

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 77/00
C08F 220/54
H01M 6/18
A61B 5/04

(45) 공고일자 2000년10월16일
(11) 등록번호 10-0269039
(24) 등록일자 2000년07월19일

(21) 출원번호	10-1993-0016169	(65) 공개번호	특1994-0007118
(22) 출원일자	1993년08월20일	(43) 공개일자	1994년04월26일
(30) 우선권 주장	92-246355 1992년09월16일	일본(JP)	
	92-246356 1992년09월16일	일본(JP)	
(73) 특허권자	세끼스이가세이힌고오교가부시키가이샤 간난아까라 일본국 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2-4-4		
(72) 발명자	이께다 도시끼 일본국 시가켄 오쓰시 세타 3-25-8 고바야시 요시가쯔 일본국 나라켄 나라시 미나미교바데쵸 4-201-1 사사하라 슈이찌 일본국 나라켄 나라시 산조히노끼마찌 28-1 히가시 다끼시 일본국 나라켄 나라시 산조히노끼마찌 28-1		
(74) 대리인	이후동		

심사관 : 조성신

(54) 도전성 고분자겔, 그 제법 및 용도

요약

이 도전성 고분자겔은 아크릴아미드계 폴리머가 친수성임과 동시에 비전해질이기 때문에 전극소자와의 전기적 접합성이 양호하게 되어 임피던스가 저하된 것으로 됨과 동시에 다가 알코올이 도전성 고분자 재료의 건조속도를 지연시키고, 건조에 따른 임피던스의 증대를 방지하고 있다.

따라서 도전성 고분자겔은 생체전기 현상의 고정밀도 측정을 장시간에 걸쳐 가능하게 할 수 있다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

도전성 고분자겔, 그 제법 및 용도

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본발명의 도전성 고분자겔과 생체용전극과의 임피던스를 측정하는 상태를 나타내는 설명도.

제2도는 도전성 고분자겔에 의한 전압강하를 나타내는 설명도.

제3도는 중량의 일변화에 따른 변화를 나타내는 그래프.

제4도는 임피던스의 일변화에 따른 변화를 나타내는 그래프.

제5도는 생체용 전극의 단면도.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|-----------|----------------------|
| 1 : 신호발생기 | 2 : 동축케이블 |
| 3 : 저항기 | 4a, 4b, 4c, 4d : 은전극 |
| 5 : 시험편 | 6 : 오실로스코프 |

11 : 도전성 고분자겔	12 : 네트
13 : 전극소자	14 : 표면재
15 : 흑	16 : 이형지

[발명의 상세한 설명]

본발명은 습도센서, 압력센서의 소자, 전해콘덴서, 밧데리의 고휘전해액, 생체용 전극에 사용되는 도전성 고분자겔 그 제법 및 용도에 관하여 상세하게는 낮은 임피던스로서 장시간에 걸쳐 낮은 임피던스를 유지할 수 있고, 또한 점착성이 양호한 아크릴아미드계의 도전성 고분자겔 그 제법 및 용도에 관한 것이다.

도전성 고분자겔은, 그 자체로 전해콘덴서, 밧데리의 고휘전해액으로 사용되고, 또한 이것과 전극소자와 접촉 일체화하여 습도센서, 압력센서의 소자, 생체용 전극으로서 사용된다.

의학분야에 있어서는 적절한 치료를 하기위해 심전도나 근전도, 뇌파등의 생체전위를 측정함에 있어서, 체내로 전기신호를 보내 전기적인 치료를 하는 경우가 많아지고 있다. 그리고 이들의 측정이나 치료에는 생체와 외부장치와의 사이에 개재하는 매체로서의 생체용전극이 중요한 역할을 담당하고 있다.

이 생체용전극은, 예를들면 생체전위를 측정하는 경우, 미약한 전기신호를 효율 좋게 유도하여 심전도계등에 유도하기 위해 생체의 일부에 직접적으로 접속시킬 필요가 있게 되어 있으나, 생체의 피부에 생체용전극을 접촉시킨 것만으로는 생체용전극과 생체가 전기적으로 접합되지 않고 생체용전극과 피부의 불안정한 접촉에 의한 복잡한 전위나 임피던스가 생기기때문에 전기신호를 정확하게 측정할 수 없다.

그래서, 통상 상기한 생체용전극은 피부에의 자극성이 없는과 동시에 생체용전극을 피부에 밀착시켜 안정한 전기신호를 생체로부터 외부장치로 유도가 가능한 도전성 고분자겔을 통하여 생체에 부착시키도록 되었다.

여기에는 보형성을 갖은 아크릴산 나트륨계의 도전성 고분자겔이 있다.

그리고, 이 도전성고분자 겔은, 미리 소정의 두께 및 형상으로 형성해 놓을 수 있고, 전극소자와 일체화한 생체용 전극으로서 사용된다.

그때문에 도포작업의 번거로움이 없고, 한번쓰고 버릴수 있어 편리한 생체용 전극이다.

그러나, 상기 종래의 도전성 고분자겔이 아크릴산 나트륨계이기 때문에 하기의 문제를 갖고 있다.

즉, 예를 들면 심전도를 측정하는 경우의 심전도신호의 전류경로는, 심장내기전력 → 생체내조직 → 피부 → 도전성고분자겔 → 전극소자 → 리이드선 → 심전도계 → 피부 → 생체내조직 → 심장내 기전력으로 되어 있다.

이때, 생체로부터 도전성 고분자겔까지의 전류는, 이온의 이동에 따라 생기고 있는 한편, 전극소자로 부터 증폭기까지의 전류는, 자유전자에 따라 생기며, 생체용전극 소자의 표면과 도전성 고분자겔과의 사이에서는 이온과 자유전자의 교환이 행해지는 것으로 된다.

이 아크릴산나트륨계의 도전성 고분자겔은, 친수성이나 고분자가 전해질 계의 도전성이다. 따라서, 이 도전성 고분자겔은 일반적 금속계의 전극소자와의 전기적인 반발에 의해 접합이 불완전하기 때문에, 이온과 자유전자와의 교환이 불충분하게 되며, 결과적으로 계면에서의 임피던스의 증대에 따라 생체전기 현상의 고정밀도 측정이 곤란하다.

그래서, 일본국 특개소 56 - 15728호 공보에 비전해질의 폴리아크릴 아미드계 고분자중에 글리세린과 염화나트륨의 도전성물질 70중량% 함유된 도전성재료가 개시되어 있다.

그러나, 이 도전성재료는, 물등의 저점도의 액체의 함유가 없고 견고하고, 임피던스가 큰것으로 된것으로 생각된다.

그리고, 이것을 개량하는 것으로서 일본국 특개소 61 - 22839호 공보에 개시되어 있는 바와같이, 폴리아크릴 아미드중에 수크로오스와 다량의 물을 함유시킨 도전성 고분자겔이 제안되어 있다. 이 도전성 고분자 겔은 비전해질로서 보형성이 있고 유연하기 때문에 생체용 전극소자와의 전기적인 접합성이 양호하게 되어 임피던스를 저하시키는 것이 가능하게 되었다.

그런데 이 도전성고분자겔은, 수크로오스가 수분의 증발을 충분히 억제할 수 없기 때문에 건조에 의한 임피던스의 증대를 비교적 단시간에 발생하고, 생체전기현상의 고정밀도 측정을 장시간에 걸쳐 수행하는 것이 곤란하다는 문제가 있다.

또한, 이 도전성 고분자겔은 점착성이 낮기때문에 전극소자와의 점착성이 나빠 박리하거나, 또는 사용중에 피부 등으로부터 박리하거나 혹은 피부와의 사이에 핫스팟을 발생시킬 가능성이 높고, 이를 박리나 핫스팟을 방지하기 위해 피측정자의 동작의 자유도를 제한시킬 필요도 있게된다.

또한, 전자수소는 탄소, Ag/AgCl, 양백(Cu, Ni, Zn 의 합금)등이 용도에 따라 나뉘어 있다.

양백을 구성하는 Cu 가 아크릴아미드 등에 의해 부식되어 임피던스가 증대하기 때문에 전극의 반복사용이나 미리 전극소자와 접촉일체화시킬 수 없는 것이 있다.

본발명은 이러한 종래의 폴리아크릴아미드계의 도전성 고분자겔의 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 연구 개발하여, 다시 특성이 우수한 도전성 고분자겔을 제공하는 것이다.

즉, 본발명의 제 1의 목적은 낮은 임피던스를 갖고, 미약한 전기신호에서도 정확한 정밀도로 측정할 수

있는 도전성 고분자겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 2의 목적은 낮은 임피던스를 장시간에 걸쳐 유지할 수 있고, 정밀도가 좋게 반복사용 및 장시간 사용할 수 있는 도전성 고분자겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 3의 목적은, 다른 전극소자와의 접촉계면에서의 임피던스의 증대없는 도전성 고분자 겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 4의 목적은, 점착성이 좋고, 다른 전극소자 또는 대상물과의 점착성이 좋고 박리하는 일 없이 안심하고 사용할 수 있는 도전성 고분자겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 5의 목적은, 겔 및 전극소자의 부식을 방지하고 안정된 낮은 임피던스를 장시간 유지할 수 있는 도전성 고분자 겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 6의 목적은, 아크릴아미드의 유리잔존모노머의 양을 최소한으로 억제하여, 생체사용에 안전한 도전성 고분자 겔을 제공하는 것이다.

본발명의 제 7의 목적은, 상기 각특성을 갖는 도전성 고분자겔의 종합가교에 의해 합리적인 제법을 제공하는 것이다.

끝으로, 본발명의 제 8의 목적은, 상기 각 특성을 갖는 도전성 고분자겔의 용도로서, 우수한 생체용전극을 제공하는 것이다.

그래서, 본발명의 개요는, 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자중매, 적어도 물 및 다가 알코올 등의 습윤제를 주성분으로 하여 전해질 염이 균질하게 함유되고, 또 에폭시가교제, 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제가 균질하게 함유된 것을 특징으로 하는 도전성 고분자겔이다.

또한, 적어도 아크릴아미드계의 중합성 단량체, 가교성 단량체, 물, 다가알코올 등의 습윤제, 전해질염을 함유하고, 다시 에폭시가교제, 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제를 함유한 모노머 배합액을 종합가교하는 것을 특징으로 하는 도전성 고분자 겔의 제법이다.

또한 상기 도전성 고분자겔과 전극소자로된 생체용 전극이다.

본발명에서의 도전성고분자겔은, 모노머배합액을 종합개시제로 종합 가교한 아크릴아미드계 고분자로 되어 있고, Ag/AgCl, 양백 및 탄소등으로된 전극소자와 접촉일체화시켜, 전극등으로 적합하게 사용된다.

상기한 모노머 배합액은, 아크릴아미드계의 중합성 단량체와 혼성중합형 가교성 단량체와, 전해질염류, 습윤제와 물을 적어도 함유하며, 건조속도가 저하한 도전성 고분자겔을 얻는 경우에는, 보습제로서 다가 알코올이 사용된다.

또한 점착성이 증대한 도전성고분자겔을 얻는 경우에는 촉매의 아미드기와 반응성을 갖는 에폭시가교제가 상기한 모노머 배합액에 함유된다. 또한, 전극소자의 부식을 방지한 도전성고분자겔을 얻는 경우에는, 금속이온 봉지제가 포함된다. 또한, 도전성 고분자겔에는 필요에 따라 방부제, 살균제, 안정제, 향료, 계면활성제, 착색제등이 첨가되어도 좋다.

상기 아크릴아미드계의 중합성 단량체에는 수용성임과 동시에 비전해질인 아크릴아미드나 메타크릴아미드 등을 사용한다. 또한, 가교성 단량체에는 N,N' - 메틸렌 비스아크릴아미드, N,N' - 메틸렌 비스메타크릴아미드, N,N' - 에틸렌비스 아크릴아미드, N,N' - 에틸렌비스메타크릴아미드, 1,2 - 디크릴아미드 에틸렌 글리콜, 혹은 디(트리폴리)아크릴레이트, 디(트리폴리)메타크릴레이트류등을 사용한다.

또는, 전해질염에는, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화마그네슘등의 모든 염류를 사용하나, 가수가 많고 분자량이 적은 염류가 바람직하다.

특히, Ag/AgCl 로된 전극소자에는 상기 가수가 많고 분자량이 적은 염화물이 바람직하다.

또한 습윤제에는 단당류, 다당류, 및 소르비톨, 글리콜, 글리세린등의 다가알코올류를 사용할 수 있다.

종합가교하는 방법은 특히 한정되지 않으나, 라디칼중합개시제를 사용하는 경우에는, 아조비스 시아노길 초산이나 아조비스아미디노프란 2염산염등의 아조계 종합개시제를 사용할 수 있음과 동시에, 황산 제 1 철이나 아이티온산, 피로아황산염등의 환원제와, 과산화수소나 페르옥소 2황산염등의 과산화물로된 산화환원개시제등도 사용할 수 있고, 이들 아조계 종합개시제 및 산화환원개시제는 필요에 따라 단독 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.

또한 광, 전자선, 자외선등의 조사에 중합시켜도 좋다.

또한, 에폭시가교제에는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르(112 WPE), 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (n = 2 ; 150WPE, n = 4 ; 195WPE, n = 9 ; 280 WPE, n = 13 ; 400 WPE, n = 22 ; 600WPE), 트리글리시딜 2 히드록시 에틸이소시아누레이트(250 WPE), 트리메틸올프로판 폴리글리시딜에테르(140WPE), 글리세린 폴리글리시딜 에테르(150WPE), 소르비톨 폴리글리시딜 에테르(170WPE)등을 사용할 수 있다. 또한 에폭시가 교제는 200WPE 이상의 에폭시 당량수를 갖는 것이 특히 바람직하다.

상기한 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제에는, 0.04mmHg(30℃) 증기압의 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 0.0004mmHg(21℃)증기압의 디시클로헥실 암모늄나이트라이드, 0.4mmHg (25℃)의 증기압의 시클로 헥 실 아민카보네이트, 0.006 mmHg(20℃)증기압의 디이소프로필 암모늄나이트라이드 등을 사용할 수 있다. 이 증기압은 10^{-4} - 10mmHg 가 바람직하고 또한 효과를 지속하는데는 10^{-4} - 10^{-1} mmHg가 바람직하다.

그리고, 벤조트리아졸 및 톨릴트리아졸은, Cu 및 Al 의 방청에 효과를 갖고, 디시클로헥실 암모늄나이트라이드는 Fe, Ni, Cr 및 Sn 의 방청에 효과를 갖으며, 시클로헥실 아민 카보네이트는 Fe 및 Pb 의 방청에 효과를 갖고, 디이소프로필 암모늄 나이트라이드는 Fe 의 방청에 효과를 갖고 있다.

도전성고분자 겔이 저 임피던스에서 정밀도가 좋게되면, 녹발생시의 전류가 무시할 수 없게되며, 금속

이온봉지제를 첨가하는 것이 좋다.

그다음, 본발명의 도전성 고분자겔의 조성의 비율에 대해 설명한다. 이하의 %는 중량%이다.

상기한 도전성고분자겔을 조성하는 아크릴아미드는, 조성율이 13 - 25%의 범위로 설정되는 것이 바람직하다.

이와같이 아크릴아미드의 조성율의 하한을 13%로 한 이유는, 아크릴아미드 모노머량을 13% 미만으로하여 도전성 고분자겔을 작성한 경우, 겔중에 접하는 고분자 주쇄의 비율이 매우 낮기때문에 충분히 중심 강도가 큰 겔체를 얻을 수 없고, 겔체의 그물구조중에 넣어진 전해액을 안정한 상태로 유지하는 것이 곤란하게 된다. 한편, 아크릴 아미드의 조성율의 상한을 25%로한 이유는, 25%를 넘는 아크릴아미드 모노머량으로 도전성고분자겔을 작성한 경우, 겔강도가 높고 중심강도가 큰 겔체를 얻을 수 있는 반면, 겔체의 그물구조가 뻘뻘하게 되어 점착성능이 저하함과 동시에, 그물중에 넣을 수 있는 전해액의 절대량이 낮기 때문에 목적으로 하는 저임피던스의 도전성 고분자겔을 작성하는 것이 곤란하게 되기때문이다.

또한, 도전성 고분자겔을 구성하는 가교성 단량체는, 조성율이 0.001 - 0.3%, 바람직하게는 0.01 - 0.2%이다. 이것은, 가교성 단량체의 조성율이 0.3% 보다 많으면, 주쇄간을 맺는 그물 가교점이 증대하고 겔으로 보아 겔강도가 높은 겔체가 얻어지는바, 겔체의 절단성이 증대하고 인장력이나 압축에 의한 절단 및 파괴가 생기기 쉽게되기 때문이다.

또한, 가교점의 증대가 주쇄의 소수화를 증대시켜, 그물구조중에 넣은 전해액을 안정한 상태로 유지하는 것을 곤란하게 하고, 겔체로 부터 전해액을 분리시키기 쉽게 하기 때문이며, 또 가교점의 증대에 의한 주쇄의 자유도의 저하에 따라 움직임에 대한 추종성이 저하하기 때문이다. 0.001%미만이면 겔이 얻어지지 않는다.

또한, 도전성 고분자겔을 구성하는 습윤제는, 조성율이 20 - 65%의 범위로 설정되어 있는 것이 바람직하다.

이와같이, 습윤제의 조성물의 하한을 20%로 한 이유는 습윤제가 20% 미만의 경우, 건조속도가 증대하여 시간경과에 따른 안정성이 얻어지지 않고 생체전위의 측정시에 겔체의 임피던스가 증가하여 천천히 측정정밀도가 저하하고, 고정밀도의 측정을 장시간에 걸쳐 정확히 실시할 수 없다. 한편, 겔체가 65%를 넘는 습윤제의 건조속도의 저하를 얻을 수 있는 반면, 습윤제가 겔체를 구성하는 그물구조중에 충분히 유지되지 않게 되며, 겔체로 부터 유리하여 점착성을 저하시킨다.

또한, 상대적으로 수분량이 지나치게 낮게되어 목적으로 하는 저임피던스의 도전성 고분자겔을 작성하는 일이 곤란하게 된다.

또한, 도전성 고분자겔중의 전해질염은 조성율이 2 - 15%로, 특히 바람직하게는 2 - 8%의 범위로 설정되어 있는 것이 좋다.

이것은, 전해질 중성염류가 수분량과의 상관관계에 겔체의 임피던스에 밀접하게 관계하고, 전극의 성능을 결정하는 중요한 구성재료이며, 조성율이 2%미만인 경우, 임피던스가 높게되어 우수한 전극이 얻어지지 않는다. 한편, 조성율이 15%를 넘는 경우에는, 수분량과의 관계에서 전리한계를 넘기때문에, 불필요한 첨가로 되며, 다른 구성부재의 비율을 저하시킬뿐으로 바람직하지 않다. 이 전해질염을 균질하게 함유시키기 위해 모노머배합액에 용해시킬때에 이염을 미세하게 분쇄하고 모노머 배합액에 혼합교반하여 단시간에 그리고 효과적으로 용해시킬 수 있다.

또한, 도전성 고분자겔을 구성하는 물은, 조성율이 20 - 65%로, 바람직하게는 30 - 65%의 범위이다. 이것은 조성율이 20%미만인 경우, 극히 고밀도의 고분자겔이나, 겔체중의 수분량이 매우 적기때문에 양호한 도전체로 되지 않고 고임피던스 겔로된다. 한편, 조성율이 65%를 넘는 경우에는 도전성은 양호하나, 물이 그물중에서 안정하게 존재하지 못하게 되어, 높은정밀도의 측정을 장시간에 걸쳐 실시할 수 없다.

본발명에서는, 물의 함유량이 다른성분을 용해시킬 수 있는 것이 임피던스를 낮게 할수 있는 하나의 요인으로 되고 있다.

에폭시가교제는 0.05 - 0.3%, 바람직하게는 0.08 - 0.25%이다.

0.05%미만에서는 점착성이 얻어지지 않고, 0.3%를 넘으면 굳어져 깨지게되고 점착성도 나쁘게된다.

금속이온봉지제는 조성율 0.05 - 15%이다. 0.05%미만에서는 방청의 효과는 거의 없고, 15%를 넘으면 배합액이 중합하지 않게된다.

본발명의 제법으로서, 아크릴아미드모노머 또는 아크릴아미드모노머 수용액과, 가교성 단량체와, 다가알코올등의 습윤제와, 전해질염과 계량하여 소정량의 물을 가해 교반하여 균일하게 혼합하여 모노머 배합액을 작성했다.

이때 물의량은 다른조성을 용해할 수 있는 량보다 약간 많게 하는 것이 바람직하다.

이때, 중합개시제를 혼합하여 가열하고 중합가교하여 도전성고분자겔을 제조한다.

가열온도는 50℃ - 90℃ 로 행하고, 가열시간은 5분이내에 중합가교는 거의 종료하나, 잔존모노머를 20 ppm 이하로 하기 위해 1 - 2 시간가열을 계속하는 것이 바람직하다. 가열수단으로서, 오븐가열, 접촉가열이 채용된다. 1 - 2 mm 의 얇은 시이트상 고분자겔을 작성하는데는 가열된 2개의 열판간에 접촉시켜 양면으로 부터 가열하면 모노머 배합액은 균일하게 중합가교되고, 전체적으로 물성이 균일화되고, 품질이 좋은 겔이 얻어진다.

또한, 모노머 배합액의 중간층은 표면층에 보강재로서 섬유로된 네트상 보강재를 설치하여 중합가교하면 보강재가 중간 층은 표면에 일체화된 도전성 고분자겔이 얻어지고 이것은 특성이 균일하고 인장강도가 우수한 겔이다.

도전성 고분자겔을 생체용전극으로 사용하는 1예를 제 5도에 나타낸다. 직경 40 mm, 중간에 보강재의 네트(12)가 설치된 도전성 고분자겔(11)에 전극소자(13)이 중심에 설치된 필름으로된 표면재(14)가 접촉일체화되고, 리이드선(도시않음)을 접속하는 흑(15)을 전극소자(13)의 선단에 고정된다.

그리고 도전성 고분자겔(11)의 다른면에는 이형지(16)이 접속되어 있다.

또한, 전극소자로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아크릴로니트릴 스티렌 수지필름에 Ag/AgCl 분말을 코팅한 것, Ag, Ag/AgCl, 탄소 페이스트를 코팅한 것, 도전성 고무등이 있다.

이어서, 이하에 실시예 및 비교예에 따라 본발명의 구성 및 효과에 대해서 상세히 설명한다.

[실시예 1 - 8, 비교예 1 - 4]

폴리아크릴아미드계 도전성고분자겔(실시예 1 - 8) 및 폴리아크릴산나트륨계의 도전성고분자겔(비교예 1, 2)의 임피던스를 측정하고, 양자의 전기적 특성의 차이를 명확히 했다.

우선, 중합성을 갖는 단량체로서의 40%아크릴아미드모노머 수용액을 (A)%와, 가교성 단량체로서의 분말성 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를 (B)%와, 다가알코올인 글리세린을 (G)%와, 전해질염으로서의 염화나트륨을 (S)%를 평량하고, 용매로서의 물로 나머지로 가하여 혼합 및 용해하여 무색투명한 모노머 배합액을 작성했다.

그후, 상기한 모노머배합액에 중합개시제로서의 4%페르옥소 2황산 칼륨수용액을 (C₁)%와, 2% 피로아황산칼륨수용액을(C₂)%를 혼합하고 중간에 폴리에스테르모노필라멘트로된 네트를 설치하고, 85°C의 온도에서 2시간 가열하여 1 mm 의 두께를 갖는 도전성고분자겔을 작성했다.

이어서, 상기한 도전성 고분자겔을 20 mm 각의 시료편 으로 하고, 이 시료편으로 부터 겔단체의 임피던스 Z₁Ω를 측정했다. 이 임피던스 측정방법에 대해 상술하면, 우선, 동축케이블을 통해 신호 발생기와 오실로스코프를 접속하고 출력전압이 10 v_{p-p}, 출력파형이 정현파, 주파수가 10Hz 인 출력상태로 되도록 신호발생기를 조정했다.

조정이 완료하면 제 1도에 나타난 바와같이, 신호발생기(1)의 출력단자에 동축케이블(2), (2)를 접속했다.

그리고 한쪽의 동축케이블(2)에 1MΩ의 저항치 R을 갖는 저항기(3)을 접속하고, 다시 이 동축케이블(2)의 선단에 은전극(4a)를 접속함과 동시에, 다른쪽 동축케이블(2)의 선단에 상기한 은전극(4a)와 (4b)를 접속하고, 이들 양은 전극(4a)(4b)를 도전성고분자겔의 시험편(5)에 각각 점착했다.

또한, 오실로스코프(OSC)(6)의 + 입력단자 및 - 입력단자에도, 동축케이블(2), (2)를 접속했다.

그리고, 양동축케이블(2),(2)의 선단부에 은전극(4c)(4d)를 접속하고 이들 은전극(4c),(4d)를 시험편(5)에 각각 점착했다.

그리고 신호발생기(1)로 부터 시험편(5)에 전압을 인가할때 시험편(5)에 의해 전압강하하는 전압치 V₂ 를 오실로스코프(6)에 의해 판독했다.

상기 신호발생기(1)과 시험편(5)와 오실로스코프(6)의 관계는, 제 2도에 나타난 회로와 같으며, 예컨대 신호발생기(1)로 부터의 전압을 전압치 V₁으로한 경우에는 시험편(5)의 임피던스 Z₁은 하기 관계식(1)로 구해지게 된다.

$$|Z| = R \times V_2 / (V_1 - V_2) \dots (1)$$

이렇게하여, 상기 관계식(1)에 오실로스코프(6)으로 얻어진 전압치 V₂와, 저항치 R = 1MΩ과, 전압치 V₁ = 10V를 대입하여 임피던스 Z₁Ω를 측정했다.

또한, 도전성 고분자겔의 직경 20 mm 의 원형시험편에 직경 10 mm 의 원형 Ag/AgCl전극소자를 점착한 것을 2조 준비하고, 서로 겔부를 접촉시킨 전극쌍으로서, 이 전극쌍의 임피던스 Z_{AgCl}Ω을 측정했다.

마찬가지로 도전성 고분자겔의 직경 24 mm 의 원형시험편에 직경 20 mm 의 원형탄소전극 소자를 점착한 것을 2조 준비하고 서로 겔부를 접촉시킨 전극쌍으로서 이 전극쌍의 임피던스 Z_CΩ도 측정했다.

그리고, 도전성 고분자겔의 각조성의 (A₁), (B₁), (G), (S), (C₁), (C₂)%를 표 1의 실시예 1 - 8 에 나타난 바와같이 변경하고 상기 측정방법에 의한 임피던스(Z₁), (Z_{AgCl}), (Z_C)Ω를 측정했다.

이 측정결과를 표 2에 나타낸다.

[표 1]

(조성표)

%

	A	B	G	S	C ₁	C ₂
실시예 1	33	0.10	30	8.0	5.0	5.0
실시예 2	45	0.10	25	8.0	5.0	5.0
실시예 3	60	0.10	20	8.0	5.0	5.0
실시예 4	33	0.05	50	6.0	4.5	4.0
실시예 5	45	0.05	40	6.0	4.5	4.0
실시예 6	60	0.05	20	6.0	4.5	4.0
실시예 7	30	0.06	40	2.0	4.5	4.5
실시예 8	35	0.07	50	2.0	4.5	4.5

[표 2]

(임피던스)

	Z _i	Z _{AgCl}	Z _c
실시예 1	22	98	33
실시예 2	26	102	44
실시예 3	33	127	51
실시예 4	59	145	65
실시예 5	40	90	37
실시예 6	40	118	45
실시예 7	61	172	67
실시예 8	77	180	80

그다음, 실시예 1에서의 아크릴아미드 수용액 대신에 48%아크릴산나트륨 수용액 (A_{Na}) % 로 하고, 그외의 조성(B), (G), (S), (C₁), (C₂)를 표 3의 비교예 1,2에 나타난 바와같이 변경하고 각각의 임피던스

(Z₁) (Z_{AgCl}) (Z_c)을 측정했다.

이 측정결과를 표 4에 나타낸다.

[표 3]

(조성표)

	%					
	A Na	B	G	S	C ₁	C ₂
비교예 1	41	0.27	30	0	5.5	4.0
비교예 2	50	0.25	40	0	5.5	4.0

A_{Na} 는 48%아크릴산나트륨 수용액이다.

[표 4]

(임피던스)

	Z ₁	Z _{AgCl}	Z _c
비교예 1	60	340	47
비교예 2	55	370	40

이상의 측정결과로부터, 실시예 1 - 8 에서 나타낸 아크릴아미드계의 도전성 고분자겔은, 비교예 1, 2에 나타내는 아크릴산나트륨계의 도전성 고분자겔이 갖는 임피던스보다도 낮은 임피던스를 갖고 있고, 특히 Ag/AgCl 전극을 사용하여 겔부끼리를 접촉시킨 전극쌍의 임피던스 Z_{AgCl}은 실시예 1 - 8이 90 - 180Ω인데 비하여 비교예 1,2가 340, 370Ω 이기 때문에 극히 저하하고 있는 것이 명백했다.

이와같이, 아크릴아미드계의 도전성 고분자겔은 종래의 아크릴산나트륨계의 도전성 고분자겔 보다도 생체 등 전기현상을 고정밀도로 측정할 수 있다.

[비교예 3,4]

다가알코올을 갖는 아크릴아미드계 도전성고분자겔(실시예 3,5)및 아크릴아미드 수크로오스계 매트릭스의 도전성 고분자겔(비교예 3,4)의 임피던스의 시간변화에 따른 변화를 측정하여 양자의 차이를 명백히 했다.

우선, 비교예 3,4로 되는 아크릴아미드 수크로오스계 매트릭스의 도전성 고분자겔을 하기의 방법으로 작성했다.

즉, 분말상 아크릴아미드모노머(순분 100%)를 15%와, 가교성 단량체로서의 분말상, N,N' - 메틸렌비스 아크릴아미드를 0.04%와, 정착성 부여제로서의 분말상 수크로오스를 25%를 평량하고, 57.46%의 물에 가해 혼합및 용해시켜 모노머 배합액을 작성했다.

그후, 상기 모노머 배합액에 중합개시제로서의 1.00%, 2% 페르옥소2황화 암모늄 수용액(순분 0.02%)와, 1.50%의 2% 테트라 메틸에틸렌 디아민 수용액(순분 0.03%)를 가해 혼합하고, 실온으로 1시간 중합 가교하여 1 mm 의 두께를 갖는 도전성 고분자겔을 작성하고, 이것을 비교예 3으로 했다.

이어서, 아크릴아미드 모노머를 15.0%와 N,N' - 메틸렌비스 아크릴아미드를 0.03%와, 수크로오스를 33%를 평량하고 49.47%의 물에 가해 혼합및 용해하여 모노머 배합액을 작성하고, 상술한 바와같은 방법으로 1 mm 의 두께를 갖는 도전성 고분자 겔을 작성하고 이것을 비교예 4로 했다.

그다음, 표 1의 실시예 3,5의 도전성 고분자겔과, 상기 비교예 3,4의 도전성 고분자겔을 온도 23℃ 및 습

도 65%의 조건하에 정치하고, 중량(%)의 일변화에 따른 변화 및 임피던스 $Z(\Omega)$ 의 일변화에 따른 변화를 측정하여 양자의 차이를 명백히 했다. 또한, 이들 측정과 동시에, 유리잔존 모노머율(Ω)ppm 을 고속액체 크로마토그래피로 측정했다.

상기한 중량(%)의 측정결과를 표 5에 나타내고, 임피던스 및 유리잔존모노머율(Q) ppm 의 측정결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 표중의 '-'는 측정불능, 'ND'는 측정기의 측정한계인 20 ppm 이하를 나타낸다.

[표 5]

(중량%의 변화)

	건조전	1일째	2일째	3일째	4일째	5일째
실시예 3	100.0	91.0	85.3	80.5	78.8	78.3
실시예 5	100.0	93.8	89.9	87.0	85.0	83.4
비교예 3	100.0	85.5	74.4	61.8	54.0	49.2
비교예 4	100.0	84.5	73.0	65.2	60.7	57.6

[표 6]

(임피던스의 변화)

	건조전	1일째	2일째	3일째	4일째	5일째	6일째
실시예 3	93	100	145	162	173	180	ND
실시예 5	40	90	120	130	135	140	ND
비교예 3	360	2,800	5,500	8,000	12,000	17,000	24,000
비교예 4	550	2,950	18,000	-	-	-	18,000

Q는 유리잔존 모노머이다(단위 ppm)

ND는 측정장치의 검출한계인 20 ppm 이하이다.

상기 표 5 및 표 6에 나타난 측정결과를 그래프화하면, 제 3도 및 제 4도에 나타난 바와 같이 되며, 다가알코올류를 함유하지 않고, 수크로오스를 함유하는 도전성 고분자겔(비교예 3,4) 쪽이, 다가알코올을 갖는 도전성 고분자겔(실시예 3,5)보다도 건조하는 속도가 크게되어 있다.

그리고 비교예 3,4는 임피던스가 건조에 따라 극히 단시간내에 급증하는데 대해 실시예 3,5는 임피던스가 낮은 값을 장시간에 걸쳐 유지하고 있는 것이 확인되었다. 이것에 의해 본발명의 도전성 고분자겔은 아크릴아미드 수크로오스계 매트릭스의 도전성 고분자겔 보다도 전기현상의 고정밀도 측정을 장시간에 걸쳐 행하는 것이 가능하다는 것이 명백했다.

또한, 비교예 3,4의 유리잔존모노머율(Q) ppm 은, 24,000 - 18,000 ppm 에 달하고 있는데 비하여, 실시예 3,5의 유리잔존모노머율(Q) ppm 은, 측정장치의 검출한계(20 ppm)이하이다. 이때, 아크릴아미드모노머 배합액을 중합개시하여 작성한 도전성 고분자겔은, 아크릴아미드모노머가 특정화학물질에 해당하기 때문에, 유리잔존 모노머율을 바람직하게는 100 ppm 이하, 특히 바람직하게는 50 ppm 이하로 줄일 필요가 있게된다.

따라서, 비교예 3,4의 아크릴아미드/수크로오스계 매트릭스의 도전성 고분자겔은 생체용도에 부적당하는데 비해 본발명의 도전성 고분자겔은 극히 안정성이 높은 도전성 고분자겔이다.

[실시예 9 - 14]

실시예 5에서, 하기와 같이 다가알코올, 전해질염을 변화시키고, 중합개시제로서 C_1 을 6.5%, C_2 를 4.5%로

하고, 그 이외는 같이하여 도전성 고분자겔을 작성하고, 마찬가지로 임피던스, 그 일변화에 따른 변화, 중량의 일변화에 따른 변화를 표 7에 나타낸다.

실시에 5에서, 실시에 9는 염화나트륨 4%, 실시에 10은 디글리세린 40%, 염화나트륨 4%, 실시에 11은 데카글리세린 라우레이트 40%, 염화나트륨 4%, 실시에 12는 글리세린 30%, 염화나트륨 4%, 염화마그네슘 10%, 실시에 13은 염화마그네슘 4%, 실시에 14는 염화칼륨 4%로 변경했다.

[표 7]

	임피던스			임피던스의 변화		
	Z ₁	Z _{ARC1}	Z _C	1일째	2일째	3일째
실시예 9	20	105	39	75	114	237
실시예 10	20	105	39	103	231	-
실시예 11	20	105	39	130	209	-
실시예 12	18	98	37	96	135	170
실시예 13	25	120	45	82	163	252
실시예 14	22	115	40	82	146	226

	건조여 의한 중량% 변화			
	건조전	1일째	2일째	3일째
실시예 9	100.0	89.2	83.3	79.3
실시예 10	100.0	86.0	79.5	-
실시예 11	100.0	84.1	77.4	-
실시예 12	100.0	88.7	84.5	82.6
실시예 13	100.0	89.9	83.7	79.6
실시예 14	100.0	88.9	83.1	79.0

이와같이, 다가알코올로서 디글리세린, 데카글리세린 라우레이트로 바꾸고 전해질염으로서 염화마그네슘, 염화칼륨(실시에 10 - 14)로 바꾸어도, 실시에 9와 같이 낮은 임피던스로 그 변화가 적으며, 또한 건조한 작은 도전성 고분자겔이 얻어졌다.

[실시에 15 - 23, 비교예 5 - 12]

에폭시 가교제를 함유한 도전성고분자겔(실시에 15 - 21)과, 에폭시 가교제 또는 가교성 단량체를 함유 않은 도전성고분자겔(실시에 22, 23과 비교예 5,6)과, 아크릴 아미드 스크로오스수계 매트릭스의 도전성 고분자겔(비교예 7 - 10)와의 임피던스 및 점착력을 측정하고 전기적 특성 및 점착성의 차이를 명확히했다.

우선, 중합성을 갖는 단량체로서의 40% 아크릴아미드모노머 수용액을 (A)%, 가교성단량체로서의 분말상 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를(B)%, 에폭시가교제로서의 폴리에틸렌 글리콜디글리시딜 에테르(n = 22; 600WPE)을 (EP)%, 습윤제로서의 다가알코올인 글리세린을(G)%, 전해질로서의 염화나트륨을 (S)% 평량하고, 용매로서의 물을 나머지 중량%가해 혼합 및 용해하여 무색투명한 모노머 배합액을 작성했다.

그후, 상기 모노머 배합액에, 중합개시제로서의 4% 페르옥소 2황산 칼륨 수용액을(C₁)%, 2%피로아황산칼륨 수용액을 (C₂)% 혼합하여 실시에 1과 같이 네트를 설치하고, 85%의 온도에서 2시간 가열하여 1 mm의 두께를 갖는 도전성 고분자 겔을 작성했다.

그다음, 상기 도전성 고분자겔을 20mm 각 시험편으로 하고, 이 시험편으로 부터 상술한 측정방법과 동일

한 측정방법으로 겔단체, 전극쌍의 임피던스 Z_1 , Z_{AgCl} , Z_c 을 측정했다.

그다음, 도전성 고분자겔의 시험편을 사용하여, 수직인장시험법 (치구선단 12 mm \emptyset 원주, 재질 SUS)에 의한 점착력(K)g 을 측정함과 동시에, 도전성 고분자겔을 20mm X 120mm 절단한 시험편을 사용하여 JIS 점착 테이프, 점착시이트 시험방법 Z0237 - 1980에 기재한 90도로 잡아 떼는 방법으로 점착력(L)g 을 측정했다.

그리고, 도전성 고분자겔의 각 조성의 (A),(B),(EP),(G),(S),(C₁),(C₂)%를 표 8의 실시예 9 - 15에 나타낸 바와같이 변경하고, 임피던스(Z_1), (Z_{AgCl}), (Z_c) 및 점착력(K),(L)g 을 측정했다. 또한, 이들 측정과 동시에 유리잔존 모노머율(Q)ppm 을 고속액체 크로마토그래피로 측정했다. 이 측정결과를 표 9에 나타낸다.

[표 8]

(조성물)

	A	B	EP	G	S	C ₁	C ₂
실시예 15	33	0.015	0.10	50	2.0	5.0	4.0
실시예 16	40	0.015	0.12	45	3.0	4.0	4.0
실시예 17	45	0.015	0.14	35	4.0	4.0	3.0
실시예 18	60	0.015	0.16	25	5.0	3.0	3.0
실시예 19	33	0.015	0.14	30	6.0	5.0	5.0
실시예 20	40	0.015	0.16	25	8.0	4.0	4.0
실시예 21	45	0.015	0.18	30	6.0	4.0	4.0

[표 9]

(임피던스, 점착력)

	Z_1	Z_{AgCl}	Z_c	K	L	Q
실시예 15	65	83	37	380	103	ND
실시예 16	50	88	40	423	126	ND
실시예 17	42	91	42	448	217	ND
실시예 18	38	102	45	351	189	ND
실시예 19	28	93	35	362	78	ND
실시예 20	26	84	27	373	102	ND
실시예 21	42	89	38	402	135	ND

ND는 측정장치의 검출한계인 20ppm 이하이다.

그다음, 도전성 고분자겔의 각 조성(A),(B),(E),(G),(S),(C₁),(C₂)%를 표 10에 나타낸 바와같이 변경하고, 에폭시교제를 제외한 실시예 22,23이나 가교성 단량체로서의 N,N' - 메틸렌비스 아크릴아미드를 제외한 (비교예 5,6)의 임피던스(Z_1), (Z_{AgCl}), (Z_c) 및 점착력(K), (L)g 을 측정했다.

이 측정결과를 표 11에 나타낸다.

[표 10]

	A	B	EP	G	S	C ₁	C ₂
실시예 22	33	0.020	0	50	5.0	5.0	5.0
실시예 23	45	0.050	0	40	4.0	3.0	3.0
비교예 5	33	0	0.10	30	3.0	4.0	4.0
비교예 6	45	0	0.18	20	2.0	5.0	5.0

[표 11]

	Z ₁	Z _{A₂C₁}	Z _C	K	L	비 고
실시예 22	62	127	50	158	32	
실시예 23	38	162	37	135	27	
비교예 5	-	-	-	-	-	결상성없음
비교예 6	-	-	-	-	-	결상성없음

이어서, 아크릴 아미드수크로오스계 매트릭스의 도전성고분자겔(비교예 7 - 10)을 작성하고 임피던스(Z_1)·($Z_{A_2C_1}$)·(Z_C) Ω 및 점착력(K), (L)g 을 측정했다.

즉, 중합성을 갖는 단량체로서의 분말상 아크릴아미드 모노머(순분 100%) 를 (A_2)%, 가교성 단량체로서의 분말상 N,N' - 메틸렌비스아크릴 아미드를 (B)%, 점착성부여제로서의 분말상 수크로오스를 (M)%, 평량하고, (W)%의 물에 가해 혼합 및 용해하여 모노머 배합액을 작성했다. 그 후, 상기한 모노머 배합액에 중합개시제로서의 (C_3)%의 2%페르옥소 2황산 암모늄 수용액과, (C_4)%의 2%테트라메틸 에틸렌 디아민 수용액을 가해 혼합하고 실온에서 1시간 중합가교하여 1 mm 의 두께를 갖는 도전성 고분자겔을 작성했다.

상기한 각조성(A_2), (B), (M), (W), (C_3), (C_4)%를 표 12의 비교예 7 - 10에 나타낸 바와같이 변경하고, 임피던스(Z_1), ($Z_{A_2C_1}$), (Z_C) Ω 및 점착력(K), (L)g 을 측정했다. 또한 이들 측정과 동시에 유리잔존모노머율(Q)ppm 을 고속액체크로마토그래피로 측정했다.

이 측정결과를 표 13에 나타낸다.

[표 12]

(조성물)

	A ₂	B	M	W	C ₃	C ₄
비교예 7	15.0	0.04	25	57.46	1.0	1.5
비교예 8	15.6	0.042	26	55.86	1.0	1.5
비교예 9	15.0	0.03	33	49.47	1.0	1.5
비교예 10	15.6	0.031	34.3	47.57	1.0	1.5

[표 13]

(임피던스, 점착력, 잔존모노머)

	Z_1	$Z_{A\&C1}$	Z_c	K	L	Q
비교예 7	360	650	37	112	21	24.000
비교예 8	370	680	400	124	25	22.000
비교예 9	550	830	570	137	32	18.000
비교예 10	570	880	600	131	29	18.000

이상의 측정결과로부터, 실시예 15 - 21의 임피던스(Z_1), (Z_{AgCl}), (Z_c)가 26 - 65 Ω , 83 - 102 Ω , 27 - 45 Ω 이고, 에폭시 가교제를 제외한 실시예 22, 23의 임피던스(Z_1), (Z_{AgCl}), (Z_c)와 대량 동등하기 때문에 에폭시 가교제의 유무에 따라 전기적 특성이 변화하지 않은 것이 명백해졌다.

또한, 실시예 15 - 21의 점착력(K), (L) g이 351 - 448g, 78 - 217 g 인데 비하여 에폭시 가교제를 제외한 실시예 22, 23 및 비교예 7 - 10의 점착력(K), (L) g 이 112 - 158 g, 21 - 23g 으로 되고, 실시예 15 - 21의 점착력(K), (L)g 은 비교예 5 - 12의 점착력(K), (L)g 의 2배 이상으로 달하고 있다. 따라서, 본 실시예의 도전성 고분자겔은 에폭시 가교제를 갖음으로서, 낮은 임피던스를 유지한 상태에서 높은 점착성을 갖고 있다.

또한, 비교예 7 - 10의 유리잔존모노머(Q)는, 18,000 - 24,000 ppm 에 달하고 있는데 비하여 실시예 15 - 21의 유리잔존모노머(Q)는, 측정장치의 검출한계인 20 ppm 이하이다. 따라서, 비교예 7 - 10의 아크릴아미드/수크로오스계 매트릭스의 도전성 고분자겔은, 생체용도에 부적당한데 비해 본 실시예의 도전성 고분자재료는, 극히 안정성이 높은 도전성 고분자 겔인 것도 확인했다.

[실시예 24 - 27]

실시예 24는 글리세린, 실시예 25는 습윤제로서 글루코오스, 실시예 26은 푸룩토오스, 실시예 27은 수크로오스로 바꾸어 도전성 고분자겔의 각조성의 중량% (A), (B), (EP), (G), (S), (C_1), (C_2)를 표 14의 실시예 24 - 27에 나타낸 바와같이 변경하고, 임피던스(Z_1), (Z_{AgCl}), (Z_c) Ω , 점착력(K), (L)g, 건조에 의한 중량%의 일반화에 따른 변화 및 임피던스의 변화를 표 15에 나타낸다.

[표 14]

	A	B	EP	G	S	C_1	C_2
실시예 24	45	0.015	0.14	40	4.0	6.0	4.5
실시예 25	45	0.015	0.14	40	4.0	6.0	4.5
실시예 26	45	0.015	0.14	40	4.0	6.0	4.5
실시예 27	45	0.015	0.14	40	4.0	6.0	4.5

[표 15]

	건조전의 성능			점착도		건조여 의한 중량%의 변화			
	Z ₁	Z _{AgCl}	Z _c	K	L	건조전	1일째	2일째	5 일째
실시예 24	20	105	39	450	198	100.0	89.2	83.3	79.3
실시예 25	20	105	39	432	189	100.0	83.8	77.9	70.8
실시예 26	20	105	39	418	192	100.0	82.2	76.5	73.4
실시예 27	18	98	37	428	190	100.0	83.6	78.6	75.1

	임피던스의 변화		
	1일째	2일째	5일째
실시예 24	76	152	246
실시예 25	138	286	690
실시예 26	168	341	500
실시예 27	141	262	405

이상의 측정결과로부터 글루코오스, 푸룩토오스, 수쿠로오스로 바꾼것은, 임피던스, 점착력은 글리세린과 거의 동등하나, 건조에 의한 중량%의 변화, 임피던스의 변화는 글리세린이 한층 양호하고 수크로오스, 푸룩토오스, 글루코오스 순으로 안좋았다.

[실시예 28 - 39]

금속이온방지제를 함유한 도전성 고분자겔(실시예 28 - 37)과, 금속이온방지제를 함유하지 않은 도전성 고분자겔(실시예 38,39)와의 임피던스를 측정함과 동시에 전기적 특성및 부식성의 차이를 명확히 했다.

우선, 중합성을 갖는 단량체로서의 40% 아크릴아미드모노머수용액(A)%, 가교성 단량체로서의 분말상 N,N'-메틸렌비스 아크릴아미드(B)%, 습윤제로서의 다가알코올인 글리세린을 (A)%, 전해질 염류로서의 염화나트륨을(S)%, 금속이온 방지제로서의 벤조트리아졸 또는 톨릴트리아졸(I)%를 평량하고, 용매로서 물을 나머지 가하여 혼합및 용해하여 무색 투명한 모노머 배합액을 작성했다.

그후, 상기 모노머배합액에 중합개시제로서의 4%, 페르옥소 2황산 칼륨수용액(C₁)%와, 2% 피로아황산칼륨수용액(C₂)%를 혼합하고, 실시예 1과 마찬가지로 네트를 설치하여 85℃의 온도에서 2시간 가열해서 1mm의 두께를 갖는 도전성 고분자겔을 작성했다.

그다음, 상기한 도전성 고분자겔을 20mm 각 시험편으로 하고, 이 시험편으로 부터 단체전극쌍의 임피던스 Z₁, Z_{AgCl}, Z_cΩ 을 측정했다. 이 측정은 전술한 바와 동일한 방법으로 했다.

그리고, 도전성고분자겔의 시험편을 양백편에 점착하고, 항온, 항습도(25℃, 50%)로 정치하여 24시간, 48시간, 168시간 경과후에 도전성 고분자겔의 변색및 양백편의 변색유무및 상태를 확인했다.

그리고, 시험편 및 양백편의 상태에 따라 전혀 변화없음 ⊙, 미소하게 변화있음 ○, 양백에 가깝게 흔적 잔류, 겔의 변색 △, 양백에 흔적잔류, 겔의 변색 X 의 5단계로 분류했다. 또한 겔이 생기지 않은 측정불능인 것에 대해서는 겔생성없음 - 로 했다.

상술한 도전성 고분자겔의(A).(B).(G).(S).(I).(C₁).(C₂)%를 표 16의 실시예 28 - 39에 나타난 바와같이 변경하고, 상기 측정방법에 의한 임피던스(Z₁),(Z_{AgCl}),(Z_c)Ω 및 부식성을 측정 및 관찰했다.

이 측정 및 관찰결과를 표 17에 나타낸다.

[표 16]

(조성 표)

%

	A	B	G	S	I	C ₁	C ₂
실시예 28	33	0.10	30	8.0	0.1	5.0	5.0
실시예 29	45	0.10	25	8.0	0.5	5.0	5.0
실시예 30	60	0.10	20	8.0	1.0	5.0	5.0
실시예 31	33	0.05	50	6.0	1.5	4.5	4.0
실시예 32	45	0.05	40	4.0	2.0	4.5	4.0
실시예 33	60	0.05	20	4.0	2.5	4.5	4.0
실시예 34	30	0.06	40	2.0	5.0	4.5	4.5
실시예 35	35	0.07	40	2.0	10.0	4.5	4.5
실시예 36	33	0.05	50	6.0	0.05	4.5	4.0
실시예 37	33	0.05	30	6.0	15.0	4.5	4.0
실시예 38	45	0.05	40	4.0	0.0	4.5	4.0
실시예 39	60	0.05	20	6.0	0.0	4.5	4.0

[표 17]

(임피던스)

	Z ₁	Z _{A&C1}	Z _C	부식성	비 고
실시예 28	22	108	41	○	
실시예 29	26	112	47	○	
실시예 30	33	135	58	◎	
실시예 31	61	187	60	◎	
실시예 32	40	113	40	◎	
실시예 33	25	89	28	◎	
실시예 34	61	180	73	◎	
실시예 35	77	189	85	◎	
실시예 36	62	177	59	△	
실시예 37	-	-	-	-	개상성없음
실시예 38	36	97	29	×	
실시예 39	40	128	51	×	

이상의 측정결과로부터, 실시예 27 - 37의 임피던스(Z_1), ($Z_{A\&C1}$), (Z_C)가 22 - 77 Ω , 89 - 189 Ω , 28 - 85 Ω 이며, 실시예 38, 39의 임피던스(Z_1), ($Z_{A\&C1}$), (Z_C)와 대략 동등하기 때문에, 금속이온 봉지제의 유무나 증감에 따라 전기적특성이 변화하지 않는다는 것이 명백하게 되었다. 또한, 실시예 28 - 37의 부식성이 ◎ 또는 ○인데 비하여 금속이온봉지제를 제외한 실시예 38, 39가 X 인점에서 금속이온봉지제에 따라 부식성이 개선되고 있다.

또한, 실시예 37의 금속이온 봉지제가 15중량%인 경우에 겔이 생성되지 않고, 또한 실시예 36의 금속이온 봉지제가 0.05중량%인 경우에 부식성이 △인 점에서, 양호한 부식성을 갖은 도전성고분자 겔로 하기 위해 금속이온봉지제가 0.05 - 15중량%의 범위로 설정되어 있는 것이 바람직하다.

[실시예 40 - 51]

에폭시 가교제에 의해 점착성을 증대시킨 경우의 금속이온 봉지제를 함유한 도전성 고분자겔(실시예 40 - 47)과, 금속이온 봉지제를 함유하지 않는 도전성 고분자겔(실시예 48 - 51)의 임피던스, 부식성 및 점착력을 측정 및 관찰하고, 전기적특성, 부식성 및 점착성의 차이를 명백히 했다.

우선, 표 18에 나타난 바와같이, 상술한 도전성 고분자겔의 각 조성의 (A) · (B) · (G) · (S) · (I) · (C₁) · (C₂)%에, 에폭시수지 가교제로서 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(n = 22 ; 600 WPE)를 (EP)wt % 첨가하여, 실시예 1과 같이하여 실시예 40 - 51의 도전성 고분자 겔을 작성하고 임피던스(Z₁), (Z_{AgCl}), (Z_c)Ω 및 부식성을 측정 및 관찰했다. 또한, 부식성은 도전성 고분자겔의 상태를 부식성 1로 하고 양백의 생체용 전극의 상태를 부식성 2로 했다.

이 측정결과 및 관찰결과를 표 19에 나타낸다.

그다음, 실시예 40 - 51의 도전성고분자 겔의 시험편을 사용하여 수직 인장시험법(치구선단 12 mm ∅ 원주, 재질 SUS)에 의한 점착력(L)g을 측정함과 동시에 도전성 고분자겔을 20 mm X 120 mm 로 절취한 시험편을 사용하여 JIS점착테이프, 점착시이트 시험방법 Z0237 - 1980에 기재한 90도로 잡아떼는 방법으로 점착력(M) g을 측정했다.

이 측정결과를 표 19에 나타낸다.

[표 18]

(조성표)

	A	B	G	S	I	C ₁	C ₂	EP
실시예 40	33	015	50	2.0	3.0	5.0	4.0	0.10
실시예 41	40	015	45	3.0	2.0	4.0	4.0	0.14
실시예 42	45	018	40	4.0	1.0	4.0	3.0	0.18
실시예 43	60	018	25	5.0	0.5	3.0	3.0	0.15
실시예 44	33	020	30	6.0	4.0	5.0	5.0	0.14
실시예 45	40	020	25	8.0	5.0	4.0	3.0	0.16
실시예 46	45	020	30	6.0	10.0	4.0	4.0	0.18
실시예 47	33	020	50	5.0	0.1	5.0	5.0	0.10
실시예 48	45	020	40	4.0	0	3.0	3.0	0.12
실시예 49	33	020	30	3.0	0	4.0	4.0	0.14
실시예 50	40	015	40	4.0	0	4.0	4.0	0.16
실시예 51	45	015	30	2.0	0	5.0	5.0	0.18

[표 19]

(임 피 이 언 스)

	Z ₁	Z _{AgCl}	Z _c	L	M	부식 1	부식 2
실시예 40	65	95	40	382	109	○	○
실시예 41	48	97	42	425	129	○	○
실시예 42	43	109	45	450	207	○	○
실시예 43	36	115	47	355	191	○	○
실시예 44	30	106	38	364	80	○	○
실시예 45	38	94	27	377	108	○	○
실시예 46	42	100	40	408	137	○	○
실시예 47	62	82	56	357	97	△	△
실시예 48	37	90	41	359	93	×	△
실시예 49	35	87	40	360	76	×	△
실시예 50	38	89	40	362	111	×	△
실시예 51	39	98	51	389	137	×	△

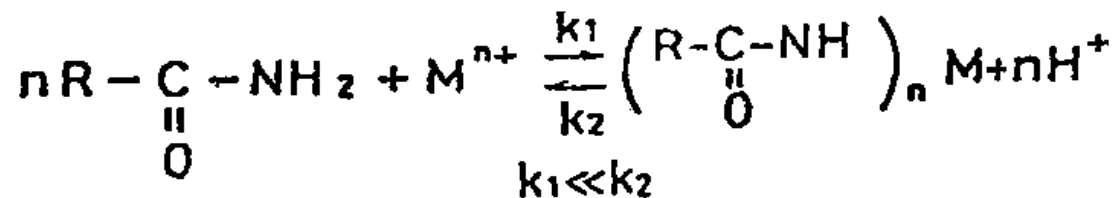
이상의 결과로 부터 실시예 40 - 47의 임피이던스(Z₁)(Z_{AgCl})(Z_c)이 30~65Ω · 82~115 Ω · 27~56Ω이며, 실시예 48 - 51의 임피이던스(Z₁) · (Z_{AgCl}) · (Z_c)Ω 와 거의 동등한 점에서, 에폭시가교제를 함유한 도전성 고분자겔은, 금속이온 봉지제의 유무나 증감에 따라 전기적 특성이 변화하지 않는다. 또한 실시예 40 - 47의 점착력(L),(M)g 이 355 - 450 g, 77 - 207g 이며, 실시예 48 - 51의 점착력(L), (M)g과 거의 동등하기 때문에 에폭시가교제를 함유한 도전성 고분자겔은 금속이온 봉지제의 유무나 증감에 따라 점착성이 변화하지 않는다.

그리고 실시예 40 - 46의 부식성 1,2가 ◎인데 비하여 금속이온 봉지제를 제외한 실시예 48 - 51이 X 또는 △이기 때문에 금속이온 봉지제에 의해 부식성이 개선되고 있는 점이 명백하게 되었다.

또한, 실시예 43의 금속이온 봉지제가 0.1중량%인 경우에 부식성이 △인 점에서, 에폭시가교제를 함유한 도전성겔은 양호한 부식성을 갖는 도전성고분자 겔로하기 위해 금속이온 봉지제가 0.1중량%를 넘도록 설정되어 있는 것이 바람직 하다.

본발명의 도전성 고분자겔은, 이상 상세하게 기재된 바와같이 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자중에 물 및 다가알코올이 주성분을 되며, 다량으로 함유되고 전해질염이 함유된 것이기 때문에 그 자체 임피이던스가 낮다.

또한, 폴리아크릴아미드계 고분자가 친수성임과 동시에 비전해질이기 때문에 금속계의 전극소자와의 반발성이 적고 접촉계면에서의 임피이던스의 증대가 적다. 또한, 아미드기가 겔체중에 수화되고, 양성자의 이동이 발생한 것으로서도 전극소자의 금속(예를들면 Ag)와 하기의 화학식의 반응계가 존재하는 것이 관찰된다.

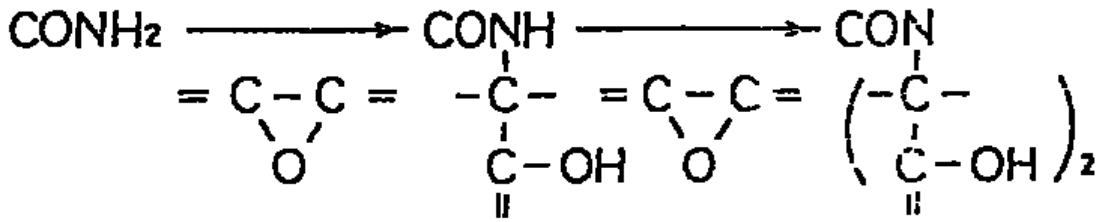


이와같이, 본발명의 도전성 고분자겔은 그 자체의 임피이던스가 낮고 또 전극소자와의 전기적 접합이 양호하며, 전체로서도 임피이던스가 낮은 것이다.

따라서, 낮은 임피이던스이기 때문에 미약한 전기신호로도 정밀도가 양호하게 측정할 수 있는 도전성 고분자 겔이다.

또한, 본발명의 도전성 고분자겔에 따르면, 도전성 고분자겔에 함유된 다가 알코올이 건조속도를 지연시키고 건조에 따른 임피던스의 증대를 방지하기 때문에 전기현상의 정확한 측정을 장시간에 걸쳐 수행할 수 있는 것이 가능하게 된다.

또한, 본발명의 도전성 고분자겔에 따르면, 하기의 화학식에 나타난 바와같이, 에폭시가교에 의해 가교간 거리를 조정함으로써 도전성고분자겔의 신장성이 양호함과 동시에 점착성이 증대되고 있다.



따라서, 다른 전극소자와의 점착성이 양호하고, 측정대상물인 표면의 피부등으로 부터 사용중에 피측정자의 동작의 자유도를 증대시킨 상태에서 고정밀도 측정을 하는 것이 가능하게 되었다.

또한, 본발명에 따르면 도전성 고분자겔에 함유된 금속이온 봉지제가 금속이온을 봉지하여 전극소자의 부식을 방지하기 때문에 부식에 의해 발생하는 기전력에 의해 측정의 오차가 없고 생체용 전극등의 반복사용이나 장시간의 사용이 가능하며, 또한 겔과 전극소자를 미리 일체화로 사용할 수 있다.

즉, 예를들면 금속이온 봉지제가 벤조트리아졸이며, 전극소자가 동을 갖고 있는 경우에 대해서 설명하면, 금속이온 봉지제인 벤조트리아졸은, 상온부근에서 증기압을 갖기 때문에, 기화성의 방청제로 되며, 동이 이온화함과 동시에 벤조트리아졸 제 2동으로 되며, 전극소자 표면에 투명한 분자피막을 형성시키는 것으로 된다.

따라서, 전극소자는 부식환경이 상기한 분자피막에 의해 차단되어 녹청화가 방지되게 된다.

또한, 본발명의 도전성 고분자겔의 제법은, 이상과 같이 아크릴아미드계의 중합성 단량체, 가교성단량체, 물, 다가알코올, 습윤제및 전해질염, 그의 필요에 따라 에폭시가교제, 금속이온 봉지제를 함유한 모노머 배합액을 중합가교하여 도전성 고분자겔로 한다.

상기 모노머 배합액은 물이 있으므로 각 조성을 균질하게 혼합분산시킬 수 있고 가열함으로써, 또한 전자선, 광의 조사에 의해 중합가교 반응하므로 비교적 간단히 겔을 제조할 수 있다.

물의 양을 다른 성분이 용해할 수 있는 정도로 조합하면, 중합가교 후에 여분의 물을 제거하지 않고 그대로 도전성 고분자겔로 사용할 수 있다.

또한, 본발명의 생체용 전극은 정밀도가 좋고 장시간에 걸쳐 정밀도가 양호하며 전극소자의 부식을 방지하여 장시간 사용이나 반복사용에도 측정오차의 염려가 없고, 또한 피부에의 점착성이 양호한 것이기 때문에 사용상 매우 우수한 생체용 전극이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

물, 습윤제, 또한 전해질염이 균질하게 분포되고 가교성단량체를 함유한 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량%, 물이 20-65중량% 또한 가교성단량체가 0.001-0.3중량%인 것을 특징으로 하는 도전성 고분자겔.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리아크릴아미드계 고분자가 하나이상의 에폭시가교제에 의해 가교되는 것을 특징으로 하는 도전성 고분자겔.

청구항 3

제2항에 있어서, 에폭시가교제의 백분율조성이 0.05-0.3중량%의 범위인 것으로된 도전성 고분자겔.

청구항 4

제1항에 있어서, 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제(sealing compound)를 함유하고 이 봉지제의 백분율조성이 0.05-15중량%의 범위인 것으로된 도전성 고분자겔.

청구항 5

물, 습윤제, 또한 전해질염이 균질하게 분포되고 가교성단량체를 함유한 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량%, 물이 20-65중량% 또한 가교성단량체가 0.001-0.3중량%인 것으로된 도전성 고분자겔을 전극소자에 접착하여 만든 인테그랄 유닛(integral unit).

청구항 6

물, 습윤제, 또한 전해질염이 균질하게 분포되고 가교성 단량체를 함유한 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량%, 물이 20-65중량% 또한 가교성단량체가 0.001-0.3중량% 인 것으로된 도전성 고분자겔을 포함하는 감지소자.

청구항 7

물, 습윤제, 또한 전해질염이 균질하게 분포되고 가교성단량체를 함유한 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량%, 물이 20-65중량% 또한 가교성단량체가 0.001-0.3중량%인 것으로된 도전성 고분자겔을 포함하는 고휘전해질액.

청구항 8

물, 습윤제, 아크릴아미드계 중합성단량체, 가교성단량체 또는 전해질염을 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 아크릴아미드계 중합성단량체가 13-25중량%, 가교성단량체가 0.001-0.3중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량% 또한 물이 20-65중량% 인 것으로된 단량체배합액을 중합가교하는 것으로 된 도전성 고분자겔의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단량체배합액이 하나이상의 에폭시가교제를 함유하여된 도전성 고분자겔의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 40-90℃ 로 가열하여 중합가교하는 것으로된 도전성 고분자겔의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 1-2시간동안 중합가교하는 것으로된 도전성 고분자겔의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 한쌍의 열판사이에 단량체배합액을 접촉시키고 열판의 양면을 가열하여 중합가교시키는 것으로된 고분자겔의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 단량체배합액 속의 중간부이나 표면에 네트형 보강재를 설치하여 중합가교시키는 것으로된 고분자겔의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자겔의 제조방법.

청구항 15

물, 다가알코올 습윤제 또한 전해질염이 균질하게 분포된 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 다가알코올 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량% 또한 물이 20-65중량%인 것으로된 도전성 고분자겔과 전극소자를 포함하고, 상기의 겔을 통해 전극소자가 생체에 전기접촉 되는 것을 특징으로 하는 생체용전극.

청구항 16

물, 습윤제, 또한 전해질염이 균질하게 분포되고 하나이상의 에폭시가교제에 의해 가교된 폴리아크릴아미드계 고분자를 포함하고, 중량백분율을 기준할 때 상기 각 성분의 조성은 폴리아크릴아미드계 고분자가 13-25중량%, 습윤제가 20-65중량%, 전해질염이 2-15중량%, 에폭시가교제가 0.05-0.3중량% 또한 물이 20-65중량%인 것으로된 도전성 고분자겔과 전극소자를 포함하고, 상기의 겔을 통해 전극소자가 생체에 전기접촉되는 것을 특징으로 하는 생체용전극.

청구항 17

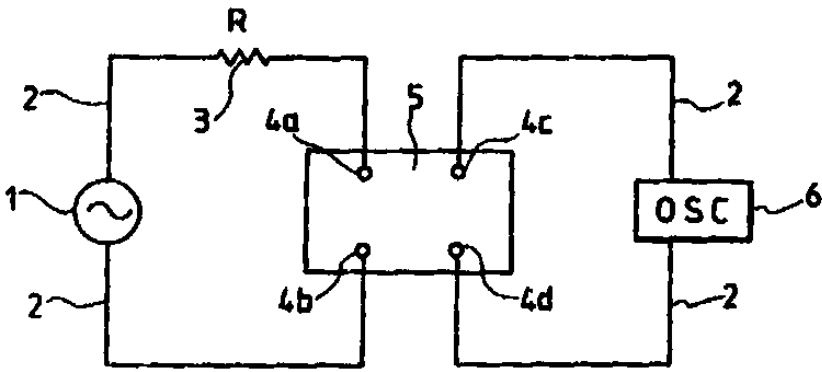
제15항에 있어서, 도전성 고분자겔이 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 생체용전극.

청구항 18

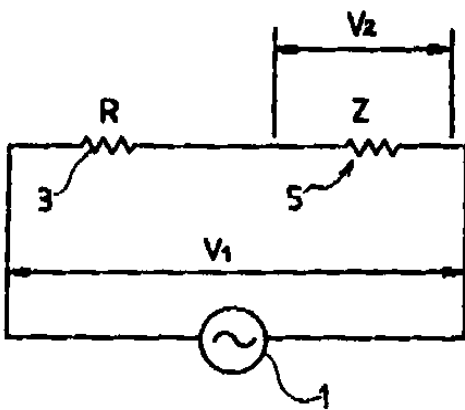
제16항에 있어서, 도전성 고분자겔이 상온에서 증기압을 갖는 금속이온봉지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 생체용전극.

도면

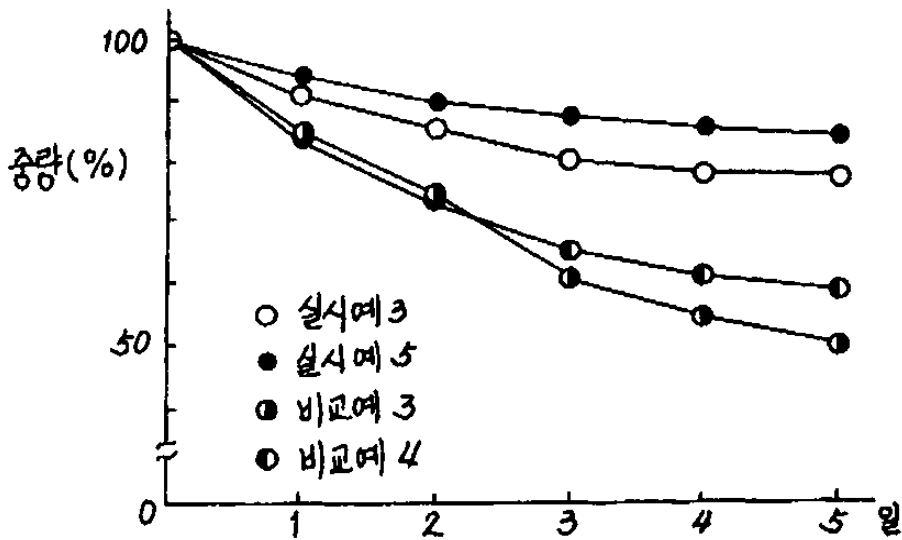
도면1



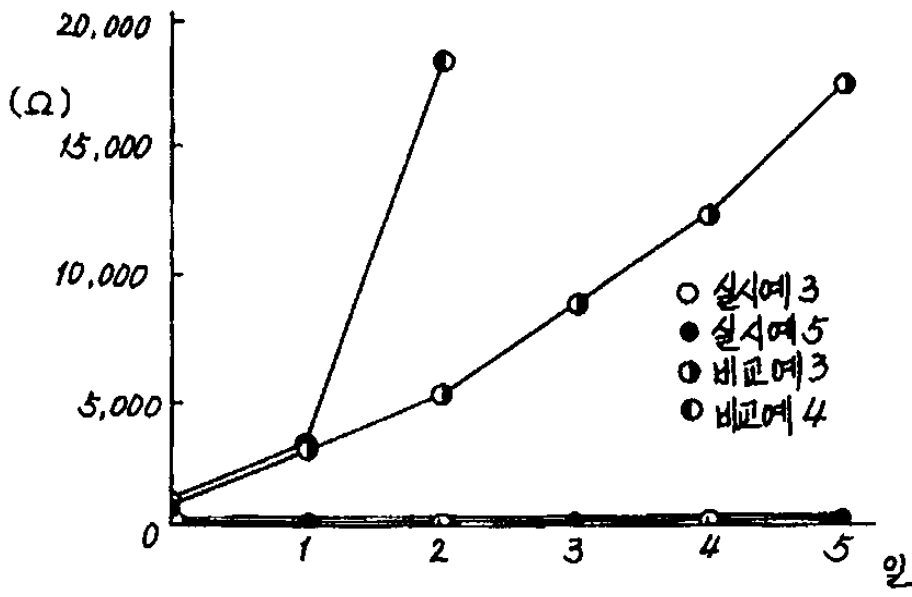
도면2



도면3



도면4



도면5

