

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2016-0083326 2016년07월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 41/18 (2006.01) H01L 41/22 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0194161 (22) 출원일자 2014년12월30일 심사청구일자 2014년12월30일		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내) (72) 발명자 김갑진 경기도 수원시 장안구 만석로 29 713동 302호 (천천동, 현대성우우방아파트) 이솔지 경기도 군포시 산본로 451-45 (산본동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 이종우	

전체 청구항 수 : 총 17 항

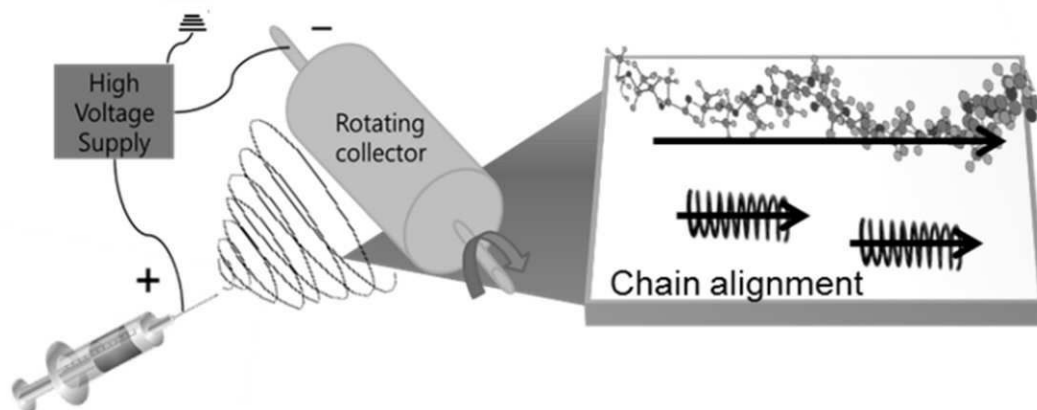
(54) 발명의 명칭 폴리락트산을 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 압전소재, 이 압전소재를 포함하여 이루어지는 압전센서 및 이들의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리락트산을 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 압전소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리락트산을 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹의 형태로 제조함으로써 별도의 연신공정없이 압전특성을 나타내도록 한 압전소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



본 발명의 압전소재는 제조단가가 매우 저렴하다는 장점을 갖으며, 기존 PVDF 압전소재에 비해 우수하거나 유사한 압전특성을 나타낼 수 있다. 따라서 본 발명의 압전소재를 사용한다면 보다 저렴한 가격의 압전제품을 제조할 수 있게 된다. 또한, 본 발명의 압전소재는 전기방사 공정 중에 PLA 사슬의 연신이 이루어지기 때문에, 어떠한 추가 연신 공정도 필요하지 않는다. 바늘과 콜렉터 사이에서 높은 전기장에 의해 유도되는 연신력은 어떠한 다른 연신공정 없이도 단축 방향의 3₁ 나선형 β -결정 사슬을 형성시킬 수 있다(도 7 참조). 이는 필름 제조 후 반드시 연신공정을 거쳐야 하는 기존의 PLA 압전소재에 비해 제조공정이 매우 단순하다는 장점을 나타낸다.

추가로, PLA 필름과 비교하여 본 발명에 따라 전기방사를 통해 제조한 PLA 나노섬유 웹을 사용할 때의 장점은 다음과 같다: PLA 전기방사 나노섬유 웹은 매우 얇고 유연하다; 전기방사에 적용된 높은 직류전압에 의해 PLA 사슬이 전기장 방향을 따라 효과적으로 정렬된다; 전기방사를 사용한 한 단계의 공정 안에서 나선형 구조의 β -형을 형성하는 것이 훨씬 더 쉽다.

(72) 발명자

아룬아난드프라부

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 제2기숙사 B
동 855동

포난사티야나탄

경기도 수원시 영통구 영일로6번길 43 27호 (영통
동, 이레빌딩)

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

명세서

청구범위

청구항 1

폴리락트산[poly(lactic acid), PLA]을 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 압전 소재.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리락트산을 구성하는 단량체의 80% 이상이 L-이성질체(L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전소재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름 및 디메틸아세트아마이드의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 압전소재.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 혼합용액은 클로로포름과 디메틸아세트아마이드가 2 : 1 내지 4 : 1의 부피비로 혼합된 용액인 것을 특징으로 하는 압전소재.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 방사용액은 상기 용매에 폴리락트산을 5 내지 20중량%로 용해한 것임을 특징으로 하는 압전소재.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 압전소재 및 전극을 포함하여 이루어지는 압전센서.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 압전소재가 같은 면이 서로 마주보도록 2회 이상 접혀 적층된 형태로 이루어지고,

적층된 압전소재의 접혀진 면의 사이, 최상부면 및 최하부면에 전극이 설치되되,

펼쳐진 형태의 압전소재의 면을 기준으로 같은 면을 접하는 전극들이 전기적으로 서로 연결되도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전센서.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 압전소재 및 상기 압전소재의 양면에 형성되는 전극을 포함하여 이루어지는 감지유닛; 및

상기 감지유닛을 감싸는 탄성층;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전센서.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 탄성층은 실리콘 고무로 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전센서.

청구항 10

폴리락트산(poly lactic acid, PLA)을 용매에 용해하여 방사용액을 준비하는 단계; 및

상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 제조하는 단계;를 포함하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 폴리락트산을 구성하는 단량체의 80% 이상이 L-이성질체(L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름 및 디메틸아세트아마이드의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 혼합용액은 클로로포름과 디메틸아세트아마이드가 2 : 1 내지 4 : 1의 부피비로 혼합된 용액인 것을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 방사용액은 상기 용매에 폴리락트산을 5 내지 20중량%로 용해한 것임을 특징으로 하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 압전소재의 양면에 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 압전센서 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 압전소재가 같은 면이 서로 마주보도록 2회 이상 접어 적층된 형태로 만들고,

적층된 압전소재의 접혀진 면의 사이, 최상부면 및 최하부면에 전극을 설치하되,

펼쳐진 형태의 압전소재의 면을 기준으로 같은 면을 접하는 전극들이 전기적으로 서로 연결되도록 하는 것을 특징으로 하는 압전센서 제조방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 압전소재 및 상기 전극으로 이루어지는 감지부를 감싸는 탄성층을 더 형성하는 것을 특징으로 하는 압전센서 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리락트산을 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 압전소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리락트산을 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹의 형태로 제조함으로써 별도의 연신공정없이 압전특성을 나타내도록 한 압전소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리락트산(polylactic acid, PLA)은 생분해성 및 생물적합성이 우수한 것으로 잘 알려진 친환경고분자이다. 최근 많은 연구자들이 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 이의 중합체(예를 들어, PVDF-TrFE)와 같은 기존의 고분자 압전물질의 대체수단으로 PLA의 압전특성에 많은 관심을 가지고 있다. PLA의 압전특성은 원자들이 탄소원자 주위 모든 방향에서 독특하고 독립적인 전기적 특성을 나타내는 비대칭 분자 구조에 의해 나타난다.

[0003] 일반적으로 PLA는 나선형 사슬 구조를 나타내며, 상온에서 가장 열적으로 안정한 상(phase)인 α -형 결정으로 알려져 있다. 도 1의 a는 10_3 나선형 구조를 갖는 α -결정형을 나타내며, 이 결정형은 용융 또는 용액방법으로 필름을 만들면 쉽게 얻을 수 있다. 하지만, 상기 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.

[0004] 상기과 같은 α -결정형 PLA 필름을 고연신 비율 및/또는 고온에서 단축방향으로 연신하면, 고분자 사슬을 따라 느슨한 3_1 나선형 구조를 갖는 β -형으로 전환될 수 있다(도 1의 b). C=O 쌍극자 그룹은 이때까지도 메인 사슬을 따라 모든 방향(360°)으로 배향되어 있지만, 신기하게도 이 PLA 필름은 외부압력을 받으면 압전특성을 나타낸다.

[0005] 이미 많은 연구자들이 PLA 필름의 압전특성을 다루어왔으며, PVDF 필름과 비교하기도 하였다. PVDF 필름의 경우, 압전특성을 나타내기 위해서는 분극(poling) 방향을 따라 C-F 쌍극자가 배열되도록 하는 분극 공정이 필요하지만, 단축 연신 PLA 필름의 경우 이러한 분극 공정없이도 압전특성을 나타낼 수 있다. PLA에서 나선형 구조 사이의 강한 상호작용으로 인해 C=O 쌍극자가 쉽게 회전할 수는 없지만, 연신효과로 인해 조성되는 β -형 나선 구조는 α -형 나선 구조 보다 상호작용하는 힘이 약하다. 도 3으로부터 전단 변형 효과(도 2 참조)가 PLA 나선 구조를 전환할 수 있는 방법이라는 것을 알 수 있다. 도 3에서와 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 "전단 압전특성"이라고 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 4 참조).

[0006] 이전 연구에서 압전성 PVDF 필름을 2매의 탄성섬유밴드 내에 삽입하여 제작한 PSB(physiological sensing belt)를 맥파, 호흡 및 근육의 움직임을 측정하기 위해 개발한 바 있다(도 5 참조). 이때 PVDF 필름의 상단과 하단에 위치한 전도성 전극 위에 전자파 차폐 특성이 있는 실리콘 고무를 코팅시킴으로써 PVDF 필름 센서의 탄성 직물과의 마찰력을 개선하여 압전신호의 세기를 증가시키는 동시에 신호잡음을 극도로 감소시키는 결과가 나타났다(도 5의 a). 이와 같이 탄성밴드 사이에 삽입된 실리콘 고무 코팅 PVDF 필름은 PSB 센서로 분류되고, 가슴이나 발목 주위에 묶었을 때 PSB 안에 위치한 PVDF 필름이 변형되는 현상을 통해 심장박동 및 호흡상태 뿐만 아니라 근육의 움직임을 모니터링하는데 사용할 수 있다. PVDF 필름이 포함된 탄성밴드가 주기적인 호흡동작과 유사한 주기적인 압력과 신축력(도 5의 b)을 겪게 될 때, 압전신호가 생성된다. 압전신호를 생성하기 위한 PVDF 일축연신 필름 센서의 사용에 관한 많은 연구자들의 보고가 있지만 PVDF 필름이 고가여서 압전성 필름센서의 실용적인 용도확대에 많은 제약이 있기 때문에, 본 발명자들은 고가의 PVDF 필름 PSB 센서를 대체하기 위해 PLA 연신 필름과 PLA 나노섬유 웹의 압전성에 대한 연구를 하게 되었다.

[0007] 전기방사는 높은 직류 전압을 사용하여 고분자 용액을 모세관 모양의 바늘과 콜렉터 사이에 흐르게 하는 방법으로 얇고 유연한 나노단위 직경의 섬유를 제조하기에 매우 효과적인 기술이며, 전기방사 나노섬유 웹은 약물전달, 조직 공학, 골격 등과 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다. PVDF 전기방사 나노웹의 경우, 추가적인 분극 공정(예를 들어, 직접 분극 또는 코로나 분극)없이 전기방사가 이루어지는 동안 C-F 쌍극자가 주로 전기장 방향을 따라 배향된다(도 6 참조). 상당수의 연구자들이 압전센서의 재료로 순수한 PLA 연신 필름의 압전특성에 관심을 가졌으나, 아직까지는 두께, 부서지는 특성 및 추가 연신공정의 필요성의 문제로 다양한 분야에 적용하

는데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1322838호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1331858호
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1384755호
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 제10-1384761호

발명의 내용

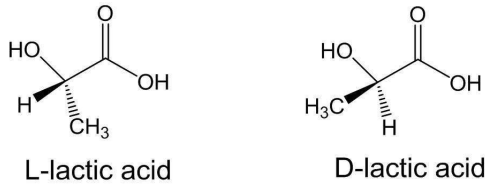
해결하려는 과제

- [0009] 따라서 본 발명의 주된 목적은 일반적으로 널리 사용되지만 고가인 압전성 PVDF 필름을 대체할 수 있는 압전소재를 제공하는데 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 이러한 압전소재를 사용한 저비용 및 고효율의 압전센서를 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 이러한 압전소재 및 압전센서를 보다 간편하고 단순한 공정으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

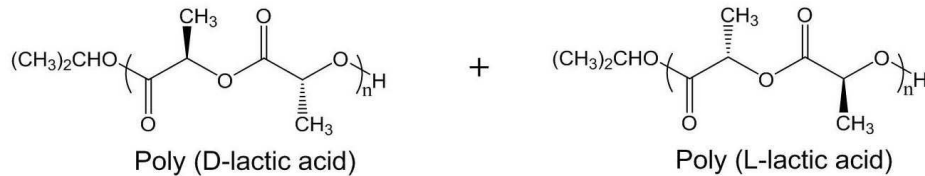
- [0012] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리락트산[poly(lactic acid), 이하 'PLA'라 한다]을 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 압전소재를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 폴리락트산(poly lactic acid, PLA)을 용매에 용해하여 방사용액을 준비하는 단계; 및 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 제조하는 단계;를 포함하는 압전성 나노섬유 웹 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 PLA를 구성하는 단량체의 80% 이상이 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 갖으며(화학식 1 참조), L-이성질체로 이루어진 PLA를 PLLA, D-이성질체로 이루어진 PLA를 PDLA라고 한다(화학식 2 참조). 본 발명에서는 PLA에서 이러한 각 이성질체의 순도가 제조된 압전소재의 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.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 클로로포름 및 디메틸아세트아마이드의 혼합용액인 것이 바람직하며, 이때 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 압전소재(압전성 나노섬유 웹)를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 압전소재 및 전극을 포함하여 이루어지는 압전센서를 제공한다.

[0021] 본 발명의 압전센서에 있어서, 상기 압전소재가 같은 면이 서로 마주보도록 2회 이상 겹쳐 적층된 형태로 이루어지고, 적층된 압전소재의 겹쳐진 면의 사이, 최상부면 및 최하부면에 전극이 설치되되, 펼쳐진 형태의 압전소재의 면을 기준으로 같은 면을 접하는 전극들이 전기적으로 서로 연결되도록 이루어지는 것이 바람직하다(도 14의 d 참조). 이는 배터리를 병렬로 연결한 효과를 나타내며, 겉보기단면적당 전류의 발생량을 높여서 압전센서로 사용되는 경우에는 압전감도를 높이고 발전기(전력공급장치)로 사용하는 경우에는 충전전류량을 높일 수 있게 된다.

[0022] 본 발명의 압전소재에 있어서, 상기 압전소재 및 상기 압전소재의 양면에 형성되는 전극을 포함하여 이루어지는 감지유닛; 및 상기 감지유닛을 감싸는 탄성층;을 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 도 13과 같은 형태일 수 있다. 이렇게 감지유닛을 탄성층으로 감싸면 외부 운동을 보다 효율적으로 압전소재에 전달할 수 있을 뿐만 아니라, 압전소재를 보호함으로써 내구성이 향상되는 효과를 기대할 수 있다. 이때 탄성층은 실리콘 고무로 이루어지는 것이 상기와 같은 효과를 위해 바람직하다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 압전소재의 양면에 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 압전센서 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 압전센서 제조방법에 있어서, 상기 압전소재가 같은 면이 서로 마주보도록 2회 이상 겹쳐 적층된 형태로 만들고, 적층된 압전소재의 겹쳐진 면의 사이, 최상부면 및 최하부면에 전극을 설치하되, 펼쳐진 형태의 압전소재의 면을 기준으로 같은 면을 접하는 전극들이 전기적으로 서로 연결되도록 하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 압전센서 제조방법에 있어서, 상기 압전소재 및 상기 전극으로 이루어지는 감지부를 감싸는 탄성층을 더 형성하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 주요 초점은 일반적으로 사용되지만 비싼 PVDF 필름을 대체하기 위한 센서를 제작하는 것이다. 본 발명에 따른 연구 결과, DR=5(연신율=5)의 PLA 필름은 5보다 낮거나 높은 연신율의 필름에 비해 높은 압전성을 나타냈다. 최대 압전 신호는 45°로 자른 DR=5 PLA 필름에서 나타났는데, 이는 주요 C=O 쌍극자의 각 배열 때문이다. 처음의 결과를 기초로, 3가지 형태의 물질, 즉 일반적인 PVDF 필름, PLA 필름(DR=5 및 절단각 45°) 및 순수 PLA 나노섬유 웹을 사용하여 센서 연구를 수행하였고, 이들 압전센서를 호흡패턴에 의해 생성되는 PSB 신호를 비교하기 위해 사용하였다. 흥미롭게도, 순수 PLA 나노섬유 웹의 압전특성이 PLA 연신 필름에 비해 좋은 것으로 나타났다. 연구결과에서 ATR-IR 결과와 constructive 적층 나노섬유 웹 센서의 압전신호가 증가한 것을 통해, PLA 나노섬유 웹이 전기방사 과정에서 연신 및 분극 효과가 동시에 일어나 연신 효과 뿐만 아니라 우선적인

C=0 쌍극자 배열을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0027] 다양한 구조(적층 및 폴딩)의 센서를 제작하여 순수 PLA 나노섬유 웹의 압전특성을 개선하고자 하였다. 나노섬유 웹의 적층수가 증가함에 따라 압전신호가 강화되는 결과를 얻었으나, 적층수에 대해 선형비례하지는 않았다. 더욱이, PLA 나노섬유 웹을 접고 전극을 병렬 연결한 센서는 다른 폴딩형의 센서에 비해 9배 이상 높은 신호를 나타냈다. 마지막으로, 센서를 축전기 충전 및 LED 작동을 위한 고성능 전력공급장치로 적용해 보았다.

[0028] 공개된 다른 보고와 비교하여, 본 발명에 따라 제작된 전극 병렬 연결 압전센서는 비용절감효과가 있을 뿐만 아니라 어떠한 무기 압전 나노입자의 추가 없이도 단순한 공정으로 제조할 수 있다. 이러한 센서형태는 고비용의 PVDF 압전센서를 대체하여 사용될 수 있다. 또한 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹의 우수한 C=0 쌍극자 배열은 일반적인 PVDF 센서에서 나타나는 것과 유사하고 더 우수한 압전특성을 나타낸다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 압전소재는 제조단가가 매우 저렴하다는 장점을 갖으며, 기존 PVDF 압전소재에 비해 우수하거나 유사한 압전특성을 나타낼 수 있다. 따라서 본 발명의 압전소재를 사용한다면 보다 저렴한 가격의 압전제품을 제조할 수 있게 된다. 또한, 본 발명의 압전소재는 전기방사 공정 중에 PLA 사슬의 연신이 이루어지기 때문에, 어떠한 추가 연신 공정도 필요하지 않는다. 바늘과 콜렉터 사이에서 높은 전기장에 의해 유도되는 연신력은 어떠한 다른 연신공정 없이도 단축 방향의 3₁ 나선형 β -결정 사슬을 형성시킬 수 있다(도 7 참조). 이는 필름 제조 후 반드시 연신공정을 거쳐야 하는 기존의 PLA 압전소재에 비해 제조공정이 매우 단순하다는 장점을 나타낸다.

[0030] 추가로, PLA 필름과 비교하여 본 발명에 따라 전기방사를 통해 제조한 PLA 나노섬유 웹을 사용할 때의 장점은 다음과 같다: PLA 전기방사 나노섬유 웹은 매우 얇고 유연하다; 전기방사에 적용된 높은 직류전압에 의해 PLA 사슬이 전기장 방향을 따라 효과적으로 정렬된다; 전기방사를 사용한 한 단계의 공정 안에서 나선형 구조의 β -형을 형성하는 것이 훨씬 더 쉽다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 α -결정과 β -결정 PLA 사슬의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2는 전단응력을 나타낸 것이다.
- 도 3은 전단응력에 의해 PLA 사슬구조가 비틀리는 현상을 도식화한 것이다.
- 도 4는 일축 연신 PLA 필름에서 전단응력에 의해 분극이 발생하는 것을 나타낸다.
- 도 5는 실리콘 고무 코팅 PVDF 필름 센서와 생리적 센싱벨트(PSB)(a) 및 PVDF 필름이 삽입된 PSB를 몸에 착용하였을 때의 횡단면(b)을 나타낸 것이다.
- 도 6은 전기방사과정에서 PVDF 나노섬유의 C-F 쌍극자 특성을 나타낸 것이다.
- 도 7은 콜렉터 상에 생성되는 PLA 나노섬유 웹의 전기방사 효과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에서 사용된 온도조절장치(a), 사출기의 배럴(barrel) 구간(b) 및 사출기의 배출 구간을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에서 PLA 필름 연신 공정에 사용된 Instron[®] tensile testing machine(좌측) 및 PLA 필름의 치수(우측)를 나타낸 것이다.
- 도 10은 연신하기 전의 PLA 필름(a)과 5×로 연신한 후의 PLA 필름(b)의 형태를 나타낸 것이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예에서 사용한 전기방사장치(a)와 콜렉터에 전기방사된 순수 PLA 나노섬유 웹(b)을 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예에서 DR=5의 PLA 연신 필름을 기초로 하는 PSB 센서의 제조 시 적용한 절단 각도를 나타낸 것이다.
- 도 13은 본 발명 실시예의 실리콘 고무 코팅 PSB 센서의 치수와 구조를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 실시예에서 사용한 서로 다른 압전센서의 구조를 나타낸 것이다. (a) constructive/destructive 적층, (b) 다층 적층, (c) 3가지의 접는 형태 및 (d) LED 작동을 위한 구조.

도 15는 본 발명의 실시예에서 사용한 동적압력인가장치를 나타낸 것이다.

도 16은 압전신호 측정을 위한 단순등가회로도들을 나타낸 것이다.

도 17은 PLA 나노섬유 웹 센서를 전력원으로 사용하여 축전기를 충전하기 위해 사용한 등가회로도들을 나타낸 것이다.

도 18은 PLA 나노섬유 웹 센서를 전력원으로 사용하여 LED 다이오드를 작동하기 위해 사용한 등가회로도들을 나타낸 것이다.

도 19는 ATR-IR 분광에 사용한 다이아몬드 표면 상에서 샘플의 위치(MD 위치 및 TD 위치)를 나타낸 것이다.

도 20은 실리콘 고무(a) 및 PLA 전기방사 나노섬유 웹(b)의 ATR-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 21은 MD 위치(a) 및 TD 위치(b)에서 비연신 PLA 필름, 단축 연신($\times 5$) PLA 필름 및 순수 PLA 나노섬유 웹의 ATR-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 22는 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($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB)에 대한 V_{p-p} 를 나타낸 그래프(h)이다.

도 23은 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($R_{in}=1G\Omega$, Gain=20dB)한 신호를 나타낸 것이다.

도 24는 순수 PLA 전기방사 나노웹을 서로 다른 배율((a)2000 $\times$, (b)5000 $\times$ 및 (c)100000 $\times$)로 촬영한 FE-SEM 이미지이다.

도 25는 전기방사 순수 PVDF 나노섬유 웹(a)과 순수 PLA 나노섬유 웹(b)으로 제조한 압전센서의 동적 압력 테스트($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB) 신호를 나타낸 것이다.

도 26은 전기방사 PVDF 나노섬유 웹(a)과 PLA 나노섬유 웹(b)의 예상했던 constructive 및 destructive 적층 효과를 나타낸 것이다.

도 27은 2층으로 constructive 및 destructive 적층한 PVDF 나노웹 센서((a), (b)) 및 PLA 나노섬유 웹 센서((c), (d))의 압전신호($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB)를 나타낸 것이다.

도 28은 다층((a) 1, (b) 3, (c) 5 및 (d) 8층)으로 constructive 적층한 PLA 나노섬유 웹 센서의 압전신호 및 적층수에 따른 V_{p-p} 를 나타낸 그래프(e)이다($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB).

도 29는 도 14의 (c)에서와 같이 단순 폴딩(a), 전극의 직렬연결 폴딩($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB)(b) 및 병렬연결 폴딩($R_{in}=100M\Omega$, Gain=0dB)(c)한 5층 PLA 전기방사 나노웹의 압전신호를 나타낸 것이다.

도 30은 3가지 타입의 폴딩센서 구조에 따른 발생전류를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0033] 실시예 1. 압전 소재 및 압전 센서 제조

[0034] 1-1. 재료

[0035] 본 실시예에서는 미국의 NatureWorks사로부터 구입한 PLA 4032D(MW=195,000)를 사용하였다. 일반적인 압전센서와 비교해서 호흡신호를 측정하기 위하여, 상층과 바닥층에 전극(두께 52 μm , 폭 4mm, 길이 30mm)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 보호하면

서 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 압전센서의 전극으로 사용하였다.

[0036] 1-2. PLA 가공 공정

[0037] 1-2-1. PLA 단축 연신 필름

[0038] PLA 칩을 진공상태에서 100℃로 6시간 건조하고, 한국생산기술연구원(KITECH)에 설치된 사출기를 사용하여 PLA 필름을 제조하였다. 표 1은 설정된 각 사출기 구간의 온도를 나타내며, 도 8은 사출기의 온도조절기와 배출구간을 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 홀더(도 9)에 고정하고 핫챔버에서 80℃로 15분간 유지하여 열평형 상태가 되도록 한 다음, 750mm/min의 속도로 다양한 연신율(DR: 2, 3, 4, 4.5, 5 및 5.5)로 PLA 필름을 연신하였다.

표 1

[0039] 사출기 각 구간의 설정 온도 조건

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

[0040] 1-2-2. 전기방사 나노섬유 웹

[0041] 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 6ml를 시린지에 담고 다음의 조건으로 전기방사하였다: 바늘 타입 18G, 흐름속도 1.5cc/h, 전압 12kV, 팁과 콜렉터의 거리(tip-to-collector distance, TCD) 10cm, 콜렉터 회전속도 80rpm. 도 11의 a는 일반적인 전기방사 공정을 나타내는 사진이며, 도 11의 b는 콜렉터에 전기방사된 순수 PLA 나노섬유 웹을 보여준다.

[0042] 1-3. 압전 센서 제조

[0043] 1-3-1. PSB 센서

[0044] 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 조건 하에서 주기적으로 적용된 외부 압력에 대해 DR 5의 PLA 연신 필름이 최대 압전 발생 신호를 나타내어, DR 5 PLA 필름을 도 12에서와 같이 다른 각도로 자르는데 사용하였다. PLA 나노섬유 웹 기초 PSB 센서는 도 13에서와 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 1.5mm로 유지되도록 하였다.

표 2

[0045]

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

- [0046] 1-3-2. 압전 센서
- [0047] 서로 다른 DR의 PLA 연신 필름과 PLA 나노섬유 웹을 압전센서를 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 압전센서를 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 14에서와 같이 서로 다른 구조로 센서를 제작하였다. LED 다이오드를 작동하기 위해 상단과 하단 전극의 면적을 더 크게 한 도 14의 d와 같은 한 가지 타입의 센서를 제외하고 모든 센서는 상단과 하단에 3.14cm^2 넓이의 전극을 갖도록 하였다.
- [0048] **실험예 1. 제조된 압전 소재 및 압전 센서의 특성 분석**
- [0049] 1-1. 실험방법
- [0050] 1-1-1. 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)
- [0051] 순수 PLA 나노섬유 웹의 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM 장치(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss Inc., USA)를 사용하였다.
- [0052] 1-1-2. 감쇄전반사 적외선 분광(Attenuated total reflectance infrared(ATR-IR) spectroscopy)
- [0053] 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 $100\text{ 스캔 } 4\text{cm}^{-1}$ 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.
- [0054] 1-1-3. PSB 신호 측정
- [0055] 자체 제작한 동적 압력 장치(도 15)를 사용하여 산출되는 V_{p-p} 를 측정하였다. 주기적인 외부 압력에 의해 센서에서 생성되는 압전 신호를 $1\text{G}\Omega$ 의 R_{in} 으로 전압 모드를 세팅한 Piezo Film Lab Amplifier로 전이하였다. 이후 신호를 도 16과 같이 NIDAQ 보드를 통해 PC에 저장하였다. 압전신호를 검출하기 위해, 0.5Hz 로 1kgf 의 정현 압력(sinusoidal pressure)을 센서에 가하였다. 또한 LED 작동 실험의 경우에는 2Hz 로 6kgf 의 정현 압력을 센서에 가하였다.
- [0056] 1-1-4. 회로 디자인 및 측정
- [0057] 축전기 충전을 위한 최적의 센서 배열을 확인하기 위해, 전극이 평행하게 연결된 9층의 PLA 나노섬유 웹 센서를 사용하였다. 전극 부위를 7cm^2 로 증가시켰고, 2Hz 의 주기적인 외부 압력을 PLA 센서에 가하였다. 도 17은 파워소스로 PLA 나노섬유 웹 센서를 사용하는 축전기 충전 회로를 나타낸다. 추가로 파워소스로 PLA 나노섬유 웹 센서를 사용하여 LED 다이오드를 작동할 때의 효율도 확인하였다. 도 18은 LED 다이오드를 작동하기 위해 사용된 회로도를 나타낸다.
- [0058] 1-2. 실험결과
- [0059] 1-2-1. PSB 센서 신호
- [0060] 1-2-1-1. ATR-IR 분석
- [0061] 도 19는 TM 모드 및 TE 모드 편광 IR 투사 웨이브 ATR-IR 분광에 사용된 다이아몬드 표면 상 샘플 위치에 대한 개략도를 나타낸 것이다. TM 웨이브는 전기장 방향을 투사면과 평행하게 편광시키는 반면, TE 웨이브는 전기장

방향이 샘플 표면과 평행하도록 편광시킨 것이다. 따라서 네 개의 서로 다른 ATR 스펙트럼은 샘플 표면과 ATR 측정에 사용된 다이아몬드 결정 사이의 분자 방향 및 광학적 접촉 상태로 나타나는 이색성(dichroism)에 매우 민감하다. 덧붙여 ATR 스펙트럼은 투사각인 IR 웨이브의 투사각과 편광 방향에 따라 변하는 유효 관통 깊이에도 매우 민감하다. 각 TE 및 TM 웨이브의 유효 관통 깊이(d_e)는 계산식 (1)로 설명되는데, n 은 물질의 굴절율, λ_1 은 다이아몬드 결정 내에서의 IR 빔 소스의 파장, 그리고 θ 는 투사각이다. 투사각이 45° 로 세팅되면, 반사에너지 손실은 최소화된다. 이러한 이유로 45° 의 투사각이 가장 일반적이며, 그러므로 샘플 표면과 ATR 결정 표면 사이가 이상적으로 접촉된 상태에서 PDMS계 실리콘 고무와 같은 등방성 샘플의 유효 관통 깊이 비율 값($d_e(TM)/d_e(TE)$)은 이론적으로 2이다. 즉, 임의로 배열된 사슬을 갖는 고분자 샘플의 TM 모드 스펙트럼의 흡광도(A_{TM})가 TE 모드 스펙트럼의 흡광도(A_{TE})보다 두 배 강하다. 다르게 설명하면, A_{TM} 이 A_{TE} 의 약 두 배라면 고분자 사슬 방향은 등방성이 되는 것으로 확인할 수 있다.

$$\frac{d_e(TE)}{\lambda_1} = \frac{n \cos \theta}{\pi(1-n^2)(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \quad (1)$$

$$\frac{d_e(TM)}{\lambda_1} = \frac{n \cos \theta (2 \sin^2 \theta - n^2)}{\pi(1-n^2)[(1+n^2) \sin^2 \theta - n^2](\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}}$$

[0062]

[0063]

본 연구에서, 실리콘 고무와 전기방사 PLA 나노섬유 웹의 ATR-IR 스펙트럼 피크는 이들 고분자 사슬의 방향을 이해하기 위해 사용될 수 있다. 도 20의 a에서와 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 나노웹의 TM 모드 스펙트럼(도 20의 b)은 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 21). PLA 연신 필름과 나노섬유 웹은 일정한 사슬 배향특성을 나타내는 반면, 연신하지 않은 PLA 필름은 실리콘 고무의 경우에서 관찰된 것(도 20의 a)과 같이 스펙트럼 흡광도가 전체적으로 A_{TM} 이 A_{TE} 보다 훨씬 큰 것으로 나타났다(도 21). 연신한 PLA 필름의 경우, 샘플을 TD 위치에 두었을 때에는 TE 및 TM 모드에서 특별한 피크의 변화가 나타나지 않았다(도 21의 b). 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.

[0064]

1-2-1-2. 동적 압력 신호

[0065]

1 ~ 5.5의 다양한 연신 비율(DR)의 PLA 필름을 사용하여 제작한 센서들의 압전신호를 통상의 동적 압력 분석 장치를 사용하여 측정하였다. 도 22의 a ~ g는 다양한 DR 별로 두께 방향을 따라 주기적인 외부 압력을 가하여 생성되는 압전 전압 신호를 측정하여 나타낸 것이다. 도 22의 h는 도 22의 a ~ g로부터 도출된 다양한 DR 별 PLA 필름들의 V_{p-p} 를 나타낸 것이다. 도 3에서와 같은 PLA 나선 구조에서 전단-응력으로 압전 효과가 나타나는 것에 반해, 도 22와 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 22의 h).

[0066] 1-2-1-3. PSB 센서 신호

[0067] 도 22의 결과를 토대로, DR=5의 PLA 필름을 PSB 센서를 제조하는데 사용하였다. 탄성 직물 밴드에 끼워진 실리콘 고무 코팅 센서(도 5에서와 같이)를 연신 방향을 기준으로 다양한 각도($0 \sim 90^\circ$, 도 12)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 23). 이전 동적 압력 테스트(도 22)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=0 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.

[0068] 1-2-2. 전기방사 PLA 나노웹을 기초로 하는 압전센서

[0069] 1-2-2-1. FE-SEM 연구

[0070] $1\frac{1}{2}\text{nm}$ 에 이르는 전통적인 SEM에 비해 3 ~ 6배 더 우수한 공간 해상도를 갖고면서 선명하고, 정전기로 인한 이미지 왜곡이 덜하다는 사실 때문에 전통적인 SEM 방법 보다는 FE-SEM을 선택하였다. 도 24는 9wt.-% PLA 용액을 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹을 다른 배율($2\text{ k}\times$, $5\text{ k}\times$ 및 $100\text{ k}\times$)로 캡처한 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 비록 이후 연구를 통해 더 작은 나노 스케일($5 \sim 15\text{nm}$ 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 것으로 나타났다. 덩어리 없이 균일한 형태를 나타내는 것은 전압, 상대점도, 용매, 용액 농도 및 전기방사 챔버의 TCD 거리와 같은 본 연구에 따른 전기방사 조건의 최적화로 때문인 것으로 보인다.

[0071] 1-2-2-2. 동적 압력 신호

[0072] 순수 PVDF 나노섬유 웹과 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 압전센서의 V_{p-p} 신호를 비교하여 도 25에 나타내었다. 일정한 외부 압력 뿐만 아니라 R_{in} , 부가물이 동일한 실험 조건 하에서, $\sim 3.7\text{V}$ 를 생성하는 PVDF 나노섬유 웹과 비교하여 PLA 나노섬유 웹은 약 3.2V 의 V_{p-p} 를 생성하였다. 도 26은 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 센서 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 26의 a). 위에서 설명한 바와 같이, PLA의 압전신호는 C=O 쌍극자가 특해적으로 그리고 나선 방향을 따라 배열된 나선 구조의 변형에 의해서만 생성될 수 있다. 따라서 PLA 센서에서는 constructive 및 destructive 형태 모두에서 거의 유사한 V_{p-p} 신호가 생성될 것으로 기대되었다(도 26의 b). 하지만, 도 27에서 얻은 결과에 따르면 PVDF와 PLA 센서의 constructive 형 적층 센서의 V_{p-p} 신호(도 27의 a, c)가 destructive 형 적층(도 27의 b, d)에 비해 강화된 것으로 나타났다. PVDF와 PLA의 constructive 형 적층 센서 모두 도 26에 나타난 것에 비해 강화되었다. destructive 형 적층 PVDF 센서(도 27의 b)와 비교하면, destructive 형 적층 PLA 센서(도 27의 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 특

정한 각도로 배열을 나타낸다는 것을 설명한다.

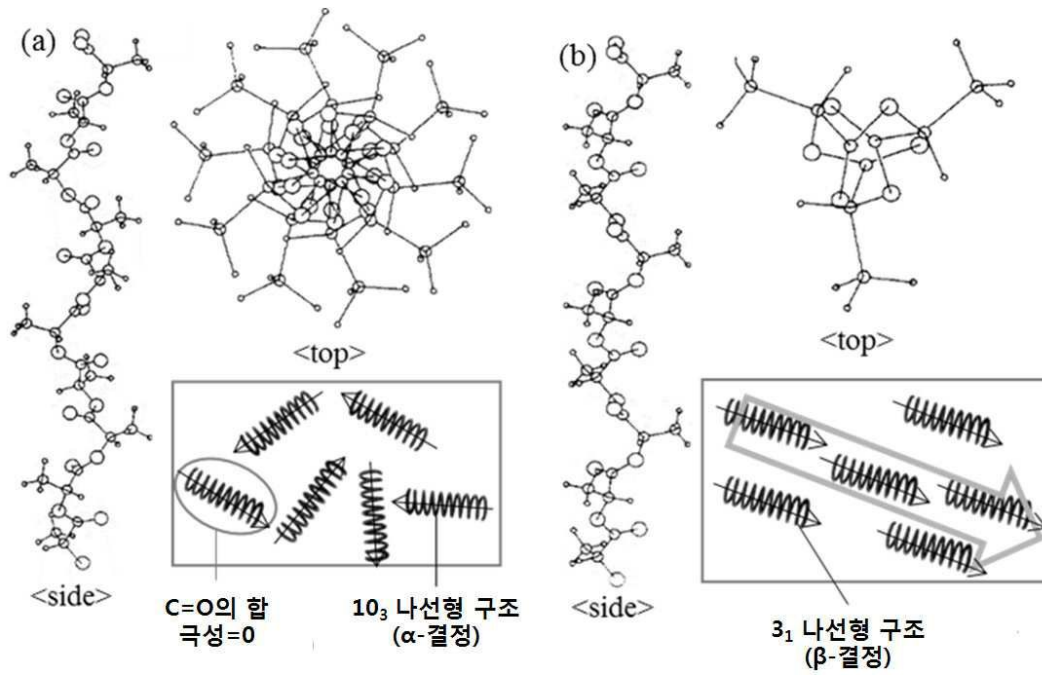
[0073] 도 28은 PLA 나노섬유 웹의 적층수에 따른 압전신호의 변화를 나타내는 것으로, PLA 나노웹 적층수가 증가함에 따라 최종 압전신호가 비선형으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 비록 초반에 적층 증가로 생성되는 신호가 유의적으로 증가(5층까지)하였지만, 적층이 더 증가하더라도 신호가 적정 정도로만 증가하는 것으로 나타났고, 이는 외부압력이 내부층에 적층된 PLA 사슬 상에 미치는 영향이 제한적이라는 것을 나타낸다. 달리 말하면, 특정한 두께가 최종 압전신호를 생성하는데 중요한 역할을 한다(도 28). 압전신호 상에서 세 가지의 다른 폴딩방법에 대한 효과를 연구하기 위해 5층으로 적층된 PLA 나노웹을 사용하여 추가실험을 수행하였다. PLA 나노섬유 웹을 접고 상단과 하단 전극이 다양한 구조(도 14)를 이루도록 서로 다른 방법으로 삽입하여 세 가지 서로 다른 형태의 압전센서를 제작하였다. 단순 폴딩의 경우(도 29의 a), 그리고 destructive 형 적층과 유사한 형태로 전극이 직렬 연결되도록 접은 경우(도 29의 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 나노웹 사이에 전극이 삽입됨에 따라 모든 층간의 전도도가 증가하였기 때문일 것이다. 배터리의 병렬연결과 같이 전극이 병렬 연결되도록 접은 경우(도 29의 c), 압전 전류를 생성하는 전극의 총 면적이 증가하여 생성되는 전류의 총 값이 증가함에 따라 유의적으로 강화된 압전신호가 나타났다. 전극이 병렬 연결되도록 접은 경우의 생성 신호를 측정하였을 때, 1GΩ의 입력저항(R_{in})을 사용하면 출력전압이 10V 이상으로 되어서 NIDAQ 보드(최대 입력전압±10V)로는 측정할 수 없기 때문에 입력저항 R_{in} 을 100MΩ으로 10배 줄여서 출력전압도 10배 감소하도록 하여 측정하였다. 전극이 나노웹 적층물의 상단과 하단에만 위치한 단순 폴딩과 비교하여, 접힌 나노웹 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(2)를 사용하여 계산할 수 있다. 동일한 실험조건 하에서, 병렬 연결된 PLA 센서 구조는 직렬 연결된 센서에 비해 압전 전류 신호가 ~ 9배 이상인 것으로 나타났으며, 단순 폴딩형 센서에 비해서는 ~ 40배 이상인 것으로 나타났다(도 30).

$$I_{max} (A) = \frac{V_{max} (V)}{R_{in} (\Omega)} \quad (2)$$

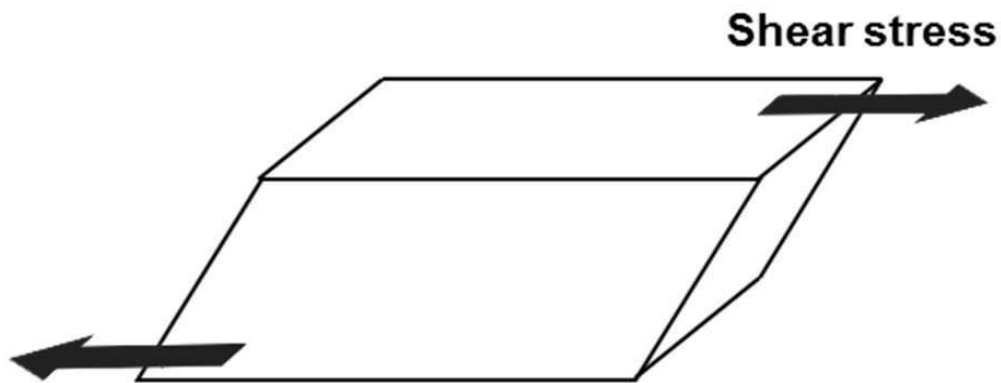
[0074]

도면

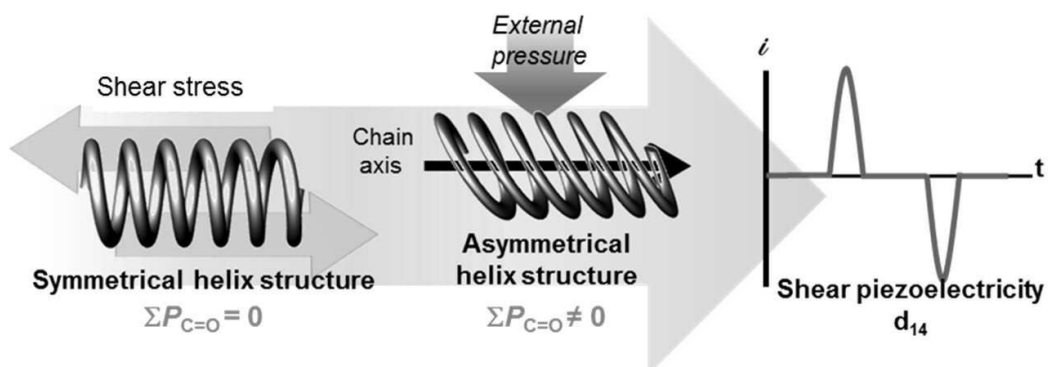
도면1



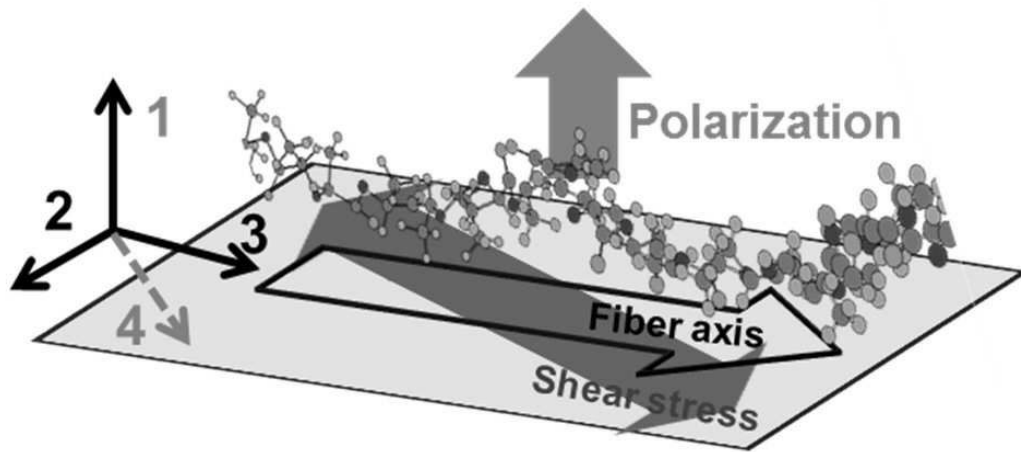
도면2



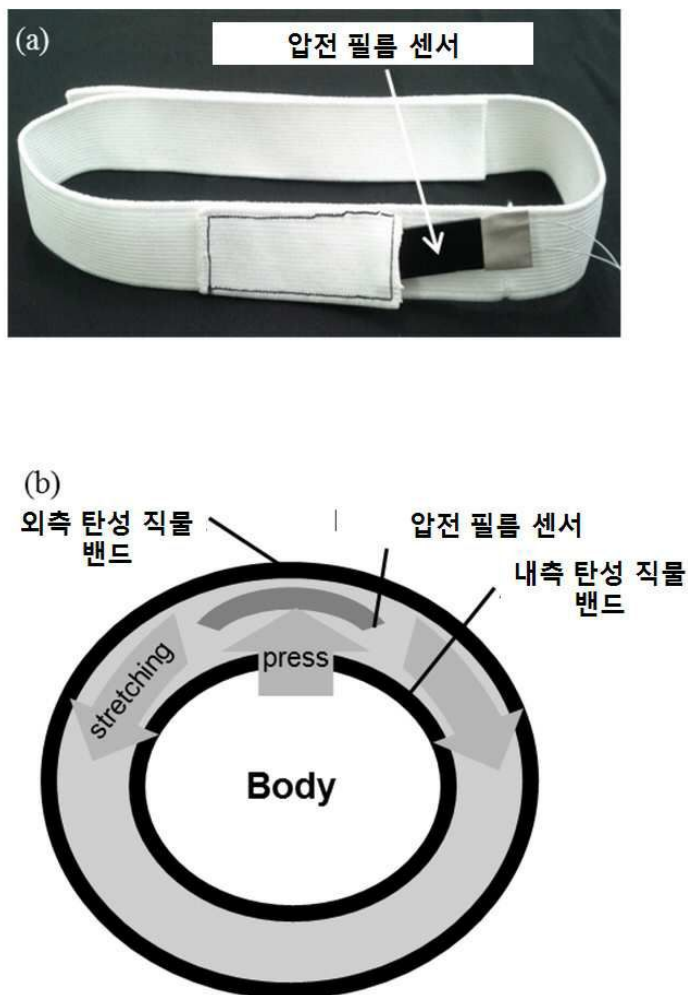
도면3



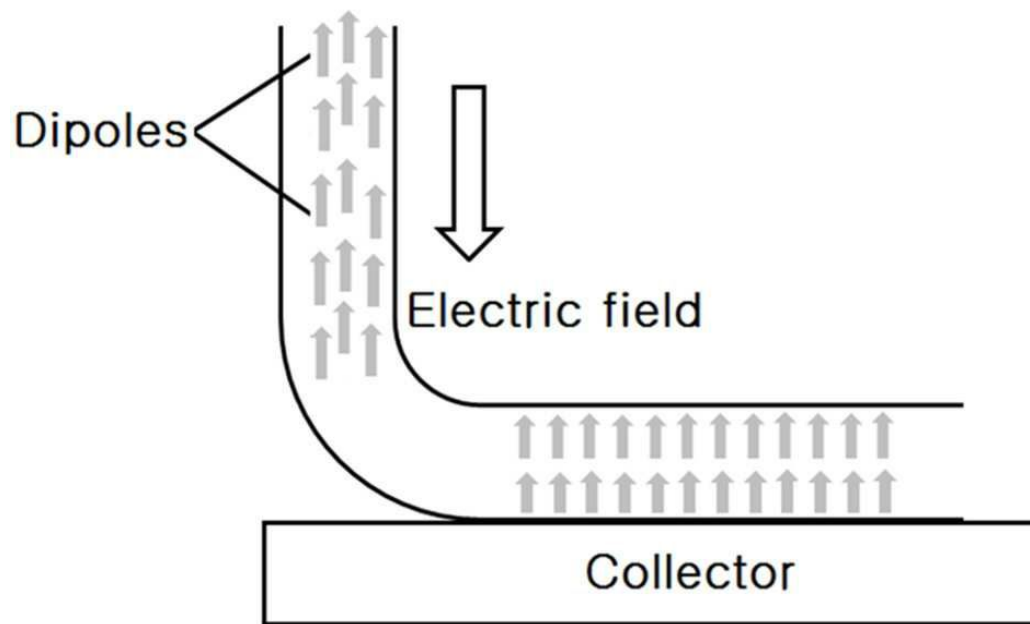
도면4



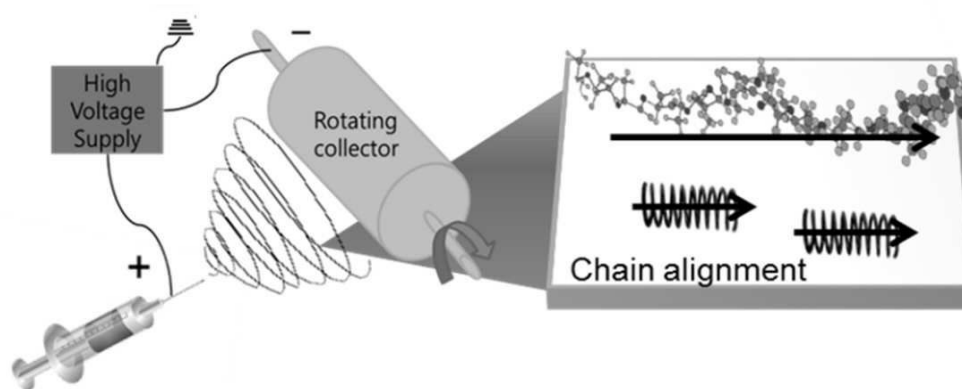
도면5



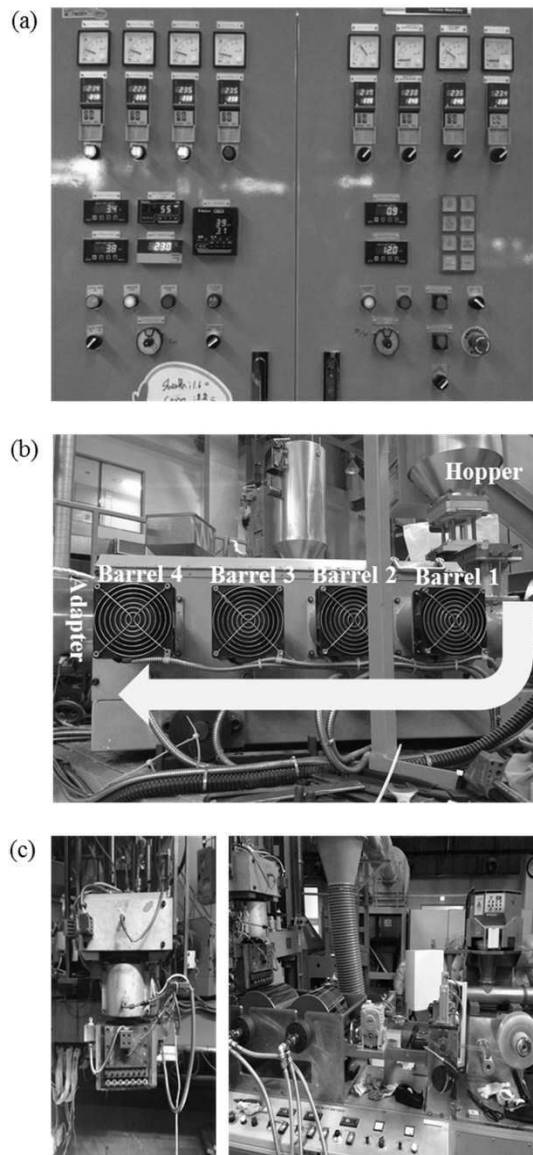
도면6



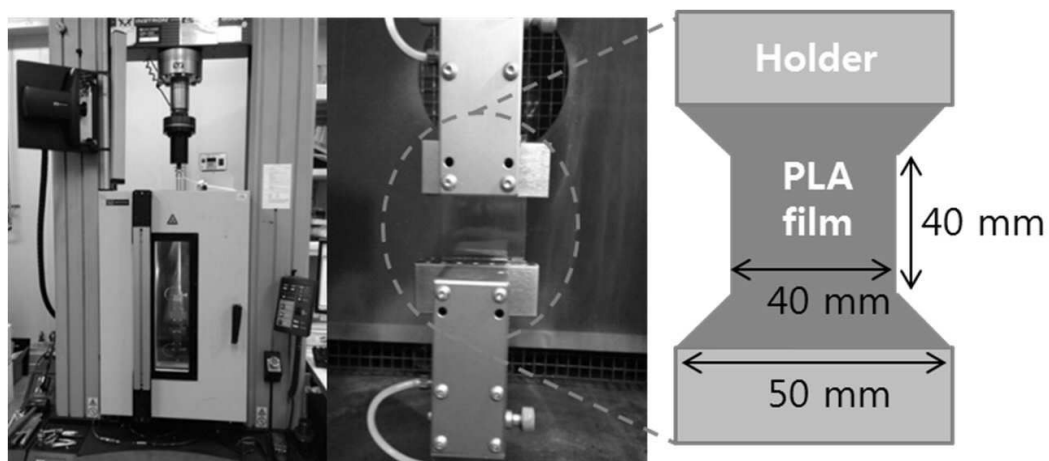
도면7



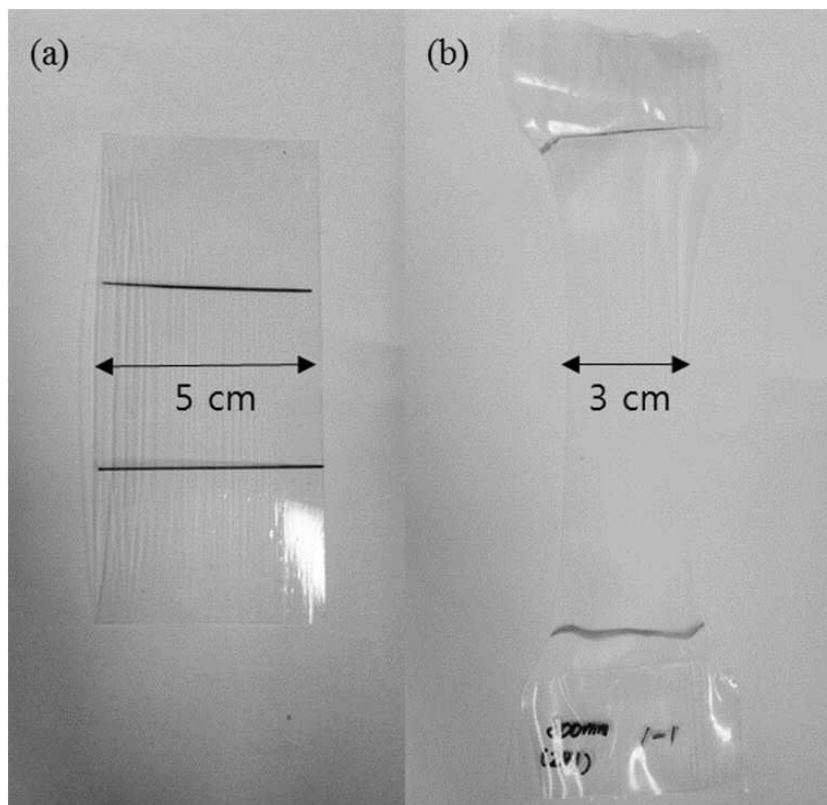
도면8



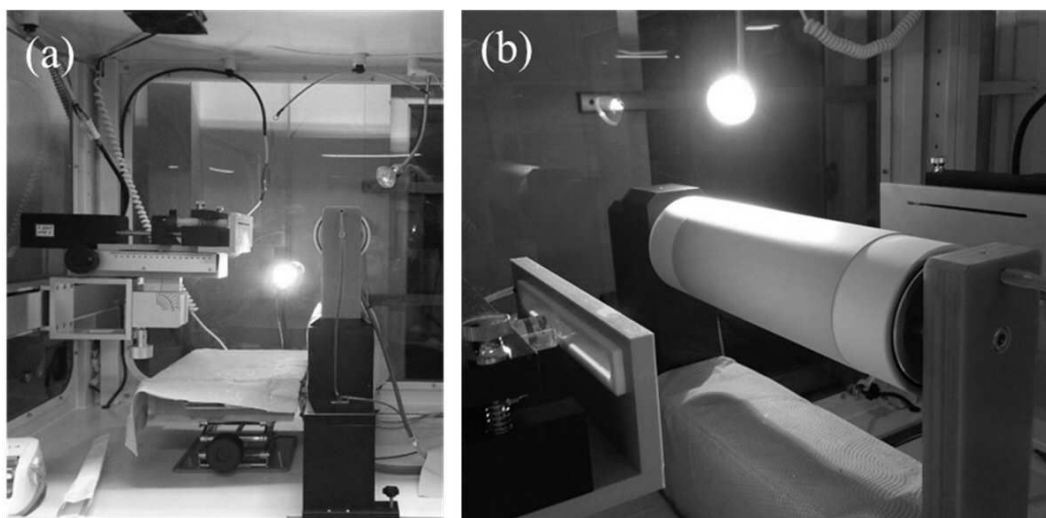
도면9



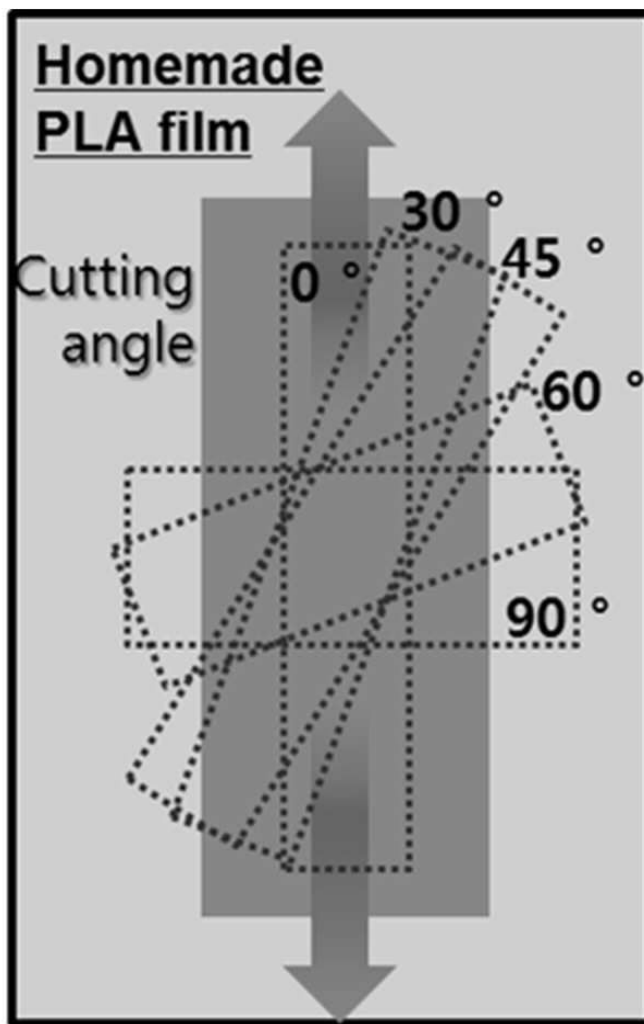
도면10



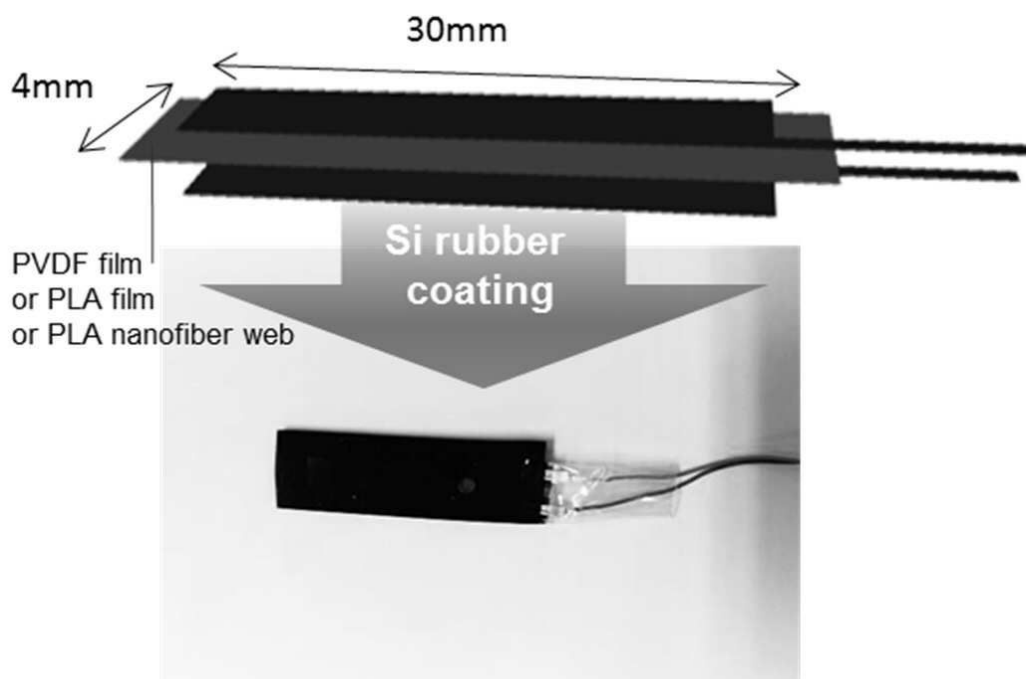
도면11



도면12



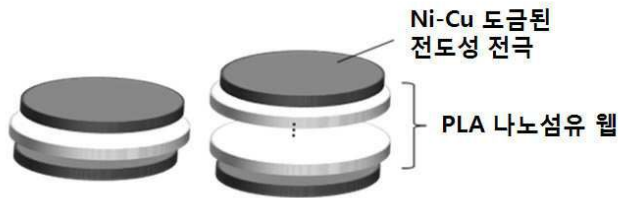
도면13



도면14



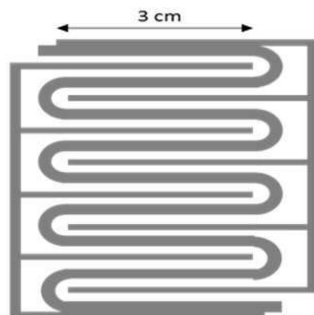
(a) Constructive/Destructive 적층



(b) 단층/다층 적층

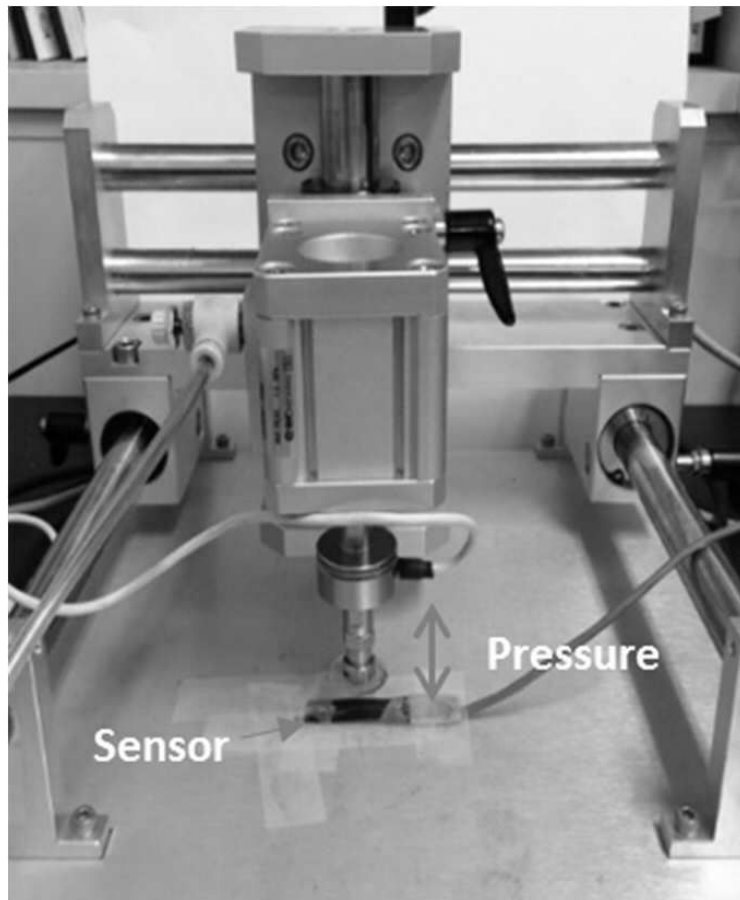


(c) 3가지의 접는 형태

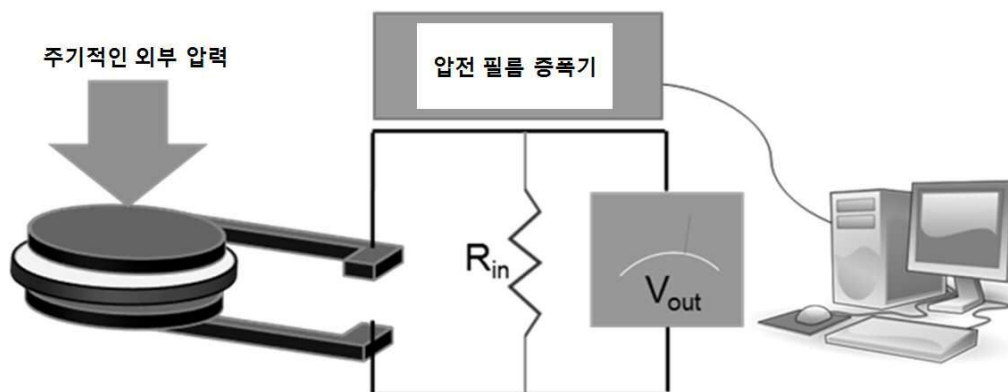


(d) LED 작동을 위해 전극이 병렬로 연결되도록 접어 만든 센서

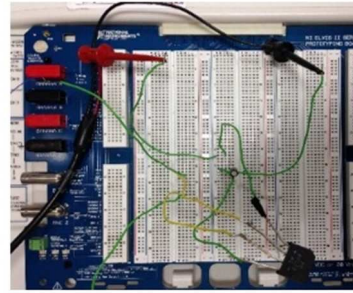
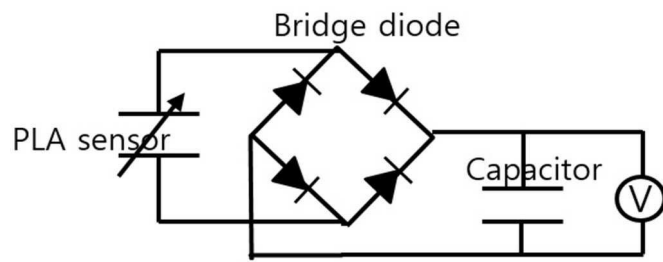
도면15



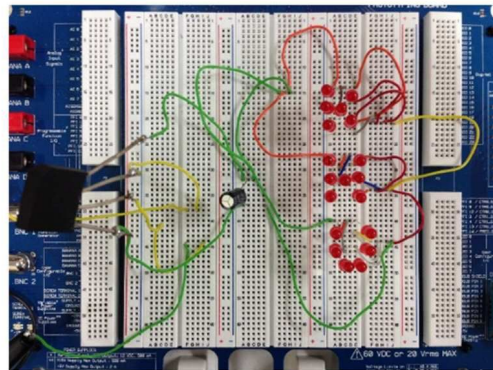
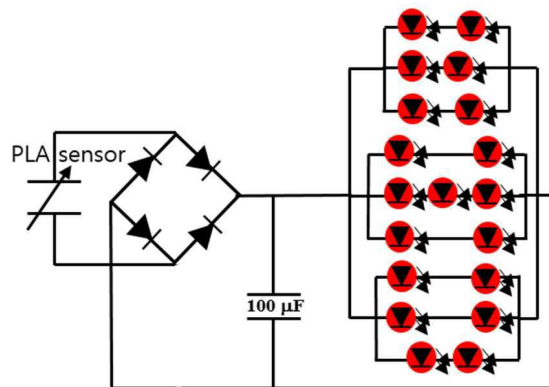
도면16



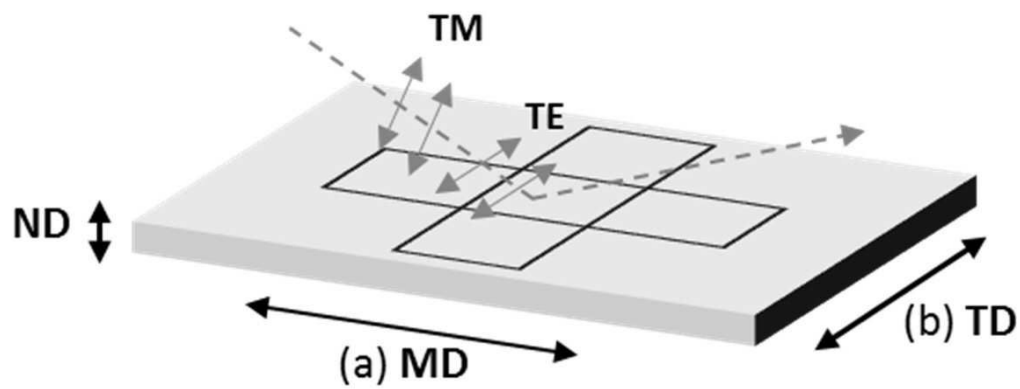
도면17



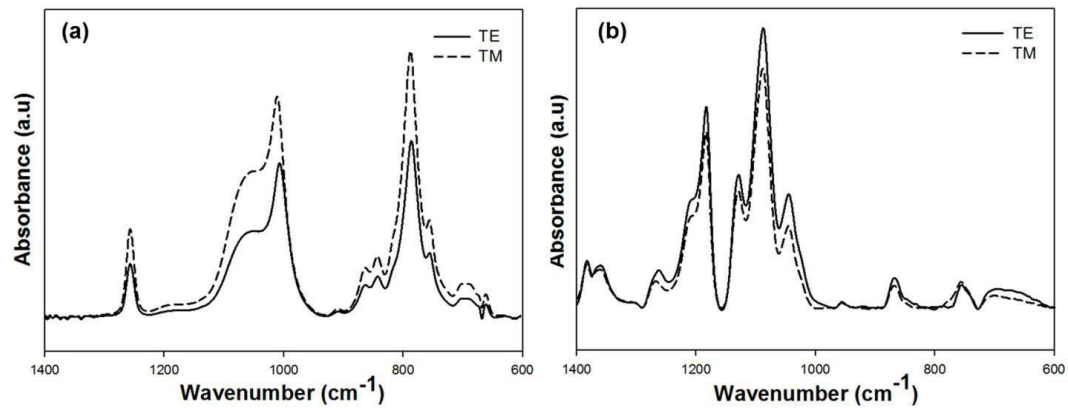
도면18



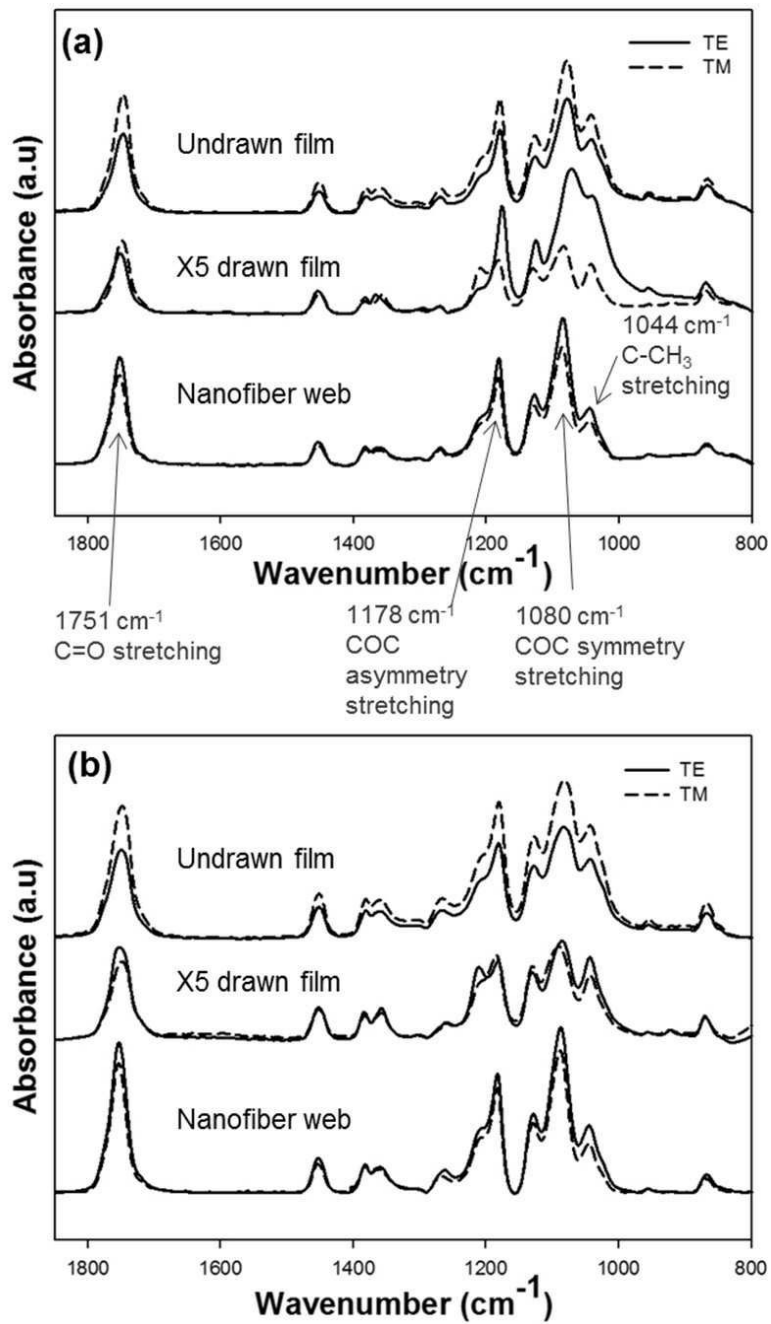
도면19



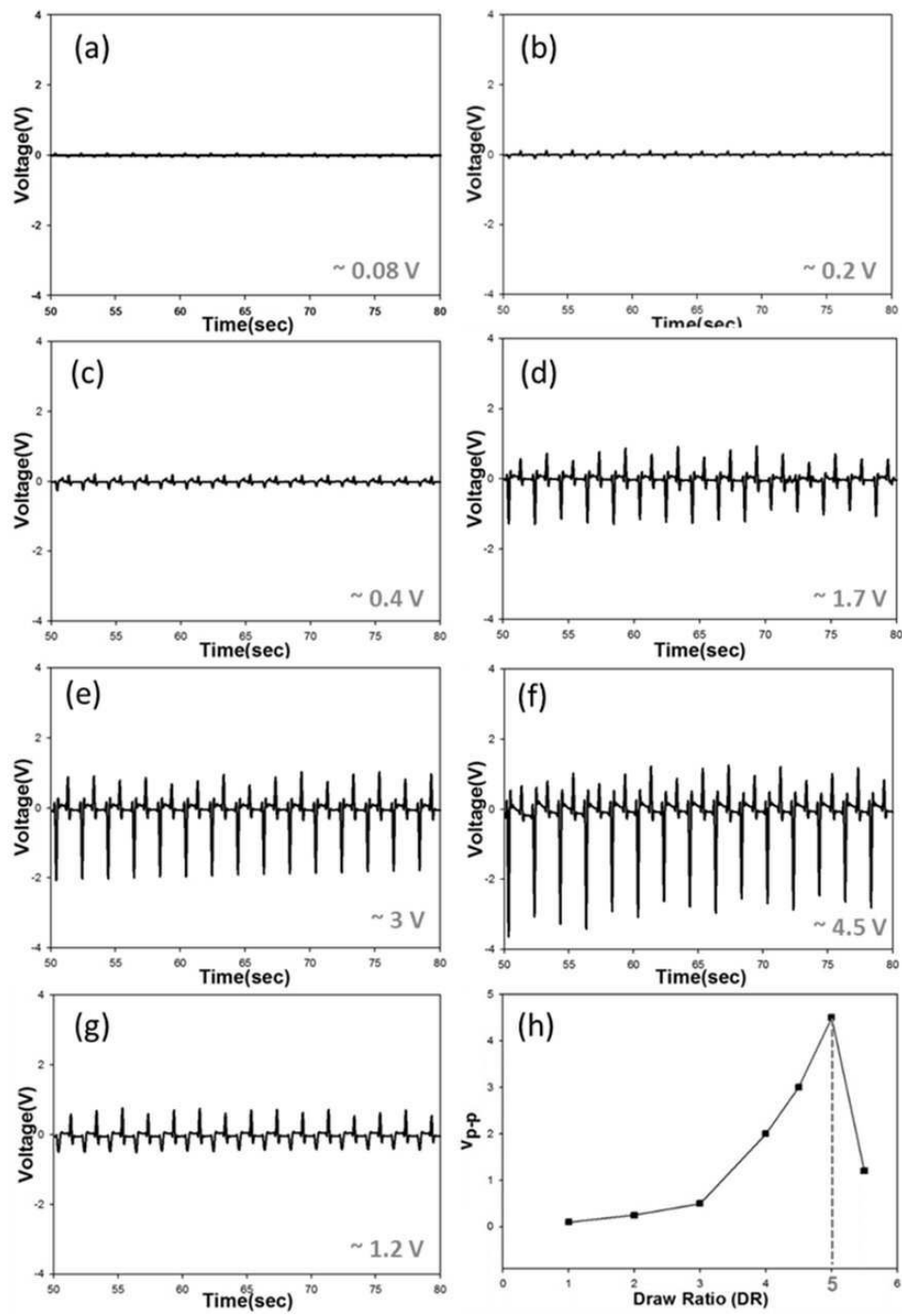
도면20



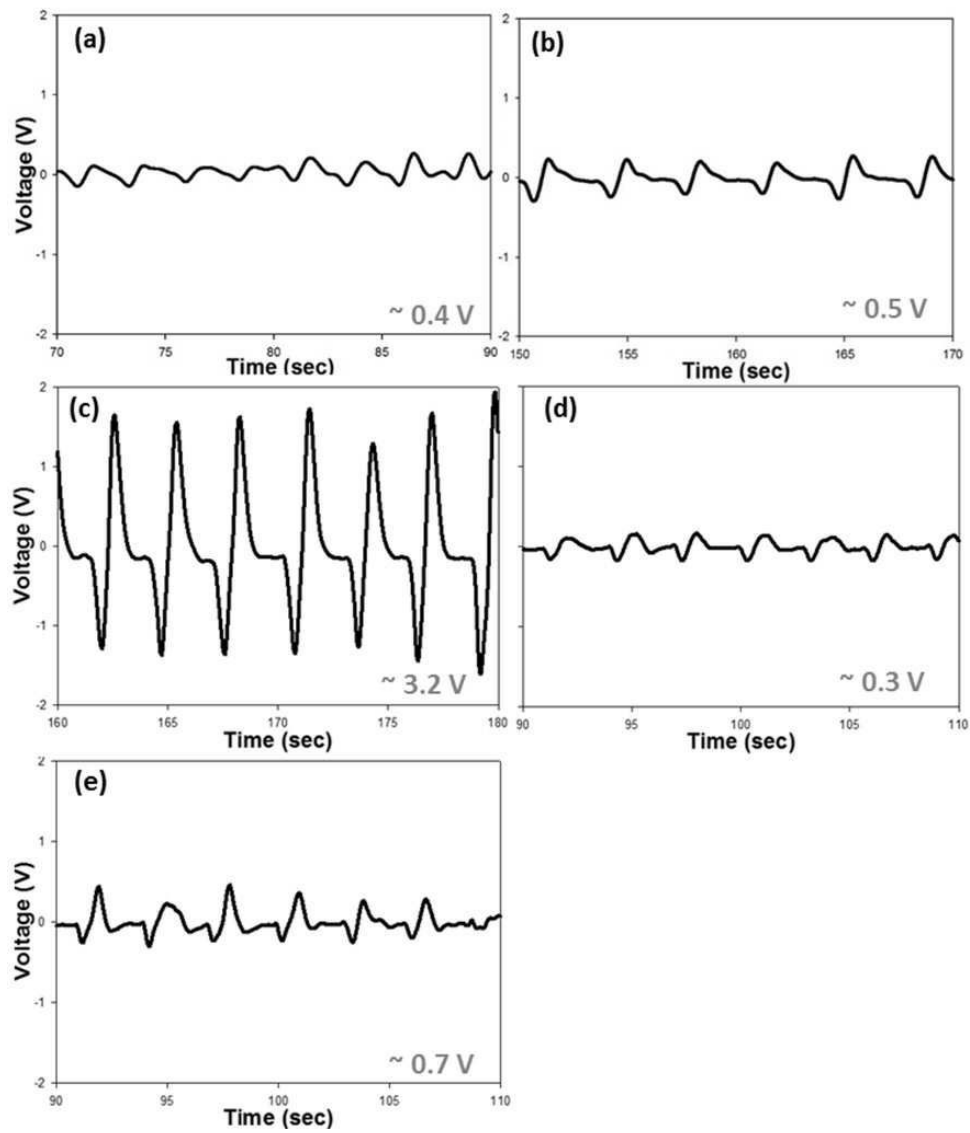
도면21



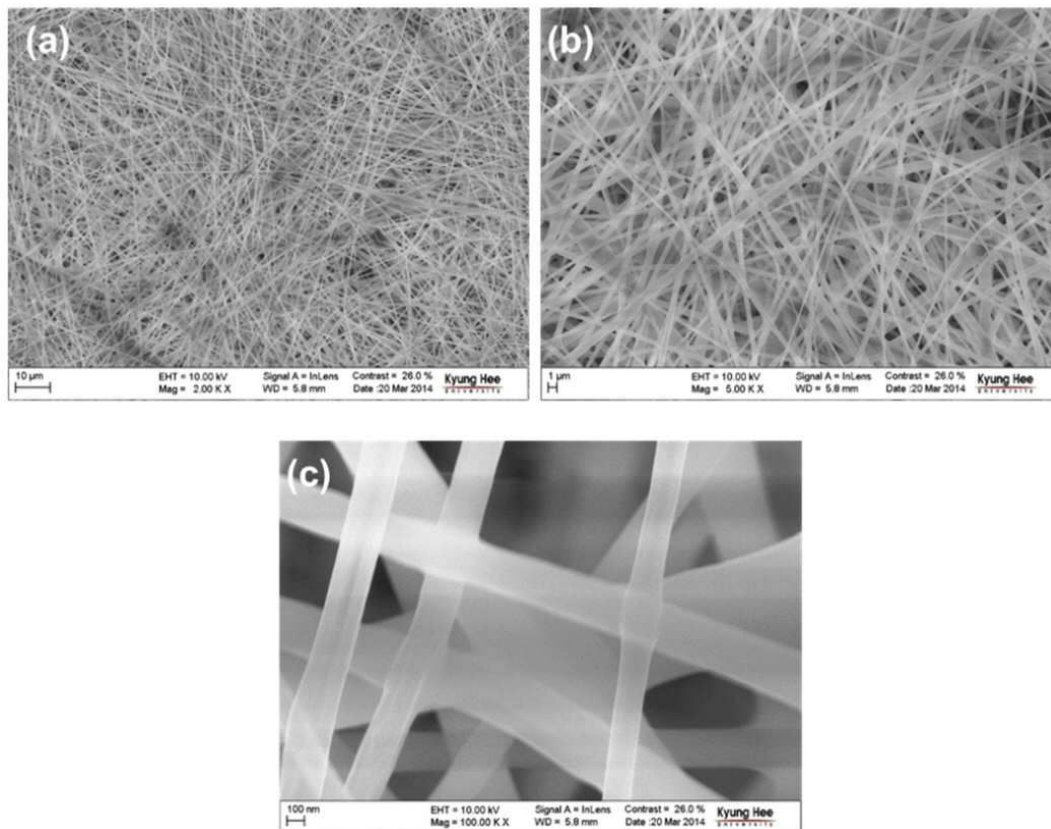
도면22



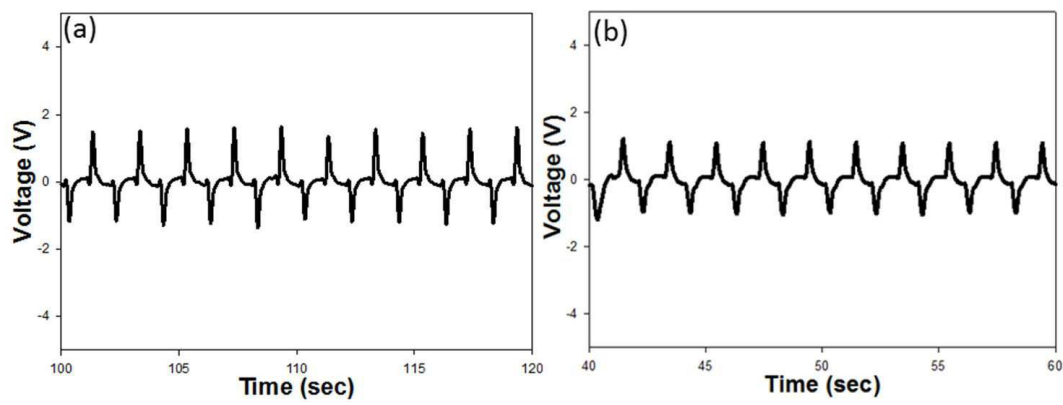
도면23



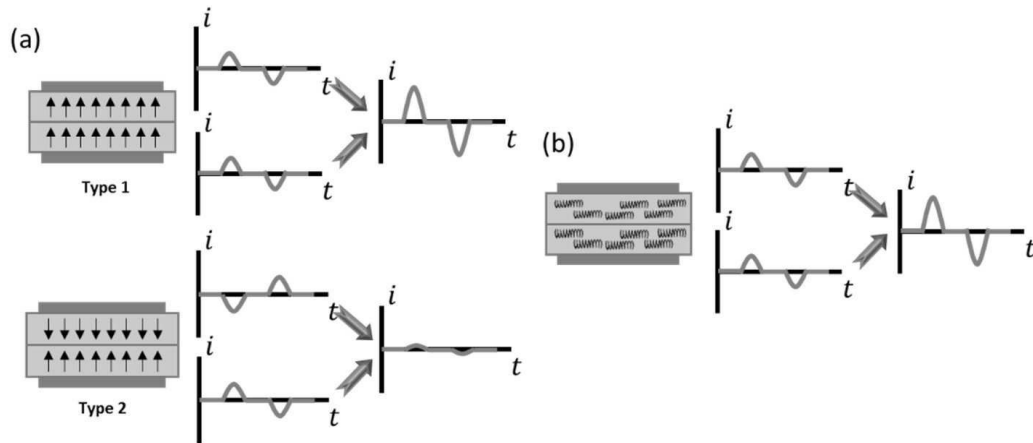
도면24



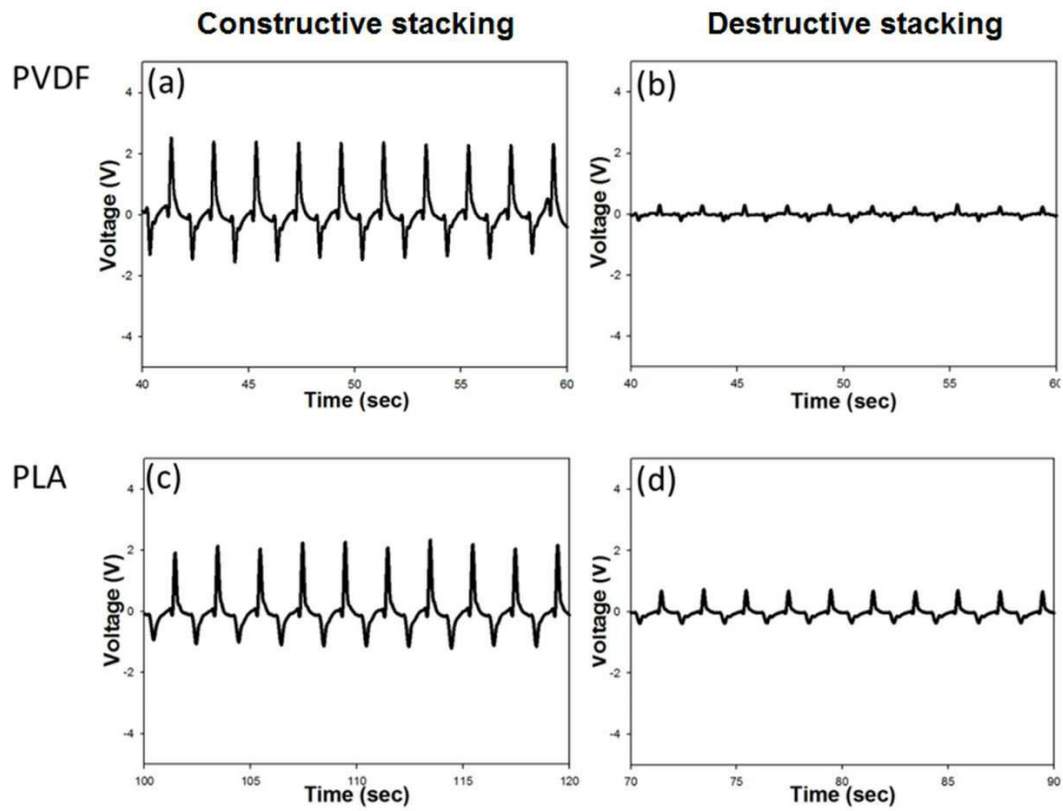
도면25



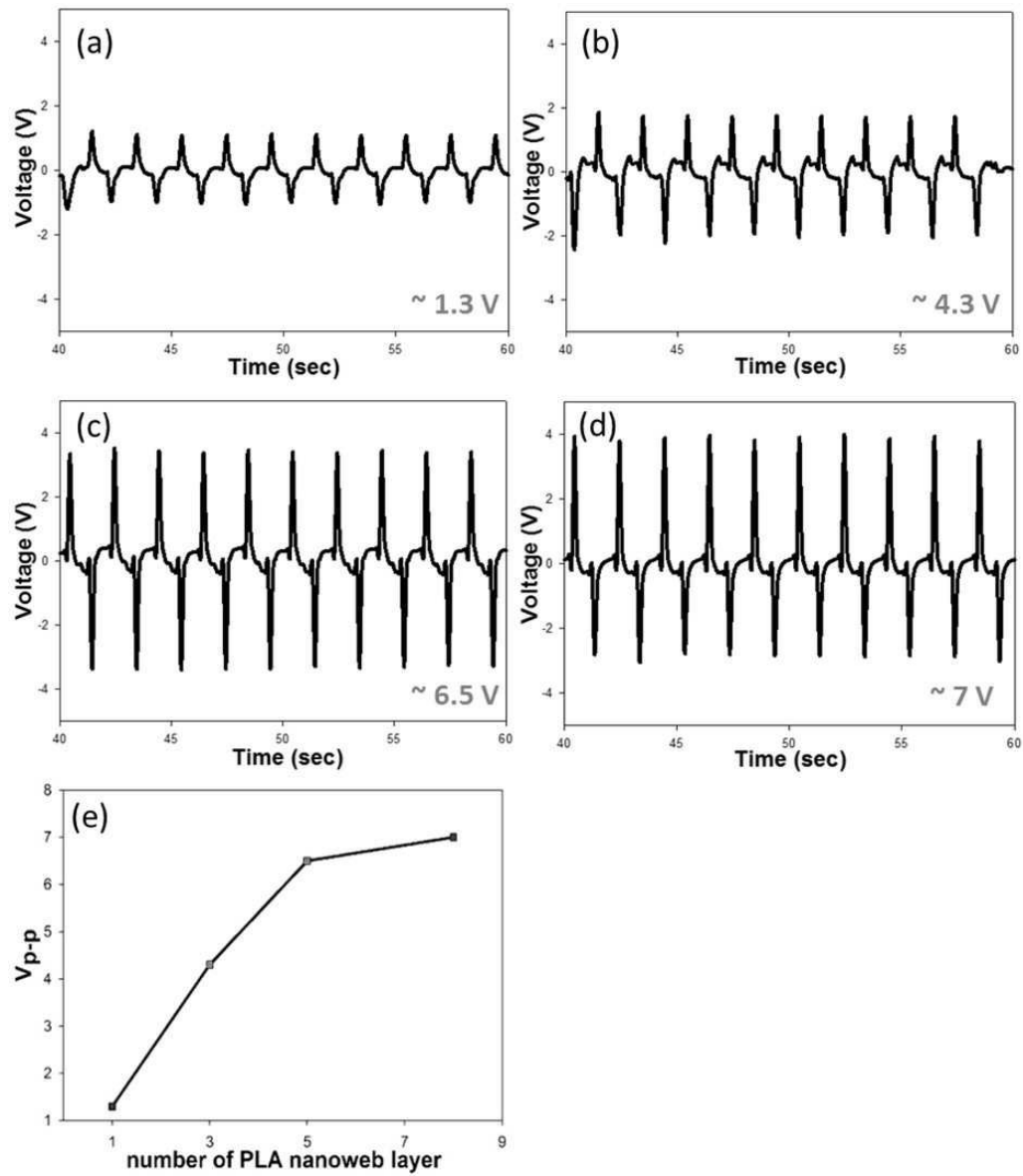
도면26



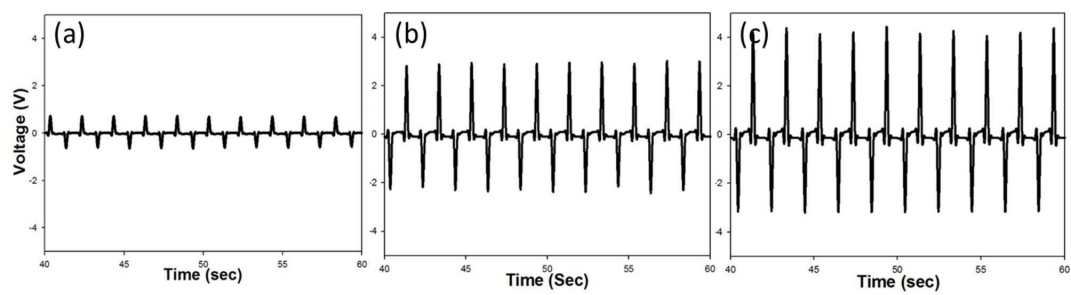
도면27



도면28



도면29



도면30

