creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

하이드로젤과 폴리이미드의 물리적 접착과 오가노젤 이오닉 컨덕터의 3D printing 연구

Physical adhesion of hydrogel with polyimide and 3D-printing of organogel ionic conductor

2018 년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
한 상 욱

초 록

최근 플렉서블 디스플레이를 가진 디바이스가 시장에 공개되면서, 평면과 곡면 디스플레이 디바이스들이 대체될 것으로 예상되고 있다. 이러한 플렉서블 디스플레이는 접착제를 이용하여 폴리이미드 필름과 구조체를 이루는데, 이 때 접착제의 낮은 탄성으로 인해 디스플레이 패널의 소성변형이 나타나게 된다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 접착제를 탄성이 상대적으로 큰 오가노젤로 대체하고자 하였다. 이를 위해, 폴리이미드 필름과 아크릴아마이드 하이드로젤이 빠른 겔화를 통해 접착력이 증가함을 확인하여 새로운 접착 방법을 고안하였다. 이 접착 방법을 통해 필요 접착력의 10배에 달하는 1,000N/m의 접착력을 얻을 수 있었다. 이러한 접착의 메커니즘을 Gel permeation chromatography와 Fourier-transform infrared spectroscopy를 통해 분석하였다. 그리고 하이드로젤의 용매인 물을 증기압력이 낮은 유기용매인 Ethylene glycol로 치환하여 오가노젤을 합성하고, 같은 방법으로 폴리이미드에 접착하여 상온에서 안정적으로 존재하면서 폴리이미드와 구조체를 제작하였다. 이를 활용하여 3D printing을 통해 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)를 제작하고, 각각의 이온 도선이 개별적으로 작동함을 LED 점등을 통해 확인하였다.

주요어 : 하이드로젤, 하이드로젤 접착, 폴리이미드, 오가노젤, 이온 전도체, 3D 프린팅, 인쇄 회로 기판

학번 : 2016-20843

Abstract

Physical adhesion of hydrogel with polyimide and 3D-printing of organogel ionic conductor

Sanguk Han
Material Science and Engineering
The graduate school
Seoul National University

In recent years, as devices with flexible display are opened to public, flat and curved display devices are expected to be replaced. These flexible display panels are attached to polyimide base films with adhesive. When they are bent or rolled, adhesives with low elasticity cause plastic deformation and the attached panels are also deformed. In order to improve this phenomenon, I report strategies to adhere hydrogels to the polyimide and synthesize organogel which can be existed stable at room temperature. The polyimide film and hydrogels were adhered with fast gelation and their interfacial toughness was measured up to 1,000 N/m which is 10 times the required interfacial toughness. The mechanism of adhesion was analyzed by gel permeation

chromatography and Fourier-transform infrared spectroscopy. In addition, the organogel was synthesized with ethylene glycol which is an organic solvent having low vapor pressure and high polarity. Then the organogel was adhered to the polyimide by the same method. To take this advantage of this adhesion, flexible printed ionic circuit board(FPICB) was fabricated with 3D printing and each organogel ionic conductor could turn on the connected LED.

Keywords : Hydrogel, Adhesion of hydrogel, Polyimide, Organogel, Ionic conductor, 3D printing, Printed circuit board

Student number : 2016-20843

Contents

초록 ····· i
Abstract(영문) ····· ii
Figure set ····· vi
Table set ····· vii
1. Introduction
1.1 Hydrogel ····· 1
1.2 Adhesion of hydrogels ····· 3
1.3 3D printing of hydrogels ····· 7
2. Theoretical backgrounds
2.1 Effect of gelation rate on hydrogel physical adhesion ····· 11
2.2 Hydrogel ionic conductor ····· 14
2.3 Adhesion between polyimide and hydrogel ····· 16
2.4 3D printing methods-Digital Light Processing(DLP) ····· 18
3. Experimental
3.1 Peel test specimens synthesis ····· 21
3.2 90 degree peel test ····· 23
3.3 Gel permeation chromatography (GPC) ····· 24
3.4 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

..... 25
3.5 Organic solvent based gel(Organogel) 3D printing
..... 26
4. Results and discussion
4.1 Physical adhesion of hydrogels
4.1.1 Effects of initiators 30
4.1.2 Effect of mechanical properties 33
4.1.3 Gel permeation chromatography (GPC) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) 39
4.2 Organogel 3D printing
4.2.1 Mechanical properties and stability of organo-gel 44
4.2.2 Organogel Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB) 3D printing 47
5. Conclusion 51
6. References 53

Figure set

1.1 Tough hydrogel과 non-porous한 표면 간의 화학적 접착
1.2 시아노아크릴레이트 계열 접착제와 비용매(non-solvent)를 이용한 Tough hydrogel의 접착
1.3 Interpenetrating network(IPN) hydrogel의 3D printing
1.4 3D printing을 이용한 하이드로젤 이오닉 컨덕터와 strain 센서
2.1 Network imperfection에 따른 하이드로젤의 이차 결합(Secondary bond)의 차이
2.2 하이드로젤 이오닉 컨덕터 모식도
2.3 Digital Light Processing(DLP) 3D printing 모식도
3.1 Printed circuit board(PCB) 3D printing 모델링(단위 : mm)
3.2 이오닉 도선 회로도
4.1 겔화 속도에 따른 접착력 비교 그래프
4.2 AAm 농도와 가교제에 따른 하이드로젤의 Stress-strain 그래프
4.3 AAm 조성에 따른 접착
4.4 Tough hydrogel과 폴리이미드 필름의 접착
4.5 하이드로젤(Hydrogel)과 PI(Polyimide), 접합체(Composite)의 적외선 흡광 스펙트럼
4.6 오가노젤의 물성과 안정성 그래프

4.7 오가노젤과 폴리이미드의 접착
4.8 폴리이미드 위에 오가노젤을 3D printing하여 제작한 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)

Table set

4.1 GPC 분석을 통해 나타난 UV 출력에 따른 PAAm의 평균 분자량
4.2 하이드로젤(Hydrogel)과 PI(Polyimide), 접합체(Composite)의 적외선 흡광 스펙트럼 peak의 비교

1. Introduction

1.1 Hydrogel

하이드로젤은 친수성 고분자 사슬이 가교결합을 이루어, 물을 약 90% 내외로 포함하는 고분자 중합체이다. 많은 양의 물을 포함하는 하이드로젤은 대부분 투명하며, 잘 늘어나고, 탄성을 지닌다. 또한, 고분자 사슬의 종류에 따라 생체 재료로 이용될 수 있는 생체적합성이 존재하고, 이온이 들어갈 경우 전기적으로도 이용 가능하여 다양한 분야에서 활용 가능하다는 장점이 있다.[1-2]

이러한 하이드로젤이 활용되는 분야로, 이온을 포함한 하이드로젤의 경우 유전성 탄성체와 복합체를 형성하여 소프트 액추에이터 등으로 이용되기도 한다.[2] 또한 투명하고 신축성있는 하이드로젤 이오닉 터치 패널 또한 연구된 바 있다.[3] 고분자 사슬의 종류에 따라, pH, 온도 등 주변 환경에 따라 감응하는 반응성 하이드로젤은 소프트 로보틱스 등으로 연구되고 있다.[4-6]

하이드로젤은 고분자 사슬의 가교결합으로 만들어지기 때문에, 탄성을 지니지만 탄성 계수가 10~100kPa 정도로 낮고, fracture energy가 약 10~1000 J/m^2 로 쉽게 찢어질 수 있는 단점이 존재한다. 이러한 이유로 하이드로젤의 물성을 강화하기 위한 연구가 진행되고 있다. Sun, Jeong-Yun, et al. 연구진은 Acrylamide의 화학 가교결합과 Alginate의 이온 가교 결합이 복합적으로 존재하는 Tough hydrogel을 개발하여, 탄성 계수는 약 100kPa, fracture energy는 9000 J/m^{2}에 해당한다.[7]

이러한 물성의 증진 외에도, Yuk, Hyunwoo, et al. 연구진은 하이드로젤과 탄성체의 화학적 접착 연구를 통해 Ecoflex를 하이드로젤에 코팅하여 하이드로젤의 증발이 일어나지 않도록 하는 연구를 발

표하였다.[8] 그 외의 연구에서는 흡습성(hygroscopic)이 있는 금속염을 첨가하여 증발을 억제하기도 하였다.[9] 이처럼 하이드로젤의 한계점을 개선하는 연구가 진행되면서, 점차 하이드로젤의 활용 분야가 넓어지고 있다.

1.2 Adhesions of hydrogels

하이드로젤은 다양한 기능성을 지닐 수 있는 재료이지만, 이러한 기능성은 다른 재료들과 복합체를 형성해야 비로소 충분히 발휘할 수 있다.[2] 그러나, 하이드로젤을 이루는 고분자 사슬의 친수성이 강하고, 표면의 물기가 존재하여 접착이 어렵다는 단점이 존재한다. 이러한 이유로, 하이드로젤을 화학적으로 접착하는 연구가 진행되고 있다.

먼저, Yuk, Hyunwoo, et al. 연구진은 non-porous한 표면에 Trimethoxysilyl propyl methacrylate(TMSPMA)를 처리하여 tough hydrogel의 Acrylamide 단량체 작용기가 화학적으로 결합하게 만드는 연구를 진행하였다. 이 연구로, 일반적인 Acrylamide 하이드로젤의 interfacial toughness가 약 24J/m^2에 이르는 데 반해, Tough hydrogel은 내부 Alginate 이온 가교 결합의 energy dissipation 효과로 인해 interfacial toughness가 약 1000J/m^2을 상회하였다.[10]

같은 연구진에서 porous한 표면에는 Benzophenone의 triple state를 이용하여 tough hydrogel의 Acrylamide 단량체 작용기가 라디칼에 의해 결합하도록 하는 연구를 진행하였다. 이 연구는 탄성체와 같은 고분자 중합체에도 하이드로젤을 강하게 접착시킬 수 있다는 의의가 있다.[8]

이러한 연구들은 모두 화학적인 접착으로, Benzophenone과 TMSPMA의 경우, 독성 물질로 생체 재료로 활용이 불가능하고, porosity에 따라 다른 방법을 취해야 한다는 단점이 있다. 그러나 하이드로젤은 위에서 언급한 바와 같이 표면의 물기로 인해 물리적인 접착을 이루기 어렵기 때문에 주로 이와 같은 화학적인 접착이 연구되고 있다.

일반적으로 쓰이는 접착제는 에폭시, 아크릴레이트 등을 이용하여,

분자간 반데르발스 힘을 이용하여 접착된다. 반데르발스 힘은 화학적 결합에 비해 약하지만, 반데르발스 힘을 나타내는 분자가 많아질수록 반데르발스 힘 또한 화학적 결합력만큼 강한 힘을 나타낼 수 있다. 또한, 물체 표면의 공극에 접착제가 들어가면서 굳게 되어 못과 같이 고정됨으로써 더 강한 접착력이 나타나게 된다.[11]

Wirthl, Daniela, et al. 연구진은 이러한 물리적 접착력을 이용하기 위하여, 시아노아크릴레이트 계열 접착제를 비용매(nonsolvent)에 분산시켜 tough hydrogel과 탄성체, 가죽, 금속 등 접착 표면에 적용하였다. 이를 통해, 물리적 접착력으로 약 2000J/m^2의 interfacial toughness를 나타냈다.[12] 이와 같이 물리적 접착 또한 화학적 접착만큼 강한 접착력을 나타낼 수 있지만, 접착제 층이 새롭게 추가되지 않는 이상 화학적 접착 이외에 하이드로젤을 접착할 수 있는 연구가 존재하지 않는다.

본 연구에서는, 플렉서블 디스플레이와 보호필름인 폴리이미드 필름 간 접착에 이용되는 접착제를 오가노젤의 접착으로 대체할 것이다. 접착제의 낮은 탄성으로 인해 나타나는 디스플레이 패널의 변형을 막기 위하여, 이를 탄성이 상대적으로 높은 오가노젤을 접착하고자 한다. 먼저 하이드로젤의 접착 방법을 고안하고 이를 오가노젤로 대체함으로써, 패널의 변형을 막고 상온에서 안정적으로 존재할 수 있도록 한다.

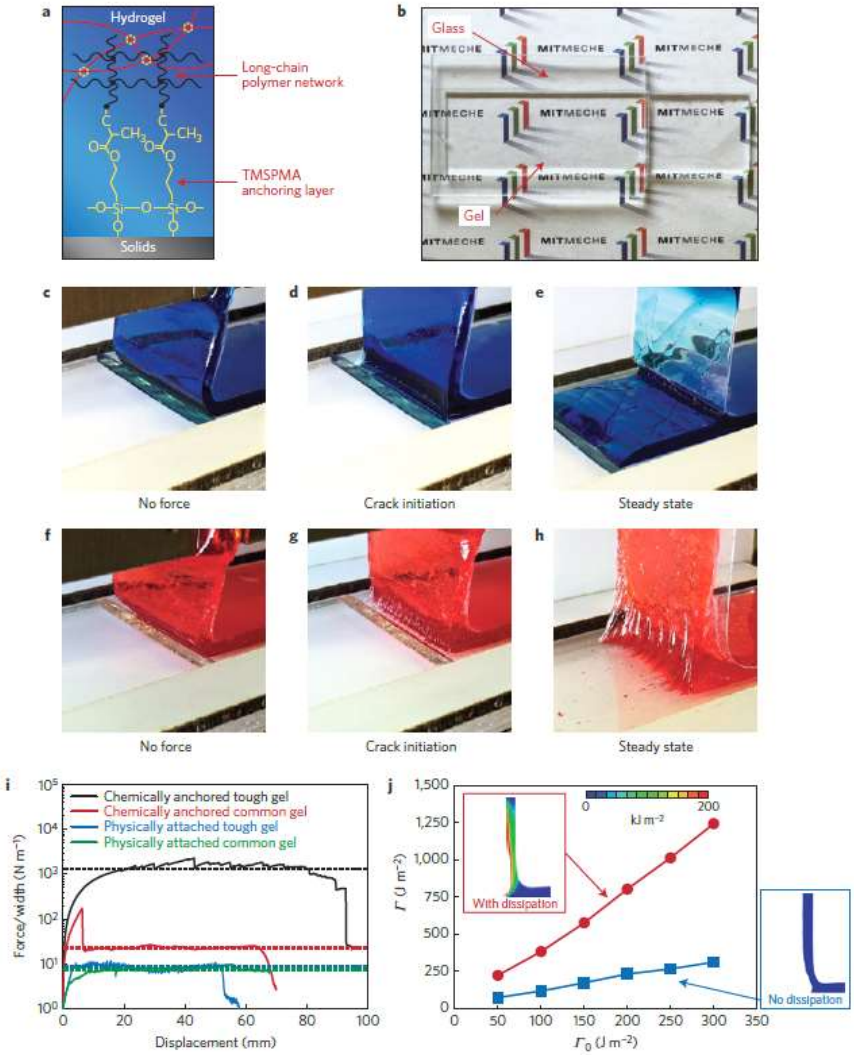

그림 1.1 Tough hydrogel과 non-porous한 표면 간의 화학적 접착[10]

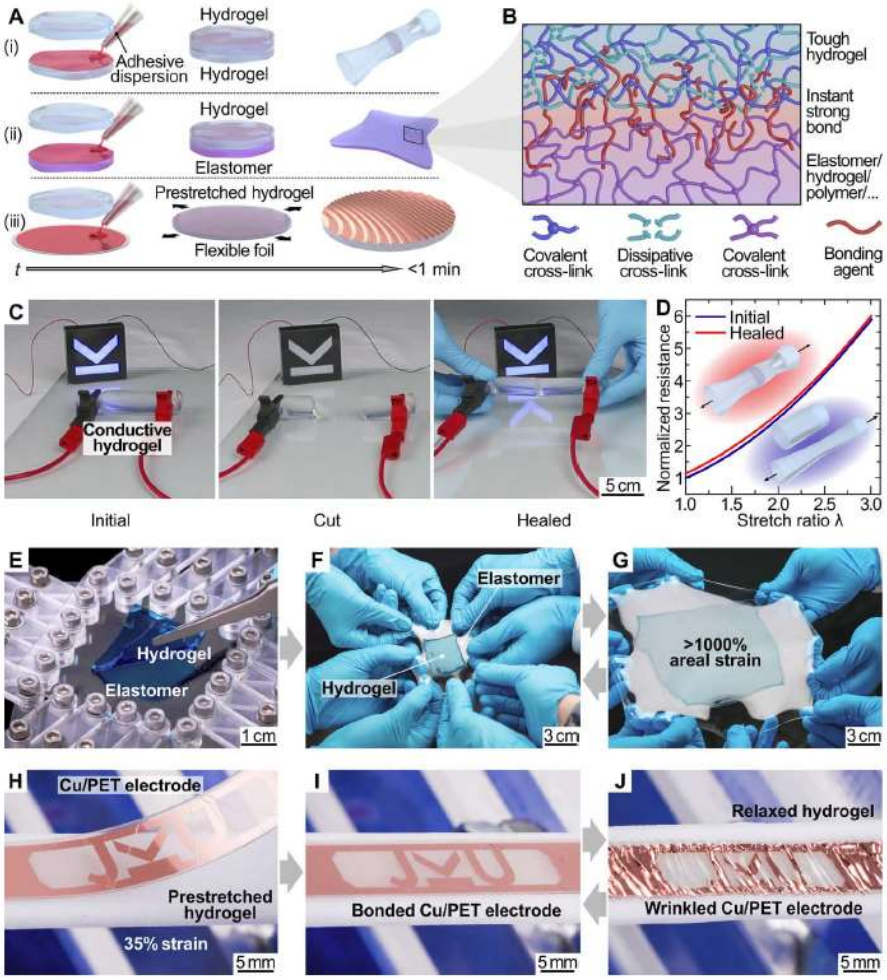

그림 1.2 시아노아크릴레이트 계열 접착제와 비용매(non-solvent)를 이용한 Tough hydrogel의 접착[12]

1.3 3D printing of hydrogels

3D printing 기술이 다방면으로 발전하고 있는 가운데, 그 재료로서 하이드로젤 또한 3D printing 재료로써 이용되고 있다. 하이드로젤은 생체재료로 활용되기 좋은 재료이기 때문에, 인공 귀와 같이 생체 내 특정 형태로 이식해야 하는 경우 또는 세포 배양 시 필요한 3차원 구조체를 3d printing을 통해 제작하는 연구가 활발하게 이뤄지고 있다.[13-15] 특히, 기존의 하이드로젤을 3D printing하는 방법은 이미 다양하게 이뤄지고 있으나, 하이드로젤의 물성이 약하고 상온에서 안정성이 떨어지는 단점이 존재하여 이를 개선하기 위한 연구도 동시에 진행되고 있다.

Hong, Sungmin, et al. 연구진은 생체 적용이 가능하고 기존의 하이드로젤에 비해 물성이 강한 Poly (ethylene glycol) (PEG)와 alginate를 혼합한 interpenetrating network (IPN) 구조의 하이드로젤을 3D printing한 연구를 발표하였다. 3D printing은 바늘을 통해 경화되기 전 하이드로젤 용액을 분출하고, UV 경화를 통해 완성한다. 이 연구를 통해 Fracture energy가 약 1500J/m에 해당하고 stretchable하며, 세포의 viability가 약 70%에 달하는 하이드로젤을 귀, 코와 같이 인체의 형태로 모사할 수 있었다.[14]

생체재료 뿐 만 아니라, 소프트 컨덕터로서 활용하기 위한 연구도 존재한다. Tian, Kevin, et al. 연구진은 하이드로젤을 이오닉 컨덕터로 이용하기 위하여 Lithium chloride(LiCl)과 광 개시제를 첨가한 Acrylamide(AAm) 하이드로젤을 UV 경화를 통해 3D printing하였다. 그 후 Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 와 결합하여 투명하고 전도성이 존재하는 복합체를 제작하였다. 이를 통해 Strain에 따른 저항 변화를 측정하여 저항 변화 기반 strain 센서를 제작하여 소프트하고 투명한 컨덕터를 3D printing할 수 있음을 보였다.[15]

이와 같이 하이드로젤 3D printing은 다양한 분야에서 연구되고 있으며,그 분야를 더욱 확장하고 있다. 이 연구에서는 이오닉 컨덕터로 이용하기 위한 기존 하이드로젤이 상온에서 증발하여 안정성이 떨어진다는 단점을 개선하기 위하여, 하이드로젤의 용매인 물을 유기용매로 치환하여 증발량을 줄인 오가노젤을 3D printing으로 합성하고자 한다.

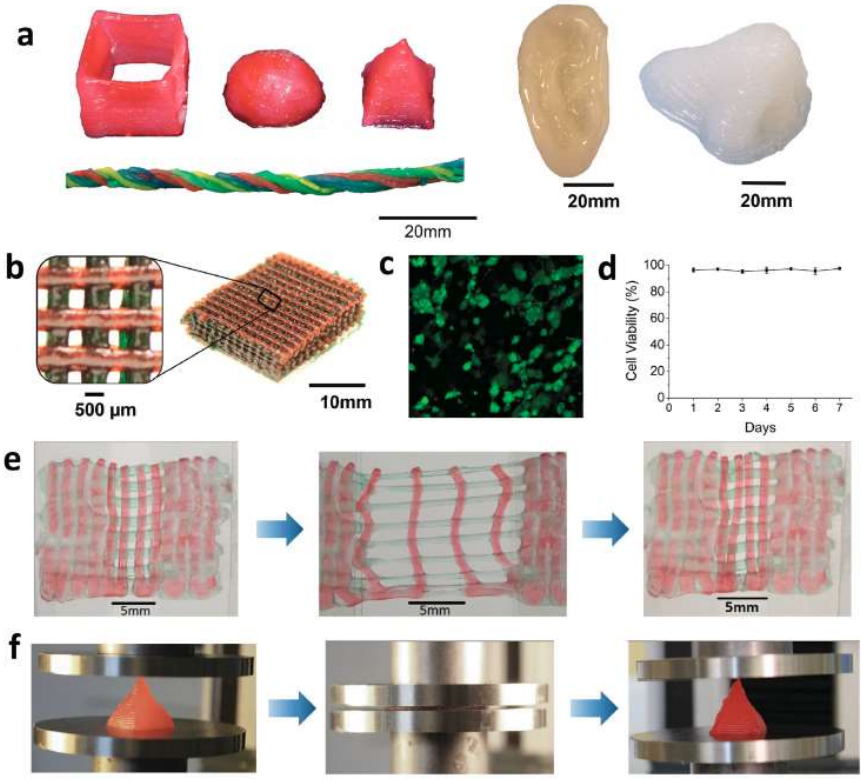

그림 1.3 Interpenetrating network(IPN) hydrogel의 3D printing[14]

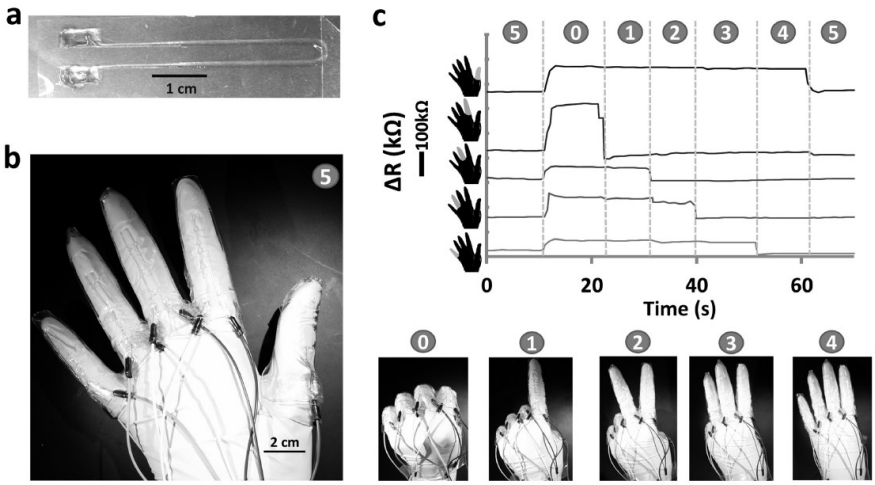

그림 1.4 3D printing을 이용한 하이드로젤 이오닉 컨덕터와 strain 센서[15]

2. Theoretical backgrounds

2.1 Effect of gelation rate on hydrogel physical adhesion

고분자의 라디칼중합 과정에서 평균 사슬 길이는 다음 식으로 결정된다.[16]

$$v = \left[\frac{k_p}{2(f k_d k_t)^{1/2}} \right] \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \qquad \text{----------(2.1)}$$

v : the average kinetic chain length

k_p : the rate of constants for propagation

k_i : the rate of constants for initiator

k_t : the rate of constants for termination

f : the efficiency of initiation by the initiator

[I] : the initial concentration of the initiator

[M] : the initial concentration of the monomer

UV 365nm에서 라디칼을 형성하는 개시제인 Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP) 의 경우, 같은 양을 넣더라도 UV의 세기에 따라 겔화 속도가 달라진다. 또는 열 개시제 Ammonium persulfate(APS)는 가속제 Tetramethylethylenediamine(TEMED) 양에 따라 겔화 속도가 결정된다.

따라서, UV 세기를 강하게 하거나, TEMED를 늘려 겔화 속도를 증가시키는 것은, 식 (2.1)에서 f를 증가시키는 것과 같다. 이로 인해, 평균 사슬 길이는 감소하게 된다.

한편, 하이드로젤의 Network imperfection은 다음의 식과 상관관계를 갖는다.[16]

$$(1-2M_c/M) \qquad \text{-------(2.2)}$$

M_c : the average molecular weight per crosslinked unit

M : the average molecular weight of the network chains

(2.2)의 식에서 만약 전체 고분자가 완벽한 network를 이룰 경우 (M=∞), 1에 가까워지며, 전체 고분자의 network가 불완전한 부분이 생길 경우 1보다 작아진다.

위에서 언급한 평균 사슬 길이가 감소하여 평균 분자량(M)이 감소하면, 식 (2.2)의 값이 감소하게 된다. 이는 network imperfection이 증가함을 의미하여 고분자 사슬 내에 말단기(end group)의 증가를 의미한다.

그림 2.1 에 나타난 (a)와 (b)는 network imperfection 차이에 따른 말단기의 차이와 표면과의 이차 결합(Secondary bonds)의 차이를 나타낸 것이다. 이차 결합은 Van der Waals force, Hydrogen bond 등이 있다. 증가한 말단기로 인해 하이드로젤과 표면 사이의 이차 결합이 증가하고, 이는 접착력의 증가로 이어진다. 따라서 이 연구에서는 겔화 속도에 따른 고분자의 평균 분자량을 측정하고, 접착력을 측정하였을 때 위와 같은 상관관계를 나타내고자 한다.

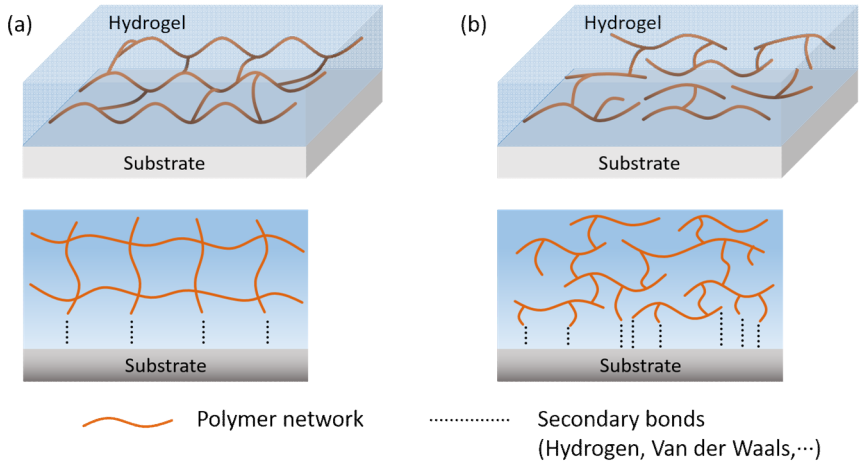

그림 2.1 Network imperfection에 따른 하이드로젤의 이차 결합 (Secondary bond)의 차이

2.2 Hydrogel ionic conductor

하이드로젤 이오닉 컨덕터는 하이드로젤의 용매인 물에 이온을 녹여 합성한 하이드로젤로, 이온을 녹인 용액이 이온의 이동에 따라 전류가 흐르는 것처럼 하이드로젤 또한 젤 내부의 이온의 이동에 따라 전류가 흐를 수 있는 성질을 이용한다. 기존의 전자공학(electronics)에서 이용하는 컨덕터의 경우 신축성이 떨어지고 투명하지 않지만, 하이드로젤 이오닉 컨덕터는 투명하면서도 신축성이 크다는 장점을 지닌다.

Keplinger, Christoph, et al. 연구진은 하이드로젤 이오닉 컨덕터의 이러한 장점을 활용하여, 신축성 절연체인 VHB(3M)와 구조체를 제작하고 액추에이팅을 구현하였다. 이를 통해 하이드로젤 이오닉 컨덕터가 10kHz 이상의 주파수와 10kV 이상의 전압까지 견딜 수 있음을 보였다. 특히, 이온의 electrical double layer 형성을 통해 계면에서 전기화학반응이 일어나지 않음을 증명하였다.[2]

또한, Kim, Chong-Chan, et al. 연구진은 하이드로젤 이오닉 컨덕터를 이용하여 하이드로젤 이오닉 터치패널을 구현하였다. 이는 전류가 흐르는 하이드로젤에 손가락이 닿을 시, 새로운 캐패시터(capacitor)가 회로에 형성됨과 같은 효과를 나타내서 이 때의 전류의 변화를 감지하고 그 위치를 인지하였다. 이는 기존의 단단하거나 신축성이 없는 터치패널과 달리, 투명도를 유지하면서도 잘 늘어날 수 있는 하이드로젤의 장점을 계승한 새로운 터치패널을 구현했다는 의의가 있다.[3]

이와 같이, 투명하고 신축성이 뛰어난 하이드로젤 이오닉 컨덕터는 활용 범위가 넓고 발전 가능성이 높다. 이 연구에서는 오가노젤 이오닉 컨덕터를 합성하여 하이드로젤이 가지는 한계를 극복하여 더욱 그 범위를 넓히고자 하였다.

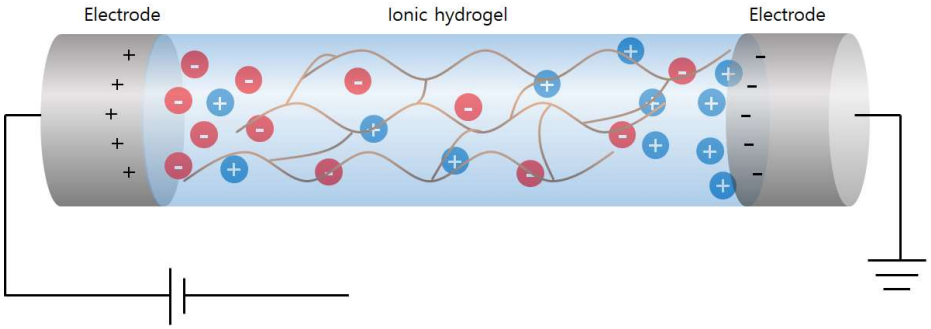

그림 2.2 하이드로젤 이오닉 컨덕터 모식도

2.3 Adhesion between polyimide and hydrogel

폴리이미드는 imide 단량체가 중합된 고분자재료로, 내열성, 내화학성, 우수한 기계적 성질을 지닌다. 대표적인 폴리이미드 제품으로는 pyromellitic dianhydride 과 4,4′-oxydianiline 의 중합체인 Kapton(DuPont)과, biphenyl tetracarboxylic dianhydride 단량체로 만들어지는 Upilex(UBE)가 있다. [17]

폴리이미드는 위와 같은 우수한 성질을 지녀, 전자 산업 분야에서 다양하게 활용된다. 일반적으로는 구리 도선과 함께 Flexible Printed Circuit Board(FPCB)로 이용되며, 반도체의 passivation 막 또는 플렉시블 디스플레이의 보호필름으로도 활용되고 있다.[18]

내화학성이 강한 만큼, 폴리이미드는 반응성이 거의 없고 안정적이기 때문에, 위와 같이 활용되기 위해서는 화학적인 접착보다 물리적인 접착을 통해 복합체를 이룬다. 일반적인 접착제를 이용하거나, 폴리이미드 필름 표면에 Oxygen plasma 처리를 통해 젖음 현상을 증가시켜 금속과의 접착력을 증진시키는 연구가 존재한다.[19]

반면, 폴리이미드와 하이드로젤을 접착하는 연구는 진행되지 않았다. 일반적으로 폴리이미드는 전자 산업 분야에 이용되지만, 하이드로젤을 전자 산업 분야에서 활용하고 있지 않기 때문이다. 그러나 물이 아닌 유기용매 기반 오가노젤을 합성한다면 하이드로젤의 안정성을 개선할 수 있기 때문에, 앞으로의 전자 산업에도 충분히 이오닉 컨덕터가 활용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 하이드로젤 자체의 접착성을 이용할 것이다. 일반적으로 다양한 용도로 사용되는 접착제인 Pressure sensitive adhesive(PSA)는 acrylate 계열 접착제로, 닿는 면적에 가해지는 압력에 따라 접착력이 영향을 받는 특징이 있다. 이러한 접착제들은 대체로 경화가 이뤄지고 난 후에는 연신률이 낮고 탄성이 거의 존재하지

않기 때문에, 구부리거나 말았을 때 PSA의 비복원성으로 인해 접착면과 접착제의 소성변형이 증가한다. [20]

그러나 하이드로젤은 탄성을 지니기 때문에, 접착성만 주어진다면 PSA를 대체할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 폴리이미드에 적용되는 접착제를 하이드로젤로 대체할 경우 접착과 동시에 이오닉 컨덕터로써도 활용될 수 있다.

이 연구에서는 하이드로젤을 폴리이미드에 접착하여 그 접착력을 확인하고, 안정성을 증진시킨 오가노젤의 접착가능성을 확인한다. 또한, 폴리이미드 상에 3D printing을 통해 FPCB의 구리 도선을 오가노젤 이오닉 컨덕터로 대체한 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)을 제작하여 오가노젤 이오닉 컨덕터의 활용 가능성을 확인할 것이다.

2.4 3D printing methods-Digital Light Processing(DLP)

3D printing 방식은 매우 다양하게 존재하지만, 대표적으로 Stereolithography(SLP), Digital Light Processing(DLP), Fused Deposition Modeling(FDM) 3가지 방식이 존재한다. SLP와 DLP 방식은 광경화성 수지를 이용하여, 3D 모델링을 수많은 층으로 나눈 후, 층별로 Laser 또는 UV를 통해 경화시키는 방식이다. FDM은 열가소성 수지를 사출하여 맨 아래층부터 쌓아 올리는 방식이다.[21]

이 중, 실험에 사용할 DLP 방식 3D printing은 가장 오래된 방식에 해당한다. 광경화성 수지를 이용한다는 점에서 SLA 방식과 비슷하지만, SLA는 기존의 모형이 그대로 출력이 되는 반면, DLP는 모형이 거꾸로 매달려 출력이 된다는 차이점이 있다. 또한, DLP는 본래 디지털 광원 처리의 의미로, 일반적으로 영상 프로젝터에 사용되는 기술이다. 이 기술은 Digital micro-mirror device(DMD)를 이용하는데, 이는 수많은 알루미늄 마이크로미러가 전기적 입력 값에 반응하여 원하는 형태의 광을 조사한다. [22]

DLP 방식의 3D printing 방식은 다음과 같은 절차를 거친다. 3D 모델링을 통해 프로그램 상에 3D 모델을 입력하면, 입력된 모델은 바닥면과 평행하게 수많은 층으로 나뉜다.(Slicing) 그 후, 광경화성 수지 용액을 3D printer의 chamber에 충분히 채운 뒤 프린팅을 시작한다. 거꾸로 매달려있는 stage가 chamber의 바닥면 사이에 한 층만큼 거리를 남긴 채로 내려오면, 광원에서 나온 빛이 DLP 프로젝터를 통해 특정 형태의 광을 chamber 바닥면에 비추면서 수지를 경화시킨다. 설정한 시간이 지나면 다시 stage는 상승 후 또 한 층만큼 간격을 조절한 후, 다음 층에 대한 광을 비추며 3D printing을 진행한다.

DLP 방식은 면 단위로 수지가 경화되기 때문에 속도가 빠르며, 해상도가 뛰어나다는 장점이 있다. 그러나 FDM에 비하면 원료가 상대적으로 많이 들고, SLA에 비하면 해상도가 떨어지기 때문에, 필요에 따라 적합한 방식의 3D printing을 선택하는 것이 중요하다.

하이드로젤은 FDM으로 제작하기에는 물성이 약하여 형태를 유지하기 어렵고, 열경화성으로 경화시키기 어려운 점이 있다. 따라서 이 실험에서는 광 개시제를 이용할 것이며, 일반적으로 광 개시제를 이용하기 위해서는 SLA나 DLP 방식을 이용해야 하는데 그 중, DLP 방식을 이용하고자 한다.

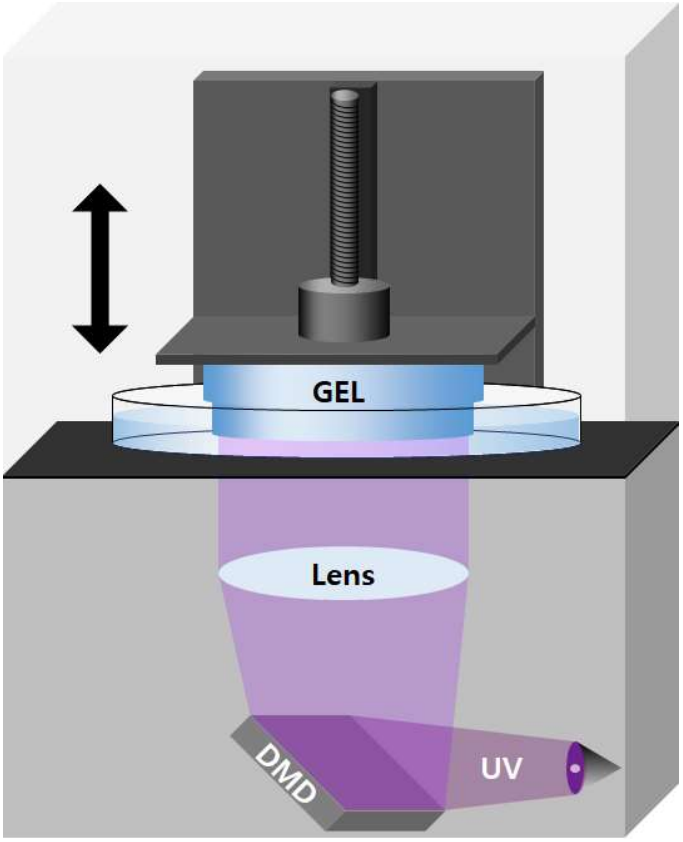

그림 2.3 Digital Light Processing(DLP) 3D printing 모식도

3. Experimental

3.1 Peel test specimens synthesis

본 연구에서는 Acrylamide 하이드로젤과 오가노젤을 제작하여 접착력을 비교하였다. 각 젤의 단량체는 Acrylamide(AAm; Sigma, A8887), 가교제는 N,N′-Methylenebisacrylamide(MBAA; Sigma, M7279), 개시제는 (1) Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP; TCI, L0290), (2) Ammonium persulfate(APS; Sigma, A3678)와 가속제 Tetramethylethylenediamine(TEMED; Sigma, T7024)를 이용한다. 그리고 폴리이미드 필름은 Upilex (UBE)를 이용한다.

먼저 하이드로젤은 단량체 AAm을 물에 녹여 3M 몰농도 수용액을 만든다. 그리고 가교제 MBAA는 단량체 질량 대비 0.1wt%, 개시제는 LAP의 경우 0.3wt%를 단량체 수용액에 녹인다. 개시제를 APS와 TEMED를 이용한 경우, APS는 단량체 질량 대비 1wt%, TEMED는 0.5, 1, 5wt%를 녹여 가속제를 통해 겔화 속도를 조절하였다.

Tough hydrogel의 경우, AAm은 1.77M 몰농도, Sodium alginate(Sigma, A2033)는 단량체 질량 대비 12.5wt%, MBAA는 단량체 질량 대비 0.06wt%, Calcium sulfate(CaSO4; Sigma, C3771)은 Sodium alginate 질량 대비 16.8wt%, 개시제인 Irgacure 2959(Sigma, 410896)는 단량체 질량 대비 0.1wt%를 녹인다.

오가노젤은 Ethylene glycol(EG) 용매를 이용한다. AAm을 EG에 4M 몰농도로 녹인 후, MBAA는 단량체 질량 대비 0.3wt%, LAP는 단량체 질량 대비 0.3wt%로 녹인다.

하이드로젤의 물성에 따른 접착력을 알아보기 위해, 단량체 AAm와 가교제 MBAA의 농도를 조절하였다. AAm이 4M 몰농도인 경우

MBAA는 0.05wt%, AAm이 5M 몰농도인 경우 MBAA는 0.04wt%를 녹인다.

아크릴판을 이용하여 30 × 100 × 3 mm^3 크기의 몰드를 제작한 후, 몰드 바닥에는 접착제를 이용하여 폴리이미드 필름을 붙인다. 몰드에 위에서 제조한 용액을 붓고, Dimethyldichlorosilane으로 소수성 코팅을 한 유리판을 덮는다. 개시제를 LAP로 이용한 경우 365nm UV 챔버(UVP, CL-1000)에 30분간 처리하며, 소형 UV 램프(UVP, UVGL-25)를 이용하는 경우 거리를 조절하여 30분간 처리한다. 개시제가 APS인 경우, 상온에서 2시간 처리한다. Tough hydrogel은 빛을 차단하여 1시간동안 이온 가교 결합을 먼저 진행한 후, 365nm UV 챔버를 이용하여 1시간을 처리하였다.

겔화가 완료된 시편의 유리판을 열고, 접착 테스트에서 하이드로젤이 늘어나면서 생기는 오차를 줄이기 위하여 하이드로젤 윗부분에 30 × 100 × 0.1 mm^3 크기의 PET 필름을 접착제를 이용하여 붙인다.

3.2 90 degree peel test

90° 박리 시험은 접착 시편이 박리되는 과정에서, 박리되는 물질에 접착면의 수직 방향으로 힘이 작용하도록 유지하면서 박리하는 시험이다. 하이드로젤 박리 시험을 진행할 경우, 젤이 늘어남에 따라 시편이 끊어지거나 측정상 오차가 발생하는 것을 예방하기 위해, 하이드로젤 시편 표면에 PET film과 같이 인장성이 없고 유연한 재료를 붙여서 진행한다.

먼저 Mechanical test apparatus(instron®, 3342 machine)에 90° 박리 지그(instron®, 2820-035)를 설치한다. 그 후, 박리 지그에 PET 필름을 붙인 하이드로젤 시편을 박리 도중 시편이 지그에서 떨어지지 않도록 잘 고정한다. 시편의 크기는 30 × 100 × 3 mm^3 이며, 100mm 길이 방향으로 젤을 박리시킨다. 이 때, 한 쪽 끝 30mm 가량을 미리 표면과 박리시킨 후, 아크릴 판으로 만든 몰드를 붙여 젤을 당기는 부분에 고정시킨다. 박리 면에 수직한 방향으로 젤을 잡아당기는 속도는 30mm/min 로 설정하였고, 최대 박리 길이는 70mm이다.

접착력은 시편의 박리 면적에 해당하는 일을 단면 면적인 30 × 3 mm^2 으로 나눈 값으로, 측정한 힘을 시편 너비인 3mm로 나눠서 다음과 같이 계산한다.

$$\frac{F \times x}{x \times d} = \frac{F}{d}\,(J/m^2 \text{ or } N/m)$$

F = 측정된 힘

x = 박리 길이

d = 시편의 너비

3.3 Gel permeation chromatography (GPC)

Gel permeation chromatography(GPC)는 고분자 물질의 평균 분자량과 분자량 분포를 알아내기 위한 크로마토그래피로, 물질의 크기에 따라 젤 칼럼(column)을 통과하는 속도가 다른 점을 이용한다.

이 실험에서는 Polyacrylamide(PAAm)를 합성하는 과정에서 광개시제를 이용하였을 때, UV 세기를 조절하여 중합속도를 조절하고 이에 따른 분자량의 차이가 어떻게 나타나는지 알아보고자 하였다.

PAAm을 합성하기 위해, Acrylamide(AAm; Sigma, A8887) 0.5g을 물 20ml에 녹인 후, 개시제인 Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP; TCI, L0290)를 AAm의 0.3wt%만큼 수용액에 녹였다. 그리고 2개의 용액 중 1개는 4W 출력의 소형 UV 램프(UVP, UVGL-25)를, 나머지 1개는 8W 출력의 UV 챔버(UVP, CL-1000)를 이용하여 365nm UV를 30분 동안 조사하여 중합하였다.

사용된 GPC 기기는 Thermo Dionex HPLC Ultimate3000 RI System(USA, Thermo) 이며, 칼럼은 Waters Ultrahydrogel 120, 500, 1000 3개의 Column 을 Serial 로 연결하여 사용하였다. 고분자 물질을 칼럼에서 용리시킬 때 이용하는 용리제는 Sodium azide 0.1M 수용액을 사용하였다. 중합한 PAAm 용액 10-100μl를 40℃ 의 온도에서 주입하여 크로마토그래피를 진행하였다. 실험 결과는 Chromeleon 6.8 Extension-pack 소프트웨어를 이용하였다.

3.4 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

하이드로젤과 폴리이미드(PI) 사이의 접착이 화학적 결합이 아니라 물리적 결합임을 증명하기 위해서는, 하이드로젤과 PI 사이 계면에 작용기가 생성되지 않았음을 보여야 한다. 이를 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR)을 통해 작용기의 생성 유무를 확인하고자 하였다.

FTIR은 시료에 적외선을 비춘 후, 시료 내 쌍극자 모멘트의 운동을 통해 나타나는 흡수 스펙트럼을 분석하는 방법이다. 이를 통해 나타나는 Peak를 분석하여 물질을 확인하거나 작용기를 분석할 수 있다.

이 실험에서는 Acrylamide(AAm) 3M 몰농도의 하이드로젤과 PI, 그리고 PI 위에 AAm 하이드로젤을 빠른 겔화로 접착한 시편 총 세 가지를 감쇄전반사(ATR) 방법을 통해 분석한다. 각 재료는 위의 3.1에서 설명한 재료와 같다. AAm 3M 몰농도의 하이드로젤은 AAm 3M 몰농도의 용액에 가교제인 N,N′-Methylenebisacrylamide(MBAA)를 단량체 질량 대비 0.1wt%, 개시제인 Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP)를 단량체 질량 대비 0.3wt% 녹인다.

FTIR 기기는 Nicolet iS 10 Spectrometer (USA, Thermo)를 이용하였고, ATR 분석 시 이용된 프리즘 물질은 Zinc Selenide(ZnSe)이다. 하이드로젤과 PI의 접합체는 하이드로젤을 반사면으로 하여 분석하였다. 각 시료의 흡광 스펙트럼을 기기를 통해 구한 후, 하이드로젤과 PI의 Peak과 접합체의 Peak를 비교하여 새로운 Peak가 나타났는지 분석하였다.

3.5 Organic solvent based gel(Organogel) 3D printing

기존의 단량체인 AAm과 가교제 MBAA, 개시제 LAP를 녹이기 위해서는, 물과 같이 극성이 큰 용매여야 하며 상온에서 안정성을 지니기 위해 증기압력이 낮아야 한다. 이에 적합한 용매로 Ethylene glycol(EG; Daejung, 4026-4400)을 이용하였다. EG는 증기압력이 물의 약 1/300에 해당하며, 극성이 커서 위에서 언급한 재료를 모두 녹일 수 있다.

단량체, 가교제, 개시제 모두 Peel test 시편 합성에서 이용한 것과 같은 물질을 사용한다. 그리고 이온 전류가 흐를 수 있도록 염화 리튬 (LiCl; Sigma, L4408)을 사용하며, 산란광에 의한 겔화를 막을 수 있도록 Ecamsule (Sigma, 55901)을 사용한다.

단량체인 AAm은 4M 몰농도로, LiCl은 0.5M 몰농도로 EG에 녹인 후, MBAA는 단량체 질량 대비 0.3wt%, 개시제인 LAP는 단량체 질량 대비 0.1wt%, Ecamsule은 단량체 질량 대비 0.02wt%를 용액에 녹인다.

3D 프린터는 DLP 3d 프린터(Illuminaid, Litho 3D printer)를 이용한다. 100W의 metal-halide 램프를 이용하며, x, y, z축 해상도는 50 μm이다. 프린터의 Stage에 폴리이미드 film을 부착하고, 챔버에 충분한 용액을 붓는다. 그 후, Flexible Printed Circuit Board(FPCB)의 구리 도선을 오가노젤 이오닉 컨덕터로 대체한 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)를 3D STL 파일로 형태를 구현하여 프린팅을 진행한다. FPICB는 각 이오닉 컨덕터 도선의 폭이 1mm, 간격이 1mm이며 두께는 0.25mm이다. 처음 세 층은 7.5초 동안 UV를 적용하고, 그 후의 모든 층에 대해서 3초씩 UV를 적용하는 단계를 설정한다.

프린팅이 완료된 FPICB는 총 6개의 오가노젤 이오닉 도선에 5mm 규격의 LED를 구리 테이프를 이용하여 부착하고, 반대쪽에는 전압을 걸어줄 수 있도록 한다. 전압은 Function generator(Agilent, 33612A)와 High-voltage power amplifier(Trek, 30/20A)를 이용하여 그림 3.3과 같이 이오닉 도선 회로를 연결한다. 그리고 전압을 6개의 도선에 각각 연결하면서, 도선에 연결된 LED에 점등이 되는지 확인한다. 전압은 3V ~ 675V 범위에서 걸어주며, AC인 경우 1Hz의 주파수를 이용하고, DC 또한 확인한다.

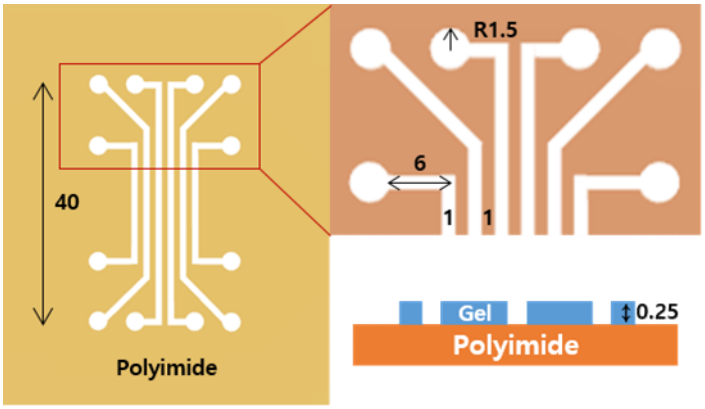

그림 3.1 Printed circuit board(PCB) 3D printing 모델링(단위 : mm)

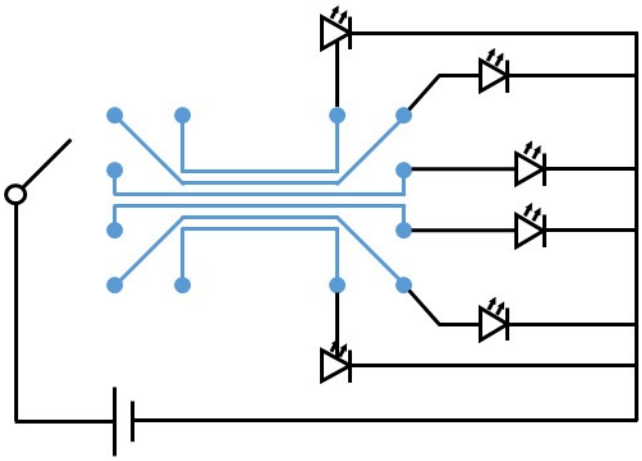

그림 3.2 이오닉 도선 회로도

4. Results and discussion

4.1 Physical adhesion of hydrogels

4.1.1 Effects of initiators

본 연구에서 사용한 개시제는 열 개시제인 Ammonium persulfate(APS)와 광 개시제인 Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP)이다. APS를 이용할 때는 겔화 속도를 조절하기 위하여 가속제 Tetramethylethylenediamine(TEMED)를 함께 사용하였다.

APS를 개시제로 이용할 경우, TEMED의 양을 조절하여 하이드로젤의 겔화 속도를 조절하였다. LAP를 개시제로 이용할 경우, UV 출력이 다른 UV 광원을 이용하여 LAP에 가해지는 에너지를 조절하였다. 이를 통해 겔화 속도에 따른 접착력을 확인하였다.

개시제가 APS인 경우 TEMED의 양이 증가함에 따라 접착력이 증가함을 확인하였다.(그림 4.1 (a)) 특히, TEMED가 단량체 대비 0.5wt%가 들어간 경우 접착력이 거의 보이지 않았지만, 단량체 대비 5wt%가 들어간 경우 TEMED를 섞자마자 겔화가 진행되면서 빠른 겔화가 진행되었고, 접착력이 0.5wt% 시편에 비해 약 6배 높게 나타났다.

또한, 개시제가 LAP인 경우 같은 조성의 하이드로젤 임에도 불구하고, UV 광원이 4W인 시편은 접착력이 약 20N/m로 거의 나타나지 않았지만, UV 광원이 8W인 시편의 접착력은 약 200N/m로 약 10배 강하게 나타났다.(그림 4.1 (b))

이 실험을 통해, 접착에 영향을 미치는 요인이 어떤 것인지 알아볼 수 있다. LAP를 이용한 시편에서는 UV를 이용하지만, APS와 TEMED를 이용한 실험에서 UV광을 사용하지 않아도 접착력이 증가하였기 때문에, 접착에 UV광이 영향을 미치지 않았음을 알 수 있

다. 또한, 개시제의 종류에 영향을 받지 않았기 때문에 개시제로 인한 화학적 결합이 아님을 알 수 있다.

만약 두 개시제 모두 화학적 반응을 통해 결합이 이뤄지는 것이라면, APS와 TEMED를 이용했을 때 TEMED의 양에 관계없이 접착이 이뤄져야 하며, LAP 또한 조성이 동일하기 때문에 UV 광의 power에 관계없이 접착이 이뤄져야 한다. 그러나 TEMED 양에 따라, UV 광의 power에 따라 접착력이 다르게 나타났기 때문에, 두 개시제 모두 화학적 결합을 이루지 않는다고 유추할 수 있다.

따라서 TEMED와 UV광으로 인해 영향을 받는 겔화 속도와, 이로 인한 하이드로젤 내부 사슬의 변화가 주된 접착의 원인이라고 할 수 있다. 빠른 겔화를 통해 하이드로젤 고분자 사슬의 길이가 짧아지고, 이로 인해 말단그룹이 증가하면서 접착력이 증가할 것을 예상할 수 있다.

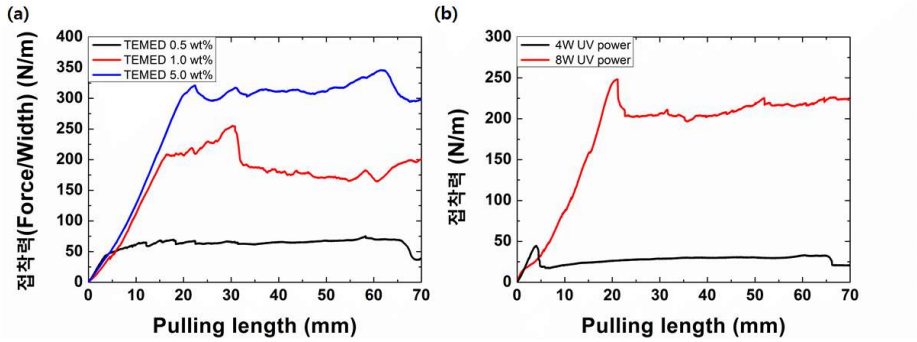

그림 4.1 겔화 속도에 따른 접착력 비교 그래프 (a) APS 개시제를 이용했을 때, TEMED 양에 따른 AAm 하이드로젤과 폴리이미드 필름 사이의 접착력 그래프
(b) LAP 개시제를 이용했을 때, UV power 차이에 따른 AAm 하이드로젤과 폴리이미드 필름 사이의 접착력 그래프

4.1.2 Effect of mechanical properties

Yuk, Hyunwoo, et al. 연구진은 같은 접착 메커니즘 일지라도, Acrylamide(AAm) 하이드로젤에 비해, Alginate의 이오닉 가교결합이 추가된 Tough hydrogel을 적용했을 때 매우 강한 접착력이 나타난다는 연구를 발표하였다. 이는 박리 과정에서 하이드로젤 내부에서 나타나는 Energy dissipation에 의해 나타나는 효과로, 하이드로젤의 toughness가 클수록 더 강한 접착력이 나타날 수 있음을 의미한다.[8]

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_D$$

Γ : Total interfacial toughness of the hydrogel-solid bonding

Γ_0 : Intrinsic work of the scission between an chemical anchored layer and polymer chains

Γ_D : The energy dissipation by the hydrogel deformation

이와 같은 영향을 알아보기 위하여, 먼저 AAm 하이드로젤의 단량체와 가교제의 양을 조절하여 물성을 조절하고, 접착력을 비교하였다. 이 때, 개시제 LAP의 양은 단량체 대비 0.3wt%로 고정하였고, UV 출력 및 시간 또한 동일하게 유지하였다.

AAm의 농도를 3M, 4M, 5M로 조절하여 하이드로젤을 합성한 후 인장시험을 진행한 결과, AAm 농도가 증가할수록 최대 strain 값은 감소하였지만 tensile modulus와 toughness가 증가하였다.

이러한 물성을 지니는 하이드로젤을 이용하여, 폴리이미드 필름과 접착력을 시험해본 결과, AAm 농도가 높은 시편이 더 강한 접착력을 나타냈다. 이는 박리 과정에서 하이드로젤 내부 결합이 끊어짐에 따라 접착에 가해지는 에너지를 흡수하기 때문에, toughness가 높은

시편에서 더 높은 접착력이 나타났다고 할 수 있다.

$$\Gamma = \delta + \Gamma_D$$

Γ : Total interfacial toughness of the hydrogel-solid bonding

δ : Intrinsic work of the scission between an anchored layer and polymer chains with Van der Waals forces

Γ_D : The energy dissipation by the hydrogel deformation

물론, 이는 표면과 하이드로젤이 AAm의 농도에 상관없이 충분한 접착을 이루고 있다는 가정을 해야 한다. AAm의 농도가 늘었으므로, 늘어난 농도만큼 말단기 또한 증가하기 때문에 표면과의 접착력 또한 증가할 것이다. 즉, Γ_D 뿐만 아니라 δ 또한 증가하기 때문에 δ의 영향을 독립적으로 고려할 수 있는 시험에서 물성과 접착력의 정량적인 관계를 밝힐 수 있을 것이다.

또한, tough hydrogel에도 빠른 겔화를 통한 물리적 접착을 적용할 수 있는지 알아보기 위하여, tough hydrogel과 PI의 접착 실험을 진행하였다. Tough hydrogel은 이온 가교 결합과 화학 가교 결합이 동시에 존재한다. 이를 빠른 겔화를 통해 접착하기 위하여 이온 가교 결합을 먼저 진행한 후, 강한 UV를 통해 화학 가교 결합이 이뤄지도록 합성하였다.

그 결과, 그림 4.6과 같이 AAm 하이드로젤보다 매우 강한 접착력이 나타났다. 특히, 접착면에 물을 뿌려도 접착력을 충분히 유지할 수 있었으며(그림 4.6의 (b)) 상온에서 3일이 지난 후에도 접착력을 유지하였다(그림 4.6의 (c),(d)). 이를 90° 박리 시험을 통해 정량적인 접착력을 구하고자 하였으나, 박리 시험 중 PI와 tough hydrogel 간 접착력이 매우 강한 나머지, 접착제로 접착시킨 PET film과 tough hydrogel이 먼저 떨어져 정량적인 접착력을 구할 수 없었다.

이는 그림 4.4에서 정량적인 데이터가 나타난 AAm 5M 몰농도의 하이드로젤의 접착력보다 더욱 강한 접착력을 나타냄을 의미한다. 이를 통해, 빠른 겔화를 통해 tough hydrogel의 물리적 접착이 가능하며, 특히 AAm 하이드로젤과 다르게 상온에서 습도에 상관없이 안정적으로 접착을 유지할 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

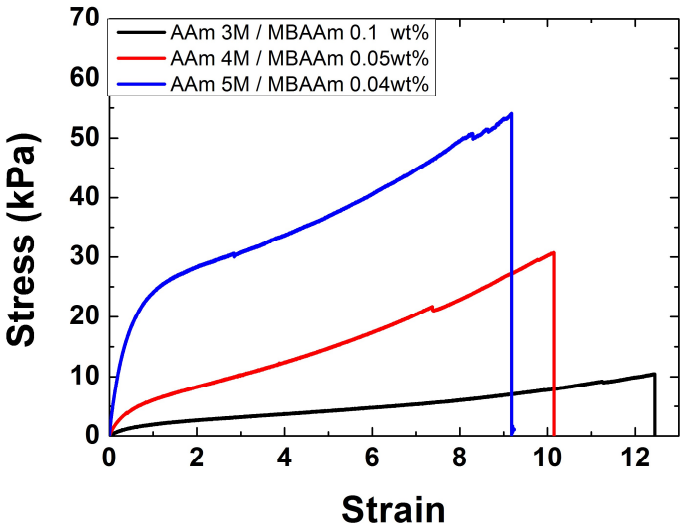

그림 4.2 AAm 농도와 가교제에 따른 하이드로젤의 Stress-strain 그래프

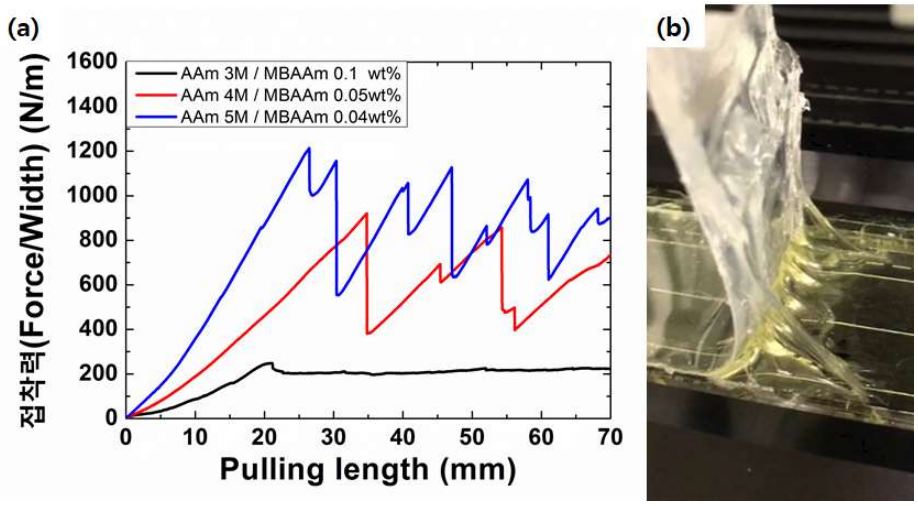

그림 4.3 AAm 조성에 따른 접착 (a) AAm 농도와 가교제에 따른 하이드로젤과 폴리이미드 필름 사이의 접착력 그래프 (b) AAm 5M 몰농도의 하이드로젤과 폴리이미드 필름의 접착 계면 사진

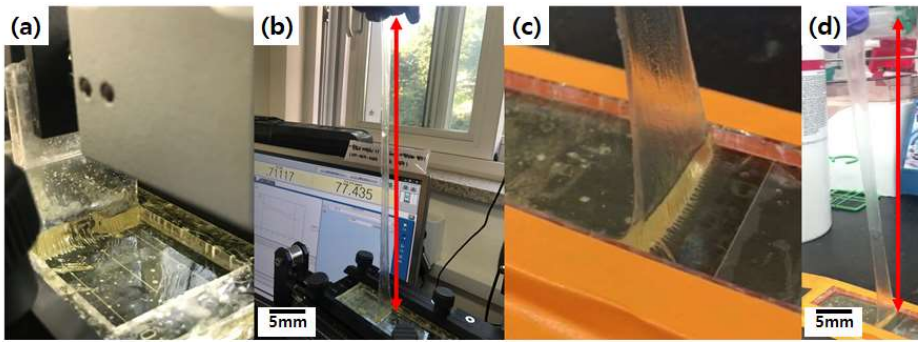

그림 4.4 Tough hydrogel과 폴리이미드 필름의 접착
(a) 접착 계면 사진 (b) 접착 계면에 물을 뿌린 후 잡아당긴 모습
(c) 상온에서 3일 후 접착 계면 (d) 상온에서 3일 후 잡아당긴 모습

4.1.3 Gel permeation chromatography (GPC) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

GPC 실험에서는 동량의 Acrylamide(AAm)를 녹인 수용액에 AAm의 0.3wt%에 해당하는 LAP를 넣은 후, 4W 출력의 UV광과 8W 출력의 UV광으로 중합 속도를 조절하여 두 종류의 Polyacrylamide (PAAm)를 제작하였다. 그 후, GPC를 통해 두 시편의 분자량을 분석하였다.

각 PAAm의 중합 속도는 8W 출력의 UV광에 개시했을 때 4W 출력의 UV광에 개시했을 때 보다 더 빠를 것으로 예상했다. 그 결과, 표 (4.1)과 같이 4W 출력의 UV광 시편이 상대적으로 빠르게 중합된 8W 출력의 UV광 시편보다 수 평균 분자량(M_n)은 약 7배, 무게 평균 분자량(M_w)은 약 6배, Z 평균 분자량(M_z)은 약 4.7배 크게 나타났다.

광 개시제를 이용할 경우, 적정 파장의 광이 특정 에너지 이상으로 가해졌을 때 개시된다. 따라서 광 에너지의 세기가 강해질수록, 고분자 합성 용액 내의 개시되는 개시제의 양이 더 많아지기 때문에 중합 속도가 빨라지게 된다. 그러나, 동시에 많은 양의 개시제가 개시될 경우, 같은 양의 단량체에서 고분자 사슬의 개수가 증가하기 때문에 분자량은 감소하게 된다.이는 위의 식 (2.1)의 k_i 또는 f를 UV 세기로 조절한 것과 같다.

따라서 강한 출력의 UV를 조사한 시편의 고분자 사슬 길이가 줄어들기 때문에 GPC 결과와 같이 분자량이 더 작게 나타났다고 할 수 있다. 이러한 결과로, 식 (2.2)의 M이 감소하여 고분자 내의 network imperfection이 증가했을 것이며, 고분자 내 말단기가 증가했을 것이라고 예측할 수 있다.

GPC 측정 결과를 통해, 고분자 중합 과정에서 개시제가 개시되는

양을 늘릴수록, 예를 들어 광 개시제의 경우 UV의 세기를 증가시킬수록, 고분자 사슬의 길이가 짧아지고 말단기가 증가함을 알 수 있다. 따라서 고분자의 가교결합이 이뤄지는 AAm 하이드로젤의 경우 또한 같은 과정에서 말단기가 증가할 것이며, 이로 인해 젤 표면의 Van der Waals 힘 또한 증가할 것이라고 유추할 수 있다.

그리고 이러한 결과를 뒷받침하기 위하여, 하이드로젤과 폴리이미드(PI) 사이에 화학적 결합이 존재하지 않음을 FTIR 실험을 통해 알아보았다. FTIR 실험에서는 AAm 3M 몰농도의 하이드로젤과 PI, 그리고 빠른 겔화를 통해 만든 두 재료의 접합체를 기기를 통해 적외선 흡광 스펙트럼을 나타냈다. 각 시편당 2번의 실험을 반복하고, 접합체의 peak이 하이드로젤과 PI의 peak과 겹치지 않는 새로운 peak일 경우 하이드로젤과 PI 계면에서 새로운 작용기가 생성된 것으로 판단하였다.

그 결과, 접합체(Composite)에서 나타난 peak 모두 하이드로젤 또는 PI의 peak에 나타난 peak과 동일하였으며, 새롭게 나타난 peak는 존재하지 않았다. 따라서 빠른 겔화를 통해 나타난 하이드로젤과 PI의 접착은 화학적 결합이 아닌 물리적 접착임을 알 수 있다.

Molecular weight \ UV power	4W UV (Da)	8W UV (Da)
Number average molecular weight	1030666	142244
Weight average molecular weight	1675144	283627
Z average molecular weight	2171380	461668
Z+1 average molecular weight	2506511	654590

표 4.1 GPC 분석을 통해 나타난 UV 출력에 따른 PAAm의 평균 분자량

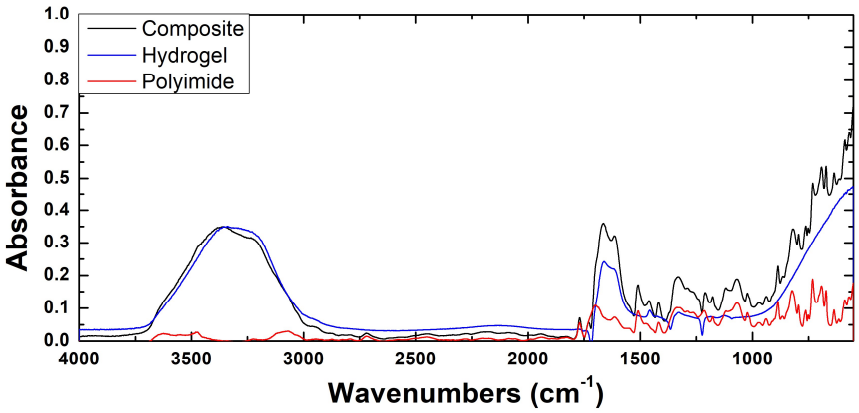

그림 4.5 하이드로젤(Hydrogel)과 PI(Polyimide), 접합체(Composite)의 적외선 흡광 스펙트럼

	Hydrogel	Polyimide	Composite
Peak Wavenumbers (cm^{-1})		588.45	587.75
		614.74	
		636.39	636.03
		671.95	671.95
		692.21	692.18
		731.92	731.24
		751.52	
		762.51	762.19
		794.96	794.55
		823.26	818.78
		866.93	
		886.8	886.41
		939.69	
		972.95	
		1022.71	
		1068.91	1069.59
		1177.32	
		1215.43	1210.59
	1329.16		1331.01
		1336.22	
		1418.42	1418.76
	1457.42		
		1508.56	1509.42
		1615.41	
	1660.58		1663.66
		1700.99	
		1770.23	1770.19
		2451.86	
		2720.03	
		3067.9	
	3339.08		3359.48
		3479.98	

표 4.2 하이드로젤(Hydrogel)과 PI(Polyimide), 접합체(Composite)의 적외선 흡광 스펙트럼 peak의 비교

4.2 Organogel 3D printing

4.2.1 Mechanical properties and stability of organogel

이 연구에서는 물이 아닌 유기용매를 포함하는 겔, 가교된 고분자를 organogel(오가노젤)이라고 한다. 용매를 물에서 유기용매로 교체하고, 기존의 하이드로젤을 합성할 때 사용한 단량체와 가교제, 개시제를 이용하기 위해서는, 각각을 녹일 수 있는 극성이 높은 유기용매를 이용해야 하며, 상온에서 증발에 대한 안정성을 가지기 위하여 증기압력이 낮아야 한다.

이러한 조건을 가지는 용매 중, Ethylene glycol(EG)를 이용하였다. EG의 증기압력은 0.06 mmHg (20 °C)로 물의 증기압력의 약 1/300에 해당하여 상온에서 증발하는 양이 매우 적다. 또한, 극성이 높기 때문에 단량체 Acrylamide(AAm), 가교제 N N′-methylenebisacrylamide(MBAA), 개시제 Lithium phenyl-2 4 6-trimethylbenzoylphosphinate(LAP), 그리고 이온으로 작용하는 Lithium Chloride(LiCl)를 모두 녹일 수 있었다.

같은 AAm 몰농도를 지니지만, MBAA의 조성은 다르게 제작되었는데, 이는 용매의 변경에 의해 합성 과정 중 하이드로젤과 같은 정도의 물성을 지니기 위해서 MBAA의 양이 하이드로젤보다 더 많이 필요했기 때문이다. 이로 인해 오가노젤의 MBAA 양은 하이드로젤의 약 6배 더 많이 들어갔다.

3D printing에서는 젤이 거꾸로 매달려서 출력되기 때문에, AAm 하이드로젤과 같은 충분한 modulus가 필요하다. 따라서 이렇게 합성한 EG 기반 오가노젤의 물성을 측정하기 위해 Tensile test를 진행한 결과, 그림 4.6 (a) 와 같이 나타났다.

같은 AAm 몰농도의 하이드로젤과 비교했을 때, tensile modulus는 오가노젤이 더 크지만, 하이드로젤에 비해 stretchability가 약 절

반정도로 떨어졌다. 이는 가교제인 MBAA의 양이 하이드로젤보다 더 많기 때문에 나타난 것으로 유추할 수 있다. 하지만 약 5배까지 늘어날 수 있기 때문에, stretchability 또한 3D printing 및 응용에 충분히 활용할 수 있는 측정값이라고 할 수 있다.

이러한 오가노젤이 증발에 대해 안정성을 가질 수 있는지 측정하기 위하여 증발 실험을 진행하였다.(그림 4.6 (b)) 약 12℃ 온도의 진공 상태에서 오가노젤과 하이드로젤을 72시간 방치하였다. 그 결과, 24시간 후 하이드로젤은 모든 용매가 증발하였지만 오가노젤은 전체 질량의 약 90%를 유지하고 있었으며, 72시간이 지났음에도 불구하고 80%의 질량을 유지하였다. 특히, EG와 LiCl은 흡습성을 지니기 때문에 상온 상압의 환경에서는 공기 중 수분을 흡수하여 질량이 줄어들지 않아 더욱 안정적으로 존재할 수 있다.

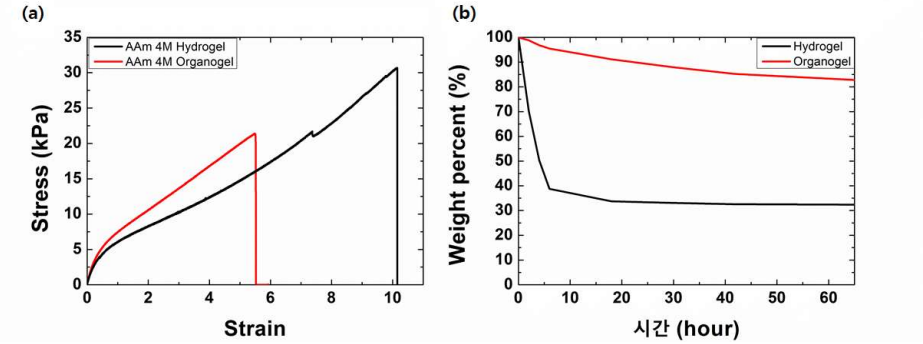

그림 4.6 오가노젤의 물성과 안정성 그래프 (a) AAm 4M 농도의 하이드로젤과 오가노젤의 Stress-strain 그래프 (b) 진공 상태의 12℃ 온도에서 하이드로젤과 오가노젤의 증발량 그래프

4.2.2 Organogel Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB) 3D printing

Flexible Printed Circuit Board(FPCB)는 Flexible 회로의 소형화와 경량화, 제작의 단순화라는 장점을 가진 기판으로, 일반적으로 폴리이미드 필름(PI)에 구리 도선을 접착제를 통해 접착하거나 열을 이용하여 압착하는 방식으로 제작된다. 이 실험에서는 구리 도선을 이오닉 컨덕터 역할을 할 수 있는 LiCl이 포함된 오가노젤로, 접착은 빠른 겔화를 통해 나타나는 물리적 접착으로 대체하여 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)를 제작하고자 하였다.

먼저, 빠른 겔화를 통해 접착이 이뤄지는 메커니즘이 오가노젤에도 적용이 가능한지 알아보기 위하여 오가노젤과 PI의 접착 실험을 진행하였다. 그 결과, 그림 4.7과 같이 약한 UV를 가하여 느리게 겔화를 진행한 시편보다 강한 UV를 가하여 빠르게 겔화를 진행한 시편의 접착력이 약 2배 강하게 나타났다. 이러한 접착력은 4.1.2의 결과를 토대로, 오가노젤 또한 물성이 증가하면 접착력 또한 증가할 것으로 예상할 수 있다. 그리고 오가노젤을 tough hydrogel과 같이 이온 가교 결합을 추가한다면 상온에서 안정성을 지니면서 강한 접착력을 유지할 수 있을 것으로 예상된다.

위와 같은 물성과 안정성을 통해 오가노젤이 상온 상압에서 충분히 안정적으로 존재할 수 있고, PI와의 접착을 통해 안정적인 구조체를 형성할 수 있다고 판단하였다. 이러한 오가노젤을 LiCl을 첨가하여 Digital Light Processing(DLP) 3D printing을 통해 합성하였다. DLP 3D printing은 강한 UV를 통해 짧은 시간에 층별로 겔화를 진행하기 때문에, Printer의 stage에 PI를 부착하여 3D printing을 진행할 경우 빠른 겔화를 통해 오가노젤과 PI간 충분한 접착을 이룰 것이라고 예상하였다.

그림 4.8의 (a)와 (b)는 그림 3.2의 FPICB 3D 모델을 DLP 3D printing을 통해 오가노젤을 PI위에 합성한 모습으로, 1mm 폭, 0.25mm 두께의 오가노젤 이오닉 도선을 3D printing으로 구현한 모습이다. 프린터의 기기적 해상도를 개선하고, 층별 UV 조사 시간과 오가노젤 용액의 조성 조절을 통해 구현된 크기보다 더 작은 도선 또한 구현할 수 있을 것으로 예상된다.

이를 그림 3.3의 회로도와 같이 연결하여 각각의 이오닉 도선에 3V ~ 675V의 직류 및 교류 전압을 가하였다. 3V의 전압을 가했을 때, 암전상태에서 LED에 불빛이 들어옴을 육안으로 확인할 수 있었다. 그리고 전압이 강해질수록 LED의 불빛이 강해졌으며, AC, DC에 관계없이 불빛이 들어왔다. 또한, 그림 4.8의 (c)와 같이 각각의 이오닉 도선에 전압을 가했을 때, 연결된 LED에 불빛이 개별적으로 들어오는 것을 확인하였다.

이 결과를 통해 이온을 포함한 오가노젤 또한 하이드로젤과 같이 전류를 흘릴 수 있는 이오닉 컨덕터로 활용할 수 있으며, 각각의 이오닉 도선이 개별적으로 작동함을 통해 집적화된 회로인 FPICB가 정상적으로 작동함을 알 수 있다. 특히, 오가노젤은 하이드로젤에 비해 상온에서 안정적으로 존재하기 때문에 이오닉 컨덕터로써 활용할 수 있는 범위를 더욱 넓힐 수 있다.

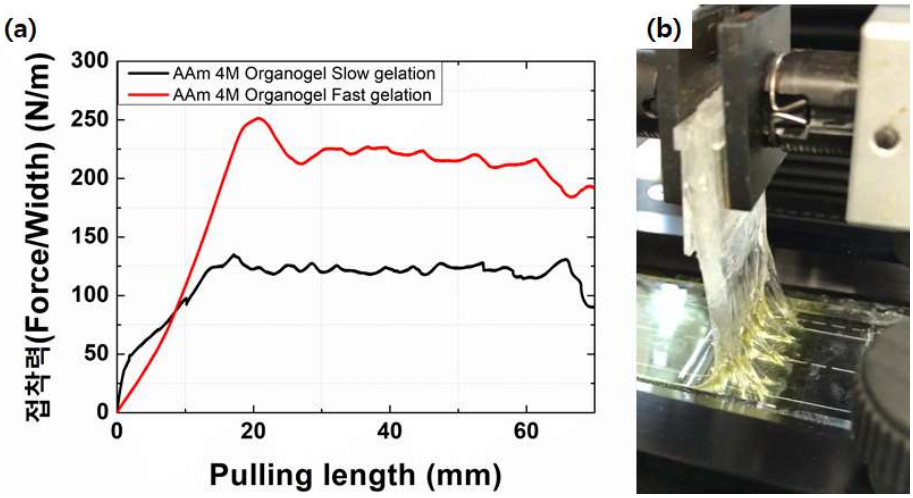

그림 4.7 오가노젤과 폴리이미드의 접착 (a) 빠른 겔화를 이용한 오가노젤과 폴리이미드 필름 사이의 접착력 그래프 (b) 오가노젤과 폴리이미드 필름의 접착 계면 사진

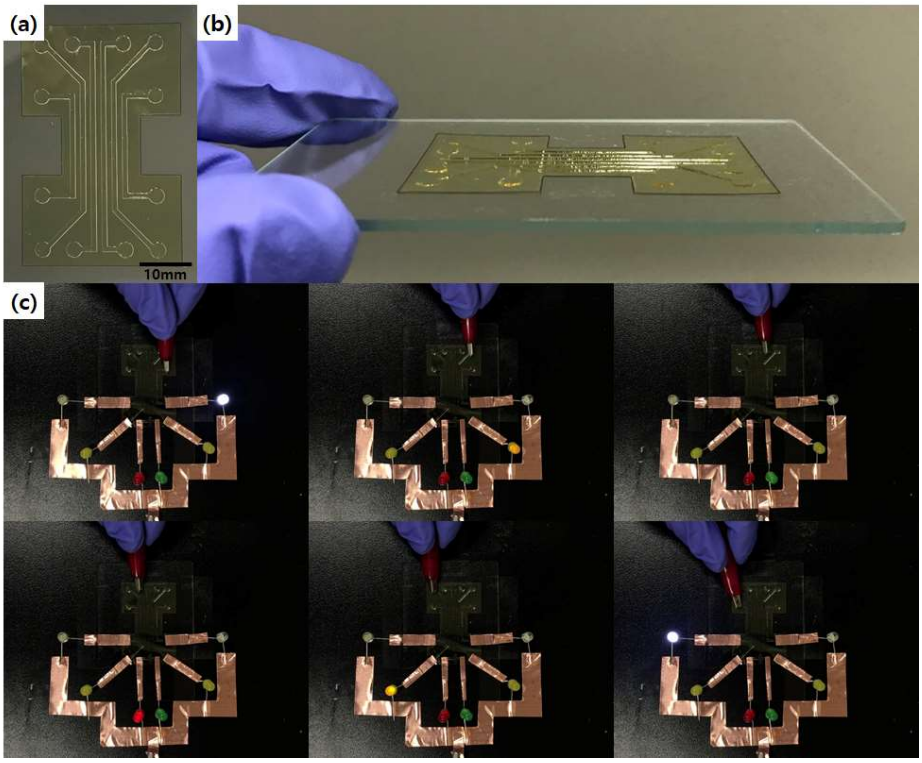

그림 4.8 폴리이미드 위에 오가노젤을 3D printing하여 제작한 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)

5. Conclusion

본 연구에서는 플렉서블 디스플레이에 사용되는 접착제를 오가노젤로 대체하기 위하여, 하이드로젤의 새로운 접착 방법을 고안하고 오가노젤과 폴리이미드의 접합체를 성공적으로 제작하였다. 먼저 하이드로젤과 폴리이미드 필름 사이의 물리적 접착을 빠른 겔화를 통해 구현하였다. Acrylamide 하이드로젤의 경우, 광 개시제를 이용하여 빠른 겔화를 진행할 때 느린 겔화에 비해 최대 10배의 접착력이 증가하였으며, 조성에 따라 물성을 증가시킬 시 최대 1000N/m의 접착력을 나타냈다. 특히, 이온 가교 결합과 화학 가교 결합이 모두 존재하는 Tough hydrogel은 정량적 분석이 불가능할 정도로 접착력이 매우 높게 나타났으며, 상온의 환경에서 습도에 영향을 받지 않고 강한 접착을 이루는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 접착의 메커니즘을 파악하기 위하여 Gel permeation chromatography와 Fourier-transform infrared spectroscopy를 진행하였다. 이를 통해, 접착 계면에서 화학적 작용기가 없고 하이드로젤 내 분자량이 감소한 결과를 얻었으며, 하이드로젤과 폴리이미드 필름의 접착이 하이드로젤의 고분자 말단기가 증가하여 표면과의 이차 결합(secondary bonding)이 증가하여 나타난 현상으로 판단하였다.

그리고 하이드로젤을 이오닉 컨덕터로 사용할 때, 상온에서 안정성을 부여하기 위하여 용매를 물이 아닌 극성 유기용매 Ethylene glycol로 치환하여 오가노젤을 합성하였다. 이렇게 합성한 오가노젤은 진공 상태에서 24시간이 지난 후에도 전체 질량의 약 90%를 유지하였고, 물성 또한 하이드로젤과 같이 탄성과 인장성을 모두 지닐 수 있었다.

이렇게 합성한 오가노젤 이오닉 컨덕터를 활용하기 위하여, 폴리이미드 필름에 오가노젤을 직접 3D printing하여 Flexible Printed C

ircuit Board를 모사하여 Flexible Printed Ionic Circuit Board(FPICB)를 제작하였다. 먼저 폴리이미드 필름에 오가노젤이 하이드로젤과 같이 빠른 겔화를 통해 접착이 가능한지 접착 실험을 진행한 결과, 오가노젤 또한 빠른 겔화를 통해 접착이 가능하였다. 그리고 간단한 회로 패턴을 3D modeling하여 Digital Light Processing 3D printing으로 폴리이미드 위에 오가노젤 이오닉 컨덕터 회로를 printing하였다. 각 이오닉 도선은 폭 1mm, 간격 1mm로, 집적화된 회로를 구현할 수 있었으며, 각각의 도선에 LED를 부착하여 전압을 가한 결과, 각각의 LED가 개별적으로 점등함에 따라 FPICB가 정상적으로 구동됨을 확인하였다.

이와 같은 결과를 통해, 플렉서블 디스플레이와 폴리이미드 필름 사이의 접착제로 인한 문제를 해결할 수 있는 가능성을 확보하였으며, 오가노젤의 합성으로 기존의 이오닉 컨덕터로 연구되어지고 있는 하이드로젤의 안정성을 증진시킬 수 있었다. 또한, 이를 폴리이미드 필름에 3D printing을 이용하여 FPCB를 모사함으로써 이온 도선 회로의 집적화, 소형화, 그리고 제작의 단순화를 이루고, 궁극적으로는 이오닉 컨덕터의 활용분야를 확장할 수 있을 것으로 예상한다.

6. References

[1] Naahidi, Sheva, et al. Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering applications. Biotechnology Advances, 2017.

[2] Keplinger, Christoph, et al. Stretchable, transparent, ionic conductors. Science, 2013, 341.6149: 984-987.

[3] Kim, Chong-Chan, et al. Highly stretchable, transparent ionic touch panel. Science, 2016, 353.6300: 682-687.

[4] Stoychev, Georgi, et al. Hierarchical multi step folding of polymer bilayers. Advanced Functional Materials, 2013, 23.18: 2295-2300.

[5] Morales, Daniel, et al. Electro-actuated hydrogel walkers with dual responsive legs. Soft Matter, 2014, 10.9: 1337-1348.

[6] Yuk, Hyunwoo, et al. Hydraulic hydrogel actuators and robots optically and sonically camouflaged in water. Nature Communications, 2017, 8.

[7] Sun, Jeong-Yun, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. Nature, 2012, 489.7414: 133-136.

[8] Yuk, Hyunwoo, et al. Skin-inspired hydrogel-elastomer hybrids with robust interfaces and functional microstructures. Nature communications, 2016, 7.

[9] Chen, Baohong, et al. Stretchable and transparent hydrogels as soft conductors for dielectric elastomer actuators. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014, 52.16: 1055-1060.

[10] Yuk, Hyunwoo, et al. Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. Nature materials, 2016, 15.2: 190-196.

[11] KINLOCH, A. J. Adhesion and Adhesives, Science and Technology, Chapman and Hall. New York, 1987.

[12] Wirthl, Daniela, et al. Instant tough bonding of hydrogels for soft machines and electronics. Science Advances, 2017, 3.6: e1700053.

[13] Mannoor, Manu S., et al. 3D printed bionic ears. Nano letters, 2013, 13.6: 2634-2639.

[14] Hong, Sungmin, et al. 3D printing of highly stretchable and tough hydrogels into complex, cellularized structures. Advanced Materials, 2015, 27.27: 4035-4040.

[15] Tian, Kevin, et al. 3D Printing of Transparent and Conductive Heterogeneous Hydrogel-Elastomer Systems. Advanced Materials, 2017, 29.10.

[16] Flory, Paul J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, 1953.

[17] Wright, Walter W.; HALLDEN ABBERTON, Michael. Polyimides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002.

[18] Jiang, Jiann-Shan; CHIOU, Bi-Shiou. The effect of polyimide passivation on the electromigration of Cu multilayer interconnections. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12.11: 655-659.

[19] Egitto, Frank D.; MATIENZO, Luis J. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. IBM Journal of Research and Development, 1994, 38.4: 423-439.

[20] Zimmerman, Patrick G., et al. Pressure-sensitive adhesive. U.S. Patent No 5,202,361, 1993.

[21] Yan, Xue; GU, P. E. N. G. A review of rapid prototyping technologies and systems. Computer-Aided Design, 1996, 28.4: 307-318.

[22] Hornbeck, Larry J. Digital Micromirror Device U.S. Patent No. 5,061,049