(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월21일
(11) 등록번호 10-2524511
(24) 등록일자 2023년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/075 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *C08L 27/04* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/075 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2021-0124505
(22) 출원일자 2021년09월17일
심사청구일자 2021년09월17일
(65) 공개번호 10-2023-0041194
(43) 공개일자 2023년03월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR101844878 B1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
고원건
서울특별시 서초구 효령로 164, 6동 502호(방배동, 신동아아파트)
함정우
서울특별시 서대문구 모래내로24가길 30, 402호(홍제동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

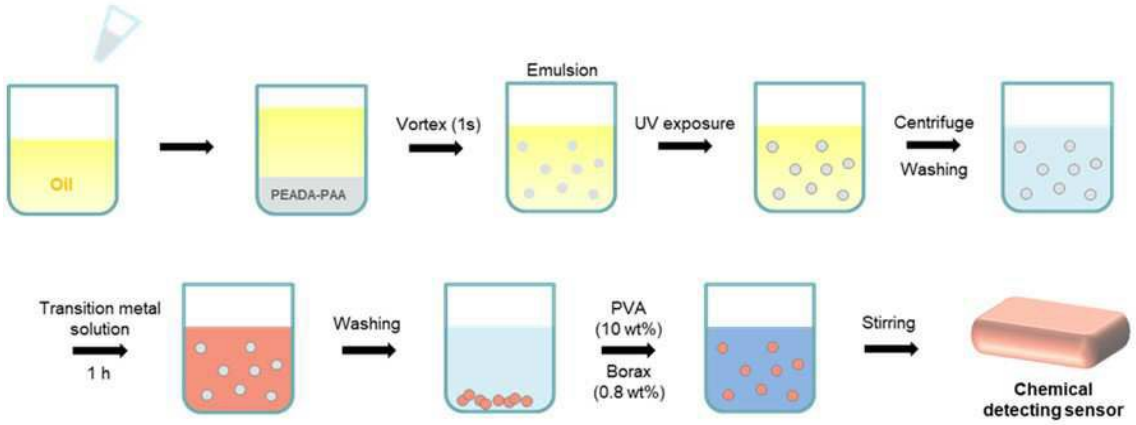
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 **전이금속이 흡착된 하이드로겔을 삽입한 자가치유성 화학물질 감지 센서**

(57) 요 약

전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 및 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔을 포함하는 자가 치유 하이드로겔에 관한 것이다. 본 발명은 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 및 붕사(Borax) 하이드로겔의 신장성 및 자가치유성을 활용하여 화학물질이 유출될 위험이 있는 공간을 효과적으로 밀봉하고 유출 여부를 시각적으로 감지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/08 (2013.01)
C08L 27/04 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
G01N 21/78 (2013.01)

(72) 발명자
오진우
부산광역시 해운대구 마린시티2로 33, 101동 3310호 (해운대 두산 위브 더 제니스)
임경아
부산광역시 수영구 광일로 63, 101동 2102호(광안동, 광원아파트)

(56) 선행기술조사문헌
비특허문헌1
KR1020210077377 A
비특허문헌2
KR1020160011128 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127650
과제번호	2017M3D1A1039289
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[통합이지바로](3세부) 시각증진용 생체적합 파지메타소재 개발 (2/2단계)(2/4)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 및 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔을 포함하는 자가 치유 하이드로겔.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔이 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔 내부에 분산되어 있는, 자가 치유 하이드로겔.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

전이금속이온은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 자가 치유 하이드로겔.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 자가 치유 하이드로겔은, 수분 함량이 70 내지 95 % (w/w)인 것인, 자가 치유 하이드로겔.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 자가 치유 하이드로겔은, 인장률이 500% 이상인 것인, 자가 치유 하이드로겔.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 자가 치유 하이드로겔은, 자가치유력이 80% 이상인 것인, 자가 치유 하이드로겔.

청구항 7

제 1 항에 따른 자가 치유 하이드로겔을 포함하는, 화학 물질 검출 센서.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 화학 물질은 액체상 또는 기체상인 것인, 화학 물질 검출 센서.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 화학 물질은 수산화나트륨, 암모니아, 탄산수소나트륨, 피리딘, 황산, 또는 황화수소인 것인, 화학 물질 검출 센서.

청구항 10

폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액을 준비하는 제 1 단계;

제 1 단계의 용액을 오일상과 혼합한 뒤 광가교 하여 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 제조하는 제 2 단계;

제 2 단계의 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 전이금속이온 용액에 분산시키는 제 3 단계; 및

제 3 단계의 전이금속이 흡착된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 폴리비닐알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)용액에 분산시킨 후 붕사(borax) 수용액과 혼합하는 제 4 단계;

를 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethylene glycol diacrylate, PEGDA)를 6 내지 14 % (v/v) 및 폴리아크릴애시드 (Poly acrylic acid, PAA)를 4 내지 10% (w/v)의 농도로 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 오일상은 올리브유 또는 실리콘오일인, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액과 오일상의 비율은 1:2 내지 1:20 인, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

전이금속이온 용액은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이금속을 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

전이금속이온 용액은 0.05 내지 1 M의 전이금속을 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

청구항 16

제 10 항에 있어서,

전이금속이 흡착된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔이 분산된 폴리비닐알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)용액과 붕사(borax) 수용액의 부피비는 0.8 내지 1.8:1인 것인, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아크릴애씨드(polyacrylic acid) 기반의 하이드로겔을 제작하여 전이금속을 흡착시킨 후 자가치유성 하이드로겔에 삽입한 화학물질 감지 센서에 관한 것으로 이는 전이금속이온이 리간드(ligand)와 결합했을 시 색깔이 변하는 것을 원리로 한다.

배 경 기 술

[0002] 화학물질을 다루는 산업환경에는 누출을 관리하기 위한 다양한 감지 시스템이 설치되어 있다. 그럼에도 불구하고 화학물질 유출에 의한 사고는 꾸준히 발생하고 있으며, 이로 인한 큰 피해 또한 야기되었다.

[0003] 화학물질 감지 기술은 우리가 안전하고 건강한 생활을 영위하는데 중요한 역할을 하고 있다. 수질 또는 대기질을 실시간으로 측정하여 알려주거나, 유해 물질을 감지하여 위험을 알려주는 감지기가 대표적인 예시이다. 실생활에 이용되고 있는 감지 기술은 1923년에 상용화된 가열된 백금선을 이용한 가스 센서에서 시작되었다. 이후 산화주석 박막을 이용한 반도체식 센서가 개발되어 널리 사용되었고 현재까지도 산화아연, 산화철 등의 산화금속을 이용한 화학물질 감지센서가 개발 및 이용되고 있다. 최근에는 탄소 기반의 소재인 그라펜(graphene) 및 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 활용한 전기화학식 가스 센서 또한 연구되고 있다.

[0004] 실제 산업현장에서 이용되고 있는 종래의 화학물질 감지 센서에는 크게 두 가지 형태가 있다. 전기화학적 또는 반도체를 탑재한 전기적 휴대용 검출기와 유출 위험 지역에 설치하는 고정식 센서가 해당된다. 이러한 감지 센서들은 대부분 국소 지역의 특정 화학 물질에만 기능하여 유출 물질 및 장소를 구체적으로 파악하는데 있어 효율적이지 못하다는 문제점이 있다. 또한, 기존의 센서는 구매 및 설치하는데 드는 비용이 고가이므로 수많은 유출 위험 지역에 여러 개를 설치하여 관리하기 어렵다는 문제도 있다.

[0005] 본 발명에서는 상기한 종래의 센서들과 달리 전이금속이온과 리간드 간 결합에서 기인하는 색상의 변화만으로 화학물질의 종류 및 농도를 검출할 수 있는 하이드로겔 센서를 개발하고자 하였다. 또한 자가치유성 하이드로겔을 적용하여 화학물질 유출 위험이 있는 용기 또는 파이프의 연결부 및 균열에 부착하고, 이를 통해 체계적인 유출 관리를 가능케 하고자 하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 간편한 방식으로 저렴하게 대량 제작이 가능한 전이금속이 흡착된 하이드로겔 센서를 제작하고, 이를 자가치유성 하이드로겔 내에 삽입하여 다양한 유출 위험 공간에 부착하여 효과적으로 기능하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여,

[0008] 전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 및 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔을 포함하는 자가 치유 하이드로겔을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 자가 치유 하이드로겔을 포함하는, 화학 물질 검출 센서를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액을 준비하는 제 1 단계;

[0011] 제 1 단계의 용액을 오일상과 혼합한 뒤 광가교 하여 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 제조하는 제 2 단계;

[0012] 제 2 단계의 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 전이금속이온 용액에 분산시키는 제 3 단계; 및

[0013] 제 3 단계의 전이금속이 흡착된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 폴리비닐알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)용액에 분산시킨 후 붕사(borax) 수용액과 혼합하는 제 4 단계;

[0014] 를 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 광가교 및 단순 혼합을 통해 제작한 기능성 하이드로겔을 활용하므로 간편한 방식으로 다수의 센서를 제작할 수 있다.

[0016] 본 발명의 자가 치유 하이드로겔은 리간드로 작용하는 화학물질의 종류에 따라 전이금속이온이 다양한 색깔을 나타내므로 검출 가능 물질이 한가지로 국한되지 않는다.

[0017] 전이금속이온은 액상 및 기상의 리간드와 모두 결합하여 색 변화를 나타내므로 검출 물질의 상과 관계없이 검출이 가능하다.

[0018] 본 발명의 자가 치유 하이드로겔은 다양한 형태로 변형할 수 있어 화학물질 유출 공간의 형태에 크게 제약 받지 않고 효과적으로 틈을 밀봉하고 유출 여부를 감지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 자가 치유 하이드로겔의 제작 과정 모식도이다.

도 2는 자가 치유 하이드로겔의 인장률 비교사진이다.

도 3은 수분 함량에 따른 자가 치유 하이드로겔의 인장성 비교사진이다.

도 4는 서로 다른 염료로 염색한 자가 치유 하이드로겔이 자가치유 된 사진이다.

도 5는 자가 치유 하이드로겔의 자가치유 전후 SEM 이미지 비교사진이다.

도 6은 자가 치유 하이드로겔의 다양한 소재에 따른 점착성 비교사진이다.

도 7은 하이드로겔 센서의 색깔 변화 사진이다((A) 구리-자가 치유 하이드로겔, (B) 코발트-자가 치유 하이드로겔).

도 8은 액상의 NaOH 또는 NH_4OH의 농도에 따른 하이드로겔 RGB 값 변화그래프이다.

도 9는 기상의 NaOH 또는 NH_4OH의 농도에 따른 하이드로겔 RGB 값 변화그래프이다.

도 10은 손상된 고무 호스를 자가 치유 하이드로겔로 밀봉한 후 유출된 암모니아수(NH_4OH)를 검출한 사진이다.

도 11은 밀봉 전 후 용액 유출 비교사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 본 발명의 구성을 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 발명은 자가 치유 하이드로겔 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 자가 치유 하이드로겔은 전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 및 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명에서 용어 "자가 치유"는 사용 시 재료에 발생하는 물리적 손상을 스스로 치료하여 본래의 물성과 특성을 회복할 수 있는 성질을 의미한다.

[0024] 본 발명의 자가 치유 하이드로겔의 자가 치유성을 확인한 SEM사진을 도 5에 나타내었다.

[0025] 본 발명에서 용어 "전이금속"은 주기율표의 d-구역 원소를 말한다. 주기율표의 3족에서 12족 원소가 모두 포함된다. 전이 금속이라는 이름은 원소들을 분류하던 초기에 원자번호 순으로 원소를 나열하면 이 원소들이 전형원소로 전이되는 중간단계 역할을 한다 하여 붙여진 이름이다. 전이금속은 착화합물을 만든다.

[0026] 일 구체 예에서, 전이금속이온이 분산된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔이 폴리비닐알코올-붕사(Polyvinyl alcohol-borax, PVA-Borax) 하이드로겔 내부에 분산되어 있을 수 있다.

[0027] 일 구체 예에서, 전이금속이온은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd,

Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예에서, 리간드의 종류 및 농도에 따른 전이금속이온의 색깔 변화를 확인하기 위해 코발트 이온(Co^{2+})과 구리 이온 (Cu^{2+})을 이용하였으나, 전이금속이온의 종류는 이에 제한되지 않는다.

[0029] 일 구체 예에서, 상기 자가 치유 하이드로겔은, 수분 함량이 70 내지 95% (w/w), 바람직하게는 75 내지 90% (w/w), 더욱 바람직하게는 80 내지 85% (w/w)일 수 있다.

[0030] 수분 함량이 70% (w/w) 미만이면, 틈을 밀봉하기 어렵고, 수분 함량이 95% (w/w) 초과면, 너무 묽기 때문에 형태를 유지하기 어려울 수 있다.

[0031] 일 구체 예에서, 상기 자가 치유 하이드로겔은, 인장률이 500 내지 2000%, 바람직하게는 1000 내지 2000%, 더욱 바람직하게는 1500 내지 2000%일 수 있다.

[0032] 본 발명에서 용어 "인장률"은 인장시험등에서 재료시편의 원길이와 하중방향의 늘어나는 길이의 비율을 말한다. 인장률은 끊어진 순간의 (인장 후 길이/인장 전 길이)*100 (%)로 구할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은, 상기 자가 치유 하이드로겔을 포함하는, 화학 물질 검출 센서를 제공한다.

[0034] 일 구체 예에서, 상기 화학 물질은 액체상 또는 기체상일 수 있다.

[0035] 일 구체 예에서, 상기 화학 물질은 전이금속과 반응하여 변색되는 어떠한 화학 물질이어도 된다. 바람직하게는 수산화나트륨, 암모니아, 탄산수소나트륨, 피리딘, 황산, 또는 황화수소 일 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨, 암모니아, 탄산수소나트륨, 또는 피리딘 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 수산화나트륨 또는 암모니아일 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액을 준비하는 제 1 단계;

[0037] 제 1 단계의 용액을 오일상과 혼합한 뒤 광가교 하여 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 제조하는 제 2 단계;

[0038] 제 2 단계의 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 전이금속이온 용액에 분산시키는 제 3 단계; 및

[0039] 제 3 단계의 전이금속이 흡착된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔을 폴리비닐알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)용액에 분산시킨 후 붕사(borax) 수용액과 혼합하는 제 4 단계;

[0040] 를 포함하는, 자가 치유 하이드로겔을 제조하는 방법을 제공한다.

[0041] 본 발명의 실시예에서, 제 1 단계 및 2 단계는 PEGDA 575와 PAA (MW ~450,000) 고분자 수용액과 올리브유를 혼합한 유화액(emulsion)에 UV를 조사하여 광가교를 통해 하이드로겔을 제작할 수 있다. 상기 용액은 PEGDA 575 10% (v/v), PAA 5% (w/v), 광개시제로써 HOMPP 1% (v/v), 1N NaOH 용액을 13% (v/v)를 혼합하였으나, 이에 제한되지 않는다.

[0042] 본 발명의 실시예에서, 광가교를 통해 제작한 PEGDA/PAA 하이드로겔을 PVA 용액과 혼합한 뒤 Borax 용액을 첨가하여 겔화하였다. 상기 방법으로 제조된 PEGDA/PAA 하이드로겔을 10 % (w/w) PVA (MW 89,000 ~ 98,000)에 분산시킨 후, PEGDA/PAA 하이드로겔이 분산된 PVA 용액에 0.8 % (w/w) Borax 수용액을 1:1의 부피비로 혼합하여 제작 자가치유성 하이드로겔을 제작하였으나, 이에 제한되지 않는다.

[0043] 일 구체 예에서, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethylene glycol diacrylate, PEGDA)를 6 내지 14 % (v/v), 바람직하게는 8 내지 12 % (v/v), 더욱 바람직하게는 9 내지 11 % (v/v)의 농도로 포함할 수 있고, 폴리아크릴애시드 (Poly acrylic acid, PAA)를 4 내지 10% (w/v), 바람직하게는 5 내지 9% (w/v), 더욱 바람직하게는 6 내지 8% (w/v)의 농도로 포함할 수 있다.

[0044] 일 구체 예에서, 상기 오일상은 올리브유 또는 실리콘오일일 수 있으며, 바람직하게는 올리브유일 수 있다.

[0045] 일 구체 예에서, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔 전구체 용액과 오일상의 비율은 1:2 내지 1:20, 바람직하게는 1:3 내지

1:10, 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:6일 수 있다.

[0046] 일 구체 예에서, 전이금속이온 용액은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0047] 일 구체 예에서, 전이금속이온 용액은 0.05 내지 1 M, 바람직하게는 0.1 내지 1 M, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 M의 전이금속을 포함할 수 있다.

[0048] 전이금속이온 용액 내의 전이금속 농도가 0.1 M 이상에서는 농도와 상관없이 모든 하이드로겔 입자가 전이금속으로 포화되는 것을 확인하였으며, 1 M 이상의 농도에서는 상온에서 전이금속을, 전이금속이온 용액 내에 분산 또는 용해시키는데 어려움이 있을 수 있다.

[0049] 일 구체 예에서, 전이금속이 흡착된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/폴리아크릴애시드 (polyethylene glycol diacrylate/Poly acrylic acid, PEGDA/PAA) 하이드로겔이 분산된 폴리비닐알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)용액과 붕사(borax) 수용액의 부피비는 0.5:1 내지 1.5:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.2:1, 더욱 바람직하게는 0.9:1 내지 1.1:1일 수 있다.

[0050] 본 발명은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA)과 폴리아크릴애씨드(PAA) 기반의 하이드로겔을 폴리비닐알코올(PVA)과 붕사(Borax)와 함께 혼합하여 제작한 자가치유성 화학물질 센서에 관한 것이다.

[0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0052] **실시예 1: PEGDA/PAA 기반 하이드로겔 전구체 용액 준비**

[0053] 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 575(PEGDA 575, Sigma-Aldrich) 1mL와 분자량 ~450,000 폴리아크릴애씨드(PAA, Sigma-Aldrich) 0.5g, 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone(HOMPP, Sigma-Aldrich) 200 μL, 1N 수산화나트륨 용액 (NaOH, Sigma-Aldrich) 1.3 mL를 7.5mL의 증류수와 혼합하여 하이드로겔 전구체 용액을 준비한다.

[0054] **실시예 2: 광가교를 통한 PEGDA/PAA 하이드로겔 제작**

[0055] 실시예 1에서 준비한 전구체 용액을 올리브유와 1:5의 부피비로 혼합한 뒤 1초 간 vortex 하여 유화를 형성한다. 그리고 15분 간 UV를 조사하여 광가교를 진행한다. 제작한 하이드로겔 입자를 증류수로 washing 한 뒤 0.5 M의 전이금속이온 (Co^{2+} 또는 Cu^{2+}) 용액에 분산시켜 1시간 동안 보관한다. (도 1)

[0056] **실시예 3: 자가치유성 하이드로겔 제작**

[0057] 분자량 89,000 ~ 98,000의 폴리비닐알코올(PVA, Sigma-aldrich)을 90℃의 증류수에 녹여 10 % (w/w) PVA 수용액을 준비한다. 그리고 실시예 2의 전이금속이온이 흡착된 PEGDA/PAA 하이드로겔 입자를 PVA 용액에 분산시킨다. 이후 0.8 % (w/w)의 붕사(Borax, Sigma-aldrich) 수용액을 하이드로겔 입자를 포함한 PVA 용액과 1:1의 부피비로 혼합하여 자가치유성 하이드로겔 센서를 제작한다.

[0058] **실시예 4: 인장률 시험**

[0059] 만능재료시험기(UTM, universal testing machine)를 이용하여 수분함량 80% 자가치유성 하이드로겔의 인장률을 확인하였다. 그리고 절단 후 자가치유 정도에 따른 인장률을 확인하였다. 실험 결과 절단 전 및 10분 이상 자가치유 시 끊어지지 않고 UTM 한계치까지 늘어나는 것을 확인하였다. 3분 간 자가치유 시 약 초기 길이의 약 1200%까지 늘어나는 것을 확인하였다. (도 2)

[0060] 만능재료시험기(UTM, universal testing machine)를 이용하여 수분함량에 따른 인장률을 확인하였다. 실험 결과 수분함량 70%, 60%, 50%에서 각각 약 2200%, 900%, 600%까지 늘어나는 것을 확인하였다. 이는 수분 함량 70% 이하에서 급격하게 인장률이 감소하는 것으로 해석할 수 있다. (도 3) 수분 함량 75% 이상에서는 UTM 인장시험기의 한계치까지 겔이 끊어지지 않았다.

[0061] **실시예 5: 자가치유력 확인 실험**

[0062] 서로 다른 염료 (Toluidine Blue 및 Rhodamine B)로 염색한 자가치유성 하이드로겔을 연결하여 하나의 단위체로 합쳐지는 지 여부를 확인하였다. (도 4)

[0063] 자가치유성 하이드로겔을 절단 후 표면을 광학 현미경을 이용해 확인하여 시간에 따른 자가치유정도를 확인하였다. 실험 결과 5분 이상 자가치유 시 절단면에 의한 홈이 대부분 메워진 것을 확인할 수 있었다. (도 5)

[0064] **실시예 6: 소재에 따른 접착성 확인 실험**

[0065] 슬라이드 글라스와 서로 다른 무게 및 재질의 물체를 자가치유성 하이드로겔을 이용하여 부착한 뒤 30분 간 건조한다. 이후 슬라이드 글라스와 물체가 분리되는지 확인한다. 실험 결과 슬라이드 글라스 (13 g), 플라스틱 (15 g), 스티로폼 (25 g), 종이 박스 (32 g) 모두에서 부착된 상태를 유지하였다. (도 6)

[0066] **실시예 7: 액상의 화학물질 검출**

[0067] 실시예 3에 서술한 방식으로 하이드로겔 센서를 제작하여 1M의 NaOH 0.5mL 및 1M의 NH_4OH 0.5mL를 Co^{2+}가 흡착된 센서와 Cu^{2+}가 흡착된 센서에 각각 주입하여 5분 간 반응시켰다. 각 센서의 대조군에는 증류수 0.5mL를 주입하였다. 이 후 사진을 촬영하여 대조군과 실험군의 색을 비교하였다. (도 7) Co^{2+}가 흡착된 센서와 Cu^{2+}가 흡착된 센서 모두에서 NaOH 및 NH_4OH에서 색 변화가 일어났으며, 육안으로 확인이 가능하였다. 센서로서 충분히 활용할 수 있음이 확인되었다.

[0068] **실시예 8: 다양한 농도의 액상의 화학물질 검출**

[0069] 실시예 3에 서술한 방식으로 하이드로겔 센서를 제작하여 다양한 농도의 화학물질을 주입하였다. Co^{2+}가 흡착된 센서에는 NaOH 0.5mL를, Cu^{2+}가 흡착된 센서에는 NH_4OH 0.5mL를 주입하여 5분 간 반응시켰다. 이 후 사진을 촬영하여 농도 별 RGB 값을 비교하였다. 이 때 화학물질의 농도에 따라 RGB 값이 경향성을 갖고 변하는 것을 확인할 수 있었다. (도 8)

[0070] **실시예 9: 기상의 휘발성 화학물질 실시간 검출**

[0071] 반응 용기 내에 실시예 3의 방식으로 제작한 하이드로겔 입자를 삽입하고 NH_4OH를 증발시켜 50ppm의 농도를 조성하였다. 15분 간 하이드로겔의 색깔 변화를 실시간으로 촬영하고 RGB 값 변화를 분석하였다. 실험 결과 기상의 암모니아가 Cu^{2+}이온과 결합하여 점진적으로 하이드로겔 입자의 색깔이 변화하는 것을 확인할 수 있었다. (도 9)

[0072] **실시예 10: 화학물질 유출 모델링 실험**

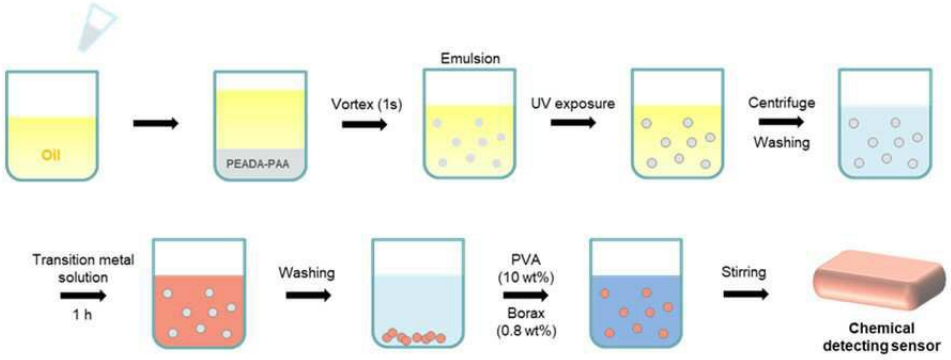
[0073] 고무 호스에 1 cm의 홈을 낸 뒤 5분 간 약 50 mL의 암모니아수를 흘려보냈다. 이 때 실시예 3에 서술한 방식으로 제작한 하이드로겔 센서로 고무 호스의 홈을 밀봉한 뒤 암모니아 검출 여부를 확인하였다. 암모니아 검출은 PEGDA-PAA 하이드로겔에 Cu^{2+}를 흡착시켜 진행하였다. 물과 암모니아수를 각각 흘려주었을 때를 비교한 사진을 보면, 암모니아수를 흘려주었을 경우에만 청록색의 센서가 파란색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. (도 10)

[0074] **실시예 11: 밀폐제(sealant)로써의 기능 실험**

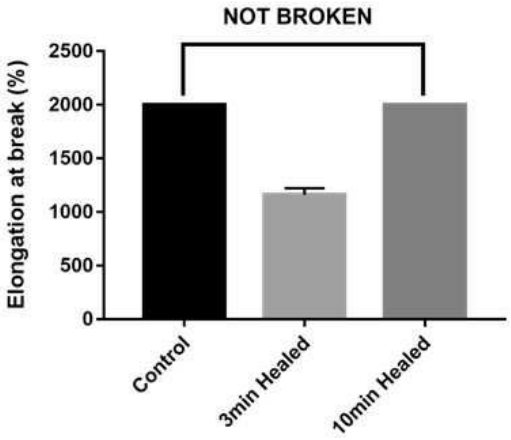
[0075] 실시예 10과 마찬가지로 홈을 낸 고무 호스를 실시예 3에 서술한 방식으로 제작한 하이드로겔 센서로 밀봉한 뒤 암모니아 수에 Rhodamine B를 혼합한 용액을 흘려주었다. 이 때 고무 호스의 홈 아래 거름 종이를 배치하여 변색 여부를 통해 유출 여부를 확인한다. 그 결과 하이드로겔 센서로 밀봉한 실험군에서는 암모니아 수가 유출되지 않고, 또한 하이드로겔이 흡수한 암모니아수에 의해 홈 부근의 PEGDA-PAA 하이드로겔의 색깔이 청록색에서 파란색으로 변한 것을 확인할 수 있었다. (도 11)

도면

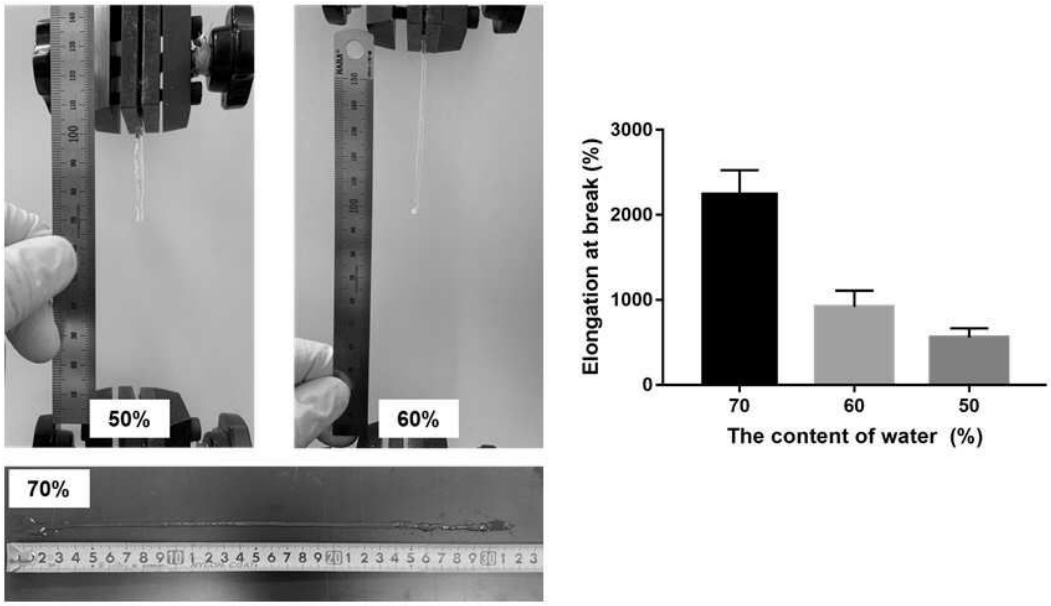
도면1


Oil
PEADA-PAA
Vortex (1s)
Emulsion
UV exposure
Centrifuge
Washing
Transition metal solution
1 h
Washing
PVA (10 wt%)
Borax (0.8 wt%)
Stirring
Chemical detecting sensor

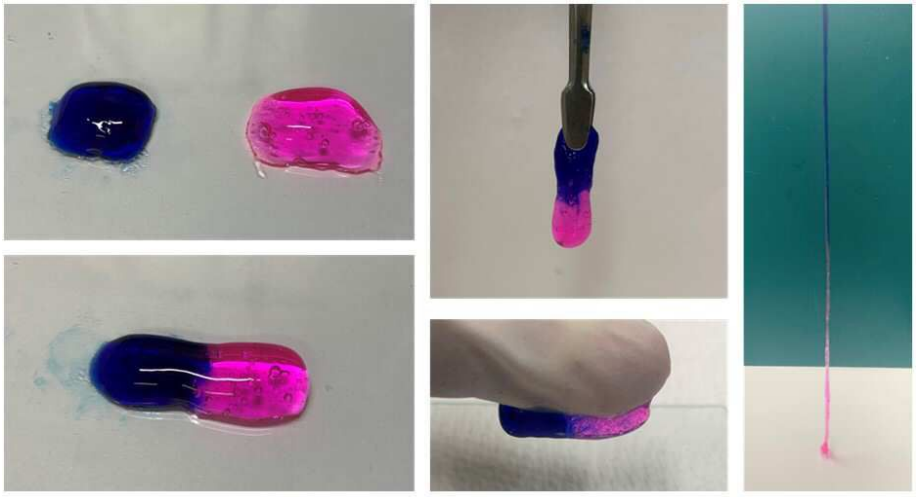
도면2


NOT BROKEN
Elongation at break (%)
2500
2000
1500
1000
500
0
Control
3min Healed
10min Healed

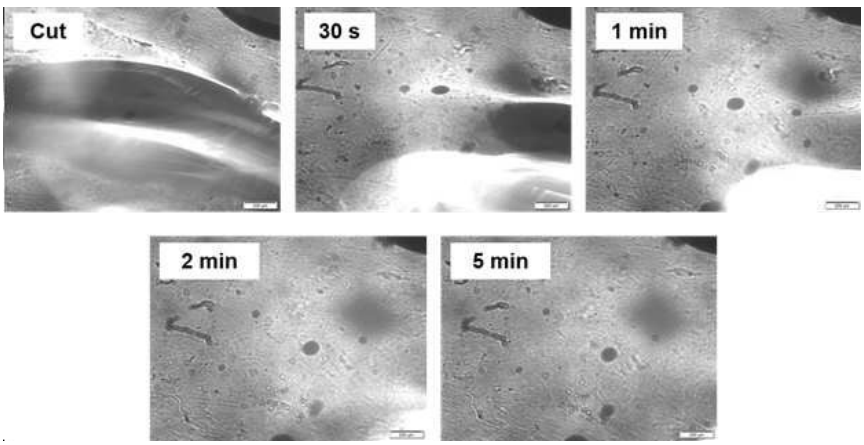
도면3


50%
60%
70%
Elongation at break (%)
3000
2000
1000
0
70
60
50
The content of water (%)

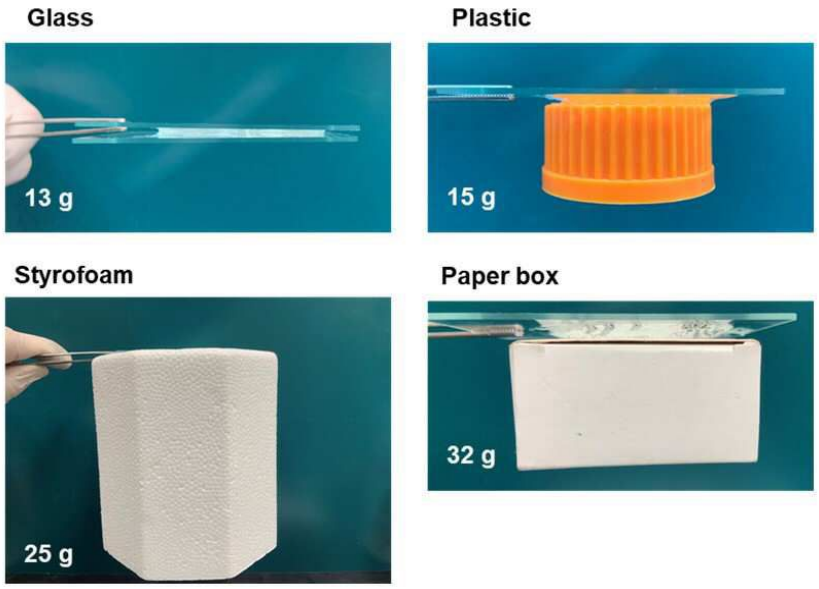
도면4



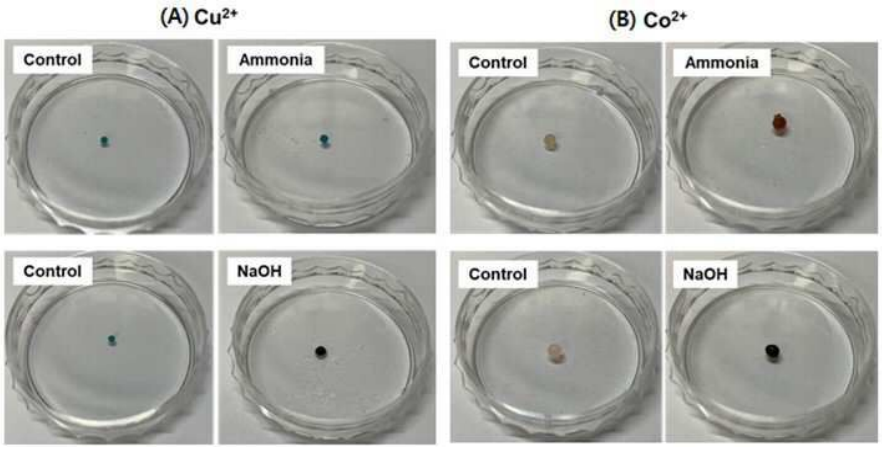
도면5


Cut
30 s
1 min
2 min
5 min

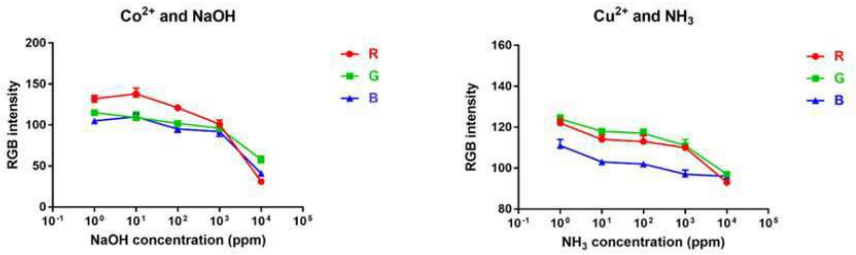
도면6


Glass
13 g
Plastic
15 g
Styrofoam
25 g
Paper box
32 g

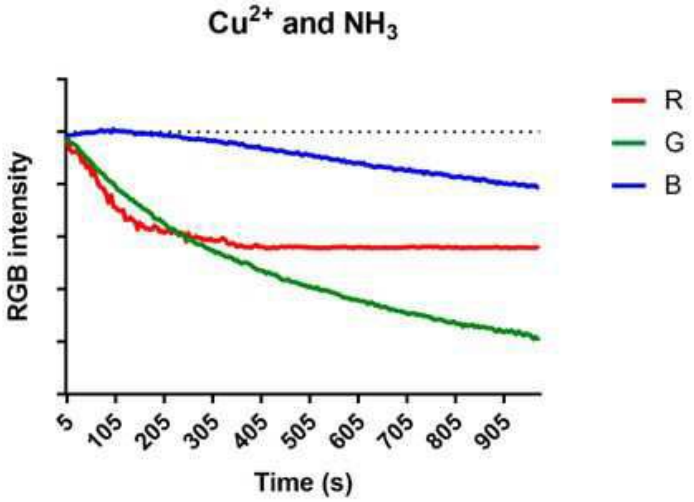
도면7


(A) Cu2+
(B) Co2+
Control
Ammonia
Control
Ammonia
Control
NaOH
Control
NaOH

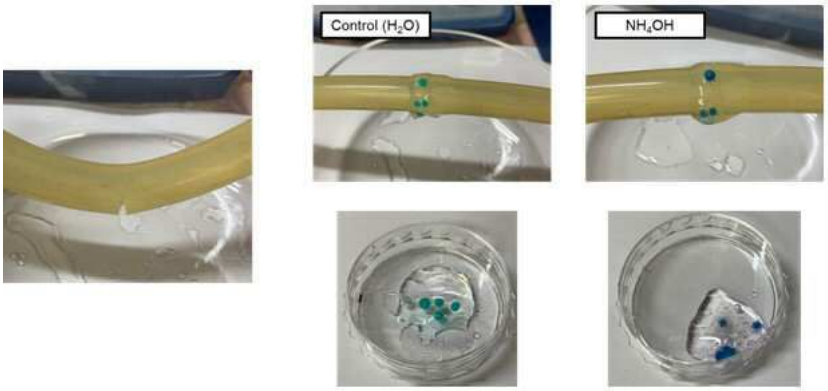
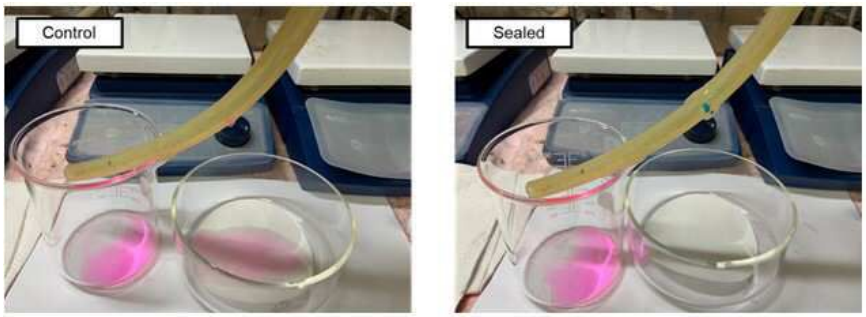
도면8


Co2+ and NaOH
RGB intensity
NaOH concentration (ppm)
R
G
B
Cu2+ and NH3
RGB intensity
NH3 concentration (ppm)
R
G
B

도면9



도면10



도면11