 64.6, 131.0, 148.8 및 157.5 kPa이다. 얻은 값을 나노셀룰로오스 기반 하이드로겔에 대해 이전에 보고(D.K. Patel, K. Ganguly, J. Hexiu, S.D. Dutta, T.V. Patil, K.-T. Lim, Functionalized chitosan/spherical nanocellulose-based hydrogel with superior antibacterial efficiency for wound healing, Carbohydr. Polym. 284 (2022) 119202)된 것보다 상당히 높았으며 변형률 감지 응용 분야에서 매력적인 접착력을 나타낸다. 하이드로겔의 접착력은 인간 피부와 같이 구조에 하전된 작용기( $\text{COO}^-$  및  $\text{NH}_3^+$ )를 포함하는 극성 표면을 적용하여 계면 상호 작용을 용이하게 하여 접착력을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

[0127] 도 5f는 인간 피부와 하이드로겔 사이의 상호 작용에 대한 가능한 메커니즘을 나타낸다. 하이드로겔은 구조상 수산기 부분이 풍부하여 수소결합, 쌍극자-쌍극자, 이온-쌍극자, 정전기적 상호작용을 통해 인체 피부의 펩타이드 사슬의 하전된 작용기( $\text{COO}^-$  및  $\text{NH}_3^+$ )와 강하게 상호작용하여 접착력을 향상시킨다.

[0128] 루 등은 라디칼 유도 방법을 사용하여 피부 센서 응용을 위한 나노셀룰로오스 보조 접착 하이드로겔을 제조하였다(F. Lu, Y. Wang, C. Wang, S. Kuga, Y. Huang, M. Wu, Two-Dimensional Nanocellulose-Enhanced High-Strength, Self-Adhesive, and Strain-Sensitive Poly(acrylic acid) Hydrogels Fabricated by a Radical-Induced Strategy for a Skin Sensor, ACS Sustain. Chem. Eng. 8 (2020) 3427-3436).

#### [0129] 생체 적합성 및 항균 해석

[0130] 개인화 의료기기 개발을 위한 소재의 적합성을 평가하기 위해서는 하이드로겔 세포독성 검사가 필요하다. 하이드로겔(10 mg)의 생체적합성은 HDF 세포를 사용하여 WST-8 분석을 통해 여러 다른 기간 후에 평가하였고 그 결과를 도 6a에 나타내었다. 하이드로겔 처리가 없는 배지를 대조군으로 사용했다. HDF 세포의 생존력에 대한 부작용은 하이드로겔의 존재 하에서 관찰되지 않았으며, 이는 생체적합성을 나타낸다. 복합 하이드로겔 처리군에서 순수한 고분자군과 대조군에 비해 세포 생존율이 더 높게 관찰되어 생체적합성이 우수함을 알 수 있다. 배양 기간(3일 및 5일)이 증가함에 따라 세포 생존력이 더욱 증가하여 생체 적합성이 개선되었음을 시사한다. 세포 생존력의 이러한 향상은 폴리머 매트릭스의 생체 적합성 s-NC 및 BG에 기인하며, 이는 세포 활동에 유리한 조건

을 제공한다.

[0131] 더 높은 농도(50 mg)에서 하이드로겔의 세포독성도 모니터링하여 다양한 기간에 용량 의존적 세포독성을 조사하였고 그 결과를 도 6b에 나타내었다. 더 높은 농도의 하이드로겔을 사용한 HDF 세포의 생존 능력에 대한 부작용은 관찰되지 않았으며, 이는 생체 적합성을 시사한다. 세포 생존력은 배양 시간이 증가함에 따라 더욱 증가하여 하이드로겔이 여전히 세포 활동을 선호한다는 것을 보여준다. 폴리머 매트릭스에서 나노물질 함량이 증가함에 따라 세포 생존력의 약간의 감소가 관찰되었다. 이 세포 독성은 더 큰 세포 흡수에서 비롯될 수 있다. 그러나 하이드로겔은 여전히 우수한 생존력(> 90%)을 나타내어 생체 적합성을 시사한다. Li 등은 다른 세포에서 나노셀룰로오스의 길이 의존적 독성을 보고했다. 그들은 세포 독성이 나노셀룰로오스 크기와 세포 흡수에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 관찰했다. 더 높은 세포 흡수는 상당한 세포 독성을 일으켰다.

[0132] 또한, 인쇄된 가닥 내의 HDF 형태는 서로 다른 인쇄된 하이드로겔 가닥에서 HDF 세포의 형태학적 변화를 평가하기 위해 1일 배양 후 시각화되었으며 이미지는 도 6c에 나와 있다. 이를 위해 순수 폴리머에서 인쇄된 가닥을 컨트롤로 간주했다. 모든 처리에서 세포는 건강하고 신장되었으며, 이는 인쇄된 하이드로겔의 생체적합성을 나타낸다.

[0133] 도 6d와 같이 대장균에 대해 하이드로겔의 항균 가능성을 모니터링했다. 하이드로겔을 처리한 부위를 대조군으로 사용하였다. 흥미롭게도, 처리 24시간 및 72시간 후에 하이드로겔 표면 또는 주변에서 박테리아 콜로니가 관찰되지 않아 항균 효율을 나타낸다. 하이드로겔의 항균 가능성은 구조에 양전하를 띤 아미노 작용기가 존재하기 때문에 발생하며, 이는 박테리아 세포막의 인지질 성분과 정전기적으로 상호 작용하여 손상시킨다.

#### 하이드로겔의 전기화학적 특성

[0135] 전도도는 맞춤형 의료 응용 분야를 위한 웨어러블 전자 장치 개발을 위한 재료의 필수 특성이다. 하이드로겔의 전기 전도도는 상온에서 Keithley 2460 source meter®를 사용하여 측정되었으며, 얻은 I-V 곡선은 도 7a에 나와 있다. IV 곡선은 하이드로겔의 전기 전도성 특성을 나타내는 선형 및 비히스테리시스 패턴을 나타낸다. 복합 하이드로겔은 순수한 폴리머와 비교하여 증가된 기울기 값을 나타내어 전도도가 향상되었음을 나타낸다.

[0136] 도 7b는 CSM, CSM/BG/s-NC 1 및 CSM/BG/s-NC 4에 대해 각각 0.007, 0.013 및 0.014mS인 정량 기울기 값을 보여준다. 전도성 하이드로겔의 증가된 전기 전도성 특성은 하이드로겔에서 보다 효율적인 이온 전도성 경로의 형성으로 인가된 전압에서 이온 전도를 가속화하기 때문이다. APS 가수분해로 제조된 나노셀룰로오스는 전도성 경로 생성을 돋는 카르복실레이트 그룹의 존재로 인해 표면에 음전하를 생성한다.

[0137] 사람의 손가락에서 서로 다른 굽힘 각도(0, 30, 60 및 90°)에서 하이드로겔 전류의 변화를 조사하고 그 결과를 도 7c에 제시했다. CSM/BG/s-NC 4 히드로겔은 다른 히드로겔에 비해 증가된 전기 전도성 특성으로 인해 이 검사를 위해 선택되었다. 직선 조건에서 하이드로겔에서 정상 전류가 관찰되었으며, 이는 손가락 굽힘의 크기가 증가함에 따라(0° → 90°) 크게 감소했다. 하이드로겔 전류의 감소는 구부리는 동안 강화된 하이드로겔 저항성 때문이었다. 구부리는 동안 활성 작용기 사이의 거리가 증가하여 이온 수송이 감소하고 결과적으로 저항이 증가한다. 높은 굽힘 각도(90°)에서는 작용기 사이의 거리가 크게 증가하여 전류 값이 더 많이 감소한다. 흥미롭게도, 하이드로겔은 굽힘 과정이 반전된 후(90° → 0°) 초기 전류 값을 회복하여 우수한 변형 유도 전류 변화 잠재력을 입증했다. 이러한 잠재력은 다양한 애플리케이션을 위한 웨어러블 전자 장치의 개발에 매우 유용하다.

[0138] 하이드로겔의 전류 변화는 자가 치유 과정이 하이드로겔 전도도에 미치는 영향을 모니터링하기 위해 절단 및 치유 과정의 연속 3단계에 대해 추가로 분석되었다. 절단 및 치유 과정의 연속 3단계에 대한 하이드로겔 전류의 변화는 도 7d에 나와 있다. 하이드로겔은 정상적인 조건에서 정상 전류 흐름을 나타내었고, 하이드로겔이 절단된 후 순간적으로 감소했다. 하이드로겔 전류의 감소는 하이드로겔의 절단으로 인한 전기적 경로의 손상에 기인한다. 하이드로겔은 치유 후 초기 전류 값을 빠르게 회복하여 자가 치유 과정을 통해 전기 경로의 효과적인 재구성을 보여준다. 3개의 연속 단계 후에 유사한 거동이 관찰되었는데, 이는 하이드로겔이 전기적 경로를 재구성하는 데 도움이 되는 매력적인 자가 치유 효율을 가짐을 보여준다. 자가 치유 가능성이 있는 하이드로겔은 장치의 수명을 향상시키는 외부 또는 내부 요인으로 인한 손상 후 치유 능력 때문에 웨어러블 전자 장치 개발을 위한 매력적인 플랫폼으로 간주된다.

[0139] 변형이 증가함에 따라 하이드로겔의 상대 저항의 변화도 측정되었다. 결과는 도 7e에 표시된다. 변형이 증가함에 따라 상대 저항의 거의 선형 향상이 하이드로겔에서 관찰되었으며, 이는 하이드로겔 전류의 감소를 나타낸다. 하이드로겔 전류의 감소는 변형이 증가함에 따라 전도 경로가 약해져서 하이드로겔 저항성이 향상되었기 때문이다. 낮은 변형률(100%)에서 비교적 작은 저항 변화(3.4)가 관찰되었으며, 이는 변형률 증가(210%)에

따라 급격히 증가(11.5)했다. 더 낮은 변형률에서 상대 저항의 작은 변화는 전도 네트워크의 약화에 기인하여 전류에 약간의 변화를 일으켰다. 그러나 전도성 네트워크의 상당한 변화는 높은 변형률에서 발생하여 전류의 현저한 감소로 이어지고 결과적으로 상대 저항이 급격히 증가하였다.

[0140] GF는 변형률에 따른 상대 저항의 변화를 측정하여 하이드로겔의 변형 민감도를 평가하기 위해 결정하였으며, 그 결과를 도 7f에 나타내었다. GF는 21, 100 및 210% 스트레인에 대해 각각 1.9, 3.5 및 5.6이었다. GF는 변형률이 증가함에 따라 체계적으로 증가했으며, 이는 하이드로겔이 우수한 변형 감도를 나타냄을 시사한다. 하이드로겔은 최근에 보고된 변형률 감지 응용을 위한 일부 나노셀룰로오스 기반 하이드로겔보다 우수한 GF를 나타냈다 (Cheng, J., Zang, X., Zhao, H., Wang, Y., Hu, Nanocellulose-enhanced organohydrogel with high-strength, conductivity, and anti-freezing properties for wearable strain sensors, Carbohydr. Polym. 277 (2022) 118872; S. Wang, J. Xiang, Y. Sun, H. Wang, X. Du, X. Cheng, Z. Du, H. Wang, Skin-inspired nanofibrillated cellulose-reinforced hydrogels with high mechanical strength, long-term antibacterial, and self-recovery ability for wearable strain/pressure sensors, Carbohydr. Polym. 261 (2021) 117894; H. Li, Y. Yang, M. Li, Y. Zhu, C. Zhang, R. Zhang, Y. Song, Frost-resistant and ultrasensitive strain sensor based on a tannic acid-nanocellulose/sulfonated carbon nanotube-reinforced polyvinyl alcohol hydrogel, Int. J. Biol. Macromol. 219 (2022) 199-212; J. Su, L. Zhang, C. Wan, Z. Deng, S. Wei, K.-T. Yong, Y. Wu, Dual-network self-healing hydrogels composed of graphene oxide@nanocellulose and poly(AAm-co-AAc), Carbohydr. Polym. 296 (2022) 119905).

#### 하이드로겔의 감지 능력 평가

[0142] CSM/BG/s-NC 4 하이드로겔의 실시간 센싱(스트레인, 온도 및 습도) 능력은 다른 하이드로겔보다 우수한 전기화학적 특성을 기반으로 모니터링되었다. 손가락, 손목 및 무릎을 포함하여 인체의 다른 부분에서 하이드로겔의 실시간 변형 감지 가능성을 조사했다. 하이드로겔을 사용하여 실시간 동작을 모니터링하기 위해 인체의 다른 부분에서 스트레칭 및 굽힘 주기를 수행했으며, 손가락 동작 파형은 도 8a에 나와 있다. 손가락을 구부리고 펴는 동안 꾸준한 변형 파형이 관찰되어 하이드로겔의 실시간 동작 감지 능력을 입증했다. 생성된 파형의 패턴은 손가락 굽힘 및 스트레칭 크기에 크게 영향을 받았다. 도 7c에서 볼 수 있듯이 전도 경로의 약화로 인해 스트레칭 조건과 비교하여 손가락을 구부리는 동안 전류의 감소가 발생했다. 하이드로겔의 실시간 동작 감지 능력은 손목과 무릎에서도 모니터링되었으며 해당 파형은 도 8 b-c에 나와 있다. 손목과 무릎을 구부리고 늘리는 동안 거의 균일한 파형이 관찰되었으며, 이는 동작 감지 응용 분야에 대한 하이드로겔의 높은 변형 감도와 우수한 충실도를 나타낸다. 이러한 발견은 하이드로겔이 스트레인 감지 응용 분야를 위한 웨어러블 전자 장치를 개발하는 데 사용될 가능성이 있음을 보여준다.

[0143] 수화 인식 능력을 가진 하이드로겔은 다양한 응용을 위한 웨어러블 전자 장치의 개발에 상당한 관심을 받았다. 대부분의 전자 장치는 다양한 신체 부위의 움직임을 포함하여 1차원 활동만 모니터링할 수 있다. 그러나 다차원 수화는 감지할 수 없다. 그러나 본 발명의 개발된 하이드로겔은 단순한 움직임 감지 외에도 복잡한 공간 움직임도 감지한다. 하이드로겔의 수화 인식 능력을 확인하기 위해 하이드로겔을 두 개의 폴리에틸렌 필름 사이에 끼우고 전도성 와이어로 연결했다. 도 8d는 소스 미터에 연결된 샌드위치 하이드로겔 구성의 개략도를 보여준다. 개발된 플랫폼은 영문자 "K"와 "U"에 대한 정확한 응답을 제공할 수 있다. 각 문자는 그림 8 e-f와 같이 서로 다른 전류 변화를 조사하기 위해 두 번 작성되었다. 전류의 변화는 글자마다 다르며, 글자마다 별도의 파형을 생성하였다. 같은 글자를 반복적으로 쓸 때 유사한 전류 변화와 파형이 관찰되어 하이드로겔의 우수한 재현성과 감도를 입증하였다. 생성된 파형의 크기는 가해진 압력, 동작 추적 및 문자 쓰기 속도에 크게 영향을 받았다. "KUU"라는 글자를 함께 썼을 때, 전류 변화와 그에 따른 파형은 도 8e-f에서 관찰된 초기 패턴과 유사하였다. 그림 8g는 문자 "KUU"의 전류 변화와 해당 파형을 보여준다. 이러한 발견은 본 발명의 개발된 하이드로겔의 우수한 문자 감지 가능성을 입증했다.

[0144] 하이드로겔의 온도 감지 가능성을 추가로 조사하여 "발열 지표"로 사용할 가능성을 조사했다. 이를 위해 하이드로겔을 폴리스티렌의 "직사각형 상자"에 넣고 와이어로 연결했다. 측정 중 열 손실을 방지하기 위해 전체 구성 요소를 테이프로 덮었다. 도 8h는 온도 감지 구성의 개략도를 보여준다.

[0145] 도 8i는 온도가 증가함에 따라 하이드로겔의 전류 변화를 보여준다. 전류는 온도가 증가함에 따라( $23^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C}$ ) 체계적으로 증가하여 하이드로겔의 열반응 가능성을 나타낸다. 하이드로겔의 전류 값의 향상은 더 높은 온도에서 폴리머 사슬의 더 나은 얹힘에 기인하며, 이는 이온의 수송을 가속화하고 결과적으로 전도도를 증가시키는 더 효과적인 네트워크 구조의 형성으로 이어진다. 전류는 온도가 낮아짐에 따라( $43^{\circ}\text{C} \rightarrow 24^{\circ}\text{C}$ ) 체계적으

로 감소하여 놀라운 온도 반응 특성을 보여준다.

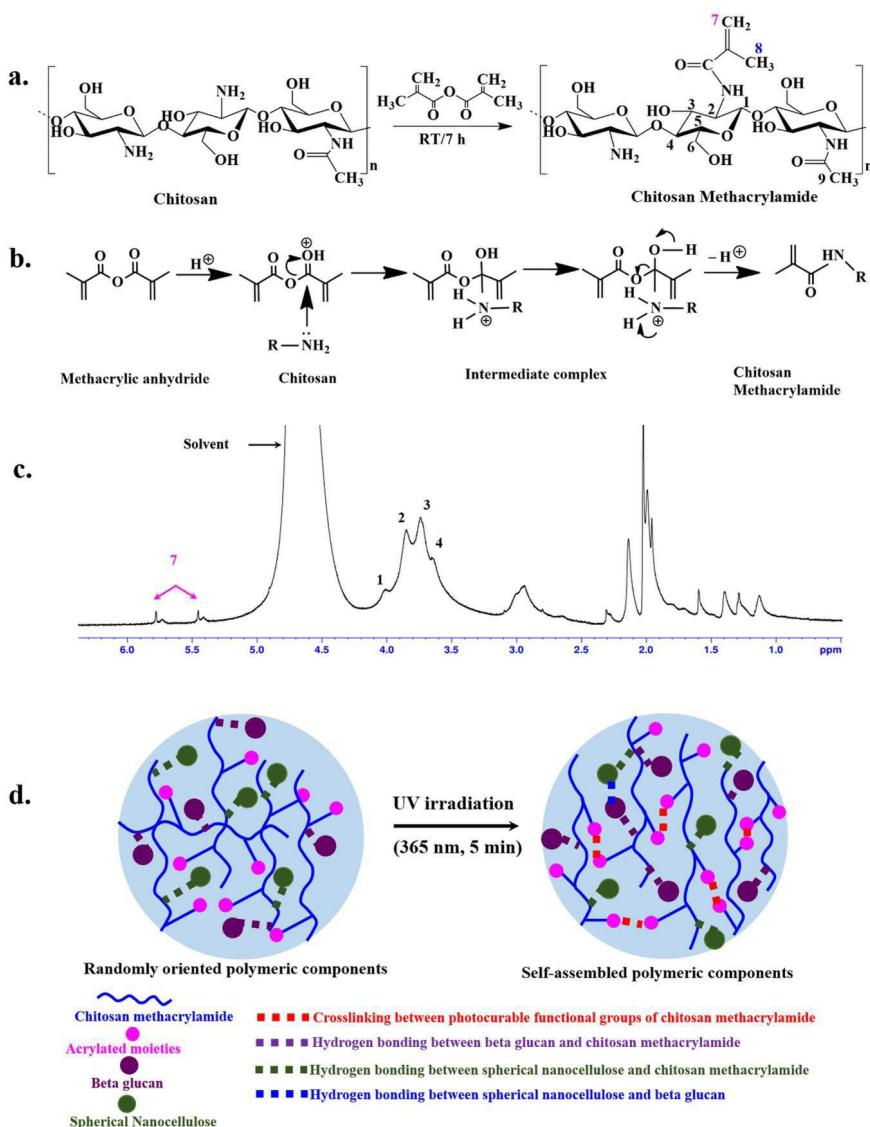
도 8j는 전류의 변화를 보여준다. 낮은 온도에서 제한된 이온 수송이 발생하여 하이드로겔 저항성을 높이고 결과적으로 전류 값을 감소시킬 것으로 예상된다. 이러한 결과는 하이드로겔이 매력적인 열 반응 잠재력을 가지고 있으며 개인화된 의료 응용 분야를 위한 스마트 전자 장치 개발을 위해 탑색될 수 있음을 나타낸다.

개발된 하이드로겔은 고분자, 나노셀룰로오스, BG로 구성된 많은 수산기를 함유하고 있다. 따라서 하이드로겔은 습한 조건에서 양성자를 교환하여 전력을 생성할 수 있을 것으로 예상된다. 본 발명의 개발된 하이드로겔의 건조 필름을 선택하고 다양한 기간 동안 물에 담가 수분 보조 전기 생성 가능성을 조사했다. 그림 8k는 다양한 담금 기간 후 하이드로겔 필름의 전기 생성 변화를 보여준다. 하이드로겔의 건조 필름에서는 전류가 관찰되지 않은 반면, 침지된 필름(2분; 0.10mA)에서는 전류의 급격한 향상이 관찰되어 수분 보조 전기 생성 전위를 나타낸다. 담금 기간(20분, 0.185mA)이 증가함에 따라 전류 값이 증가하여 수분 매개 발전 효율이 향상되었음을 나타낸다.

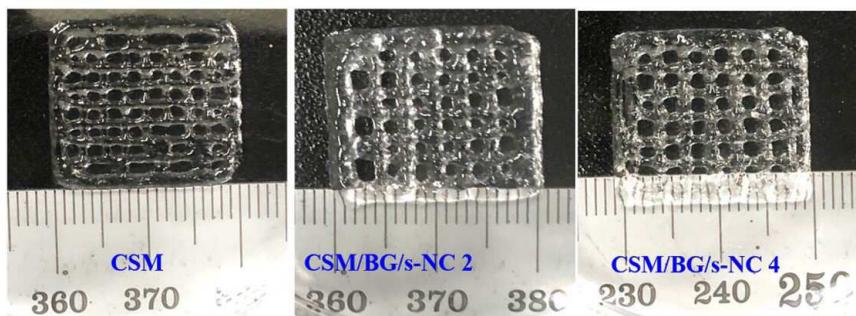
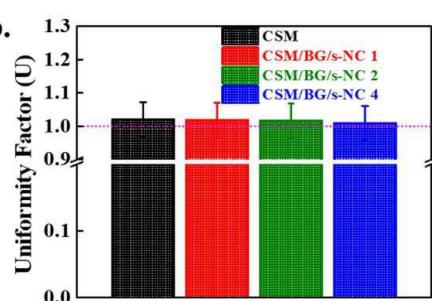
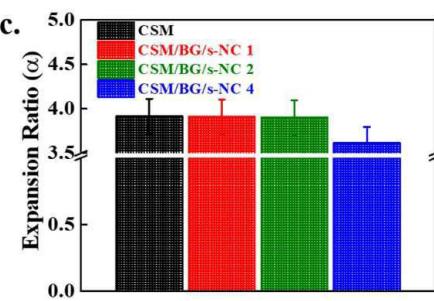
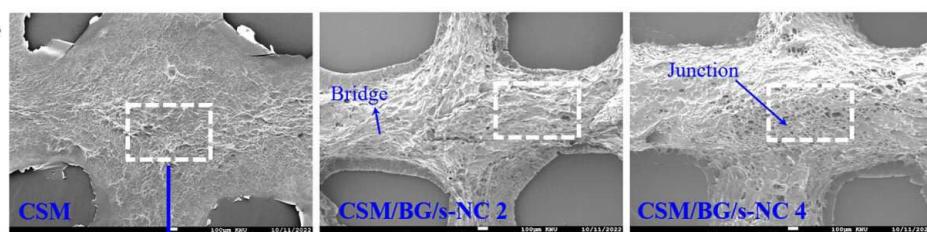
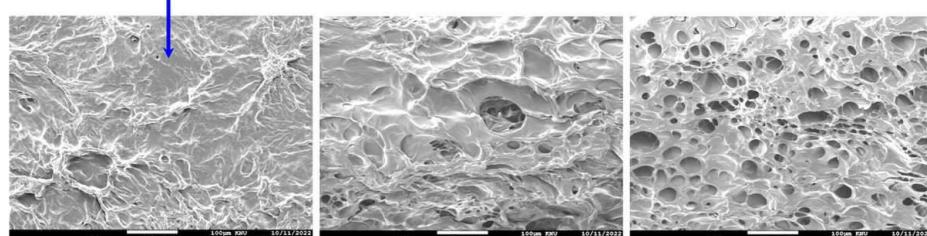
도 8j은 하이드로겔 필름의 수분 매개 전기 생성에 대한 가능한 메커니즘을 나타낸다. 하이드로겔 필름은 건조 조건에서 비활성 상태를 유지했다. 물에 노출된 후 수산기가 풍부한 하이드로겔 구성 요소는 한 위치에서 다른 위치로 빠르게 이동하는 많은 양성자를 방출하여 전기를 생성한다.

도면

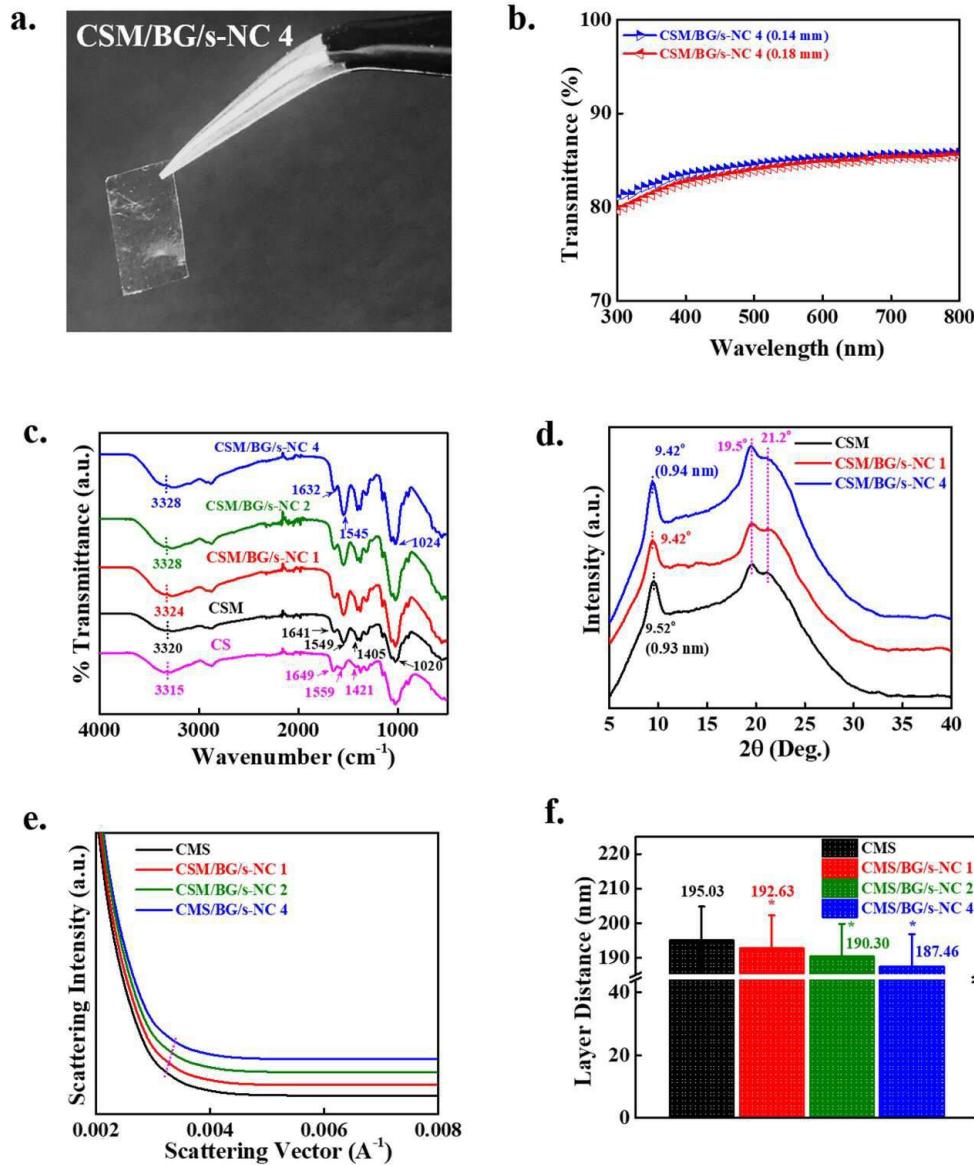
도면1



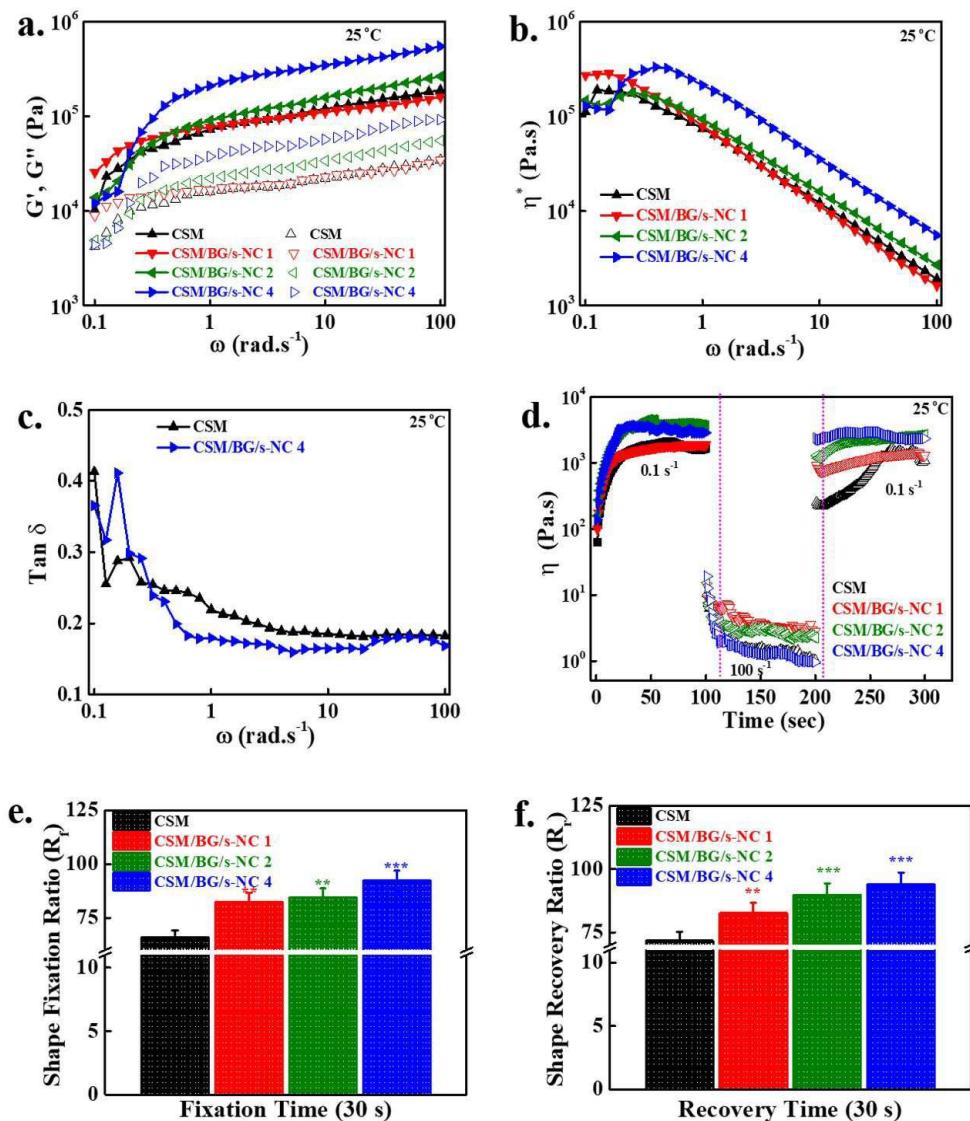
## 도면2

**a.****b.****c.****d.****e.**

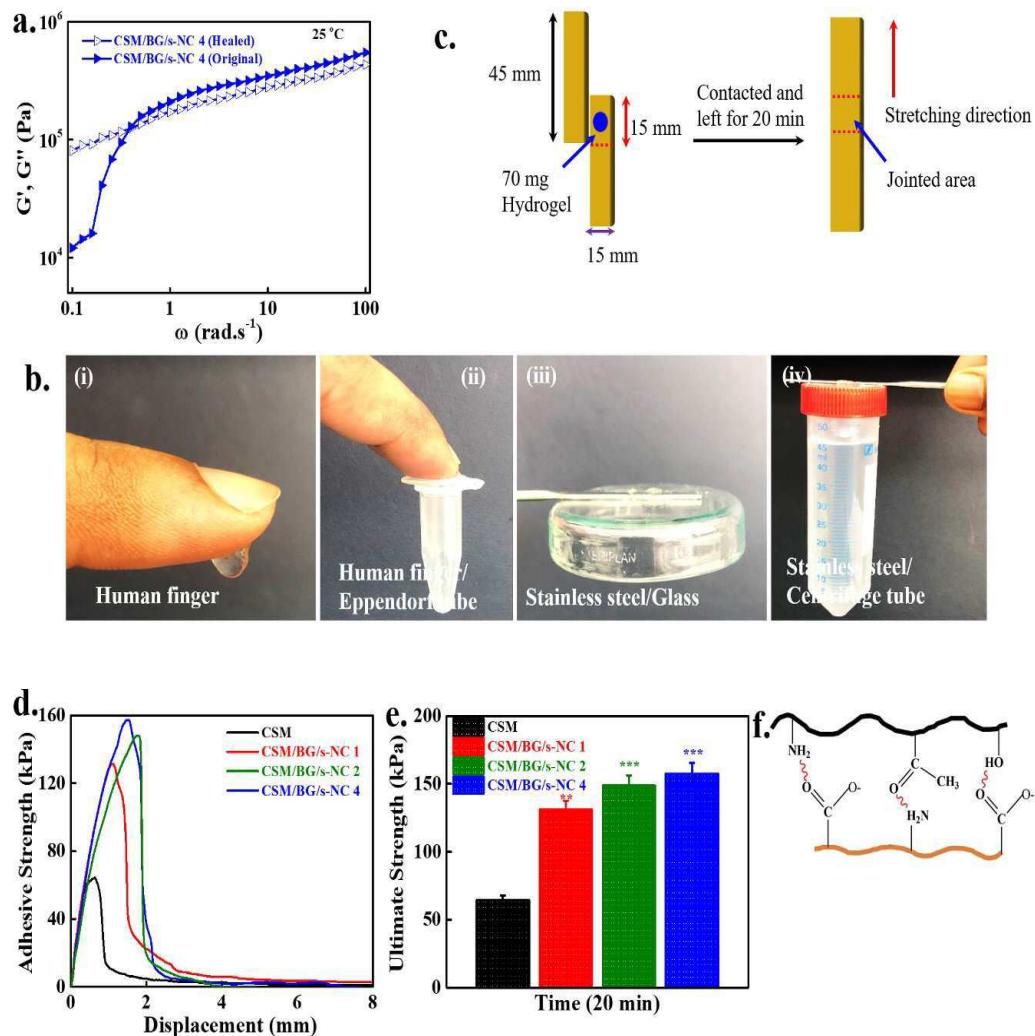
## 도면3



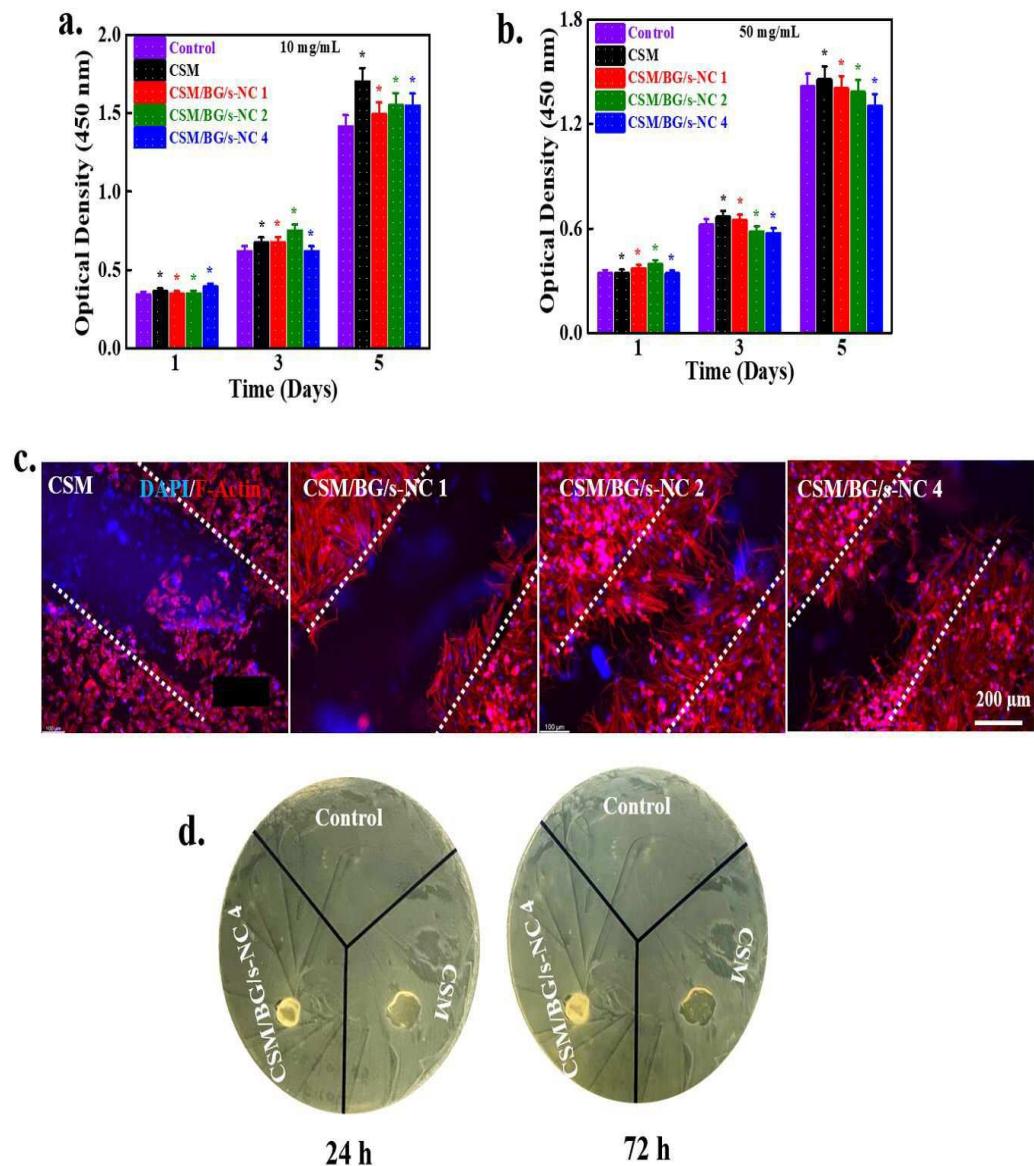
## 도면4



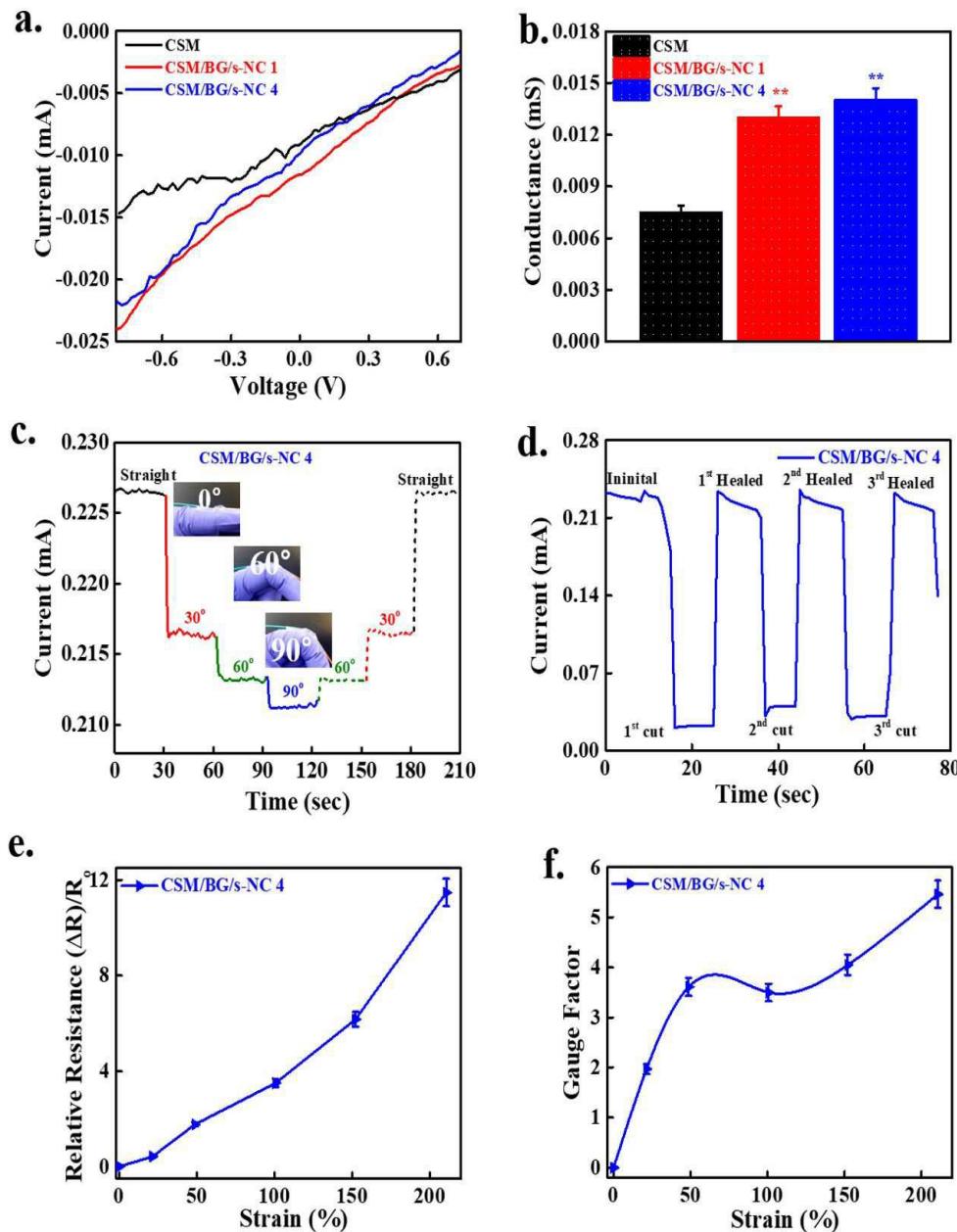
## 도면5



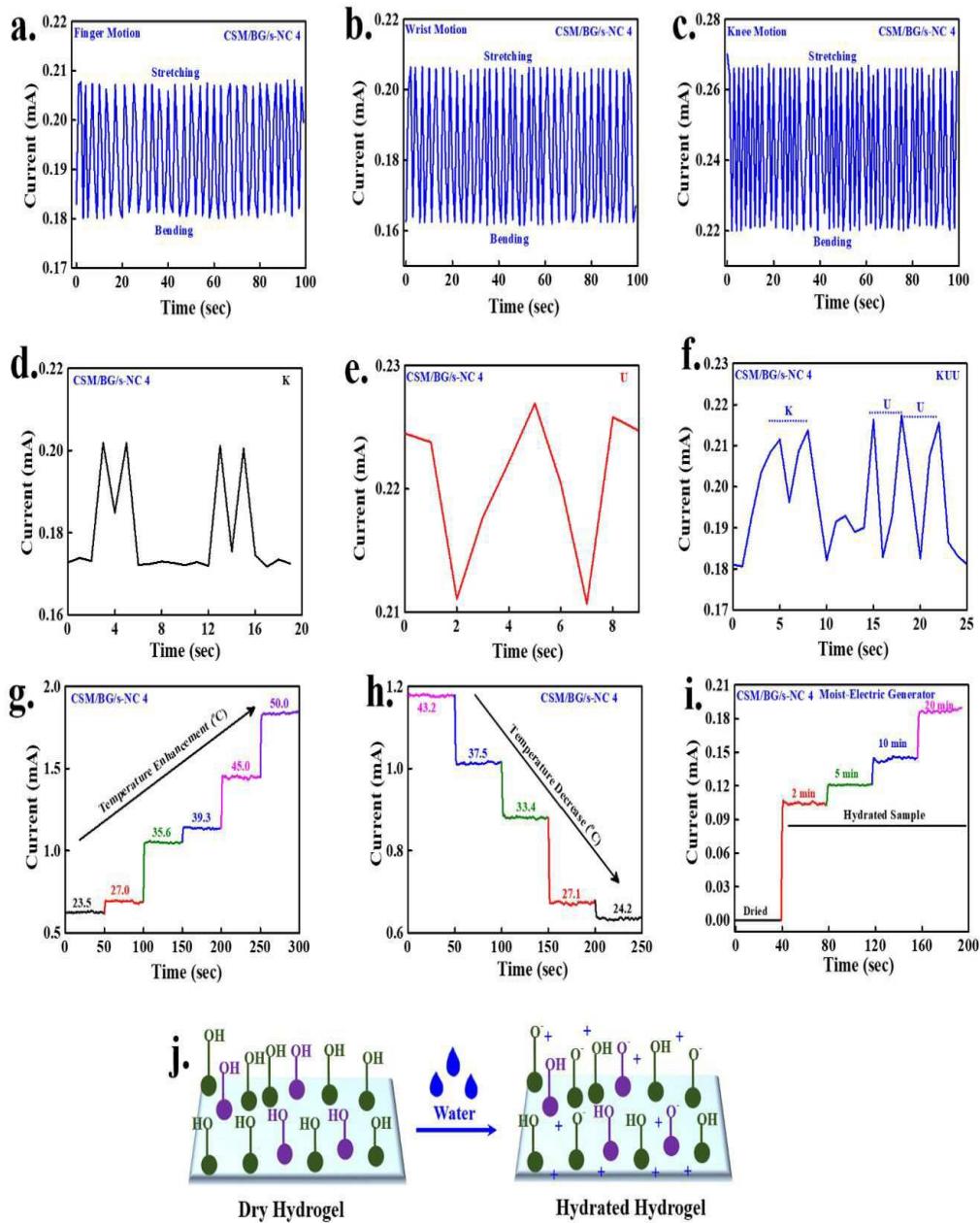
## 도면6



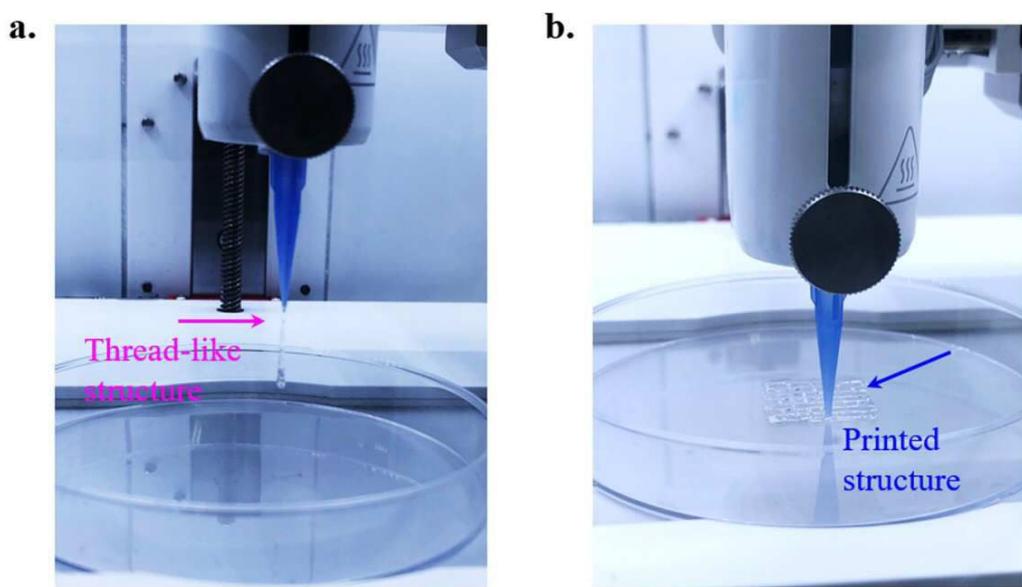
## 도면7



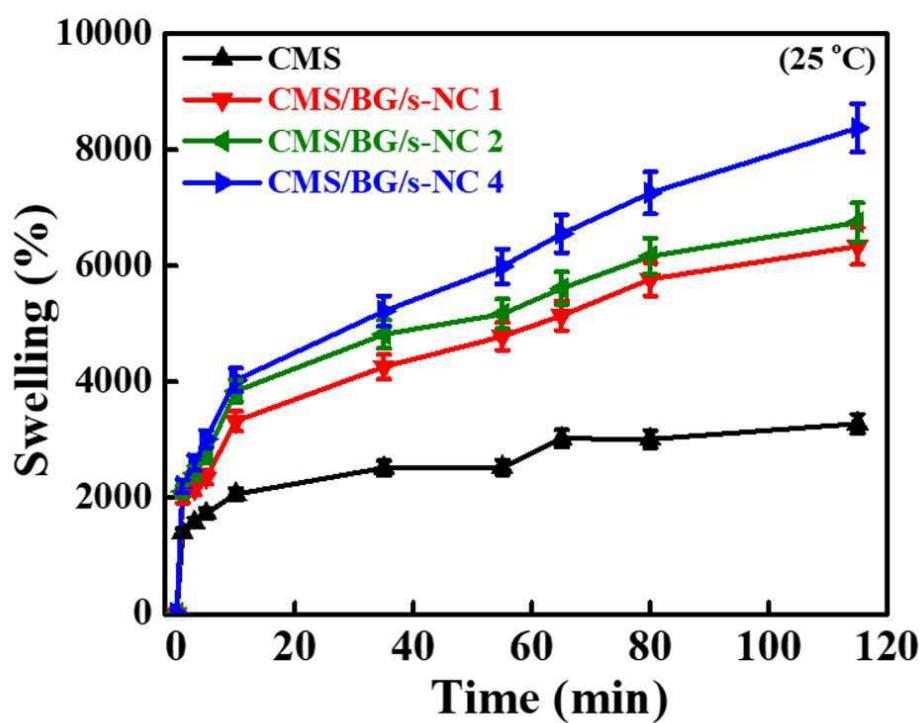
## 도면8



도면9



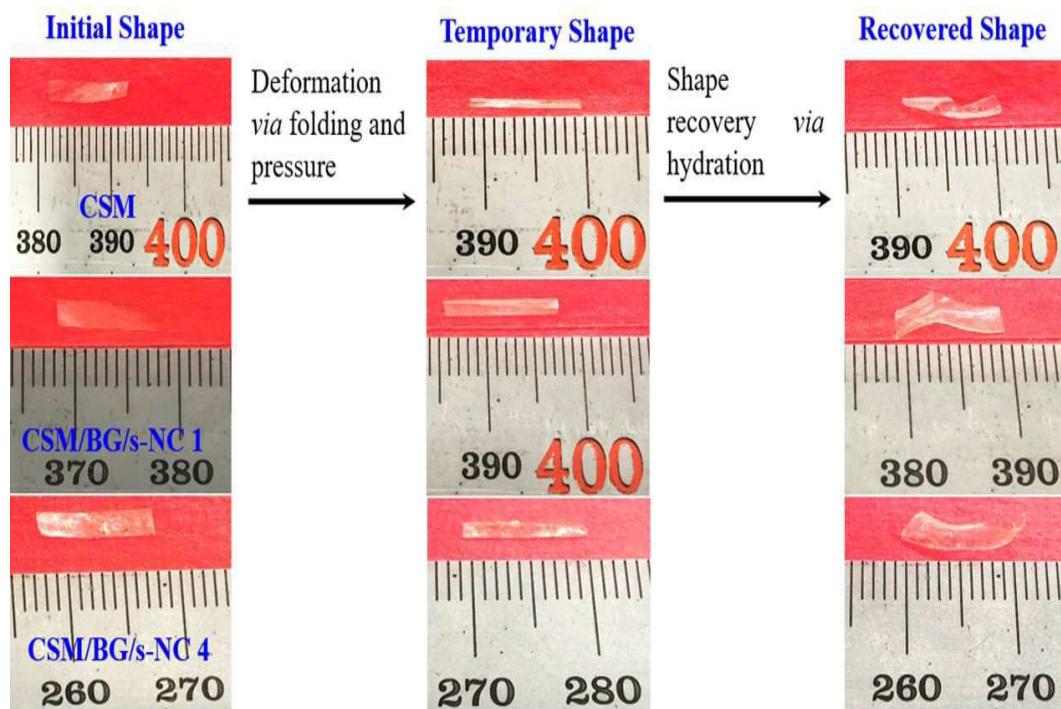
도면10



도면11



도면12



도면13

