(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009081
(43) 공개일자 2017년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61B 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61B 5/6831 (2013.01)
A61B 5/02444 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0100505
(22) 출원일자 2015년07월15일
심사청구일자 2015년07월15일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김갑진
경기도 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 비단마을현대성우.우방아파트)
이솔지
경기도 군포시 산본로 451-45 (산본동)
(74) 대리인
이종우

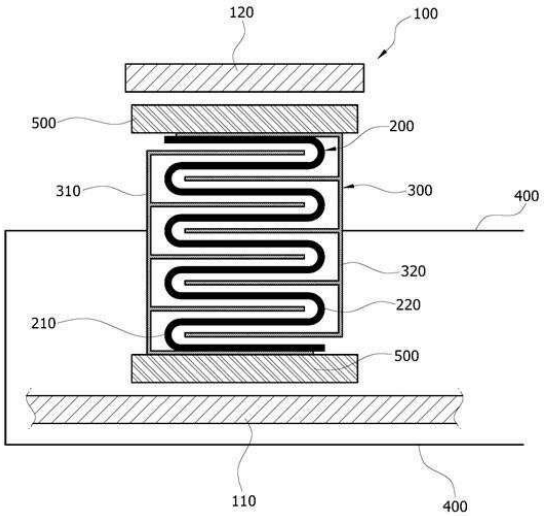
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 ＰＬＡ 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서**

(57) 요 약

본 발명은 생체신호 측정센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 이와 같이 유연성 병렬 전극부가 연결되어 있는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 탄성 밴드로 이루어진 신체압박부에 삽입하여 호흡이나 운동시 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의한 압력을 받으면서 팽창하거나 수축되어 압전신호를 생성하여 생체신호를 측정할 수 있게 함으로써, 폴리락트산을 이용하여 저렴한 비용으로 제작할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 생체신호 측정센서에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
A61B 2562/0285 (2013.01)
A61B 2562/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10044953
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)
연구사업명 산업융합원천기술개발
연구과제명 신장탄성율 20g/De 이하의 신축성 PLA 섬유 제조기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2018.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10047976
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)
연구사업명 산업융합원천기술개발
연구과제명 압전/압정전용량 특성 부여 나노웹과 신축성 섬유전극 개발을 통한 다주파수 전기임피던스 단층영상 기반의 대면적 비격자 압력분포 감지시스템 개발
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2013.11.01 ~ 2018.10.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

호흡이나 운동시 움직임이 발생되는 신체부위를 압박하면서 신체의 움직임과 함께 팽창하거나 수축하는 두 장의 탄성밴드로 이루어지며, 두 장의 탄성밴드 사이에 삽입공간을 형성하고 있는 신체압박부;

폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와, 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가, 교대로 적층되도록 접은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹;

상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어, 호흡이나 운동시 발생되는 신체부위의 움직임에 의해 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의해 압력을 받으며 함께 연신하는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부; 및

상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성된 전기적 신호인 압전신호를 제어부로 전달하는 차폐신호 전송선;을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리락트산(PLA)을 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체 (L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹은 전기방사하여 형성된 나노섬유 웹을 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유연성 병렬 전극부는,

상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며, 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극; 및 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며, 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극;으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는 형태를 구현하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유연성 병렬 전극부가 설치된 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 전체를 감싸는 탄성층을 더 포함하고, 상기 탄성층은 실리콘 고무로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 생체신호 측정센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 이와 같이 유연성 병렬 전극부가 연결되어 있는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 탄성 밴드로 이루어진 신체압박부에 삽입하여 호흡이나 운동시 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의한 압력을 받으면서 팽창하거나 수축되어 압전신호를 생성하여 생체신호를 측정할 수 있게 함으로써, 폴리락트산을 이용하여 저렴한 비용으로 제작할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 생체신호 측정센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 건강관리에 대한 관심이 높아지면서, 규칙적인 운동과 같은 활발한 신체활동을 통하여 건강상태를 관리할 수 있게 한 건강 매니지먼트에 대한 관심이 증가하고 있다. 그리고, 이러한 건강 매니지먼트를 수행하기 위해, 일상생활이나 운동 중 호흡이나 맥파를 지속적으로 측정할 수 있는 센서가 구비되거나, 근육의 움직임을 지속적으로 측정하여 운동정도를 연산할 수 있는 센서가 구비된 스마트 의류에 대한 연구와 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 그에 따라, 본 발명자는 대한민국 등록특허 제10-1023446호에 개시된 바와 같이, 호흡수나 심장박동수에 따라 길이 변화를 일으키는 두 장의 탄성 밴드와, 이러한 두 장의 탄성 밴드 사이에 삽입되며 탄성 밴드의 변화에 따라 길이 변화를 일으키는 압전성 고분자층, 및 이러한 압전성 고분자층의 길이 변화에 따라 발생된 전기적 신호를 전달하는 전극층을 포함하는 호흡수 또는 심장박동수 측정 장치를 제안한 바 있다.

[0004] 또한, 본 출원인은 대한민국 등록특허 제10-1384761호에 개시된 바와 같이, 건식 전극으로 이루어진 심전도 측정부와, 호흡시 흉곽의 수축 팽창을 인식할 수 있는 압전센서로 이루어진 호흡 측정부가 구비되어 하나의 스포츠 브라를 착용하는 것만으로도 일상생활 또는 운동시의 심전도 신호와 호흡 거동을 동시에 측정할 수 있게 한 호흡과 심전도의 동시 측정이 가능한 스포츠 브라를 제안한바 있다.

[0005] 또한, 본 출원인은 대한민국 등록특허 제10-1331858호에 개시된 바와 같이, 탄성 조임밴드와 압전센서를 트레이닝복과 같은 팬츠에 구비함으로써, 스마트 팬츠를 착용하고 보행하거나 뛰면 그러한 운동에 의해 발생되는 허벅지 근육의 움직임에 의해 운동정도를 확인할 수 있게 한 근육의 운동신호 측정이 가능한 스마트 팬츠를 제안한 바 있다.

[0006] 또한, 도 1의 (a)는 본 발명자가 제안하였던 PVDF 필름 센서 및 생리적 센싱벨트(PSB)를 나타내고, 도 1의 (b)는 이러한 생리적 센싱벨트(PSB)를 착용하였을 때의 횡단면 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1에 도시된 바와 같은 PSB 센서는 호흡과 근육의 움직임을 연구하기 위하여 본 발명자가 개발한 것으로서, 우수한 민감도를 갖는 전극 사이에 놓인 PVDF 필름에서 생성되는 압전신호에 의해 PSB 센서 착용자의 호흡과 근육 움직임을 감지할 수 있게 하였다.

[0007] 그러나, 이처럼 본 발명자 및 본 출원인이 제안하였던 압전성 고분자층이나, 호흡 측정부 또는 압전센서는 호흡이나 운동시 발생되는 연신작용에 의해 압전신호를 생성하는 압전수단이 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 이의 중합체(예를 들어, PVDF-TrEE)와 같은 고분자 압전물질로 구성되는 것을 제안하였었는바, 이러한 PVDF 및 그 중합체를 이용한 스마트 의류 등의 연구 개발을 위한 소량 제조를 넘어 다수의 스마트 의류 등에 적용할 수 있도록 대량생산하고자 할 경우에는 압전신호를 생성할 수 있는 압전소재의 제조를 위한 초기 투자비용이 상당한 정도로 증가할 수 밖에 없었는바, 이러한 비용 증가는 호흡이나 운동정도를 측정할 수 있는 센서를 다양한 스마트 의류에 적용하고자 하는 여러 시도들의 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있었다.

[0008] 이와 같이 PVDF 및 그 중합체와 같은 고분자 압전물질을 이용하여 압전소재를 제작할 경우 증가하게 되는 비용을 줄이기 위하여, 최근 많은 연구자들이 그 대체수단으로서 폴리락트산(PLA)의 압전특성에 많은 관심을 갖게 되었으며, 이미 많은 연구자들이 PLA 필름의 압전특성을 다루면서 PVDF 필름과 비교하기도 하였다. 그리고, 본 발명자들은 고가의 PVDF 필름으로 구현되는 PSB 센서를 대체하기 위한 수단으로서 PLA 연신 필름과, PLA 나노섬유 웹을 연구하게 되었다.

[0009] 일반적으로 폴리락트산(PLA)은 나선형 사슬 구조를 나타내며, 상온에서 열적으로 가장 안정한 상(phase)인 -형 결정(-crystal)으로 알려져 있으며, 이러한 결정형은 용융 또는 용액방법으로 필름을 만들면 쉽게 얻을 수

있다. 하지만, 이 방법으로 얻은 PLA 필름은 C=O 쌍극자 그룹이 메인 사슬을 따라 모든 방향(360)으로 랜덤하게 배향되어 있기 때문에 네트 쌍극자 모멘트가 0이 되어 압전특성을 나타내지 않는다.

[0010] 그러나, 이러한 -결정형 PLA 필름을 고연신 비율 및/또는 고온에서 단축방향으로 연신하면, 고분자 사슬을 따라 느슨한 3_1 나선형 구조를 갖는 -형 결정(-crystal)으로 전환될 수 있게 된다. C=O 쌍극자 그룹은 이때까지도 메인 사슬을 따라 모든 방향(360)으로 배향되어 있지만, 이처럼 -형 결정으로 전환된 형태의 PLA 필름은 외부압력을 받으면 전단압전특성(shear piezoelectricity)을 나타내게 된다.

[0011] 그에 따라, 압전특성을 나타내기 위해서는 분극(poling) 방향을 따라 C-F 쌍극자가 배열되도록 하는 분극 공정을 필요로 하는 PVDF 필름과 달리, 단축 연신 PLA 필름의 경우 이러한 분극 공정 없이도 전단압전특성을 나타낼 수 있게 된다. PLA에서 나선형 구조 사이의 강한 상호작용으로 인해 C=O 쌍극자가 쉽게 회전할 수는 없지만, 연신효과로 인해 조성되는 -형 나선 구조는 -형 나선 구조 보다 상호작용하는 힘이 약한바, 도 2로부터 전단 변형(Shear stress) 효과가 PLA 나선 구조를 전환할 수 있는 방법이라는 것을 알 수 있다. 도 2에서와 같이, 나선 구조는 전단 스트레스에 의해 뒤틀리게 되고, 이러한 변화로 C=O 쌍극자 총합이 0이 아닌 상태로 되며, 이에 따라 PLA 샘플은 외부압력에 대해 압전신호를 생성할 수 있게 된다. 최대 압전특성을 나타낼 수 있는 것을 전단압전특성이라고 부르며, d_{14}로 정의하는데, 이는 3번 방향으로 일축 열연신하여 제조된 필름이 4번 방향(대각선 방향)으로 가해진 외력에 의해서 변형이 될 때 압전신호가 1번 방향(두께방향)으로 생성된다는 것을 의미한다(도 3 참조).

[0012] 이처럼 고가의 PVDF를 사용하지 않으면서도 압전특성을 구현할 수 있는 대체수단으로서 PLA를 이용하고자 하는 시도들이 있었으나, 종래에는 PLA 자체를 압전소재로 이용하기보다는, PLA에 다른 무기압전재료(PZT 등)를 함유시켜 압전성질을 갖게 하는 형태에 국한되는 등 그 활용이 확대되지 못하는 문제점이 있었으며, 이러한 문제점은 PLA가 PVDF를 대체하는 수단으로 적용되는 것을 어렵게 하곤 하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1023446호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1384761호

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1331858호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 이와 같이 유연성 병렬 전극부가 연결되어 있는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 탄성 밴드로 이루어진 신체압박부에 삽입하여 호흡이나 운동시 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의한 압력을 받으면서 팽창하거나 수축되어 압전신호를 생성할 수 있게 함으로써, 폴리락트산을 이용하여 저렴한 비용으로 제작할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 생체신호 측정센서를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 생체신호 측정센서는,

[0016] 호흡이나 운동시 움직임이 발생되는 신체부위를 압박하면서 신체의 움직임과 함께 팽창하거나 수축하는 두 장의 탄성밴드로 이루어지며, 두 장의 탄성밴드 사이에 삽입공간을 형성하고 있는 신체압박부; 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와, 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가, 교대로 적층되도록 접은 폴딩

형 PLA 나노섬유 웹; 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어, 호흡이나 운동시 발생되는 신체부위의 움직임에 의해 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의해 압력을 받으며 함께 연신하는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부; 및 상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성된 전기적 신호인 압전신호를 제어부로 전달하는 차폐신호 전송선;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이때, 상기 폴리락트산(PLA)을 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체 (L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹은 전기방사하여 형성된 나노섬유 웹을 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부는,

[0020] 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며, 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극; 및 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며, 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극;으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는 형태를 구현하도록 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부가 설치된 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 전체를 감싸는 탄성층을 더 포함하고, 상기 탄성층은 실리콘 고무로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은 종래의 PVDF 압전소재 보다 우수하거나 비슷한 정도의 압전특성을 나타낼 수 있는 압전소재를 매우 저렴하게 구현할 수 있으므로, 압전특성을 생체신호를 측정할 수 있는 스마트 의류나 스마트 밴드와 같은 다양한 형태의 제품으로 손쉽게 적용할 수 있으며, 이러한 스마트 의류나 스마트 밴드의 대량 생산을 위한 비용부담도 현저히 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 PLA 필름보다 매우 얇고 유연하게 구현할 수 있음은 물론, 전기방사에 적용된 높은 직류전압에 의해 PLA 사슬이 전기장 방향을 따라 효과적으로 정렬됨으로써, 전기방사를 사용하는 하나의 공정으로 우수한 압전특성을 구현할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 종래의 PVDF 필름 센서와 생리적 센싱벨트(PSB)의 사진(a) 및 PVDF 필름이 삽입된 PSB를 몸에 착용하였을 때의 횡단면(b)을 나타내는 구성도.

도 2는 전단압력에 의해 PLA 사슬구조가 비틀리는 현상을 도식화한 예시도.

도 3은 단축 연신 PLA 필름에서 전단압력에 의해 분극이 발생하는 것을 나타내는 예시도.

도 4는 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서의 단면도.

도 5는 본 발명에 따라 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 다양하게 적층한고 전극을 연결한 상태를 나타내는 단면도로서, (a)는 constructive/destructive 적층, (b) 다층 적층, (c) 지그재그로 접어서 적층한 후의 전극 연결 형태, (d) LED 점등이 가능한 병렬 전극 연결 구조.

도 6은 본 발명에 따라 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 서로 다른 배율((a)2000×, (b)5000× 및 (c)100000×)로 촬영한 FE-SEM 이미지.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 PLA 연신 필름을 제조하기 위해 적용하는 절단 각도를 나타내는 이미지.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 실리콘 고무 코팅된 생체신호 측정센서(PSB 센서)의 치수와 구조를 나타내는 구성도.

도 9는 본 발명에 따른 생체신호 측정센서에 인가되는 주기적인 외부압력에 의해 압전신호가 발생되는 것을 나타내는 구성도.

도 10은 실리콘 고무(a) 및 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재(b)의 ATR-IR 스펙트럼을 나타

내는 그래프.

도 11은 본 발명에 따라 MD 위치(a) 및 TD 위치(b)에서 비연신 PLA 필름, 단축 연신(×5) PLA 필름 및 순수 PLA 나노섬유 웹의 ATR-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프.

도 12는 본 발명에 따라 다양한 연신율(DR = (a)1, (b)2, (c)3, (d)4, (e)4.5, (f)5 및 (g)5.5)로 제조한 PLA 연신 필름의 동적 압력 테스트 신호와 DR(R_{in} = 1GΩ, Gain = 0dB)에 대한 V_{p-p}를 나타낸 그래프(h).

도 13은 본 발명에 따라 다양한 절단각(a)0°, (b)30°, (c)45°, (d)60° 및 (e)90°)으로 제조한 PLA 연신(DR=5) 필름의 PSB 센서로 사람의 호흡을 측정(R_{in} = 1GΩ, Gain = 20dB)한 신호를 나타내는 그래프.

도 14는 전기방사하여 얻은 순수 PVDF 나노섬유 웹(a)과 순수 PLA 나노섬유 웹(b)으로 제조한 압전소재의 동적 압력 테스트(R_{in} = 1GΩ, Gain = 0dB) 신호를 나타내는 그래프.

도 15는 전기방사하여 얻은 PVDF 나노섬유 웹(a)과 PLA 나노섬유 웹(b)의 constructive 및 destructive 적층 효과를 나타내는 구성도.

도 16은 2층으로 constructive 및 destructive 적층한 PVDF 나노섬유 웹((a), (b)) 및 PLA 나노섬유 웹((c), (d))에서의 압전신호(R_{in} = 1GΩ, Gain = 0dB)를 나타내는 그래프.

도 17은 다층((a) 1, (b) 3, (c) 5 및 (d) 8층)으로 constructive 적층한 PLA 나노섬유 웹에서 발생되는 압전신호 및 적층수에 따른 V_{p-p}를 나타낸 그래프(e)(R_{in} = 1GΩ, Gain = 0dB).

도 18은 도 5의 (c)에서와 같이 단순 폴딩(a), 전극의 직렬연결 폴딩(R_{in}=1GΩ, Gain=0dB)(b) 및 전극의 병렬연결 폴딩(R_{in}=100MΩ, Gain=0dB)(c)한 5층 PLA 나노섬유 웹의 압전신호를 나타내는 그래프.

도 19는 3가지 타입의 폴딩(단순 폴딩, 전극의 직렬연결 폴딩, 전극의 병렬연결 폴딩) 구조에 따른 발생전류를 비교한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.

[0026] 도 4는 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서의 단면도이다.

[0027] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서는, 호흡이나 운동시 움직임이 발생되는 신체부위를 압박하면서 신체의 움직임과 함께 팽창하거나 수축하는 두 장의 탄성밴드로 이루어지며 두 장의 탄성밴드 사이에 삽입공간을 형성하고 있는 신체압박부(100)와, 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가 교대로 적층되도록 접은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어 호흡이나 운동시 발생되는 신체부위의 움직임에 의해 팽창하거나 수축하는 신체압박부에 의해 압력을 받으며 함께 연신하는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부(300)와, 상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성된 전기적 신호인 압전신호를 전달하는 차폐신호 전송선(400)을 포함하여 구성된다.

[0028] 상기 신체압박부(100)는 호흡이나 운동시 필연적으로 수반되는 신체의 변화를 감지할 수 있도록 신체부위를 압박하는 탄성밴드로 구성되며, 호흡을 측정하고자 할 경우에는 흉곽부위를 감싸는 탄성밴드로 이루어지고, 허벅지의 운동정도를 측정하고자 할 경우에는 허벅지를 감싸는 탄성밴드로 이루어진다.

[0029] 이러한 상기 신체압박부(100)는, 신체의 변화를 감지하기 위한 신체부위 전체를 감싸며 압박하는 제1밴드(110)와, 상기 제1밴드의 상부 일면에 설치되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹과 유연성 병렬 전극부가 결합된 상태로 삽입될 수 있는 삽입공간을 형성함과 아울러 호흡이나 운동과 같은 신체 활동시 발생되는 신체부위의 팽창이나 수축에 의해 상기 제1밴드와 함께 팽창하거나 수축하는 제2밴드(120)를 포함하여 구성된다.

[0030] 그에 따라, 상기 제2밴드(120)는 도 1에 도시된 PSB 센서와 같이 3개의 테두리에서 상기 제1밴드(110)에 고정된 상태로 결합되고 나머지 한 개의 테두리 부분은 개방된 상태를 유지함으로써, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹

(200)이 끼워지거나 분리될 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0031] 이때, 상기 제1밴드(110)가 도 1에 도시된 바와 같이 독립적인 밴드로 구성되어 본 발명에 따른 생체신호 측정 센서를 이용하고자 하는 사용자가 신체부위에 직접 착용하도록 구성될 수 있음은 물론, 본 출원인의 선행하는 등록특허들에 개시된 바와 같이 스포츠 브라나 트레이닝복의 특정 부위에 상기 제1밴드가 구비된 상태로 스마트 의류를 제조하고, 그 상부 일면에 상기 제2밴드를 설치하여 삽입공간을 형성하도록 구성될 수도 있음은 물론이다.

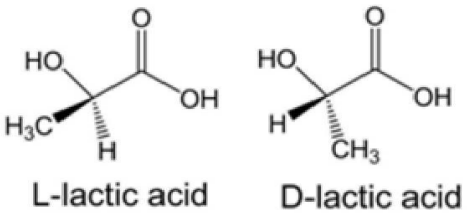
[0032] 이와 같이 상기 제1밴드(110)와 제2밴드(120) 사이에 형성되는 삽입공간에 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)과 유연성 병렬 전극부(300)가 결합된 상태로 삽입됨으로써, 호흡이나 운동시 필연적으로 수반되는 신체의 변화에 의해 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)에 압력이 가해지면서 압전신호를 생성하여 호흡이나 운동의 정도를 측정할 수 있게 된다.

[0033] 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)은, 생분해성 및 생물적합성이 우수한 친환경고분자인 폴리락트산(polylactic acid, PLA)을 전기방사하여 형성된 나노섬유 웹을 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 적층된 형태로 구성된다.

[0034] 상기 폴리락트산(PLA)은 많은 연구자들이 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 이의 중합체(예를 들어, PVDF-TrFE)와 같은 기존의 고분자 압전물질의 대체수단으로 관심을 갖고 있는 소재로서, 이러한 폴리락트산(PLA)의 압전특성은 원자들이 탄소원자 주위 모든 방향에서 독특하고 독립적인 전기적 특성을 나타내는 비대칭 분자 구조에 의해 나타난다.

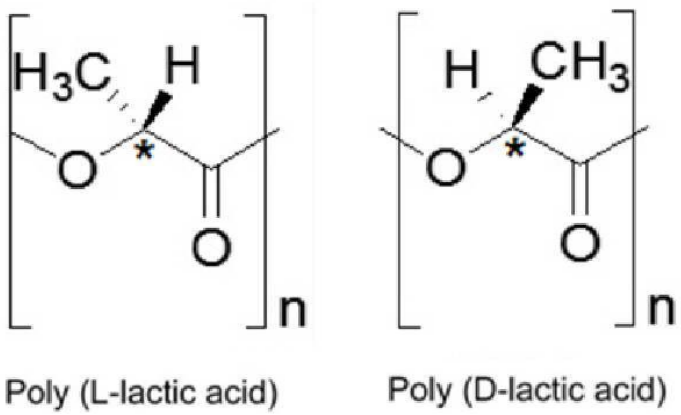
[0035] 이때, 상기 폴리락트산(PLA)를 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체 (L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것이 바람직하다. PLA의 단량체인 락트산은 광학이성질체로, L-이성질체(L-isomer)와 D-이성질체(D-isomer)의 두 가지 형태를 가지며(화학식 1 참조), L-이성질체로 이루어진 PLA를 PLLA, D-이성질체로 이루어진 PLA를 PDLA라고 한다(화학식 2 참조). 본 발명에서는 PLA에서 이러한 각 이성질체의 순도가 압전특성에 큰 영향을 미치며, 어떤 이성질체이든지 총 PLA의 단량체 중 80% 이상이 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것이 압전특성을 나타내기 위해 필요하다. 보다 바람직하게는 총 PLA의 단량체 중 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상인 것이 좋다. 기존에 PLA와 압전성 무기입자를 전기방사한 소재의 압전특성을 연구한 결과, 대조군으로 사용된 순수 PLA 소재에서는 압전특성이 나타나지 않는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 아마도 이성질체를 염두하지 않았기 때문에 나타난 결과로 보인다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 그에 따라, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)은 총 단량체 중 80% 이상이 어느 한 종류의 이성질체로 이루어진 PLA를 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 나노섬유가 랜덤하게 어셈블리 되면서 기공을 내포하고 있는 나노섬유 웹 형태를 구현하게 된다.

[0041] 이때, 상기 용매는 클로로포름 및 디메틸아세트아마이드의 혼합용액인 것이 바람직하며, 상기 클로로포름과 디메틸아세트아마이드가 2 : 1 내지 4 : 1의 부피비로 혼합된 것이 바람직하고, 방사용액은 이러한 용매에 PLA를 5 내지 20중량%로 용해한 것이 바람직하다. 이러한 조건들에 따르면 보다 용이하게 우수한 효과를 갖는 PLA 나노섬유 웹을 제조할 수 있게 된다.

[0042] 이와 같이 PLA를 전기방사하여 이루어짐으로써, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)은 도 6에 도시된 바와 같이 자체적으로 기공이 포함된 형태를 갖게 되며, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)에 압력이 가해지거나 제거될 때 압전신호를 생성할 수 있게 된다. 이때, 도 6은 9wt.-% PLA 용액을 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹을 다른 배율((a)는 2k×, (b)는 5k×, (c)는 100k×)로 캡쳐한 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 비록 이후의 연구를 통하여 더 작은 나노 스케일(5 ~ 15nm 직경)의 섬유가 더 높은 비율을 차지하도록 하는 것이 필요하지만, 본 연구에서 확립된 최적 전기방사 조건을 통해 100nm 직경 스케일의 비교적 균일한 전기방사 순수 PLA 나노섬유가 생성된 것을 확인하였다. 덩어리 없이 균일한 형태를 나타내는 것은 전기방사시의 전압, 상대점도, 용매, 용액농도 및 전기방사 챔버의 TCD 거리와 같은 전기방사 조건의 최적화 때문인 것으로 보인다.

[0043] 이와 같이 전기방사하여 형성된 PLA 나노섬유 웹은 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이 접힌 상태로 적층 형성된 폴딩형을 구현할 수 있도록, 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 이루어진다.

[0044] 이때, 상기 PLA 나노섬유 웹을 적층할 경우 도 5의 (a)에 도시된 Constructive 적층과 같이 상기 PLA 나노섬유 웹의 탑(top)부와 바텀(bottom)부가 상호 접하면서 순차 적층되도록 구성될 수도 있으나, 보다 강화된 압전신호를 얻을 수 있도록 도 5의 (a)에 도시된 Destructive 적층과 같이 연결되어 있는 하나의 나노섬유 웹을 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 서로 마주보고 탑(top)부와 탑(top)부도 서로 마주보도록 접어서 바텀부가 마주보는 영역과 탑부가 마주보는 영역이 교대로 순차 적층되도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0045] 그에 따라, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)은 Destructive 적층되어, 상기 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑(top)부가 서로 마주보는 영역인 제1폴딩부(210)와, 상기 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부가 서로 마주보는 영역인 제2폴딩부(220)가 교대로 연속되면서 적층된 형태로 이루어지게 된다.

[0046] 이와 같이 제1폴딩부(210)와 제2폴딩부(220)가 교대로 적층된 형태의 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)은 전도성 직물로 구성되므로, 압력 인가시 상기 제1 및 제2폴딩부가 눌려서 접히더라도 압력 제거시에는 원래의 상태로 복원되어 압전신호를 지속적으로 생성할 수 있게 된다.

[0047] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부(300)는, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면과 저면에 각각 연결되어 외부에서 인가되는 압력에 의해 압착되거나 복원될 때 발생되는 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 두께 변화로 인하여 생성되는 전기적 신호인 압전신호를 상기 신호전달부로 전달할 수 있는 전도성 물질로 형성되며, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면에 부착되는 제1전극(310)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면에 부착되는 제2전극(320)을 포함하여 구성된다.

[0048] 상기 제1전극(310)과 제2전극(320)은 도 5의 (c)에서 '단순히 접는 형태'나 '전극이 직렬로 연결되도록 접는 형태'에 도시된 바와 같이 부착될 수도 있으나, '전극이 병렬로 연결되도록 접는 형태'에 도시된 바와 같이 접힌 상태에서의 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200) 최하부면과 최상부면에 제1전극과 제2전극이 각각 설치되어, 펼쳐진 상태를 고려할 때 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)의 저면과 상면에 제1전극(310)과 제2전극(320)이 설치되도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0049] 이때, 상기 제1전극(310)은 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)의 저면인 최하부면에 설치됨과 아울러, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면이 서로 마주보도록 접힌 제2폴딩부(220)의 사이 공간에도 각각 삽입되도록 형성되고, 상기 제2전극(320)은 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)의 상면인 최상부면에 설치됨과 아울러, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면이 서로 마주보도록 접힌 제1폴딩부(210)의 사이 공간에도 삽입되도록 형성된다.

[0050] 그에 따라, 상기 유연성 병렬 전극부(300)는, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극(310)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극(320)으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는

형태를 구현할 수 있게 된다.

[0051] 따라서 본 발명에 따른 생체신호 측정센서를 착용한 상태에서 호흡을 할 때 수반되는 흉곽의 팽창이나 운동시 수반되는 근육의 팽창에 따라 상기 제1 및 제2밴드(110,120)가 팽창하면 상기 제1 및 제2폴딩부(210,220)가 교대로 적층되어 있는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(200)이 압착되면서 팽창하게 되고, 그에 따라 적층된 각 층도 압착되면서 제1 및 제2폴딩부 사이가 좁아지면서 그 사이 공간에 삽입되어 있는 제2전극(320)과 제1전극(310)이 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(2)의 저면과 상면에 각각 접하여 접혀 있는 모든 영역으로부터 압전신호를 획득하게 된다.

[0052] 따라서 접힌 상태의 PLA 나노섬유 웹의 상면과 저면에서만 압전신호를 획득하는 것보다, 호흡이나 운동시에 가해지는 압력과 팽창에 의해 접혀 있는 PLA 나노섬유 웹의 여러 영역(제1 및 제2폴딩부에 의해 형성되는 영역)에서 동시에 압전신호를 획득할 수 있게 되므로, 보다 강한 압전신호를 획득할 수 있게 된다.

[0053] 또한, 상기 차폐신호 전송선(400)은 도 4에 도시된 바와 같이 일단이 유연성 병렬 전극부를 이루는 상기 제1전극(310)과 제2전극(320)에 각각 연결되고, 타단이 생체신호를 측정하고자 하는 별도의 제어부(미도시)에 연결되어, 호흡이나 운동과 같은 생체활동시 수반되는 신체의 움직임에 의해 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 발생되는 압전신호인 전기적 신호를 호흡이나 운동정도를 측정하기 위한 제어부로 전송하는 도선으로 구성된다.

[0054] 이러한 상기 차폐신호 전송선(400)은 전기적 신호를 전송하는 단순 도선으로 구성될 수 있음은 물론, 전기적 신호를 전송하는 도체로 이루어진 심사가 내부에 놓이고, 그 둘레를 절연층/차폐층/절연층 순으로 순차적으로 감싸서, 전송하고자 하는 전기적 신호가 주변의 노이즈에 의해 영향받는 것을 최소화할 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부가 설치된 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 전체를 감싸는 탄성층(500)이 더 구비될 수 있으며, 이러한 탄성층(500)은 실리콘 고무로 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같이 탄성층으로 감쌀 경우 호흡이나 운동과 같은 생체활동시 수반되는 신체의 움직임이 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹으로 더 잘 전달될 수 있을 뿐만 아니라, 외부의 충격이나 이물질 등으로부터 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 보호할 수 있게 되어 내구성의 향상을 도모할 수 있게 된다.

[0056] 다음에는 이와 같이 구성된 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 생체신호 측정센서를 이용하여 압력인가시 전기적 신호가 발생되는 압전특성을 분석한 실험을 설명한다. 이때, 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재의 우수한 압전효과를 확인할 수 있도록, PVDF 필름을 이용하여 구성되는 PSB 센서와, PLA 필름을 이용하여 구성되는 생체신호 측정센서에서의 측정치를 상호 비교하였으며, 상기 PSB 센서는 생체신호 측정센서를 지칭하는 의미로 혼용하여 사용하였다.

[0057] **실시예 1. 압전소재 및 생체신호 측정센서 제조**

[0058] 1-1. 재료

[0059] 본 실시예에서는 미국의 NatureWorks사로부터 구입한 PLA 4032D(MW=195,000)를 사용하였다. 일반적인 압전소재와 비교해서 호흡신호를 측정하기 위하여, 상층과 바닥층에 전극(두께 52㎛, 폭 4㎜, 길이 30㎜)이 있는 분극된 PVDF 필름 센서(DT2-052)를 Measurement Specialties Inc.로부터 구입하였다. 실리콘 엘라스토머 베이스와 실리콘 엘라스토머 경화제(Sylgard® 184A and 184B, Dow Corning, Korea)를 필름 또는 나노섬유 웹을 보호하면서 탄성 직물 밴드의 마찰력을 강화하기 위한 실리콘 코팅 공정에 사용하였다. 클로로포름(chloroform, CF)과 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAc)를 Sigma-Aldrich Korea 사로부터 구입하여 전기방사 용액을 만들기 위한 용매로 사용하였다. 한쪽 면이 부착성 있는 니켈-구리 도금된 폴리에스터 직물(J.G. Korea Inc., Korea)을 압전소재에 설치되는 전극으로 사용하였다.

[0060] 1-2. PLA 가공 공정

[0061] 1-2-1. PLA 단축 연신 필름

[0062] PLA 칩을 진공상태에서 100℃로 6시간 건조하고, 한국생산기술연구원(KITECH)에 설치된 사출기를 사용하여 PLA 필름을 제조하였다. 표 1은 설정된 각 사출기 구간의 온도를 나타낸다. 래핑하기 전 필름의 폭을 증가시키기 위해 130℃로 공기를 불어 넣었다. 사출된 PLA 필름을 FITI(한국)의 Instron® tensile testing machine을 사용하여 핫챔버에서 서로 다른 비율로 연신하였다. 먼저 PLA 필름을 홀더에 고정하고 핫챔버에서 80℃로 15분간 유지하여 열평형 상태가 되도록 한 다음, 750㎜/min의 속도로 다양한 연신율(DR: 2, 3, 4, 4.5, 5 및 5.5)로 PLA

필름을 연신하였다.

표 1

[0063]

Barrel 1	Barrel 2	Barrel 3	Barrel 4	Adapter	Spin block	Pack body	Air knife
220℃	240℃	240℃	240℃	240℃	240℃	240℃	130℃

[0064] - 사출기 각 구간의 설정 온도 조건 -

[0065] 1-2-2. 전기방사 나노섬유 웹

[0066] 클로로포름(CF) : 디메틸아세트아마이드(DMAc)(3:1 v/v) 혼합용매에 9wt%(w/v)로 PLA를 용해하여 전기방사를 위한 순수한 PLA 용액을 준비하였다. 먼저 CF에 PLA를 완전히 용해하고, PLA와 CF 용액만을 사용하여 전기방사할 때 발생하는 몇 가지 어려움을 해소하기 위해 DMAc를 첨가하였다. PLA 용액 6㎖를 시린지에 담고 다음의 조건으로 전기방사하였다: 바늘 타입 18G, 흐름속도 1.5cc/h, 전압 12kV, 팁과 콜렉터의 거리(tip-to-collector distance, TCD) 10㎝, 콜렉터 회전속도 80rpm.

[0067] 1-3. 생체신호 측정센서 제조

[0068] 1-3-1. PSB 센서

[0069] 3가지 타입의 PSB 센서를 사용하였다: 일반적인 PVDF 필름, PLA 연신 필름 및 PLA 나노섬유 웹 기초 PSB 센서. PLA 연신 필름의 경우, 연신율(DR)과 자르는 각도의 변화를 주었다(표 2). 동적 압력 테스트 결과, 동일한 조건하에서 주기적으로 적용된 외부 압력에 대해 DR 5의 PLA 연신 필름이 최대 압전 발생 신호를 나타내어, DR 5 PLA 필름을 도 7에서와 같이 다른 각도로 자르는데 사용하였다. PLA 나노섬유 웹 기초 PSB 센서는 도 8에서와 같은 치수로 제작하였다. 실리콘 고무 코팅은 다음과 같이 준비하였다: 실리콘 엘라스토머 베이스(Sylgard® 184A)와 카본블랙 페이스트를 혼합(10:1 w/w)하고 실리콘 엘라스토머 경화제(실리콘 엘라스토머 베이스의 10wt.-%)를 첨가하였다. 이 혼합물을 20분간 진공 데시케이터(desiccator)에 두어 혼합과정에서 축적될 수 있는 공기방울을 제거하였다. 이 용액을 유리 플레이트 위에 최대한 얇게 펴 바른 다음, 가열공기오븐에 넣고 60℃로 30분간 유지하여 경화시켰다. 센서를 굳은 고무 위에 올리고 다시 오븐에 넣어 60℃로 30분간 유지하였다. 실리콘 고무층을 포함하는 전체 센서의 두께가 약 1.5㎜로 유지되도록 하였다.

표 2

[0070]

Condition 1 : DR	2	3	4	4.5	5	5.5
Condition 2 : Cutting angle	0°	30°	45°	60°	90°	-

[0071] 1-3-2. 생체신호 측정센서

[0072] 서로 다른 DR의 PLA 연신 필름과 PLA 나노섬유 웹을 생체신호 측정센서를 제조하기 위해 사용하였다. 상단과 하단 전극은 다음과 같이 제조하였다: 한쪽 면이 부착성이 있고 둥근 형태인 니켈-구리가 도금된 폴리에스터 전도성 직물을 PLA 샘플의 양쪽 면에 부착하고, 마지막으로 생체신호 측정센서를 투명한 접착 테이프로 감쌌다. 최대 V_{p-p}(peak to peak voltage)를 나타내는 PLA 필름의 특정 DR을 확인하기 위하여 PLA 필름의 개시 압전 측정을 수행하였고, 이 PLA 연신 필름을 이후 PSB 센서를 제조할 때 사용하였다. PLA 나노섬유 웹의 경우, 도 5에서와 같이 서로 다른 구조로 센서를 제작하였다.

[0073] **실험예 1. 제조된 압전소재 및 생체신호 측정센서의 특성 분석**

[0074] 1-1. 실험방법

[0075] 1-1-1. 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)

[0076] 순수 PLA 나노섬유 웹의 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM 장치(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss Inc., USA)를 사용하였다.

[0077] 1-1-2. 감쇄전반사 적외선 분광(Attenuated total reflectance infrared(ATR-IR) spectroscopy)

[0078] ATR-IR은 두꺼운 필름 샘플의 사슬 방향, 물리적 위치 및 구조에 대한 정보를 얻는데 유용하며, 만약 다른 전통적인 투과 IR 모드 또는 그레이징 입사 반사 흡광 모드를 사용하면 측정하는 것이 불가능하다. 본 연구에서는 다이아몬드 결정 악세사리(GladiATR™, PIKE)가 포함된 FTIR 분광광도계(IFS 66V, Bruker)를 사용하여 100 스캔 4cm^{-1}의 해상도에서 ATR-IR을 측정하였다. 측정 전에 샘플 위치(MD(기계 방향), TD(교차 방향)) 및 분극방향(TE(교차 전기) 모드 및 TM(교차 자기) 모드)을 변환하고, OPUS 소프트웨어를 사용하여 데이터를 기록하였다.

[0079] 1-1-3. 압전신호 및 PSB 신호 측정

[0080] 자체 제작한 동적 압력 장치를 사용하여 산출되는 V_{p-p}를 측정하였다. 주기적인 외부 압력에 의해 생체신호 측정 센서에서 생성되는 압전 신호를 1GΩ의 R_{in}으로 전압 모드를 세팅한 Piezo Film Lab Amplifier로 전이하였다. 이후 신호를 NIDAQ 보드를 통해 PC에 저장하였다. 압전신호를 검출하기 위해, 0.5Hz로 1kgf의 정현 압력(sinusoidal pressure)을 생체신호 측정센서에 가하였다.

[0081] 1-2. 실험결과

[0082] 1-2-1. ATR-IR 분석

[0083] 도 10의 (a)에서와 같이, 등방성 실리콘 고무는 전체 파장 범위에서 TM 모드 스펙트럼 흡광도가 TE 모드 스펙트럼 흡광도에 비해 매우 큰 것으로 나타났다(즉, $A_{TE} \ll A_{TM} < 2A_{TE}$). 반면, PLA 전기방사 나노섬유 웹의 TM 모드 스펙트럼은 A_{TM}이 A_{TE}보다 크지 않고, 오히려 A_{TM}이 전체적으로 A_{TE}보다 작은 것으로 나타났는데, 이것은 전기방사 과정에서 높은 전기장이 적용된 결과로 인해 우선적인 사슬 배향 및/또는 C=O 및 C-O-C 쌍극자 배향이 나노섬유 방향을 따라 존재한다는 것을 나타낸다. 추가적으로, 서로 다른 방법(연신하지 않은 PLA 필름, DR = 5로 연신한 PLA 필름 및 PLA 나노섬유 웹)으로 제작한 차이에 따른 배향도를 비교하기 위해 투사광 방향에 대하여 MD와 TD 샘플 위치에서 PLA 필름 샘플의 ATR-IR 스펙트럼을 측정하였다(도 11). PLA 연신 필름과 나노섬유 웹은 일정한 사슬 배향특성을 나타내는 반면, 연신하지 않은 PLA 필름은 실리콘 고무의 경우에서 관찰된 것과 같이 스펙트럼 흡광도가 전체적으로 A_{TM}이 A_{TE}보다 훨씬 큰 것으로 나타났다. 연신한 PLA 필름의 경우, 샘플을 TD 위치에 두었을 때에는 TE 및 TM 모드에서 특별한 피크의 변화가 나타나지 않았다. 하지만, 샘플을 MD 위치로 바꾸면 TE 모드에서 C-O-C 대칭(1044cm^{-1}) 및 비대칭 스트레칭(1178cm^{-1}) 밴드에서 유의적인 변화가 나타났다. 이러한 양상은 연신효과에 따라 PLA 주요 사슬이 샘플 표면에 평행하게 배열되었기 때문이라고 생각된다. 나노섬유 웹의 경우, C-O-C 대칭 및 비대칭 스트레칭 밴드 뿐만 아니라 1751cm^{-1}의 C=O 스트레칭 밴드가 샘플이 놓인 위치(MD 또는 TD)에 상관없이 연신한 필름에 비해 강한 흡광도를 나타냈다. 흥미롭게도 TM 모드에서 C-O-C 대칭 및 비대칭 스트레칭 밴드의 흡광도 조차 TE 모드에서 보다 작았지만, TM과 TE 모드 사이의 흡광도 차이는 PLA 연신 필름(DR=5)에서 관찰된 것 보다는 작았다. 이는 전기방사 PLA 나노섬유가 비록 사슬과 쌍극자 배향도가 일축 연신 PLA 필름에 비교하여 작긴 하지만 우선적인 사슬 및 쌍극자 배향을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0084] 1-2-2. 동적 압력 신호

[0085] 1 ~ 5.5의 다양한 연신 비율(DR)의 PLA 필름을 사용하여 제작한 센서들의 압전신호를 통상의 동적 압력 분석 장치를 사용하여 측정하였다. 도 12의 a ~ g는 다양한 DR 별로 두께 방향을 따라 주기적인 외부 압력을 가하여 생성되는 압전 전압 신호를 측정하여 나타낸 것이다. 도 12의 h는 도 12의 a ~ g로부터 도출된 다양한 DR 별 PLA 필름들의 V_{p-p}를 나타낸 것이다. 도 2에서와 같은 PLA 나선 구조에서 전단-응력으로 압전 효과가 나타나는 것에 반해, 도 12와 같은 PLA 연신 필름의 압전 신호는 샘플의 연신 방향에 따른 전단응력을 제공할 필요없이 두께 방향의 외부 압력이 적용될 때 나선 구조의 변형에 의해 생성된다. DR이 증가(DR=5 이상)함에 따라 일축 연신 방향으로 배열되는 PLA 나선 사슬이 증가하게 되어, 압전 신호의 생성이 비선형으로 증가하는 것이 명확하게 나타났다. 늘어난 나선 구조는 전단응력에 의한 우선적인 사슬 및 쌍극자 배열을 갖는 구조를 반복하며, 이러한 이유로 외부 방향으로 가해지는 동적 압력에 따라 발생하는 압전 신호가 증가하게 된다. 하지만, 연신방향으로 적용되는 인장응력이 일부에서 PLA의 파괴응력보다 커지면(DR=5.5), PLA 분자 사슬 및 쌍극자 배향 정도가 급격히 줄어들어 DR=5에서 관찰되는 V_{p-p} 최대치에 비하여 DR=5.5에서의 V_{p-p} 값이 크게 감소하는 결과가 나타난다(도 12의 h).

[0086] 1-2-3. PSB 센서 신호

[0087] 도 12의 결과를 토대로, DR=5의 PLA 필름을 PSB 센서를 제조하는데 사용하였다. 탄성 직물 밴드에 끼워진 실리

콘 고무 코팅 센서(도 1에서와 같이)를 연신 방향을 기준으로 다양한 각도(0 ~ 90° , 도 7)로 자른 PLA 연신 필름(DR=5)을 사용하여 제작하였다. 주기적인 호흡과정에서 늘려지고 눌려지는 외부 압력이 PSB에 가해졌고, 45° 로 자른 PLA 필름을 사용하여 제작한 PSB 센서가 0° 및 60° 로 자른 다른 샘플에 비하여 약 3배 높은 가장 강한 신호를 생성하였다(도 13). 이전 동적 압력 테스트(도 12)에서와는 달리, PSB 센서를 사용한 주기적인 호흡 측정은 동적 압력 효과 뿐만 아니라 늘어나는 효과도 적용되지만, 주로 부여되는 효과는 필름의 잘린 각도이다. 일축으로 연신된 PLA 필름(DR=5)은 연신효과로 이미 구형 코일로 변형되어 있고, 압전 신호 생성에 필요한 C=O 쌍극자는 45° 로 자른 경우에만 알맞은 방향으로 배열되어 다른 각도로 자른 것에 비교하여 높은 압력 신호를 나타낼 것이라 생각된다. 호흡 과정에서 늘어나고 눌리는 효과에 의해 PLA 사슬이 전단-유도 압전 특성을 나타낸다는 것이 이를 뒷받침한다. 이러한 형태의 압전 작용은 분자사슬이 선형인 PVDF 연신 필름에서 나타나는 것과는 다르다. PVDF 연신 필름의 경우 중요 기여 요소는 일축 스트레칭에 이은 분극공정으로 스트레칭 방향의 수직방향으로 C-F 쌍극자가 우선적으로 배열되는 것이다.

[0088] 1-2-4. 전기방사 PLA 나노웹을 기초로 하는 압전센서

[0089] 1-2-4-1. FE-SEM 연구

[0090] 1½nm에 이르는 전통적인 SEM에 비해 3 ~ 6배 더 우수한 공간 해상도를 갖으면서 선명하고, 정전기로 인한 이미지 왜곡이 덜하다는 사실 때문에 전통적인 SEM 방법 보다는 FE-SEM을 선택하였다. 도 6은 9wt.-% PLA 용액을 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹을 다른 배율(2k×, 5k× 및 100k×)로 캡쳐한 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0091] 1-2-4-2. 동적 압력 신호

[0092] 순수 PVDF 나노섬유 웹과 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 생체신호 측정센서의 V_{p-p} 신호를 비교하여 도 14에 나타내었다. 일정한 외부 압력 뿐만 아니라 R_{in}, 부가물이 동일한 실험 조건 하에서, ~ 3.7V를 생성하는 PVDF 나노섬유 웹과 비교하여 PLA 나노섬유 웹은 약 3.2V의 V_{p-p}를 생성하였다. 도 15는 선형 PVDF의 C-F 쌍극자 배열과 나선형 PLA의 C=O 쌍극자 배열 방향 간의 효과를 구별하기 위해, PVDF 및 PLA 나노섬유 웹을 사용하여 constructive 및 destructive 형태로 적층한 배치의 개략도를 나타낸다. PVDF 나노섬유 웹의 경우, C-F 쌍극자가 주로 한쪽으로 배열되어 있고, 이에 따라 constructive 형 적층에서 압전신호가 강화되지만, destructive 형 적층에서는 압전신호가 사라진다(도 15의 a). 위에서 설명한 바와 같이, PLA의 압전신호는 C=O 쌍극자가 특혜적으로 그리고 나선 방향을 따라 배열된 나선 구조의 변형에 의해서만 생성될 수 있다. 따라서 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 생체신호 측정센서에서는 constructive 및 destructive 형태 모두에서 거의 유사한 V_{p-p} 신호가 생성될 것으로 기대되었다(도 15의 b). 하지만, 도 16에서 얻은 결과에 따르면 PVDF와 PLA 나노섬유 웹의 constructive 형 적층 구조에서의 V_{p-p} 신호(도 16의 a, c)가 destructive 형 적층(도 16의 b, d) 구조에 비해 강화된 것으로 나타났다. PVDF와 PLA의 constructive 형 적층 구조 모두 도 15에 나타난 것에 비해 강화되었다. destructive 형 적층 PVDF 센서(도 16의 b)와 비교하면, destructive 형 적층 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 생체신호 측정센서(도 16의 d)의 V_{p-p} 신호가 개선된 것으로 나타났다. 위의 결과는 전기방사 PVDF 나노섬유 웹에서처럼 나선형 PLA 나노섬유 웹이 어떠한 추가적인 연신 공정 없이도 전기방사하는 동안 분극되어 C=O 쌍극자가 특정한 각도로 배열을 나타낸다는 것을 설명한다.

[0093] 도 17은 PLA 나노섬유 웹의 적층수에 따른 압전신호의 변화를 나타내는 것으로, PLA 나노섬유 웹 적층수가 증가함에 따라 최종 압전신호가 비선형으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 비록 초반에 적층 증가로 생성되는 신호가 유의적으로 증가(5층까지)하였지만, 적층이 더 증가하더라도 신호가 적정 정도로만 증가하는 것으로 나타났고, 이는 외부압력이 내부층에 적층된 PLA 사슬 상에 미치는 영향이 제한적이라는 것을 나타낸다. 달리 말하면, 특정한 두께가 최종 압전신호를 생성하는데 중요한 역할을 한다(도 17). 압전신호 상에서 세 가지의 다른 폴딩방법에 대한 효과를 연구하기 위해 5층으로 적층된 PLA 나노섬유 웹을 사용하여 추가실험을 수행하였다. PLA 나노섬유 웹을 접고 상단과 하단 전극이 다양한 구조(도 5)를 이루도록 서로 다른 방법으로 삽입하여 세 가지 서로 다른 형태의 압전센서를 제작하였다. 단순 폴딩의 경우(도 18의 a), 그리고 destructive 형 적층과 유사한 형태로 전극이 직렬 연결되도록 접은 경우(도 18의 b), 모든 층간의 C=O 쌍극자 분극의 합은 현저히 줄어들 수 밖에 없다. 하지만, 전극이 직렬 연결되도록 접은 경우 단순 폴딩의 경우에 비해 훨씬 높은 압전신호가 나타났는데, 아마도 접힌 나노섬유 웹 사이에 전극이 삽입됨에 따라 모든 층간의 전도도가 증가하였기 때문일 것이다. 배터리의 병렬연결과 같이 전극이 병렬 연결되도록 접은 경우(도 18의 c), 압전 전류를 생성하는 전극의 총 면적이 증가하여 생성되는 전류의 총 값이 증가함에 따라 유의적으로 강화된 압전신호가 나타났다. 전극이 병렬 연결되

도록 접은 경우의 생성 신호를 측정하였을 때, 1GΩ의 입력저항(R_{in})을 사용하면 출력전압이 10V 이상으로 되어서 NIDAQ 보드 (최대 입력전압10V)로는 측정할 수 없기 때문에 입력저항 R_{in}을 100MΩ으로 10배 줄여서 출력전압도 10배 감소하도록 하여 측정하였다. 전극이 나노섬유 웹 적층물의 상단과 하단에만 위치한 단순 폴딩과 비교하여, 접힌 나노섬유 웹 사이에 전극이 삽입된 병렬연결의 경우 증가한 전체 전극의 면적으로 인해 외부압력이 주기적으로 전달되는 상태에서 변화하는 C=O 쌍극자의 총 수가 더 증가한다. 최대 생성 전류(I_{max})는 최대 피크 압력(V_{max})으로부터 계산식(1)를 사용하여 계산할 수 있다. 동일한 실험조건 하에서, 병렬 연결된 PLA 구조는 직렬 연결된 구조에 비해 압전 전류 신호가 ~ 9배 이상인 것으로 나타났으며, 단순 폴딩형 구조에 비해서는 ~ 40배 이상인 것으로 나타났다(도 19).

[0094]
$$I_{max}\,(A) = \frac{V_{max}\,(V)}{R_{in}(\Omega)} \qquad (1)$$

부호의 설명

[0095]
100 : 신체압박부　　110 : 제1밴드

120 : 제2밴드

200 : 폴딩형 PLA 나노섬유 웹

210 : 제1폴딩부　　220 : 제2폴딩부

300 : 유연성 병렬 전극부

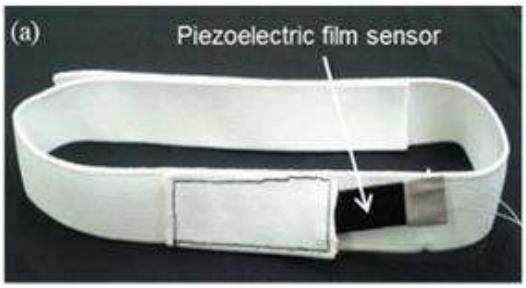
310 : 제1전극　　320 : 제2전극

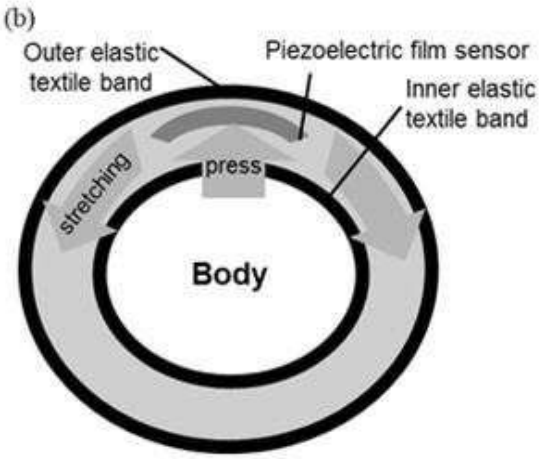
400 : 차폐신호 전송선

500 : 탄성층

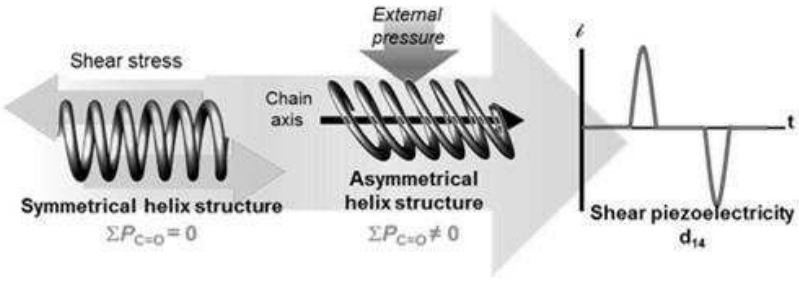
도면

도면1

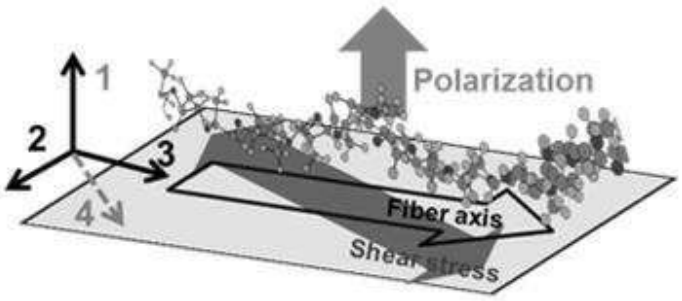

(a)
Piezoelectric film sensor


(b)
Outer elastic textile band
Piezoelectric film sensor
Inner elastic textile band
stretching
press
Body

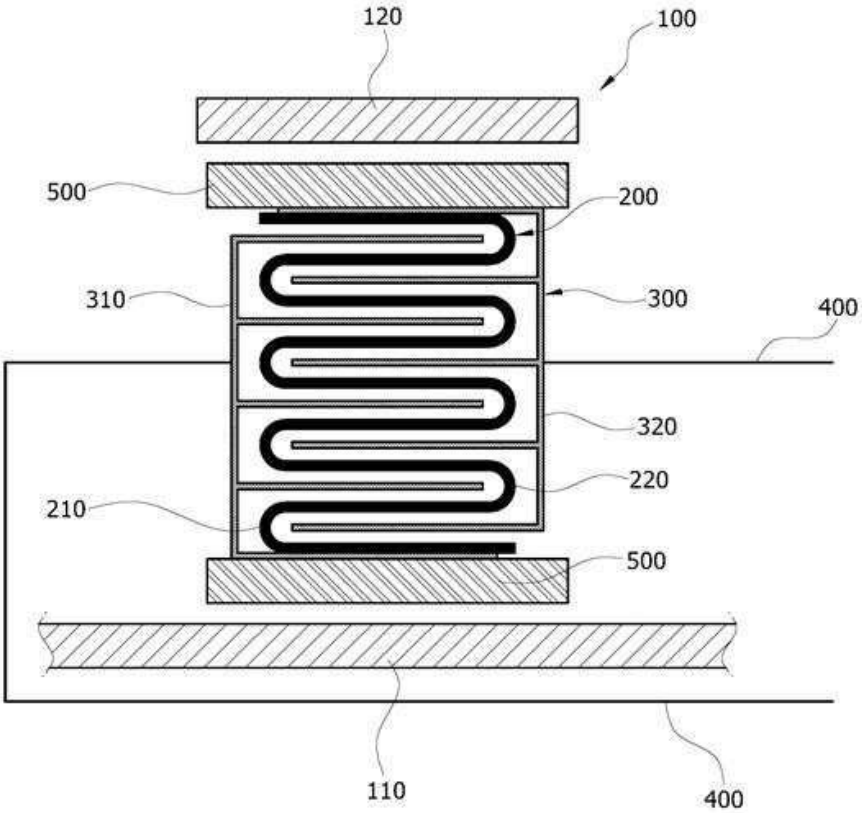
도면2


External pressure
Shear stress
Chain axis
Symmetrical helix structure
$\Sigma P_{C=O} = 0$
Asymmetrical helix structure
$\Sigma P_{C=O} \neq 0$
Shear piezoelectricity
d_{14}
t

도면3


1
2
3
4
Polarization
Fiber axis
Shear stress

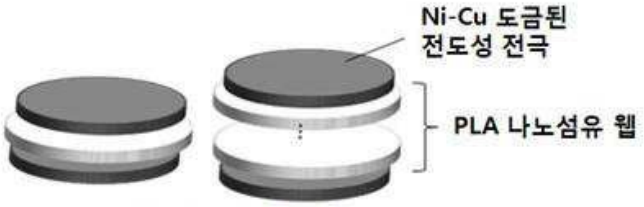
도면4


120
100
500
200
310
300
400
320
220
210
500
110
400

도면5



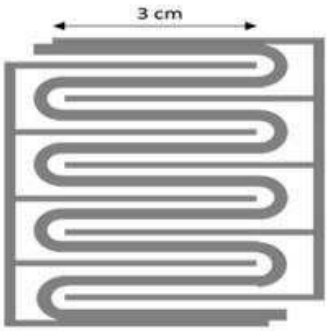
(a) Constructive/Destructive 적층



(b) 단층/다층 적층

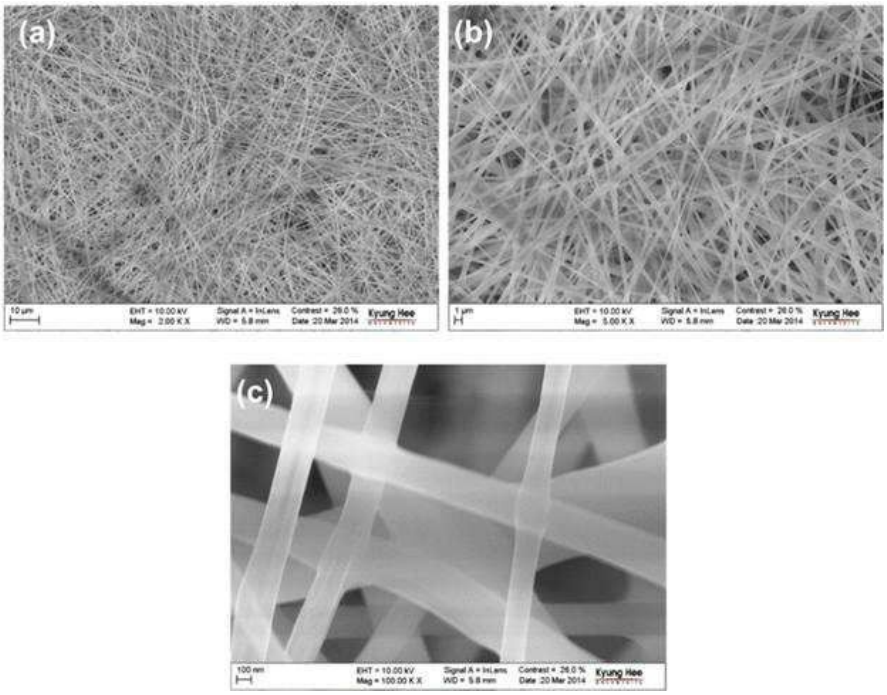


(c) 3가지의 접는 형태

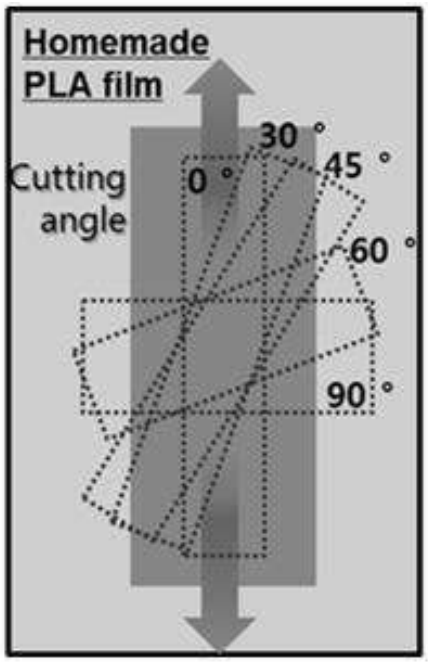


(d) LED 작동을 위해 전극이 병렬로 연결되도록
접어 만든 센서

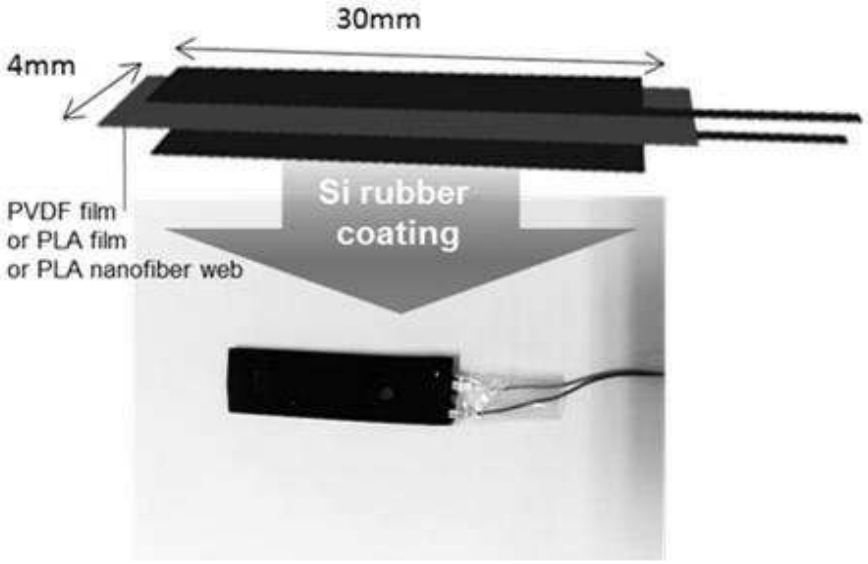
도면6



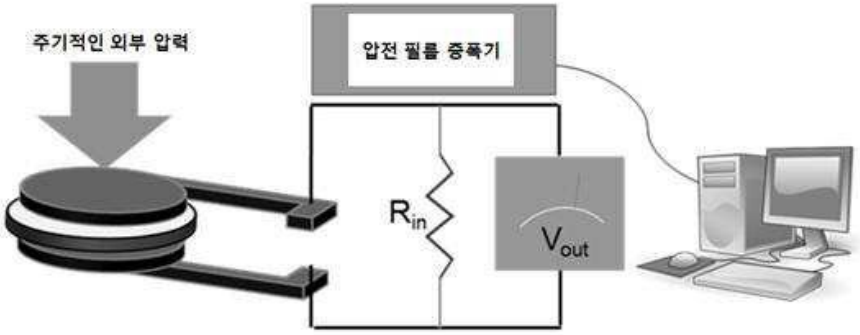
도면7



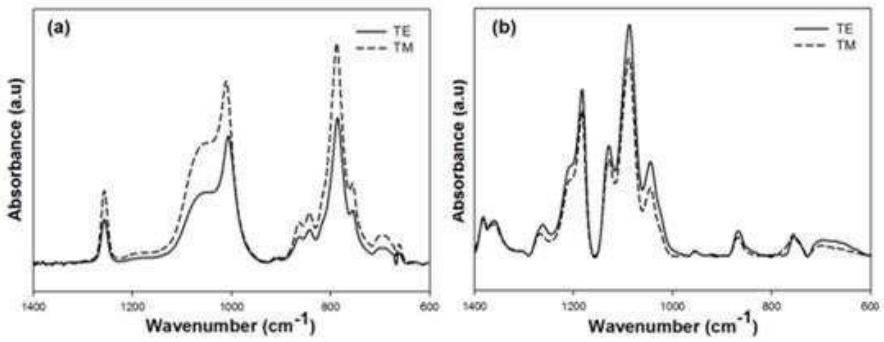
도면8


30mm
4mm
PVDF film
or PLA film
or PLA nanofiber web
Si rubber
coating

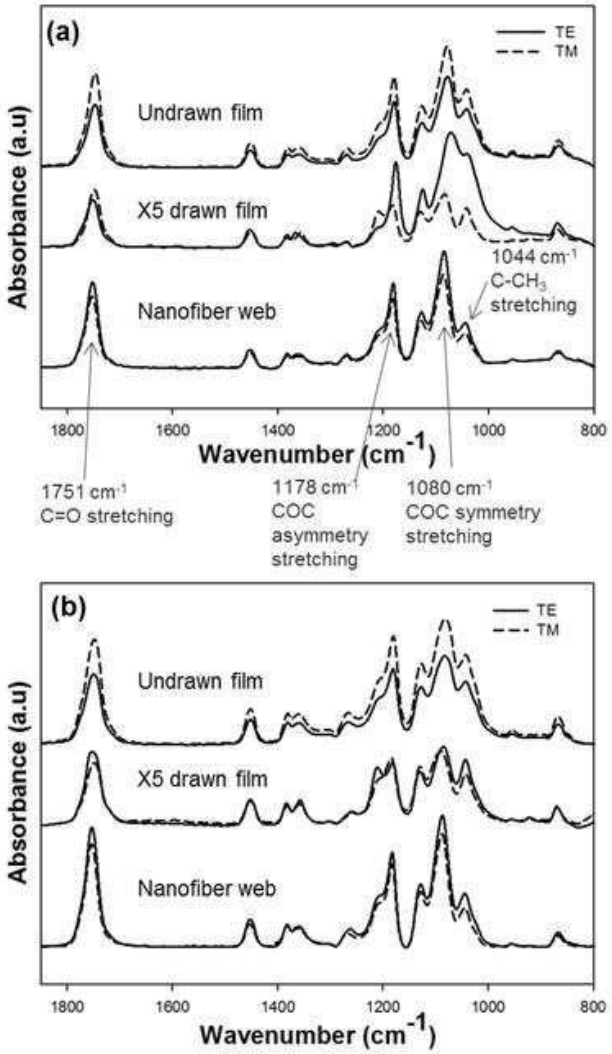
도면9


주기적인 외부 압력
압전 필름 증폭기
R_{in}
V_{out}

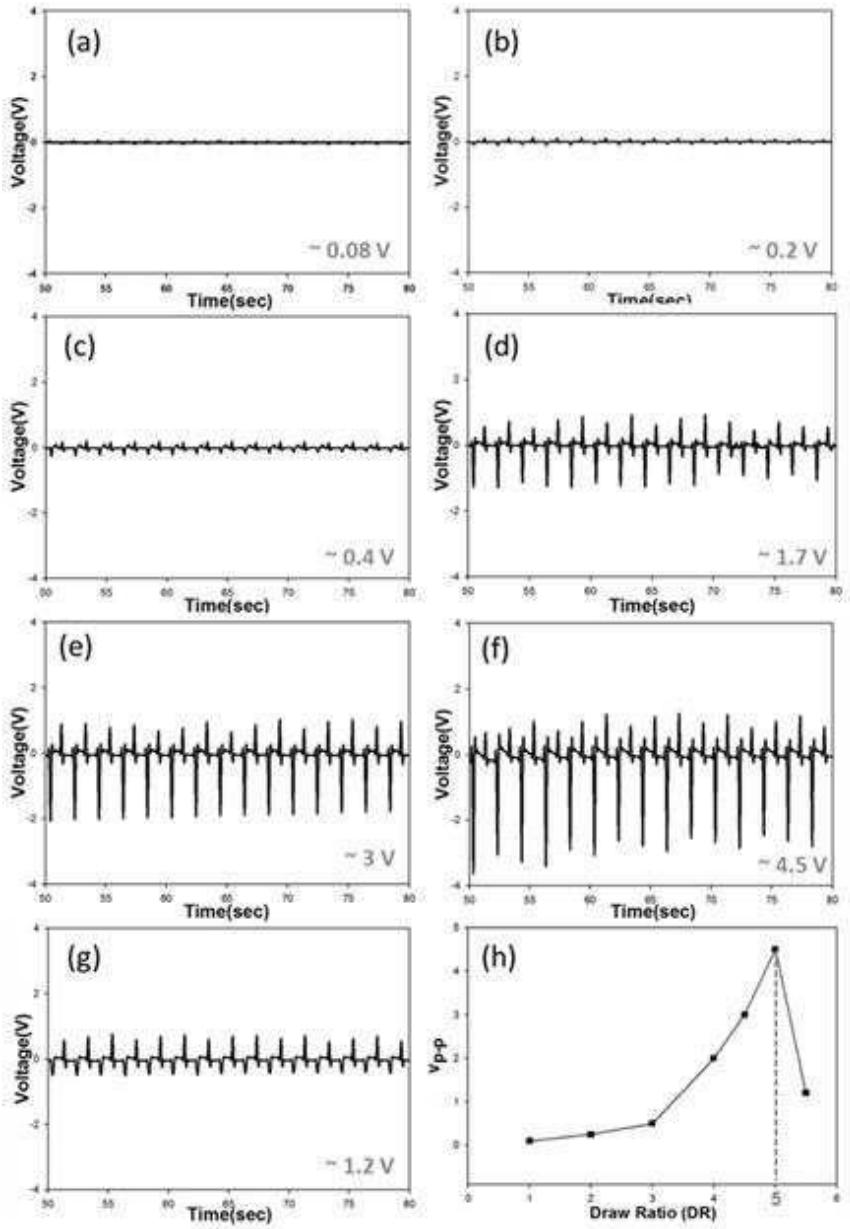
도면10


(a)
TE
TM
Absorbance (a.u)
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber (cm^{-1})
(b)
TE
TM
Absorbance (a.u)
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber (cm^{-1})

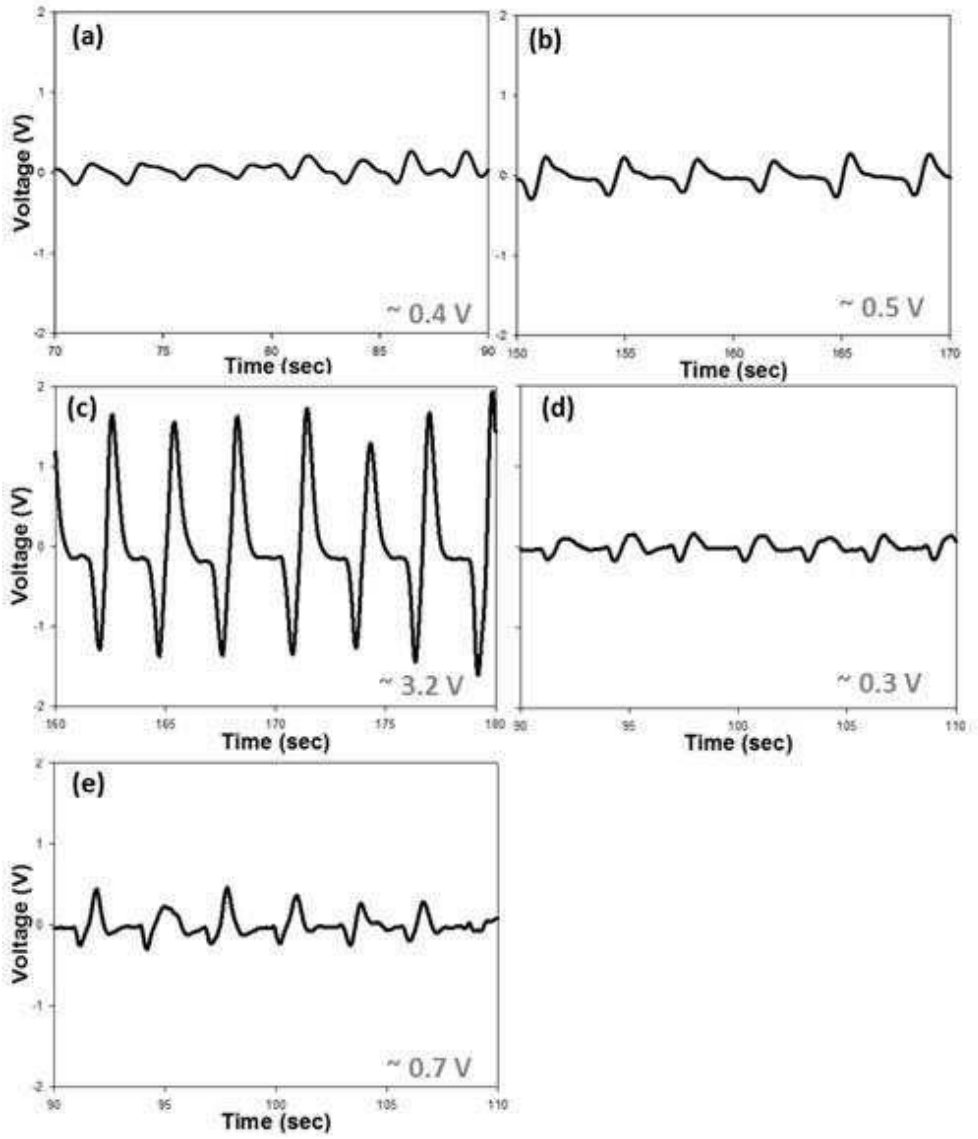
도면11


(a)
TE
TM
Undrawn film
X5 drawn film
Nanofiber web
Absorbance (a.u)
1044 cm-1
C-CH3
stretching
1800
1600
1400
1200
1000
800
Wavenumber (cm-1)
1751 cm-1
C=O stretching
1178 cm-1
COC
asymmetry
stretching
1080 cm-1
COC symmetry
stretching
(b)
TE
TM
Undrawn film
X5 drawn film
Nanofiber web
Absorbance (a.u)
1800
1600
1400
1200
1000
800
Wavenumber (cm-1)

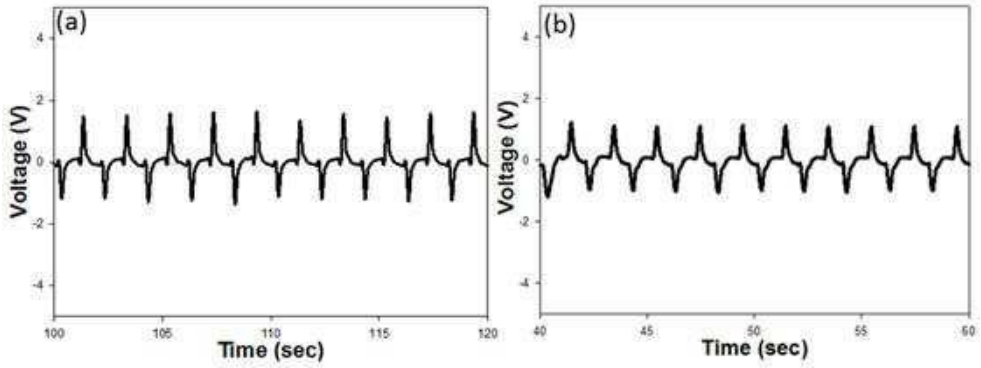
도면12


(a)
~ 0.08 V
(b)
~ 0.2 V
(c)
~ 0.4 V
(d)
~ 1.7 V
(e)
~ 3 V
(f)
~ 4.5 V
(g)
~ 1.2 V
(h)
Voltage(V)
Time(sec)
V_{p-p}
Draw Ratio (DR)

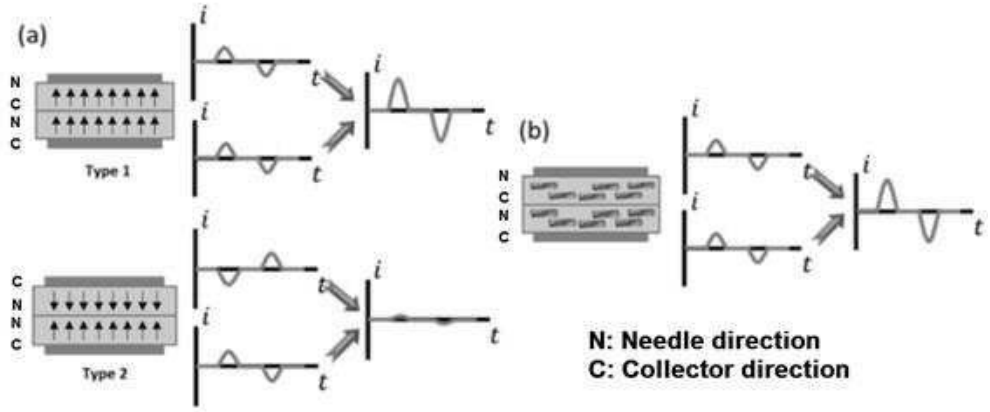
도면13


(a)
~ 0.4 V
(b)
~ 0.5 V
(c)
~ 3.2 V
(d)
~ 0.3 V
(e)
~ 0.7 V
Voltage (V)
Time (sec)

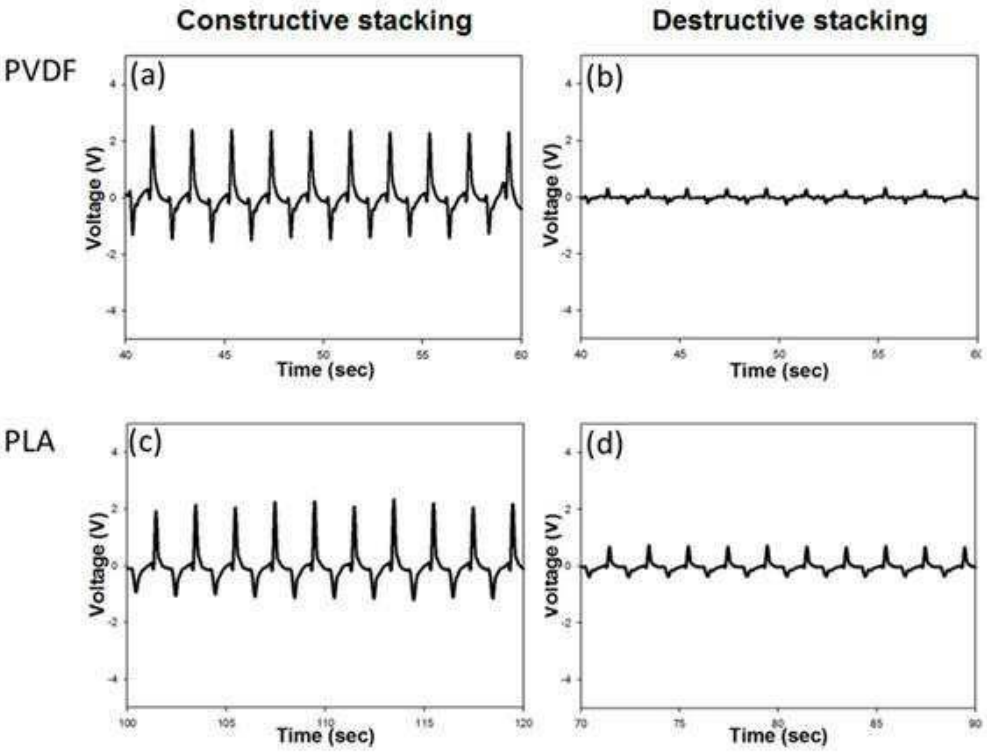
도면14


(a)
(b)
Voltage (V)
Time (sec)

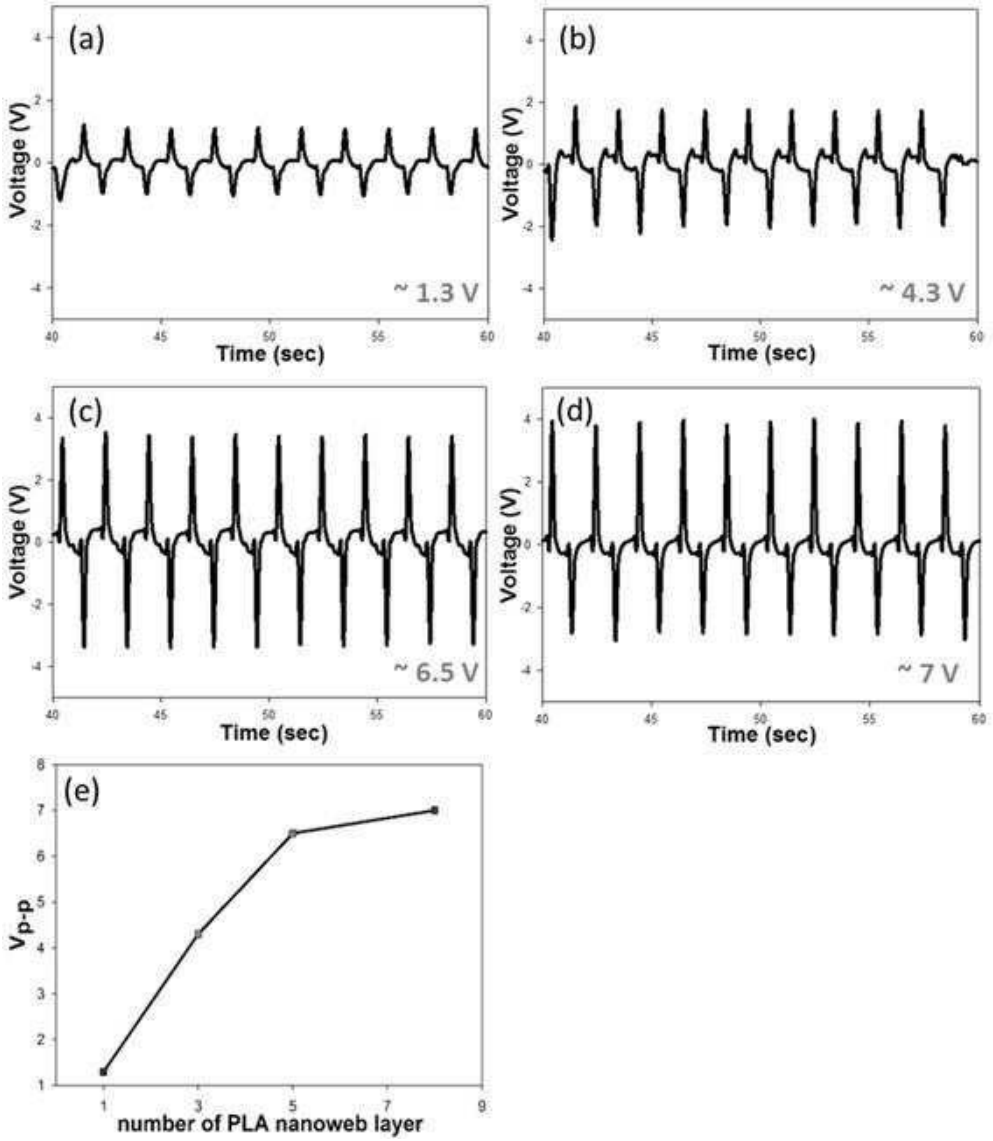
도면15


(a)
N
C
N
C
Type 1
C
N
N
C
Type 2
(b)
N
C
N
C
N: Needle direction
C: Collector direction

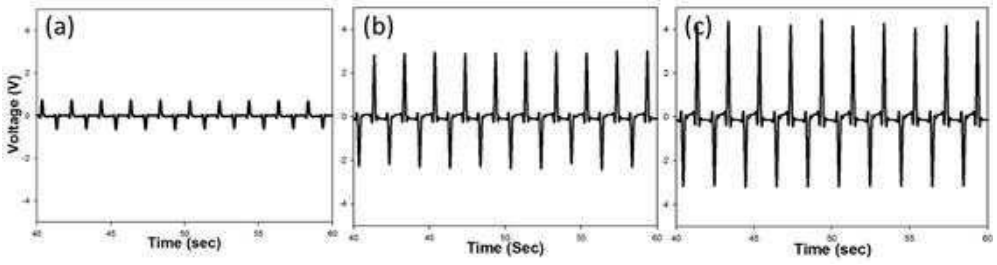
도면16


Constructive stacking
Destructive stacking
PVDF
(a)
(b)
PLA
(c)
(d)
Voltage (V)
Time (sec)

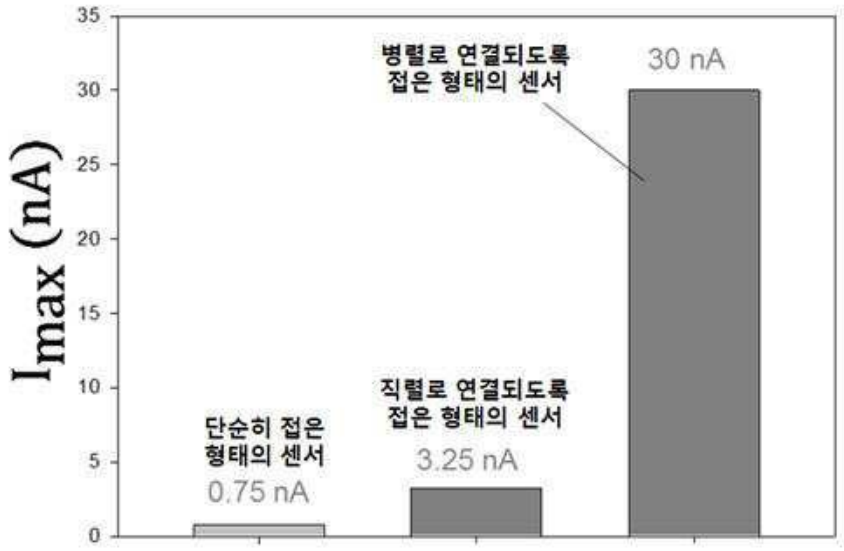
도면17


(a)
Voltage (V)
~ 1.3 V
Time (sec)
(b)
Voltage (V)
~ 4.3 V
Time (sec)
(c)
Voltage (V)
~ 6.5 V
Time (sec)
(d)
Voltage (V)
~ 7 V
Time (sec)
(e)
Vp-p
number of PLA nanoweb layer

도면18


(a)
Voltage (V)
Time (sec)
(b)
Time (Sec)
(c)
Time (sec)

도면19


35
30
25
20
15
10
5
0
Imax (nA)
병렬로 연결되도록
접은 형태의 센서
30 nA
직렬로 연결되도록
접은 형태의 센서
3.25 nA
단순히 접은
형태의 센서
0.75 nA