



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0076802
(43) 공개일자 2025년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/075 (2006.01) A61B 5/266 (2021.01)
B01J 13/00 (2018.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)
A61B 5/266 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-0163898

(22) 출원일자 2023년11월23일

심사청구일자 2023년11월23일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

(72) 발명자

유형민

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 공학1관 G210

사 알리 루크만

파키스탄, 페샤와르 대학교, 국립물리화학센터, 고분자 연구실

칸 만수르

파키스탄, 페샤와르 대학교, 국립물리화학센터, 고분자 연구실

(74) 대리인

특허법인오암

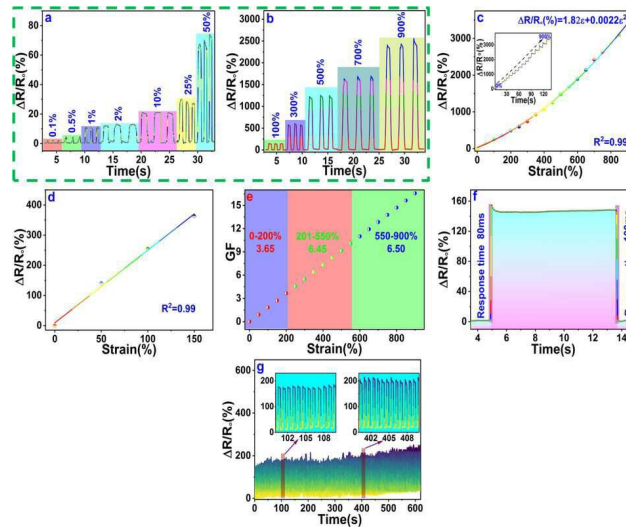
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체를 포함하는 전도성 하이드로겔 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 및 금속 유기 골격체-계면활성제 복합체;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B01J 13/0065 (2013.01)

C08J 3/24 (2021.05)

C08K 9/04 (2013.01)

C08K 9/10 (2013.01)

H01B 1/121 (2013.01)

H01B 5/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345370812

과제번호 2021RIS-004

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지자체-대학 협력기반지역혁신사업

연구과제명 소형 스테레오 카메라와 머신 러닝을 이용한 원거리 센싱 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 대전세종충남지역혁신플랫폼

연구기간 2023.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 및
금속 유기 골격체-계면활성제 복합체;를 포함하는 전도성 하이드로겔.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 전도성 하이드로겔은 아크릴 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 하이드로겔은 하이드로겔의 사슬과 미셀 내부의 아크릴 단량체가 중합된 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔.

청구항 4

제 3항에 있어서,
상기 미셀 내부의 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 금속 유기 골격체는 금속 이온 및 유기 링커를 포함하며,
상기 유기 링커가 하이드로겔 결합구조와 정전기적 인력을 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 전도성 하이드로겔은 전기 전도도가 0.8 S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔.

청구항 7

계면활성제 및 소수성 아크릴 단량체를 혼합하여 내부에 아크릴 단량체가 포집된 복합 미셀 용액을 제조하는 제 1단계;
상기 복합 미셀 용액에 금속 유기 골격체를 투입하는 제 2단계;
상기 제 2단계 후 이온성 아크릴 단량체, 아크릴 아마이드 및 겔 형성제를 투입하고 경화하는 제 3단계;를 포함

하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 소수성 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 양이온성 계면활성제는 4급 암모늄계 계면활성제인 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

음이온성 계면활성제는 카르복실산계, 설포네이트계, 설페이트계 및 설포석시네이트계 계면활성제에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 12

제 7항에 있어서,

상기 제 1단계는 복합 미셀의 형성을 촉진하기 위하여 수용성 염을 투입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 13

제 7항에 있어서,

상기 제 1단계는 상기 계면활성제 1 g 당 소수성 아크릴 단량체 0.1 내지 1 g을 투입하는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 14

제 7항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 상기 계면활성제 1 g 당 10 내지 100 mg 투입되는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 15

제 7항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 금속 및 유기 링커를 포함하며,

상기 유기 링커가 음이온성인 경우 상기 이온성 아크릴 단량체가 양이온성이며,

상기 유기 링커가 양이온성인 경우 상기 이온성 아크릴 단량체가 음이온성인 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 16

제 7항에 있어서,

상기 제 3단계에서 아크릴 아마이드는 상기 계면활성제 1 g 당 0.5 내지 7 g 투입되는 것을 특징으로 하는 전도성 하이드로겔 제조방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 전도성 하이드로겔을 포함하는 센서.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 센서는 0 내지 900%의 변형률 범위에서 게이지 팩터(GF) 값이 13 이상인 것을 특징으로 하는 센서.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 금속 유기 골격체를 포함하는 전도성 하이드로겔 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유연한 스트레인 및 전자 센서는 전기 피부, 인간의 움직임 감지, 건강 정보 모니터링 및 에너지 저장을 포괄하는 광범위한 잠재적 응용으로 인해 상당한 주목을 받고 있다. 이러한 센서는 생물학적 활동과 기계적 활동을 모두 식별하고 전기 출력의 변화를 통해 피드백을 전송하는 기능을 갖는다. 이에 따라 탄소, 나노와이어, 전도성 폴리머 등 다양한 센서 소재가 고안되었다. 그러나 이러한 웨어러블 센서들은 제한된 작동 범위, 큰 응답시간, 반복 변형으로 인한 전도도 저하가 발생할 수 있으며, 이에 따라 더욱 복잡하고 적응성이 뛰어난 웨어러블 장치를 만드는데 장애물이 되고 있다. 이에 따라 반복 변형에도 높은 전도성을 유지할 수 있는 유연 센서에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[0003] 유연성이 있는 수성 재료의 일종인 하이드로겔은 탁월한 생체 적합성, 향상된 신축성으로 웨어러블 센서에 적합한 폴리머 재료 중 하나이다. 다양한 응용 분야에 적합한 하이드로겔을 제조하기 위하여 화학적 가교, 폴리에틸렌 글리콜 활용, 이중 네트워크 하이드로겔 생성 등 다양한 종류의 하이드로겔이 연구개발되고 있다. 그러나 하이드로겔이 유연한 센서에 적합하려면 높은 기계적 탄력성과 자체 복원 기능을 공유해야 합니다. 이에 연구자들은 이온 결합, 수소결합 및 소수성 결합 등과 같은 비공유 결합을 물질 매트릭스에 통합함으로써 신속한 자가 회복과 뛰어난 인성을 갖는 하이드로겔을 개발하기 위한 노력을 계속하고 있다. 이들 중 복합 하이드로겔은 뛰어난 신율을 보이며, 전도성 나노입자를 포함하여 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 이중 수산화물, 몬모릴로나이트 등과 같은 스케일 필러는 높은 친수성을 나타내어 정전기적 인력 및 수소결합을 통해 하이드로겔과 결합한다. 그러나, 하이드로겔 네트워크에 물이 존재하기 때문에 이러한 상호작용은 상대적으로 약하여 기계강도가 낮고 히스테리시스가 뚜렷한 복합 하이드로겔이 생성될 수 있다.

[0004] 최근 연구에 따르면 하이드로겔에 전도성을 형성하기 위한 필러로 탄소나노튜브, 그래핀 및 금속 유기 골격체 (Metal organic framework, MOF) 등을 포함하는 물질은 우수한 전기적, 기계적 특성을 가지며, 이를 이용하기 위하여 하이드로겔에 적용하는 방법에 대한 연구 개발이 수행되고 있다. 이러한 재료 중 특히 금속 유기 골격체는 높은 다공성, 넓은 표면적으로 연구자들의 특별한 관심을 받고 있다. 그러나, 이러한 금속 유기 프레임워크는 소수성 특성을 가지며 물과 하이드로겔 네트워크 내에서 균일한 분산성을 달성하는데 어려움이 있다. 이러한 문제를 고안하기 위하여 금속 유기 골격체를 고온 처리하여 친수성 작용기를 도입하는 방법이 고안되었으나, 이러한 경우 금속 유기 프레임워크의 구조와 성질이 변화될 수 있는 한계가 있다. 이에, 금속 유기 골격체가 하이드로겔 내에서 균일하게 분산될 수 있으며, 반복적인 기계적 변화에 대하여 높은 내구성을 나타내며, 히스테리시스를 낮추어 높은 신뢰성을 나타낼 수 있는 금속 유기 프레임워크-하이드로겔 복합체의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Materials Horizons, 2022, 9, 2881-2892, “Metal-organic framework (MOF) facilitated highly stretchable and fatigue-resistant ionogels for recyclable sensors”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 하이드로겔 내에서 금속 유기 골격체의 응집이 발생하지 않으면서도, 높은 전기 전도도를 나타내고, 다수의 동적 가교점을 포함하여 기계적 특성이 우수하고 반복 변형에도 높은 내구도를 나타내는 전도성 하이드로겔을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 센서에 적용 시 높은 감도 및 신뢰성을 나타내는 전도성 하이드로겔을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 및 금속 유기 골격체-계면활성제 복합체;를 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 아크릴 결합을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 하이드로겔의 사슬과 미셀 내부의 아크릴 단량체가 중합된 구조를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 상기 미셀 내부의 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔에서 상기 금속 유기 골격체는 금속 이온 및 유기 링커를 포함하며, 상기 유기 링커가 하이드로겔 결합구조와 정전기적 인력을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 전기 전도도가 0.8 S/cm 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법은 계면활성제 및 소수성 아크릴 단량체를 혼합하여 내부에 아크릴 단량체가 포집된 복합 미셀 용액을 제조하는 제 1단계;

[0015] 상기 복합 미셀 용액에 금속 유기 골격체를 투입하는 제 2단계;

[0016] 상기 제 2단계 후 이온성 아크릴 단량체, 아크릴 아마이드 및 겔 형성제를 투입하고 경화하는 제 3단계;를 포함한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 소수성 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온

성 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 양이온성 계면활성제는 4급 암모늄계 계면활성제인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 음이온성 계면활성제는 카르복실산계, 설포네이트계, 설페이트계 및 설포석시네이트계 계면활성제에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 제 1단계는 복합 미셀의 형성을 촉진하기 위하여 수용성 염을 투입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 제 1단계는 상기 계면활성제 1 g 당 소수성 아크릴 단량체 0.1 내지 1 g을 투입하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 금속 유기 골격체는 상기 계면활성제 1 g 당 10 내지 100 mg 투입되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 금속 유기 골격체는 금속 및 유기 링커를 포함하며, 상기 유기 링커가 음이온성인 경우 상기 이온성 아크릴 단량체가 양이온성이며, 상기 유기 링커가 양이온성인 경우 상기 이온성 아크릴 단량체가 음이온성인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 상기 제 3단계에서 아크릴 아마이드는 상기 계면활성제 1 g 당 0.5 내지 7 g 투입되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 본 발명은 또한 센서를 제공하며, 본 발명에 의한 센서는 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔을 포함한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의한 센서는 0 내지 900%의 변형률 범위에서 게이지 팩터(GF) 값이 13 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 및 금속 유기 골격체-계면활성제 복합체;를 포함하여 하이드로겔 내에서 금속 유기 골격체의 응집이 발생하지 않으면서도, 높은 전기 전도도를 나타내며, 다수의 동적 가교점을 포함하여 기계적 특성이 우수하고 반복 변형에도 높은 내구도를 나타내는 장점이 있다. 아울러, 하이드로겔을 센서에 적용하는 경우 높은 감도 및 신뢰성을 나타내는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔의 중합 전 및 중합 후 구조를 대략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플의 기계적 특성을 육안으로 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플의 기계적 특성을 정량적으로 측정하고 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플의 유변학적 특성을 측정하고 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플의 전기 전도도 측정 결과를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플의 변형 특성을 관찰하고 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 7 내지 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔 샘플을 센서에 적용한 뒤 센서 측정 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후

술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

- [0031] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0032] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 금속 유기 골격체-계면활성제 복합체;를 포함한다. 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 아크릴 단량체가 포집된 미셀; 및 금속 유기 골격체(MOF)-계면활성제를 포함함으로써 전도성이 우수하고, 센서에 적용 시 넓은 변형감도 및 반복 사용에도 우수한 센싱능력을 유지할 수 있는 장점이 있다.
- [0033] 종래 알려진 금속 유기 골격체는 수분산성이 낮아 하이드로겔 등의 친수성 물질과 혼합되는 경우 응집이 발생할 수 있으며, 이에 따라 하이드로겔 전체의 전기 전도도가 저하되고 응집에 의해 반복 사용 시 금속 유기 골격체의 분리 등과 같은 문제가 발생할 수 있다.
- [0034] 반면 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀 및 금속 유기 골격체-계면활성제 복합체를 포함하여, 금속 유기 골격체의 분산성이 현저히 향상되며, 미셀 내부에 동적 가교점이 형성되어 반복 사용에도 우수한 기계강도 및 센서에 적용 시 높은 감도를 나타내는 장점이 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 전도성 하이드로겔은 아크릴계 물질을 포함하여 중합된 것으로 아크릴 결합을 포함할 수 있으며, 상기 하이드로겔은 하이드로겔의 주 사슬과 미셀 내부에 포집된 아크릴 단량체가 중합된 구조를 포함할 수 있다. 이에 따라 미셀이 동적 가교점 역할을 수행하게 되며, 변형의 반복에도 우수한 물성을 유지할 수 있다.
- [0036] 미셀은 계면활성제가 물 등의 극성 용매상에서 형성하는 것일 수 있으며, 내부에 소수성의 아크릴 단량체가 포집되어 형성된 것으로, 하이드로겔의 제조 시 미셀 내부의 아크릴 단량체가 중합되어 미셀의 동적 가교점을 형성할 수 있다. 이때 미셀 내부에 포집된 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 아크릴 단량체일 수 있으며, 이에 따라 강한 소수성으로 미셀 내부에 포집될 수 있다.
- [0037] 상기 금속 유기 골격체는 금속 이온 및 유기 링커를 포함하며, 유기 링커와 하이드로겔 결합구조가 정전기적 인력을 가질 수 있다. 구체적으로, 하이드로겔은 이온성 단량체를 포함하여 중합된 것일 수 있으며, 유기 링커와 하이드로겔 결합구조에 포함되는 이온성 단량체가 정전기적 상호작용할 수 있다. 이때 유기 링커가 음이온성 물질인 경우 이온성 단량체가 양이온성일 수 있고, 유기 링커가 양이온성 물질인 경우 이온성 단량체가 음이온성일 수 있다. 이러한 정전기적 상호작용에 의하여 금속 유기 골격체의 분산 안정성을 더욱 높일 수 있다.
- [0038] 이때 금속 이온은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 이트륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 네오디뮴, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루비듐, 오스뮴, 코발트, 루테튬, 이리듐, 니켈, 납, 백금, 구리, 은, 아연, 카드뮴, 주석, 게르마늄 또는 코발트 등의 금속 이온일 수 있으며, 총계는 아연 이온을 포함할 수 있다.
- [0039] 유기 링커는 카르복실기, 카르복실산 음이온기, 아민기, 아미노기 술폰산기, 술폰산 음이온기 등을 포함할 수 있다. 구체적으로 유기 링커는 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 에탄티온산, 프로판티온산, 2,5-디하이드록시 테레프탈산, 부탄디온산, 프탈산, 1H-1,2,3-트리아졸 및 1H-1,2,4-트리아졸 등에서 선택되는 물질을 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 계면활성제 1 g 당 소수성 아크릴 단량체 0.1 내지 1 g, 총계는 0.1 내지 0.8 g, 더욱 총계는 0.2 내지 0.5 g 포함될 수 있다. 이때 계면활성제는 미셀 형성에 이용된 계면활성제 및 계면활성제-금속 유기 골격체를 형성한 계면활성제의 총합을 의미한다. 금속 유기 골격체는 계면활성제 1 g당 10 내지 100 mg, 총계는 20 내지 50 mg 투입될 수 있으며, 이러한 범위에서 우수한 기계적 물성 및 높은 전기 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔에 포함된 하이드로겔 베이스는 아크릴 아마이드를 중합하여 제조된 것일 수 있다. 구체적으로 아크릴 아마이드는 계면활성제 1 g 당 0.5 내지 1 g, 구체적으로 1.5 내지 5 g, 더욱 구체적으로 2.5 내지 4 g 포함될 수 있으며, 아울러 이온성 단량체는 계면활성제 1 g 당 5 내지 300 μ l,

종계는 100 내지 250 μl 투입되어 하이드로겔 전체의 물성 변화를 예방하면서도 금속 유기 골격체의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0042] 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 상술한 바와 같이 금속 유기 골격체의 분산성이 현저히 상승되어 높은 전기 전도도를 나타낼 수 있으며, 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔은 전기 전도도가 0.8 S/cm 이상, 구체적으로 0.85 내지 1 S/cm, 더욱 구체적으로 0.87 내지 0.95 S/cm를 만족할 수 있으며, 이러한 전기 전도도를 만족하여 센서 등에 적용으로 높은 감도를 확보할 수 있는 장점이 있다.
- [0044] 본 발명은 또한 전도성 하이드로겔 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법은 계면활성제 및 소수성 말단 아크릴 단량체를 혼합하여 내부에 아크릴 단량체가 포집된 복합 미셀 용액을 제조하는 제 1단계;
- [0045] 상기 복합 미셀 용액에 금속 유기 골격체를 투입하는 제 2단계;
- [0046] 상기 제 2단계 후 아크릴 단량체, 아크릴 아마이드 및 개시제를 투입하고 경화하는 제 3단계;를 포함한다.
- [0047] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법으로 제조된 전도성 하이드로겔은 계면활성제를 이용하여 내부에 아크릴 단량체가 포집된 복합 미셀을 형성하며, 복합 미셀이 가교 후 동적 가교점 역할을 수행할 수 있다. 아울러, 계면활성제가 상기 금속 유기 골격체의 분산성을 향상시켜 제조 후 하이드로겔이 균일한 전기 전도도를 나타내는 장점이 있다.
- [0048] 상기 제 1단계는 물에 계면활성제 및 소수성 아크릴 단량체를 혼합하여 내부에 소수성의 아크릴 단량체가 포집된 복합 미셀 용액을 제조하는 단계이다. 이때 사용되는 물은 증류수, 초순수, 탈이온수 등을 이용할 수 있으나 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 계면활성제는 구체적으로 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제를 이용할 수 있으며, 양이온성 계면활성제는 4급 암모늄계 계면활성제를 이용할 수 있고, 음이온성 계면활성제는 카르복실산계, 설포네이트계, 설페이트계 및 설포석시네이트계 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 이용할 수 있다.
- [0050] 아울러 소수성 아크릴 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함할 수 있으며, 이러한 알킬기를 포함하여 아크릴 단량체가 강한 소수성을 나타내며, 수용액 상에서 계면활성제의 미셀 내에 포집되어 복합 미셀을 형성할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 계면활성제 1 g 당 소수성 아크릴 단량체 0.1 내지 1 g, 구체적으로 0.1 내지 0.8 g, 더욱 구체적으로 0.2 내지 0.5 g의 소수성 아크릴 단량체를 포함할 수 있으며, 이에 따라 미셀 내부에 소수성 아크릴 단량체가 포집되며, 소수성 아크릴 단량체가 별도로 분리 및 응집되어 하이드로겔 전체의 물성 저하를 유발하는 문제점을 예방할 수 있다. 제 1단계는 계면활성제 1 g 당 10 내지 35 g, 종계는 12 내지 25 g의 물에서 수행될 수 있으며, 이러한 범위에서 충분한 농도의 복합 미셀을 형성할 수 있다.
- [0052] 제 1단계는 복합 미셀의 형성을 촉진하기 위하여 수용성 염을 투입하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때 수용성 염은 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 브롬화리튬, 브롬화나트륨 및 브롬화칼륨 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 이용할 수 있다. 이때 수용성 염은 계면활성제 1 g 대비 0.1 내지 0.7 g, 종계는 0.2 내지 0.5 g 투입되어 하이드로겔의 전체 물성 및 중합에 영향을 최소화 하면서도 복합 미셀 형성을 촉진할 수 있다.
- [0053] 제 2단계는 제 1단계에서 제조된 복합 미셀 용액에 금속 유기 골격체를 투입하는 단계로, 구체적으로 금속 유기 골격체는 계면활성제 1 g 당 10 내지 100 mg, 종계는 20 내지 50 mg, 더욱 종계는 27 내지 40 mg 투입될 수 있다. 이러한 범위를 만족하여 제조되는 하이드로겔이 높은 전기 전도도를 확보하면서도 우수한 기계적 물성을 나타내는 장점이 있다.
- [0054] 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔 제조방법에서 제 3단계는 제 2단계 후 반응기에 이온성 아크릴 단량체, 아크릴 아마이드 및 겔 형성제를 투입하고 경화하는 단계를 포함한다. 제 3단계에서 아크릴 아마이드는 계면활성제 1 g 당 0.5 내지 7 g, 종계는 1.5 내지 5 g 투입될 수 있으며, 이러한 범위에서 겔 형성을 촉진하고 물성이 우수한 하이드로겔을 형성할 수 있다.
- [0055] 제 3단계에서 투입되는 이온성 아크릴 단량체는 구체적으로 상기 금속 유기 골격체에 포함된 유기 링커가 음이온성인 경우 양이온성을 나타낼 수 있으며, 유기 링커가 양이온성인 경우 음이온성을 나타낼 수 있다. 이에 따라 아크릴 단량체와 금속 유기 골격체가 정전기적 인력으로 결합될 수 있으며, 이에 따라 금속 유기 골격체의

분산성을 현저히 향상시킬 수 있다. 더 나아가, 금속 유기 골격체에 포함된 유기 링커가 음이온성인 경우 양이온성 계면활성제를 이용할 수 있으며, 유기 링커가 양이온성인 경우 음이온성 계면활성제를 이용하여 금속 유기 골격체의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0056] 이러한 이온성 단량체는 계면활성제 1 g 당 50 내지 300 μl , 총계는 100 내지 250 μl 투입될 수 있으며, 이러한 범위를 만족하여 하이드로겔 전체의 물성 변화를 유발하지 않으면서도 금속 유기 골격체의 안정성을 높일 수 있다.

[0058] 본 발명은 또한 센서를 제공하며, 본 발명에 의한 센서는 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 하이드로겔을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 전도성 하이드로겔은 반복 변형에도 우수한 신뢰성을 유지할 수 있으며, 넓은 변형률 범위에서도 감지가 가능한 장점이 있다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 의한 센서는 0 내지 900%의 변형률 범위에서 게이지 팩터(GF) 값이 13 이상, 총계는 14 내지 19를 만족하여 높은 감도를 나타내는 특징이 있다.

[0060] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0061] [실시예]

[0062] 1. Zn-MOF의 합성

[0063] 트라이메산(1,3,5-벤젠트리카복실산, TMA)이 유기 링커로 선택되었으며, 아연 전구체로 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$ 를 이용하였다. 물 : DMF : 에탄올이 1:1:1의 부피비로 혼합한 용매 60 ml에 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$ 3 g을 용해시켰다. 이후, TMA 1.5 g을 혼합물에 투입하고 상온에서 30분간 교반하고 오토클레이브로 투입한 뒤, 120 °C에서 12시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 생성된 흰색 결정을 분리한 뒤, 에탄올과 물로 수차례 세척한 후 여과하고 진공건조하여 Zn-MOF를 제조하였다.

[0065] 2. MOF 하이드로겔의 제조

[0066] 양이온성 계면활성제인 EHDDAB(Ethyl hexadecyl dimethyl ammonium bromide) 0.6 g과 NaCl 0.2 g을 증류수 10 ml에 투입하고 50 °C에서 600 rpm으로 교반하여 용해시켰다. 제조된 용액을 실온으로 온도를 낮춘 뒤 소수성 단량체인 DDMA(Dodecyl methacrylate) 0.2 ml을 첨가하고 추가로 20분 동안 교반하여 내부에 아크릴 단량체가 포집된 미셀이 포함된 용액을 제조하였다.

[0067] 제조된 용액에 앞서 제조된 Zn-MOF를 각각 0 mg(Z0), 10 mg(Z1), 20 mg(Z2), 30 mg(Z3), 40 mg(Z4) 투입하고 1200 rpm으로 교반하여 완전히 분산시켰다. 이후, 반응기에 아크릴 아마이드 1.9 g, 양이온성 단량체인 DMAEMC(2-(Dimethylamino)ethyl acrylate methochloride) 100 μl 및 APS(Ammonium per sulfate) 50 mg를 첨가하고 용액이 균질해질때까지 교반하였다. 마지막으로 반응기에 TEMED(tetra methyl ethylene diamine) 5 μl 를 투입하고 30초 동안 추가로 교반하였다. 이후 혼합 용액을 플라스틱 몰드에 옮기고 50 °C로 승온하여 1시간 동안 반응을 수행하였다. 이후, 주위 공기를 냉각하고 몰드를 제거하여 샘플을 제조하였다.

[0069] 샘플의 기계적 특성 확인

[0070] 도 2는 제조된 샘플의 기계적 특성을 육안으로 관찰하고 이를 도시한 것이다. 도 2에서 사용된 샘플은 Z2이며, 도 2의 a 내지 c를 참고하면, Z2 샘플이 다양한 늘림, 꼬임 조건에서 탁월한 신장성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 도 2의 d 내지 f를 참고하면 제조된 샘플이 우수한 절단 저항성을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 저항 특성은 비공유 결합 지점에서 비롯된 것으로 볼 수 있다. 도 2의 g를 참고하면, 하이드로겔 샘플의 형상 회복 특성을 확인할 수 있으며, 손가락으로 완전히 눌린 뒤에도 힘이 제거된 후 원래 모양을 회복하는 것을 확인할 수 있다.

[0071] 각 샘플의 기계적 특성을 정량적으로 확인하기 위하여 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여 인성, 영률 등을 평가하고 그 결과를 도 3으로 나타내었다. 도 3의 a는 Zn-MOF 함량에 따른 인장 특성을 평가하고 그 결과

를 도시한 것으로, Zn-MOF 함량이 하이드로겔의 인장 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 도 3의 b 및 하기 표 1은 각 샘플의 파괴 응력 및 파괴 변형률을 측정하고 그 결과를 도시한 것이다.

[0072] 도 3의 b 및 표 1을 참고하면, Zn-MOF의 함량이 증가할수록 파괴 응력은 증가하였으나, Z3에서 파괴 변형률이 오히려 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 Zn-MOF 함량이 20 mg인 샘플이 가장 우수한 기계적 성능을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

[0073] 도 3의 c 및 표 1은 각 샘플의 75% 변형률에서 결정된 인성과 영률 값을 표시한 것으로 Zn-MOF 함량이 높아질수록 인성과 영률이 선형적으로 높아지는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 Zn-MOF가 하이드로겔의 기계적 성능에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

표 1

[0075]

샘플명	파괴 응력(MPa)	파괴 변형률(%)	인성(kJm^{-3})	영률(kPa)
Z0	0.26	1139	119	0.2
Z1	0.32	1313	203	0.6
Z2	0.67	1448	394	0.7
Z3	0.8	1121	475	1

[0076] 이러한 샘플들 중 기계적 성능이 가장 우수한 Z2를 선정하여 추가 실험을 진행하였다. 피로 성능을 확인하기 위하여 반복적인 하중-하역 테스트를 수행하였으며, 초기 테스트는 일정한 800% 변형률에서 10 사이클 동안 수행되었다. 첫 번째 사이클에서 소산된 에너지는 0.38 MPa의 응력 값에서 35.7kJ/m^3 로 측정되어 후속 9개 사이클의 에너지를 초과했다. 후속 사이클에서는 두 번째 및 세 번째 사이클에 대해 각각 10.1kJ/m^3 및 8.4kJ/m^3 의 값으로 소산 에너지가 감소하는 것으로 나타났으며 응력 값은 0.34 MPa 및 0.32 MPa로 나타났다. 감소하는 소산 에너지는 폴리머 커일의 정렬 및 물리적 얽힘에 의한 것으로 볼 수 있다. 세 번째 사이클 이후에는 소산된 에너지와 응력에 큰 변화가 나타나지 않았다.

[0077] 다양한 변형률에서 로드-언로드 테스트를 추가로 수행하고 그 결과를 도 3의 f 내지 g로 나타내었다. 이를 참고하면, 100% 변형률에서 소산된 에너지는 0.56kJ/m^3 에 불과하고 잔류 변형률이 없어 높은 탄성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 변형률이 0 내지 100%인 범위에서 제작된 하이드로겔은 최대 75%에 달하는 인간 피부의 신장성과 유사하게 거동하였다. 소산된 에너지는 300% 변형률에서 2.8kJ/m^3 에서 900% 변형률의 경우 25.7kJ/m^3 로 증가하였으며, 이러한 결과를 바탕으로 샘플이 스트레스를 받으면 일시적으로 균열이 생기고, 스트레스가 해소되면 원래의 모양을 회복하는 하이드로겔 네트워크 내에서 가역적인 비공유 상호 작용이 존재하는 것으로 볼 수 있다.

[0079] 유변학적 특성 확인

[0080] 유변학적 특성은 25 °C의 일정한 온도에서 수행되었으며, 10 rad/s의 고정 주파수에서 0.01 내지 1000% 변형률 범위 사이에서 변형률을 수행하는 작업을 포함하였다. 두 하이드로겔 Z0 및 Z2의 변형률 의존적 점탄성을 도 4로 나타내었다. 두 하이드로겔의 반응은 0.01 내지 21% 변형률 범위에서 선형이었으며, 이 범위내에서는 저장 탄성률(G')이 모듈러스(G'')의 손실보다 크게 나타났다. 이러한 거동은 하이드로겔의 점탄성 특성을 드러내며, 도 4의 b는 0.1~100rad/s의 주파수 범위에서 하이드로겔의 주파수 의존성을 보여준다. 이 경우 Z2의 G' 값은 Z0의 G' 값보다 높았으며, 이는 Zn-MOF가 하이드로겔 네트워크 내에서 더 많은 가교에 기여하고 이러한 가교 지점이 Z2에서 G' 의 개선을 나타낸 것으로 보인다. 도 4의 c는 감쇄 계수 ($\tan \delta$)를 나타냈으며, 모든 주파수 범위에서 Z0의 감쇄 계수가 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 Z2가 Z0보다 더 탄력적으로 거동함을 나타낸다. Zn-MOF는 주파수 의존적인 점탄성 거동을 나타내며, 낮은 주파수에서는 $\tan \delta$ 이 감소한다고 볼 수 있다. 그러나 탄성 특성은 $\tan \delta$ 값의 증가로 인해 고주파수에서 약간 덜 두드러지는 것으로 나타났다. 유변학적 분석은 Zn-MOF가 하이드로겔 네트워크에 성공적으로 통합되어 폴리머 사슬 Zn-MOF와 계면활성제 사이의 가교 부위 수를 추가했음을 보여주며, 결과적으로 하이드로겔의 유변학적 특성이 향상되었습니다.

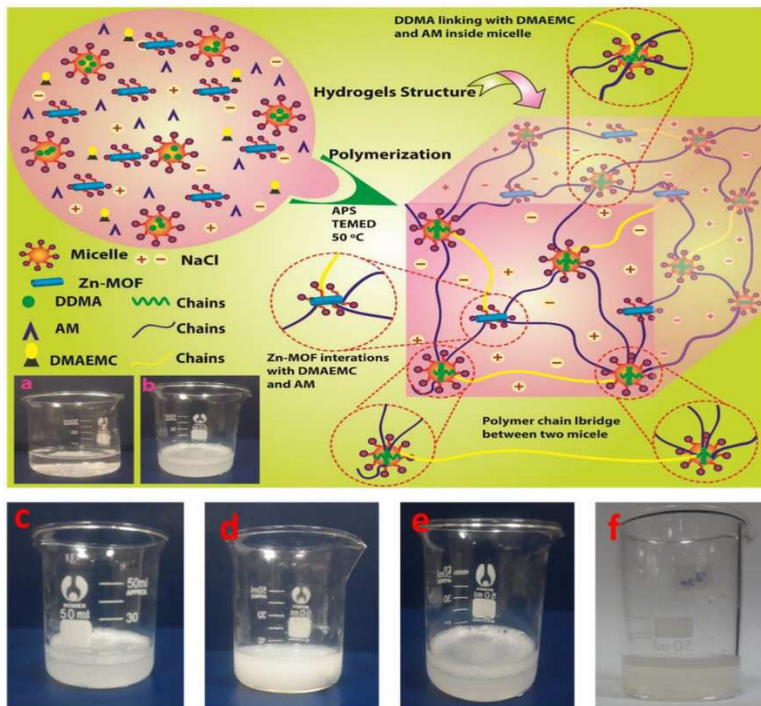
- [0082] 전도도 및 변형감도 확인
- [0083] 제조된 하이드로겔의 전기 전도도를 측정하고 그 결과를 도 5로 나타내었다. 도 5를 참고하면, Zn-MOF를 포함하지 않는 Z0의 경우도 전기 전도도를 나타내며, 이는 주로 나트륨 이온과 염화이온에 의한 것으로 볼 수 있다. 아울러, Zn-MOF의 농도가 증가할수록 전기 전도도가 높아지는 것을 통해 Zn-MOF가 전기 전도도와 직접적 연관성이 있음을 확인할 수 있다. 구체적으로 Z2 샘플의 경우 전기 전도도가 0.85 내지 1 S/cm를 만족하는 것을 확인할 수 있다.
- [0084] 하이드로겔의 변형 성능을 추가로 분석하여 도 6으로 나타내었으며, 도 6의 a는 0.1 내지 50 % 범위의 낮은 변형률을 감지할 수 있는지 확인하고 그 결과를 도시한 것이며, 높은 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 도 6의 b에 도시된 것처럼 100 내지 900% 변형률의 높은 변형 또한 감지가 가능한 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 이러한 하이드로겔의 감도는 게이지 인자(Gauge factor, GF)를 통해 추가로 확인되었으며, 변형률 범위에 따라 GF를 측정하고 그 결과를 도 6의 c 내지 e로 나타내었다. GF는 상대저항 방정식 $\Delta R/R_0 = 1.82\varepsilon + 0.0022\varepsilon^2$ 으로 계산되었다. 여기서 $\Delta R/R_0$ 는 상대저항이고 ε 은 적용된 변형률이다. GF 값은 0 내지 200% 변형률에서 3.65, 201 내지 550% 변형률에서 6.50으로 나타났다. 도 6의 e는 GF와 변형률 사이의 직접적인 연관관계를 보여주며, 0 내지 900% 변형률 범위에 대한 총 GF 값은 16.65로 나타났다. 또한 도 6의 d는 R^2 값이 0.99인 상대 저항과 변형률 사이의 선형 관계를 보여주며, 이러한 결과로 인간 표피의 신축성이 75%인 점을 고려하면 제조된 하이드로겔이 인공 피부로 활용 가능함을 시사한다. 스트레칭과 풀림을 통해 반응 및 회복 시간을 기록하여 도 6의 f로 나타내었으며, 본 발명 샘플의 하이드로겔은 80 ms의 빠른 반응시간과 100 ms의 회복 시간을 나타냈다. 피로 성능은 도 6의 g로 나타내었으며, 700회 이상의 신장 및 해제 사이클을 수행하여 평가하였다. 도 6의 g를 참고하면 하이드로겔 네트워크가 반복적인 신장 및 해제에도 높은 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 본 발명 샘플의 하이드로겔이 높은 전도성, 빠른 응답 회복 시간, 우수한 피로성능 및 광범위한 변형 감도를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0087] 표피센서에 적용
- [0088] 제조된 하이드로겔을 실제 표피 센서에 적용하여 인간 움직임을 모니터링 하기 위하여 제조된 하이드로겔을 손목, 목, 손가락 및 팔꿈치에 적용하였다. 센서는 제조된 하이드로겔 스트립을 구리 시트로 덮어 제조되었으며, 접착제를 이용하여 다양한 신체 부위에 부착하고 구리선을 전기화학 워크스테이션에 연결하였다. 먼저 하이드로겔을 손목에 부착한 후 실험한 결과를 도 7의 a로 나타내었으며, 손목의 다양한 움직임을 성공적으로 감지함을 확인할 수 있다. 도 7의 b는 하이드로겔을 목에 부착하여 목의 굴곡 움직임에 대한 반응을 나타낸 것이며, c는 단일 각도에서 손가락 움직임, d는 다양한 각도에서 손가락 움직임 e는 단일 각도에서 팔꿈치 움직임, f는 다양한 각도에서 팔꿈치 움직임에 따른 센서의 반응을 도시한 것이다. 도 7을 참고하면, 다양한 각도에서 손가락과 팔꿈치의 복잡한 굽힘 등의 동작을 감지할 수 있음을 확인할 수 있으며, 인간 동작을 모니터링 하는데 높은 신뢰성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0089] 제조된 하이드로겔 센서를 목에 부착한 뒤, 작은 움직임에 대한 모니터링이 가능한지 확인하고 그 결과를 도 8로 나타내었다. a는 “one”이라는 단어 말하기, b는 기침, c는 휘파람 등과 같은 생리활동 시 센서 감도를 도시한 것으로, 다양한 생리적 활동에 정확하게 반응하여 인간의 활동을 명확하게 구분할 수 있음을 확인할 수 있다. 마찬가지로 침 삼키기(d), 물 마시기(e), 풍선껌 씹기(e) 등의 유사하지만 서로 구별되는 생리적 활동을 구별할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 9는 하이드로겔의 필기에 대한 감도를 측정하고 그 결과를 도시한 것이다. 하이드로겔을 두 개의 구리 전극 사이에 끼워 센서를 제조하고 측정 장비를 연결한 뒤, 샘플에 영어 알파벳을 쓰고 센서 측정 결과를 대비하였다. 도 9를 참고하면, 하이드로겔 센서는 a, b, c와 같은 서로 다른 영어 알파벳에 반응할 뿐만 아니라, 알파벳의 반복에도 동일한 반응을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 대소문자 또한 구별할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 Zn-MOF 기반 하이드로겔 센서가 다양한 알파벳, 언어 및 서명을 감지하고 구별하는 탁월한 능력을 가지고 있음을 확인할 수 있으며, 본 발명의 하이드로겔을 모바일, 터치패널 등의 다양한 전자장치에 적용이 가능함을 확인할 수 있다.

[0092] 인공피부 센서에 적용

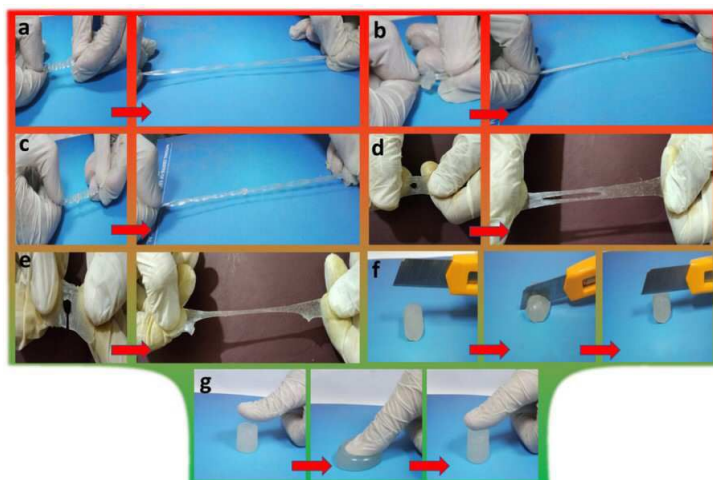
[0093] 도 10은 Z2 하이드로겔을 인공피부 센서에 적용하고 이를 도시한 것이다. 도 10의 a는 하이드로겔 샘플이 적용된 압력에 반응하여 LED의 밝기를 제어하는 것이며, 도 1의 b 내지 c를 통해 저항이 압력의 크기에 반비례하는 것을 확인할 수 있다. 도 10의 d 내지 e는 웨어러블 손목 밴드를 제조한 뒤, 이를 이용하여 손가락의 미묘한 터치를 모니터링하고 이를 도시한 것이다. 이를 통해 다양한 웨어러블 장치에 적용될 수 있음을 확인할 수 있다. 도 10의 f 내지 k는 인공피부 특성을 조사한 것으로, 하이드로겔이 모바일 화면과 원활하고 신속하게 상호작용하며, 정밀한 글씨쓰기, 그림 그리기 등의 활동이 가능함을 확인할 수 있다.

도면

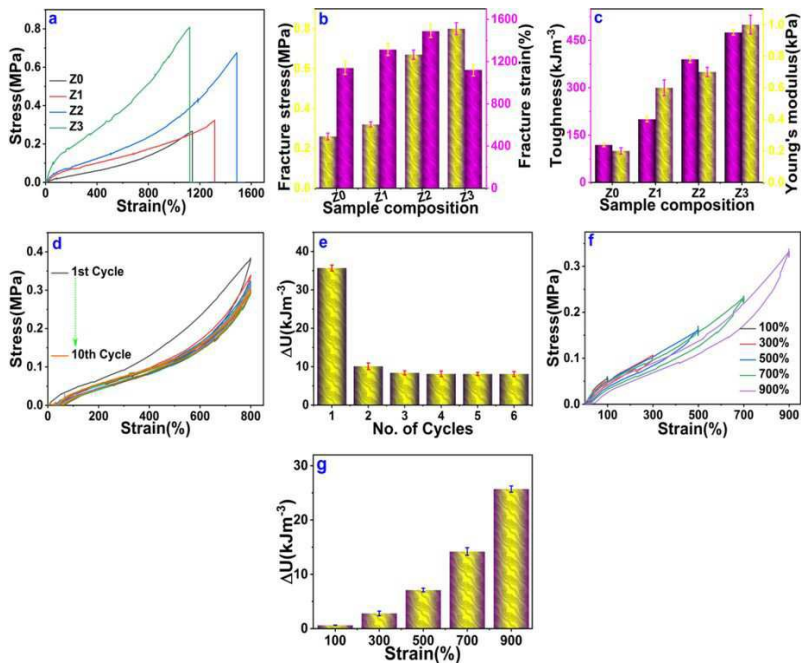
도면1



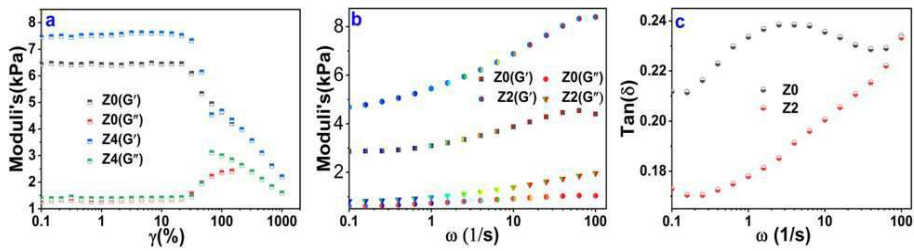
도면2



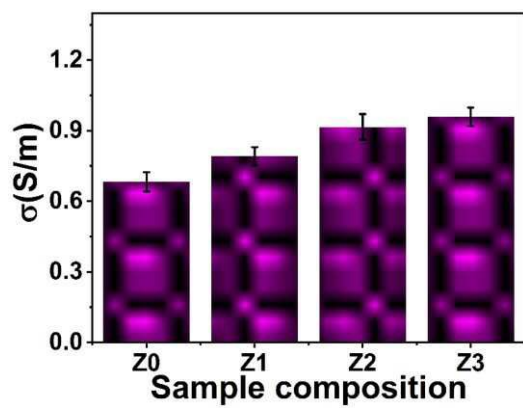
도면3



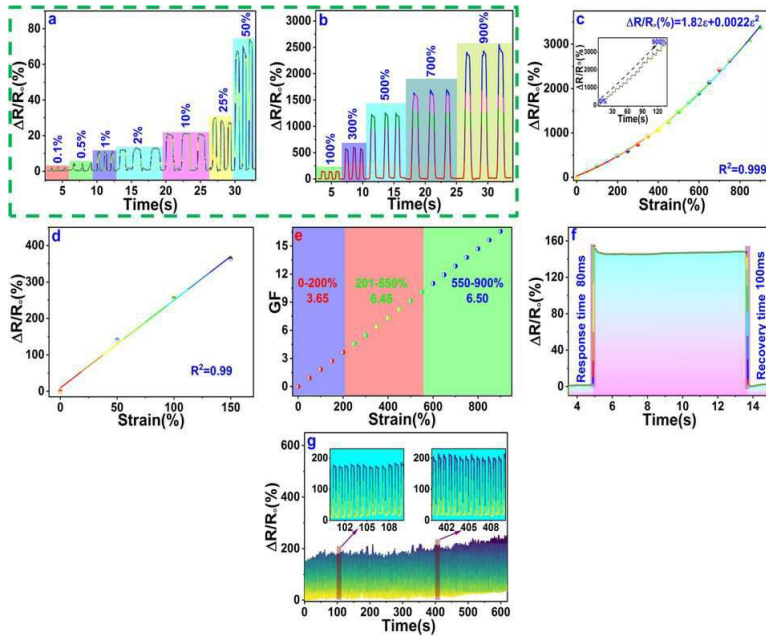
도면4



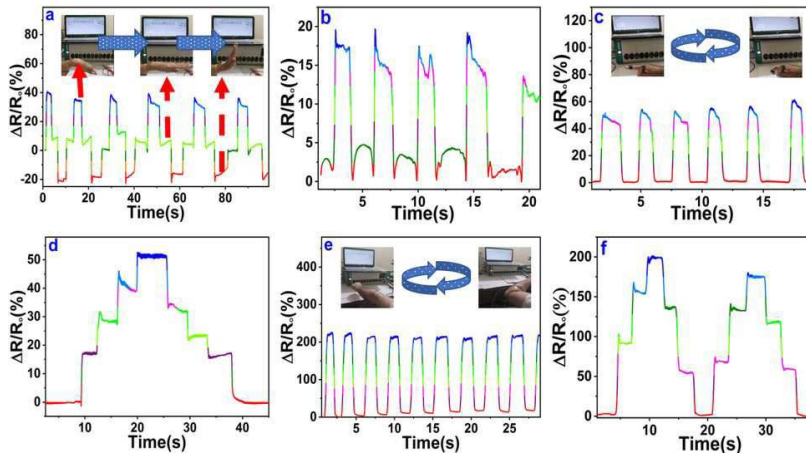
도면5



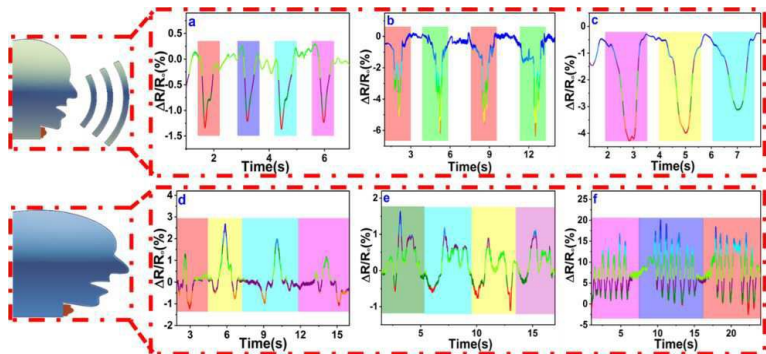
도면6



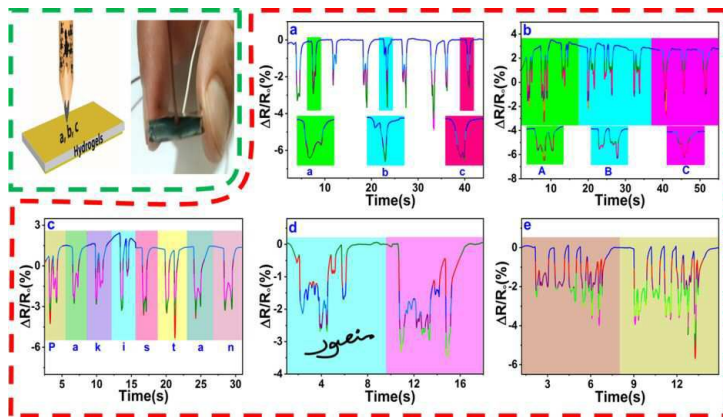
도면7



도면8



도면9



도면10

