(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0124820
(43) 공개일자 2023년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/101 (2014.01) *B29C 64/106* (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
C09D 11/03 (2014.01) *C09D 11/102* (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/101 (2013.01)
B29C 64/106 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2022-0021754
(22) 출원일자 2022년02월18일
심사청구일자 2023년01월13일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신관우
서울특별시 강남구 남부순환로 2803, 106동 2002호
모니카 차야닝 라트리
서울특별시 마포구 광성로 35-18, 103호 (신수동)
김창호
서울특별시 도봉구 삼양로162가길 42-12, 226동 401호
(74) 대리인
특허법인에스알비, 윤대웅

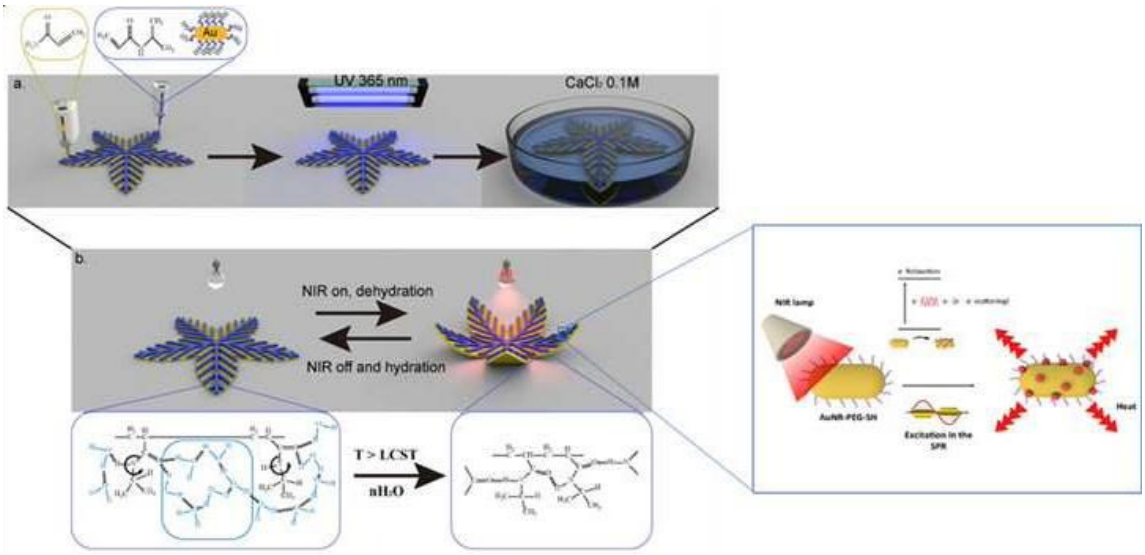
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물에 관한 것으로, 이를 프린팅 후 중합하여 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 기반의 하이드로겔을 제조할 수 있으며, 제조된 하이드로겔은 표면 개질된 금 나노 막대가 감광하여 빛을 열로 전환하여, 물 함량 변화에 따라 수축함에 따라 형상이 변화할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B33Y 10/00 (2013.01)
C09D 11/03 (2013.01)
C09D 11/102 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711110551
과제번호 2019R1A2C2084638
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 바이오 분자 소재의 다차원 계층 구조 연구
기 여 율 40/100
과제수행기관명 서강대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345331324
과제번호 2018R1A6A1A03024940
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중점연구소지원사업
연구과제명 분자 자가 조립 기반 기능성 인공세포 구현
기 여 율 40/100
과제수행기관명 서강대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 202133007
과제번호 2021K1A4A8A0207922211
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 동북아 R&D 허브 기반구축
연구과제명 서강-하버드-SDU BioHybrid 공동 연구센터
기 여 율 10/100
과제수행기관명 서강대학교 산학협력단
연구기간 2021.07.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345330700
과제번호 2020R1A6C101A192
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 핵심연구지원센터 조성 지원 과제(첨단 바이오계면 핵심연구지원센터)
기 여 율 10/100
과제수행기관명 서강대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 (Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization) 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질은 N-이소프로필아크릴아마이드 (N-isopropylacrylamide; 이하, NIPAM), 폴리((2-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 [Poly ((2-dimethylamino)ethyl methacrylate; PDMAEMA), 폴리에틸렌옥사이트 (polyethylene oxide; PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide; PPO), 하이드록시프로필 셀룰로오스 (hydroxypropyl cellulose), 폴리(N-비닐 카프로락탐 [poly(N-vinyl caprolactam); PNVCL], 폴리(에틸렌 글리콜 메타크릴레이트) [poly(ethylene glycol methacrylate)] 및 폴리(2-옥사졸린) [poly(2-oxazoline); pOxs]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금 나노 막대는 직경이 8 내지 10 nm인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금 나노 막대는 길이가 60 내지 70 nm인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질은 조성물 총 중량 기준으로 10 내지 30 중량% 포함된 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금 나노 막대는 2.2×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml 포함된 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 조성물은 가교제, N,N'-Methylene bisacrylamide (MBAA), 광개시제 및 알지네이트 (Alginate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 가교제는 $CaCl_2$인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 $CaCl_2$는 0.01 내지 0.05 M $CaCl_2$ 용액인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 광개시제는 0.1 내지 1.0 % 포함된 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 알지네이트는 1 내지 10 % 포함된 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 광은 UV인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 13

제8항에 있어서, UV는 파장이 200 내지 400 nm인 것인, 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물.

청구항 14

다음의 단계를 포함하는 광 반응성 하이드로겔의 제조 방법:

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물을 3D 프린팅하는 프린팅 단계;

프린팅된 잉크 조성물을 중합하는 중합 단계.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 프린팅 단계의 인쇄 속도는 8 mm/s인 것인, 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 프린팅 단계는 18 내지 26G 직경의 노즐로 수행하는 것, 제조 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 프린팅 단계는 100 내지 240 kPa의 압력으로 수행하는 것인, 제조 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 중합 단계는 광 중합으로 수행하는 것인, 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 3D 프린팅은 다양한 분야에서 널리 사용되는 제조 기술이 되었다. 최근 3D 인쇄 가능한 연질 재료의 발전으로 인해, 연성 로봇 공학, 유연한 전자 장치, 합성 조직 및 장기를 비롯한 다양한 새로운 바이오 하이브리드 기술에 대한 관심이 촉발되고 있다. 최근에는 원하는 형태의 정밀한 조형을 위한 3D 프린팅에서 주어진 자극에 반응하여 빠르고 정확한 움직임을 가능하게 하는 4D 프린팅 기술로 관심이 높아지고 있다.

[0003] 실제로 4D 프린팅은 자연적인 움직임과 유사하게, 형태나 거동을 자율적으로 변화시킬 수 있는 역동적인 3D 구조를 생산하는 것을 목표로 하는 차세대 제조 기술로 큰 주목을 받고 있다. 기계적 작동의 핵심 현상인 자극에 대한 반응으로 부피 또는 상 변화를 통해 모양을 변화시키는 능력뿐만 아니라, 우수함, 투명도 및 탄성으로 인해 주요 연구 초점은 빠르게 진화하는 4D 프린팅 기술은 고해상도 3D 프린팅과 함께 형상 제어 또는 동작 관련 기능을 가능하게 하는 새로운 하이드로겔 재료 개발에 있다.

[0004] 열 반응성 하이드로겔 액추에이터는 가장 일반적인 유형의 하이드로겔 액추에이터 중 하나이며, 주로 주변 열 조건의 변화에 대한 반응으로 하이드로겔 아키텍처의 체적 변화에 의해 구동된다. 이러한 액추에이터는 종종 큰 변형을 생성하는 방식으로 설계된다. 특정 열 자극에 반응하여 프로그래밍된 동적 동작을 실현한다.

[0005] 4D 프린팅 시스템에 사용되는 가장 일반적인 열 반응성 하이드로겔 재료는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(이하, PNIPAm)로, 임계 온도인 32℃ 이상의 온도에서 엔트로피 구동 수축을 경험하고 저온에서 정상 상태로 팽창한다. 따라서, PNIPAm은 지금까지 의료 플랫폼 4D 프린팅 시스템과 같은 다양한 소프트 액추에이터 시스템에 사용되었다.

[0006] 그럼에도 불구하고 PNIPAm을 포함한 하이드로겔은 기계적 특성이 약하고 자극에 대한 매우 느린 반응을 보이는 단점이 있다. 순수 PNIPAm 하이드로겔에 대한 압축 응력 측정은 현재 ~20KPa 응력만 처리할 수 있다. 매질 (즉, 물)의 대류에 의한 열 에너지 전달에 의존하는 대부분의 열 반응성 하이드로겔 시스템은, 충분한 시간이 작동 장치 내부와 외부 사이의 열 평형에 필요하다.

[0007] 따라서 모터에 의해 구동되는 레벨의 빠른 응답 속도를 가지며 실제로 물체를 집어 올릴 수 있는 파지력을 가진 하이드로겔 기반 작동 장치를 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 실제로, 열 반응성 하이드로겔의 성능을 개선하기 위한 노력이 있어 왔다. 이러한 노력에는 기계적 특성 개선, 체적 전환 중 응답 시간 단축 및 작동 환경 확장이 포함된다.

[0009] 먼저 기계적 특성을 개선하기 위해서 PNIPAM에 라포나이트 점토14 옥타(3-클로로암모늄프로필) 실세스퀴옥산(OCAPS)19 및 이온화 폴리머 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산)과 같은 나노물질을 사용하였다. 압축 테스트 데이터는 알지네이트(Alg)의 존재 하에서 PNIPam 하이드로겔이 순수한 PNIPam 하이드로겔보다 10배 더 높게 유지될 수 있음을 보여주었다. 폴리머 사슬 사이에 상호 침투 폴리머 네트워크(IPN)를 형성하기 위한 가교 전략의 수정은 또한 하이드로겔의 인성과 강도를 증가시키는 대안이다.

[0010] 한편, 외부 자극에 대한 반응 시간을 줄이기 위한 수많은 전략도 개발되었다. Progen (예: 설탕)이 PNIPAm에 도입되어 거대 기공을 형성하면 자극(열)에 대한 동적 반응이 크게 향상되었다. 물의 온도나 pH와 같은 매체의 조건을 변경하는 대신 로컬 광열 변환을 통해 액추에이터에 직접 열 전달을 달성할 수 있다. 특히, 특정 파장의 빛을 열로 변환할 수 있는 광열변환기를 하이드로겔 내부에 포함시켜 광열변환 효율을 극대화하는 전략을 개발하였다. 금 나노입자(AuNP) 또는 금 나노막대(AuNR)가 하이드로겔에 사용되는 광열 변환기로 사용되었다. 최근에는 후 인쇄 과정을 통해 고해상도로 인쇄된 하이드로겔 미세 구조와 물에 용해되는 AuNR이 결합된 광 구동 액추에이터를 보고되었다. PNIPAm 기반 작동 중 용매가 없으면 다양한 목적으로 작동기를 적용할 가능성이 생긴다. 그러나 이러한 수많은 전략과 노력에도 불구하고 광열 변환 기능과 기계적으로 요구되는 강도를 가진 3D 인쇄 가능한 잉크는 아직 보고된 바가 없는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은 기계적 강도와 광열 특성이 개선된 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물을 개발하기 위해 노력하였다. 구체적으로, IPN 네트워크를 구현하여 PNIPAm의 기계적 특성을 향상시키기 위해 가교 가능한 Alg를 PNIPAm 잉크에 혼합하고, PEG 코팅 AuNR을 결합하여 효과적인 광열 특성을 부여하였다. 그 다음, 합성 잉크를 유변학적 조건에 맞게 조정하여 3D 인쇄를 가능하게 하였다.

[0012] 본 발명의 조성물을 사용하여 폴리아크릴아미드(PAAm)로 만든 수동층 위에 광열 활성층인 이중층 시스템이 있는 액추에이터를 제작한 결과, 근적외선(NIR)에 노출된 3D 인쇄 구조는 국부적으로 유도된 광열 전이에 의해 구동되었다. 또한, 물과 같은 매개체가 없는 주변 환경에서 움직임을 보여주었으며, 물의 대류를 통한 열평형의 과정이 필요하지 않기 때문에 주변 환경과 평형이 아닌 상태에서도 즉각적인 동적 반응이 이루어졌다.

[0013] 이에, 본 발명의 목적은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 광 반응성 하이드로겔의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 광 반응성 하이드로겔을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물에 관한 것이다.

[0017] 이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

[0018] 다양한 하이드로겔 나노복합체 잉크는 생의학, 제약, 소프트 로봇 및 조직 공학 분야의 다양한 목적과 요구에 맞게 공식화되었다. 자극 반응성 나노복합체와 3D 인쇄 가능한 매트릭스 특성의 조합으로 다양한 외부 자극이 있는 상태에서 생체에서 영감을 받은 소프트 액추에이터가 제작되었다. 현재의 한계를 극복하기 위해 본 발명자

들은 PNIPAm-금 나노로드-하이드로겔 나노복합체를 잉크 재료로 공식화하고 테스트하여 광 반응성 소프트 로봇 동작을 위한 열에 민감한 소프트 액추에이터를 제작하였다.

[0019] 본 발명의 일 예는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 (Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization) 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서 용어 "가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질"은 라디칼을 만드는 개시제에 의해서 라디칼이 생성되어 중합되는 반응을 할 수 있는 물질을 의미한다.

[0022] 본 발명에 있어서 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질은 N-이소프로필아크릴아마이드 (N-isopropylacrylamide; 이하, NIPAM), 폴리((2-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 [Poly ((2-dimethylamino)ethyl methacrylate; PDMAEMA), 폴리에틸렌옥사이트 (polyethylene oxide; PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide; PPO), 하이드록시프로필 셀룰로오스 (hydroxypropyl cellulose), 폴리(N-비닐 카프로락탐 [poly(N-vinyl caprolactam); PNVCL], 폴리(에틸렌 글리콜 메타크릴레이트) [poly(ethylene glycol methacrylate)] 및 폴리(2-옥사졸린) [poly(2-oxazoline); pOxs]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으며, 예를 들어, N-이소프로필아크릴아마이드 (N-isopropylacrylamide; 이하, NIPAM)인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서 금 나노 막대는 직경이 8 내지 10 nm, 8.5 내지 10 nm, 9 내지 10 nm, 또는 9.5 내지 10 nm인 것일 수 있으며, 예를 들어, 10 nm인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서 금 나노 막대는 길이가 60 내지 70 nm, 62 내지 70 nm, 64 내지 70 nm, 66 내지 70 nm, 68 내지 70 nm인 것일 수 있으며, 예를 들어, 70 nm인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질은 조성물 총 중량 기준으로 10 내지 30 중량%, 12 내지 30 중량%, 14 내지 30 중량%, 16 내지 30 중량%, 18 내지 30 중량%, 10 내지 28 중량%, 12 내지 28 중량%, 14 내지 28 중량%, 16 내지 28 중량%, 18 내지 28 중량%, 10 내지 26 중량%, 12 내지 26 중량%, 14 내지 26 중량%, 16 내지 26 중량%, 18 내지 26 중량%, 10 내지 24 중량%, 12 내지 24 중량%, 14 내지 24 중량%, 16 내지 24 중량%, 18 내지 24 중량%, 10 내지 22 중량%, 12 내지 22 중량%, 14 내지 22 중량%, 16 내지 22 중량%, 18 내지 22 중량%, 예를 들어, 20 중량% 포함된 것일 수 있다.

[0026] 본 발명에 있어서 금 나노 막대는 2.2×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 2.4×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 2.6×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 2.8×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 3.0×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 3.2×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 3.4×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 3.6×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 3.8×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 4.0×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 4.2×10^{13} 내지 4.4×10^{13} 입자/ml, 예를 들어, 4.4×10^{13} 입자/ml 포함된 것일 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물은 가교제, N,N'-Methylene bisacrylamide (MBAA), 광개시제 및 알지네이트(Alginate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서 가교제는 $CaCl_2$인 것일 수 있으며, 예를 들어, $CaCl_2$ 용액인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 있어서 $CaCl_2$ 용액의 농도는 0.01 내지 0.05 M, 0.01 내지 0.04 M, 0.01 내지 0.03 M, 0.01 내지 0.02 M, 예를 들어, 0.01 M인 것일 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서 MBAA는 0.1% 포함되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 본 발명에 있어서 광개시제는 0.1 내지 1.0 %, 0.2 내지 1.0 %, 0.3 내지 1.0 %, 0.4 내지 1.0 %, 0.5 내지 1.0 %, 0.6 내지 1.0 %, 0.7 내지 1.0 %, 0.8 내지 1.0 %, 0.1 내지 0.9 %, 0.2 내지 0.9 %, 0.3 내지 0.9 %, 0.4 내지 0.9 %, 0.5 내지 0.9 %, 0.6 내지 0.9 %, 0.7 내지 0.9 %, 0.8 내지 0.9 %, 예를 들어, 0.896% 포함되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에 있어서 광개시제는 irgacure 2959인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에 있어서 알지네이트는 1 내지 10 %, 1 내지 8 %, 1 내지 6 %, 3 내지 10 %, 3 내지 8 %, 3 내지 6 %, 예를 들어, 4% 포함되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명에 있어서 광은 UV인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명에 있어서 UV는 파장이 200 내지 400 nm, 250 내지 400 nm, 300 내지 400 nm, 350 내지 400 nm, 인 것일 수 있으며, 예를 들어, 365 nm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 다른 일 예는 다음의 단계를 포함하는 광 반응성 하이드로겔의 제조 방법에 관한 것이다:

[0037] N-이소프로필아크릴아마이드 (N-isopropylacrylamide; 이하, NIPAM) 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물을 3D 프린팅하는 프린팅 단계;

[0038] 프린팅된 잉크 조성물을 중합하는 중합 단계.

[0039] 본 발명에 있어서 프린팅 단계의 인쇄 속도는 8 mm/s인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 발명에 있어서 프린팅 단계는 18 내지 26G 직경의 노즐로 수행하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에 있어서 프린팅 단계는 100 내지 240 kPa의 압력으로 수행하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명에 있어서 중합 단계는 광 중합인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명에 있어서 광은 UV인 것일 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서 UV는 파장이 200 내지 400 nm, 250 내지 400 nm, 300 내지 400 nm, 350 내지 400 nm, 인 것일 수 있으며, 예를 들어, 365 nm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명에 따른 조성물은 활성층에 발열제로 PEG-SH가 코팅된 AuNR을 첨가하면 자가 변형 시간이 단축되었으며, 물이 없는 시스템에서 이를 사용하면 자가 변형 시간이 더욱 단축되는 것으로 확인되었다. 또한, PEG-SH 코팅된 AuNR 및 NIR 강도의 수를 증가시키면 시스템의 온도가 증가하고 광열 특성으로 인해 자체 변형 시간이 단축되었다. 워터리스 시스템은 대부분의 시스템이 건조한 조건을 가지고 있기 때문에 4D 프린팅 시스템이 많은 응용 분야에서 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0046] 본 발명은 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 및 PEG-SH로 표면 개질된 금 나노 막대를 포함하는 광 반응성 3D 프린터용 잉크 조성물에 관한 것으로, 이를 프린팅 후 중합하여 가역적 첨가 분해 연쇄 이동 중합 물질 기반의 하이드로겔을 제조할 수 있으며, 제조된 하이드로겔은 표면 개질된 금 나노 막대가 감광하여 빛을 열로 전환하여, 물 함량 변화에 따라 수축함에 따라 형상이 변화할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린터용 잉크 조성물을 이용한 하이드로젤 제조를 보여주는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 노즐 직경에 따른 인쇄성을 측정한 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 노즐 압력에 따른 인쇄성을 측정한 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 Au NR의 존재에 따른 나노복합 잉크의 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 측정한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 Au NR의 존재에 따른 나노복합 하이드로겔의 점도를 측정한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CTAB 코팅 및 PEG-SH 코팅 Au NR의 UV 분광 광도계 스펙트럼 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 Au NR 유무에 따른 하이드로겔의 SAX 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 CTAB 코팅된 Au NR의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-SH 코팅된 Au NR의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 인쇄 후 공정 전 3D 인쇄된 하이드로겔의 표면 분석 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 인쇄 후 공정 후 3D 인쇄된 하이드로겔의 표면 분석 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 자가 변형에 대한 PNIPAm의 영향 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 PNIPAm 농도에 따른 하이드로겔 나노복합 잉크의 수축률을 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 인쇄된 하이드로겔의 열전달성에 대한 레이저 강도의 영향 측정 결과 및 NIR 레이저의 임계값 출력 결과이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 Au NR 농도가 3D 인쇄된 하이드로겔(2W)의 열 전달성에 미치는 영향을 측정한 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층 나노복합 하이드로겔, 활성층(PNIPAam) 및 수동층(Aam)의 표면 분석 결과이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드로겔의 활성층(PNIPAam) 층의 다공성 측정 결과이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 NIR 조명 하에서 3D 인쇄된 히드로겔의 작동 반복성을 측정한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 NIR 조명 시간이 3D 인쇄된 하이드로겔의 곡률에 미치는 영향을 측정한 결과이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따라 Au NR 농도에 따른 3D 인쇄된 하이드로겔의 작동 프로세스에 대한 영향을 측정한 결과이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향 측정을 위한 가교 전의 실제 3D 샘플 모델의 사진이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향 측정 결과를 보여주는 도면이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향 측정 결과를 보여주는 도면이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향 측정 결과를 보여주는 도면이다.

도 25는 본 발명의 일 실시예에 따라 3D 프린팅된 하이드로겔 나노복합체의 작동 과정을 나타내는 그림으로, 다양한 선과 모양을 가진 3D 인쇄된 이중층 하이드로겔 나노복합체의 운동 방향에 대한 NIR 노출의 영향, 및 NIR 노출에서 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체의 자기 변형을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0050] **실시예 1. 3D 프린터용 잉크 조성물 제조**

[0051] **1-1. 금 나노 막대의 합성**

[0052] 0.10M CTAB(7.5 mL)에 0.01M $HAuCl_4.3H_2O$(0.250 mL)를 첨가하고 2분 동안 혼합하여 금 나노 시드를 제조하였다. 이 용액에 0.01 $^{-M}$ $NaBH_4$, ice-cold (0.60 mL)를 가하고 2분간 부드럽게 혼합한 후 용액의 색이 엷은 노란색으로 변하면서 25℃에서 3시간 동안 유지하였다. AuNR은 0.10M CTAB(4.75mL) 및 0.01M $HAuCl_4.3H_2O$(0.200mL) 용액에 0.01M $AgNO_3$(0.030mL)를 첨가하고 2분 동안 혼합하여 합성하였다. 그 다음, 용액에 아스코르브산을 첨가하여 용액이 무색이 되었다. 마지막 단계는 용액에 금 나노시드 (0.010 mL)을 넣고 10초간 부드럽게 섞은 후 25℃에서 3시간 방치한 후 사용하였다. 간단히 말해서, 15 mg/mL의 mPEG-SH를 이전에 합성된 AuNR 10.0 mL에 첨가하고 밤새 혼합하였다. 마지막으로 AuNRs-mPEG-SH 용액을 각각 10분 동안 10,000rpm에서 2회 원심분리하고 향후 사용을 위해 탈이온수에 다시 희석하였다.

[0054] **1-2. nanocomposite hydrogel ink의 합성**

[0055] PEG-SH 코팅된 AuNR을 두 번 원심분리 하였다. 첫 번째 원심분리는 10,700 rpm에서 30분 동안 수행한 후 상층액을 따르고 여액을 DI water에 용해시켜 초기 부피를 얻었다. 두 번째 원심분리는 6,000 rpm에서 15분 동안 수행한 후 상층액을 붓고 여액을 3 mL의 DI water에 용해시켰다.

[0056] 활성층은 PEG-SH 코팅된 AuNR 7.261 x 10^{13} 입자/mL를 포함하는 0.01M $CaCl_2$ 용액을 준비했다. 그 다음, 20% NIPAM, 0.1% MBAA, 0.896% irgacure 2959 및 4% Alg를 추가했다.

[0057] 수동층은 30% AAm을 0.01M $CaCl_2$ 용액에 첨가한 다음 0.1% MBAA, 0.896% irgacure 2959 및 4% Alg를 첨가하여 제조되었다. 모든 물질을 실온에서 30분 동안 700rpm으로 혼합하고 밤새 방치한 후 사용하였다.

[0059] **실시예 2. 3D 프린터용 잉크 조성물을 이용한 하이드로겔 제조 (Fabrication)**

[0060] 인쇄는 Cellink 3D 바이오 프린터의 bioX 시스템을 사용하여 수행되었다. 3D 프린팅된 물체는 STL(stereolithography) 파일로 설계한 후 슬라이싱 및 G-CODE 수정이 이루어졌다. 인쇄 속도는 8 mm/s, 노즐은 21G 노즐, 압력은 120 내지 160 kPa였다. 1차 후 프린팅은 UV 램프(365 nm) 하에서 30분간 UV 중합한 후 0.1-M $CaCl_2$에 5시간 동안 담그는 방식이었다. 사용하기 전에 3D 프린팅된 물체를 탈이온수에 최소 12시간 동안 담가서 결합되지 않은 Ca2+ 이온을 씻어냈다.

[0062] **실험예 1. 노즐 직경 및 압력에 따른 잉크 조성물의 인쇄성 측정**

[0063] 프린팅은 AAM 30%(w/t)를 사용하여 수행하였다. 수동 잉크는 30% AAm을 0.01M $CaCl_2$ 용액에 첨가한 다음 0.1% MBAA, 0.896% irgacure 2959 및 4% Alg를 첨가하여 제조되었다.

[0064] 그 다음, 동일한 인쇄 속도(8mm/s)로 다양한 압력 (60 내지 240kPa) 및 다양한 노즐 직경으로 인쇄 프로세스를 수행하였다. 인쇄된 선의 상태, 단선, 초과 또는 잘 인쇄된 상태를 관찰하여 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0065] 도 2 및 3에서 확인할 수 있듯이, 충분한 인쇄 조건은 18 내지 26G 노즐 직경으로 100 내지 240 kPa임을 확인하였다. 즉, 인쇄를 위해서는 노즐 직경과 압력을 모두 제어해야 함을 확인하였다.

[0067] **실험예 2. Au NR의 존재에 따른 저장 및 손실 탄성률 측정**

[0068] 하이드로겔 나노복합체의 유동학(rheology)은 25℃에서 회전 레오미터(TA instrument Ltd., ARES-G2)를 사용하여 평가되었다. 흐름 모드는 25mm 플레이트와 1.0mm 간격을 사용하여 0.1 내지 900s^{-1} 사이의 속도에서 특성화되었다. 진동 모드는 1Hz의 주파수에서 특성화되었으며, 변형률은 0.01 내지 1000% 사이의 값에서 측정되었다. 25mm 플레이트와 1.0mm 간격이 모든 하이드로겔 나노복합 잉크에 사용되었다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0069] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 나노복합체 하이드로겔 잉크는 저장탄성률과 손실탄성률 간의 데이터 비교에서 손실탄성률보다 더 큰 저장탄성률을 갖는다. 이는 잉크에 대해서 적당한 점도를 가지고 겔화 되기 쉬워 3D 프린터용 잉크 조성물로 적합한 것을 의미한다.

[0071] **실험예 3. Au NR의 존재에 따른 하이드로겔의 점도 측정**

[0072] 하이드로겔 나노복합체의 유동학(rheology)은 25℃에서 회전 레오미터(TA instrument Ltd., ARES-G2)를 사용하여 평가되었다. 흐름 모드는 25mm 플레이트와 1.0mm 간격을 사용하여 0.1 내지 900s^{-1} 사이의 속도에서 특성화되었다. 진동 모드는 1Hz의 주파수에서 특성화되었으며, 변형률은 0.01 내지 1000% 사이의 값에서 측정되었다. 25mm 플레이트와 1.0mm 간격이 모든 하이드로겔 나노복합 잉크에 사용되었다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0073] 도 5에서 확인할 수 있듯이, 점도는 또한 인쇄 공정에서 필수적인 역할을 하는 것을 확인하였으며, 잉크의 점도 요구 사항은 약 30 내지 6 x 10^7 mPa/s로 높다. 데이터에 따르면 잉크의 점도는 약 10^6 mPa/s로 압출 기반 인쇄에 적합하였다. PEG-SH 코팅 AuNR의 농도는 잉크 유변학에 큰 영향을 미치지 않으므로 잉크 내부의 PEG-SH 코팅 AuNR 농도를 쉽게 수정할 수 있다.

[0075] **실험예 4. 코팅에 따른 Au NR의 UV 분광 광도계 스펙트럼 측정**

[0076] UV-가시광선 흡수 분광광도계 측정은 Jasco V-660 분광광도계를 사용하여 300~900nm 파장에서 샘플을 스캔하여 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0077] 도 6에서 확인할 수 있듯이, PEG-SH 코팅된 AuNR은 더 높은 최대 파장을 가지므로 PEG-SH 코팅 되지 않은 AuNR보다 크기가 더 큰 것을 확인하였다.

[0079] **실험예 5. Au NR 및/또는 코팅 유무에 따른 하이드로겔의 분석**

[0080] SAX 측정은 Pohang Accelerator Laboratory(PAL, Korea)에서 수행되었습니다. 산란 패턴은 16.9 keV(해상도(ΔE/E): $2X10^{-4}$)의 X선을 사용하여 0.005 Å-1 < q < 0.12 Å-1 범위에서 수집되었으며, 여기서 q = 4ð sin(Θ/2)/λ, q는 산란 벡터이고 Θ는 산란 각도이다. 산란 강도는 2차원 전하 결합 검출기를 사용하여 측정되었다. 측정을 위해 다양한 농도(2.6~7.2 x 10^{13} 입자/mL)의 PEG-SH 코팅 AuNR 용액을 석영 모세관 세포에 주입하였다. 나노복합 하이드로겔의 경우 해당 샘플에서 PEG-SH 코팅된 AuNR의 농도는 0, 2.2, 2.9 및 3.3 x10^{13} 입자/mL였다. 1.6mm 두께의 직사각형 모양의 샘플을 Kapton 필름 창이 있는 홀더에 로드하였다. 프로파일은 빈 셀(Kapton 필름 및 모세관) 산란 강도를 빼서 수정했으며 SasView 5.0 소프트웨어 패키지를 사용하여 산란 패턴을 분석하였다.

[0081] SAX 분석의 데이터는 PEG-SH 코팅된 AuNR의 분포와 하이드로겔 나노복합체에 미치는 영향을 분석하는데 사용하였다. 먼저 코어-쉘 모델과 시스템의 특성을 사용하여 데이터를 맞추고 ~70 nm의 PEG-SH 코팅 AuNR의 길이와 ~10 nm의 직경을 산출하여, 그 결과를 도 7 내지 도 9에 나타내었다.

[0082] 도 7 내지 도 9에서 확인할 수 있듯이, 샘플은 폴리머 네트워크(PEG-SH 코팅된 AuNR이 없는 PNIPAm-Alg)에서 관찰된 전형적인 특성을 나타내어 폴리머의 정적 불균일성과 변동을 설명한다. 결과는 PEG-SH로 코팅된 AuNR이 더 짧은 폴리머 길이로 조밀한 구조를 생성한다는 것을 보여준다. 입자는 특정 도메인 없이 폴리머 네트워크에 통합된다.

[0083] SEM JSM-7100F 시스템을 사용하여 PEG-SH 코팅된 AuNR 및 나노복합 하이드로겔의 크기, 모양 및 표면을 분석하였으며, 그 결과를 도 10 내지 도 11에 나타내었다.

[0084] 도 10 내지 도 11에서 확인할 수 있듯이, 인쇄 후 SEM 이미지에서 하이드로겔 나노복합체에 PEG-SH 코팅된 AuNR의 존재를 보여주는데, 이는 인쇄 후 PEG-SH 코팅된 AuNR이 물에 손실되어 무시될 수 있음을 의미한다. PEG-SH 코팅 AuNR에서 Alg 및 IPN 네트워크로의 PEG 공유 결합 때문에 PEG-SH 코팅 AuNR이 물 속으로 방출되는 것을 피할 수 있다.

[0086] **실험예 6. 자가 변형에 대한 PNIPAm의 영향 측정**

[0087] PNIPAM은 이 4D 프린팅 시스템에서 자기 변형을 시작하는 열 자극 반응 폴리머이다. 이에 다음의 계산식과 같이 정의되는 동적 수축비(Rt)를 측정하여 자가 변형에 대한 PNIPAm의 영향을 조사하여, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0088] [계산식 1]

[0089] $$R_t = \frac{A_{60}}{A_{25}}$$

[0090] A_{60}은 60℃(LCST 이상)의 온도에서 샘플의 면적(cm^2)

[0091] A_{25}는 이전의 초기 온도(25℃, LCST 미만)에서의 샘플 면적(cm^2)

[0092] 도 12에서 확인할 수 있듯이, 하이드로겔 나노복합체에서 PNIPAm 농도를 증가시키면 LCST 이상의 온도에서 소수성이 증가하게 되었으며, 여기서 PNIPAM의 주변 이소프로필 그룹(-CH(CH3)2-)의 물 분자는 탈출한다. 하이드로겔의 분자를 연결하는 분자가 더 유연해진다. 따라서 온도 상승에 대한 샘플의 반응이 더 활발해져서 도 12와 같이 하이드로겔 나노복합체의 수축률이 감소하였다. 그러나 점도와 수축률을 고려하여 20% PNIPAm을 선택하였으며, 또한 20%와 30%의 차이는 중요하지 않다.

[0094] **실험예 7. PNIPAm 농도에 따른 하이드로겔 나노복합 잉크의 수축률을 측정**

[0095] AuNR에서 열을 발생시키기 위해 NIR 광과 상호작용할 수 있는 자유 전자의 수는 하이드로겔 나노복합체에서 PEG-SH 코팅된 AuNR의 수가 증가함에 따라 증가합니다. 이는 수축률을 사용하여 결정되었으며, 이는 다음과 같이 정의됩니다. 테스트는 5.11 W/cm2의 강도에서 3분의 노출 시간으로 NIR 레이저를 사용하여 수행되었으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0096] [계산식 2]

[0097] $$R_t = \frac{A_{heated}}{A_{unheated}}$$

[0098] Aheated는 NIR 노출 후의 샘플 영역(cm^2)

[0099] Aunheated는 NIR 노출 전의 샘플 영역(cm^2)

[0100] 도 13에서 확인할 수 있듯이, 가장 많은 수의 PEG-SH 코팅 AuNR이 있는 하이드로겔 나노복합체가 가장 낮은 수축률을 갖는 것으로 보이며, 이는 주어진 NIR 광에 대한 반응을 설명한다. PEG-SH로 코팅된 AuNR의 수가 많을수록 하이드로겔 나노복합체가 더 높은 열을 발생시켜 PNIPAm 폴리머 주변 영역으로 더 빠른 열 전달이 발생함을 확인하였다.

[0102] **실험예 8. 열전달성에 대한 레이저 강도의 영향 및 임계값 출력 측정**

[0103] 3D 프린팅된 하이드로겔 나노복합체의 열전달성과 수축률은 직경 1cm, 높이 1mm의 3D 프린팅된 샘플을 사용하여 측정하였다. 금 나노 막대의 농도는 3.3 x 10^{13} 입자/mL이었다. 808nm 파장의 NIR 레이저를 광원으로 사용하였으며, 시료와 근적외선 레이저 사이의 거리는 10cm이고, 레이저 광의 세기는 2.56에서 7.67 W/cm^2 범위, 측정 시간은 3분이었다. 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0104] 도 14에서 확인할 수 있듯이, 실험의 광도 임계값이 3.58 W/cm^2임을 확인하였다.

[0106] **실험예 9. Au NR 농도의 열 전달성에 미치는 영향 측정**

[0107] 직경 1cm, 높이 1mm의 3D 프린팅된 샘플을 사용하여 3D 프린팅된 하이드로겔 나노복합체의 열전달성을 측정하였다. 808nm 파장의 NIR 레이저를 광원으로 사용하였으며, 시료와 근적외선 레이저 사이의 거리는 10cm이고 레이저 광의 세기는 2.56에서 7.67 W/cm2 범위였다. 측정 시간은 3분이었고 샘플은 0 - 4.4 x10^{13} 입자/mL의 PEG-SH 코팅된 AuNR을 포함했다. 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[0108] 도 15에서 확인할 수 있듯이, PEG-SH 코팅 AuNR의 수가 증가함에 따라 동일한 레이저 강도(5.11 W/cm^2)에서 국부적으로 생성된 열이 증가함을 확인하였다. 이러한 현상은 PEG-SH로 코팅된 AuNR의 자유전자수 증가와 이완전자수 증가가 발열을 유도하기 때문에 발생한다.

[0110] **실험예 10. 이중층 나노복합 하이드로겔, 활성층(PNIPAam) 및 수동층(Aam)의 표면 분석**

[0111] SEM JSM-7100F 시스템을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 16 및 17에 나타내었다.

[0112] 도 16에서 확인할 수 있듯이, 활성층은 수동층보다 훨씬 더 많은 다공성과 훨씬 덜 조밀한 구조를 가지고 있다. 또한, 도 17에서 확인할 수 있듯이, 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체의 자가 모핑에 필수적인 수동층의 다공성이 높으면 물이 하이드로겔 나노복합체에 더 빨리 들어가고 나갈 수 있어 자가 변형이 더 빨라진다.

[0114] **실험예 11. NIR 조명 하에서 작동 반복성 측정**

[0115] NIR 노출에서 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체 작동의 반복성은 필수적이다. 이에, 다음과 같이 정의되는 곡률 비율을 사용하여 작동 반복성을 측적하여, 그 결과를 도 도 18에 나타내었다.

[0116] [계산식 3]

[0117] $$\text{Curvature ratio} = \frac{\text{Curvature after exposure}}{\text{Curvature before exposure}}$$

[0118] 도 18에서 확인할 수 있듯이, 반복 횟수가 증가함에 따라 NIR 노출이 PEG-SH로 코팅된 AuNR의 일부를 파괴했기 때문에 자기 변형 능력이 감소하였다. 3D 프린팅된 물체는 근적외선 램프가 꺼지고 주변 습도가 높아진 후 이전 모양으로 돌아 왔으며, 반복 횟수가 증가함에 따라 발생하는 열량이 감소한다.

[0120] **실험예 12. NIR 조명 시간에 따른 곡률에 미치는 영향 측정**

[0121] 샘플은 4.4×10^{13} PEG-SH 코팅된 AuNRs 입자/mL를 포함하는 하이드로겔 나노복합체 잉크로 3D 인쇄되었으며, 노출 시간은 상용 NIR 램프를 사용하여 5분이었고, 그 결과를 도 19 내지 도 20에 나타내었다.

[0122] 도 19에서 확인할 수 있듯이, 셀프 모핑은 곡률을 기반으로 더 긴 노출 시간에서 더 효과적임을 확인하였다. 또한, 도 20에서 확인할 수 있듯이, 4.4×10^{13} PEG-SH 코팅 AuNR 입자/mL의 존재는 더 높은 곡률 비율로 이어졌다.

[0123] 즉, 곡률 비율은 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체의 자가 변형과 직접 관련이 있으며, 더 높은 비율은 더 효과적인 자기 변형을 의미한다. 구체적으로, PEG-SH 코팅 AuNR은 NIR 광자와 상호 작용하여 빛을 국부 열 에너지로 변환할 수 있음을 확인하였다.

[0125] **실험예 13. PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향 측정**

[0126] PEG-SH가 코팅된 AuNR의 수에 따른 영향도 IR 카메라를 사용하여 온도 변화를 시각적으로 관찰하여 조사하였다. 가교 전의 실제 3D 샘플 모델은 도 21에 나타낸 바와 같이, 활성층은 중앙에 있고 수동층으로 둘러싸여 있다. 구체적으로, NIR 레이저 강도는 5.11 W/cm^2, 노광시간은 3분이었으며, 그 결과를 도 22 내지 24에 나타내었다.

[0127] 도 22는 NIR 레이저 노출 후 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체에서 발생하는 열 영역을 보여주며, 빨간색은 고온을 나타내고 파란색은 저온을 나타낸다. 더 높은 PEG-SH 코팅 AuNR이 있는 3D 인쇄 하이드로겔 나노복합체의 빨간색 영역은 더 작은 PEG-SH 코팅 AuNR이 있는 해당 영역보다 큰 것을 확인하였다.

[0128] 또한, 도 23에서 확인할 수 있듯이, PEG-SH로 코팅된 AuNR의 수가 증가함에 따라 생성된 온도가 더 높기 때문에 수축률이 감소하므로 온도가 LCST에 더 빨리 도달함을 확인하였다.

[0129] 또한, 도 24에서 확인할 수 있듯이, 0분에서 3분까지의 노출 시간에 대한 과정을 설명합니다. 영역이 파란색이며 노출 시간이 증가함에 따라 샘플의 색상이 변경되며, PEG-SH 코팅 AuNR이 있는 영역은 PEG-SH 코팅 AuNR이 포함된 영역의 시간에 따른 색상 변화로 입증된 PEG-SH 코팅 AuNR이 없는 영역보다 더 많은 열을 생성하고, 광열로 인해 노출 시간이 길수록 시료 중앙의 붉은색(고온) 영역이 커지는 것을 확인하였다.

[0131] **실험예 14. 4D 프린팅 시스템**

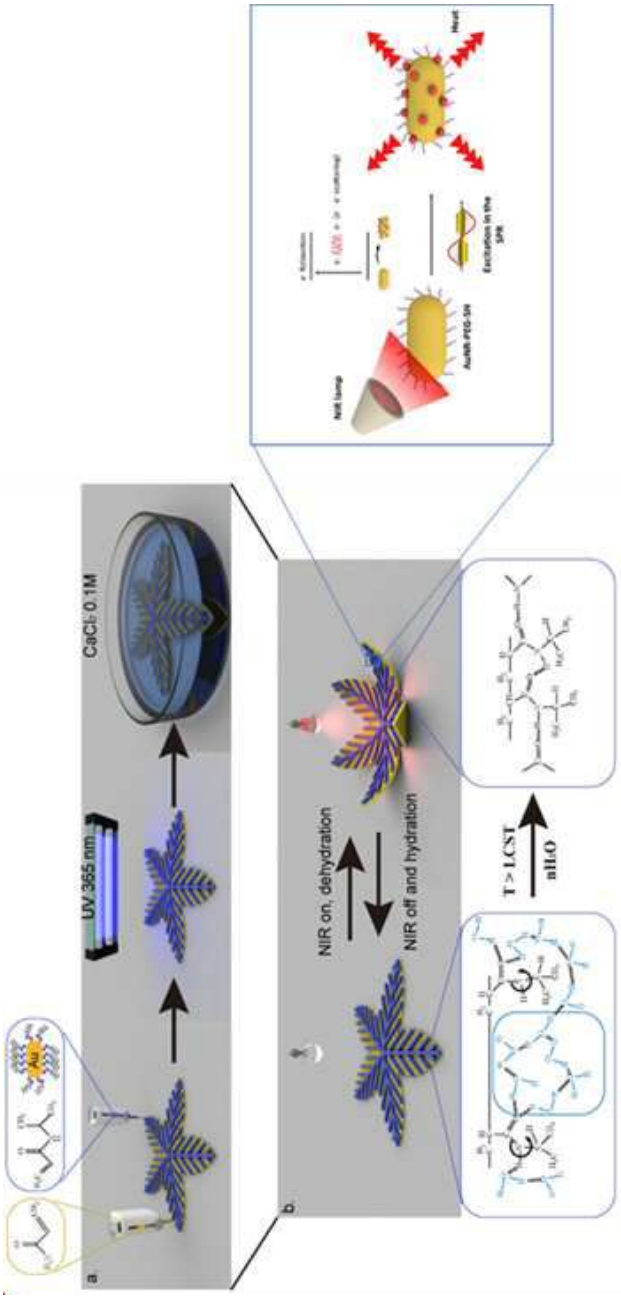
[0132] 활성층의 인쇄 방향은 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체 내부의 자가 모핑 방향과 자가 형성의 새로운 구성 및 정렬에 영향을 미친다. 모핑은 NIR 노출에서 발생합니다. 또한, PEG-SH로 코팅된 AuNRs를 포함하는 특정 영역의 온도가 증가함에 따라 PNIPAm을 포함하는 주변 물질도 증가한다. 온도가 LCST를 초과하면 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체의 접힘 방향은 도 25의 a와 같이 활성층 선의 방향을 따릅니다. 동적 3D 인쇄된 하이드로겔 나노복합체의 모양은 활성층의 인쇄 방향을 수정하여 제어할 수 있다.

[0133] 미모사 푸디카의 잎은 만지거나 흔들거나 열과 같은 외부 자극을 받으면 접힐 수 있다. 이에, 미모사 푸디카와 같은 3D 모양을 제작하였다. 제작 후, 0.397 W/cm^2의 강도에서 상용 NIR 램프 노출 하에서 미모사 푸디카와 같은 3D 모양으로 자기 모핑을 유도하였다. 전체 프로세스는 물을 매체로 사용하지 않고 수행되었으며, 결과는 도 25의 b에 나타내었다.

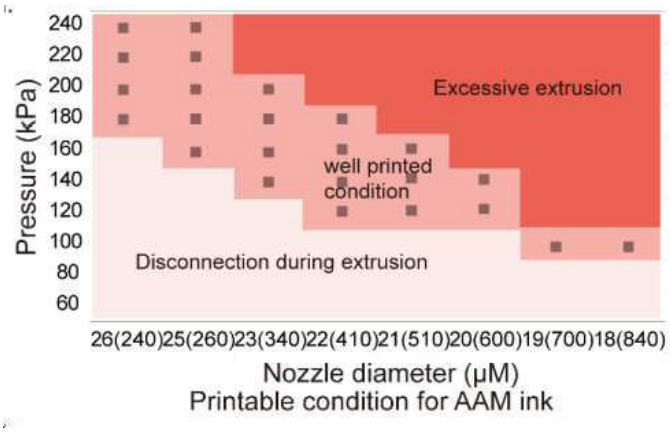
[0134] 도 25의 b에서 확인할 수 있듯이, 처음에는 모양이 평평했지만 노출에 따라 약간 변경되기 시작했으며, 4D 프로세스가 발생하였다. 낮은 NIR 강도를 사용했기 때문에 최종 모양에 도달하는 데 필요한 시간은 6분이었으며 이는 종래 기술에 비해 빠른 것으로 확인되었다.

도면

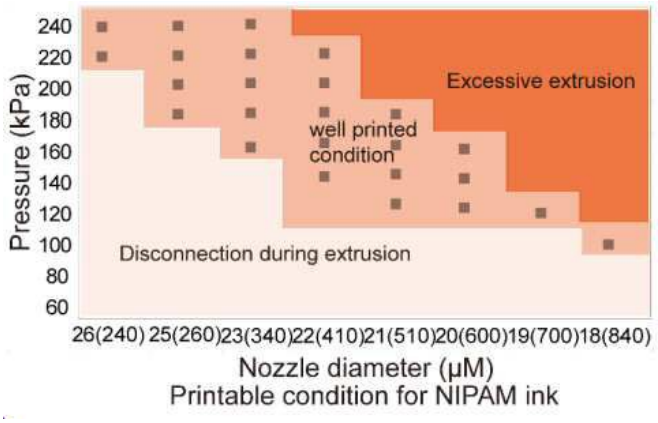
도면1


CaCl2 0.1M
UV 365 nm
NIR on, dehydration
NIR off and hydration
T>LCST
nH2O
Heat
Excitation in the SPR
a
b

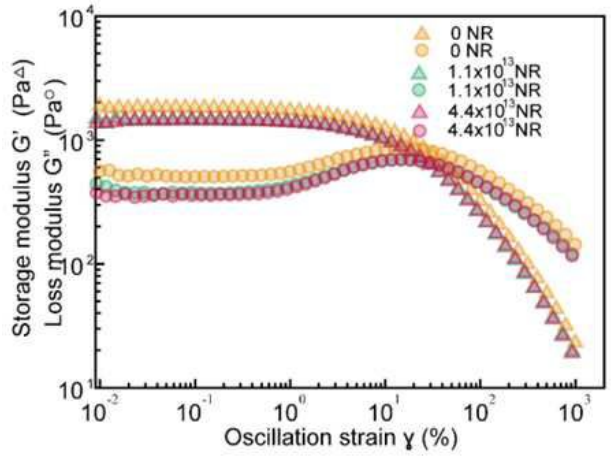
도면2


Pressure (kPa)
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
Excessive extrusion
well printed condition
Disconnection during extrusion
26(240)25(260)23(340)22(410)21(510)20(600)19(700)18(840)
Nozzle diameter (μM)
Printable condition for AAM ink

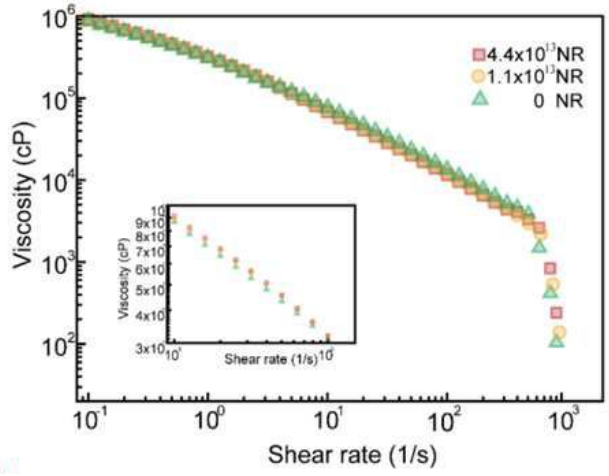
도면3


Pressure (kPa)
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
Excessive extrusion
well printed condition
Disconnection during extrusion
26(240) 25(260)23(340)22(410)21(510)20(600)19(700)18(840)
Nozzle diameter (μM)
Printable condition for NIPAM ink

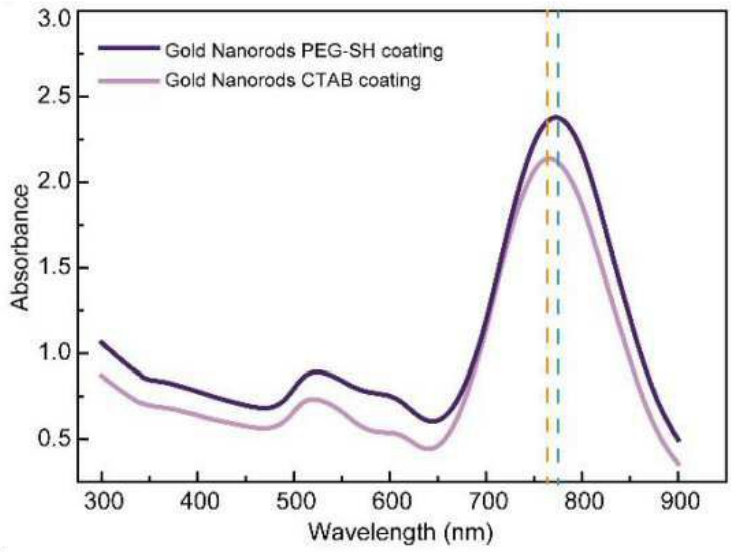
도면4


Storage modulus G' (Pa△)
Loss modulus G" (Pa○)
0 NR
0 NR
1.1x10^13 NR
1.1x10^13 NR
4.4x10^13 NR
4.4x10^13 NR
Oscillation strain γ (%)

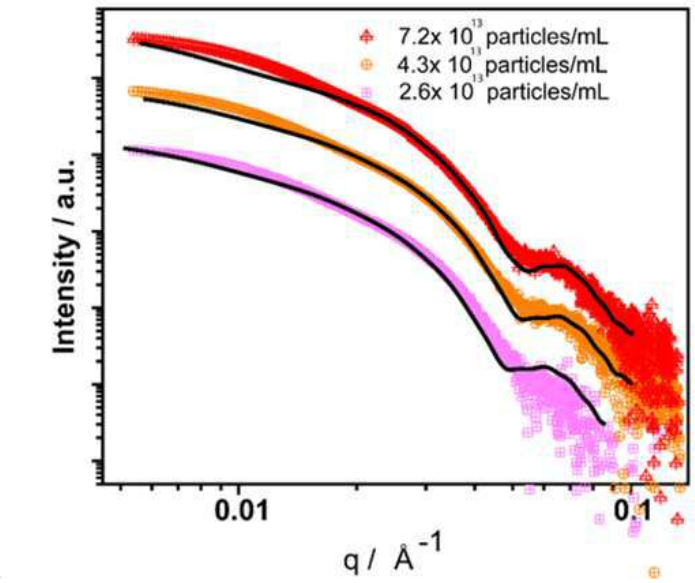
도면5


4.4x10^13 NR
1.1x10^13 NR
0 NR
Viscosity (cP)
Shear rate (1/s)

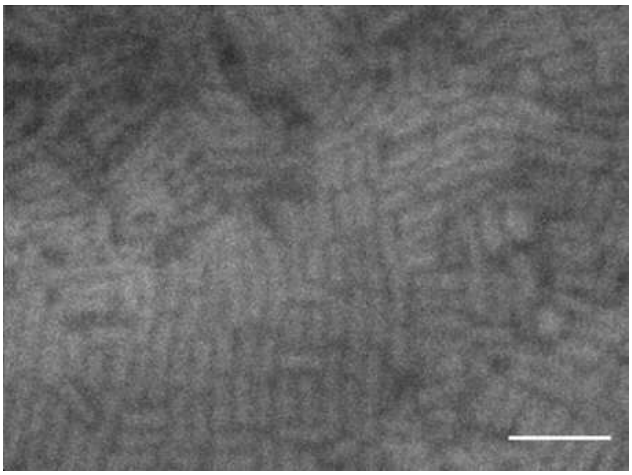
도면6


Gold Nanorods PEG-SH coating
Gold Nanorods CTAB coating
Absorbance
Wavelength (nm)

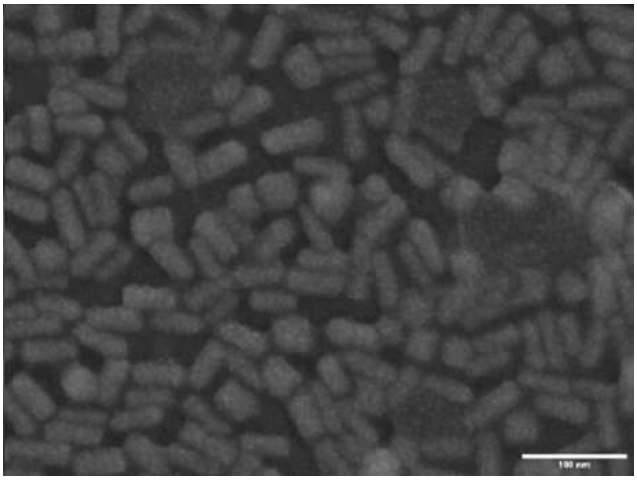
도면7


7.2x 10^13 particles/mL
4.3x 10^13 particles/mL
2.6x 10^13 particles/mL
Intensity / a.u.
0.01
0.1
q / Å^-1

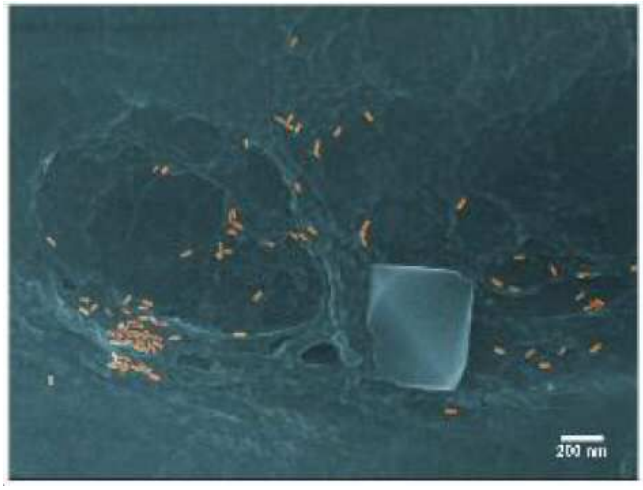
도면8



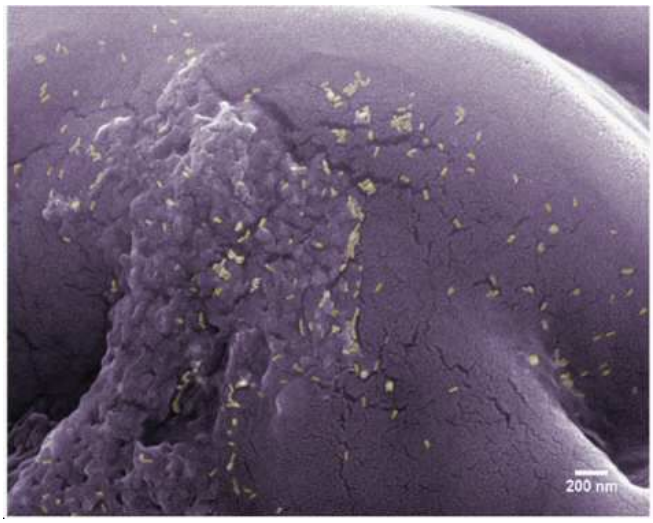
도면9



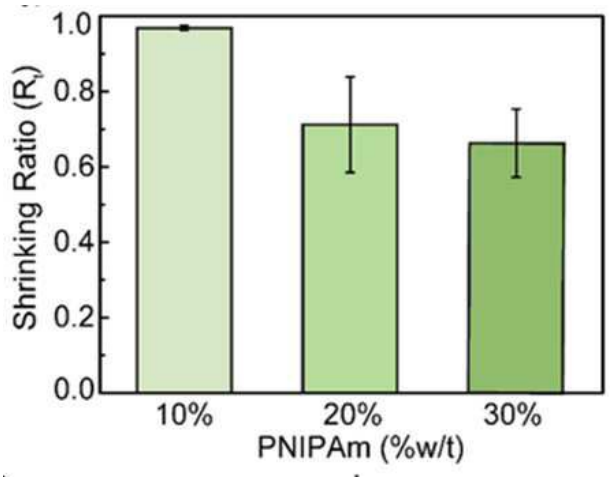
도면10



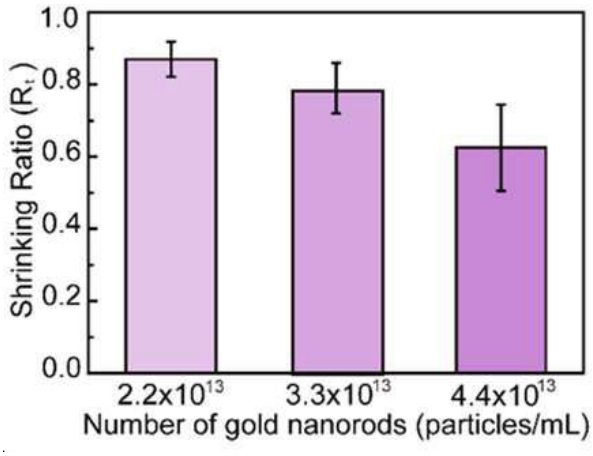
도면11



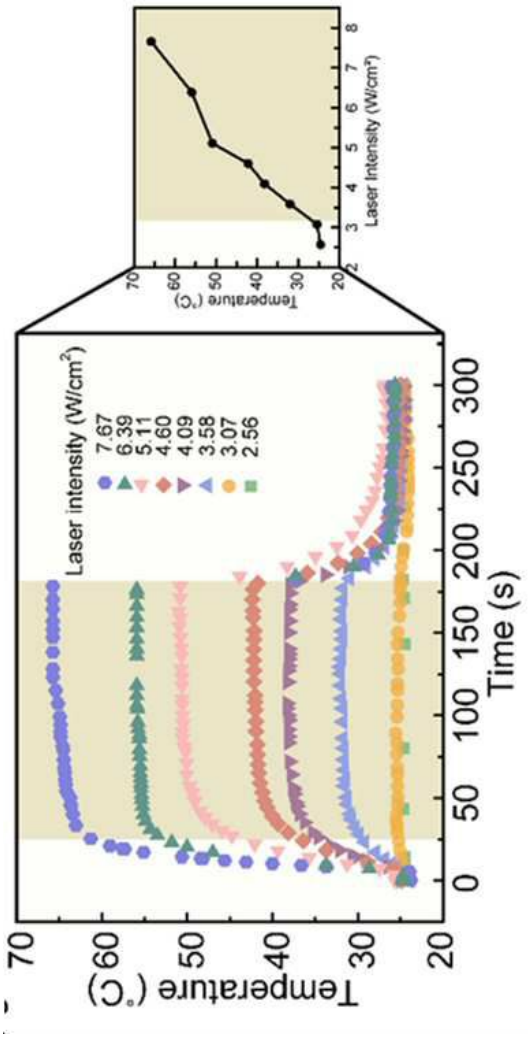
도면12



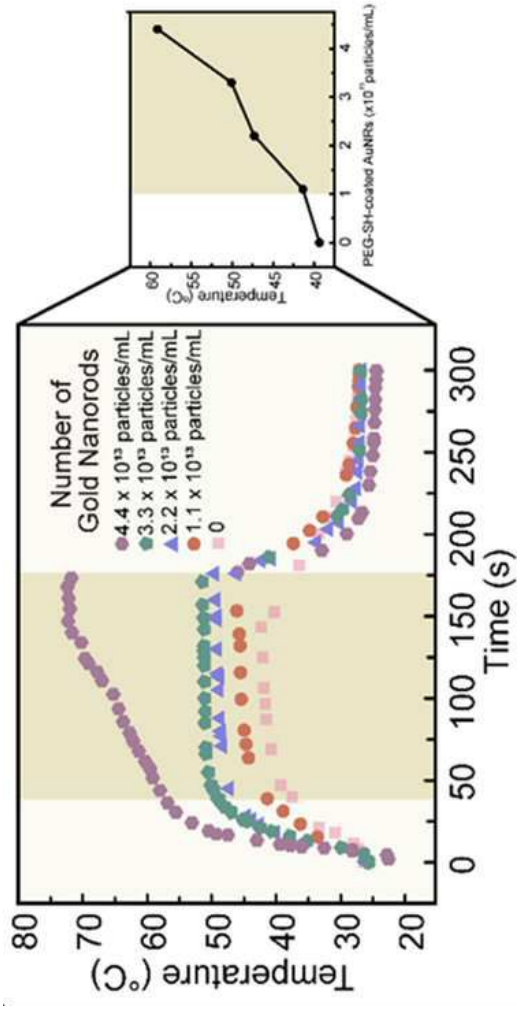
도면13



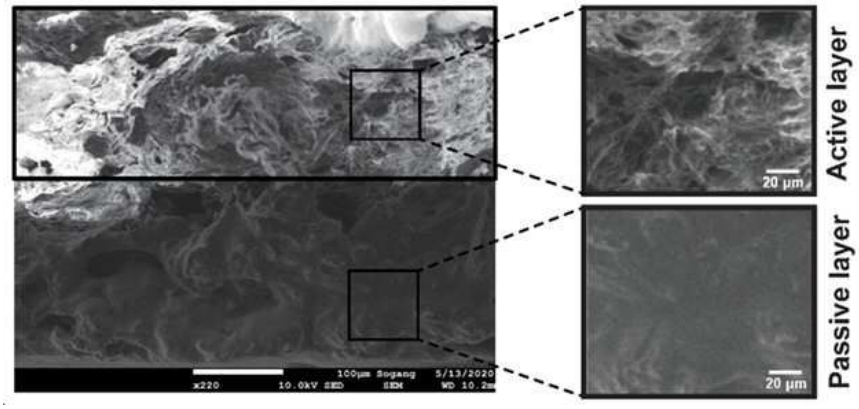
도면14


Temperature (°C)
Time (s)
Laser intensity (W/cm²)
7.67
6.39
5.11
4.60
4.09
3.58
3.07
2.56
Laser intensity (W/cm²)

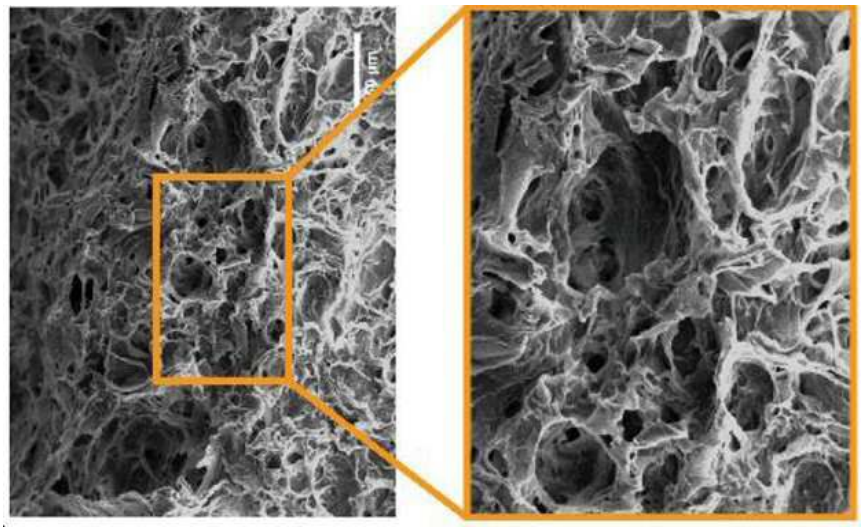
도면15


Temperature (°C)
Time (s)
Number of Gold Nanorods
4.4 x 10¹³ particles/mL
3.3 x 10¹³ particles/mL
2.2 x 10¹³ particles/mL
1.1 x 10¹³ particles/mL
0
PEG-SH-coated AuNRs (x10¹³ particles/mL)

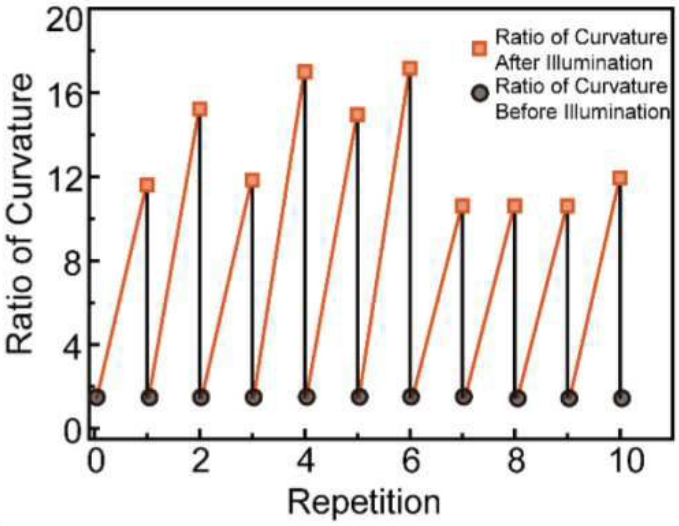
도면16


Active layer
Passive layer
20 μm
20 μm

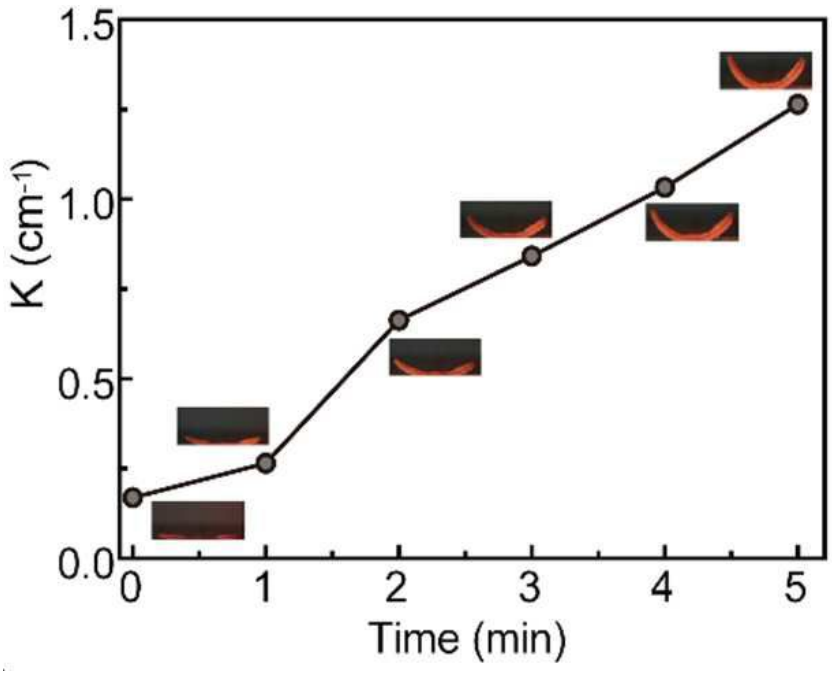
도면17



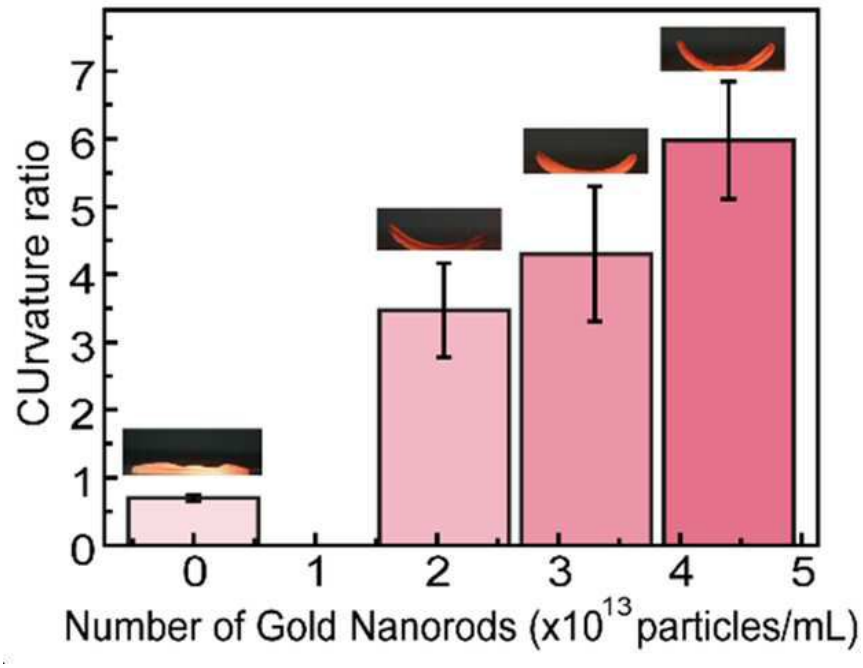
도면18


Ratio of Curvature
After Illumination
Ratio of Curvature
Before Illumination
Ratio of Curvature
Repetition
0
4
8
12
16
20
0
2
4
6
8
10

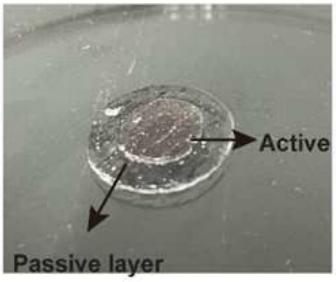
도면19


1.5
1.0
0.5
0.0
K (cm-1)
0
1
2
3
4
5
Time (min)

도면20

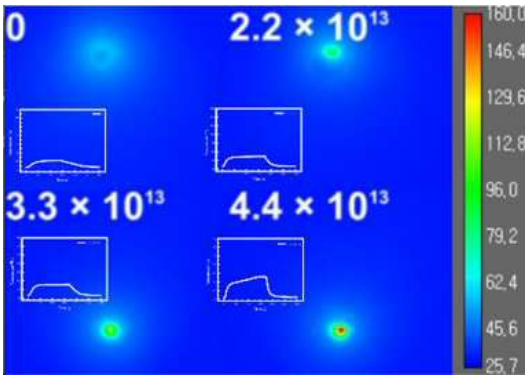

7
6
5
4
3
2
1
0
CUrvature ratio
0
1
2
3
4
5
Number of Gold Nanorods (x10^13 particles/mL)

도면21

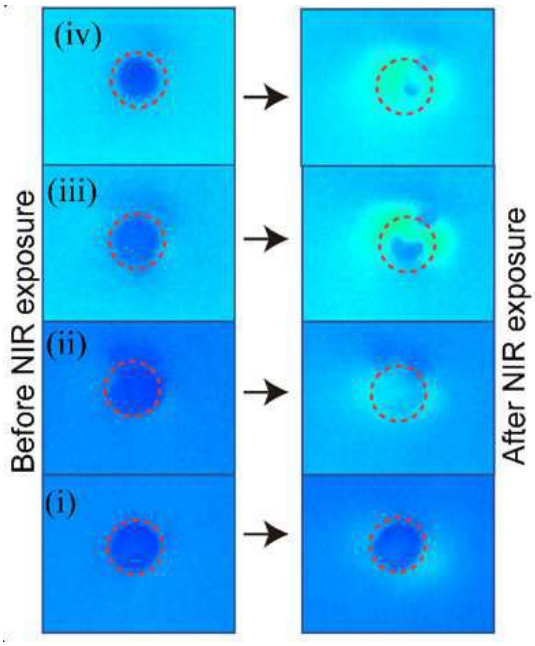


Active layer:
PNIPAm, PEG-SH-coated AuNRs
Passive layer:
PAAm

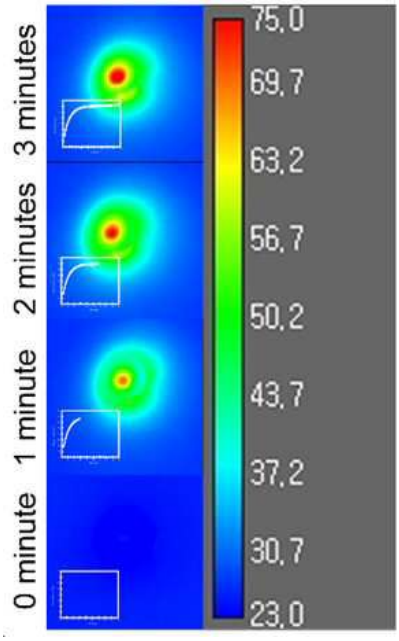
도면22



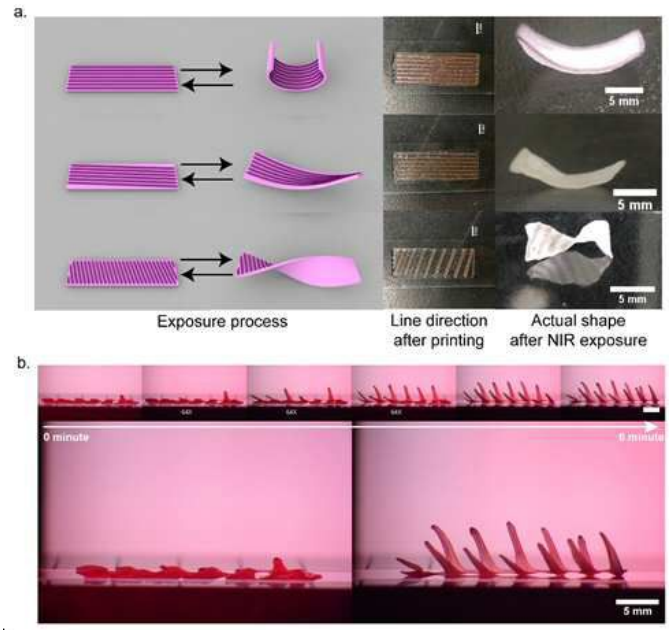
도면23



도면24


0 minute
1 minute
2 minutes
3 minutes
75.0
69.7
63.2
56.7
50.2
43.7
37.2
30.7
23.0

도면25


a.
5 mm
5 mm
5 mm
Exposure process
Line direction after printing
Actual shape after NIR exposure
b.
0 minute
5 mm