



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년06월15일  
 (11) 등록번호 10-1747825  
 (24) 등록일자 2017년06월09일

- |   |   |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>H01L 41/18 (2006.01) C07C 59/08 (2006.01)<br>H01L 41/083 (2006.01) H01L 41/27 (2013.01)<br>H01L 41/45 (2013.01)<br>(52) CPC특허분류<br>H01L 41/18 (2013.01)<br>C07C 59/08 (2013.01)<br>(21) 출원번호 10-2015-0184053<br>(22) 출원일자 2015년12월22일<br>심사청구일자 2015년12월22일<br>(56) 선행기술조사문헌<br>KR1020060130732 A*<br>KR1020100016017 A*<br>*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자<br>경희대학교 산학협력단<br>경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)<br>(72) 발명자<br>김갑진<br>경기도 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 비단마을현대성우.우방아파트)<br>송은혜<br>서울특별시 강동구 상일로11길 95, 511동 305호(상일동, 고덕주공아파트)<br>(74) 대리인<br>이종우 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 노영철

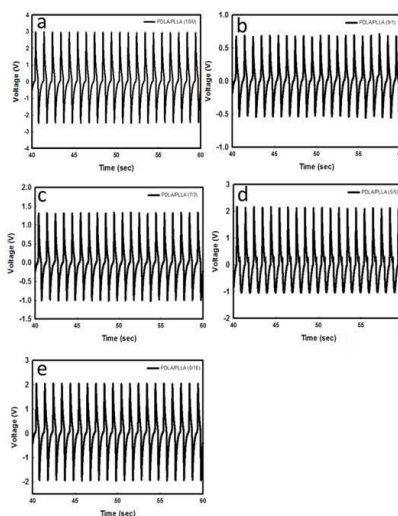
(54) 발명의 명칭 **폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전소재**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 소재에 관한 것으로, 구체적으로 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산이 스테레오컴플렉스 결정 구조를 형성함에 따라 우수한 내열성을 나타내면서 압전특성을 나타내는 압전소재에 관한 것이다.

본 발명의 압전소재는 폴리락트산을 사용하여 제조하기 때문에 PVDF를 사용하는 압전소재에 비해 매우 저렴한 비용으로 생산할 수 있으며, PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스 결정구조를 함유함에 따라 기존 PLLA 단일 소재에 비해 우수한 열안정성 및 압전특성을 나타낸다. 따라서 낮은 생산단가가 요구되거나 제조공정상 높은 온도 처리과정이 반드시 필요한 경우 또는 압전소재를 적용한 제품이 고온에서의 안정성을 요하는 경우 등 보다 다양한 분야에서 매우 유용하게 활용될 수 있다.

**대표도** - 도19



(52) CPC특허분류

*H01L 41/083* (2013.01)

*H01L 41/27* (2013.01)

*H01L 41/45* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044953

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)

연구사업명 산업융합원천기술개발

연구과제명 신장탄성을 20g/De 이하의 신축성 PLA 섬유 제조기술 개발

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10047976

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)

연구사업명 산업융합원천기술개발

연구과제명 압전/압정전용량 특성 부여 나노웹과 신축성 섬유전극 개발을 통한 다주파수 전기임피던스 단층영상 기반의 대면적 비격자 압력분포 감지시스템 개발

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.11.01 ~ 2018.10.30

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리-D-락트산[poly(D-lactic acid), PDLA] 및 폴리-L-락트산[poly(L-lactic acid), PLLA]이 7 : 3 내지 3 : 7의 중량비로 블렌드된 수지 조성물을 전기방사하여 제조됨으로써,

폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 가지며 나노섬유가 웹의 형태를 이루는, 나노섬유 웹인 것을 특징으로 하는 압전소재.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 압전소재는

상기 나노섬유 웹을 60 내지 190℃로 어닐링하여 제조된 것을 특징으로 하는 압전소재.

#### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 어닐링은 10분 내지 24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전소재.

#### 청구항 6

제 1항, 제 4항 및 제 5항 중 어느 한 항의 압전소재 및 전극을 포함하는 압전센서.

#### 청구항 7

a) 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산을 7 : 3 내지 3 : 7의 중량비로 용매에 용해하여 방사용액을 준비하는 단계; 및

b) 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유가 웹의 형태를 이루는 나노섬유 웹을 제조하는 단계;를 포함하는 압전소재 제조방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 b)단계 이후에

c) 상기 나노섬유 웹을 60 내지 190℃로 어닐링하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 압전소재 제조방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 어닐링은 10분 내지 24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전소재 제조방법.

**청구항 11**

제 7항에 있어서,

상기 용매는

클로로포름(chloroform) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 중에서 선택된 제1용매 및 디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 제2용매의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 압전소재 제조방법.

**청구항 12**

제 11항에 있어서,

상기 제1용매와 제2용매의 혼합비율은 2 : 1 내지 4 : 1 부피비인 것을 특징으로 하는 압전소재 제조방법.

**청구항 13**

제 12항에 있어서,

상기 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산을 합한 중량이 상기 방사용액 중량의 5 내지 20중량%가 되도록 용해하는 것을 특징으로 하는 압전소재 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전소재에 관한 것으로, 구체적으로 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산이 스테레오컴플렉스 결정 구조를 형성함에 따라 우수한 내열성을 나타내면서 압전특성을 나타내는 압전소재에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근에 태블릿 퍼스널 컴퓨터 및 스마트폰이 빠르게 보급됨에 따라 유연성이 있는 웨어러블 장치의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 웨어러블 장치를 위해 고분자 베이스 소프트 센서와 액츄에이터가 개발되고 있다. 폴리비닐리덴플루오리드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 이의 중합체(PVDF-TrFE) 베이스 필름과 같은 압전성 고분자와 전기방사 나노섬유 웹이 생체의료 센서, 필터, 에너지 생성 등의 다양한 분야에 사용될 수 있다는 것이 확인되었다. PVDF는 우수한 압전특성을 나타낸다고 알려져 있으며, 압전센서, 제너레이터 및 액츄에이터로 효과적으로 사용하기 위해서는 편향된 C-F 쌍극자를 더 많이 갖도록 하고, 단위면적 당 더 높은 넷 쌍극자 모멘트를 갖도록 합과 동시에 β-결정화를 가능한 증가시켜야 한다고 알려져 있다.

[0003] PVDF가 압전특성을 나타내는 장점이 있지만, 초전특성으로 인하여 PVDF 베이스 웨어러블 센서 장치에서 문제가 발생한다. 적용된 압력의 변화에 의해 생성되는 것인지, 손이나 다른 신체부위 접촉에 따른 체온(초전성) 변화에 의한 것인지 구별이 불가능하다. 또한, 높은 생산단가와 공정상의 한계는 많은 연구자들이 낮은 단가 및 친환경적인 대안에 집중하게 만들었다. 이러한 물질 중 하나가 폴리락트산(poly-lactic acid, PLA)이다. 압전성 플루오로폴리머와 비교하여, PLA는 친환경적이고 생분해성이 있으며 생체적합성 및 경제성이 있다. 추가적인 장점으로, 저렴한 PLA 베이스 접촉 센서는 비-초전성, 전단-압전성 및 비-노화성을 나타내어, PVDF와는 달리 인체에 근접 장착하는 장치에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0004] 지난 10년간, 많은 연구자들이 PLA 필름의 압전특성을 조사하였다. 최근에는 PVDF 베이스 압전소재를 대체하기 위한 PLA의 전단 압전특성 연구에 관심이 옮겨지고 있다. PLA 필름의 전단 압전특성은 네 가지의 서로 다른 치환기 그룹(-O-, -COO-, -H 및 -CH<sub>3</sub>)을 갖는 키랄 분자 구조와 분극 공정을 거치지 않고 연신하는 것만으로 형성되는 3<sub>1</sub> 나선사슬구조로 인해 나타난다.

[0005] 도 1은 PLA 연신 필름이 독특한 나선분자구조로 인해 10<sub>3</sub> 나선구조(α-결정형)에서 3<sub>1</sub> 나선구조(β-결정형)로 전

환되는 것이 용이하다는 것을 나타낸다.  $\alpha$ -결정형은 상온에서 열역학적으로 가장 안정한 상태이며, 용해 또는 용액방사방법으로 쉽게 얻을 수 있다. 하지만 미연신 PLA 필름에는 이와 같은 분자사슬이 랜덤하게 배향되어 있고 C=O 쌍극자 그룹이 분자사슬을 따라 나선형으로 배향되어 있으며 이에 따라 넷 쌍극자 모멘트가 0이 되기 때문에 압전특성을 나타내지 않는다. 이와 같은  $\alpha$ -결정형 PLA 필름은 높은 온도 및 높은 연신비율로 단축방향 연신을 해야 3<sub>1</sub> 나선구조를 갖는  $\beta$ -결정형으로 전환된다. 하지만, 이 경우에도 C=O 쌍극자는 아직도 분자사슬을 따라 나선형으로 배향되어 있어서 넷 쌍극자 모멘트 역시 0이다. 흥미롭게도 나선형 PLA 분자에 사슬축의 방향으로 전단압력을 가하면, 전단변형 효과를 통해 나선형 구조가 변형되고 non-zero 극성 변화로 "전단 압전특성"(shear piezoelectricity)이라 불리는 압전 전류가 생성된다(도 2 참조).

[0006] PLA의 단량체(락트산)는 비대칭 탄소를 갖는 키랄 구조를 나타낸다. 폴리-L-락트산[poly(L-lactic acid), PLLA]와 폴리-D-락트산[poly(D-lactic acid), PDLA]은 이들 단량체의 중합으로 형성되며, 각각 좌측손 및 우측손 형태의 10<sub>3</sub> 나선구조를 나타낸다(도 3 참조). PLLA와 PDLA의 스테레오컴플렉스(stereocomplex, SC) 구조는 1987년에 처음으로 조사되었고, 지금까지 이러한 구조, 특성, 분해 및 적용에 관한 많은 연구가 이루어졌다. PLLA와 PDLA가 스테레오컴플렉스를 형성하면, 이들의 사슬이 번갈아가며 나란히 정렬되어 라세미 구조를 이룬다(도 4 참조). SC-PLA는 PDLA 및 PLLA의 동중결정보다 우수한 기계적 특성, 열안정성 및 가수분해저항성을 나타낸다. 이러한 특성은 높은 조작온도 및 거친 환경조건 하에서 SC-PLA 베이스 웨어러블 장치의 작동을 가능하게 한다. Tsuji는 PDLA/PLLA 블렌드를 용액 캐스팅하여 SC 형성을 연구하였고, Zhang 등은 PLLA 및 PDLA 이중 혼합용액을 전기방사하여 SC 형성을 연구하였다. 동중결정은 PLLA/PDLA 블렌드 용융급랭 필름에서 잘 생성되는 반면, SC 형성은 전기방사과정에 적용되는 전압에 의해 보다 용이해 진다.

[0007] 전기방사는 유연성이 있는 나노섬유 웹 베이스 피에조-활성 장치를 제작하는데 있어서 단순하면서도 강력한 방법이다. Mandal 등은 압전특성과 전기방사로 유도되는 쌍극자 배향 사이의 관계, 그리고 P(VDF-TrFE)에서 압전특성을 발견하였다. 도 5는 전기방사과정과 전기방사과정에 적용되는 전기장 하에서 P(VDF-TrFE) 제트내에 유도되는 쌍극자를 나타낸다. 전기방사과정에 높은 직류전압이 주사바늘과 콜렉터에 적용된다. 주사바늘을 통과하여 배출된 고분자 용액은 전기장 하에서 스트레칭되고 금속 콜렉터 상에 안착된다. 스트레칭 효과와 C-F 쌍극자의 배향이 동시에 이루어진 결과로 용액 캐스팅 필름에 비해 P(VDF-TrFE)의  $\beta$ -결정성이 증가되는데, 이는 나노섬유 웹의 형태가 이루어짐에 따라 유연성이 증가할 뿐만 아니라 압전특성도 증가하는 결과로 이어진다. 하나의 단점은 전기방사과정에서는 스트레칭 효과가 낮기 때문에 스트레칭 필름에 비해 전기방사 나노섬유 웹의  $\beta$ -결정 함량이 적다는 것이다.

[0008] 전기방사를 통해 PLA 나노섬유 웹을 제조하면 PLA 필름 본래의 취성과 유연성이 없는 특성을 극복할 수 있다. 최근 Lee 등은 전기방사 PLLA 단일 나노섬유 웹에서 전단압전특성을 조사한 바 있으며, 여기서 편광 ATR 스펙트럼 데이터를 바탕으로 전기방사과정에서 높은 직류전압으로 인해 스트레칭, 결정화 및 쌍극자 배향이 유도되어 PLLA의 C=O 기능이 편향적으로 정렬되는 것을 밝혔다. 이러한 전기방사 PLLA 나노섬유 웹은 나노섬유 웹의 적층배열 또는 전극의 구조를 변경하는 등 적절한 제작과정을 통해 용량형 나노제너레이터 및 역학적 압력센서로 사용될 수 있다. 하지만, PDLA 및 PLLA-PDLA 라세미 혼합 전기방사 나노섬유 웹의 전단압전특성에 관해서는 아직까지 보고된 바 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1322838호

**비특허문헌**

[0010] (비특허문헌 0001) D. Mandal, S. Yoon, and K. J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 831-837 (2011).

(비특허문헌 0002) H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, 5, 569-597 (2005).

(비특허문헌 0003) P. Zhang, R. Tian, B. Na, R. Lv, and Q. Liu, *Polymer*, 60, 221-227 (2015).

(비특허문헌 0004) D. Mandal, K. J. Kim, and J. S. Lee, Langmuir, 28, 10310-10317 (2012).

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 따라서 본 발명의 주된 목적은 기존 폴리락트산 베이스 압전소재에 비해 우수한 내열성을 나타내며 여전히 우수한 압전특성을 나타내는 새로운 압전소재를 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 우수한 특성의 압전소재를 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리-D-락트산[poly(D-lactic acid), PDLA] 및 폴리-L-락트산[poly(L-lactic acid), PLLA]의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 압전소재를 제공한다.

[0014] 폴리락트산[poly(lactic acid), PLA]의 단량체인 락트산은 광학이성질체로, D-이성질체(D-isomer)와 L-이성질체(L-isomer)의 두 가지 형태를 갖으며, D-이성질체로 이루어진 PLA를 PDLA, L-이성질체로 이루어진 PLA를 PLLA라고 한다(도 3 참조).

[0015] PDLA와 PLLA가 스테레오컴플렉스를 형성(SC-PLA)하면, 이들의 사슬이 번갈아가며 나란히 정렬되어 라세미 구조를 이룬다(도 4 참조). SC-PLA는 PDLA 및 PLLA의 동종결정보다 우수한 기계적 특성, 열안정성 및 가수분해저항성을 나타낸다. 이러한 특성은 높은 조작온도 및 거친 환경조건 하에서 PLA 베이스 웨어러블 장치의 작동을 가능하게 한다.

[0016] 하지만 PDLA와 PLLA가 서로 광학이성질체라는 점으로 인해 이들이 스테레오컴플렉스를 형성할 경우, C=O 쌍극자를 포함한 모든 다른 쌍극자의 방향이 반대가 되어서 전단력에 의해서 발생하는 압전전류가 상쇄되어 외력의 유무에 상관없이 잔류분극이 항상 '0'이 되어 압전특성을 나타내지 않을 것으로 예상하였다.

[0017] 하지만 본 발명자들은 PDLA와 PLLA 각각의 전기방사 나노섬유 웹의 동일한 외압에 따른 압전 신호의 크기와 부호에서 차이가 없다는 점과 전기방사 PLA 나노섬유 웹에서의 압전특성은 C=O 쌍극자의 방향성 뿐만 아니라 결정화도에 의해서도 영향을 받는다는 것을 실험적으로 발견하게 되어, PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스도 압전특성을 나타낼 수 있을 것이라 기대하게 되었다.

[0018] 이에, PDLA와 PLLA의 블렌드를 전기방사하여 나노섬유 웹으로 제조함으로써 스테레오컴플렉스 결정 구조가 형성되도록 하고, 이렇게 제조된 각 시료를 대상으로 ATR-IR 분석, DSC 분석, XRD 분석, 압전성 측정 등의 실험을 통해 특성을 분석한 결과, PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스도 우수한 압전특성을 나타낼 수 있으며 더욱이 우수한 열안정성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0019] 본 발명의 압전소재에 있어서, 상기 압전소재는 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산의 블렌드 수지 조성물을 전기방사하여 제조된 나노섬유 웹인 것이 바람직하다. PDLA와 PLLA의 블렌드를 전기방사하여 나노섬유 웹의 형태로 제조하면, PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 용이하게 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라 이 구조의 사슬 배향 및/또는 C=O 및 C-O-C 쌍극자 배향이 편향되도록 하여 우수한 압전특성을 나타낼 수 있다.

[0020] 본 발명의 압전소재에 있어서, 상기 블렌드 수지 조성물은 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산이 7 : 3 내지 3 : 7의 중량비로 블렌드된 수지 조성물인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 중량비가 6 : 4 내지 4 : 6인 것이 좋다. 이에 따르면 PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스 결정 구조를 보다 잘 형성시킬 수 있으며, 스테레오컴플렉스의 형성에 따라 압전소재의 용융점을 약 50°C 가량 높일 수 있어 내열성을 증가시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 압전소재에 있어서, 상기 압전소재는 상기 나노섬유 웹을 60 내지 190°C로 어닐링하여 제조된 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 어닐링 온도를 80 내지 160°C로 하는 것이 좋다. 또한, 상기 어닐링은 10분 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 전기방사를 통해 나노섬유 웹의 형태로 제조한 다음 상기과 같은 어닐링 과정을 거치면 전기방사 중에 결정화하지 못한 비결정화 영역이 냉-결정화를 거쳐 결정화가 이루어지므로 스테레오컴플렉스 결정 구조를 보다 잘 형성시킬 수 있으며, 특히 PDLA와 PLLA를 6 : 4 내지 4 : 6의 중량비로 하여 제조한 전기방사 나노섬유 웹을 110 내지 130°C로 어닐링하면 상기와 같은 효과 뿐만 아니라 우수한 압전특성을 나타내도록 할 수 있다.



- [0022] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 압전소재 및 전극을 포함하여 이루어지는 압전센서를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 a) 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산을 용매에 용해하여 방사용액을 준비하는 단계; 및 b) 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹으로 제조하는 단계;를 포함하는 압전소재 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 압전소재 제조방법에 있어서, 상기 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산을 7 : 3 내지 3 : 7의 중량비로 용매에 용해하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 중량비가 6 : 4 내지 4 : 6인 것이 좋다.
- [0025] 본 발명의 압전소재 제조방법에 있어서, 상기 b)단계 이후에 c) 상기 나노섬유 웹을 60 내지 190℃로 어닐링하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 어닐링 온도를 80 내지 160℃로 하는 것이 좋다.
- [0026] 본 발명의 압전소재 제조방법에 있어서, 상기 어닐링은 10분 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 압전소재 제조방법에 있어서, 상기 용매는 클로로포름(chloroform) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 중에서 선택된 제1용매 및 디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 제2용매의 혼합용매인 것이 바람직하다. 이때 상기 제1용매와 제2용매의 혼합비율은 2 : 1 내지 4 : 1 부피비인 것이 바람직하며, 상기 폴리-D-락트산 및 폴리-L-락트산을 합한 중량이 상기 방사용액 중량의 5 내지 20중량%가 되도록 용해하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0028] 본 발명의 압전소재는 폴리락트산을 사용하여 제조하기 때문에 PVDF를 사용하는 압전소재에 비해 매우 저렴한 비용으로 생산할 수 있으며, PDLA와 PLLA의 스테레오컴플렉스 결정구조를 함유함에 따라 기존 PLLA 단일 소재에 비해 우수한 열안정성 및 압전특성을 나타낸다. 따라서 낮은 생산단가가 요구되거나 제조공정상 높은 온도 처리 과정이 반드시 필요한 경우 또는 압전소재를 적용한 제품이 고온에서의 안정성을 요하는 경우 등 보다 다양한 분야에서 매우 유용하게 활용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 도 1은 PLLA의 10<sub>3</sub> 나선형 사슬구조(a), 3<sub>1</sub> 나선형 사슬구조(b), 10<sub>3</sub> 나선형 사슬의 수직시점에서의 구조(c), 3<sub>1</sub> 나선형 사슬의 수직시점에서의 구조(d)를 나타낸 것이다.
- 도 2는 사슬구조에 적용되는 전단응력을 나타낸 것이다.
- 도 3은 PLLA(a) 및 PDLA(b)의 10<sub>3</sub> 나선구조 및 반복 유닛을 나타낸 것이다.
- 도 4는 SC-PLA의 3<sub>1</sub> 나선 결정 구조(좌측: PLLA, 우측: PDLA)(a) 및 사슬 축을 기준으로 수직시점에서의 구조(b)를 나타낸 것이다.
- 도 5는 전기방사과정 및 전기방사 시 P(VDF-TrFE) 고분자 방사로 유도되는 쌍극자를 나타낸 것이다.
- 도 6은 PLLA 전기방사용액을 전기방사할 때 연신효과에 의해 3<sub>1</sub> 나선구조가 정렬되는 현상을 나타낸 것이다.
- 도 7은 압전센서 제작에 사용된 구성요소(a) 및 적층구조(NC-NC 및 NC-CN)(b)를 나타낸 것이다.
- 도 8은 압전신호를 측정하기 위해 사용된 등가회로를 나타낸 것이다.
- 도 9는 PDLA(a) 및 PLLA(b) 단일 센서의 압전 출력 신호를 나타낸 것이다.
- 도 10은 PDLA 및 PLLA 전기방사 나노섬유 웹의 XRD 회절곡선 그래프이다.
- 도 11은 어닐링하기 전((a), (b))과 120℃로 12시간 어닐링한 후((c), (d))의 PDLA 및 PLLA 적층 센서의 압전 출력 신호를 나타낸 것이다.
- 도 12는 어닐링하기 전(a)과 120℃로 12시간 어닐링한 후(b)의 PVDF 센서의 압전 출력 신호를 나타낸 것이다.
- 도 13은 PDLA/PLLA 비율을 다르게 하여 제작한 나노섬유 웹의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다(5000X 확대). (a) 10/0, (b) 9/1, (c) 7/3, (d) 5/5, (e) 0/10.

도 14는 ATR-IR 이색성 연구를 위한 TM 및 TE 편광을 나타낸 것이다.

도 15는 PDLA/PLLA 나노섬유 웹의 전기방사 시료(a), 80℃로 12시간 어닐링한 시료(b), 120℃로 12시간 어닐링한 시료(c)의 ATR-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 16은 PDLA/PLLA 나노섬유 웹의 ATR-IR 스펙트럼으로 C=O 피크가 이동한 것을 나타낸다. (a) 전기방사 시료, (b) 80℃로 12시간 어닐링한 시료, (c) 120℃로 12시간 어닐링한 시료.

도 17은 PDLA/PLLA 나노섬유 웹의 DSC 열곡선을 나타낸 것이다. (a) 전기방사 시료, (b) 80℃로 12시간 어닐링한 시료, (c) 120℃로 12시간 어닐링한 시료.

도 18은 PDLA/PLLA 나노섬유 웹의 XRD 프로파일을 나타낸 것이다. (a) 전기방사 시료, (b) 80℃로 12시간 어닐링한 시료, (c) 120℃로 12시간 어닐링한 시료.

도 19는 PDLA/PLLA 비율을 다르게 하여 전기방사한 SC-PLA 나노섬유 웹의 역학적 압력 테스트 신호를 나타낸 것이다. (a) 10/0, (b) 9/1, (c) 7/3, (d) 5/5, (e) 0/10.

도 20은 PDLA/PLLA 비율을 다르게 하여 전기방사하고 80℃로 어닐링한 SC-PLA 나노섬유 웹의 역학적 압력 테스트 신호를 나타낸 것이다. (a) 10/0, (b) 9/1, (c) 7/3, (d) 5/5, (e) 0/10.

도 21은 PDLA/PLLA 비율을 다르게 하여 전기방사하고 120℃로 어닐링한 SC-PLA 나노섬유 웹의 역학적 압력 테스트 신호를 나타낸 것이다. (a) 10/0, (b) 9/1, (c) 7/3, (d) 5/5, (e) 0/10.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0031] < 압전소재의 제작 및 특성 분석 >

[0032] **1. 실험방법**

[0033] **1-1. 재료**

[0034] 본 실시예에서는 Sino Biomaterials(중국)로부터 구입한 L-락트산의 함량이 2% 미만인 PDLA(PD-35,  $M_w = 133,000 \sim 215,000$ ), NatureWorks®(미국)로부터 구입한 D-락트산이 약 2%로 함유된 PLLA(4032D,  $M_w = 110,000$ ) 및 Elf Atochem(한국)으로부터 구입한 PVDF(Kynar®761,  $M_w = 370,000$ )를 사용하였다. 클로로포름(chloroform, CF), 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 및 아세톤(acetone)을 Sigma-Aldrich(한국)로부터 구입하여 전기방사 용액을 만들기 위한 용매로 사용하였다. 전도접착성이 있는 니켈-구리 도금된 폴리에스터 직물(J.G. Korea Inc., 한국)을 압전센서의 상하면 전극으로 사용하였다.

[0035] **1-2. 전기방사**

[0036] 상온에서 교반하면서 PLLA를 CF에 용해하고 DMF를 첨가하여 9wt%(w/v) PLLA 전기방사용액을 제조하였다. 이때 CF : DMF 비율은 3:1(v/v)로 하였다. 같은 방법으로 PDLA 4wt%(w/v) 용액과 PDLA/PLLA 블랜드(9/1, 7/3 및 5/5 w/w) 5wt%(w/v) 용액을 준비하였다. PVDF 전기방사용액(12wt%(w/v))은 DMF : acetone(6:4) 혼합용매에 용해하여 준비하였다. 위에서 DMF는 PLA와 CF 용액만을 사용하여 전기방사할 때 발생하는 몇 가지 어려움을 해소하기 위해 사용하였다. PLA 용액 6 ~ 7ml를 시린지에 담고 다음의 조건으로 전기방사하였다: 바늘 타입 18G, 직류전압 12 ~ 14kV, 공급율 2.0 ~ 2.8ml/h, 팁과 콜렉터의 거리(tip-to-collector distance, TCD) 8cm, 콜렉터 회전속도 60rpm. PVDF는 다음의 조건으로 전기방사하였다: 바늘 타입 23G, 직류전압 14kV, 공급율 1.2ml/h, TCD 10 cm, 콜렉터 회전속도 60rpm.

[0037] 또한 열처리에 따른 효과를 연구하기 위하여, 제작된 나노섬유 웹 시료를 진공상태에서 80℃ 및 120℃로 12시간 동안 어닐링(annealing)하였다.

[0038] **1-3. 압전센서 제작**

[0039] PLA 및 PVDF 소재의 압전 출력 전압을 측정하기 위하여 제조된 각각의 전기방사 나노섬유 웹을 사용하여 압전센서를 제작하였다. 부착성이 있는 전도성 직물을 단일층 나노섬유 웹의 양면에 부착하여 상단과 하단에 전극을 형성하고, PDLA/PLLA 블랜드 비율 및 온도별 어닐링에 따른 쌍극자 방향성의 변화를 조사하였다. 도 7은 본 연



구에 적용된 압전센서의 구성과 구조(NC-NC 및 NC-CN, 여기서 N은 바늘방향을 C는 콜렉터 방향을 나타냄)를 나타낸다. 상단과 하단의 전극은 3.14cm<sup>2</sup>로 유지하였고, 압전센서의 구조 유지를 위해 투명한 부착 테이프로 피복하였다.

[0040] 1-4. 분석

[0041] 1-4-1. 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)

[0042] PDLA, PLLA 및 PDLA/PLLA 블랜드 나노섬유 웹의 표면 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM 장치(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss Inc., 미국)를 사용하였다.

[0043] 1-4-2. 감쇄전반사 적외선 분광(Attenuated total reflectance infrared(ATR-IR) spectroscopy)

[0044] ATR-IR은 결정 구조, 분자사슬/쌍극자 방향성 및 분자사슬 결합 피크의 이동에 관한 정보를 얻는데 유용하다. 다른 전통적인 투과 IR 모드 또는 그레이징 입사 반사 흡광 모드를 사용하여 측정하는 것이 불가능한 경우에 ATR-IR법을 사용한다. 본 연구에서는 다이아몬드 결정 약세사리(GladiATR<sup>TM</sup>, PIKE)가 구비된 FTIR 분광광도계(IFS 66V, Bruker)를 사용하여 100 스캔, 4cm<sup>-1</sup>의 해상도에서 ATR-IR을 측정하였다. 측정 전에 분극방향(TE(교차 전기) 모드 및 TM(교차 자기) 모드)을 변환하고, OPUS 소프트웨어를 사용하여 데이터를 기록하였다.

[0045] 1-4-3. 시차주사 열량측정(Differential scanning calorimetry, DSC)

[0046] PLA 나노섬유 웹의 열적 특성을 10°C/min의 가열속도에서 DSC(Diamond DSC, PerkinElmer)로 분석하였다. DSC 장치는 시료의 냉결정화(cold-crystallization) 온도 및 용해 온도(melting temperature)를 분석할 수 있다.

[0047] 1-4-4. X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

[0048] 2D 검출장치 회절 시스템(D8 Discover with GADDS, Bruker AXS GmbH, Germany, Cu K $\alpha$  radiation)을 구비한 X선 회절계를 사용하여 Cu K $\alpha$  선( $\lambda=0.154\text{nm}$ )으로 투과모드에서 전기방사 나노섬유 웹의 2D X선 회절 패턴을 측정하였다. 이를 5° ~ 27° 사이의 2 $\theta$  구간에서 적도방향으로 스캔하여 X선 회절강도-2 $\theta$  관계 그래프를 구하였다.

[0049] 1-4-5. 압전성 측정

[0050] 자체 제작한 동적 공기압 장치를 사용하여 센서에 주기적인 외부 압력(1Hz 빈도의 1kgf 구형파 압력)을 가하고 생성된 압전 출력 신호를 측정하였다. 생성된 압전신호는 1G $\Omega$ 의 R<sub>in</sub>으로 전압 모드에서 감지하고 NIDAQ 보드를 통해 PC에 저장하였다(도 8 참조).

[0051] **2. 결과**

[0052] 2-1. 각 PDLA 및 PLLA 센서의 신호

[0053] 도 9는 각 PDLA 및 PLLA 센서의 압전 출력 전압과 적용된 압력신호를 나타낸 것이다. 광학이성질체임에도 불구하고 두 시료 모두 같은 방향성의 압전 신호를 나타냈다. PDLA와 PLLA 센서에 같은 방향으로 압력을 가했을 때, 각 센서 모두 (+) 방향으로 신호를 발생하였다. 압력이 사라지면 두 센서 모두 (-) 방향으로 신호를 생성하였다. 이렇게 PLA 나노섬유 웹에서 유사한 전기적 신호를 나타내는 현상은 아직까지 보고된바 없었고, 따라서 이러한 결과는 매우 의미있다. 이러한 현상의 주요 원인은 높은 직류전압의 전기장 방향으로 PDLA와 PLLA의 C=O 쌍극자가 부분적으로 편향되어 나선형 PLA 구조가 변형되기 때문이다. 그러므로 전기방사 이후에는 잔류분극(remnant polarization)이 더 이상'0'이 아니며, PDLA와 PLLA 나노섬유 웹 모두 같은 방향성을 나타낸다. 하지만, PDLA 센서의 V<sub>p-p</sub>(peak-to-peak voltage)(5.2V)가 PLLA 센서(4.0V)보다 높은 것으로 나타났는데, 이러한 차이는 두께, 결정화도, 잔류분극 등의 차이 때문인 것으로 생각된다.

[0054] 도 10은 전기방사하여 제조된 PDLA 및 PLLA 나노섬유 웹의 결정화도 비교를 위한 XRD 그래프를 나타낸 것이다. PLLA는 어떠한 결정화 회절 피크도 나타나지 않은 반면, PDLA는 2 $\theta$  = 16.3° 및 2 $\theta$  = 18.6° 에서 두 개의 선명한 회절 피크를 나타냈다. 이러한 결과는 PDLA 시료의 결정화도가 PLLA 시료에 비해 높다는 것을 나타낸다. 이렇게 결정화도에서 차이가 나타나는 것은 사실 PDLA에 포함된 L-이성질체의 함량이 PLLA 시료에 포함된 D-이성질체의 함량보다 더 낮기 때문이다. 따라서 PDLA와 PLLA 시료 사이의 압전 출력 전압 차이는 결정화도의 차이 때문이라 생각된다.

[0055] PDLA 및 PLLA 시료의 압전 출력 원인, 즉 잔류분극이 외측 전기장 방향으로의 부분적 C=O 쌍극자 편향성 때문인

지, 압축 변형으로 인해 전류를 발생시킬 수 있는 고유의 전단 압전성 때문인지, 적용되는 압력에 의한 나선 구조의 전단 변형 때문인지를 찾기 위해, 전기방사 나노섬유 웹의 적층 배열을 다르게 한 두 가지 압전센서((NC-NC) 및 (NC-CN))를 제작하고 압전 출력 신호를 측정하였다(도 11(a) 및 (b) 참조). 만약 압전 출력 전압이 전기방사과정 중 높은 직류 전기장에 따라 C=O 쌍극자가 부분적으로 편향되어 나타나는 잔류분극에 의해서만 나타난다면, 전기방사 P(VDF-TrFE)[poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)] 나노섬유 웹에서 압전특성의 원인을 조사한 **이전의 결과**에서와 같이, 각 NC-NC 배열 센서가 단층 센서에 비해 두 배에 가까운 강한 출력 전압을 생성할 것이고, NC-CN 배열 센서는 출력 전압을 거의 생성하지 않을 것이다. 하지만, NC-NC 배열 센서는 단층 센서에 비해 두 배 가까이 강한 출력 전압을 생성하였지만, NC-CN 배열 센서 또한 CN-CN의 경우 보다는 약간 약하지만 여전히 강한 출력 신호를 나타냈다. 이러한 결과는 압전 출력 전압이 편향된 C=O 쌍극자 및 압축 변형 및/또는 압력에 의한 나선 구조의 전단 변형에 의한 극성의 변화 때문에 생성될 수 있다는 것을 의미한다.

[0056] 전기방사 PLA 나노섬유 웹 센서의 압전 출력을 측정된 이후, 결정화도를 증가시키고, C=O 쌍극자의 편향성을 랜덤화하기 위해 나노섬유 웹을 진공오븐에서 120℃로 12시간 어닐링하였다. 어닐링한 시료는 어닐링 과정으로 인해 C=O 쌍극자의 방향성이 랜덤화되었음에도 PDLA 및 PLLA 타입 모두 NC-NC 및 NC-CN 배열 센서에서 거의 같은 압전 신호를 나타냈고, 어닐링하지 않은 시료에 비해 높은 출력 전압 신호를 나타냈다(도 11(c) 및 (d) 참조). 이러한 결과는 열에너지로 인해 C=O 쌍극자가 랜덤화되어 잔류분극이 더 이상 존재하지 않는다는 사실, 전기방사과정에서의 높은 직류전압으로 인해 불안정하게 변형된 나선구조가 본래의 안정한 나선구조로 바뀌었다는 사실, 그리고 결정화도 또한 유의적으로 증가하였다는 사실로 설명될 수 있다. 반면 도 12에서와 같이, PLA와 같은 전단 압전특성을 나타내지 않는 PVDF 나노섬유 웹 센서는 어닐링 과정에서 열에너지가 CF 쌍극자의 방향성을 랜덤화시켰기 때문에 어닐링(120℃, 12시간) 이후 어떠한 압전 신호도 나타나지 않았다.

[0057] 이러한 결과로부터, 본 발명자는 광학이성질체임에도 불구하고 PDLA와 PLLA 나노섬유 웹 사이에 압전 신호의 차이가 없고, 전기방사 PLA 나노섬유 웹에서 압전특성은 C=O 쌍극자의 방향성 및 결정화도 모두에 영향을 받는다는 것에 주목하였다. 또한 PLA 나노섬유 웹은 PVDF 나노섬유 웹과는 다른 내열성 압전 센서를 제조하기 위한 우수한 후보물질이 될 수 있다고 판단하였다.

[0058] 2-2. PDLA와 PLLA를 혼합하여 만든 나노섬유 웹 베이스 압전센서

[0059] 2-2-1. 형태분석

[0060] 전기방사과정에서 높은 직류전압을 적용하여 μm에서 nm 범위의 우수한 직경 스케일의 나노섬유 웹을 제작하였다. 균일한 형태는 바늘의 직경, 사용된 직류전압, TCD, 고분자 용액의 농도, 콜렉터 회전율, 용매 사용 및 상대습도 등의 전기방사 조건에 따라 결정된다. 도 13은 PDLA/PLLA 블렌드 나노섬유 웹의 FE-SEM 이미지(5000 배율)를 나타낸다. SC(stereocomplex)-PLA 구조에 관계없이 비드구조가 형성되지 않은 1μm 이하 균일한 직경의 나노섬유가 관찰되었으며, 이는 본 연구에서 효율적이고 최적화된 전기방사조건이 적용되었다는 것을 의미한다.

[0061] 2-2-2. ATR-IR 분석

[0062] 도 14은 나노섬유 웹 시료에 널리 사용되는 두 편광 IR 투사 웨이브(TM 및 TE 모드) 및 세 가지 공간축(x, y 및 z 축)에 대한 개략도를 나타낸 것이다. TM 웨이브의 편광 전기장 방향은 투사면과 평행한 반면 TE 웨이브의 편광 전기장 방향은 시료 표면과 평행하다. 한편, TM과 TE 모드에서 측정된 스펙트럼은 분자 방향성 및 ATR-IR 측정에 사용된 시료표면과 결정 사이의 광학적 접촉에 따른 이색성(dichroism)에 민감하다. 이색성 민감성에 더하여, ATR-IR은 식 (1) 및 (2)와 같이 각 TM 및 TE 웨이브의 유효 관통 깊이( $d_e/\lambda_1$ )에 대해서도 민감하다. 여기서, n은 ATR 측정에 사용된 결정의 굴절률에 대한 물질의 굴절률의 비율( $n_{material}/n_{crystal}$ )이고,  $\lambda_1$ 은 결정 내에서의 투사 IR 방사선의 파장( $\lambda_1 = \lambda/n_{crystal}$ ),  $\theta$ 는 투사각이다.

[0063] 등방성 물질의 TE 또는 TM 웨이브의 유효 관통 깊이( $d_e/\lambda_1$ )는 각각 식 (1) 및 (2)를 사용하여 결정하였다.

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

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

[0064]

- [0065] 투사각 45° 에서 반사에너지 손실은 최소화된다. 이 각도에서 TM 웨이브의 유효 깊이는 TE 웨이브보다 크고, ATR 결정표면과 시료표면 사이의 이상적인 접촉상태에서 등방성 고분자 시료(랜덤한 배향의 쌍극자)의  $d_c(TM)/d_c(TE)$  비율은 이론적으로 2의 값을 갖는다. 즉, 랜덤하게 배향된 고분자 사슬은 이론상으로 TE 모드의 흡수 스펙트럼( $A_{TM}$ )보다 2배 강한 TM 모드의 흡수 스펙트럼( $A_M$ )을 나타내는 반면, 전기장 방향으로 배향된 쌍극자를 갖는 고분자 사슬은 2보다 훨씬 작은  $A_M/A_{TE}$  비율, 때로는 1보다도 작은 비율을 나타낼 것이다.
- [0066] 전기방사 나노섬유 웹은 x 및 y축 방향으로 랜덤하게 배향되는 것으로 이해된다. 본 연구에서 ATR-IR의 목적은 나노섬유 웹에서 나노섬유 방향의 사슬 배향 및 전기장 방향으로의 C=O 쌍극자 편향 상에서 전기방사의 효과와 연관된 연신 효과를 분석하기 위한 것이다. 또한, PDLA/PLLA 및 이들의 스테레오컴플렉스 나노섬유 웹 사이의 분자사슬 상호작용의 상대적인 변화도 연구하였다.
- [0067] 도 15와 같이, PDLA/PLLA 블랜드 조성에 관계없이 전체 웨이브넘버 상에서  $A_{TE}$ 가  $A_M$  보다 오히려 크게 나타났다. 이는 용액 캐스팅으로 제조된 등방성 물질에서 랜덤한 배향을 나타내는 것과는 달리, 전기방사 나노섬유 웹은 전기방사과정에서 적용되는 높은 전기장의 결과로 열처리 어닐링 조건 없이도 편향된 사슬 배향 및/또는 C=O 및 C-O-C 쌍극자 배향을 나타내기 때문으로 볼 수 있다.
- [0068] 보다 세부적인 연구를 위해  $\nu(C=O)$  피크( $1751\text{cm}^{-1}$ )의 이동을 관찰하였다. 도 16(a)는 PDLA/PLLA 혼합상태(전기방사 조건)에서 PLLA 함량이 증가함에 따라 약  $1\sim 2\text{cm}^{-1}$  까지 낮은 주파수로  $\nu(C=O)$  피크가 이동하는 것을 나타낸다. 이는 SC-PLA에서 PDLA/PLLA 사슬 사이에 부분적으로  $\text{CH}_3\cdots\text{O}=\text{C}$  수소결합이 형성되었기 때문이라 생각된다. PDLA 및 PLLA의 광학이성질현상은 이들의 유사한  $\nu(C=O)$  피크 위치( $1751\text{cm}^{-1}$ )로 증명된다. 도 16(b) 및 (c)는 어닐링 온도가 증가함에 따라 C=O 피크가 보다 넓은 폭으로 낮은 주파수 영역으로 이동하는 것을 나타내며, 따라서 전기방사 조건과 비교하여 어닐링에 의해 SC-PLA가 보다 효율적으로 형성된다는 것을 나타낸다.
- [0069] 2-2-3. DSC 분석
- [0070] 도 17은 어닐링(전기방사, 80°C 및 120°C) 조건의 작용에 따른 PLA 단일 및 PDLA/PLLA 블랜드 나노섬유 웹의 DSC 그래프를 나타낸 것이다. 각 시료에서 승온과정에서 냉-결정화 영역에 해당하는 발열의 존재가 확인된다. 어닐링 조건에서 PDLA 단일 소재의 녹는점은 PLLA 단일 소재 보다 7 ~ 12°C 높다. 이는 앞서 전기방사 PDLA 및 PLLA 나노섬유 웹의 X선 회절 피크의 차이에 대해서 논의된 바와 같이, PDLA에 포함된 L-이성질체의 함량이 PLLA 시료에 포함된 D-이성질체의 함량보다 더 낮다는 사실과 관련이 있다. 전기방사 나노섬유 웹에서 발열성 피크가 약 80°C에서 나타났는데(도 17(a) 참조), 이는 전기방사과정에서 용매가 빠르게 증발하여 결정화 되지 못한 비결정화 영역이 10°C/min으로 승온되는 과정에서 열에너지가 시료에 전달되면서 냉-결정화되는 것을 나타낸다. PDLA 또는 PLLA 단일 나노섬유 웹에서는 처음부터 존재하고 있는 동종결정과 승온과정중 냉-결정화를 통하여 생성된 동종결정의 용융곡선이 약  $175\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 나타났다. 반면에, PDLA/PLLA 블랜드 비율이 7/3 과 5/5의 나노섬유 웹에서는 처음부터 존재하고 있던 SC 결정과 승온과정중 냉-결정화를 통하여 생성된 SC 결정의 용융곡선은 PLLA와 PDLA의 동종결정의 용융점보다 50°C 가량 높은  $225\pm 5^\circ\text{C}$ 에 나타남을 확인할 수 있다. 이와 같이 PDLA/PLLA의 블랜드 비율이 7/3 과 5/5인 용액을 전기방사하여 제조한 나노섬유 웹에서 PLLA나 PDLA의 동종결정이 생기지 않고 SC 결정이 선택적으로 생기는 것은 전기방사 시에 가해진 높은 DC 전기장에 의한 연신효과로  $3_1$  helix의 생성을 용이하게 하는 동시에 유도 쌍극자에 의한 PDLA-PLLA의 근접을 보다 용이하게 하여 PDLA-PDLA 또는 PLLA-PLLA가 인접할 때의 고분자 사슬간의  $\text{CH}_3\cdots\text{O}=\text{C}$ 의 거리보다 PDLA-PLLA가 인접할 때의  $\text{CH}_3\cdots\text{O}=\text{C}$ 의 거리가 보다 가까워져서  $3_1$  helix 구조를 갖는 PDLA와 PLLA가 stereocomplex를 이루는 것이 열역학적으로 보다 안정하기 때문에 PDLA나 PLLA의 동종 결정핵의 생성보다는 SC-PLA 결정핵의 생성이 보다 용이해진 것으로 생각된다. 그렇기 때문에 PDLA/PLLA의 블랜드 비율이 7/3 과 5/5로 전기방사한 나노섬유 웹의 DSC 열곡선에서는  $225\pm 5^\circ\text{C}$ 의 용융피크만 관찰된다.
- [0071] 단일 소재 및 SC-PLA 나노섬유 웹을 80°C 및 120°C로 12시간 열처리한 시료의 승온 DSC 곡선으로 어닐링 효과를 조사하였다(도 17(b) 및 (c)). 어닐링한 모든 시료에서 냉-결정화 피크는 나타나지 않았고, PDLA/PLLA의 블랜드 비율이 7/3 과 5/5 시료의 용융피크는 SC-PLA의 용융피크만 관찰되었다. 한편 120°C로 12시간 열처리한 경우에는 PDLA/PLLA의 블랜드 비율이 9/1인 시료에서도 약간의 SC-PLA의 용융피크가 PDLA의 주 용융피크와 함께 관찰되었다. SC-PLA의 결정구조에 대한 보다 세부적인 분석은 다음의 XRD 분석을 통하여 행하였다.

[0072] 2-2-4. XRD 분석

[0073] 도 18은 PDLA/PLLA 블랜드 비율의 차이 및 어닐링 조건에 따른 PLA 나노섬유 웹의 XRD 프로파일을 나타낸다. DSC 측정에서와 같이 동력학적인 가열 방법(10°C/min)을 적용한 것과는 달리, 모든 시료의 XRD 측정은 상온에서 수행하였다. 다시 말하면, XRD 데이터에서 회절 피크는 오직 전기방사과정에서 형성되는 결정화 영역에 의해서만 나타난다. PLLA 단일 나노섬유 웹에서 어떠한 회절 피크도 나타나지 않은 반면, PDLA 단일 나노섬유 웹에서는 2θ=16.4° 및 18.7° 에서 회절 피크가 나타났다(도 18(a) 참조). PLLA 나노섬유 웹에서는 어떠한 유의적인 회절 피크도 나타나지 않은 것은 전기방사과정에서 용매가 빠르게 증발하고, PLLA 단일 시료에 포함된 D-이성질체 함량이 높은 것과 연관이 있다. 반면, PDLA에서 나타난 2θ=16.4° 및 18.7° 의 회절 피크는 PLLA 단일 소재에 포함된 D-이성질체의 함량보다 L-이성질체의 함량이 훨씬 낮기 때문에 더 이상의 열처리 어닐링이 없다고 하더라도 오직 전기방사과정의 용매 증발을 통해 결정화가 발생할 수 있다는 사실과 연관이 있다. 2θ=16.4° 및 18.7° 에 나타난 PLA 단일 시료의 회절 피크는 각각 α-결정(10<sub>3</sub> 나선결정, 사방정계)의 (110)/(200) 밀러 평면 및 (203) 밀러 평면을 나타낸다.

[0074] PDLA/PLLA 블랜드에서 전기방사에 의해 SC(stereocomplex) 형성의 가능성을 증명하기 위해, 나노섬유 웹을 80°C 및 120°C로 12시간 어닐링하였다. 도 18(b) 및 (c)에서와 같이, 나노섬유 웹 시료를 어닐링함에 따라 블랜드 비율에 관계없이 모든 시료에서 회절 피크의 강도가 증가하는 결과를 나타냈다. 그리고 120°C로 어닐링한 시료의 회절 피크가 80°C에서보다 강하게 나타났다. PDLA 단일 소재, PLLA 단일 소재 및 PDLA/PLLA(9/1) 블랜드에서 동종결정이 관찰되는 반면, PDLA/PLLA 비율이 7:3 및 5:5인 경우에는 SC-PLA가 형성된다는 것이 2θ = 12° , 20.8° 및 24° 에 나타난 회절 피크를 통해 확인되었다. 각 회절 피크는 3<sub>1</sub> 나선형인 SC-PLA 시료에 대한 a = b = 0.916 nm, c = 0.870 nm, α = β = 109.2° 및 γ = 109.8° 의 삼사정계 유닛셀에서 각각 (010) 밀러 평면, (300)/(030) 밀러 평면 및 (220) 밀러 평면을 나타낸다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 전기방사 시에 가해진 높은 DC 전기장에 의한 연신효과로 3<sub>1</sub> helix의 생성을 용이하게 하는 동시에 유도 쌍극자에 의한 PDLA-PLLA의 근접을 보다 용이하게 하여 PDLA-PDLA 또는 PLLA-PLLA가 인접할 때의 고분자 사슬간의 CH<sub>3</sub>...O=C의 거리보다 PDLA-PLLA가 인접할 때의 CH<sub>3</sub>...O=C의 거리가 보다 가까워져서 3<sub>1</sub> helix 구조를 갖는 PDLA와 PLLA가 stereocomplex를 이루는 것이 열역학적으로 보다 안정하기 때문에 PDLA나 PLLA의 동종 결정핵의 생성보다는 SC-PLA 결정핵의 생성이 보다 용이해져서 어닐링과정에서 비결정 영역에 있는 분자 사슬이 SC-PLA 결정핵으로 교대로 확산되어 결정이 성장하였기 때문이다. 라세미 혼합비인 5:5 블랜드에서는 어닐링 후에 PDLA나 PLLA의 동종 결정의 회절피크는 전혀 나타나지 않지만 7:3 블랜드에서는 SC-PLA 결정의 회절피크 뿐만 아니라 PDLA나 PLLA의 동종결정의 회절피크도 약하게 나타났음을 볼 수 있다.

[0075] 2-2-5. SC-PLA의 압전특성 분석

[0076] 입력저항 R<sub>in</sub>, 신호 증폭배율 뿐만 아니라 외부압력이 동일한 실험조건 하에서, PDLA/PLLA의 비율 또는 어닐링 온도에 상관없이 모든 센서가 압전 출력 신호를 생성하였다(도 19 ~ 21 참조). 표 1 및 2는 동적압력 실험에서 PDLA/PLLA 블랜드 비율(10/0, 9/1, 7/3, 5/5 및 0/10)에 따른 나노섬유 웹(전기방사, 80°C 및 120°C에서 12시간 어닐링)의 압전 출력 전압 및 정규화된 수치(normalized current value)를 각각 나타낸 것이다. 전기방사 시에는 나노섬유 웹의 밀도 및 두께가 항상 일정한 시료를 얻기 어렵기 때문에 표 1에 나타난 전압의 결과로 시료 간의 압전특성을 비교하기는 어렵다. 그래서 각 시료의 측정된 전압을 아래의 3개의 식을 사용하여 1kgf 하중을 시료에 인가 시 시료 1g에서 발생한 정규화 된 압전 전류로 시료 간의 압전 특성을 비교하였다. 정규화 방법은 다음과 같이 하였다. 먼저 나노섬유 웹을 1cm x 1cm로 절단하여 두께와 질량을 측정하여 식 (3)을 이용하여 나노섬유 웹의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)를 계산 후, 반지름 2cm인 전도성 상하 원형 전극 내에 존재하는 나노섬유 웹의 무게를 식 (4)로 구하였다. 그런 후 식(5)에 나타난 바와 같이 압전성 실험에서 측정된 전압을 입력저항(R<sub>in</sub>) 값, 나노섬유 웹의 무게 및 인가 하중으로 나누어서 정규화된 압전 전류의 크기를 구하여 표 2에 나타내었다.

$$Density = \frac{mass}{volume} = \frac{mass}{area(1cm^2) \times thickness} \quad (3)$$

$$Mass \text{ of nanofiber web in sensor} = density \times thickness \times 3.14 cm^2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Normalized Current } (\mu A/g \cdot kgf) &= \frac{output \text{ voltage}}{input \text{ impedance} \times mass \text{ of nanofiber web in sensor} \times applied \text{ pressure}} \quad (5) \end{aligned}$$

[0077]



[0078]

표 1 및 2에서, 높은 어닐링 온도로 결정화도가 증가함에 따라 압전특성이 증가하는 현상으로 인하여 어닐링으로 C=O 쌍극자의 편향성이 랜덤화되어 압전특성이 감소하는 현상이 상쇄되는 것으로 나타났다. 반면, 동종결정을 갖는 PDLA 단일 소재의 높은 정규화 수치(3.34  $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ )는 어닐링 이후 결정화도가 증가함에도 불구하고 유의적으로 감소하였다. 이는 어닐링으로 결정화도가 증가함에 따라 압전특성이 증가하는 현상이 C=O 쌍극자의 방향성이 랜덤화되어 상쇄될 수 있다는 사실과 연관이 있다. PDLA/PLLA(7:3 및 5:5)의 정규화 수치 또한 앞서 설명한 이유로 인하여 80°C에서 12시간 어닐링한 이후 1.82 및 2.06  $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ 에서 1.05 및 1.29  $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ 로 각각 감소하였다. 120°C로 어닐링한 7:3 및 5:5 PDLA/PLLA 블렌드 나노섬유 웹 시료는 각각 80°C로 어닐링한 경우(1.05 및 1.29  $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ ) 보다 더 높은 정규화 수치(1.37 및 2.19  $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ )를 나타냈다. 이는 열에너지에 의해 C=O 쌍극자 배향이 랜덤화되어 압전특성이 낮아지는 영향에 비해 결정화도 함량 개선이 압전특성을 높이는 데 더 크게 기여한다는 것을 나타낸다. 추가로 PDLA/PLLA(7:3 및 5:5) 블렌드 나노섬유 웹에서 생성된 수치가 어닐링 조건에 상관없이 가장 안정적인 것으로 나타났는데, 이는 PLA 단일 소재에 비하여 SC-PLA 소재의 높은 열적 안정성 때문이다. 여기서 확인된 결과는 높은 온도 내구성이 필요한 웨어러블 압전센서 및 액츄에이터의 제작에 유용할 것이다.

표 1

Output Voltage ( $R_m=1\text{G}\Omega$ , Load=0.96~1.18 kgf)					
PDLA/PLLA ratio	10/0	9/1	7/3	5/5	0/10
As-spun	5.51	1.24	2.36	3.27	4.04
Annealing at 80°C	2.65	2.35	2.42	2.35	4.39
Annealing at 120°C	3.47	2.05	3.47	8.10	2.18

[0079]

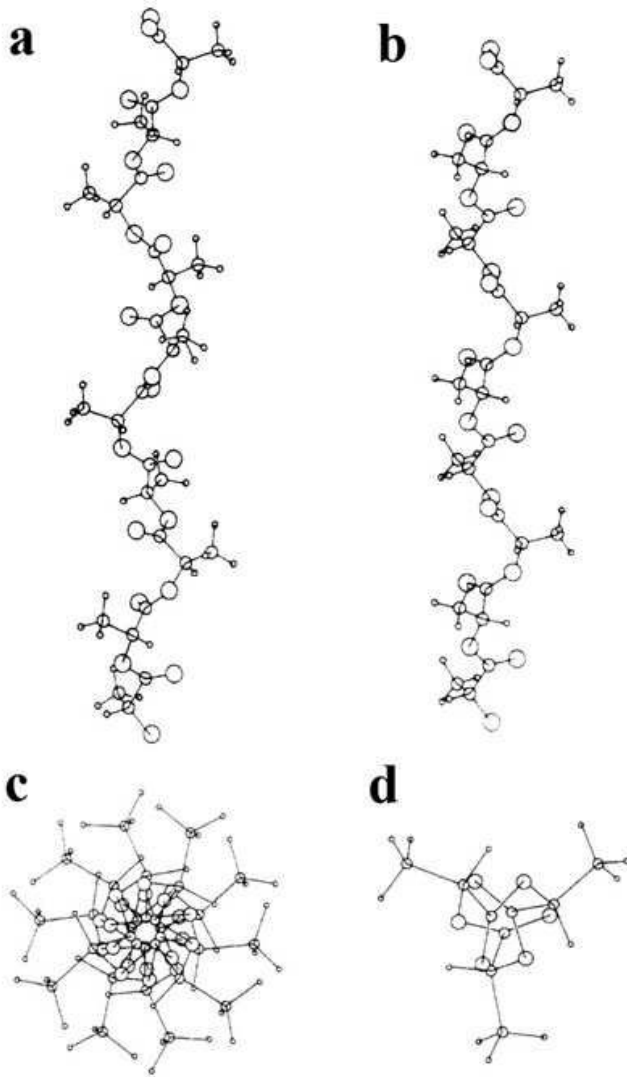
표 2

Normalized Current ( $\mu\text{A/g} \cdot \text{kgf}$ )					
PDLA/PLLA ratio	10/0	9/1	7/3	5/5	0/10
As-spun	3.34	0.66	1.82	2.06	1.01
Annealing at 80°C	1.17	0.96	1.05	1.29	1.70
Annealing at 120°C	1.09	0.62	1.37	2.19	0.61

[0080]

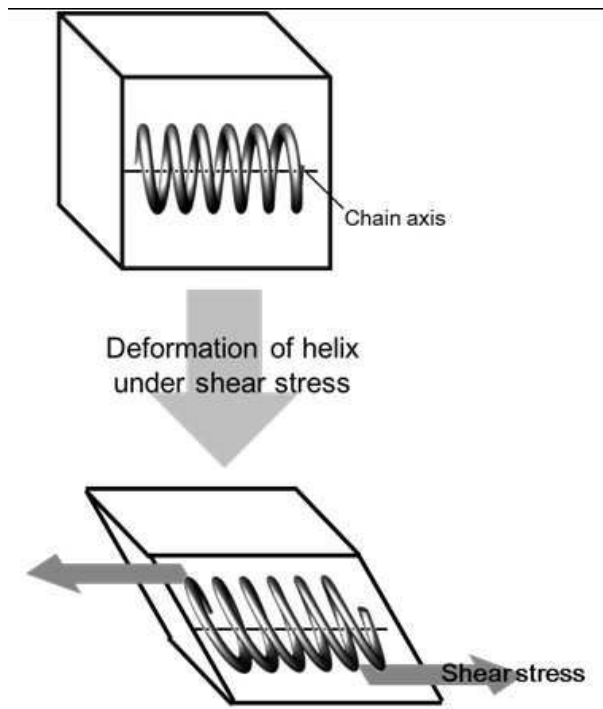
도면

도면1

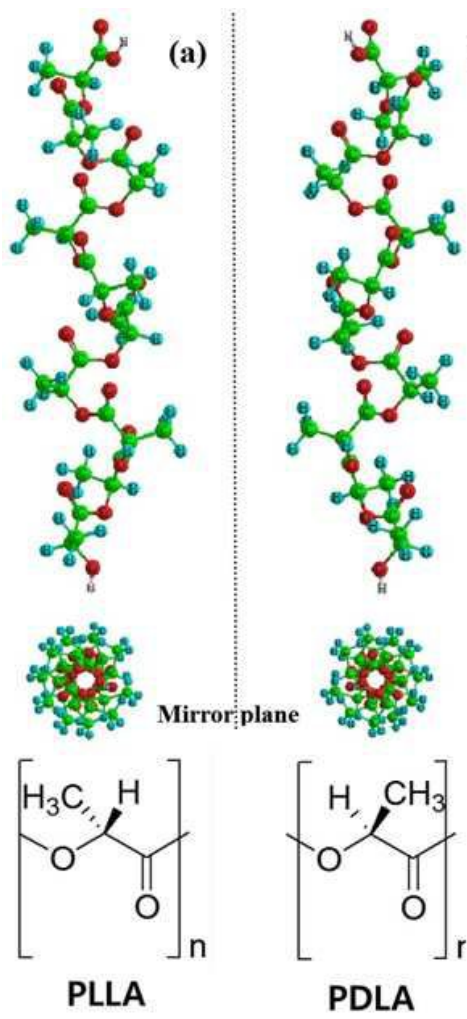




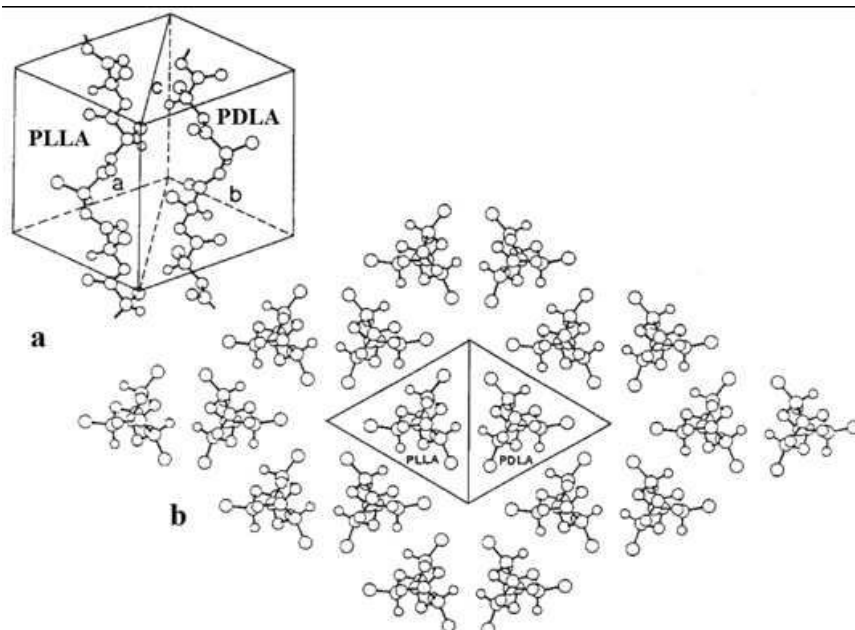
도면2



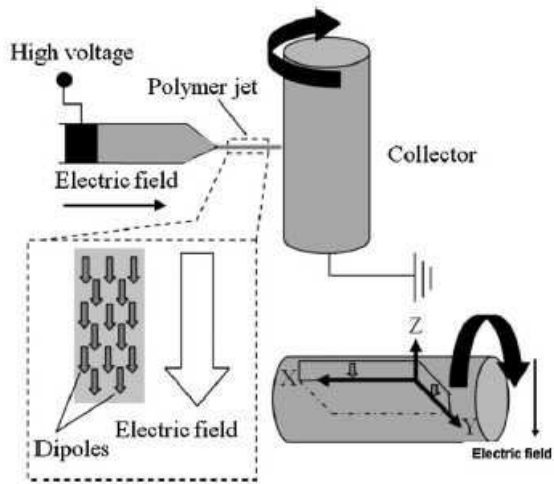
도면3



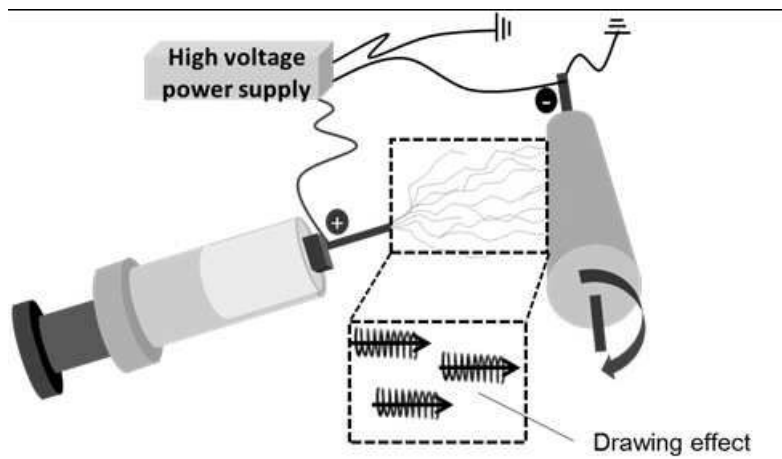
도면4



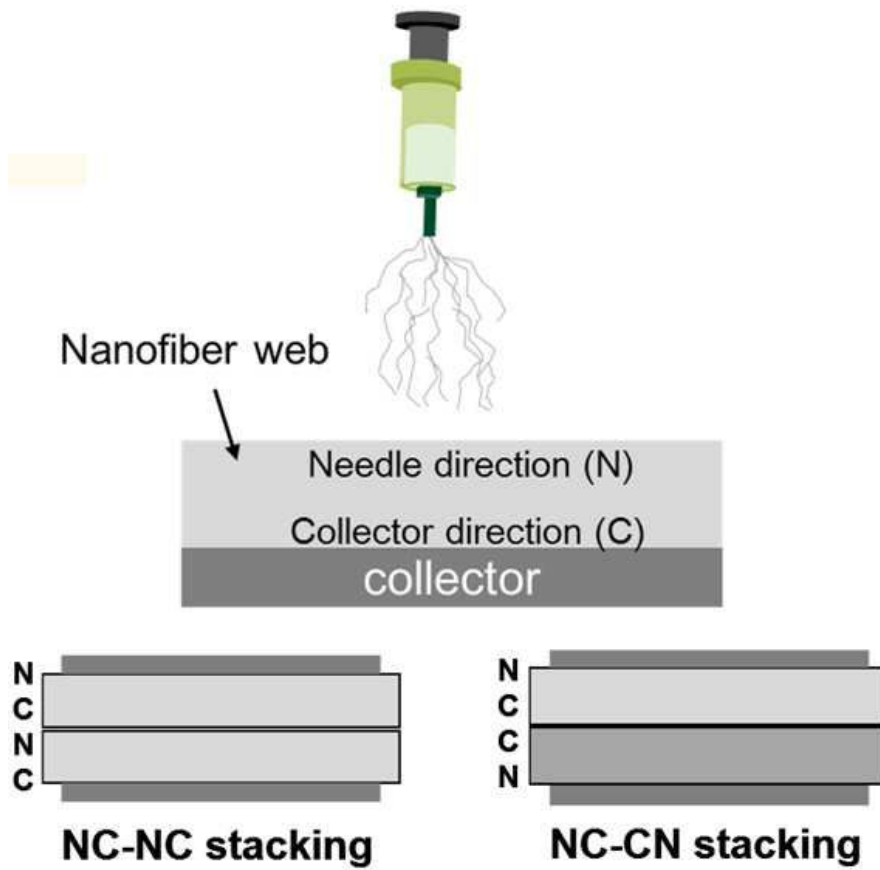
도면5



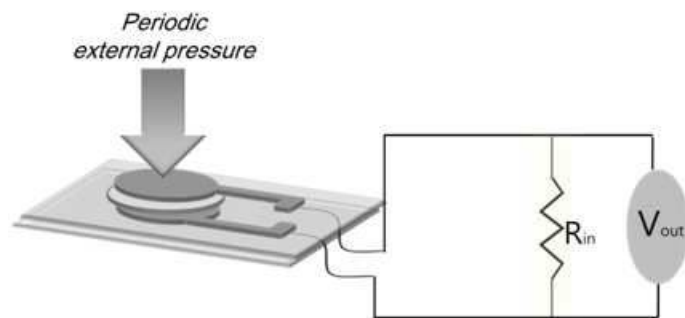
도면6



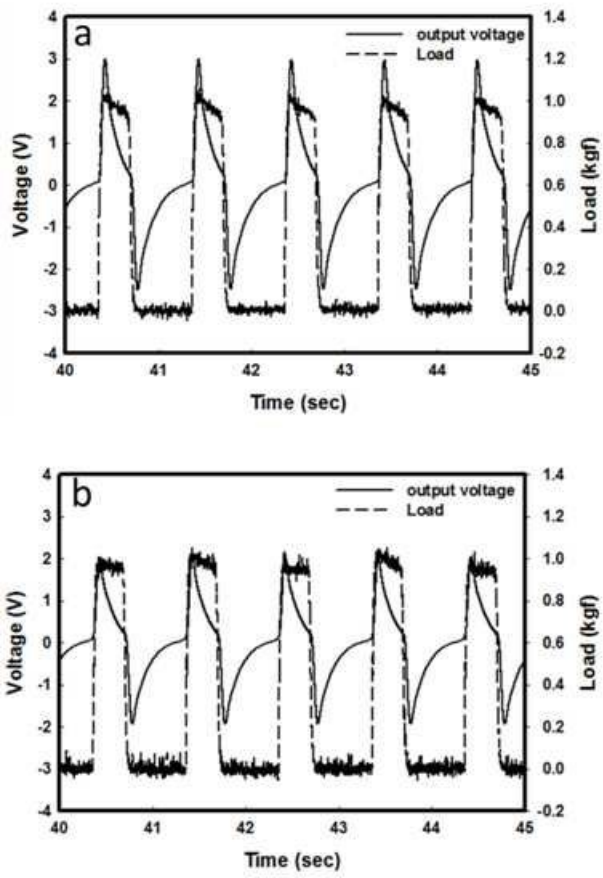
도면7



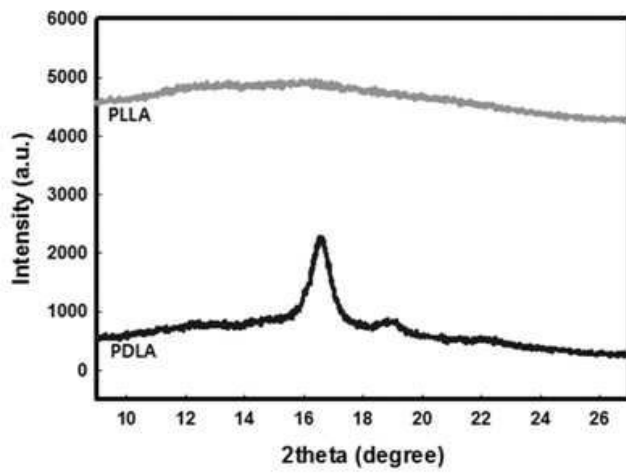
도면8



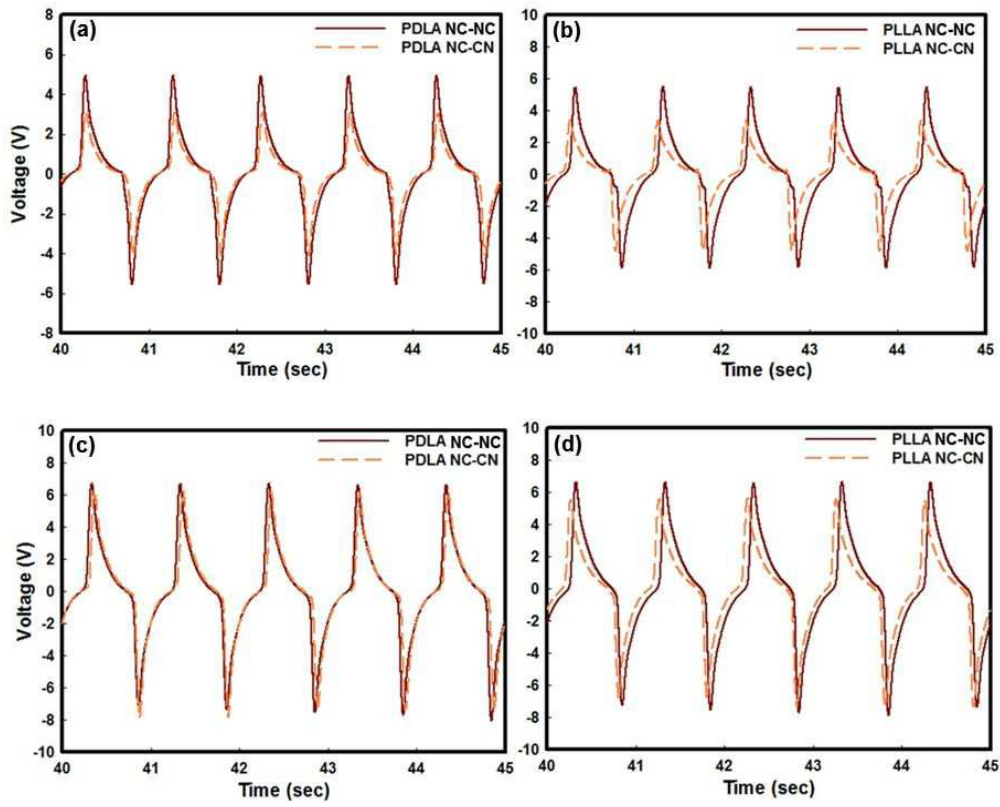
도면9



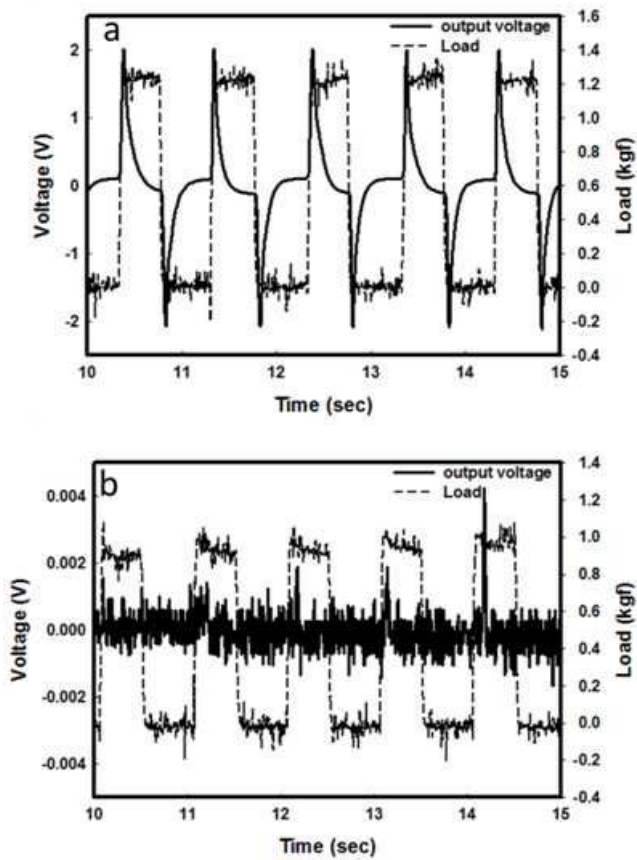
도면10



도면11

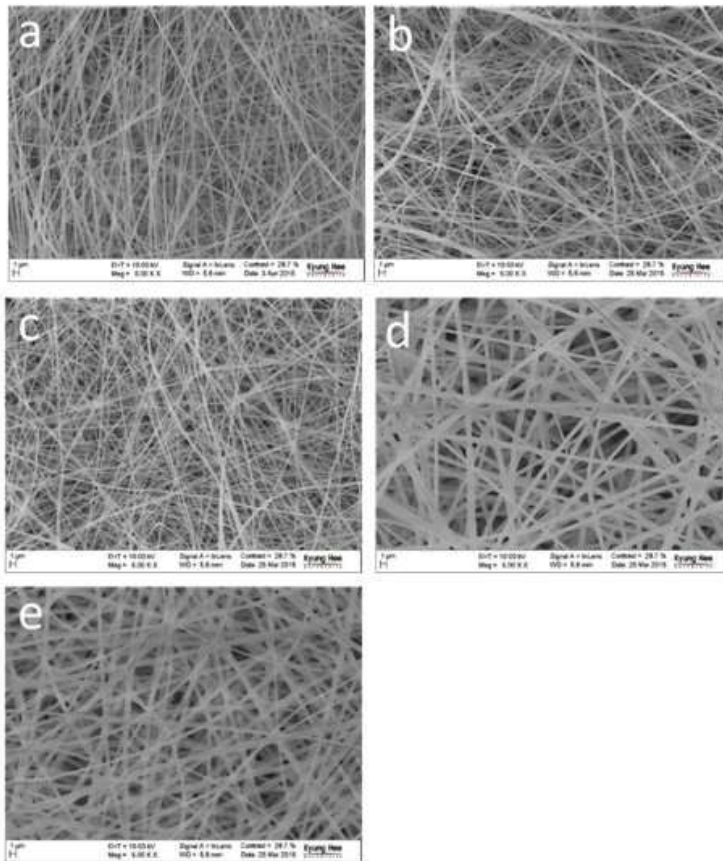


도면12

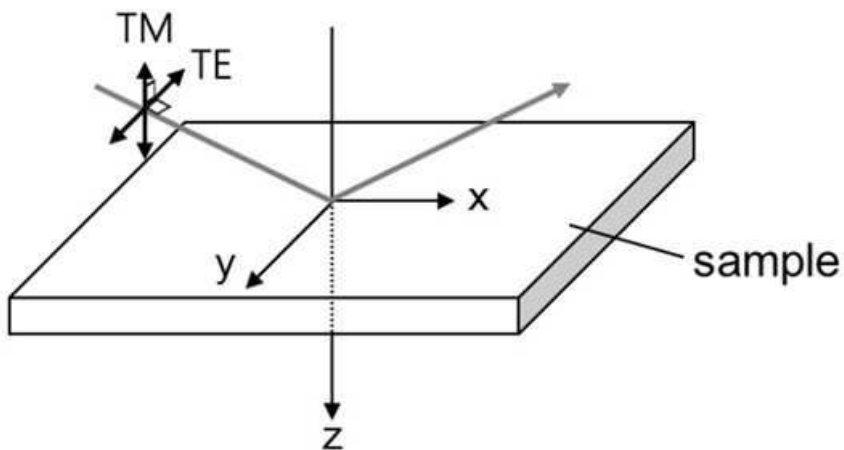




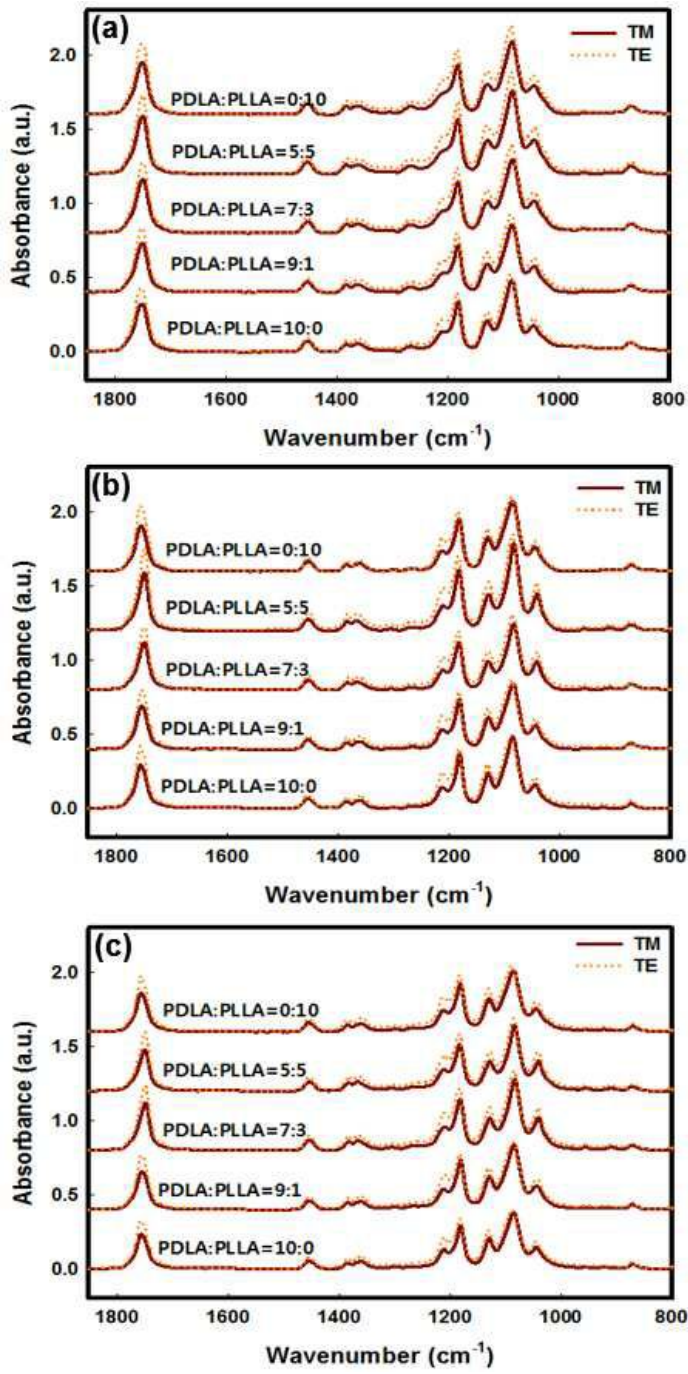
도면13



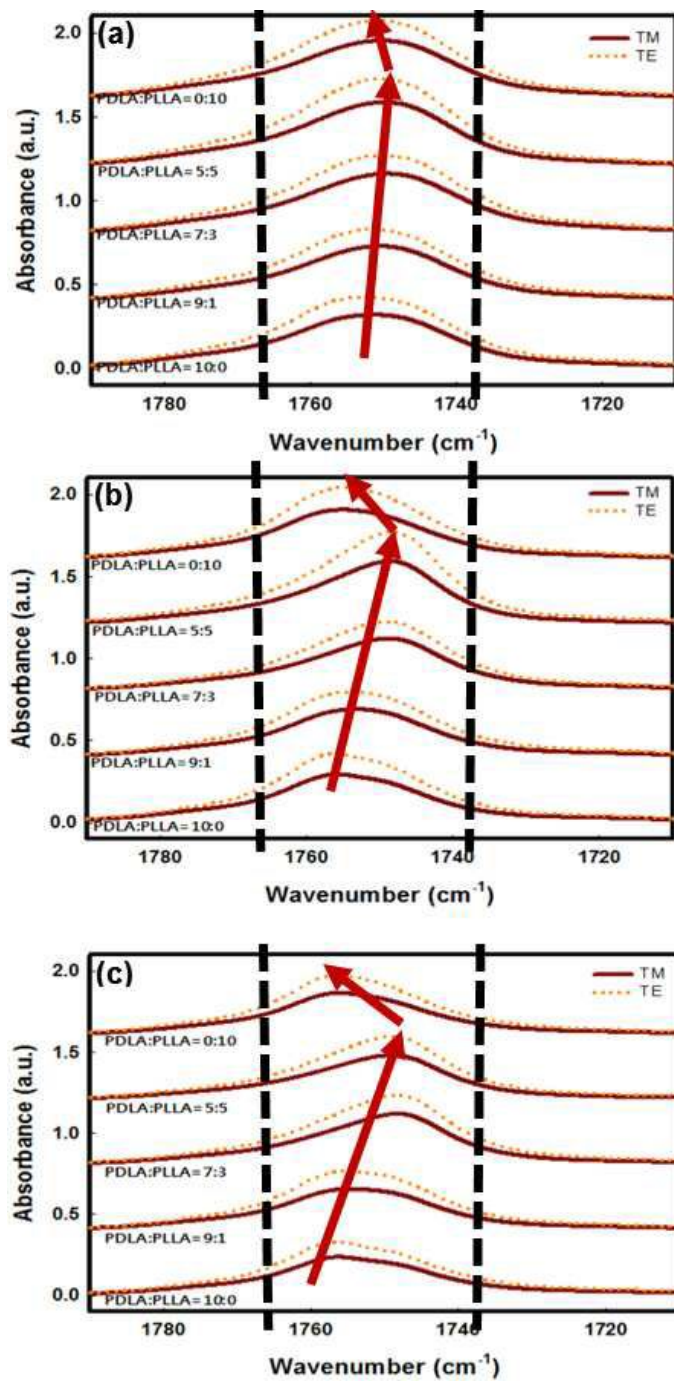
도면14



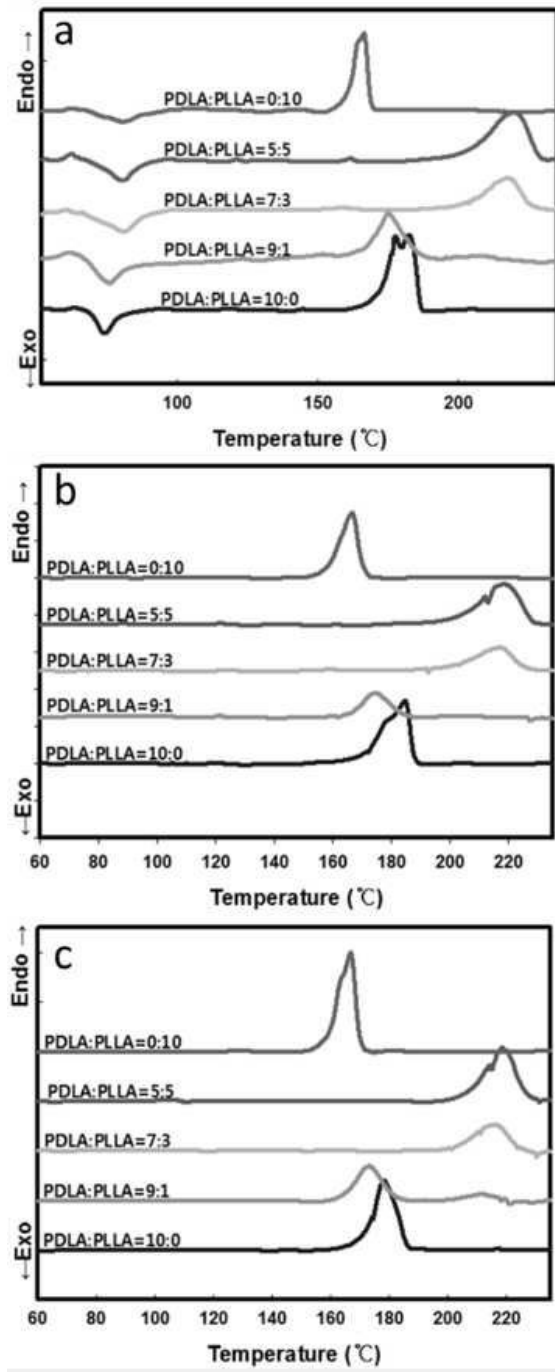
도면15



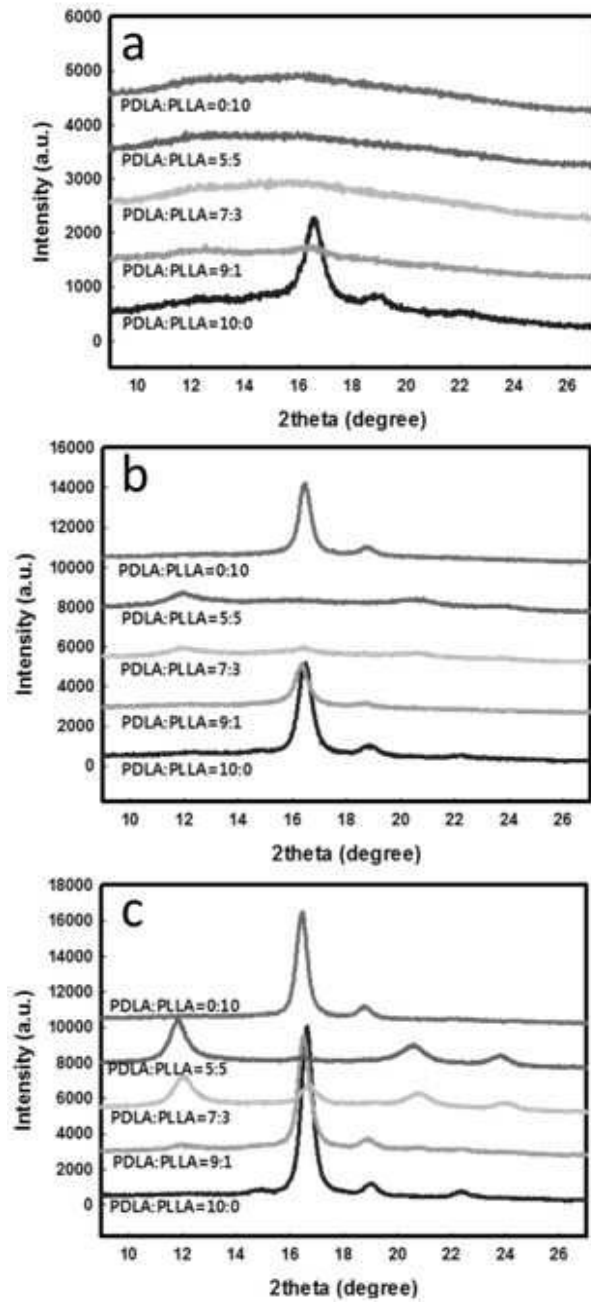
도면16



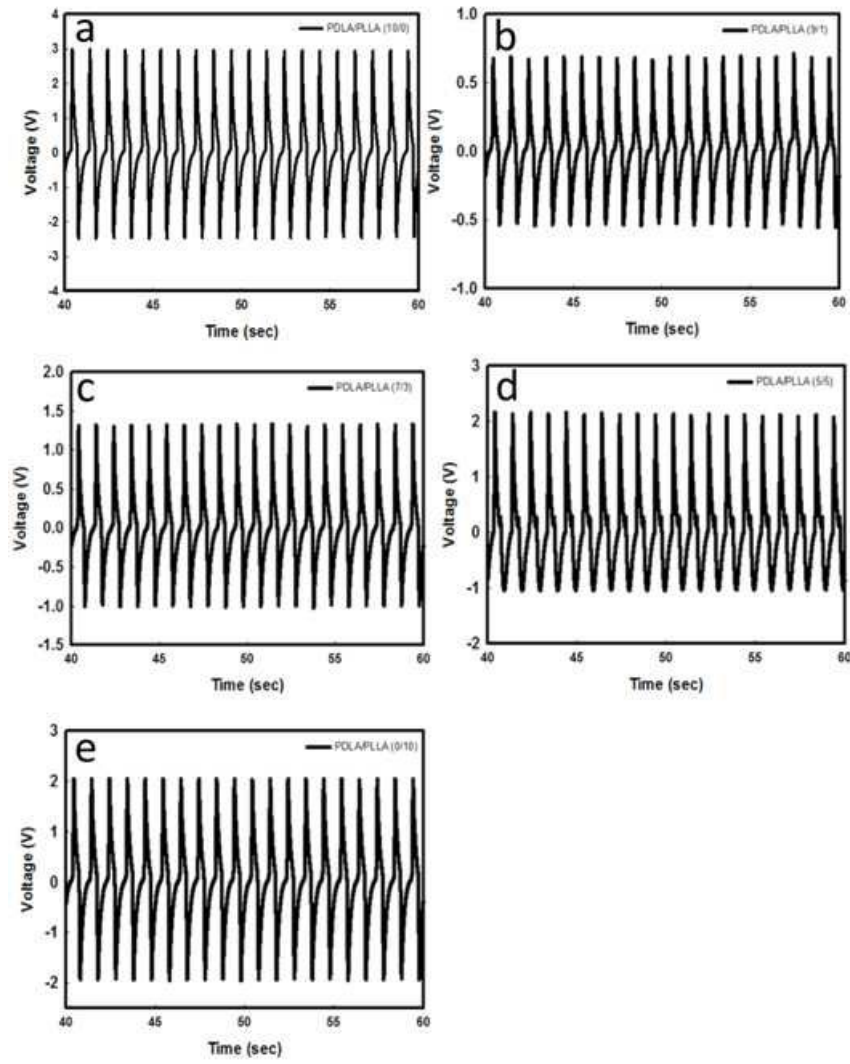
도면17



도면18

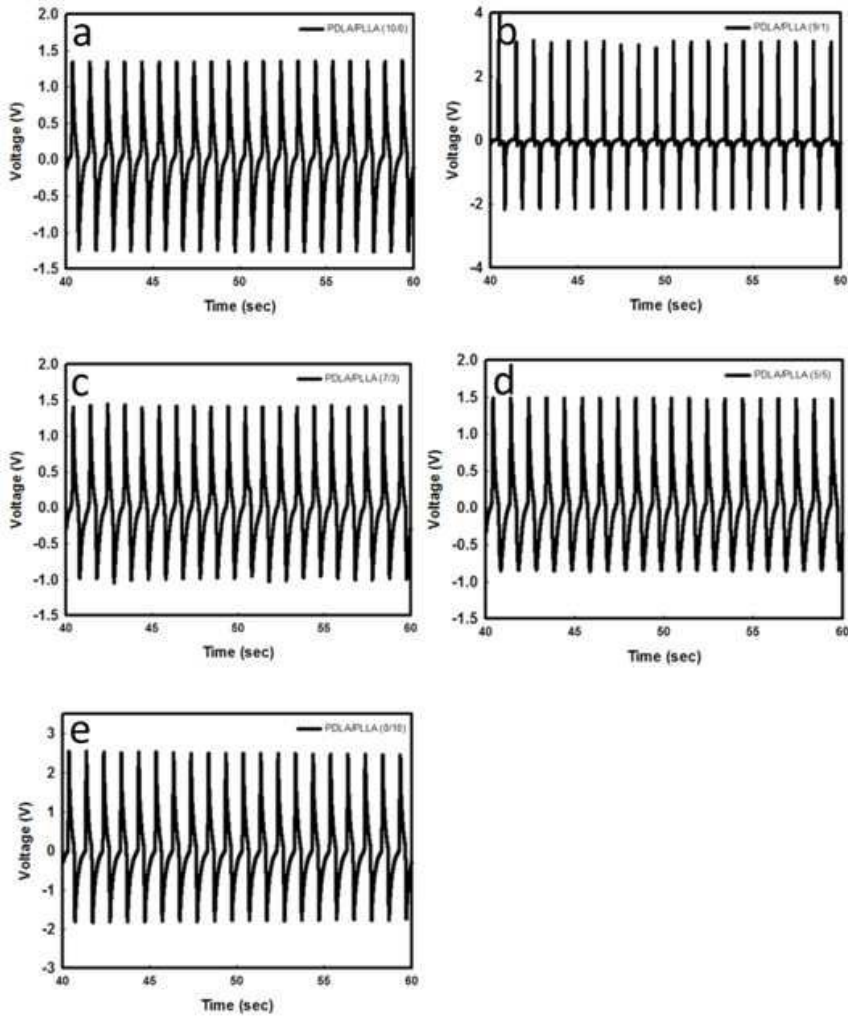


도면19





도면20



도면21

