



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월10일
(11) 등록번호 10-1804910
(24) 등록일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/3417 (2006.01) B29C 71/02 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/3417 (2013.01)
C08J 3/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0085898
(22) 출원일자 2016년07월07일
심사청구일자 2016년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
Natural melanin composites by layer-by-layer
assembly. Electroactive Polymer Actuators and
Devices. Proc. of SPIE Vol.9430 (2015.04.01)*
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects 434, pp. 118-125 (2013)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
심봉섭
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61 (송도동, 송도더샵 그린에비뉴) 805동 1202호
엄태식
인천광역시 남구 한나루로502번길 88, 드림하이츠2차 501호
우경배
서울특별시 양천구 신목로6길 13, 102동 1202호
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 9 항

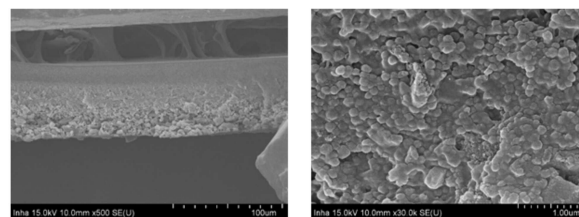
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 높은 전기적 전도성을 가진 조밀한 구조의 생체추출 멜라닌/고분자 복합재와 이의 제조방법

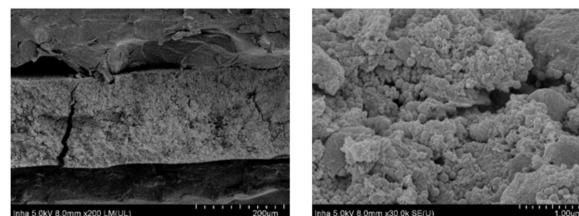
(57) 요약

본 발명은 높은 전기적 전도성을 가지는 멜라닌/고분자 복합재에 관한 것이다. 좀 더 상세하게는, 기존의 방법으로는 낮은 전기적 전도성을 가지는 멜라닌을 고분자물질과 함께 복합재로 제조하여, 조밀한 구조를 가지며, 조밀한 구조가 안정하게 유지가능 하여, 전극소재적 특성이 개선된 멜라닌/고분자 복합재에 관한 것이다. 높은 전기적 전도성과 기계적 안정성을 통해, 신경전극, 생체배터리전극, 바이오센서전극, 친환경 센서전극 등, 다양한 멜라닌 전극으로의 사용가능성과 활용 분야를 확대시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(a) 멜라닌/복합재 필름의 측면 SEM이미지 (좌-저배율, 우-고배율)



(b) 멜라닌 필름의 측면 SEM이미지 (좌-저배율, 우-고배율)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08J 7/08 (2013.01)

C08L 101/12 (2013.01)

C08K 2201/001 (2013.01)

C08L 2203/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 52914-1

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구

연구과제명 생체이식형 3세대 유연전극 나노복합소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

천연 전기적 전도성 물질인 멜라닌을 이용한 전극으로 사용될 수 있는 멜라닌/고분자 복합체로서,

상기 고분자/멜라닌 복합체는 고분자 물질이 용매에 용해된 고분자 용액에 멜라닌을 첨가하여 멜라닌/고분자 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액을 교반한 다음, 상기 교반 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 정지하고 용매를 증발시켜 멜라닌 층과 고분자 층이 서로 다른 층으로 형성되도록 하는 단계를 거쳐 제조된 것으로서, 멜라닌과 수소결합, 반데르발스 결합, 또는 소수성 상호작용을 하는 고분자물질을 지지체로 가지며, 상기 멜라닌/고분자 복합체는 상온에서 측정된 건조상태의 전기적 전도성이 10^{-3} S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 멜라닌은 오징어 먹물, 머리카락, 깃털, 균류 중에서 추출된 멜라닌 및 합성멜라닌 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 합성 멜라닌은 도파민 (dopamine), DHI (5,6-dihydroxyindole), 또는 DHICA (5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid)로부터 합성된 것임을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 물질은, 폴리글리콜라이드 (Polyglycolide, PGA), 폴리-L-락티드 (Poly-L-lactide, PLLA), 폴리-D,L-락티드 (Poly-D,L-lactide, PDLA), 폴리-ε-카프로락톤 (Poly-ε-caprolactone, PCL), 폴리-1,4-디옥산-2-원 (Poly-1,4-dioxane-2-one, PDO), 폴리트리메틸렌카보네이트 (Polytrimethylene carbonate, PTMC), 폴리-β-하이드록시부티레이트 (Poly-β-hydroxybutyrate, PHB), 폴리비닐알코올 (Poly(vinyl alcohol)), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol, PEG), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌이민 (Polyethylenimine), 폴리알릴아민 (Polyallylamine), 폴리다이알릴 디디메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium)), 폴리아크릴산 (Polyacrylic acid, PAA), 폴리우레탄 (Polyurethane, PU), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리에틸렌다이옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

멜라닌/고분자 혼합용액을 제조하고 상기 혼합용액을 교반한 다음, 기공이 존재하는 막에 상기 교반한 혼합용액을 위치시키고 상기 막을 통하여 용매를 분리하여 제조된 것임을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합체.

청구항 6

멜라닌/고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서,

- (a) 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 준비하는 단계;
- (b) 상기 고분자 용액에 멜라닌을 첨가하여 멜라닌/고분자 혼합용액을 제조하는 단계;

(c) 상기 멜라닌/고분자 혼합용액을 교반하는 단계;

(d) 상기 (c) 단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 정치하고 용매를 증발시켜 멜라닌 층과 고분자 층이 서로 다른 층으로 형성된 멜라닌/고분자 복합재를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합재 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계는 기공이 존재하는 막에 상기 (c)단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 위치시키고 상기 막을 통하여 용매를 분리하는 것임을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합재 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계 후의 필름을 소정 온도로 가열하는 열처리 단계를 거치는 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합재 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

열처리 온도는 50~300℃인 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합재 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술분야는 전기적 전도성을 가진 멜라닌 복합재에 관한 것이다. 천연 전도성 물질로 알려진 멜라닌(melanin)을 이용하여 높은 전기적 전도성을 가지는 복합재 필름 및 이의 제조공정에 관한 개발이다. 보다 자세하게는 상용고분자와 전도성 물질인 천연 혹은 합성 멜라닌 나노입자를 사용하여, 기존의 멜라닌 나노입자를 이용한 필름보다 멜라닌 입자들의 조밀한 구조를 가지며, 이를 통해 높은 전도성을 가지는 복합재와 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 인공눈, 인공와우 그리고 인공팔과 같은 다양한 형태의 능동형 인공장기는 장애인들의 장애를 극복하는데 중요한 역할을 할 것으로 기대가 되고 있다. 현재 많은 연구자들이 다양한 형태로 이러한 능동형 인공장기 들을 개발하고 있다. 이들 능동형 인공장기가 보급되기 위해서는 이의 필수 구성요소 중 하나인 생체 이식형 신경전극의 기술개발이 필요하며, 이것이 본 발명의 배경이다. 생체 내 신경과 접합하여 이식되어, 생체가 감각하고, 느끼고, 운동하는 의도를 반영하는 기능을 가진 능동형 인공장기는 신경 접합 부위에 이식 가능한 신경전극을 필요로 한다. 하지만, 신경전극은 소재적 한계로 인하여 생체적합성이 떨어지며, 단기간 작동을 할 지라도, 장기간 신경과 전극 사이의 원활한 신경신호 교환 기능을 수행하지 못한다. 이의 근본적 원인은 신경전극을 구성하는 물질의 생체적합성이 떨어지기 때문인데, 이를 극복하기 위해 신경전극은 전기적 전도성을 가질 뿐만 아니라, 생체적합성을 가진 물질로 구성이 되어야 한다.

[0003] 현재까지 개발되고 사용되고 있는 물질로 구성된 생체 이식전극은 크게 두 가지의 이유로 생체 내에서 장기간 그 기능을 유지하지 못하게 된다. 첫째로 전극 주위로 생체 내 면역반응에 의해 염증이 생기거나, 신경세포 자체가 전극을 피해 이동하는 현상과 같이 생체 이식전극과 신경의 접합이 변형/파괴되는 현상이다. 이러한 현상으로 인해 전극 자체는 분해되지 않더라도 전극은 제 기능을 잃게 된다. 둘째로 전극을 구성하고 있는 물질의 생체 내에서의 전기화학적 혹은 효소적 혹은 생리적 분해현상이다. 생체 내에 불순물로 인식되는 물질이 들어올 경우, 생체 내에 다양한 요소에 의하여 해당 물질은 분해가 일어나게 된다. 따라서 전극은 일정시간이 지나게 되면 그 형태를 유지하지 못하고 분해되게 된다. 이러한 분해는 전극의 기능을 잃는 것뿐만 아니라 분해산물이 생체 내에 잔존하여 여러 가지 문제를 일으킬 수 있다는 문제점이 존재한다.

[0004] 생체 내에서 전극이 제 기능을 유지하기 위해서는 기본적으로 높은 전기적 전도성을 가져야 하며, 동시에 생체적합성을 가지고 있어 면역반응 등이 일어나지 않아야 한다. 또한, 생체 내에서 분해되는데 걸리는 시간을 자율

로이 조정할 수 있어야 한다. 이러한 특성을 부분적으로 만족하여, 현재 생체 전극으로 사용되는 전도성 물질은 탄소재료 (탄소나노튜브, 흑연, 그래핀 등), 귀금속 전기적 전도성 물질 (백금, 금, 티타늄 등)과 일부 전도성 고분자 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 등)이 있다.

[0005] 탄소재료는 높은 전기전도성과 기계적 강도를 가지지만, 생체적합성은 좋지 않은 것으로 알려져 있다.

[0006] 귀금속 물질들은 높은 전기적 전도성을 가지고 있으나, 생체전극으로 사용시 미량의 금속 이온들이 전기화학적 분해를 일으키며, 이는 세포 독성 및 생체 면역반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 또한, 전기화학적 분해가 되면서 생기는 다양한 크기의 입자들은 생체 내에서 흡수되지 않아, 2차의 면역반응을 일으킬 수 있다는 가능성이 있다.

[0007] 전도성 고분자는 생체적합성이 비교적 높다는 보고가 있으나, 생체 내에서 전기화학적 사이클에 따라, 분해가 일어나는 등, 전극으로의 사용 내구성이 낮아 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 금속 촉매, 유기용매 등, 인체에 유해한 물질이 이들의 제조 및 합성과정에서 사용되며, 물질 내에 해당 유해물이 잔류될 가능성이 있어 생체 독성을 유발할 수 있다.

[0008] 또한, 생체 이식형 전극물질의 경우, 생체내 전극의 사용이 끝난 후에 제거를 위한 2차 수술이 필요한 불편함을 가지고 있어, 생체 내에서 일정기간 사용 후에 생분해 혹은 흡수 될 수 있는 천연 혹은 생분해 가능성이 있는 기능성 물질의 개발 필요성이 증대되고 있다.

[0009] 현재, 사용되고 있는 전도성 물질 모두 생체 내에서 사용되는 생체전극으로 사용하기에 다양한 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명에서는 생체유래 전도성 물질 혹은 이와 유사한 구조의 합성 물질을 이용한다. 생체유래 천연 전도성 물질은 생체유래 물질 중 공액백본 (conjugate backbone)을 지니는 물질들 중 전기적 전도성을 가지는 물질들을 의미한다. 대표적인 생체유래 천연 전도성 물질로는 멜라닌(melanin), β -카로틴(β -carotene), 인디고(indigo), 티리안퍼플(Tyrian purple) 등이 존재한다.

[0010] 이들 생체유래 천연 전도성 물질은, 생체 내에 안정하게 존재하는 물질들이기 때문에 앞서 언급한 탄소나노재료, 귀금속 전기적 전도성 물질, 전도성 고분자들에 비하여 높은 생체적합성을 가지고 있으며, 생체 독성이 낮고, 생체 안전성 및 안정성이 높으며, 필요 시에 생체의 독성이 최소화되는 생체분해의 특성을 갖는다. 그러나 이들 생체유래 천연 전도성 물질을 실제 사용할 수 있는 전극 형태로 제조하려는 시도가 있었지만, 이들 물질의 낮은 전도성 때문에, 실제 전극으로의 이용에는 아직 근본적인 한계가 있다. 따라서, 이러한 생체유래 전도성 물질을 전극으로 이용하기 위해, 전기적 특성을 향상시키고자 하는 노력이 활발히 진행 중이다.

[0011] 본 발명에서 이용하는 멜라닌의 경우, 일반적으로 오징어 등의 연체동물의 생체 내에 존재하는 먹물 등에서 추출이 가능하며, 이들 오징어 먹물에서 추출한 멜라닌은 100 nm ~ 150 nm의 크기를 가지는 구형의 나노 입자로 존재한다.

[0012] 이들 구형의 나노 입자들은 나노사이즈 혹은 분자 내에서 각각 전기적 전도성을 갖지만, 이들을 마이크로 사이즈 이상의 소자의 전극형태로 이용할 수 있기 위해서는 복합재 혹은 필름화 기술이 필요하다. 현재까지 소개된 천연 멜라닌 전극 제조기술은 추출된 멜라닌 침전물을 단독으로 혹은 멜라닌 침전물과 고분자의 혼합물을 가열 압축 성형을 통해 전극으로 만드는 법 등이 있다.

[0013] 현재까지 소개된 멜라닌 전극은 전기적 전도성이 아직은 매우 낮아 전극으로 사용하기에 부적합한 수준이다. 멜라닌을 가열압축하여 제작된 전극의 전기 전도성 값은 가습상태에 따라 그 값이 변하며, 보고된 최고의 값은 습도 100%의 가습상태에서는 약 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ S/cm, 건조상태에서는 $10^{-7} \sim 10^{-14}$ S/cm 수준이다. (비특허문헌 1,2,3,4)

[0014] 또한, 멜라닌 입자 자체로만 가열압축한 필름은 쉽게 부스러지기 때문에, 고분자 바인더를 사용하여 멜라닌 - 고분자 복합체를 만든다. 또한, 기존의 금속 전극 위에 멜라닌 복합재를 코팅하는 방법 등이 이용되고 있다. (비특허문헌 5,6)

[0015] 그러나 멜라닌 입자에 고분자 바인더를 사용하는 복합재는 전기적 전도성이 멜라닌 자체의 물질보다 현저히 떨어지게 되며, 그 이유는 멜라닌 입자가 전기적으로 절연체인 고분자 바인더에 의해 분리되어, 멜라닌 입자가 서로 조밀한 구조를 형성하지 못하는 데 있다. 또한, 스핀 코팅법을 이용하여, 멜라닌을 얇은 박막형태로 코팅하기도 하지만 마찬가지로 낮은 전기적 전도성 (10^{-5} S/cm)을 가지고 있다(비특허문헌 7,8).

- [0016] 천연 멜라닌 이외에도 합성 멜라닌을 이용한 연구도 함께 진행되고 있는데, 합성멜라닌은 일반적으로 전구체로 타이로신 (tyrosine), DHI (5,6-dihydroxyindole), DHICA (5,6-dihydroxyindole-2-carboxylicacid), 도파민 (dopamine)을 이용하여 염기성 조건 혹은 산화조건에서 합성한다(비특허문헌 9,10,11). 이들 합성 멜라닌은 화학적구조와 특성이 천연멜라닌과 유사하지만, 합성조건에 따라 다양한 형태(구형입자, 박막 등) 및 크기로 합성이 가능하다. 특히, 도파민을 이용하여 합성한 경우는 PDA (polydopamine)이라고 표현한다. 이러한 합성멜라닌도 대부분 상기의 천연멜라닌과 같은 방법(가열압축법, 스핀코팅법 등)으로 전극 및 박막을 제조할 수 있다.
- [0017] 또한, 염기성 조건 외에도 전기화학적 합성방법을 이용하여 전도성 물질 표면에 합성하는 것이 가능하다(비특허문헌 12,13,14). 합성 멜라닌을 이용한 전기적 전도성 필름 혹은 전극의 경우도 천연 멜라닌 전극의 경우와 마찬가지로 전기적 전도성이 높지 않은 단점이 있다.
- [0018] 이를 보완하기 위하여 폴리아닐린(polyaniline)이라는 전도성 고분자와 합성멜라닌을 교대로 합성시키며 쌓아 올리는 방법을 이용하여 만든 복합체는 전기적 전도성이 전극으로 응용할 수 있는 수준으로 개선되었지만, 이는 폴리아닐린에 높은 전기적 전도성에 의한 부분으로 멜라닌 소재를 이용한 멜라닌 소재 자체의 전기적 전도성을 개선하였다고 보기 힘들다 (비특허문헌 15).
- [0019] **[선행기술 문헌]**
- [0020] **[비특허문헌]**
- [0021] (비특허 문헌1) Ligonzo, T.; Ambrico, M.; Augelli, V.; Perna, G.; Schiavulli, L.; Tamma, M. A.; Biagi, P. F.; Minafra, A.; Capozzi, V., Electrical and optical properties of natural and synthetic melanin biopolymer. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355 (22-23), 1221-1226.
- [0022] (비특허 문헌2) Mostert, A. B.; Powell, B. J.; Pratt, F. L.; Hanson, G. R.; Sarna, T.; Gentle, I. R.; Meredith, P., Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, 109 (23), 8943-8947.
- [0023] (비특허 문헌3) Wuensche, J.; Cicoira, F.; Graeff, C. F. O.; Santato, C., Eumelanin thin films: solution-processing, growth, and charge transport properties. *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, 1 (31), 3836-3842.
- [0024] (비특허 문헌4) Rienecker, S. B.; Mostert, A. B.; Schenk, G.; Hanson, G. R.; Meredith, P., Heavy Water as a Probe of the Free Radical Nature and Electrical Conductivity of Melanin. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (48), 14994-15000.
- [0025] (비특허 문헌5) Kim, Y. J.; Wu, W.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Bettinger, C. J., Biologically derived melanin electrodes in aqueous sodium-ion energy storage devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2013**, 110 (52), 20912-20917.
- [0026] (비특허 문헌6) Kim, Y. J.; Wu, W.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Bettinger, C. J., Catechol-Mediated Reversible Binding of Multivalent Cations in Eumelanin Half-Cells. *Advanced Materials* **2014**, 26 (38), 6572-6579.
- [0027] (비특허 문헌7) Bothma, J. P.; de Boor, J.; Divakar, U.; Schwenn, P. E.; Meredith, P., Device-quality electrically conducting melanin thin films. *Advanced Materials* **2008**, 20 (18), 3539-+.
- [0028] (비특허 문헌8) Bettinger, C. J.; Bruggeman, P. P.; Misra, A.; Borenstein, J. T.; Langer, R., Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. *Biomaterials* **2009**, 30 (17), 3050-3057.
- [0029] (비특허 문헌9) C. C. Felix, J. S. Hyde, T. Sarna, and R. C. Sealy, Interactions of melanin with metal ions. Electron spin resonance evidence for chelate complexes of metal ions with free radicals, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100(12), 3922.
- [0030] (비특허 문헌10) M. I. N. da Silva, S. N. Deziderio, J. C. Gonzalez, C. F. O. Graeff, and M. A. Cotta, Synthetic melanin thin films: Structural and electrical properties, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96(10), 5803-

5807.

- [0031] (비특허 문헌11) V. Capozzi, G. Perna, P. Carmone, A. Gallone, M. Lastella, E. Mezzenga, G. Quartucci, M. Ambrico, V. Augelli, P. F. Biagi, T. Ligonzo, A. Minafra, L. Schiavulli, M. Pallara, and R. Cicero, Optical and photoelectronic properties of melanin, *Thin Solid Films* **2006**, 511, 362-366.
- [0032] (비특허 문헌12) I. G. Kim, H. J. Nam, H. J. Ahn, and D.-Y. Jung, Electrochemical growth of synthetic melanin thin films by constant potential methods, *Electrochim. Acta* **2011**, 56(7), 2954-2959.
- [0033] (비특허 문헌13) K. Kang, S. Lee, R. Kim, I. S. Choi, and Y. Nam, Electrochemically driven, electrode-addressable formation of functionalized polydopamine films for neural interfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(52), 13101-13104.
- [0034] (비특허 문헌14) Y. J. Kim, W. Wu, S.-E. Chun, J. F. Whitacre, and C. J. Bettinger, Biologically derived melanin electrodes in aqueous sodium-ion energy storage devices, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, 110(52), 20912-20917.
- [0035] (비특허 문헌15) Iulia Miha, FreeAddieDoriane Del Frari, JeoBour, Vincent Ball, Associating oriented polyaniline and eumelanin in a reactive layer-by-layer manner: Composites with high electrical conductivity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, 434, 118-125

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0036] 전기적 전도성을 가지는 멜라닌 물질은 전술한 생체 이식형 전극, 생체 배터리, 혹은 바이오 센서 등에 이용될 수 있으며, 생체의 면역반응 조절, 생분해성 부여, 생체 배터리 기능 등의 다양한 응용의 전극 소재로 적용이 가능하다. 따라서, 이러한 응용을 가능하게 하는 기술적 과제는 멜라닌 물질의 전기적 전도성을 향상시키는 멜라닌 복합재의 제조이며, 본 발명에서는 천연 및 합성 멜라닌 소재의 낮은 전기적 전도성을 극복하기 위하여, 천연 및/또는 합성 멜라닌 입자층이 조밀한 구조를 가지게 함으로써 높은 전기적 전도성을 가지며, 또한 동시에 조밀한 구조가 오랫동안 유지될 수 있는 기계적으로 안정성을 가지는 멜라닌과 고분자의 복합재 혹은 상기 복합재를 이용한 필름의 제조를 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0037] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 멜라닌과 상호작용을 가지는 고분자물질을 지지체로 가지며, 멜라닌은 상기 지지체에 지지된 상태의 멜라닌/고분자 복합재로서, 상기 멜라닌/고분자 복합재는 상온에서 측정된 건조상태의 전기적 전도성이 10^{-3} S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 멜라닌/고분자 복합재를 제공함을 특징으로 한다. 이때 상기 전기적 전도성은 상온, 건조상태에서 10^{-3} S/cm ~ 10^0 S/cm 범위의 전기 전도성을 가질 수 있으며, 바람직하게는 10^{-2} S/cm ~ 10^0 S/cm을 가진다.
- [0038] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 멜라닌은 오징어 먹물, 머리카락, 깃털, 균류 중에서 추출된 멜라닌, 합성 멜라닌 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0039] 또한 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 합성 멜라닌은 도파민(dopamine), DHI(5,6-dihydroxyindole), DHICA(5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid)로 부터 합성된 것을 특징으로 한다.
- [0040] 또한 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고분자 물질은, 폴리글리콜라이드 (Polyglycolide, PGA), 폴리-L-락티드 (Poly-L-lactide, PLLA), 폴리-D,L-락티드 (Poly-D,L-lactide, PDLLA), 폴리-ε-카프로락톤 (Poly-ε-caprolactone, PCL), 폴리-1,4-디옥산-2-원 (Poly-1,4-dioxane-2-one, PDO), 폴리트리메틸렌카보네이트 (Polytrimethylene carbonate, PTMC), 폴리-β-하이드록시부티레이트 (Poly-β-hydroxybutyrate, PHB), 폴리비닐알코올 (Poly(vinyl alcohol)), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol, PEG), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌이민 (Polyethylenimine), 폴리알릴아민 (Polyallylamine), 폴리다이알릴디메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium)), 폴리아크릴산 (Polyacrylic acid, PAA), 폴리우레탄 (Polyurethane, PU), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리에틸렌다이옥시티오펜

(polyethylenedioxythiophene) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0041] 또한 본 발명은 멜라닌/고분자 복합재를 제조하는 방법으로서, (a) 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 준비하는 단계; (b) 상기 고분자 용액에 멜라닌을 첨가하여 멜라닌/고분자 혼합용액을 제조하는 단계; (c) 상기 멜라닌/고분자 혼합용액을 교반하는 단계; (d) 상기 (c) 단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 정치하고 용매를 증발시켜 멜라닌 층과 고분자 층이 서로 다른 층으로 형성된 멜라닌/고분자 복합재를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 또한 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (d) 단계는 기공이 존재하는 막에 상기 (c)단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 위치시키고 상기 막을 통하여 용매를 분리하는 것일 수 있다.

[0043] 또한 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (d)단계 후의 필름을 소정 온도로 가열하는 열처리 단계를 거칠 수 있으며, 이때 상기 열처리 단계의 온도는 50~300℃ 일 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명은, 멜라닌/고분자 복합재 내에서, 멜라닌 입자를 전기적 전도성이 극대화 될 수 있도록 조밀하게 구성하며, 이를 기계적으로 유지할 수 있도록 멜라닌/고분자 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 전도성을 가지는 조밀한 구조 및 안정한 고분자 복합재를 형성하기 위해, 멜라닌과 특정한 상호작용을 가지는 고분자 물질을 바인더 혹은 지지체로 사용하며, 상분리 및 층분리 현상을 자유로이 조절하는 기술을 이용한다. 고분자와 멜라닌의 상분리 및 층분리 상호작용의 효과로 인해 멜라닌이 분자적 수준에서 매우 조밀한 구조를 갖게 되며, 동시에 매우 조밀한 구조의 멜라닌으로 인해 높은 전기적 전도성을 가지게 된다. 또한 동시에 조밀한 멜라닌 구조를 유지시키는 고분자 지지체로 인하여 멜라닌 물질의 전도성을 이용한 다양한 응용분야에 적용가능하다. 본 발명의 멜라닌 소재는 생체 적합성, 생체 안정성, 생체 생분해성 등을 특징으로 하며, 본 발명 멜라닌 소재의 응용으로는 생체 바이오 센서, 생체 배터리, 신경 전극, 이식형 전극 등의 각종 생체 적용 전극 등으로 적용이 가능하며, 또한, 금속 이온 등을 검출하기 위한 친환경 센서, 친환경 기능성 전극 등의 친환경 소자로의 다양한 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 실시예(a) 및 비교예(b) 에서 제조된 멜라닌/고분자 복합재 필름과 멜라닌 필름의 주사전자현미경 사진이다.

도 2는 고분자의 종류에 따른 멜라닌/고분자 복합재의 구조 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하에서 본 발명에 대하여 상세히 기술한다. 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0048] 멜라닌을 이용한 전극개발 및 전기적 전도성 측정 결과는 많은 선행연구가 진행되어 왔다. 하지만 현재까지 개발된 것들 중 가장 전기적 전도성이 높은 멜라닌 소재는, 100% 가습 상태에서 전기 및 이온 전하 전도성을 동시에 적용한 경우 최대 10^{-3} S/cm 이며, 건조상태에서 전기 전도성만을 고려한 경우는 이보다 훨씬 낮은 10^{-9} S/cm 이하의 값을 가지고 있기 때문에, 전기 전도성 전극으로의 사용은 어려운 상태이며, 또한 고분자 바인더를 이용하지 않고, 멜라닌 입자만을 이용하여 전극을 만들 경우, 그 기계적 안정성이 매우 약하다는 단점이 있다. 여기서 100% 가습상태란 밀폐된 공간에서 상대습도 100%를 유지하는 분위기하에서 샘플을 1시간 이상 보관한 상태 혹은 물에 담근 상태를 의미하며, 80% 가습상태란 밀폐된 공간에서 상대습도 80%를 유지하는 분위기하에서 샘플을 1시간 이상 보관한 상태를 의미한다. 또한, 건조상태는 60℃로 유지되는 진공오븐에서 하루이상 건조된 상태를 의미하며, 측정 시에도 질소, 아르곤, 혹은 이산화탄소 충전, 진공, 제습기, 글로브박스 등으로 습기가 최대한 제거된 분위기 하에서 측정이 이루어지는 것을 의미한다.본 발명에서는 이러한 멜라닌을 이용한 전극개발의 문제점을 해결하여, 보다 높은 전기적 전도성을 가지며 적당한 수준의 기계적 강도를 가지는 복합재를 제조하는

것을 목적으로 지니고 있다.

- [0049] 본 발명의 멜라닌은 오징어먹물로부터 추출하는 천연 멜라닌을 기본으로 하며, 그 외에도 머리카락, 깃털, 균류 등에서 추출 가능한 다양한 천연 멜라닌과 합성 멜라닌을 포함하고 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 높은 전기적 전도성을 가지는 멜라닌 복합체는 멜라닌용액과 고분자용액을 이용하여 기존의 멜라닌 물질보다 멜라닌 입자간의 간격이 더욱 조밀하고, 그 조밀한 구조가 고분자 바인더에 의해 안정적으로 유지된다.
- [0051] 멜라닌 복합체에 사용 가능한 고분자 물질로는 멜라닌 입자들과 약한상호작용을 가지는 고분자 물질이 적당하다. 멜라닌 입자의 제타포텐셜은 수용액에서 -37.0 mV 을 갖고, 수용성 유기용매에서는 그보다 낮은 $-10 \sim -20$ mV 수준의 값을 갖는다. 즉, 멜라닌은 대부분의 용매에서 음전하를 가지게 된다. 따라서, 멜라닌 고분자 복합체 제조시, 무극성 혹은 음전하를 갖는 고분자와 멜라닌 입자는 심한 상분리 및 층분리 현상을 나타내어 안정한 멜라닌 조밀구조를 가지기 어렵다. 한편 양전하를 갖는 고분자와는 멜라닌의 음전하와 정전기적 인력에 따라 엉킴현상이 나타난다. 이러한 정전기적 엉킴현상도 조밀한 멜라닌 구조를 만들지 못한다.
- [0052] 따라서, 조밀한 구조의 멜라닌 복합체를 만들 수 있는 고분자 바인더는 극성을 갖고 있지만, 전하를 갖지 않는 고분자로서 멜라닌과 단지 약한 상호작용만을 갖게 되는 고분자만을 포함한다. 이는 음이온성 고분자 중의 낮은 pH 용액조건, 혹은 양이온성 고분자 중의 높은 pH 조건, 또는 높은 염농도 효과로 인해 전하차단 효과가 일어나, 전하 사이의 이온성 인력 혹은 척력이 제거된 공정조건을 포함한다. 여기서, 약한 상호작용을 가진다는 의미는 공유결합이나 이온결합과 같은 강한 결합이 아닌 상대적으로 약한 정도의 결합을 갖는 수소결합, 반데르발스 결합, 소수성 상호작용 등을 가진 것을 의미한다.
- [0053] 상기 멜라닌과 약한상호작용을 가지는 고분자 물질은 예시하자면,
- [0054] 비이온성 극성 고분자 중 생분해성인 폴리글리콜라이드 (Polyglycolide, PGA), 폴리-L-락티드 (Poly-L-lactide, PLLA), 폴리-D,L-락티드 (Poly-D,L-lactide, PDLLA), 폴리- ϵ -카프로락톤 (Poly- ϵ -caprolactone, PCL), 폴리-1,4-디옥산-2-원 (Poly-1,4-dioxane-2-one, PDO), 폴리트리메틸렌카보네이트 (Polytrimethylene carbonate, PTMC), 폴리- β -하이드록시부티레이트 (Poly- β -hydroxybutyrate, PHB) 등과 비생분해성 고분자인 폴리비닐알코올 (Poly(vinyl alcohol)), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol, PEG), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone) 등이 있다.
- [0055] 또한, Ph 및 염 효과에 의해 약한 이온성 고분자도 전하차단이 가능한데, 이를 예시하자면, 양이온성 고분자인 폴리에틸렌이민 (Polyethylenimine), 폴리알릴아민 (Polyallylamine), 폴리다이알릴디메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium)) 등이 있으며, 음이온성 고분자인, 폴리아크릴산 (Polyacrylic acid, PAA), 폴리우레탄 (Polyurethane, PU) 등이 있다.
- [0056] 이 밖에도 멜라닌의 조밀구조를 가질 수 있는 고분자로는 전도성 고분자를 포함시킬 수 있는데, 예시하자면, 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리에틸렌다이옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene) 등이 있다.
- [0057] 위의 예시된 고분자 물질들은 음이온성을 갖는 멜라닌 입자와 정전기적 인력 혹은 척력을 배제하고, 약한 상호작용만을 갖게 되어 멜라닌 입자들과 조밀한 구조를 형성하고 유지하는 역할을 하는 지지체로서 사용하게 된다. 이들 고분자 물질은 단일 혹은 공중합체 고분자물질 중 선택된 1종 이상의 성분일 수 있다.
- [0058] 상기 언급된 고분자물질을 멜라닌의 조밀구조 복합체의 지지체로서 사용하기 위해 상분리 현상을 이용한 복합체 필름 제조법, 막여과법 등이 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 상분리 현상을 이용한 복합체 필름 제조법은, 멜라닌용액과 고분자용액의 혼합액을 넓고 평평한 접시에 놓은 상태에서 용매를 증발시켜 필름을 형성하는 방법으로, 두 물질간의 용해도의 차이와 입자크기차이에 의하여 멜라닌 입자가 필름의 바닥면에 조밀한 구조를 형성하면서 밀집되는 현상을 이용하는 것이다. 특히, 고분자 바인더와 멜라닌 물질 사이의 상호작용을 인력, 척력, 반데르발스힘, 수소결합력 등을 통해 조절하여, 고분자바인더 층과 조밀한 멜라닌 층으로 분리되는 현상을 통해, 전기적 전도성을 가지는 멜라닌 필름을 제조할 수 있다.
- [0060] 막여과법은, 기공이 존재하는 얇은 막을 이용하며, 막의 한쪽 면에 멜라닌/고분자 복합체를 위치시키고 상기 멜라닌/고분자 층이 존재하는 막 표면의 반대편 측에서 펌프를 이용하여 진공상태를 만들어 막을 통해 멜라닌 입자와 고분자물질을 용매와 분리하는 동시에 입자크기가 큰 멜라닌 입자가 하단에 조밀한 구조로 모이며 필름이 형성되는 방법이다. 막여과법을 이용하면, 고분자 바인더와 멜라닌의 조합이 최적으로 구성되는 장점이

있어, 고분자 바인더를 과량으로 사용하더라도 최소의 양만 남게 되어 멜라닌의 전도성 필름이 형성된다.

- [0061] 상기 제조방법을 이용하여 멜라닌/고분자 조밀구조 복합재를 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0062] (a) 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 준비하는 단계; (b) 상기 고분자 용액에 멜라닌을 첨가하여 멜라닌/고분자 혼합용액을 제조하는 단계; (c) 상기 멜라닌/고분자 혼합용액을 교반하는 단계; (d) 상기 (c) 단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 정치하고 용매를 증발시켜 멜라닌 층과 고분자 층이 서로 다른 층으로 형성된 멜라닌/고분자 복합재 필름을 얻는 단계;를 포함한다. 상기 단계(d) 후에는 상기 멜라닌/고분자 복합재 필름을 소정온도에서 가열하는 열처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 이러한 열처리에 의해서 멜라닌/고분자 복합재 필름에서의 멜라닌 층의 전기적 전도성은 열처리 전에 비하여 한 층 향상되게 되며, 열처리 후 상기 멜라닌/고분자 복합재 필름을 상온으로 냉각하여도 증가된 전기적 전도성은 유지된다.
- [0064] 상기 열처리 온도는 50~300℃의 범위에서 0.5~3시간 정도 실시하는 것이 좋으며, 바람직하게는 200~275℃의 범위에서 0.5~3시간 정도 실시하는 것이 좋다.
- [0065] 상기 열처리 온도가 50℃ 보다 낮으면 열처리의 효과가 크지 않으며, 300℃를 초과할 경우 오히려 열처리에 의하여 전기적 전도성이 더 떨어지게 된다.
- [0066] 상기 (d) 단계는 기공이 존재하는 막에 상기 (c)단계 후의 멜라닌/고분자 혼합용액을 위치시키고 상기 막을 통하여 용매를 분리하는 막여과법을 사용할 수 있으며, 상기 막여과법을 이용할 경우 용매의 분리가 더욱 간편해질 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명에 따른 높은 전기적 전도성을 가지는 조밀한 구조의 생체추출 멜라닌 복합재의 실시예를 포함하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 더 다양한 방법 및 형태로 구현될 수 있으며, 본 실시예는 본 발명이 실질적으로 적용 가능함을 보이기 위한 수단으로 제공되는 것이다.
- [0068] <실시예 1>
- [0069] 본 발명에 따른 기존보다 높은 전기적 전도성을 가지는 생체추출 멜라닌 복합재를 제조하기 위하여 다음과 같이 실험을 구성하였다.
- [0070] (a) 멜라닌 분말의 준비
- [0071] 천연 멜라닌 입자를 추출하기 위해, 갑오징어 먹물(*Sepia officinalis* ink)을 증류수로 희석한 후 원심분리를 하여, 상등액을 제거하고 가라앉은 것을 다시 증류수에 희석하여 다시 원심분리하는 과정을 거친다. 최종적으로 얻어지는 침전물을 오븐에서 60도로 하루 이상 완전히 건조하여 멜라닌 분말을 얻었다.
- [0072] (b) 고분자 용액의 제조
- [0073] 다음으로 멜라닌과 혼합하기 위한 PVA(poly(vinyl alcohol)), 고분자 용액을 준비하였다. 상기 PVA 는 100ml 증류수에 2g을 용해하여 2wt%의 농도가 되도록 준비하여 사용하였다.
- [0074] (c) 멜라닌/고분자 혼합용액 제조
- [0075] 앞서 준비된 고분자용액 100ml에 멜라닌 분말을 1g을 1wt%가 되도록 넣은 후, 초음파 진동기 처리에서 분산 처리하여, 고분자 용액에서 멜라닌을 충분히 분산시켰다.
- [0076] (d) 멜라닌/고분자 복합재 필름의 제조
- [0077] 멜라닌/고분자 혼합용액을 지름 35mm의 페트리 접시에 5ml 담은 후, 상온에서 자연건조 하였다.
- [0078] <실시예 2>
- [0079] (e) 멜라닌/PVA (혹은 PU) 복합재 필름의 열처리
- [0080] 상기 실시예 1에서 제조된 멜라닌/고분자 필름을 250℃로 설정된 전기가열로에서 공기조건하에 1시간 동안 열처리를 한 뒤 상온으로 냉각하였다.
- [0081] <비교예 1>
- [0082] 본 발명에 따른 기존보다 높은 전기적 전도성을 가지는 생체추출 멜라닌 복합재의 전기적 전도성을 비교하기 위

하여 멜라닌 필름을 다음과 같이 준비하였다.

[0083] (a) 멜라닌 분말의 준비

[0084] 생체추출 멜라닌을, 갑오징어 먹물(*Sepia officinalis ink*)을 증류수로 희석한 후 원심분리하여, 상등액을 제거하고 가라앉은 것을 다시 증류수에 희석하여 다시 원심분리하는 과정을 거쳐 최종적으로 멜라닌 분말을 얻었다.

[0085] (b) 멜라닌 필름의 제조

[0086] 기존에 사용되던 형태의 멜라닌 필름을 만들기 위해, 상기 추출된 멜라닌 침전물을 가열압축기를 사용하여 70도의 온도에서 5톤의 압력으로 눌러 250 μ m 두께의 필름을 만들었다..

[0087] <비교예 2>

[0088] 실시예1의 (b)단계에서 PVA 대신 PU⁻(poly urethane anion)을 사용한 것을 제외하고는 상기실시에 1의 과정을 반복하여 멜라닌/PU⁻ 복합재 필름을 제조하였다.

[0089] <비교예 3>

[0090] 실시예1의 (b)단계에서 PVA 대신 PU⁺(poly urethane anion)을 사용한 것을 제외하고는 상기실시에 1의 과정을 반복하여 멜라닌/PU⁺ 복합재 필름을 제조하였다.

[0091] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복합재 필름은 표1에 기재된 측정조건에서 필름의 표면저항값을 측정하여 전기적 전도성을 비교하였다.

[0092] 도 1은 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 멜라닌/고분자 복합재 필름과 멜라닌 필름을 주사전자현미경으로 측면에서 촬영한 사진으로, 이를 통해 멜라닌/고분자 복합재 필름에 바닥면에 많은 양의 멜라닌 입자가 조밀한 구조로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 도 1의 (a)는 실시예 1에 의하여 제조된 멜라닌 필름의 SEM 사진이다. 제조된 멜라닌/고분자 복합재는 상분리에 의해 고분자 층과 멜라닌 층으로 나누어진 것을 확인할 수 있었다. 또한 건조 후에도 사진으로 확인 될 수 있듯이 멜라닌 층은 갈라진 현상이 없이 매끈하고 조밀한 층을 이루고 있었다. 상기 멜라닌 층의 두께는 46 μ m 였으며, 고분자 층의 두께는 17 μ m 였다.

[0094] 반면에 도1의 (b)에서 확인되듯이 비교예에서 제조된 필름은 두께가 실시예보다 훨씬 두꺼움에도 불구하고 멜라닌 층이 중간에 갈라지는 현상이 나타났으며, 층을 이루는 멜라닌 역시 조밀하지 않고 중간에 공극이 많이 존재함이 확인된다.

[0095] 하기 표 1은 실시예 1의 멜라닌/고분자 복합재 필름과 비교예1의 멜라닌 필름의 표면저항 및 두께를 측정하여 이를 통해 전기적 전도성을 비교한 결과다.

[0096] [표 1] 실시예 및 비교예의 멜라닌/고분자 복합재 필름과 멜라닌 필름의 전기적 전도성 비교

공정조건	측정조건	전기적 전도성 σ (S/cm)	비고
실시예1 Mel/PVA 필름	25°C, 건조	5×10^{-2}	-
	90°C, 가습(80%)	1×10^{-1}	-
실시예2 Mel/PVA 필름 250°C 열처리	250°C, 건조	6×10^{-1}	-
	25°C, 건조	3×10^{-1}	-
	90°C, 가습(80%)	5×10^{-1}	-
	250°C, 가습(100%)	1.1×10^0	-
비교예1 Mel hot press	25°C, 가습(80%)	8×10^{-3}	낮은 구조적 안정성
비교예2 Mel/PU ⁻ 필름	25°C, 건조	3×10^{-3}	충분리현상발생
비교예3 Mel/PU ⁺ 필름	25°C, 건조	-	입자응집현상발생

[0097]

[0098]

측정에 사용된 각 필름 샘플을 1 cm x 1.5 cm 의 크기로 준비한 후, 이 위에 1 cm 간격으로 고전도성 구리테이프를 감은 3 cm x 3 cm 의 크기의 유리판을 올린 상태로 측정되는 면적이 1 cm x 1 cm 가 되도록 준비하였다. 이 후 위쪽에 구리테이프를 Keithley 멀티미터에 연결하여 면저항값을 측정하였다. 이렇게 측정된 면저항값과 주사전자현미경을 통해 얻어진 두께 값을 이용하여 다음의 식 1에 대입하여 전기적 전도성을 구하였다.

[0099]

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot d} \quad (\text{식. 1})$$

[0100]

상기의 멜라닌/PVA의 경우 건조과정에서 상분리현상으로 인하여 멜라닌 입자가 조밀한 구조를 가지게 되고, 이때 발생하는 공극을 매우 작은 PVA입자가 채우면서 멜라닌입자와 반데르발스 결합을 하여 구조적으로 안정했다. 그에 비하여 Mel/PU⁻의 경우 상분리현상이 일어나 마찬가지로 조밀한 구조를 가져 멜라닌/PVA와 비슷한 수준의 전기적 전도성을 보였지만, 멜라닌입자의 공극을 PU⁻가 채워주지 못하면서 박막의 충분리현상이 일어나 조밀한 구조가 안정되게 유지되지 못하였다. 또한 Mel/PU⁺의 경우에는 멜라닌입자와 PU⁺입자의 응집현상이 발생하여, 조밀한 구조를 형성하지 못하였으며, 이로 인해 전극으로 응용할 수 있는 수준의 전기적 전도성을 보이지 못하였다.

[0101]

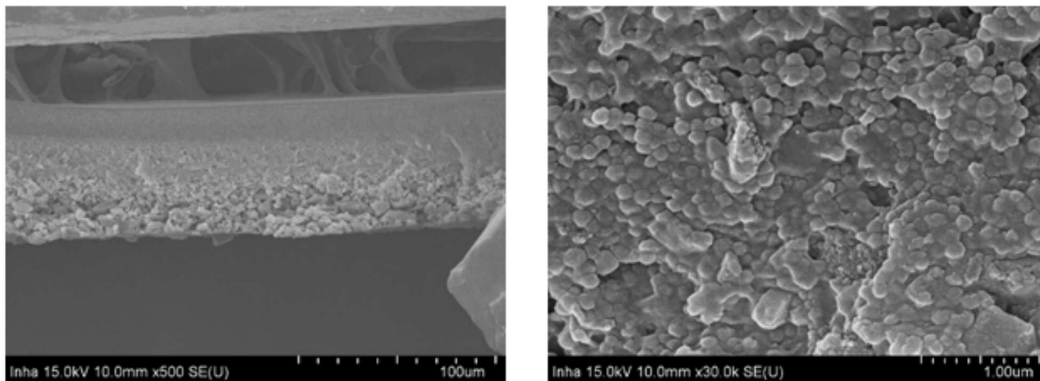
비교예1에서 가열압축법으로 만들어진 멜라닌 필름은 보고된 것과 같이 가습상태에서 8×10^{-3} S/cm 수준의 전기적 전도성을 보이는 반면, 본 발명의 멜라닌/고분자 복합재는 건조상태에서 5×10^{-2} S/cm 수준의 전기적 전도성을 보였다. 이때 80% 가습상태는 밀폐된 공간에 습도를 80%로 유지한 상태로 해당 샘플을 1시간 이상 보관한 후 상대 습도를 유지하면서 측정된 값이다. 또한 열처리를 통하여 멜라닌/고분자 복합재는 3×10^{-1} S/cm 수준까지 전기적 전도성이 상승함을 보였다. 샘플온도가 약 250도로 유지되고 있는 상태에서는 더 높은 수준의 전기적 전도성을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 기존에 보고된 멜라닌 필름의 전기적 전도성보다 건조상태에서는 약 10^7 배 이상, 가열상태에서는 그보다 더 높은 10^9 배 이상 높은 것이며, 이는 본 발명의 우수성을 보여준다.

[0102]

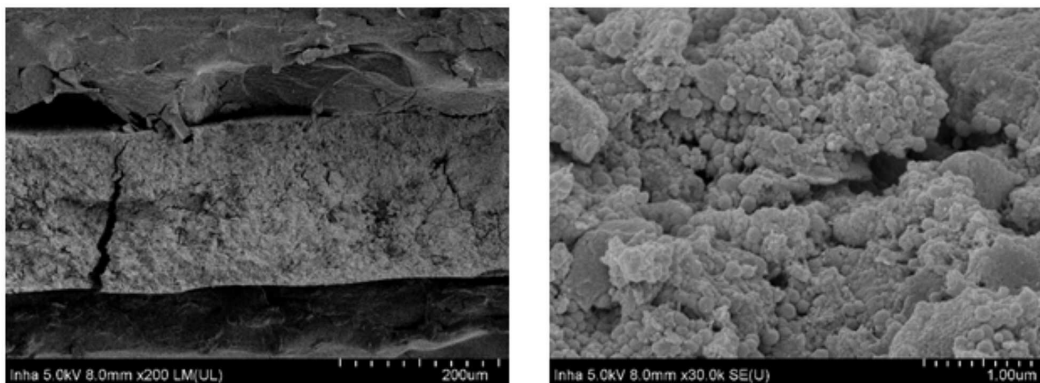
이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

도면

도면1

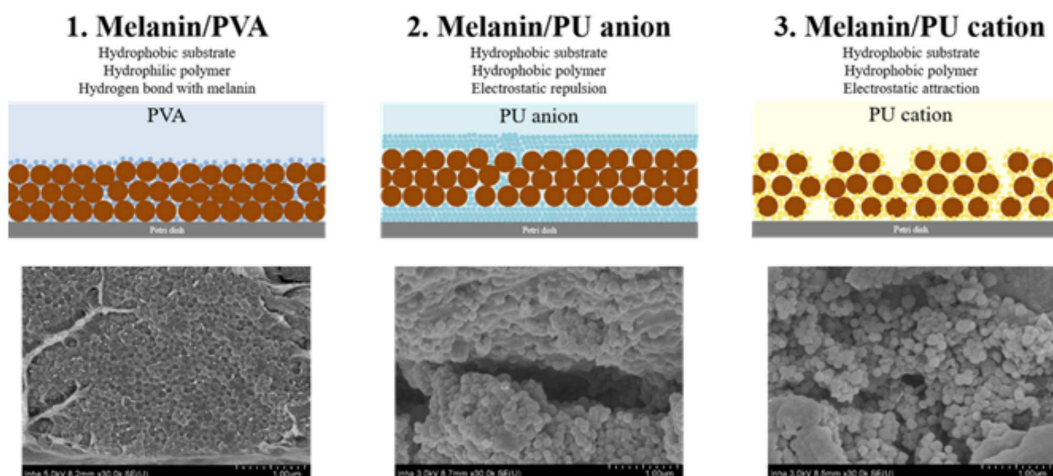


(a) 멜라닌/복합재 필름의 측면 SEM이미지 (좌-저배율, 우-고배율)



(b) 멜라닌 필름의 측면 SEM이미지 (좌-저배율, 우-고배율)

도면2



고분자의 종류에 따른 멜라닌/고분자 복합재의 구조 모식도

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3, 2번째 줄

【변경전】

DHI (5,6-dihydroxyindole), DHICA

【변경후】

DHI (5,6-dihydroxyindole), 또는 DHICA

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1, 7번째 줄

【변경전】

반데르발스 결합, 소수성 상호작용을

【변경후】

반데르발스 결합, 또는 소수성 상호작용을