방사선에 의해 제조된 전도성 실리콘/폴리아크릴산 하이드로겔의 기계적/전기적 특성 평가

박종석[1,*] · 정진오[1] · 권희정[1] · 정성린[1] · 임윤묵[1]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Mechanical and Electrical Characterization of Silicone/Poly(acrylic acid) Hydrogel by Radiation

Jong-Seok Park[1,*], Jin-Oh Jeong[1], Hui-Jeong Gwon[1], Sung-In Jeong[1] and Youn-Mook Lim[1]

[1]*Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, 29, Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 56212, Republic of Korea*

Abstract - Silicone hydrogels are widely used as medical materials such as drug delivery, contact lens due to their excellent mechanical properties and biocompatibility. Poly(acrylic acid) (PAA) hydrogel films have a good bioadhesive property. In this study, silicone and PAA mixtures were selected to prepare the conductive hydrogel for an electrode pad using radiation process. The silicone/PAA hydrogels were characterized using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and their mechanical/electrical properties such as gel content, swelling behaviors, tensile strength, and conductivity are reported. The mechanical properties of the silicone/PAA hydrogels increased when increasing the absorbed dose up to 50 kGy, whereas at the 75 kGy, the mechanical property decreased due to the high crosslinked structure and degradation of molecular chains. The conductivity of the silicone/PAA hydrog hydrogels was 1.0 mS·cm^{-1}. Therefore, this study confirmed the possibility of developing the conductive hydrogel for an electrode pad using radiation-based techniques.

Key words : Silicone, Poly(acrylic acid), Conductive hydrogel, Electrode pad, Radiation crosslinking

서 론

하이드로겔은 우수한 생체적합성과 고흡수성의 특성으로 인하여 각종 약물전달체 등에 사용되고 있으며(Hassan *et al*. 2000; Krishnan 2002; Park *et al*. 2011), 화학적 가교법(Purss *et al*. 2005; Ossipov and Hilborn 2006), UV 가교법(Martens and Anseth 2000), 방사선 가교법(Park *et al*. 2011)으로 제조하고 있다. 특히, 감마선을 이용한 하이드로겔 제조법은 독성의 화학적 가교제 사용 없이 하이드로겔을 제조할 수 있어, 우수한 생체적합성과 제조 공정이 간단한 장점을 가지고 있어서 최근 많은 연구가 진행되고 있다(Park *et al*. 2001; Park *et al*. 2011).

실리콘(silicone)은 실록산 결합(Si-O-Si)으로 이루어진 유/무기 하이브리드 재료로 자연 상태로는 존재하지 않고 화학적 합성에 의해서 생성된다(Lee and Song 2019). 실리콘은 다른 유기 고무에 비하여 기계적 물성과 내열성이 우수하면서도 내약품성, 발수성, 이형성, 가스 투과성이 우수하고 유해성이 거의 없어서 의료용 소재로 널리 사용되고 있다(Lee and Kwon 2011). 최근에는 생체에 대한 부반응이 낮고, 혈

* Corresponding author: Jong-Seok Park, Tel. +82-63-570-3067, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. jspark75@kaeri.re.kr

액 응고성이 낮은 특성으로 실리콘오일, 주사침 코팅용 실리콘, 혈액분리용 실리콘 콤파운드, 인공신장용 팩킹, 혈액도관, 뇨관, 인공심폐의 가스교환 등 의료산업에도 활용되고 있다(Stieghorst and Doll 2018; Klassen *et al*. 2019). 하지만 실리콘은 이온 및 전하의 이동이 자유롭지 않기 때문에 전기전도성을 띠지 않는 단점을 가지고 있어, 의료기기 및 화장품 분야에서 전기영동(Ion tophoresis) 분야에서 단독으로 활용되기에 제한적이다(Raphaeal *et al*. 2015; Banpean *et al*. 2018).

폴리아크릴산(Poly(acrylic acid), PAA) 하이드로겔은 무독성 화합물로 수소결합 및 공유결합으로 인하여 매우 우수한 팽윤 특성과 생체적합성, 점착성을 가지고 있어 각종 약물 전달체로 활용되고 있다(Onuki *et al*. 2005; Park *et al*. 2012; Nho *et al*. 2014). 특히, 음이온성 전기적 특성을 가지고 있어 전기영동에 의한 전극 패드로 사용될 수 있다(Kim *et al*. 2017). 하지만, 폴리아크릴산 단독으로 전기 영동에 의한 전극패드로 사용하기에는 내구성과 기계적 물성이 떨어지는 단점을 가지고 있다(Kulkarni and Biswanath 2007; Kost and Langer 2012).

본 연구에서는 실리콘에 수분을 다량 보유할 수 있는 폴리아크릴산을 혼합하여 방사선 기술로 하이드로겔을 제조하였으며, 이온의 이동이 자유로운 통로(pathway)를 확보하여 이온 전도율이 높은 실리콘 하이드로겔을 제조하는 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용된 Poly(acrylic acid) (PAA)는 JURYMER AC-10H (Nihon Junyaku Co., Ltd., Japan, Nishishimbashi) 제품을 사용하였고, 실리콘은 HA 690A (Vinylphenyl siloxane + poly vinylphenyl siloxane)을 구입하여 사용하였다.

2. 전도성 실리콘 하이드로겔의 제조

PAA (81.4 wt%)와 NaOH (1.6 wt%)를 증류수(17 wt%)에 혼합하여 80°C에서 mechanical stirrer를 이용하여 1,500 rpm의 속도로 PAA를 중화시켰다(pH 6.0). 중화된 PAA와 silicone을 상온에서 1,700 rpm의 속도로 10분간 교반 후에 dihydroxyaluminium aminoacetate (DHA), Glycerin, Pt 촉매를 추가하여 상온에서 1,700 rpm의 속도로 10분간 교반하였다. 혼합용액은 2 mm의 두께로 casting하여 전자선을 조사하여 하이드로겔을 제조하였다.

3. 특성분석

3.1 겔화율 측정

방사선 조사를 통하여 제조된 하이드로겔의 겔화율을 측정하기 위해 각각의 하이드로겔을 상온에서 5일 동안 건조를 진행하였다. 하이드로겔이 완전히 건조된 초기 무게(W_i)를 측정하였다. 감마선 조사 후 가교되지 않은 고분자를 제거하기 위해 shaking bath (50 rpm)에 넣고 3차 증류수에 24시간 동안 교반하였다. 그 후 재 건조를 진행하여 상온에서 건조시킨 후 무게(W_d)를 측정하였다. 식(1)과 같이 건조된 무게(W_d)를 초기 무게(W_i)로 나누어 겔화율 백분율로 나타냈다.

$$\text{겔화율}(\%) = W_d / W_i \times 100$$

3.2 팽윤도 측정

방사선 조사를 통하여 제조된 하이드로겔의 팽윤도를 측정하기 위해 시료를 1 cm × 1 cm로 제조하여 상온에서 건조 후 초기 무게(W_d)를 측정하고 mesh를 이용하여 3차 증류수 안에서 각각의 하이드로겔을 시간에 따라 무게 변화를 진행하였다. 시간에 따른 하이드로겔의 무게(W_s)에서 초기 무게(W_d)를 뺀 값을 초기 무게로 나누어 팽윤도를 백분율로 나타냈다.

$$\text{팽윤도}(\%) = (W_s - W_d) / W_d \times 100$$

3.3 FT-IR 측정

하이드로겔 분자구조의 방사선에 의한 영향성을 알아보기 위하여 Bruker사의 TENSOR 37 모델을 사용하여 FT-IR 측정을 실시하였다.

3.4 인장강도 측정

하이드로겔의 인장강도를 측정하기 위해 Universal Testing Machine (UTM, TO-101, test one, Korea)를 이용하여 측정하였다. 시료는 ASTM D638 규격에 따라 제작하였으며, 10 kgf의 로드범위와 20 mm·min^{-1}의 조건으로 측정하였다.

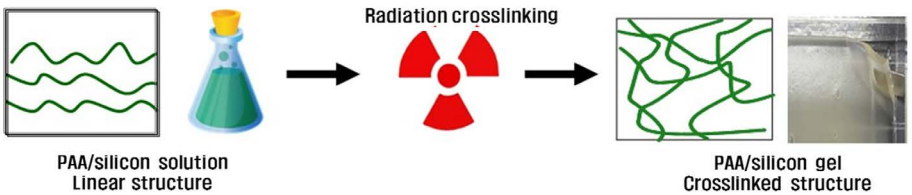

Fig. 1. Schematic diagrams of conductive PAA/silicone hydrogel crosslinked by radiation.

3.5 전도성 측정

실리콘 하이드로겔의 전기 전도성을 측정하기 위하여 electrochemical device (VersaSTAT3, Princeton Applied Research, USA)의 four-point probe (Modysystems, Korea) method를 이용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 방사선 가교기술로 제조된 전도성 실리콘/PAA 하이드로겔의 분자구조 변화 등을 나타낸 모식도이다.

전도성 실리콘/PAA 하이드로겔은 Table 1의 조성과 함께 방사선을 조사하여 제조하였으며 Fig. 2는 Table 1의 조성으로 제조된 실리콘 하이드로겔의 겔 이미지와 겔화율을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이, 25 kGy～75 kGy에서 하이드로겔이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 방사선 조사선량이 증가할수록 하이드로겔의 겔화율은 증가하였다. 방사선 조사선량이 25 kGy일 때 약 94%의 겔화율을 나타냈으며, 50 kGy 95%, 75 kGy의 선량에서는 약 97%의 겔화율을 나타냈다.

Fig. 3은 Table 1의 조성으로 제조된 실리콘 하이드로겔의 팽윤도를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 증가할수록 하이드로겔의 팽윤도는 감소하는 결과를 나타냈다. 이의 결과는 방사선 조사선량이 증가하면서 하이드로겔의 가교도 증가로 인하여 분자내부의 3차원 망상구조 형성으로 분자의 mobility가 감소하여 팽윤도가 감소된 것으로 사료된다. 8시간 후, 하이드로겔의 팽윤도는 25 kGy에서 약 2,000%, 75 kGy에서 약 1,000%의 팽윤도를 나타냈다.

방사선 조사선량에 따른 실리콘 하이드로겔의 FT-IR peaks

Table 1. Chemical composition of conductive silicone hydrogel.

	^{25}Si	^{30}Si	^{35}Si
PAA (pH 6.0)	72.4 wt%	67.4 wt%	62.4 wt%
Silicone	25 wt%	30 wt%	35 wt%
DHA	0.2 wt%	0.2 wt%	0.2 wt%
Glycerin	2 wt%	2 wt%	2 wt%
Pt	0.4 wt%	0.4 wt%	0.4 wt%

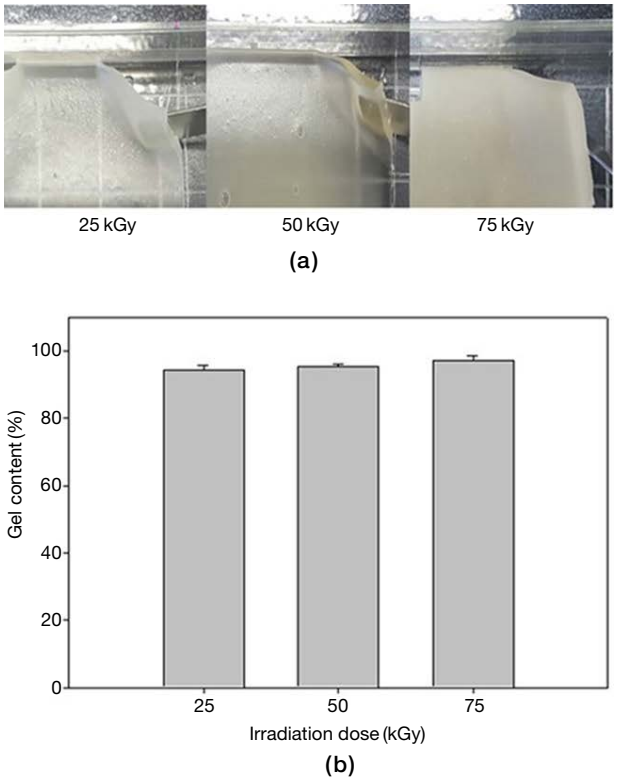

Fig. 2. Effect of irradiation dose on the gel content of silicone hydrogel (^{30}Si) at various radiation dose; (a) images of silicone hydrogel, (b) gel content of silicone hydrogel.

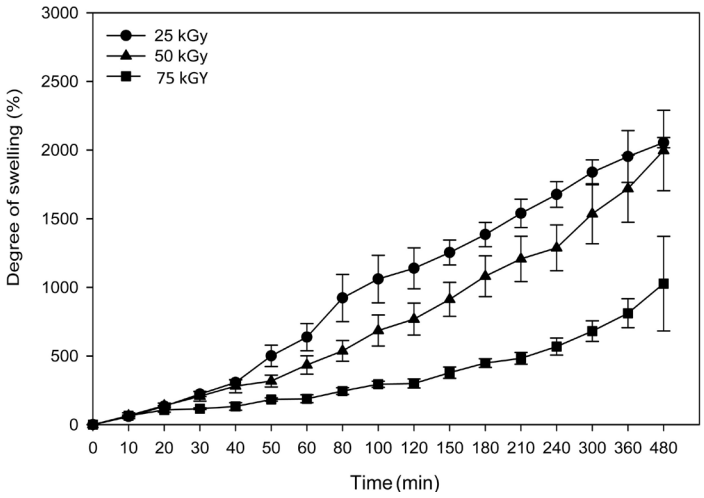

Fig. 3. Effect of irradiation dose on the swelling behaviors of silicone hydrogel (^{30}Si) at various radiation dose.

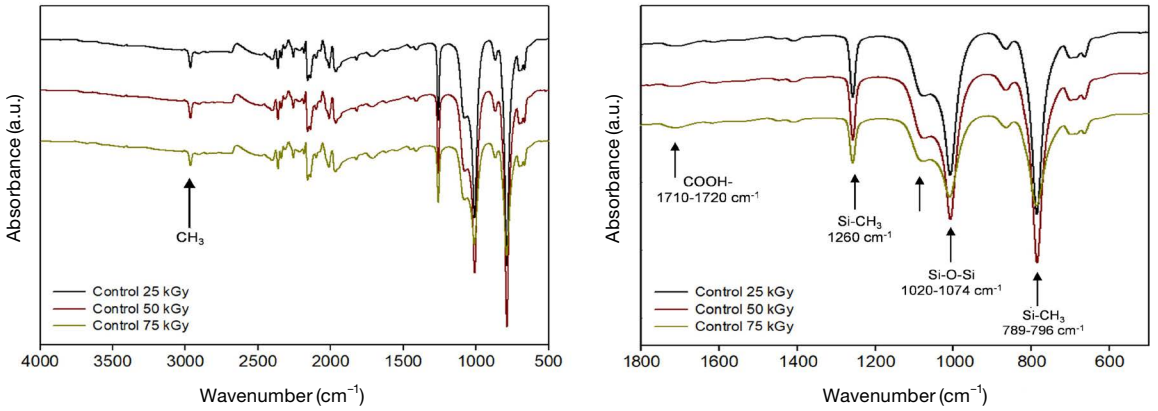

Fig. 4. FT-IR peaks of silicone hydrogel (^{30}Si) at various radiation dose.

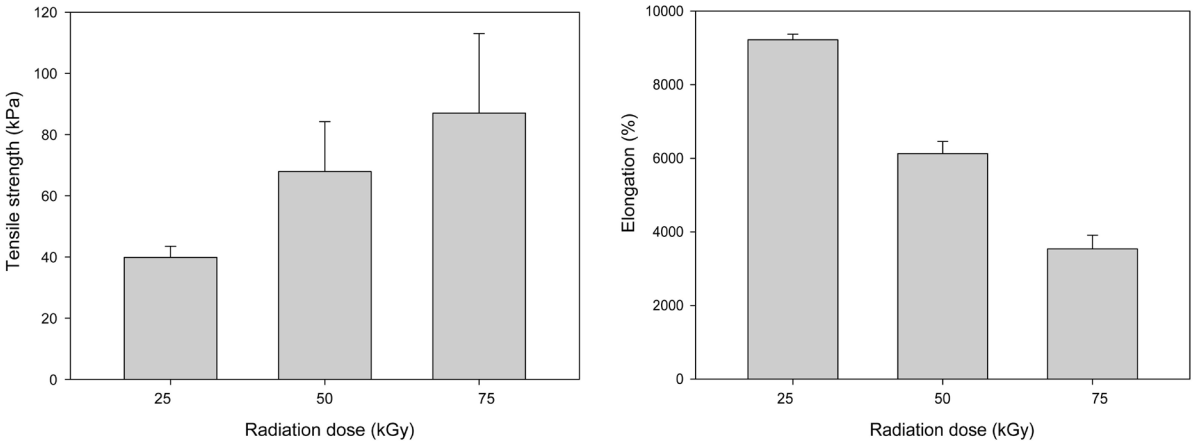

Fig. 5. Tensile strength and elongation at break of silicone hydrogel (^{30}Si) at various radiation dose.

를 분석하였다(Fig. 4). 그림에서 보는 바와 같이, PAA의 1,710~1,720 cm^{-1}의 파장대에서 $COOH^-$의 peak가 관찰되었으며, 1,260 cm^{-1}의 파장에서 Si-CH_3, 1,020~1,074 cm^{-1}의 파장에서 Si-O-Si peak와 789~796 cm^{-1}의 peak에서 Si-CH_3의 peak 관찰되었다. 특히, 방사선 조사선량이 증가하면서 1,020~1,074 cm^{-1}의 파장에서 Si-O-Si peak intensity가 감소하는 경향을 나타내어, 방사선 조사에 의하여 실리콘 화합물과 PAA의 반응성이 향상된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 방사선 조사선량에 따른 인장강도 및 연신율을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이, 방사선 조사선량이 25, 50 kGy일 때, 하이드로겔의 인장강도는 약 40, 68 kPa을 각각 나타냈으며, 75 kGy에서는 약 87 kPa 정도를 나타내어 방사선 선량이 증가함에 따라서 하이드로겔의 인장강도는 증가하였다. 하이드로겔의 연신율은 25 kGy에서 약 9,200%, 50 kGy 6,100%, 75 kGy 3,500% 정도로 방사선 선량이 증가함에 따라서 연신율은 감소하는 결과를 나타냈다. 이의 결과는 Fig. 2의 겔화율 결과에서와 같이 방사선에 의한 하이드로겔 분자의 고가교구조 형성으로 방사선 조사선량에 따른 하이드로겔의

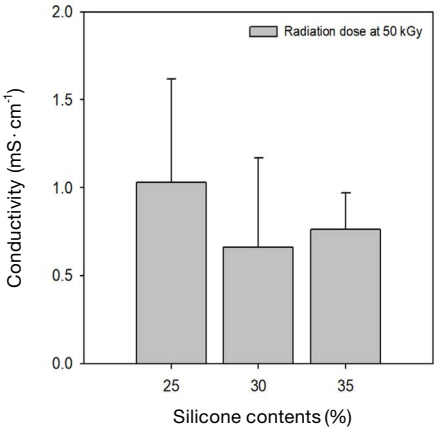

Fig. 6. Conductivity of silicone hydrogel at various content of silicone; radiation dose is 50 kGy.

인장강도는 증가하였으나, 방사선 선량이 증가함에 따라서 실리콘 하이드로겔 분자의 고가교구조 형성 및 분자사슬의 절단으로 인한 재료의 toughness가 감소하여 연신율이 감소된 것

으로 사료된다.

Electrochemical device의 four-point probe method를 이용하여 실리콘 하이드로겔의 전기 전도성을 측정하였다. Fig. 6은 방사선 조사선량이 50 kGy에서 실리콘의 함량에 따른 하이드로겔의 전기전도도를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이, 실리콘 함량이 25 wt%일 때 하이드로겔의 전기전도도는 약 1.0 mS·cm^{-1}를 나타냈으나, 실리콘 함량이 30, 35 wt%에서는 0.7~0.8 mS·cm^{-1}로 전기전도도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이의 결과는 실리콘 함량이 증가함에 따라서 사용된 PAA 하이드로겔의 함량이 감소하여 PAA의 음이온이 감소하여 나타난 결과로 사료된다. 실리콘은 이온 및 전하의 이동이 자유롭지 않기 때문에 전기 전도성을 띠지 않지만, 수분을 다량 보유할 수 있으며 극성의 음이온을 함유한 PAA 고분자로 인하여 이온의 이동이 자유로운 통로(pathway)를 확보하여 전도율이 증가된 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 방사선기술을 이용하여 제조된 실리콘 하이드로겔의 전기 전도성 및 기계적 특성에 관하여 연구하였다. 피부의 접착성을 향상하기 위하여 PAA와 혼합하여 제조된 실리콘 하이드로겔은 방사선 조사 선량이 25 kGy에서 안정적으로 겔이 형성되었으며, 방사선 조사 선량이 증가할수록 겔화율은 증가하였으며(50 kGy에서 겔화율 95%), 이에 따라서 실리콘 하이드로겔의 인장강도도 증가하였다(50 kGy에서 68 kPa). 하지만, 75 kGy 이상의 선량에서는 실리콘 하이드로겔 분자의 고가교구조 형성 및 분자사슬의 절단으로 인한 재료의 toughness가 감소하여 연신율이 급격히 감소되는 결과를 나타냈다. 실리콘 함량이 25 wt%일 때 하이드로겔의 전기전도도는 약 1.0 mS·cm^{-1}를 나타냈으나, 실리콘 함량이 30, 35 wt%에서는 0.7~0.8 mS·cm^{-1}로 전기전도도를 나타냈다. 이의 결과에 따라서 본 연구를 통해 제조된 실리콘 하이드로겔은 전기자극을 이용한 약물전달용 의료기기에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 방사선기술개발사업(기업주도사업화) (2017-01-EE-008)으로 지원받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Banpean A, Paradee N, Sirivat A and Niamlang S. 2018. Deproteinized natural rubber as an electrically controllable, transdermal drug-delivery patch. *J. Polym. Environ.* **26**:3745-3753.

Goff J, Sulaiman S, Philips A, Detwiler M and Arkles B. 2018. Soft tissue compliant silicones for medical devices. *Rubber World* **258**:22-26.

Hassan CM and Peppas NA. 2000. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Adv. Polym. Sci.* **153**:37-65.

Kim Y, Kwon JY and Lee SM. 2018. Electrostatic formation of chitosan-polyacrylate polyplex for the preparation of crosslinked hydrogel particles. *J. Korean Chem. Soc.* **62**:24-29.

Klaassen M, de Vries EG and Masen MA. 2019. Friction in the contact between skin and a soft counter material: Effects of hardness and surface finish. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **92**:137-143.

Kost J and Langer R. 2012. Responsive polymeric delivery systems (Review). *Adv. Drug Deliver. Rev.* **64**:327-341.

Krishnan BR. 2002. Current status of DNA vaccines in veterinary medicine. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **43**:3-11.

Kulkarni RV and Biswanath S. 2007. Electrically responsive smart hydrogels in drug delivery: A review. *J. Appl. Biomater. Biom.* **5**:125-139.

Lee S and Song JS. 2009. Silicone rubbers in medical engineering for rehabilitation. *Elastom. Compos.* **44**:2-12.

Lee SI and Gwon YC. 2011. A study on properties of partial discharge in silicone rubber. *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* **24**:890-894.

Martens P and Anseth KS. 2000. Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer* **41**:7715-7722.

Nho YC, Park JS and Lim YM. 2014. Preparation of Poly(acrylic acid) Hydrogel by Radiation Crosslinking and Its Application for Mucoadhesives. *Polymers* **6**:890-898.

Onuki Y, Nishikawa M, Morishita M and Takayama K. 2008. Development of photocrosslinked polyacrylic acid hydrogel as an adhesive for dermatological patches: Involvement of formulation factors in physical properties and pharmacological effects. *Int. J. Pharm.* **349**:47-52.

Ossipov DA and Hilborn A. 2006. Poly(vinyl alcohol)-based hydrogels formed by "Click Chemistry". *Macromolecules* **39**:1709-1718.

Park JS, Jeong SI, Shin YM, Choi JB, Gwon HJ, Lim YM, Jeun JP, Kim HB, Oh SH, Kang PH and Nho YC. 2012. Characterization of Poly(acrylic acid) Hydrogel Containing Zinc Oxide Particle Prepared by Radiation. *J. Radiat. Ind.* **6**: 153-158.

Park JS, Kim HA, Choi JB, Gwon HJ, Lim YM and Nho YC. 2011. Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Hydrogel by Radiation. *J. Radiat.*

Ind. **5**:377-382.

Park KR, Kim DP and Nho YC. 2001. Preparation and its application for wound dressing of gelatin hydrogel and PVP/gelatin by radiation crosslinling. *J*. *Korean*. *Ind*. *Eng*. *Chem*. **12**:718-723.

Purss HK, Qiao GG and Solomon DH. 2005. Effect of "glutaraldehyde" functionality on network formation in poly(vinyl alcohol) membranes. *J*. *Appl*. *Polym*. *Sci*. **96**:780-792.

Raphael AP, Wright ORL, Benson HA and Prow TW. 2015. Recent advances in physical delivery enhancement of topical drugs. *Curr*. *Pharm*. *Des*. **21**:2830-2847.

Stieghorst J and Doll T. 2018. Rheological behavior of PDMS silicone rubber for 3D printing of medical implants. *Addit*. *Manuf*. **24**:217-223.

Received: 24 January 2019
Revised: 14 February 2019
Revision accepted: 3 March 2019