

pH에 감응하는 수화젤/그래핀 옥사이드 복합체의 제조

노현서 · 조재영[†] · 양태욱^{*†}

서울대학교 화학생명공학부, *숭실대학교 화학공학과
(2023년 3월 6일 접수, 2023년 4월 10일 수정, 2023년 4월 18일 채택)

Fabrication of pH-responsive Hydrogel/Graphene Oxide Composites

Hyeonseo Noh, Jae Young Jho[†], and Tae Wook Yang^{*†}

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Seoul 08826, Korea

*Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 369 Sangdo-ro, Seoul 06978, Korea

(Received March 6, 2023; Revised April 10, 2023; Accepted April 18, 2023)

초록: 수화젤은 인체 조직처럼 생체 적합성과 유연성이 뛰어나 다양한 분야에 활용되어 왔다. 특히 자극에 반응하는 수화젤은 바이오센서의 소재로 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)(PAMPSA)에 graphene oxide(GO)를 도입하여 특정 pH에서 감응하는 복합체 수화젤을 제작하였으며, 제작된 수화젤의 pH 감응 센서로서 응용 가능성을 살펴보았다.

Abstract: Hydrogels have been applied to various fields due to their excellent biocompatibility and flexibility like human tissue. In particular, hydrogels that respond to stimuli have attracted attention from biosensor materials. In this study, graphene oxide (GO) was introduced into poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPSA) to manufacture a composite hydrogel sensitive to specific pH, and the applicability of the prepared hydrogel as a pH-responsive sensor was examined.

Keywords: poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), graphene oxide, pH-responsive hydrogel sensor.

서 론

수화젤(hydrogel)은 많은 양의 물을 흡수할 수 있는 망상(network) 구조의 고분자이다.¹ 수화젤은 내부의 친수성 고분자들로 인해 많은 양의 물을 흡수할 수 있으며, 고분자 사슬들이 가교된 망상 구조를 가지고 있어 친수성 고분자 사슬들이 수용액 상으로 용해되는 것을 방지한다. 이러한 특성과 함께 수화젤은 뛰어난 생체 적합성과 유연성을 가지고 있어 기저귀, 여성 위생용품, 콘택트 렌즈, 마스크 팩 등의 소재로 널리 활용되고 있다. 주위 환경 변화에 의해 가역적인 상 변화가 일어나는 수화젤을 자극 반응성 수화젤(stimuli-responsive hydrogel) 또는 지능형 수화젤(smart hydrogel)이라 하는데, 자극 반응성 수화젤은 주변의 온도, pH, 특정 이온, 전기장, 자기장, 빛, 압력, 소리 등의 다양한 자극들에 반응한다. 이러한 특성으로 인해 자극 반응성 수화젤은 바이오센서, 인공근육, 인체 조직공학, 분리막, 약물전달 시스템 등의 다양한 분야에

서 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁶

자극 반응성 수화젤이 다양한 분야에서 활용하기 위해서는 주위 자극에 의해 수화젤이 손상되었을 때 스스로 복원할 수 있는 자가치유(self-healing) 능력을 필요로 한다. 자가치유 현상은 수소결합이나 π - π 적층(stack) 등으로 인해 만들어진 초분자(supramolecular) 물질에서 주로 나타나는데,^{7,8} 자가치유 능력을 가지는 수화젤들은 전반적으로 낮은 기계적 물성을 가진다. 이를 개선하기 위해 공중합체, 이중-망상(double network) 구조, 고분자 복합체 등을 도입한 자가치유 수화젤들이 연구되고 있다.⁹⁻¹⁴ Yin 등의 연구에서는⁹ N-carboxymethyl-N,N-dimethyl-2-methacryloyloxy ethanaminium과 PAMPSA가 이중-망상 구조를 형성하게 되면 영탄성률(Young's modulus)이 10~60 kPa에서 0.2~0.9 MPa로 향상되는 것으로, Liu 등의 연구에서는¹⁰ polyacrylamide에 graphene oxide(GO)를 도입한 복합체의 경우 영탄성률이 20~30 kPa에서 80~110 kPa로 향상되는 것으로 보고되어 있다.

Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)(PAMPSA)는 Figure 1에서 나타낸 바와 같이 분자들 사이의 수소결합으로 인한 자가치유 능력을 가지고 있으며, 곁가지(side chain)에 붙어있는 술폰산기로 인해 주위의 pH에 변화에 의해 크기나 모양이 변하는 자극 반응성 고분자이다. GO는 물이나 다

[†]To whom correspondence should be addressed.
taugi@ssu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3776-3461
jyjho@snu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-4692-6362
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

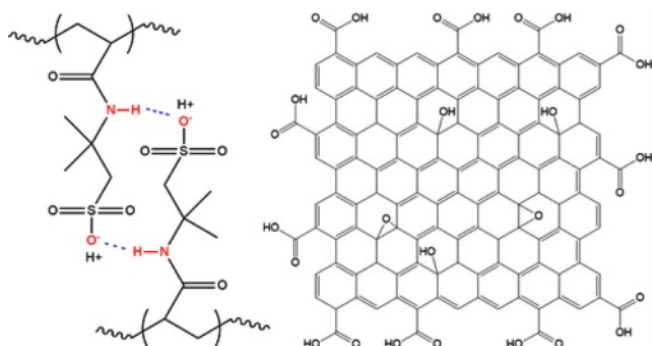


Figure 1. Chemical structures of PAMPSA (left) and GO (right).

른 극성 용매에서 쉽게 단층으로 박리되며, 가장자리에 위치한 카복실기 등의 작용기들로 인한 계면작용으로 인해 PAMPSA 매트릭스에 쉽게 분산 가능하다는 장점이 있다. 본 연구에서는 이와 같은 특성을 활용해 GO/PAMPSA 복합체를 제조하여 기계적 물성을 향상시킨 자가치유 수화젤을 얻고자 하였다. 또한, GO를 첨가하지 않은 PAMPSA 수화젤과 GO/PAMPSA 복합체의 부피 팽창율이 특정 pH에서 크게 다른 점을 활용하여 PAMPSA-GO/PAMPSA 이중층으로 이루어진 수화젤을 제조하였고, 제작된 이중층 수화젤의 pH 감응 센서로서 응용 가능성을 확인하였다.

실 험

시약. graphite(Asbury, USA, surface area 20 m²/g), 2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid(AMPSA, Sigma Aldrich, USA, 99%), ammonium persulfate(APS, Sigma Aldrich, USA, 98%), N,N'-methylenebisacrylamide(MBA, Sigma Aldrich, USA, 99%), sulfuric acid(H₂SO₄, 대정, Korea, 95%), potassium permanganate(KMnO₄, Oriental Chemical Industries, Korea, 99.3%), hydrogen peroxide (H₂O₂, 대정, Korea, 30%), hydrochloric acid(HCl, 대정, Korea, 35%).

GO 제조. Hummer's method로 그래파이트를 산화시켜 GO를 합성하였다.¹⁵ 등근 바닥 플라스크에 황산 120 ml와 그래파이트 2 g을 넣고 0 °C에서 450 rpm으로 1시간 이상 교반한다. 그래파이트가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 천천히 KMnO₄ 9 g을 첨가하고 35 °C에서 10시간 동안 반응시킨다. 용액의 색은 짙은 녹색으로 변한다. 반응이 끝난 후, 용액에 증류수 160 ml를 첨가하고 80 °C에서 1시간 동안 교반한다. 용액의 색은 갈색으로 변하며 많은 열이 발생한다. 3% 과산화수소 300 ml를 추가로 플라스크에 넣은 다음 0.2 μm 필터를 이용해 생성된 GO를 걸러준다. 걸러진 GO를 3% 염산 용액으로 행군 뒤 원심분리기에 넣고 5000 rpm으로 30분 동안 분리한다. 이 과정을 세 번 반복한다. 다음으로 분리된 GO를 증류수로 다시 세척한 뒤 원심분리기에 넣고 10000 rpm으로

1시간 동안 분리한다. 이 과정도 세 번 반복한다. 35 °C 진공 오븐에서 2일 동안 건조하여 수분을 제거한 GO를 얻었다. 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectrum, FTIR: Thermo Scientific, Nicolet 6700)을 이용하여 GO의 합성이 정상적으로 진행되었는지 확인하였다. 샘플은 KBr을 이용한 펠릿의 형태로 제조하였고, 4000~400 cm⁻¹의 wavenumber 범위에서 측정하였다.

GO/PAMPSA 복합체 제조 및 특성 분석. GO의 함량을 달리하여 GO/PAMPSA 복합체들을 제조하였다. 증류수에 GO를 넣고 30시간 동안 소니케이터를 이용하여 잘 분산시킨 후, AMPSA와 함께 개시제(initiator)인 APS와 가교제인 MBA를 같이 넣어주고 중합하여 GO/PAMPSA를 얻었다. 넣어진 AMPSA의 양은 증류수 대비 33.3 wt%이고, APS, MBA의 양은 AMPSA 대비 각각 0.5, 0.4 wt%이다. GO의 양은 AMPSA 대비, 0, 0.5, 1, 1.5, 2 wt%로 달리하였다. GO를 2 wt% 이상 넣었을 때는 수용액 상에서 GO의 분산이 잘 이루어지지 않는 것을 육안으로도 확인할 수 있었다. 지름 10 cm 페트리 디쉬에 혼합물을 붓고 60 °C 오븐에서 3시간 동안 놓아두면 GO/PAMPSA 복합체가 만들어진다.

GO 함량에 따른 GO/PAMPSA 복합체의 물성 변화를 만능 시험기(universal testing machine, UTM: Lloyd, LR10K)로 인장실험을 진행하여 확인하였다. 시편의 규격은 60 × 20 × 3.5 mm³이고 5회씩 측정하였다. 측정 조건은 25 °C, 50 RH%, cross-head speed 5 mm/min이다. 추가로 복합체 수화젤의 자가치유 효율을 살펴보았다. 같은 규격의 시편을 가로로 이등분(30 × 20 × 3.5 mm³) 한 뒤, 잘린 단면을 맞게 놓아두고 PAMPSA의 유리전이 온도(T_g)인 70 °C에서 30분 이상 기다리면 두 단면 사이에 다중의 수소결합이 발생하면서 다시 복원된다. 복원된 수화젤의 인장강도를 손상되지 않은 수화젤의 인장강도와 비교하여 그 비율을 자가치유 효율로 정의하였다.

다양한 pH에서 GO를 첨가하지 않은 PAMPSA 수화젤과 GO/PAMPSA 복합체 수화젤의 함수율을 측정하여 두 수화젤의 부피 팽창율이 크게 달라질 것으로 예상되는 pH 범위를 확인하였다. 각 수화젤을 10 × 10 × 3.5 mm³의 규격으로 자르고 55 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 수분을 완전히 제거한 후의 질량(W_d)과 상온에서 2시간 동안 물에 넣어둔 후의 질량(W_s)을 이용하여 함수율을 계산하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$\text{함수율} = (W_s - W_d) / W_d$$

이중층 수화젤 제조 및 굽힘 거동 분석. PAMPSA 수화젤과 GO/PAMPSA 복합체 수화젤을 각각 두께 1.7 mm로 제조한 뒤, 넓은 면을 맞게 놓아두고 70 °C에서 30분 이상 기다리면 자가치유 현상을 통해 Figure 2에 나타난 것과 같은 이중층 수화젤이 완성된다. 제조된 이중층 수화젤을 30 × 5 × 3.4 mm³ 규격으로 자른 뒤, pH가 다른 용액들에 넣어두고 굽힘

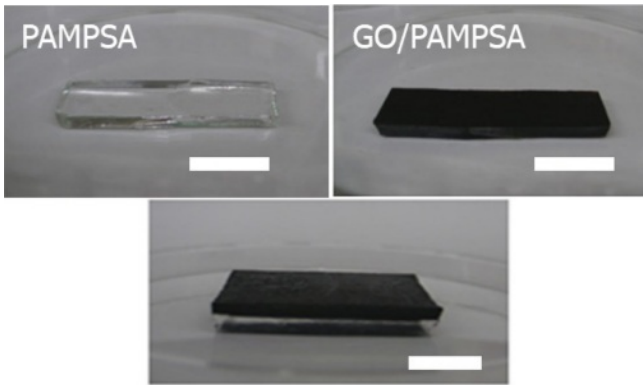


Figure 2. Synthesized PAMPSA hydrogel, GO/PAMPSA hydrogel and bi-layer hydrogel. Scale bars indicate 1 cm.

거동을 관찰하였다. 각각의 pH 용액에서 수화젤의 양 끝의 직선길이를 5회씩 측정하여 굽힘 변형의 정도를 비교하였다.

결과 및 토론

GO 제조. Figure 3에 GO와 그래파이트의 적외선 분광 스펙트럼을 나타내었다. GO의 분광 스펙트럼을 살펴보면 그래파이트의 피크(peak)에서는 보이지 않는 카보닐기(C=O, 1734 cm^{-1}), 카복실기의 C-O(1399 cm^{-1}), 에폭시의 C-O (1223 cm^{-1}), 알콕시의 C-O(871 cm^{-1}) 등이 나타남을 확인할 수 있다. 또한 3420 cm^{-1} 주변의 넓은 흡수 밴드를 통해 하이드록시기(O-H)가 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해 그래파이트가 정상적으로 산화되어 GO가 만들어졌음을 확인할 수 있다.¹⁶

GO/PAMPSA 복합체의 특성. Table 1에 GO의 함량에 따른 GO/PAMPSA 복합체들의 인장실험 결과를 나타내었다. GO를 첨가하지 않은 PAMPSA는 만능시험기의 클램프 사이에 고정을 시키지 못할 정도로 잘 부서지는데 비해 GO 함량 1.5 wt%를

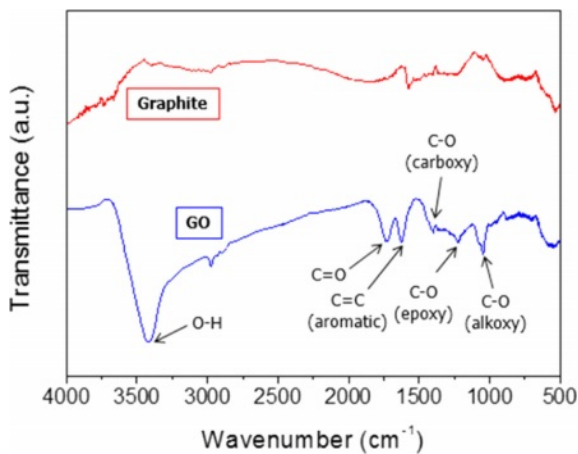


Figure 3. Infrared spectra of graphite and graphene oxide.

Table 1. Tensile Strength and Young's Modulus of GO/PAMPSA Hydrogel According to GO Content Change

	σ (kPa)	E (kPa)
GO0.5	236 \pm 9	134 \pm 6
GO1.0	265 \pm 6	161 \pm 4
GO1.5	385 \pm 13	242 \pm 9
GO2.0	305 \pm 9	196 \pm 11
GO1.5 healed	377 \pm 10	239 \pm 11

넣어준 복합체(GO1.5/PAMPSA)는 인장강도 385 kPa, 영탄성률 242 kPa로 물성이 크게 향상된 것을 확인하였다. GO 함량이 증가함에 따라 복합체의 인장강도와 영탄성률이 커지는 경향을 보이는데, 이는 GO의 카복실기/하이드록시기와 PAMPSA의 술폰산기 사이의 강한 상호작용으로 인한 것으로 보고되어 있다.¹⁷ 하지만 GO 함량 2 wt%에서는 오히려 물성이 저하되는 경향을 보였는데, 이는 GO의 뭉침 현상 때문으로 판단된다. GO의 농도가 일정 이상으로 높아지게 되면 GO의 큰 비표면적(specific surface area)으로 인한 높은 표면 활성화 에너지 때문에 GO의 뭉침 현상이 발생하게 된다.¹² 이로 인해 GO와 PAMPSA 사이의 계면접착력이 감소되어 복합체의 물성이 저하된 것으로 판단된다. 가장 크게 물성이 향상된 GO1.5/PAMPSA를 절단한 후 자가치유로 복원한 수화젤의 인장강도는 377 kPa이고, 이를 GO1.5/PAMPSA의 인장강도(385 kPa)와 비교하면 약 98%의 높은 자가치유 효율로 계산된다. 물질의 유리전이 온도 이상에서 분자간의 수소결합 등을 이용해 자가치유하는 방법(molecular interdiffusion)은 100%에 가까운 자가치유 효율을 보이는 것으로 보고되어 있으며,¹⁸ 98%의 자가치유 효율은 그에 부합하는 결과로 보인다. 이를 통해 이중층 수화젤에 GO1.5/PAMPSA 복합체를 이용하는 것이 가장 적합할 것으로 판단하였다.

이중층 수화젤의 굽힘 거동. Figure 4에 다양한 범위의 pH에서 PAMPSA 수화젤과 GO1.5/PAMPSA 수화젤의 함수율을 측정하여 나타내었다. pH 0 근처를 제외한 모든 범위에서 GO가 포함된 수화젤이 낮은 함수율을 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 GO에 포함된 카복실기와 하이드록시기가 PAMPSA와 수소결합을 하면서 물리적 가교점 역할을 하게 되어 수화젤의 고분자망이 더 촘촘해지기 때문에 함수율이 감소하는 것으로 판단된다.^{13,14,19} PAMPSA의 결가지에 위치한 술폰산기의 pK_a (2.3)보다 낮은 pH에서는 대부분의 술폰산기가 수소원자를 지니고 있어 상대적으로 강한 수소결합을 유지하면서 수분의 침투를 막는다. 반대로 술폰산기의 pK_a 보다 높은 pH에서는 술폰산기가 이온화되면서 약해진 수소결합으로 인해 많은 양의 물을 흡수하게 된다.²⁰ 따라서 PAMPSA 수화젤의 함수율은 pH 2.3을 전후로 급격히 변화하게 된다. GO/PAMPSA 수화젤도 같은 원리로 함수율이 변화하게 되는데, GO에 포함된

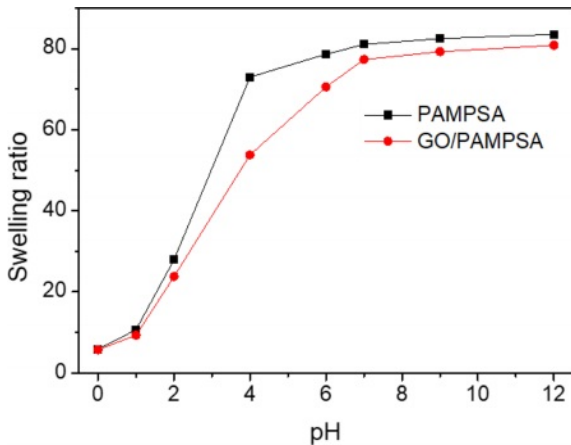


Figure 4. Swelling ratio of PAMPSA and GO1.5/PAMPSA hydrogels at different pH values.

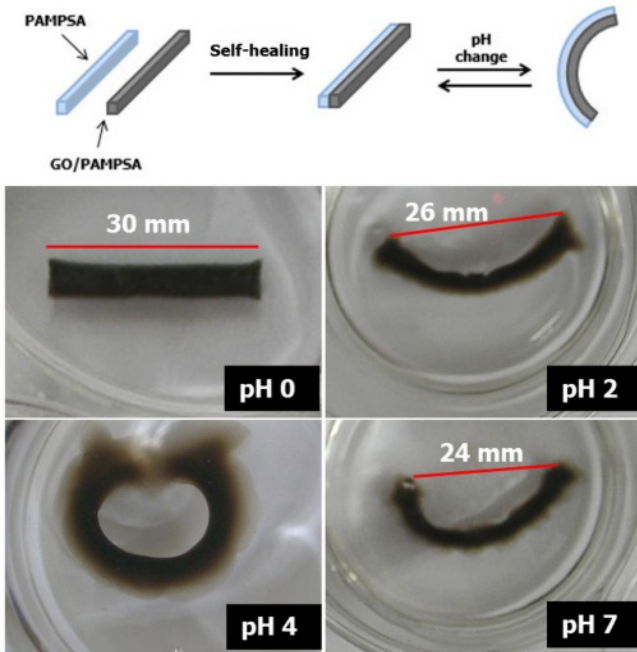


Figure 5. Bending behavior of bi-layer hydrogel at different pH values.

카복실기의 $pK_a(4.3)$ 에도 영향을 받는다. pH 2.3 이하에서는 PAMPSA 수화젤과 마찬가지로 두 작용기 모두 이온화되지 않아 물을 적게 흡수한다. pH 2.3-4.3 사이에서는 술폰산기는 이온화되지만 카복실기의 수소결합이 유지되면서 흡수율이 완만하게 상승하고, pH 4.3 이상에서는 카복실기도 이온화하면서 흡수율이 크게 상승한다.

Figure 5에 PAMPSA-GO1.5/PAMPSA 이중층 수화젤의 pH 변화에 따른 굽힘 변형을 사진으로 나타내었다. 두 층의 흡수율이 거의 비슷한 pH 0에서는 굽힘 변형이 나타나지 않고 모서리 부분에서 약간의 팽창만 일어나는 것을 확인하였

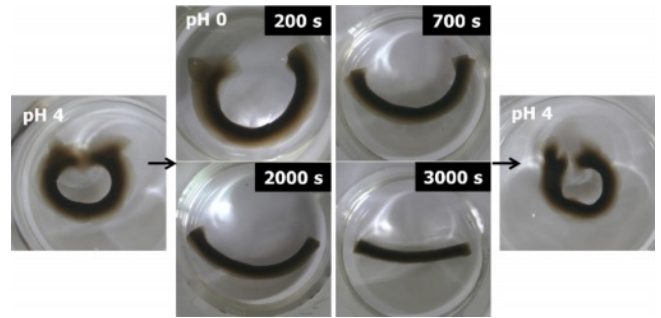


Figure 6. Reversible bending behavior of bi-layer hydrogel.

고, 수화젤 양 끝의 직선길이(L)는 원래의 30 mm를 유지하였다. PAMPSA 층의 흡수율이 GO/PAMPSA 층에 비해 높아지기 시작하는 pH 2에서는 PAMPSA 층의 부피 팽창이 더 커지기 때문에 모식도와 같이 수화젤이 GO/PAMPSA 층 쪽으로 휘어지게 되어 $L=25.8\pm 0.8$ mm로 줄어들었다. PAMPSA 층의 흡수율이 급격히 상승하는 구간에 해당하는 pH 4에서는 양쪽 끝이 맞닿을 정도($L=0$)로 큰 굽힘 변형을 보였다. 면의 가장자리 부분에서 나타나는 투명한 번짐은 PAMPSA 층의 팽윤(swelling)으로 인한 것으로 판단된다. 두 층의 흡수율이 모두 크게 상승하는 구간에 해당하는 pH 7에서는 굽힘 변형이 다시 감소($L=24.2\pm 1.1$ mm)하는 것을 확인하였다. 면의 가장자리 부분에 나타나는 검은 번짐은 GO/PAMPSA 층의 팽윤으로 인한 것으로 판단된다.

수화젤을 센서로 활용하기 위해서는 굽힘 변형의 가역성이 확보되어야 한다. 수화젤을 pH 4 용액과 pH 0 용액에 교대로 넣으면서 굽힘 변형을 관찰한 사진을 Figure 6에 나타내었다. pH 4 용액에서 양쪽 끝이 맞닿은 수화젤을 pH 0 용액에 넣어두면 천천히 퍼지면서 50-60분 후 거의 일직선($L\geq 29$ mm)으로 돌아왔으며, 다시 pH 4 용액에 넣으면 빠르게 원형으로 굽어지는 것을 확인하였다. 이 과정을 3회 반복했을 때까지는 수화젤의 양 끝이 완전히 닿아 있었다. 가장 오른쪽의 사진은 이 과정을 5회 반복한 사진으로 양 끝의 직선길이는 1 mm 이하이다.

결론

수화젤을 구성하는 고분자의 결가지에 이온화 가능한 작용기가 붙어있으면 흡수율이 pH 변화에 영향을 받는다는 개념을 바탕으로 PAMPSA에 GO를 도입하여 pH 반응성 수화젤을 제작하였다. GO의 비율을 조절하여 PAMPSA 수화젤의 자가치유 능력은 유지하면서 낮은 기계적 물성을 향상시킨 최적의 GO/PAMPSA 복합체를 얻었으며, 이를 활용하여 PAMPSA와 GO/PAMPSA로 이루어진 이중층 수화젤을 제작하였다. 이중층 수화젤은 PAMPSA의 술폰산기와 GO의 카복실기의 pK_a 차이에 따른 흡수율의 변화로 인해 특정 pH에

서 큰 굽힘 변형을 보였다. 또한, 여러 차례의 반복 실험에서 굽힘 변형의 가역성을 확인하였고, 이를 통해 제작된 이중층 수화젤의 pH 감응 센서로서 응용 가능성을 확인하였다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Peppas, N. A. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*; CRC Press: Boca Raton, 1986.
2. Herrmann, A.; Haag, R.; Schedler, U. Hydrogels and Their Role in Biosensing Applications. *Adv. Healthcare Mater.* **2021**, *10*, 2100062.
3. Lee, T. H.; Jho, J. Y. Temperature-Responsive Actuators Fabricated with PVA/PNIPAAm Interpenetrating Polymer Network Bilayers. *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 659-664.
4. Lee, T. H.; Kim, T. Y.; Rhee, K.; Jho, J. Y. Fabrication of Radiopaque Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Bilayers for Use as Embolization Coils. *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 634-640.
5. Tokarev, I.; Minko, S. Stimuli-responsive Hydrogel Thin Films. *Soft Matter* **2009**, *5*, 511-524.
6. Qui, Y.; Park, K. Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *53*, 321-339.
7. Mauldin, T. C.; Kessler, M. R. Self-healing Polymers and Composites. *Int. Mater. Rev.* **2010**, *55*, 317-346.
8. Wang, X.; Liu, F.; Zheng, X.; Sun, J. Water-enabled Self-healing of Polyelectrolyte Multilayer Coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11378-11381.
9. Yin, H.; Akasaki, T.; Sun, T. L.; Nakajima, T.; Kurokawa, T.; Nonoyama, T.; Taira, T.; Saruwatari, Y.; Gong, J. P. Double Network Hydrogels from Polyzwitterions: High Mechanical Strength and Excellent Anti-biofouling Properties. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3685-3693.
10. Liu, J.; Song, G.; He, C.; Wang, H. Self-healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1002-1007.
11. Xuan, R.; Li, J.; Huang, D.; Wang, T.; Zhang, B.; Niu, F.; Zhang, G.; Sun, R.; Wong, C. P. Stretchable and Self-healable Polyelectrolytes for Flexible and Sustainable Supercapacitor. *J. Power Sources* **2021**, *487*, 229394.
12. Shen, J.; Yan, B.; Li, T.; Long, Y.; Li, N.; Ye, M. Mechanical, Thermal and Swelling Properties of Poly(acrylic acid)-Graphene Oxide Composite Hydrogels. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1831-1836.
13. Zhang, L.; Wang, Z.; Xu, C.; Li, Y.; Gao, J.; Wang, W.; Liu, Y. High Strength Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Composite Hydrogels. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10399-10406.
14. Cong, H. P.; Wang, P.; Yu, S. H. Stretchable and Self-healing Graphene Oxide-Polymer Composite Hydrogels: A Dual-network Design. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3357-3362.
15. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339-1339.
16. Oh, J.; Lee, J. H.; Koo, J. C.; Choi, H. R.; Lee, Y.; Kim, T.; Luong, N. D.; Nam, J. D. Graphene Oxide Porous Paper from Amine-functionalized Poly(glycidyl methacrylate)/Graphene Oxide Core-shell Microspheres. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9200-9204.
17. Du, J.; Cheng, H. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1060-1077.
18. Billiet, S.; Hillewaere, X. K. D.; Teixeira, R. F. A.; Du Prez, F. E. Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 290-309.
19. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York, 1953.
20. Gupta, P.; Vermani, K.; Garg, S. Hydrogels: from Controlled Release to pH-responsive Drug Delivery. *Drug Discov. Today* **2002**, *7*, 569-579.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.