



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0066725
(43) 공개일자 2023년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61B 5/11 (2006.01) A61B 5/00 (2021.01)
C09K 9/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61B 5/1116 (2013.01)
A61B 5/1123 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0152007
(22) 출원일자 2021년11월08일
심사청구일자 2021년11월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
하정숙
서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도
곡동, 아카데미스위트)
김정욱
서울특별시 강남구 영동대로 220, 8동 509호 (대
치동, 쌍용아파트)
(74) 대리인
백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 14 항

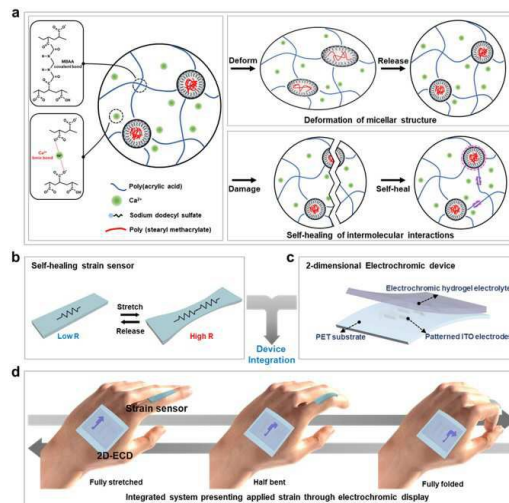
(54) 발명의 명칭 자가치유 하이드로겔을 포함하는 센서, 자가치유 하이드로겔을 포함하는 전기변색소자 및 이
들을 포함하는 웨어러블 디바이스

(57) 요약

본 발명은 자가치유 하이드로겔을 포함하는 센서, 자가치유 하이드로겔을 포함하는 전기변색소자 및 이들을 포함하는 웨어러블 디바이스에 관한 것이다.

본 발명의 웨어러블 디바이스에 포함된 자가치유 하이드로겔은 다중 가교 네트워크를 포함하여 인장강도가 뛰어나고 상온에서의 높은 자가 치유 효율과 형태 수복력을 나타낸다. 상기 하이드로겔은 인장 센서 및 전기변색소자에 모두 활용되며, 이들이 포함된 웨어러블 디바이스는 디바이스 착용자의 관절의 구동 상태를 시각화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61B 5/1126 (2013.01)

A61B 5/6801 (2013.01)

A61B 5/742 (2021.01)

C09K 9/02 (2013.01)

A61B 2562/0261 (2013.01)

A61B 2562/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711140952
과제번호	2019R1A2B5B03069545
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전기적으로 연결된 인장 센서 및 전기변색소자를 포함하는 웨어러블 디바이스로서,
 상기 인장 센서는 제1 하이드로겔이고,
 상기 전기변색소자는
 제1 기관;
 제1 기관 상에 설치된 다중 선형 전극; 및
 상기 다중 선형 전극 상에 위치하는 제2 하이드로겔을 포함하고,
 상기 제2 하이드로겔은 상기 제1 하이드로겔에 전기변색물질이 적용된 것인,
 웨어러블 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 하이드로겔 및 제2 하이드로겔은 자가 치유 특성을 갖는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서,
 제1 하이드로겔은 제1 블록; 및 제2 블록;을 포함하는 블록 공중합체를 포함하며,
 제1 블록은 아크릴산, 아크릴아마이드, 비닐 아세테이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고
 제2 블록은 스테아릴 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아마이드, 뷰틸 메타크릴레이트 및 옥타데실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고
 상기 블록 공중합체는 가교제에 의해 가교되는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하이드로겔 내에서 미셀 구조로 존재하는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 5

제3항에 있어서, 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, CaCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , Ca_2NO_3 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 6

제1항에 있어서,
 제1 기관은 각각 폴리파라자일틸렌(poly(p-xylylene)), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinyl pyrrolidone), PVP), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 인듐 주석 산화물이 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르술포(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아릴

레이트(polyallylate), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 트리 아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(celluloseacetate propinoate), SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 및 Ta_2O_5 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 7

제1항에 있어서, 전기변색물질은 메틸 비올로젠 다이아이오다이드, 에틸 비올로젠 다이아이오다이드, 하이드로 퀴논, WO_3 , V_2O_5 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스.

청구항 8

(a) 제1 하이드로겔을 제조하는 단계;

(b) 제1 하이드로겔에 전기변색물질을 적용하여 제2 하이드로겔을 제조하는 단계;

(c) 전기변색소자를 제조하는 단계;

(d) 제1 하이드로겔 및 전기변색소자를 전기적으로 연결하는 단계를 포함하고,

상기 (a) 단계는

(a-1) 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액을 제공하는 단계;

(a-2) 단량체 A 및 단량체 B를 첨가하고 중합하는 단계; 및

(a-3) 가교제를 첨가하는 단계;를 포함하고,

상기 단량체 A는 아크릴산, 아크릴아마이드, 비닐 아세테이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 단량체 B는 스테아릴 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아마이드, 뷰틸 메타크릴레이트 및 옥타데실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 (c) 단계는

(c-1) 제1 기판을 제공하는 단계;

(c-2) 제1 기판 상에 다중 선형 전극을 설치하는 단계; 및

(c-3) 다중 선형 전극 상에 제2 하이드로겔을 위치시키는 단계;를 포함하고,

상기 전기적으로 연결된 제1 하이드로겔은 인장 센서인 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법,

웨어러블 디바이스의 제조 방법,

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 하이드로겔 및 제2 하이드로겔은 자가 치유 특성을 갖는 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액 내의 염화나트륨의 몰 농도는 0.2 M 내지 0.8 M이고

소듐 도데실 설페이트의 농도는 0.1 g/ml 내지 2.0 g/ml인 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, CaCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , Ca_2NO_3 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서

선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

제1 기판은 제2 기판 및 제3 기판은 각각 폴리파라자일틸렌(poly(p-xylylene)), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinyl pyrrolidone), PVP), 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리아

미드(polyamide), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 인듐 주석 산화물이 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌

나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르술폰(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아릴레이트(polyallylate), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 트리 아세테이트(cellulose triacetate),

셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(celluloseacetate propinoate), SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 및 Ta_2O_5 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 전기변색물질은 메틸 비올로겐 다아이오다이드, 에틸 비올로겐 다아이오다이드, 하이드로퀴논, WO_3 , V_2O_5 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된, 웨어러블 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가치유 하이드로겔을 포함하는 센서, 자가치유 하이드로겔을 포함하는 전기변색소자 및 이들을 포함하는 웨어러블 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 인체에 부착 가능한 형태로 연구되는 웨어러블 기기의 내구성과 경제성을 높이기 위한 자가 치유 성능을 가진 소자에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 자가 치유 소자란, 물리적인 외력에 의해 생기는 흠집이나 파단을 물리적인 접촉을 통해 수복하는 특징을 가진 자가 치유 물질을 기반으로 하는 소자를 의미하며, 이를 통해 소자의 수명과 구동 안정성을 높일 수 있다. 자가 치유 소자의 성능을 높이기 위해서는 충분한 기계적 물성과 자가 치유 특성을 가진 자가 치유 고분자의 합성이 필요하며, 적절한 전도성 물질과의 응용 및 소자 디자인이 필요하다.

[0003] 자가 치유 물질은 실제 일상생활에서 자주 파손될 수 있는 전자소자의 수명을 높일 수 있다는 큰 기대를 받고 있으나, 이를 실제로 실현시키기 위해서는 적절한 성능을 가진 자가 치유 물질과 실제 적용에 적합한 형태의 소자의 개발이 필요하다.

[0004] 선행문헌 Macromol. Symp. 2015, 358, 232-238에서는 미셀 구조를 이용한 친수성/소수성 블록 공중합체를 제작하였고, 계면활성제의 비율에 따른 물성의 변화를 확인하였다.

[0005] 선행문헌 ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 26429-26437에서는 자가 치유 하이드로겔을 이용한 인장센서를 제작하였고, 인체 관절에 부착하여 가해지는 인장력을 이용하여 신체관절의 상태를 확인하였다.

[0006] 선행문헌 Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1707013에서 단일 물질을 이용해 센서 및 에너지 저장장치의 여러 스트레처블 소자를 제작하였고, 연결을 통해 실제 구동을 확인하였다.

[0007] 그러나 상기 문헌에서는 미셀 구조의 하이드로겔 제작뿐만 아니라, 적절한 가교제의 첨가를 통한 물성 확보 및 자가 치유 특성 확보 등의 결과는 찾아보기 어려웠고, 이를 바탕으로 각 소자들을 실제로 연결하여 착용자의 신체에 부착시 각 소자가 구동하는지는 확인해보지 않았다는 한계가 존재한다.

[0008] 이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 한계점을 극복하기 위하여 계면활성제 소듐 도데실 설페이트 (Sodium Dodecyl Sulfate)를 이용하여 아크릴산 (Polyacrylic acid) 및 스테아릴 메타크릴레이트 (sterayl acrylate)의 블록 공중합체를 기반으로 한 높은 자가 치유 특성과 형태 수복력을 지닌 자가 치유 하이드로겔을 개발하였으며, 이를 바탕으로한 자가 치유 인장센서, 전기변색소자를 제작하였고, 이를 아두이노 마이크로 컨트롤러를 사용하여 하나의 시스템으로 전기적 연결하고 인체에 부착하여 인체 관절의 구동 상태를 시각적으로 표현할 수 있는 웨어러블 디바이스를 개발하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Macromol. Symp. 2015, 358, 232-238
 (비특허문헌 0002) ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 26429-26437
 (비특허문헌 0003) Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1707013

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 다중 가교 네트워크를 포함하여 인장강도가 뛰어나고 상온에서의 높은 자가 치유 효율과 형태 수복력을 나타내는 웨어러블 디바이스에 포함된 자가치유 하이드로겔과, 인장 센서 및 전기변색소자에 모두 활용되는 하이드로겔과, 착용자의 관절의 구동 상태를 시각화 할 수 있는 웨어러블 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 실시예에 따른 웨어러블 디바이스는
- [0013] 전기적으로 연결된 인장 센서 및 전기변색소자를 포함하는 웨어러블 디바이스로서,
- [0014] 상기 인장 센서는 제1 하이드로겔이고,
- [0015] 상기 전기변색소자는
- [0016] 제1 기관;
- [0017] 제1 기관 상에 설치된 다중 선형 전극; 및
- [0018] 상기 다중 선형 전극 상에 위치하는 제2 하이드로겔을 포함하고,
- [0019] 상기 제2 하이드로겔은 상기 제1 하이드로겔에 전기변색물질이 적용된 것인,
- [0020] 웨어러블 디바이스이다.
- [0021] 이하, 상기 웨어러블 디바이스에 대해 하기에 상세히 설명한다.
- [0022] 본 발명의 웨어러블 디바이스는 전기적으로 연결된 인장 센서 및 전기변색소자를 포함한다. 웨어러블 디바이스에 전기적으로 연결된 인장 센서는 제1 하이드로겔로서, 제1 하이드로겔이 신장되거나 수축됨에 따른 저항 변화로 인장 여부를 확인할 수 있다 (도 1의 b 참조). 웨어러블 디바이스에 전기적으로 연결된 전기변색소자는 인장 센서와 전기적으로 연결되어 인장 센서로부터 전달된 전기적 신호를 시각화할 수 있다 (도 1의 c 참조). 상기

인장 센서 및 전기변색소자는 전기적으로 연결되어 착용자의 구동상태를 센서로 인식하고 이를 전기변색소자 상에 시각화할 수 있다 (도 1의 d 참조).

- [0023] 상기 제1 하이드로겔은 제1 블록 및 제2 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하며,
- [0024] 제1 블록은 아크릴산, 아크릴아마이드, 비닐 아세테이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고,
- [0025] 제2 블록은 스테아릴 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아마이드, 뷰틸 메타크릴레이트 및 옥타데실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고,
- [0026] 상기 블록 공중합체는 가교제에 의해 가교되는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 제1 블록은 친수성 단량체를 포함하는 것일 수 있으며, 제한되지 않는 일 예시에서 바람직하게는 아크릴산이다. 상기 제2 블록은 소수성 단량체를 포함하는 것일 수 있으며, 제한되지 않는 일 예시에서 바람직하게는 스테아릴 메타크릴레이트이다.
- [0028] 상기 친수성 제1 블록 및 소수성 제2 블록의 특성으로 인해 상기 블록 공중합체는 하이드로겔 내에서 미셀 구조로 존재할 수 있다.
- [0029] 이로 인해, 상기 하이드로겔에 물리적 손상이 가하더라도 미셀 구조가 회복됨에 따라 상기 인장센서에 포함된 제1 하이드로겔 및 전기변색소자에 포함된 제2 하이드로겔은 자가 치유 특성을 갖는 것일 수 있다. (도 1의 a 참조)
- [0030] 상기 가교제는 제1 하이드로겔 및 제2 하이드로겔 내에 존재하는 미셀 형태의 블록 공중합체를 가교시키는 역할을 수행하며, N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, CaCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , Ca_2NO_3 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직한 일 예시에서, 상기 가교제는 CaCl_2 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드의 조합이다.
- [0031] 상기 전기변색소자에 포함되는 제1 기판은 각각 폴리파라자일틸렌(poly(p-xylylene)), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinyl pyrrolidone), PVP), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아
- [0032] 미드(polyamide), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 인듐 주석 산화물이 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌
- [0033] 나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르술폰(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아릴레이트(polyallylate), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 트리 아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(celluloseacetate propinoate), SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 및 Ta_2O_5 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것이나 이에 제한되지 않는다. 바람직한 일 예시에서, 상기 제1 기판은 인듐 주석 산화물이 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트이다.
- [0034] 상기 제2 하이드로겔 내에 적용되는 전기변색물질은 이 분야 통상의 기술자가 웨어러블 디바이스에 사용하고자 요구되는 전기변색 특성에 따라 적절한 임의의 전기변색물질을 사용할 수 있다. 상기 전기변색물질은 메틸 비올로겐 다이아이오다이드, 에틸 비올로겐 다이아이오다이드, 하이드로퀴논, WO_3 , V_2O_5 , 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 일 예시에서, 상기 전기변색물질은 에틸 비올로겐 다이아이오다이드 및 하이드로퀴논의 조합이다. 상기 적용방식의 바람직한 일 예시는 제1 하이드로겔을 전기변색물질이 포함된 용액 내에 함침시키는 것이다.
- [0035] 본 발명에서는 또한,
- [0036] (a) 제1 하이드로겔을 제조하는 단계;
- [0037] (b) 제1 하이드로겔에 전기변색물질을 적용하여 제2 하이드로겔을 제조하는 단계;
- [0038] (c) 전기변색소자를 제조하는 단계; 및

- [0039] (d) 제1 하이드로겔 및 전기변색소자를 전기적으로 연결하는 단계를 포함하고,
- [0040] 상기 (a) 단계는
- [0041] (a-1) 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액을 제공하는 단계;
- [0042] (a-2) 단량체 A 및 단량체 B를 첨가하는 단계; 및
- [0043] (a-3) 가교제를 첨가하는 단계;를 포함하고,
- [0044] 상기 단량체 A는 아크릴산, 아크릴아마이드, 비닐 아세테이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,
- [0045] 상기 단량체 B는 스테아릴 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아마이드, 뷰틸 메타크릴레이트 및 옥타데실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,
- [0046] 상기 (c) 단계는
- [0047] (c-1) 제1 기판을 제공하는 단계;
- [0048] (c-2) 제1 기판 상에 다중 선형 전극을 설치하는 단계; 및
- [0049] (c-3) 다중 선형 전극 상에 제2 하이드로겔을 위치시키는 단계;를 포함하고,
- [0050] 상기 전기적으로 연결된 제1 하이드로겔은 인장 센서인 것인, 웨어러블 디바이스의 제조 방법을 제공한다.
- [0051] 상기 웨어러블 디바이스의 제조 방법은 (a) 제1 하이드로겔을 제조하는 단계; (b) 제1 하이드로겔에 전기변색물질을 적용하여 제2 하이드로겔을 제조하는 단계; (c) 전기변색소자를 제조하는 단계; 및 (d) 제1 하이드로겔 및 전기변색소자를 전기적으로 연결하는 단계를 포함한다.
- [0052] 상기 웨어러블 디바이스의 제조 방법은 앞서 설명한 웨어러블 디바이스를 제조하는 방법에 대한 설명이다. 웨어러블 디바이스의 제조 방법을 표현하는 용어에 있어서, 앞서 웨어러블 디바이스를 이루는 구성 성분에 대한 정의와 동일하게 사용된 용어는 특별한 언급이 없는 한 동일하게 정의된다. 예를 들어, 웨어러블 디바이스의 제조 방법을 표현하는 데에 사용된 용어 제1 하이드로겔, 전기변색소자, 가교제, 제1 기판, 다중 선형 전극, 제2 하이드로겔 등의 용어는 앞서 정의한 것과 동일하게 정의된다.
- [0053] 상기 (a-1) 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액을 제공하는 단계에서, 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액 내에 포함된 소듐 도데실 설페이트와 염화나트륨 수용액의 농도에 따라 제1 하이드로겔 내에 생성되는 고분자 미셀 구조의 크기가 상이할 수 있다.
- [0054] 상기 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액 내의 염화나트륨의 몰 농도는 0.2 M 내지 0.8 M이고
- [0055] 소듐 도데실 설페이트의 농도는 0.1 g/ml 내지 2.0 g/ml인 것일 수 있다.
- [0056] 바람직한 일 예시에서, 상기 소듐 도데실 설페이트가 용해된 염화나트륨 수용액 내의 염화나트륨의 몰 농도는 0.5 M이고
- [0057] 소듐 도데실 설페이트의 농도는 0.3 g/ml 내지 1.4 g/ml인 것일 수 있다.
- [0058] 상기 단량체 A는 앞서 설명한 상기 제1 블록에 포함되는 친수성 단량체에 대응된다. 상기 단량체 A는 제한되지 않는 일 예시에서 바람직하게는 아크릴 산이다. 상기 단량체 B는 앞서 설명한 상기 제2 블록에 포함되는 소수성 단량체에 대응되며, 상기 단량체 B는 제한되지 않는 일 예시에서 바람직하게는 아크릴 산이다. 상기 단량체 A 및 단량체 B에 의해 중합되는 중합체는 블록 공중합체인 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명에서는 또한, 상기 제조방법으로 제조한, 웨어러블 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0060] 본 발명의 웨어러블 디바이스에 포함된 자가치유 하이드로겔은 다중 가교 네트워크를 포함하여 인장강도가 뛰어나고 상온에서의 높은 자가 치유 효율과 형태 수복력을 나타낸다. 상기 하이드로겔은 인장 센서 및 전기변색소자에 모두 활용되며, 이들이 포함된 웨어러블 디바이스는 디바이스 착용자의 관절의 구동 상태를 시각화할 수 있다.
- [0061] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과

과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 자가 치유 하이드로겔과 하이드로겔 기반 소자의 모습을 나타낸 모식도이다.

도 2는 가교제의 농도에 따른 하이드로겔의 극한인장률 및 극한인장강도, 자가 치유 효율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 하이드로겔의 구성요소의 유무에 따른 유변학적 특성 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 하이드로겔의 압축/인장 응력 그래프, 로딩-언로딩 그래프, 유변학적 특성 그래프 및 자가 치유 효율 그래프 및 실제 하이드로겔의 인장 및 압축 후의 형상 복원을 보여주는 시각적 사진이다.

도 5는 하이드로겔 기반 인장센서의 인장에 따른 전기적 응답을 나타낸 그래프 및 자가 치유 이후 동일 시험을 반복하였을 때의 응답을 나타낸 그래프이다.

도 6는 2D-ECD의 개략적 모식도, 순환 불타메트리, 변색에 따른 투과도 변화 및 가해진 전하 밀도에 따른 흡광도(absorbance) 변화를 나타낸 그래프와 실제 다중 전극에 전압을 가했을 때 각 전극의 변색을 나타낸 시각적 이미지이다.

도 7은 이차원 전기변색소자의 투과도 변화를 보이기 위해 ECD 하단에 문서를 놓고 변색을 일으켰을 때 투과도를 시각적으로 보인 이미지이다.

도 8은 두 소자를 아두이노 회로를 이용하여 연결한 뒤 손가락의 접촉에 따라 변색되도록 구동하는 소자의 모습을 나타낸 사진과, 각 소자를 모두 절단 후 자가치유 한 뒤에도 구동하는 모습을 나타낸 사진이다.

도 9는 제작된 소자의 전기적 연결을 간단히 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다. 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하였다.

재료

소듐 도데실 설페이트 (98.5%), 염화나트륨 (99%), 스테아릴 메타크릴레이트 (95%), 아크릴산 (99%), 테트라메틸에틸렌디아민 (99.5%), N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드 (99%), 염화칼슘 (97%), 과황산암모늄 (98%), 에틸 비올로겐 디아이오다이드 (99%), 및 하이드로퀴논 (99%)을 Sigma-Aldrich에서 구하였고 정제없이 사용하였다.

실시예

실시예 1. 인장 센서 및 전기변색소자를 포함하는 웨어러블 디바이스의 제조

(1) 다중 가교 자가 치유 하이드로겔의 합성

10ml 의 0.5 M NaCl 수용액 당 SDS 0.7g을 첨가하여 SDS/NaCl 복합 수용액을 혼합한 뒤, 완전히 용해되어 섞일 때까지 65° C로 가열하며 용해하였다. 그 후, 9.06 ml의 SDS/NaCl 수용액을 채취한 뒤 0.11 ml의 스테아릴 메타크릴레이트, 0.94 ml의 아크릴산을 넣은 후 50° C에서 가열하며 혼합시켰다. 1시간 후 25μL의 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine), N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드 (N,N'-methylenebisacrylamide) 3.5 mg, 염화칼슘 1.5 mg, 및 0.1 mL의 8% (w/v) 과황산 암모늄 수용액을 첨가한 뒤 30분간 혼합시켰다. 그 후, 제작된 수용액을 필요한 만큼 플라스틱 틀에 넣은 뒤 잘 밀봉하고, 16시간동안 65° C 오븐에 넣어 양생하였다.

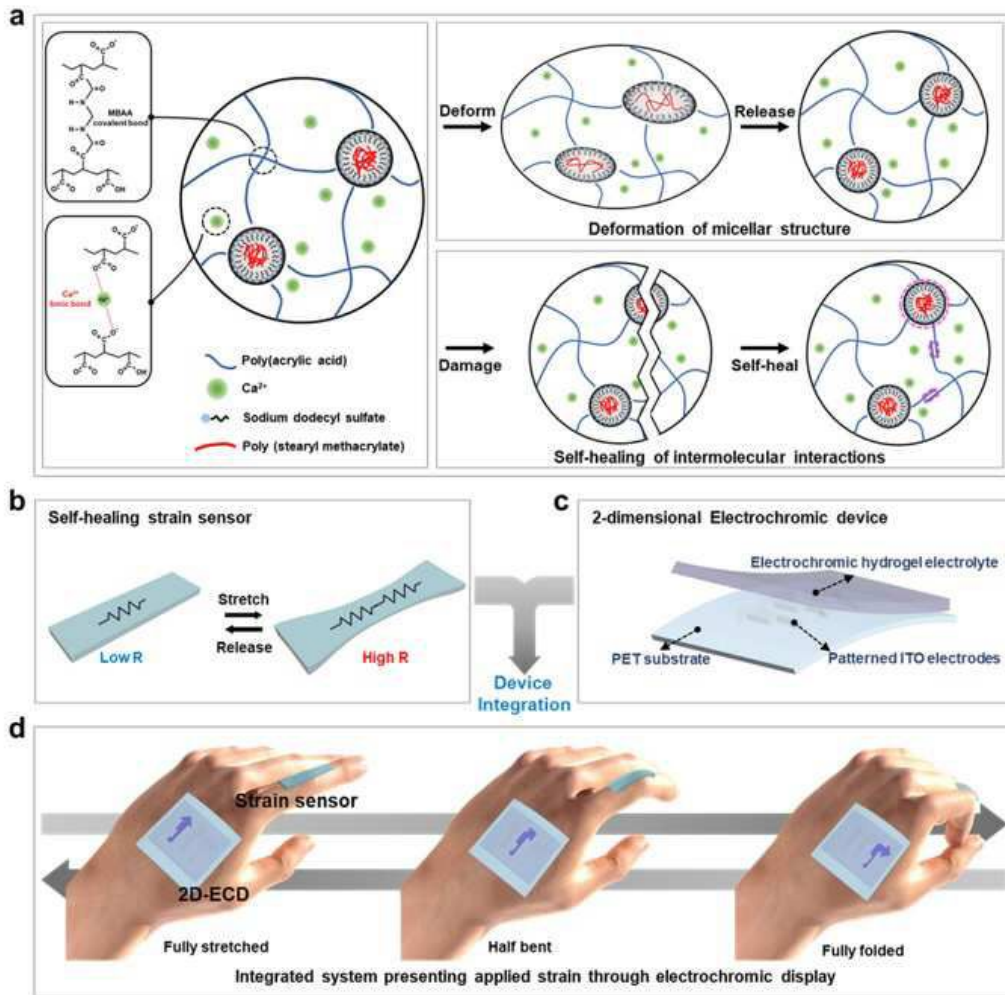
- [0072] (2) 화학적 에칭을 통한 PET/ITO 전극 제작
- [0073] 시중에서 판매되는 PET/ITO 전극을 포토리소그래피를 통해 패터닝하였고, 10 % HCl 과 아연 분말을 이용해 식각 공정을 진행하여 여러 전극이 패터닝된 전극을 제작하였다.
- [0074] (3) 자가 치유 인장 센서 및 자가 치유 전기변색소자의 제작
- [0075] 상기 제작한 자가 치유 하이드로겔을 $0.5 \times 1.0 \times 3.0 \text{ cm}^3$ 의 형태로 절단한 뒤 인장센서로 사용하였다. 이차원 전기변색소자 (2D-ECD)로 사용하기 위해 SDS/NaCl 용액 1 mL에 에틸 비올로겐 다이아이오다이드 (ethyl viologen diiodide) 63 mg 와 하이드로퀴논 (Hydroquinone) 6.25 mg를 녹인 용액을 MCNH가 제작된 틀에 부어준 뒤, 다시 밀봉하여 65° C 오븐에서 다시 16시간동안 함침시켜, 이온들이 하이드로겔 내부에 충분히 침투하도록 하였다. 제작된 하이드로겔과 상기 제작된 PET/ITO 전극을 결합하여 이차원 전기변색소자로 이용하였다. 그 후 제작된 인장 센서와 전기변색소자를 아두이노회로로 전기적으로 연결하여 웨어러블 디바이스를 완성하였다.
- [0077] 실시예 2. 하이드로겔의 극한인장률 및 극한인장강도, 자가 치유 효율의 변화 분석
- [0078] 가교제의 농도에 따른 하이드로겔의 극한인장률 및 극한인장강도, 자가 치유 효율의 변화를 분석하여 도 2에 나타내었다. 0.15 mg/mL의 고정 농도의 CaCl_2 에서 N',N'-메틸렌비스아크릴아마이드 (N',N'-methylenebisacrylamide, MBAA)의 농도를 0에서 0.5 mg/mL로 증가시켰다. MBAA가 없는 시료의 경우 거의 액체와 같은 상을 나타내어 성형 후 형태를 유지하지 못하는 것이 불가능하였다. MBAA가 0.1mg/mL보다 큰 샘플의 경우, 파단 시 변형률(strain)은 MBAA 농도가 증가함에 따라 4151%에서 1101%로 감소하였으며, 파단 시 인장 강도는 1.85kPa에서 21.20kPa로 증가하였다. 이 결과는 MBAA가 하이드로겔 사슬의 화학적 가교를 통해 하이드로겔의 강성을 증가시킴을 의미하는 것이다. (도 2a)
- [0079] MBAA 농도가 0.1 mg/mL 미만인 경우, 하이드로겔은 성형된 구조의 붕괴, 크리핑 및 자체 병합과 같은 점성 슬라임 유사 거동을 나타내었다. 그러나 MBAA 농도가 0.2 mg/mL 이상으로 증가하면 MCNH는 2시간 후에도 모양을 유지하였다. MBAA의 화학적 가교결합이 폴리머 사슬 이동성을 감소시켜 분자 간의 동적 상호작용을 방해하기 때문에, 자가 치유 효율은 MBAA 0.4mg/mL에서 73.9%의 가장 낮은 값으로 점차 감소하였다. (도 2b)
- [0080] 또한 MBAA 농도가 0.3 mg/mL로 고정되는 동안 CaCl_2 농도를 0에서 0.25 mg/mL까지 변화시키면서 파단시 인장 강도를 변화시켰다. MBAA와 달리 변형률과 파단시 인장 강도는 CaCl_2 농도 0.15 mg/mL에서 최대값으로 각각 14.5 kPa 및 2092%의 최대값을 나타냈으며, 이후 CaCl_2 농도 0.25 mg/mL에서 점차적으로 각각 11.7 kPa 및 1557%로 점차 감소하였다. (도 2c)
- [0081] MCNH의 자가 치유 효율은 CaCl_2 농도에 따라 증가했다. 54.4%의 자가 치유 효율은 0.05mg/mL의 CaCl_2 에서 관찰되었으며, CaCl_2 가 0.2mg/mL까지 추가로 증가하면서 83% 근방에서 정체기가 관찰되었다 (도 2d)
- [0083] 실시예 3. 하이드로겔의 유변학적 특성 분석
- [0084] 하이드로겔의 구성요소의 유무에 따른 유변학적 특성 변화를 나타낸 그래프를 도 3에 나타내었다. 탄성 및 점성 특성에 해당하는 저장 모듈러스(G') 및 손실 모듈러스(G'')는 가교 구성 요소의 다양한 조합을 가진 MCNH와 대응되는데, 독특하게 다른 점탄성 거동을 묘사한다. MBAA가 고분자 사슬 간의 공유 가교를 통해 탄성 특성을 향상시켜 기계적 탄성 특성을 저하시키기 때문에, MBAA가 없으면 저주파 영역에서 G' 가 G'' 보다 작아졌다. (도 3b) CaCl_2 가 제거되었을 때, 유변학적 특성의 유의한 변화는 관찰되지 않았다. (도 3c) 그러나 SDS를 제거하면 계면활성제가 없으므로 친수성 PAAC층과 소수성 폴리(스테아릴메타크릴레이트)층으로 이루어진 이중층 하이드로겔이 합성되었다. 따라서 G' 와 G'' 가 모두 크게 감소했다. 특히, G'' 는 SDS가 있는 하이드로겔의 1/10로 감소했다. 이것은 하이드로겔에 가해지는 응력을 분산시킬 수 있는 미셀 구조의 제거에 기인한 것이다. (도 3d)
- [0086] 실시예 4. 하이드로겔의 압축강도 및 인장강도 및 자가치유 효율 분석
- [0087] 하이드로겔의 압축/인장 응력 관계, 로딩-언로딩 관계, 유변학적 특성 및 자가 치유 효율 분석 결과를 도 4에

나타내었다.

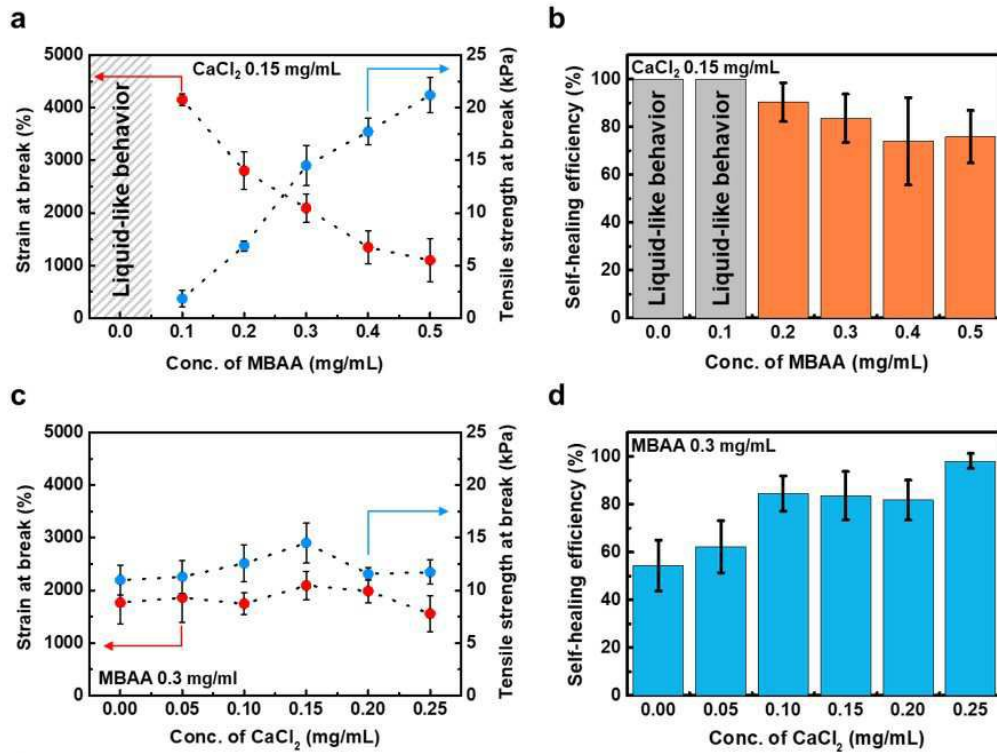
- [0088] MCNH를 90% 압축했을 때 약 7.46 MPa의 최대 압축강도를 얻었고 (도 4a), 파단 인장강도는 2143% 신장시켰을 때 16.6 kPa이었는데 (도 4b), 이는 합성된 MCNH의 변형성이 높음을 입증하는 것이다. G'는 전체 주파수 영역에서 G''보다 높게 측정되었으며, 이는 점성 거동보다 탄성 거동이 하이드로겔 네트워크를 지배함을 의미한다. (도 4d)
- [0089] 하이드로겔은 상기 언급한 바와 같이 주로 미셀의 재형성과 Ca^{2+} 기반의 이온 결합으로 인해 손상된 부위와 접촉한 후 자체적으로 자가 치유된다. 치유 과정에서 얻은 변형률-응력 곡선은 치유 시간이 진행됨에 따라 거의 깨끗한 하이드로겔의 시간 의존적 회복을 의미한다. (도 4e) 1시간의 치유 후 평균 자가 치유 효율은 48.2%로 관찰되었으나, 8시간 후 83.5%로 점차 증가했다. (도 4f) 이러한 자가 치유 효율의 증가는 접촉 시간에 따른 하이드로겔 매트릭스의 고분자 사슬 사이의 활성화된 동적 결합 수가 증가했기 때문이었다. 소수성 세그먼트가 없는 MCNH의 자가 치유 효율을 측정한 결과, 1시간 후 19.0%, 8시간 후 48.5%로 MCNH보다 훨씬 낮았다.
- [0090] 원래 길이와 비교하여 10%까지 압축하고 최대 320%까지 늘린 후, 하이드로겔은 30초 이내에 변형에서 풀려나면서 원래 모양으로 돌아갔다. 마지막으로 서로 다른 색상의 곰 모양의 MCNH를 순차적으로 절단하여 자가 치유를 위해 8시간 동안 부착한 후, 손상 부위의 자가 치유를 통해 원래 MCNH 속성의 완전한 회복을 확인하기 위해 신장시켰다. 신장 결과 손상 부위는 완전히 회복되었다. (도 4g)
- [0092] 실시예 5. 하이드로겔 기반 인장센서의 인장에 따른 전기적 응답 성능 분석
- [0093] 하이드로겔 기반 인장센서의 인장에 따른 전기적 응답을 나타낸 그래프 및 자가 치유 이후 동일 시험을 반복하였을 때의 응답결과를 분석하여 도 5에 나타내었다.
- [0094] 5.30 Ω 의 측정된 평균 등가 직렬 저항 값으로 하이드로겔의 이온 전도도는 94.3 mS/cm로 추정되었다. 인장 센서는 0.997의 R^2 와 0.83의 GF로 매우 선형적인 전기적 감지 동작을 보여주었다. (도 5a) 단일 위치에서 센서의 2분할을 10회 반복한 후 후속 치유를 수행한 후 적용된 변형에 대한 정규화 저항($\Delta R/R_0$)의 변화를 2회의 치유 주기마다 측정했다. (도 5b 및 5c) 반복적인 손상에도 불구하고 가해진 변형률에 따른 저항 변화와 선형성은 4% 미만의 편차로 원래 센서와 유사했다. (도 5d)
- [0096] 실시예 6. 2D-ECD의 전기화학적 특성 분석
- [0097] 2D-ECD의 개략적 모식도, 순환 볼타메트리, 변색에 따른 투과도 변화 및 가해진 전하 밀도에 따른 흡광도 (absorbance) 변화를 나타낸 그래프와 실제 다중 전극에 전압을 가했을 때 각 전극의 변색 결과를 도 6에 나타내었다. 1.4V를 초과하는 전압에서 전기 변색 피크가 관찰되었으며, 이는 음극에서 EtV^{2+} 에서 EtV^{+} 로의 착색 감소와 양극에서 EtV^{+} 에서 EtV^{2+} 로의 표백 산화에 할당되었다. (도 6d)
- [0098] 547 nm 파장에서는 77.1%의 투과율을 나타내었고, 1.7V를 인가한 후 15초 이내에 547 nm에서 1%의 현저하게 감소된 투과율로 어두운 보라색으로 바뀌었다. (도 6c) 선형 영역의 착색 효율은 $18.5 \text{ cm}^2/\text{mC}^2$ 로 추정되었다. (도 6d)
- [0100] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구 범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

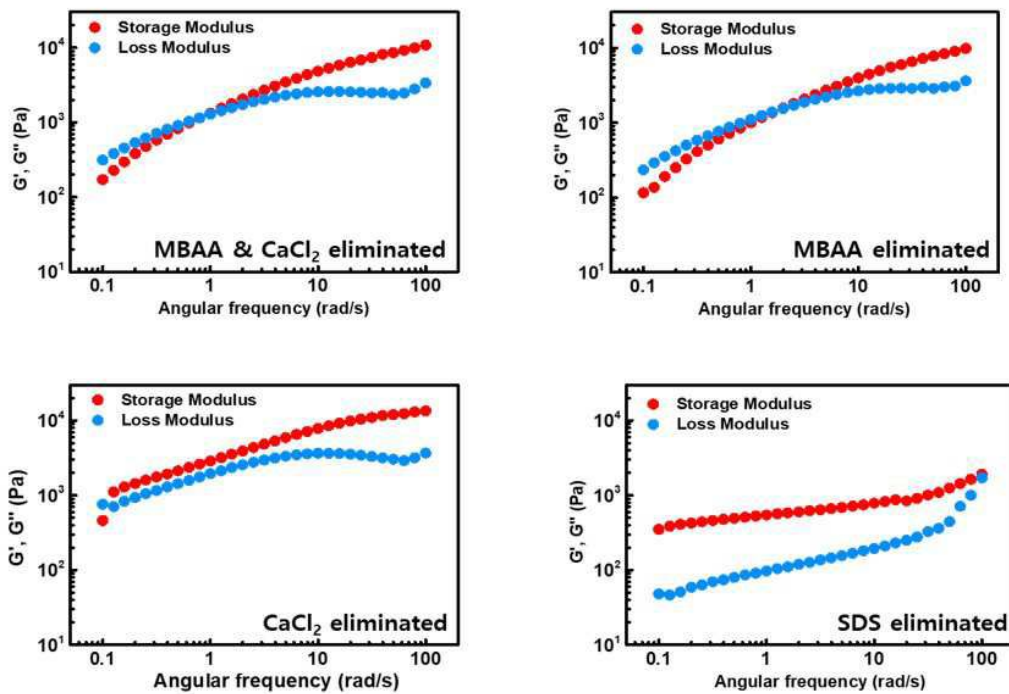
도면1



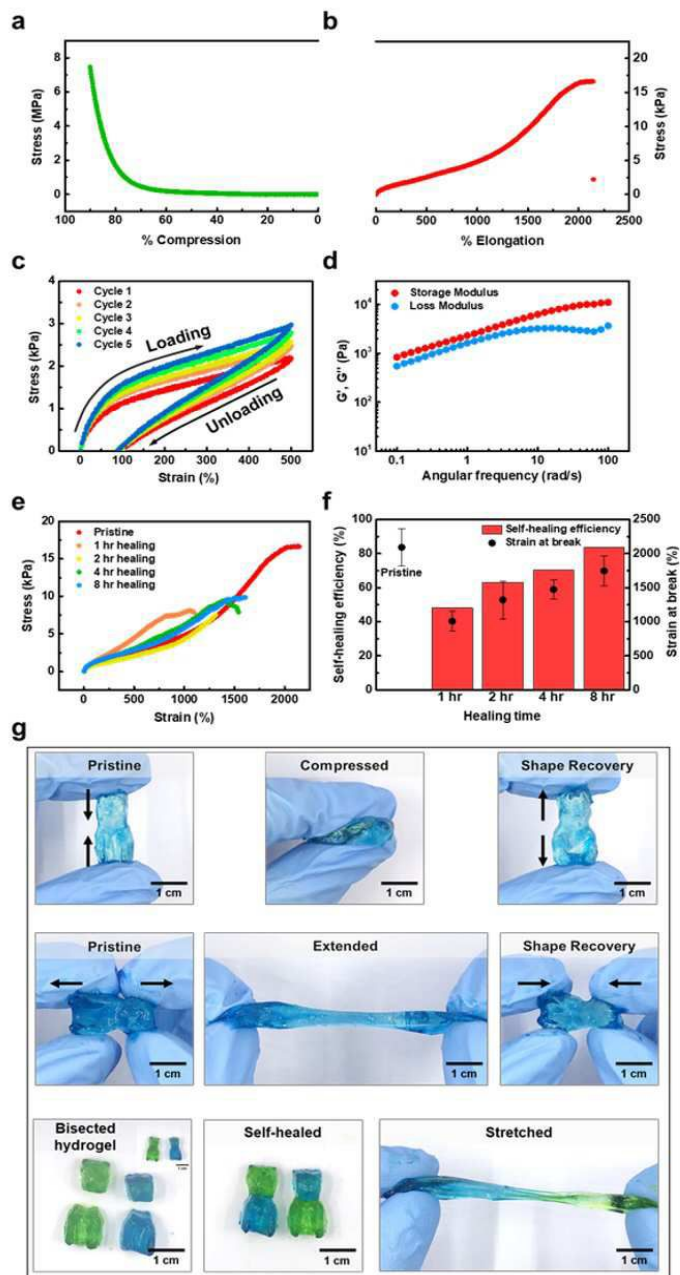
도면2



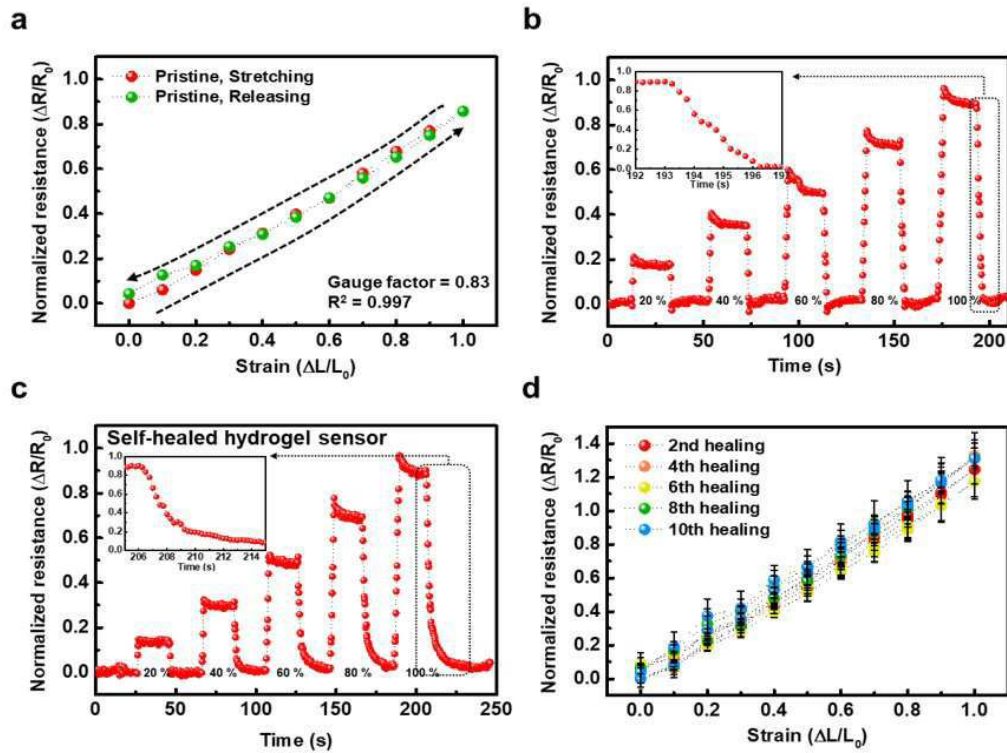
도면3



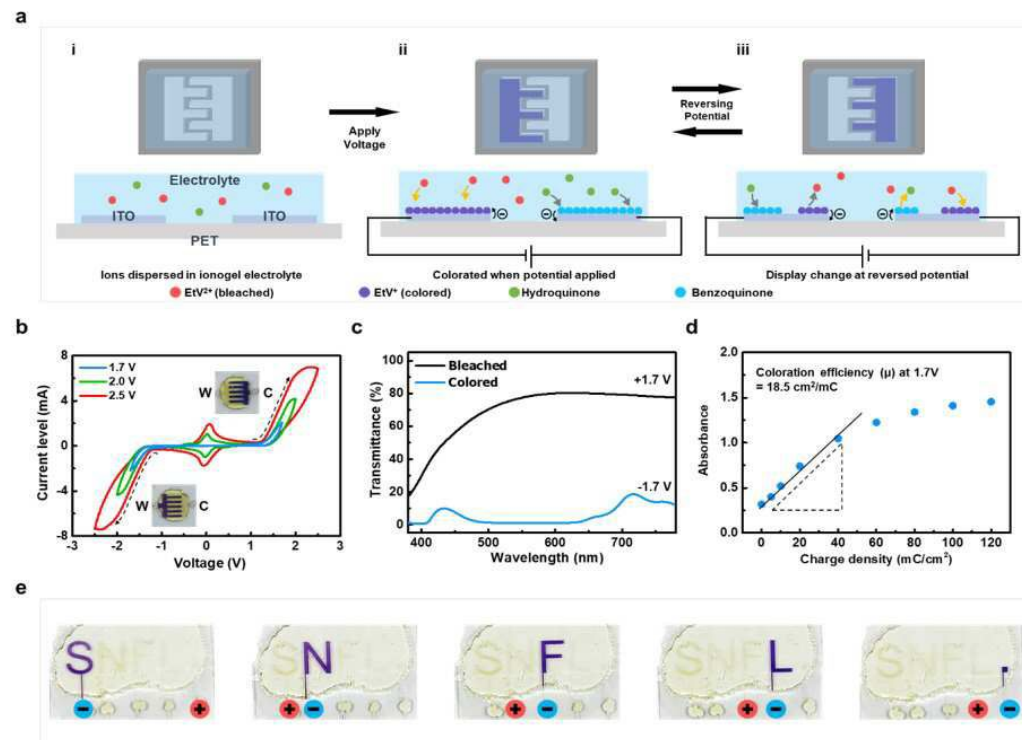
도면4



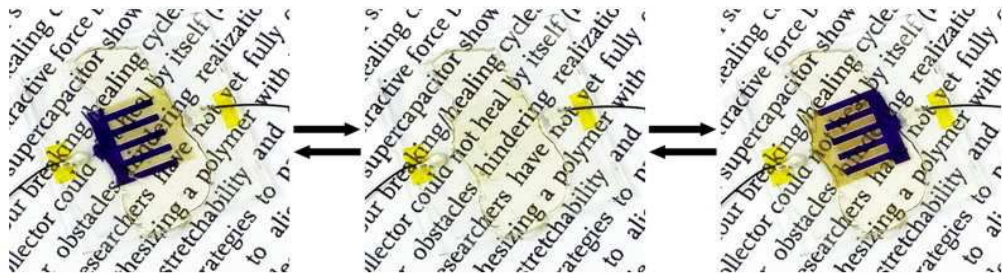
도면5



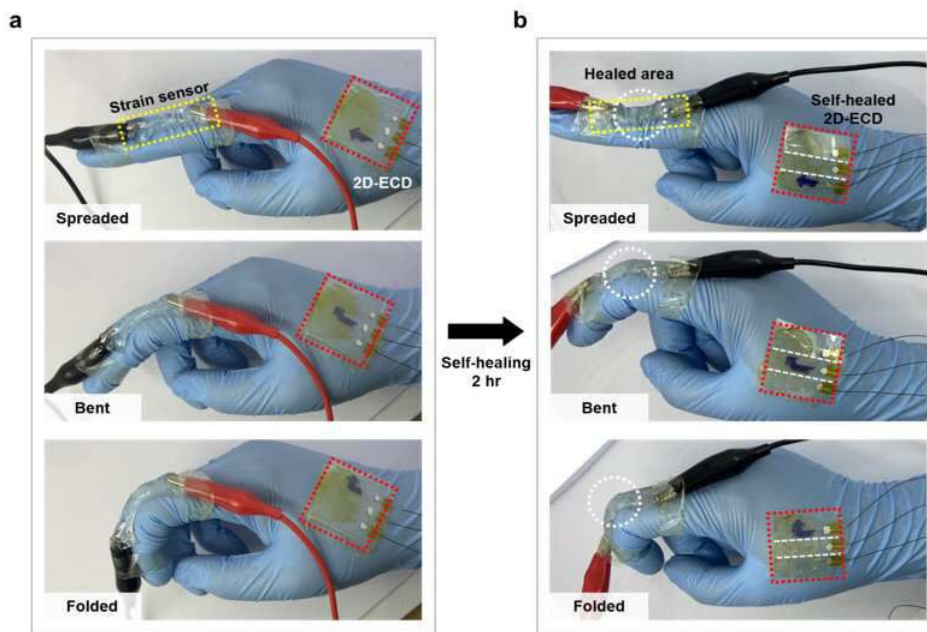
도면6



도면7



도면8



도면9

