

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0061072

(43) 공개일자 2025년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/00 (2006.01) B29C 67/24 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/10 (2020.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01) C08F 251/00 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/00 (2021.05)
B29C 67/246 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0144769

(22) 출원일자 2023년10월26일

심사청구일자 2023년10월26일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57, 101동 401호

김동명

대전광역시 유성구 대덕대로633번길 19

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

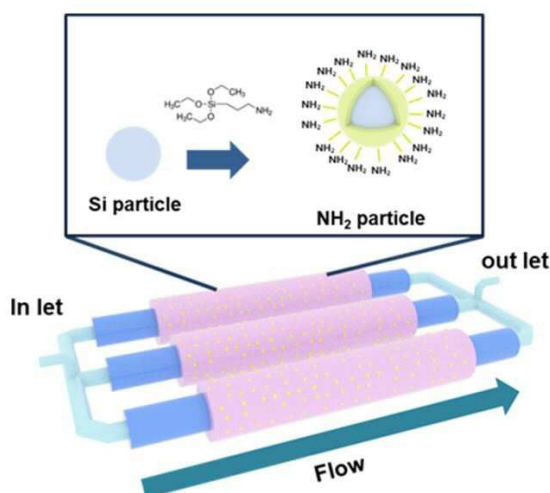
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 하이드로겔 복합소재 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하이드로겔 복합소재 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유를 제조하여, 기능성을 가지면서도 동시에 여러 가지 모양의 3D 하이드로겔 구조체를 손쉽게 제공할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 70/10 (2023.05)

C08F 2/44 (2013.01)

C08F 2/50 (2013.01)

C08F 222/10 (2013.01)

C08F 251/00 (2013.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

(72) 발명자

고광모

대전광역시 유성구 신성남로111번길 15, 301호

이주희

세종특별자치시 보듬2로 43, 1502-2003

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711185722
과제번호	2020R1A5A8017671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업 지역혁신 선도연구센터
연구과제명	마이크로바이옴 - 뇌신경 질환 융합연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2020.07.01 ~ 2027.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 1000 g/mol인 것을 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 400 g/mol인 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 분자량이 500 내지 1000 g/mol인 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 함량비율은 3:7 내지 7:3으로 혼합된 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 흡습성 중합체는 친수성 천연고분자를 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 하이드로겔 복합섬유는 무기 입자를 더 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 무기 입자는 벤토나이트, 카올린, 제올라이트, 세피올라이트, 몬트몰릴로나이트, 디아토마이트 및 할로사이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 20 중량부를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 실리카 입자는 관능기로 개질된 실리카 입자인 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 관능기로 개질된 실리카 입자에서 관능기는 수산기, 아민기, 카르복실기 및 에폭시기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유.

청구항 11

다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함한 조성물을 압출하는 단계; 상기 압출 단계 이후, 경화하는 단계;를 포함하는, 하이드로겔 복합섬유 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 압출단계는 3D 프린터로 압출한 것인, 하이드로겔 복합섬유 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 조성물은 무기 입자를 더 포함하는 것인, 하이드로겔 복합섬유 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 조성물은 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 20 중량부를 포함한 것인, 하이드로겔 복합섬유 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드로겔 복합소재 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 미생물을 활용하여 단백질 또는 화합물질 등의 다양한 유형의 생체 물질을 생산하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이에 따라, 미생물을 배양할 시 각 미생물을 모니터링 하여 생체 기질을 검출하거나 분석하여 미생물의 생명 활동을 관찰하고 이해하려는 연구가 진행되고 있다. 특히, 미생물을 배양하는 공간으로 하이드로겔이 각광을 받고 있는데, 상기 하이드로겔의 경우 생체친화적이어야 하며, 특히 일정수준 이상의 내구성 또한 요구된다. 다만, 상기 하이드로겔의 경우 대부분이 배치 시스템으로 제조되며, 연속식 공정으로 제공하기 어려운 단점이 있다. 그 이유로는 보통 친수성 고분자에 다관능성 가교제를 투입하여 하이드로겔을 제공하는데, 이를 압출할 경우 그 형태를 유지하기 어려우며 이에 따라 압출 후 가교되는 동안 그 형태를 유지하기 어려운 단점이 있다. 또한, 최근 일반적인 하이드로겔이 아닌 아민 처리된 나노 입자를 포함하는 기능성 하이드로겔 복합소재를 제공하고자 하는데, 상기 배치 방식으로는 나노 입자가 가교도중 중력방향으로 침전하여 고르게 분산되지 않는 단점이 있다.

[0003] 이에 본 발명은 우선 나노 입자가 하이드로겔에 고르게 분산된 형태의 하이드로겔 복합소재를 제공하고자 하며, 특히 3D 프린팅을 활용하여 종래에는 달성하기 어려운 연속식 공정으로 하이드로겔 3D 복합 구조체를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 종래의 구현하기 어려운 하이드로겔 구조체를 제공하는 방법에 대한 것으로, 구체적으로 3D 프린팅을 사용하여 여러 가지 형태의 기능성 하이드로겔 구조체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유를 제공한다.

[0006] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 1000 g/mol인 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 400 g/mol인 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 분자량이 500 내지 1000 g/mol인 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 함량비율은 3:7 내지 7:3으로 혼합된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 흡습성 중합체는 친수성 천연고분자를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 하이드로겔 복합섬유는 무기 입자를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 무기 입자는 벤토나이트, 카올린, 제올라이트, 세피올라이트, 몬트몰릴로나이트, 디아토마이트 및 할로이사이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 20 중량부를 포함하여 가교된 것일 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 실리카 입자는 관능기로 개질된 실리카 입자인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 관능기로 개질된 실리카 입자에서 관능기는 수산기, 아민기, 카르복실기 및 에폭시기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함한 조성물을 압출하는 단계; 상기 압출 단계 이후, 경화하는 단계;를 포함하는, 하이드로겔 복합섬유 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 압출단계는 3D 프린터로 압출한 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 조성물은 무기 입자를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 조성물은 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 20 중량부를 포함한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유를 제조하여, 기능성을 가지면서도 동시에 여러 가지 모양의 3D 하이드로겔 구조체를 손쉽게 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 아민 처리된 실리카 입자를 활용한 flow type 의 substrate 모식도에 관한 것이다.

도 2에서 a)는 아민처리되기 전의 실리카 입자, b)는 아민처리 후 실리카 입자 및 c)는 아민처리 전 후의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 고분자 복합 조성물을 3D 프린팅하여 기능성 하이드로겔의 3D 구조체를 나타낸 이미지이다.

도 4는 아민 개질된 실리카 입자를 포함하는 기능성 하이드로겔 구조체의 a) SEM 이미지 및 b) TGA 그래프이다.

도 5는 아민 개질된 실리카 입자를 포함하는 기능성 하이드로겔 구조체의 EDS mapping 이미지이다.

도 6은 제조된 아민 개질된 실리카 입자를 포함하는 기능성 하이드로겔 구조체의 Swelling 전/후 크기차이를 나타낸 이미지이다.

도 7은 아민 개질된 실리카 입자의 함량에 따른 기능성 하이드로겔 구조체의 Swelling ratio에 관한 그래프이다.

도 8은 E.coli 가 아민 개질된 실리카 입자의 함량에 따른 기능성 하이드로겔 구조체를 활용한 E.coli 배양 결과를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0022] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0023] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0024] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 또한, 본 발명에서 경화 및 가교는 동일한 의미로 사용되었다.

[0026] 종래의 하이드로겔 구조체의 경우 친수성 고분자 및 다관능성 가교제를 형틀에 투입하여 제조하였다. 상기 방식은 간편하지만 실리카 입자 등의 무기 물질과 복합해서 제조할 경우 실리카 입자 등이 침전되어 하이드로겔에 고르게 분산되기 힘든 문제점이 있다.

[0027] 또한, 하이드로겔 구조체 특성상 배치형태에서는 제공이 가능하나 연속식 공정에서는 제공하기 쉽지 않다.

[0028] 최근 기술의 발전으로 인하여 3D 프린터를 활용한 연구가 진행되고 있는데, 상기 3D 프린터의 경우 고분자 수지를 압출하고 이를 정교하게 구조체를 만드는 방식을 취하고 있다. 이에 반해, 하이드로겔 특성상 가교된 고분자 수지, 즉 망상형 고분자를 사용하기 때문에 용매에 용해되거나 고온에서도 용해되지 않아 압출하기 힘든 단점이 있다.

[0029] 이에 본 발명은 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함하여 가교된, 하이드로겔 복합섬유를 제공함에 따라, 종래에서는 달성하기 어려운 실리카 입자가 고르게 분산된 하이드로겔

복합섬유를 제공하고자 한다.

- [0030] 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 혼합한 조성물은 상기 실리카 입자가 조성물 매트릭스 내부에 고르게 분산된 형태를 오랫동안 유지할 수 있으며, 상기 유지시간 동안 경화되어 하이드로겔 복합섬유를 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 1000 g/mol인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 종계는 200 내지 900 g/mol인 것일 수 있으며, 종계는 200 내지 800 g/mol 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 분자량 범위 내의 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 경우 상기 조성물에 포함됨에 따라, 상기 조성물의 점도가 일정수준 이상 유지될 수 있어, 상기 조성물을 압출하고 가교하여 하이드로겔 복합섬유를 손쉽게 제조할 수 있다.
- [0033] 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머가 서로 상이한 분자량으로 혼합된 조성물을 제공함에 따라 압출이 용이하며, 특히 가교시 하이드로겔 복합섬유의 내구성이 매우 우수한 장점이 있다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에 따라, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 100 내지 400 g/mol인 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 분자량이 500 내지 1000 g/mol인 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것일 수 있으며, 종계는 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 150 내지 350 g/mol인 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 분자량이 600 내지 900 g/mol인 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것일 수 있으며, 종계는 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 분자량이 200 내지 300 g/mol인 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 분자량이 700 내지 800 g/mol인 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 함량비율은 3:7 내지 7:3으로 혼합된 것일 수 있으며, 종계는 상기 제1 다관능성 아크릴레이트 올리고머와 제2 다관능성 아크릴레이트 올리고머의 함량비율은 4:6 내지 6:4로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 함량 범위로 혼합됨에 따라, 특히 좁은 노즐에서 상기 조성물이 압출되더라도 막힘없이 압출될 수 있으며, 실리카 입자의 분산도 또한 매우 우수한 장점이 있다.
- [0037] 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 2종 이상의 다관능성을 포함하는 아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로 분자 내에 적어도 하나 이상의 하이드록실기 또는 에틸렌 옥사이드를 포함하는 다관능성 아크릴레이트 올리고머일 수 있다. 상기 다관능성 아크릴레이트 올리고머는 일 예로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 비스페놀 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트 및 1,10-데칸디올 디아크릴레이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 종계는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 또는 이들의 조성물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, 본 발명에서 다관능성 아크릴레이트 대신에 다관능성 메타크릴레이트를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 흡습성 중합체는 친수성 천연고분자를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 친수성 천연고분자는 알지네이트계 천연고분자일 수 있으며, 종계는 암모늄 알지네이트(Ammonium Alginate), 칼슘 알지네이트(Calcium Alginate), 소듐 알지네이트(Sodium Alginate), 마그네슘 알지네이트(Magnesium Alginate), 포타슘 알지네이트(Potassium Alginate), 프로필렌 글리콜 알지네이트(Propylene Glycol Alginate) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 종계는 소듐 알지네이트(Sodium Alginate)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 친수성 천연고분자는 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol일 수 있으며, 종계는 3,000 내지 50,000 mol/g일 수 있으며, 종계는 5,000 내지 10,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 하이드로겔 복합섬유는 무기 입자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 무기 입자는 벤토나이트, 카올린, 제올라이트, 세피올라이트, 몬트몰릴로나이

트, 디아토마이트 및 할로이사이트 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 종게는 벤토나이트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 무기 입자를 더 포함함에 따라, 상기 조성물의 점도가 우수해질 수 있으며, 구체적으로 압출할 때 원활하게 압출되고 경화시 더욱 내구성이 우수해질 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 50 중량부를 포함하여 가교된 것일 수 있으며, 종게는 상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 2 내지 15 중량부, 광개시제 0.001 내지 4 중량부 및 실리카 입자 3 내지 30 중량부를 포함하여 가교된 것일 수 있으며, 종게는 상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 5 내지 10 중량부, 광개시제 0.001 내지 1 중량부 및 실리카 입자 5 내지 10 중량부를 포함하여 가교된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 또한, 상기 하이드로겔 복합섬유는 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 상기 무기 입자 1 내지 100 중량부, 종게는 5 내지 50 중량부, 종게는 10 내지 20 중량부를 포함하여 가교된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 또한, 상기 조성물에 첨가제로 칼슘클로라이드를 더 포함할 수 있으며, 상기 칼슘 클로라이드를 더 포함함에 따라 압출시 안정적으로 압출될 수 있으며, 가교시 내구성이 더욱 우수해 질 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 실리카 입자는 관능기로 개질된 실리카 입자인 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 관능기로 개질된 실리카 입자에서 관능기는 수산기, 아민기, 카르복실기 및 에폭시기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것 일 수 있다.

[0049] 상기 실리카 입자에 관능기로 표면개질 함에 따라 상기 하이드로겔 복합섬유에 다양한 기능기를 부가할 수 있으며, 특히 상기 조성물 내에 분산성이 우수하여 차후 가교한 하이드로겔 복합섬유 내에 개질된 실리카 입자가 고르게 분포될 수 있다.

[0050] 본 발명은 다관능성 아크릴레이트 올리고머, 흡습성 중합체, 광개시제 및 실리카 입자를 포함한 조성물을 압출하는 단계; 상기 압출 단계 이후, 경화하는 단계;를 포함하는, 하이드로겔 복합섬유 제조방법을 제공한다.

[0051] 상기 경화하는 단계에서는 UV 경화를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 압출단계는 3D 프린터로 압출한 것일 수 있다. 상기 3D 프린터의 경우 지속적으로 상기 조성물을 압출하여 3D 구조체를 제공할 수 있으며, 상기 조성물에 대해서는 앞서 구체적으로 설명하였기에 여기서는 생략한다.

[0053] 또한, 상기 3D 프린터에서 압출되는 속도는 통상적으로 압출이 가능한 정도라면 이에 제한되지 않으며, 본 발명의 상기 조성물을 사용할 경우 압출되고 가교과정에서도 그 형태가 무너지지 않는 장점이 있다.

[0054] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 조성물은 무기 입자를 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 무기 입자에 대해서는 앞서 자세히 설명하였으므로 여기서는 생략한다.

[0055] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 조성물은 다관능성 아크릴레이트 올리고머 100 중량부에 대해서, 흡습성 중합체 1 내지 20 중량부, 광개시제 0.001 내지 5 중량부 및 실리카 입자 1 내지 20 중량부를 포함한 것일 수 있으나, 상기 조성물의 함량 또한 앞서 자세히 설명하였으므로 여기서는 생략한다.

[0057] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0059] [아민처리된 실리카 입자 제조]

[0060] 1.0g의 실리카 파티클을 10 mL의 anhydrous ethyl alcohol에 소니케이터로 상온에서 분산시킨 뒤 1.0 g 의 (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES)를 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액은 110 °C의 오일 배스에서 reflux를 하며 24시간 동안 반응하였다. 그 후, 과량의 물리적으로 흡착된 실란을 제거하기 위해 반응

플라스크에 메틸렌 클로라이드를 첨가하였다. anime 처리된 Si particle 은 에탄올을 사용하여 여러 차례 세척한 후 원심분리기를 활용하여 아민처리된 실리카 입자를 수득하였다.

[0062] [실시에 1]

[0063] 5g의 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) (750 mw) 와 5g 의 PEGDA (250 mw), 0.7g 의 sodium alginate 및 제조된 아민처리된 실리카 입자 0.5g을 30 mL의 DI water 에 용해시킨 후 개시제 인 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone을 100 μ L 첨가 하여 복합 조성물을 제조하였다. 제조된 복합 조성물에 1M 의 calcium chloride 100 μ L 및 1.4g의 bentonite를 DI wate 10 mL 에 희석시킨 혼합 수용액을 혼합한 후 homogenizer를 활용하여 교반시켜 hydrogel filament를 제조하였다.

[0064] 상기 제조한 hydrogel filament를 활용하여 3D structure를 제조하기 위해 우리는 기존의 3D printer (Former ' s farm, LUGO PRO_M, Korea)를 개조하여 사용하였다. 먼저 filament를 공급 하는 방식으로 syringe pump (new era oyno systems, Inc, NE-300, USA)를 활용하여 2.0 mL/h 의 속도로 제조된 hydrogel filament를 공급하였다. 또한 printing 중에 360 nm 의 UV light (analytikjena, CA91786, USA)를 조사함으로써 hydrogel filament 에 포함 되어 있는 개시제가 radical을 생성하여 PEGDA와 반응한 뒤 경화되는 공정을 시스템화하였다. 이때 경화 속도와 맞추어 프린팅 하도록 설계하기 위하여 프린팅 시 프린터의 head speed를 1.2 mm/s 로 설정하였다.

[0066] [실시에 2]

[0067] 실시예 1에서 복합 조성물에 아민처리된 실리카 입자 0.5g 대신에 1g을 포함한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0069] [실시에 3]

[0070] 실시예 1에서 복합 조성물에 아민처리된 실리카 입자 0.5g 대신에 1.5g을 포함한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0072] [실시에 4]

[0073] 실시예 1에서 복합 조성물의 5g의 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) (750 mw) 와 5g 의 PEGDA (250 mw)를 혼합하는 것 대신에 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) (750 mw)를 10g만 넣은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0075] [실시에 5]

[0076] 실시예 1에서 복합 조성물의 5g의 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) (750 mw) 와 5g 의 PEGDA (250 mw)를 혼합하는 것 대신에 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) (250 mw)를 10g만 넣은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0078] [실시에 6]

[0079] 실시예 1에서 벤토나이트를 투입하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

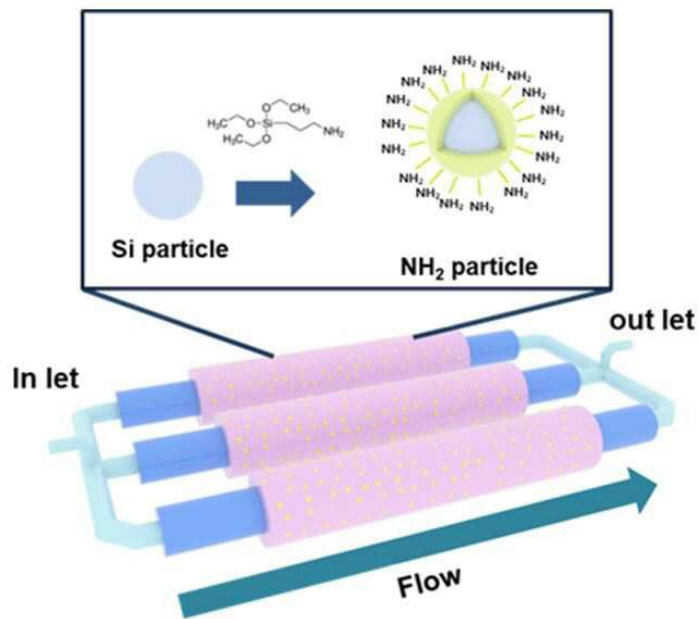
[0081] [비교예 1]

[0082] 실시예 1에서 sodium alginate를 투입하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

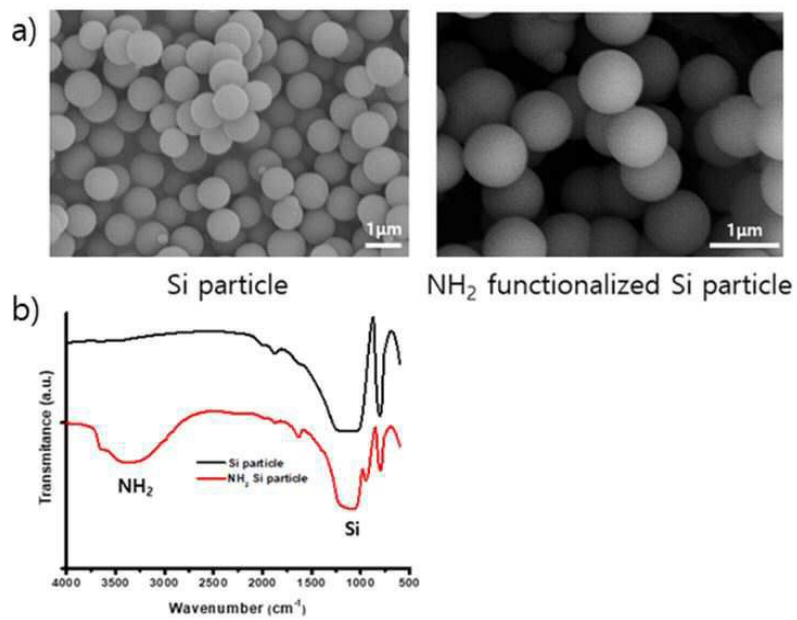
- [0084] [비교예 2]
- [0085] 실시예 1에서 아민처리된 실리카 입자를 투입하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0087] 실시예 1 내지 3의 조성물은 압출시 점도가 적당하여 원활하게 압출되었으며, UV 가교시 견고하게 하이드로겔 구조체가 제조되었다. 반면에, 실시예 4는 압출은 되지만, 실시예 1 내지 3보다는 흐름성이 낮았으며, 이에 따라 하이드로겔 구조체의 내구성이 실시예 1 내지 3에 비해 좋지 못했다. 또한, 실시예 5 및 실시예 6의 경우 압출은 가능하지만 압출시 흐름성이 너무 좋아서 하이드로겔 구조체의 형태가 온전히 구현되기는 어려웠다.
- [0088] 또한, 비교예 1의 경우 점도가 매우 낮아 하이드로겔의 구현이 전혀 되지 않았다.
- [0089] 도 3 내지 5는 실시예 1의 기능성 하이드로겔 구조체를 나타낸 이미지이며, 도 4 및 도 5에서는 기능성 하이드로겔 구조체 내부에 실리카 입자가 고르게 분산된 것을 확인 할 수 있다.
- [0090] 또한, 도 6에서는 실시예 1의 기능성 하이드로겔 구조체의 Swelling 정도를 나타낸 이미지이며, 도 6에서 기재된 바와 같이 Swelling이 잘 된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 UV 가교가 잘 된 것을 알 수 있다.
- [0091] 도 7은 비교예 1 및 실시예 1 내지 3의 Swelling 정도를 나타낸 그래프인데, 아민처리된 실리카 입자가 다관능성 아크릴레이트 함량의 10w%일 때 Swelling 정도가 매우 높은 것을 확인 할 수 있다.
- [0092] 도 8은 Si particle을 함유하는 하이드로겔의 bio compatability를 측정하기 위해 진행한 실험이다. 제조된 하이드로겔 바이오 잉크에 green fluorescence protein (GFP)를 내포하고 있는 E.coli stock (*Analytical Biochemistry* 518 (2017) 139-142 / *Analytical Chemistry* 89, (2017), 18, 9638-9642) 1mL를 혼합한 뒤 homogenizer를 활용하여 교반시키며 바이오 잉크를 제조한다. 이후 준비된 바이오 잉크를 활용하여 구조체를 제조하였다. Luria broth를 25g/L 비율로 녹인 뒤 autoclave 하여 제조한 액체배지에 E.coli stock을 함유하는 하이드로겔 구조체를 넣은 뒤 37 도에서 12 시간동안 배양하였다. 실험결과, 액체 배지에서 배양하기 전 하이드로겔의 내부에서 E.coli stock 에 존재하는 GFP 에 의해 미량의 형광이 관측되는 것을 알 수 있으며 12 시간 이후 더 다양한 두께에서 많은 양의 형광체를 관측 할 수 있었으며 이는 제조된 하이드로겔이 E.coli를 성장시키기 적합한 환경이라는 것을 나타낸다.
- [0094] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0095] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



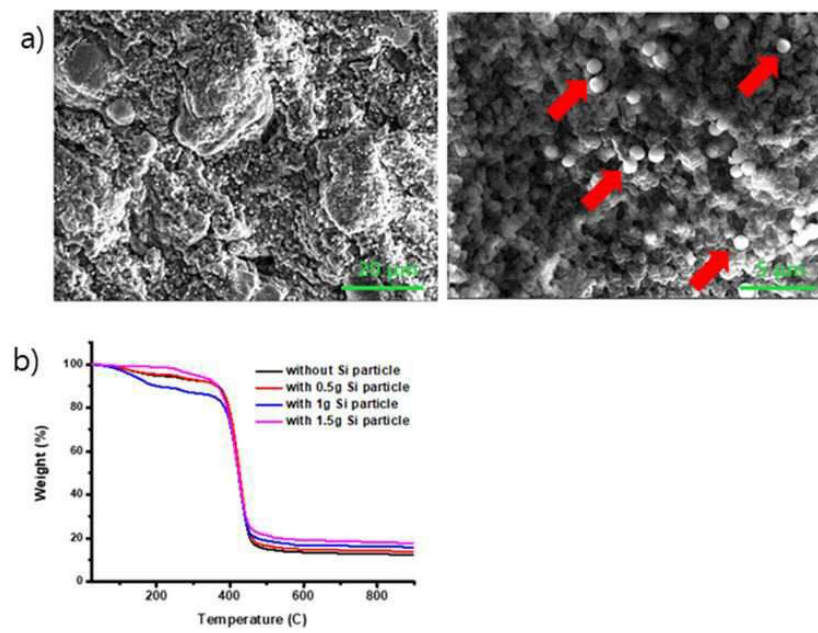
도면2



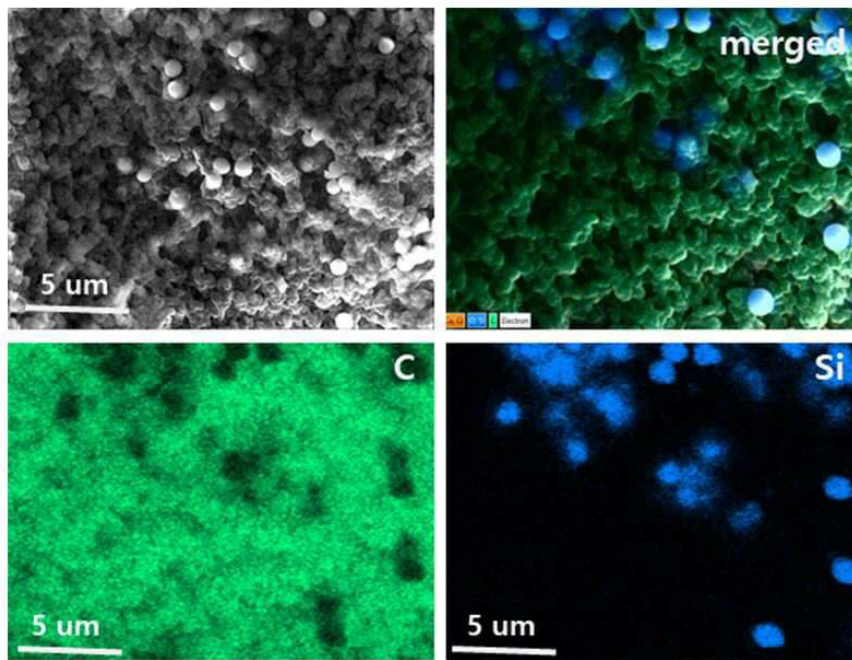
도면3



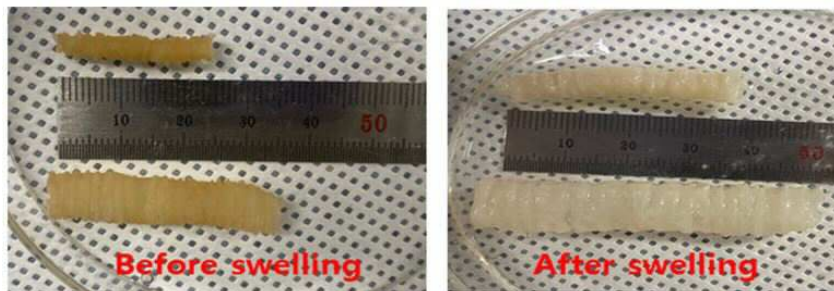
도면4



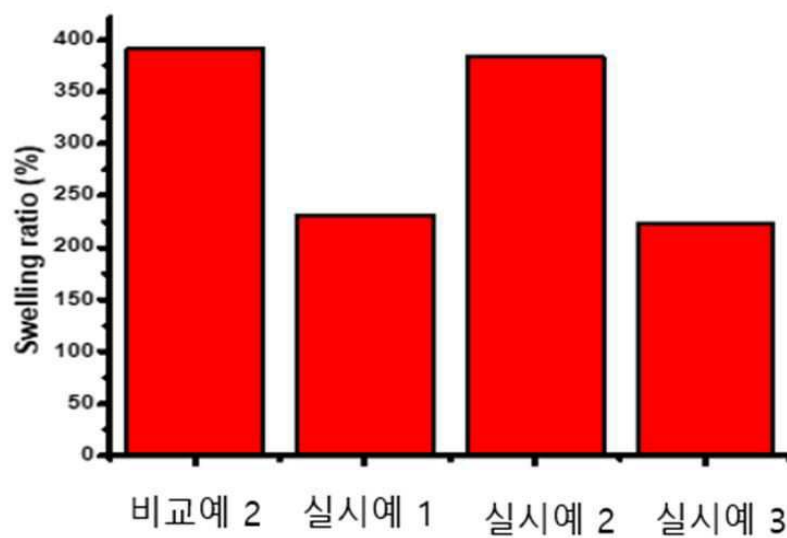
도면5



도면6



도면7



도면8

