

Polypyrrole을 증착시킨 Poly(vinyl alcohol) 나노섬유 제조 및 전극용 텍스타일 센서로의 활용 가능성 탐색 -딥 코팅과 현장중합 증착 방식을 중심으로-

양혁주 · 김재현 · 이승신 · 조길수[†]

연세대학교 의류환경학과

Fabrication of Polypyrrole Deposited Poly (vinyl alcohol) Nanofiber Webs by Dip-coating and In situ Polymerization and their Application to Textile Electrode Sensors

Hyukjoo Yang, Jaehyun Kim, Seungsin Lee, and Gilsoo Cho[†]

Dept. of Clothing & Textiles, Yonsei University, Seoul, Korea

Abstract: This study compared dip-coating and in situ polymerization methods for the development of nanofiber-based E-textile using polypyrrole. Nanofiber webs were fabricated by electrospinning an aqueous poly (vinyl alcohol) (PVA) solution. Subsequently, the PVA nanofiber web underwent thermal treatment to improve water resistance. Dip-coating and in situ polymerization methods were used to deposit polypyrrole on the surfaces of the nanofiber web. An FE-SEM analysis was also conducted to examine specimen surface characteristics along with EDS and FT-IR that analyzed the chemical bonding between polypyrrole and specimens. The line resistance and sheet resistance of the treated specimens were measured. Finally, an electrocardiogram (ECG) was measured with textile sensors made of the polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs. The polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs fabricated by dip-coating dissolved in the dip-coating solution and indicated damage to the nanofibers. However, in the case of in situ polymerization, polypyrrole nanoparticles were deposited on the surface and inter-web structure of the PVA nanofiber web. The resistance measurements indicated that polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs fabricated by in situ polymerization with an average sheet resistance of 5.3 k(Ω/\square). Polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs fabricated by dip-coating showed an average sheet resistance of 57.3 k(Ω/\square). Polypyrrole-deposited PVA nanofibers fabricated by in situ polymerization showed a lower line and sheet resistance; in addition, they detected the electrical activity of the heart during ECG measurements. The electrodes made from polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs by in situ polymerization showed the best performance for sensing ECG signals among the evaluated specimens.

Key words: nanofiber web (나노섬유 웹), textile-based electrode (직물기반 전극), polypyrrole (폴리피롤), *In situ* polymerization (현장중합), dip-coating (딥 코팅)

1. 서 론

초연결사회의 진입과 ICT(Information and Communication Technology) 기술의 발전으로 개인의 건강관리 및 의료비 부담을 줄이기 위해 유비쿼터스(Ubiquitous) 개념을 도입한 U-health care system이 점차 확대될 전망이다(Kim & Kang, 2008; Shin et al., 2004). U-health care system은 무선 통신기와 네

트워크 인프라를 확충하여 시간과 공간의 제약없이 의료 서비스를 제공하는 시스템을 말한다(Park et al., 2007). U-health care system을 구축하기 위해서는 시간과 공간의 제약없이 생체신호를 오랜시간 동안 연속적으로 획득할 수 있어야 한다. 따라서 최근 일상생활에서 장시간 동안 부담없이 착용할 수 있는 바이오 모니터링용 스마트 의류에 대한 관심이 증대되고 있다. 또한, 이를 구현하기 위한 전기 전도성 텍스타일 개발 연구가 활발히 진행 중이다(Cho et al., 2008; Park et al., 2007). 특히 기존의 임상용 습식 전극의 단점을 보완하고자, 전기 전도성 텍스타일 소재를 기반으로 한 텍스타일 전극 개발 연구에 많은 관심이 집중되고 있다(Laforgue & Robitaille, 2010; Nair et al., 2008).

전극은 센서의 한 종류로, U-health care system에서 생체신호를 직접 검출하는 측정부의 역할을 한다. 따라서 생체신호

[†]Corresponding author; Gilsoo Cho

Tel. +82-2-2123-3104, Fax. +82-2-2123-8661

E-mail: gscho@yonsei.ac.kr

© 2020 (by) the authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

획득의 정확성 및 연속성이 요구된다(Lyberis & Olsson, 2003; Otto et al., 2006). 기존의 생체신호를 획득하기 위한 전극으로는 Ag/AgCl 임상 전극이 있다. 그러나 이 전극은 습식 전극으로 생체신호를 획득하기 위해서는 전해질 젤의 도포가 필수적이며, 이는 큰 불편함을 유발한다. 또한 강직하여 유연성이 떨어지고 오랜 시간 착용 시, 피부염을 일으킬 수 있다. 이 때문에 장시간 생체신호를 획득해야 하는 U-health care system에는 적합하지 않다(Oh et al., 2013). 전기 전도성 텍스타일 기반의 전극은 직물 고유의 특성인 신도, 유연성, 인체적합성을 유지하면서 심전도, 심탄도, 광용전맥파, 체온, 혈압, 호흡 등과 같은 각종 생체신호의 감지를 수행하는 센서의 역할을 할 수 있어 U-health care system 분야에서 적극 활용될 수 있을 것이다(Cho et al., 2008). 이러한 전기 전도성 텍스타일을 구현하기 위해서는 센서 구조에 적합한 섬유소재와 전기 전도성을 부여할 수 있는 전도성 재료와의 상호 결합성이 중요하다.

전기방사는 고분자 용액에 고전압을 가하여 나노-마이크로 스케일의 직경을 가진 섬유를 제조하는 방법으로, 다양한 고분자 재료를 사용하여 나노섬유화할 수 있어 산업적 응용과 접근이 비교적 용이하다(Shabafrooz et al., 2014). 전기방사를 통해 제조한 나노섬유 웹은 수많은 나노섬유로 구성되어 있는 미세한 공극구조체로 단위 부피당 넓은 표면적으로 인해 매우 큰 접촉 면적을 가진다. 이러한 특성은 생체신호를 장시간 동안 획득해야 하는 텍스타일 기반 센서로서 이상적인 구조이다(Shabafrooz et al., 2014; Song et al., 2017).

기존의 전기 전도성 섬유소재는 금속사 및 금속 코팅과 같은 금속 기반의 재료를 사용하여 제조하였다. 금속 기반의 재료는 제직, 제편, 프린팅, 자수, 코팅 등과 같은 방식으로 원사나 직물에 처리하여 비교적 편리하게 전기 전도성 텍스타일을 제조할 수 있다(Castano & Flatau, 2014). 그러나 유연성이 떨어져 의류소재로는 부적합하며, 공기 및 수분에 노출 시 표면이 산화 혹은 부식되기 때문에 전기 전도성이 저하되는 단점이 있다(Hamdani et al., 2016; Macasaquit & Binag, 2010; Mansur et al., 2004). 따라서 최근에는 그래핀(Graphene), 탄소나노튜브(Carbon nanotubes)와 같은 탄소 동소체(Allotrope of carbon) 재료와 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리싸이오펜(Polythiophene), PEDOT, 폴리피롤(Polypyrrole) 등의 전도성 고분자(Intrinsically Conductive Polymers)(ICPs)와 같은 비 금속류 재료를 이용하여 전기 전도성 섬유를 제조하는 연구가 활발히 진행 중이다(Lee et al., 2017a; Lee et al., 2017b).

탄소 동소체는 탄소 원자끼리 결합한 안정적인 분자 구조로, 탄소 원자의 배열에 따라 다양한 전기적 특성을 가진다. 그러나 섬유 복합체로 제조할 시, 전자의 이동을 원활하게 하기 위해 질소(N)와 같은 다른 원자를 분자 구조 내 결합시키는 별도의 공정이 필요하다(Jang & Cho, 2019; Santos et al., 2018). 또한, 섬유 복합체로 제조 시 전기방전법(Arc-discharge method), 기상 증착법(Vapor deposition method), 레이저 증착법(Laser vaporization method) 등 다양한 증착 공

정이 요구된다(Han, 2005).

반면에, 전도성 고분자는 구성되는 원자들 간에 단일결합과 이중결합이 번갈아 반복되는 사슬 형태의 분자구조로 전기 전도성을 가지는 동시에 선상고분자인 섬유와 유사한 고분자 특성을 가진다. 따라서 비교적 용이하게 섬유 복합체로 제조할 수 있어 플렉서블 전극과 전기 전도성 텍스타일 제조에 다양한 사용이 기대되고 있다(Im et al., 2015). 비록, 전도성 고분자는 탄소 동소체보다 전기 전도도의 선택폭이 작지만, 이는 도핑(Doping) 공정을 통해 전하량을 증가시켜, 목적에 맞는 수준의 전기 전도도로 제어할 수 있다.

현재 전도성 고분자를 섬유 복합체로 제조하기 위한 연구로는 산화코발트(Cobalt(II,III) oxide) 나노섬유 표면에 폴리아닐린을 증착하여 섬유 복합체로 제조하고, 이를 정전용량(Capacitance) 텍스타일로 적용하고자 한 연구(Lei et al., 2020), 폴리플루오르화비닐(Polyvinylidene fluoride) 나노섬유 표면에 폴리피롤을 증착하여 섬유 복합체로 제조한 연구(Dias et al., 2014), oxidant(iron(III)tosylate) 나노섬유 표면에 PEDOT을 기상 증합으로 증착시켜 발열 스마트 텍스타일로 개발한 연구(Laforgue, 2010) 등이 있으며, 과거 전도성 고분자 물질을 기반 표면에 코팅하는 방식에서 전도성 고분자를 다양한 방식으로 증합하여 Sheath 혹은 Core에 위치하도록 하거나, 혼입된 상태로 방사하여 나노섬유를 기반으로 한 섬유 복합체로 제조하는 방향으로 연구되고 있다.

폴리피롤(Polypyrrole)은 ICPs 중, 전기 전도성이 우수하고 상온에서 쉽게 합성 가능하여 광범위하게 활용되는 전도성 고분자이다(Sasso et al., 2011; Whang et al., 1991). 폴리피롤은 고체 표면에 대한 강한 부착력을 가지고 있어, 복합체(Composite)와 같은 구조 제조에 용이하다(Macasaquit & Binag, 2010). 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 섬유 복합체로 제조하기 위한 방식으로는 닥터 블레이드(Doctor blade), 브러쉬 페인팅(Brush painting) 등 섬유 표면에 전도성 고분자 용액을 도포하는 코팅(Coating) 방식이 사용되었다. 그러나 섬유 표면에 코팅하는 방식은 사용 과정에서 발생하는 코팅층의 균열로 전기 전도성이 저하될 수 있다(Stoppa & Chiolerio, 2014). 따라서 전도성 고분자 용액에 시료를 침지하여 섬유 내부까지 코팅될 수 있도록 하는 딥 코팅(Dip-coating) 방식을 사용할 수 있다. 또 다른 섬유 복합체 제조 방식은 산화 화학적 증합 방식인 현장중합(*In situ* polymerization)이 있다. 현장중합은 피롤 단량체를 산화시켜 증합을 유도하는 방식으로, 분말 혹은 현탁액 상태의 증합물을 얻을 수 있다. 고체 표면에 부착성이 강한 폴리피롤의 경우, 증합물로 생성된 분말이 손쉽게 섬유 표면에 부착되어 섬유 복합체로 제조할 수 있다(Muller et al., 2013; Sasso et al., 2011). 그러나 두 공정 후, 제조된 전기 전도성 텍스타일 소재의 물리적, 화학적 특성, 특히 전도성 고분자의 증착 거동에 따른 전기적 특성을 직접 비교한 연구는 드문 실정이다.

선행연구(Kim et al., 2019)에서, 심전도 측정을 위한 텍스타일 전극을 개발하기 위해, poly(vinyl alcohol)(이하 PVA) 나노

섬유 웹을 제조한 후, 다양한 농도의 폴리피롤 용액에 딥 코팅하여 PVA 나노섬유 웹을 제조하였다. 딥 코팅으로 제조한, 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹은 산화제와 도판트의 비율이 70:30(v:v)일 때, 면저항 $12\text{ k}\Omega/\square$ 으로 가장 낮은 저항값을 나타냈다. 그러나 전하 밀도를 향상시키기 위해, 도판트의 농도를 높일수록 PVA 나노섬유 웹이 손상되었다. 또한, 폴리피롤 입자는 PVA 나노섬유 웹 표면에 증착되었으나, 그 분포가 고르지 못하였다. 따라서, 기존 연구와 다른 방식으로 적정량의 도판트를 사용하여 폴리피롤 입자가 나노섬유 웹 표면과 내부까지 고르게 증착될 수 있도록 하되 나노섬유의 손상을 최소화하는 연구가 필요하며, 기존 연구와의 비교·분석이 필요하다.

본 연구는 나노섬유 기반의 전기 전도성 텍스타일을 제조하기 위해, 기존의 딥 코팅 방식과 현장중합 방식을 이용하여 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹을 제조하고, 제조 방법에 따른 전도성 고분자의 증착거동 및 전기 전도성을 비교하였다. 또한, 추후 텍스타일 센서로의 적용 가능성을 탐색하기 위해 텍스타일 기반 전극으로 제조하고 생체신호 중, 심장의 전기적 신호를 측정하여 그 파형을 정성적으로 분석하였다. 본 연구의 결과를 통해, 나노섬유 기반의 전기 전도성 텍스타일 제조에 용이한 전도성 고분자 증착 방식을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시약 및 시료

나노섬유 제조에는 무독성이며 생체 적합성이 뛰어난 합성 고분자인 PVA(>99% hydrolyzed, Mw = 89,000~98,000, Sigma Aldrich Co., USA)를 사용하였다. 용매로는 증류수를 사용하였다. 전기 전도성 고분자 중합을 위해 단량체 상태의 pyrrole (Mw = 67.09, Alfa Aesar, USA)과 피롤의 중합을 위한 산화제 (Oxidant)로는 ammonium persulfate(Mw = 228.2)(이하 APS), 전기 전도도를 향상시키기 위한 doping agent로는 2, 6-naphthalenedisulfonic acid, disodium salt(Mw = 332.26)(이하 NDS)를 사용하였다.

2.2. 전기방사

나노섬유 웹을 제조하기 위해 선행연구(Lee & Lee, 2015)에서 규명한 전기방사 조건을 바탕으로 본 연구에 알맞게 방사용액과 전기방사 조건을 설계하였다. 방사용액으로 사용할 10wt%의 PVA 수용액을 제조하기 위해 PVA 파우더를 증류수와 혼합하여 80°C의 항온수조에서 6시간 동안 용해하여 균질한 PVA 수용액을 제조하였다. 제조한 방사용액은 24시간 동안 실온에서 보관한 후, 40 cm거리 내에서 왕복 운동하는 수직 전기 방사기(NCC-ESP200R2, NanoNC Co., Kor)를 사용하여 전기방사하였다. 방사 조건은 용액 공급속도 0.2 ml/hr, 니들 게이지 25 gauge, 전압 20 kV, 방사거리 15 cm로 고정하였으며, 웹 밀도 3.4 g/m^2 의 나노섬유 웹을 제조하였다. 제조한 나노섬유 웹의 잔존하는 용매를 제거하기 위해 진공건조기(OV-

11/12, JEIO TECH, Korea)를 사용하여 50°C에서 24시간 동안 진공건조하였다.

2.3. 나노섬유 웹의 내수성 개선

본 연구에서는 나노섬유 웹을, 증합된 폴리피롤 현탁액에 딥 코팅 하거나, 혼합 용매에 침지한 후 현장중합하여 전기 전도성을 부여하고자 하였다. 이에 앞서, PVA 나노섬유 웹이 수분 상에서 안정적으로 형태를 유지하기 위해 선행연구(Jeong & Lee, 2019)에서 규명한 방법에 따라 열처리(Heat treatment)를 실시하였다. 열처리는 165°C에서 3분간 실시하였다. 또한, 열처리한 PVA 나노섬유는 전극으로 사용 시 피부에 직접 부착되어 피부온과 피부에서 배출되는 발한으로부터 섬유 형태를 유지해야 하므로 피부온과 동일한 36°C 증류수에 1시간 동안 침지하여 그 형태 변화를 관찰하였다.

2.4. Polypyrrole이 증착된 PVA 나노섬유 제조

본 연구에서는 두 가지 방식으로 폴리피롤 기반의 전기 전도성 텍스타일을 제조하였다. Fig. 1은 각 제조 공정의 모식도로, (a)는 딥 코팅 공정, (b)는 현장중합 공정이다. 먼저 딥 코팅 공정은 시료에 전기 전도성을 부여하기 위해 단량체 상태의 피롤(Pyrrole)을 폴리피롤로 중합하였다. 폴리피롤의 제조는 선행연구(Kim & Cho, 2018)를 참고하여 제조하였다. APS와 NDS를 50:50(w/w) 비율로 각 2 g을 45 ml의 증류수에 용해시켜 혼합 용매를 제조하였다. 그 후 1g의 피롤 단량체를 혼합 용매에 첨가하여 폴리피롤 중합을 개시하였다. 폴리피롤 현탁액의 색이 검게 변색되면 5 cm × 5 cm 크기의 PVA 나노섬유 웹을 침지하여 딥 코팅하였다.

현장중합을 통해 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유를 제조하기 위해, 선행연구(Huang et al., 2016; Kim & Cho, 2018)에서 사용한 방식을 참조하여 제조하였다. 딥 코팅 공정과 동일하게 APS와 NDS를 50:50(w/w) 비율로 각 2 g을 45 ml의 증류수에 용해시켜 혼합 용매를 제조한 후, 5 cm × 5 cm 크기의 PVA 나노섬유 웹을 침지하였다. 혼합 용매가 시료에 충분히 흡수되면, 단량체 상태의 피롤 용액을 1g 첨가하여 현장중합하였다. 중합과정에서 용매와 피롤이 산화되어 용액이 검게 변하면 균일하게 중합이 일어나도록 교반하였다.

PVA 나노섬유 웹에 폴리피롤을 증착하는 상기 두 공정은 동일하게 상온에서 1시간 동안 이루어졌다. 시료 표면에 잔존하는 폴리피롤 잔여물은 증류수에 수세하여 제거하고 진공건조기에 50°C에서 24시간 동안 진공건조하였다.

제조 방법에 따라 시료 표면에 증착된 폴리피롤의 양을 분석하기 위해, 부착량(Add-on)을 측정하였다. 딥 코팅 혹은 현장중합 전, 후의 시료의 무게변화율을 기준으로 전도성 고분자의 부착량을 산출하였다. 측정 오차를 줄이기 위해, 총 3회 무게를 측정 후 산출한 평균값을 기준으로 다음의 식(1)을 통해 그 값을 도출하였다.

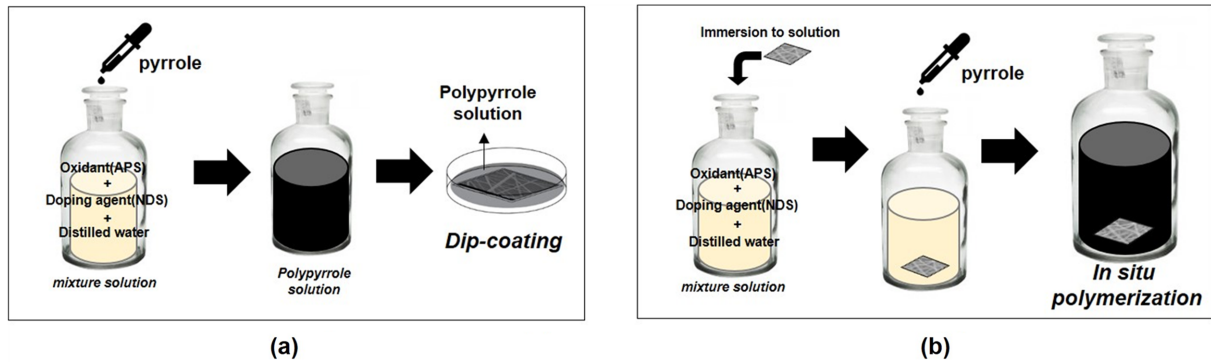


Fig. 1. Schematic illustration of dip-coating and *in situ* polymerization of PVA nanofiber webs; (a) dip-coating, (b) *in situ* polymerization.

$$\text{Add-on}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

where, W_1 and W_2 represent the masses of the sample before and after treatment.

2.5. 표면 특성 분석

제조한 PVA 나노섬유 웹의 표면 특성 및 나노섬유 웹 표면에 증착된 폴리피롤 입자의 형태 및 입도 특성을 분석하기 위해 주사전자현미경(Field-emission Scanning Electron Microscope, JSM-7610F, JEOL Ltd., Japan) 이하 FE-SEM)을 사용하여 웹 표면과 단면을 분석하였다. 모든 시료는 100초 동안 백금 스퍼터링 코팅하였다. 폴리피롤을 증착하기 전, PVA 나노섬유의 직경을 분석하기 위해 시료 표면에 5장의 SEM 이미지를 촬영하여 각 이미지별 10개의 섬유 직경을 측정하고 평균값을 산출하였다. 직경 측정에는 Image J(National Institutes of Health(NIH), USA)를 사용하였다. 또한 시료 표면에 증착된 폴리피롤 입자는 비교적 응집되지 않고 균일하게 형성된 단독 입자의 가장 큰 직경을 기준으로 하여 지름을 측정하였으며, 총 50개의 결과를 평균으로 산출하였다.

2.6. 증착된 폴리피롤 입자의 화학적 구조 분석

폴리피롤이 증착된 시료의 화학적 성분을 분석하기 위해 에너지 분산형 분광분석(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 이하 EDS)을 실시하였다. PVA 나노섬유 웹과 폴리피롤 입자는 point 분석을 통해 부분적으로 분석하였고, 딥 코팅 및 현장중합을 통해 제조한 시료는 표면 전반에 대한 분석을 실시하였다. 또한 제조한 폴리피롤의 화학적 구조 및 제작한 시료에 폴리피롤 입자가 안정적으로 증착되었는지를 분석하기 위해 적외선 분광 분석(Fourier transform infrared spectroscopy, Vertex 70, Bruker, Germany) 이하 FT-IR)을 실시하였다. 중합된 폴리피롤 용액을 건조하여 분말 상태의 폴리피롤 파우더를 제조하고 폴리피롤에서 나타나는 특정 피크를 측정하였다. 그 후, 순수 PVA 나노섬유 웹과 각 공정을 통해 제조한 시료에서 나타

나는 특정 흡수 피크를 분석하여, 폴리피롤이 증착된 시료와 비교 분석하였다.

2.7. 전기 전도성 측정

폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 전기 전도성을 평가하기 위해 선저항(Ω , linear resistance)과 면저항(Ω/\square , sheet resistance)을 측정하였다. 선저항 측정에는 멀티미터(DM-1010, DONGHWA Co., Korea)를 사용하였으며 측정값은 오차를 줄이기 위해 각 시료마다 측정위치를 다르게 하여 3회 측정하고 그 평균값을 산출하였다. 면저항 측정에는 표면저항측정기(CMT-SR1000N, AIT Co., Korea)를 사용하였으며, 이 또한 측정값의 오차를 줄이기 위해 측정위치를 다르게 하여 임의로 3회 측정하여 평균값을 산출하였다.

2.8. 나노섬유 웹 기반 텍스타일 전극(Textile electrode) 설계 및 측정 프로토콜

제조한 시료를 텍스타일 건조 전극으로 제조하였을 때의 성능을 검증하기 위해, 텍스타일 전극으로 제작하고 심장의 전기적 신호를 측정하였다. 심장의 전기적 신호는 심방과 심실의 탈분극(Depolarization)과 재분극(Repolarization)에 의해 발생하는 생체 전기 신호이다. 이러한 심장 신호는 심전도(Electrocardiogram) 이하 ECG) 유도 원리를 기반으로, 피부에 부착된 텍스타일 전극을 통해 감지되는 신호를 측정한다. 측정에 사용한 텍스타일 전극은 건식 전극 형태로 사용하였으며, 신호의 정확도를 평가하기 위해 습식 전극인 Ag/AgCl 임상 전극(100 Foam Electrodes, KE-L24, Kendall, USA)으로 측정된 신호의

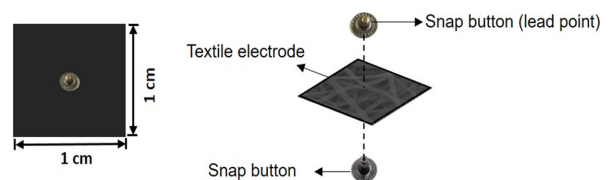


Fig. 2. Fabrication process of textile electrode.

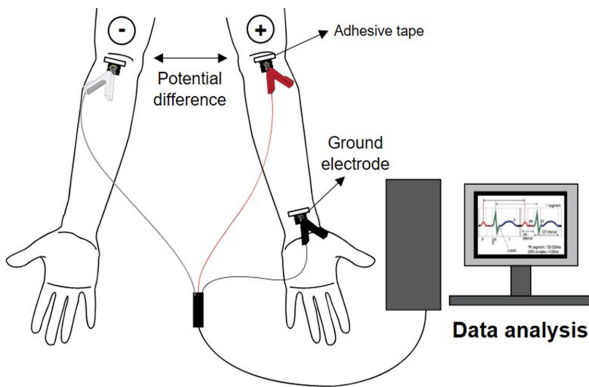


Fig. 3. Measurement of the ECG signals.

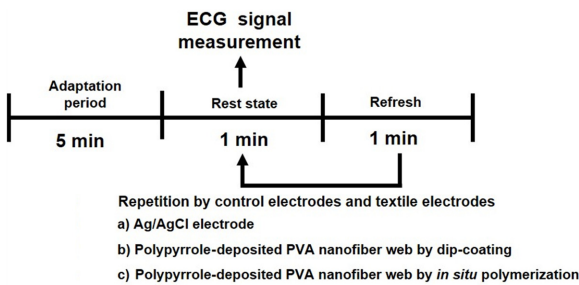


Fig. 4. ECG measurement protocol.

파형과 비교하였다. 본 연구에서 텍스타일 전극으로 사용된 PVA 나노섬유 웹은 평균 직경 200 nm의 섬유로 이루어진 web(nonwoven) 구조이며 웹 밀도(web density)는 3.4 g/m²이다.

텍스타일 전극 제조 공정은 Fig. 2에 제시하였다. 폴리피롤을 증착시킨 시료를 1 cm × 1 cm 크기로 재단하고, 시료 중심에 스냅버튼을 연결하였다. 스냅버튼은 획득된 신호값을 추출할 수 있는 리드(Lead)로 사용하였다. 측정대상은 건강한 20대 성인 남성 한 명을 대상으로 측정하였으며, 외부 영향을 배제할 수 있는 무향실에서 진행하였다.

텍스타일 전극을 통해 심장의 전기적 신호를 측정하기 위해, 본 연구에서는 두 전극 사이의 전압차를 절대 값으로 기록하는

표준사지유도(Standard limb leads) 방식을 사용하였으며, 표준 사지유도 중, 양극과 음극으로 구성되어 있는 쌍극자 유도 Lead 1 방식으로 측정하였다. Fig. 3은 Lead 1 방식으로 심전도를 측정하는 과정의 도식화로, 텍스타일 전극의 양극을 왼쪽 팔 오금에, 음극을 오른쪽 팔 오금에 배치하고 두 전극 사이에서 추출되는 전위차를 기록하여 심장의 전기적 신호를 측정하였다. 또한, 하나의 텍스타일 전극을 왼쪽 손목에 배치하여 불감전극(Ground electrode)으로 사용하였다.

Fig. 4는 심전도 측정의 전체 프로토콜이다. 피험자는 무향실에서 5분간 휴식을 취한 후, 안정 상태에서 측정하였다. 신호 측정 시, 피험자는 노이즈를 유발할 수 있는 움직임 및 외부 자극이 없는 상태에서 1분간 측정하였다. 측정 후, 다시 1분간 휴식을 취하고 다른 시료로 반복 측정하였다. 모든 신호 파형은 MP150(Biopac system Inc., USA)과 분석 프로그램(ver. 4.2, Biopac system Inc., USA)을 사용하여 신호를 검출하였다. 측정된 심전도는 별도의 잡음제거 없이 측정된 파형 원형을 사용하였으며, 측정된 파형의 정확도를 확인하기 위해 Ag/AgCl 임상용 전극과 제작한 텍스타일 전극에서 측정된 심전도 신호의 주요 파형(P파, QRS complex, T파)을 비교하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 나노섬유 웹의 형태 및 표면 특성

Fig. 5는 전기방사 공정을 통해 제조한 PVA 나노섬유 웹의 SEM 이미지로, (a)는 PVA 나노섬유 웹의 표면 형태이고 (b)는 열처리 후, 36°C의 증류수에 침지시킨 후 건조한 PVA 나노섬유 웹의 표면 형태이다. 전기방사를 통해 제조된 PVA 나노섬유는 162 ± 57 nm 범위의 섬유 직경을 가지며 비드가 없고 균일한 형태의 매끈한 섬유가 관찰되었다. 또한 열처리 공정을 거친 PVA 나노섬유 웹은 표면 파부온과 유사한 36°C 수분 상에도 안정적으로 나노섬유의 형태를 유지하였다. 이는 추후 폴리피롤을 처리하는 공정에서 안정적으로 웹의 형태를 유지할 수 있을 것으로 기대된다. 다만, 열처리 후 나노섬유의 직경이 186 ± 26 nm로 다소 증가하는 경향을 보였는데 이는 준결정성 고분

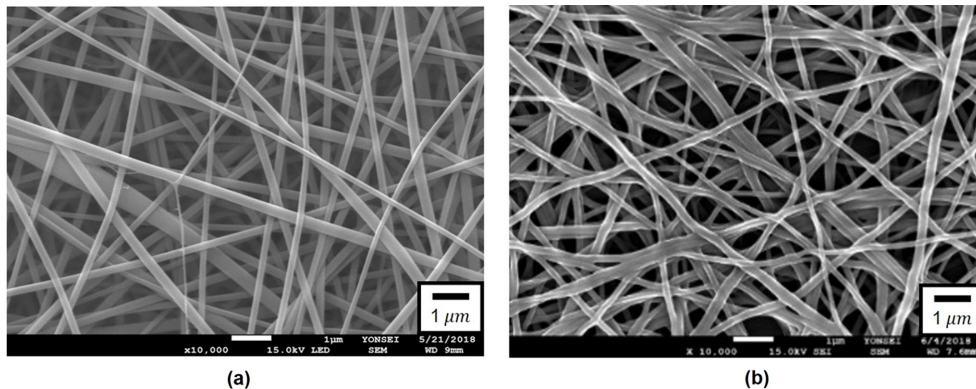


Fig. 5. SEM image of PVA nanofiber web; (a) pristine PVA nanofiber web, (b) heat-treated PVA nanofiber web after immersion in water.

자인 PVA의 고분자 사슬이 열처리에 의해 집결되어, 고분자 내 결정 영역이 증가하여 이것이 섬유 직경에 영향을 미친 것으로 사료된다. 열처리한 나노섬유 웹을 증류수에 침지 후 200 ± 68 nm로 평균 직경이 조금 더 증가하였는데, 이는 집결된 고분자쇄가 펼쳐져 직경이 증가한 것으로 추정된다(Kang et al., 2010; Mallapragada & Peppas, 1996).

3.2. 제조 방법에 따른 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 표면 특성

Fig. 6은 딥 코팅 공정과 현장중합으로 폴리피롤을 처리한 PVA 나노섬유 웹의 SEM 이미지로, 두 시료 모두 표면에 폴리피롤 입자가 증착되었음을 확인할 수 있다. 딥 코팅 공정으로 폴리피롤을 증착시킨 PVA 나노섬유 웹은 열처리 공정을 거쳤음에도 나노섬유가 부분적으로 용해되었다. 또한, 용해된

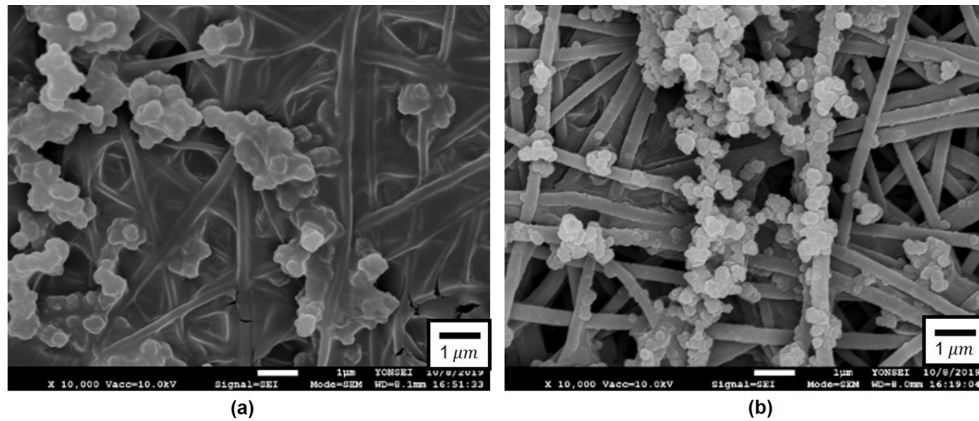


Fig. 6. FE-SEM image of polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs; (a) dip-coating, (b) *in situ* polymerization.

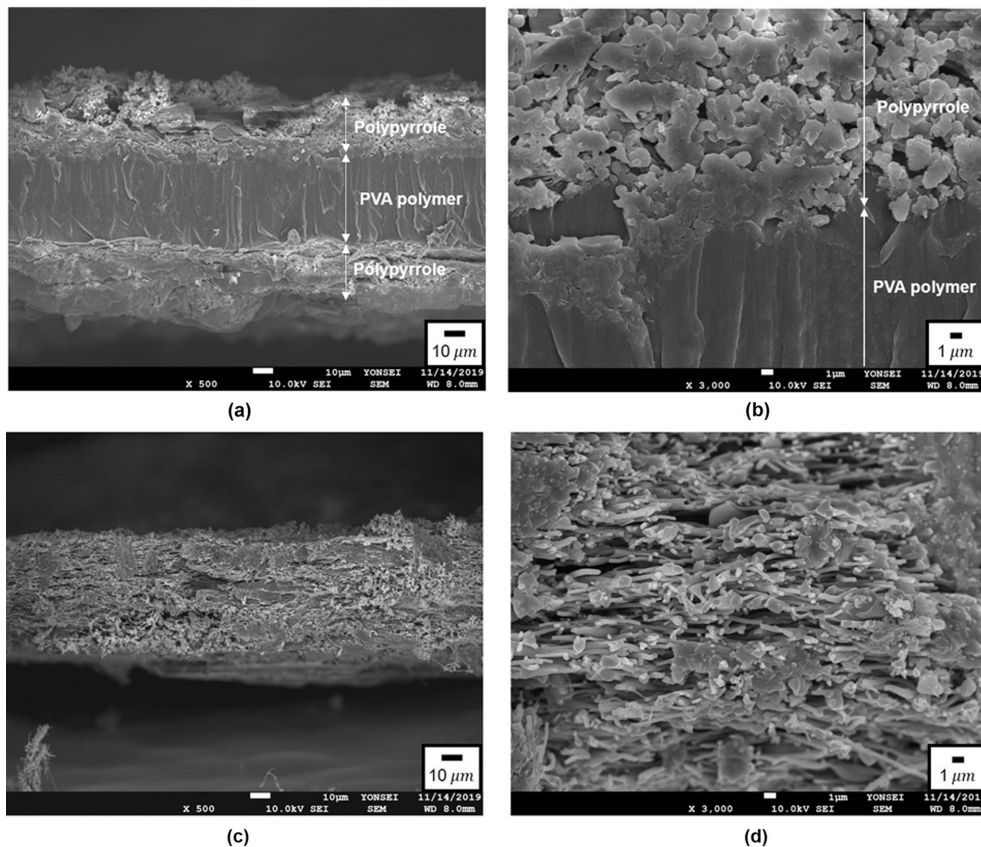


Fig. 7. Cross-section of polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs; (a), (b) dip-coating, (c), (d) *in situ* polymerization.

PVA 나노섬유 웹은 섬유 구조 내 기공이 막혀 일부 필름과 같은 표면 특성이 나타났고, 폴리피롤 입자가 이 표면을 따라 증착되었다. 현장중합으로 제조한 시료는 섬유의 용해 현상 없이 형태를 잘 유지하였으며, 나노섬유 사이의 기공 또한 손상 없이 존재하고 있다. 시료 표면 SEM 이미지에서 폴리피롤 입자가 시료 표면뿐만 아니라 시료 내부까지 증착된 것으로 관찰되었다.

Fig. 7은 폴리피롤 입자가 시료 내부까지 증착되었는지의 여부를 확인하기 위해 시료의 단면 SEM 이미지를 분석한 것으로, 딥 코팅으로 제조한 시료는 폴리피롤 입자가 PVA 나노섬유 웹 표면에 증착되었으며, 섬유 내부에는 폴리피롤 입자가 거의 발견되지 않았다. 이는 딥 코팅 공정으로 폴리피롤 입자를 증착하는 공정상, 전도성 고분자의 중합이 먼저 이루어지고 형성된 폴리피롤 입자가 침투를 통해 표면에 증착하기 때문에 양성자를 중심으로 성장하여 거대해진 폴리피롤 입자가 나노섬유 기공을 따라 웹 내부까지 침투하지 못하고 섬유 표면에 다량의 폴리피롤 입자가 누적된 결과로 사료된다. 현장중합을 통해 제조한 시료는 나노섬유 웹 내부까지 폴리피롤 입자가 증착되어 웹상에 폴리피롤 입자와 PVA 나노섬유가 공존하고 있는 복합체 구조가 관찰되었다. 피롤 단량체는 산화제와 접촉하는 즉시, 산화 화학적 중합이 개시되어 폴리피롤 입자를 형성한다. 따라서 시료를 먼저 용매에 침지하여 다공체 구조인 PVA 나노섬유 웹 사이사이에 충분히 혼합 용매를 흡수시킨 후, 피롤 단량체를 중합시킬 경우, 기공 사이에 나노 단위의 폴리피롤 입자를 형성하게 된다.

폴리피롤 입자를 증착시키는 공정방법에 따라, 섬유 표면에 증착된 폴리피롤 입자의 간격과 연결성의 차이가 발생할 수 있으며 이는 전기 전도도 특성에 직접적으로 영향을 미친다. Cochrane and Cayla(2013)에 따르면 전도성 고분자를 이용하여 전기 전도성 재료를 제조할 시, 전하 및 전자가 흐르기 위해서 전기 전도성 물질이 재료 내부에서 끊임없이 연결된 형태로 제조하는 것이 중요하다. 전도성 고분자 물질을 재료 표면에 증착시킬 경우, 대부분 전도성 고분자 물질은 재료 내부에 무작위로 흩어지게 된다. 이 때 전도성 고분자 물질을 기반재료에 가공하는 방식, 전도성 고분자의 농도 등에 따라 그 행동이 달라지며, 농도가 높을수록 섬유 내부의 전도성 고분자가 많이 증착되어 단절 없이 전하와 전자가 이동할 수 있는 연결 통로를 제공할 수 있다. 본 연구에서 제조한 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 시료 두 종은 동일한 직경과 기공을 가진 기반직물을 사용하였고, 가공에 사용한 전도성 고분자의 양도 동일하였다. 그러나, 폴리피롤을 증착하는 방식에 따라 폴리피롤 입자의 분포 및 침투 정도에 차이가 발생함을 확인하였다. 이는 추후 전기 전도성 텍스타일의 성능 중, 전기 전도성 측면에서 현장중합으로 제조한 시료가, 딥 코팅으로 제조한 시료보다 폴리피롤 입자의 증착 정도가 뛰어나, 더욱 높은 전기 전도성을 나타낼 것으로 예상된다.

Table 1. Particle size and add-on of polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs fabricated by dip-coating and *in situ* polymerization

	Polypyrrole-deposition method	
	Dip-coating	<i>In situ</i> polymerization
Particle size	389 ± 67 nm	210 ± 60 nm
Add-on	1,147%	1,150%

3.3. 증착된 폴리피롤의 입자 특성과 부착량(Add-on)

Table 1은 제조한 시료 표면에 증착된 폴리피롤 입자의 입도 특성 및 시료의 부착량을 분석한 결과이다. 딥 코팅으로 PVA 나노섬유 웹 표면에 증착된 폴리피롤 입자는 용해된 섬유 표면을 따라 뭉쳐진 구형의 형태로 증착되었다. 증착된 폴리피롤 입자의 평균 직경은 389 ± 67 nm로 나타났으며, 제조된 PVA 나노섬유보다 큰 직경의 폴리피롤 입자들이 형성되었다. 반면에 현장중합을 통해 PVA 나노섬유 웹 표면에 증착된 폴리피롤의 입자는 각각의 나노섬유 가닥을 따라 증착되어, 섬유 직경과 유사한 크기의 나노 입자가 형성되었다. 또한, 기공을 통해 나노섬유 내부까지 증착된 폴리피롤 입자가 관찰되어, PVA 나노섬유 웹 전반에 폴리피롤 입자가 증착된 것으로 확인된다. 형성된 폴리피롤 입자의 평균 직경은 210 ± 10 nm로 나타났으며, 개별적인 구형의 입자 형태가 명확하게 관찰되었다.

폴리피롤 입자의 크기 및 형태적 차이는 폴리피롤 입자가 중합되어 시료에 증착되는 메커니즘으로 설명할 수 있다. 폴리피롤은 지속적인 산화로 인해, 전자를 잃은 양이온 라디칼이 연속적으로 결합하여 이합체를 생성하여 연속적인 선형의 분자구조를 형성한다. 중합 과정에서 생성된 양이온 자유 라디칼은 섬유와 같은 고체 표면에 쉽게 증착되어 핵을 중심으로 성장하여 폴리피롤 입자를 형성한다(Liu et al., 2017; Muller et al., 2013). 즉, 피롤 단량체가 섬유 표면 및 내부로 쉽게 침투하여 증착할 수 있는 구조일수록 연속된 피롤을 형성하기 때문에, 섬유 사이사이에 형성될수록 작고 균일한 형태의 폴리피롤 입자를 제조할 수 있으며, 폴리피롤 입자간 연결성이 향상되어 우수한 전기 전도성을 나타낸다(Sasso et al., 2011). 딥 코팅 공정의 경우, 나노섬유 웹이 손상되면서 웹 표면이 필름과 같이 변형되었다. 이로 인해, 각 나노섬유에 증착되기도, 웹 표면 전반에 증착되어 보다 불균일하고 큰 폴리피롤 입자 층을 형성한 것으로 사료된다. 반면에 현장중합으로 제조한 경우 나노섬유 웹의 기공을 따라 웹 내부로 흡수된 피롤이 핵을 중심으로 성장하여 나노섬유 사이의 기공 크기에 비례한 정도의 균일한 폴리피롤 입자가 형성되어 증착된 것으로 볼 수 있다.

두 공정 간 증착된 폴리피롤의 부착량을 바탕으로 분석한 결과, 딥 코팅 방식으로 제조하였을 시, 1,147%이고 현장중합으로 제조한 나노섬유 웹은 1,150%로 현장중합으로 제조한 PVA 나노섬유 웹에서 약간 높았으나 큰 차이는 없었다. 이는 증착 공정에 사용된 폴리피롤의 농도가 동일하여 증착된 폴리피롤의 양은 유사하였으나, 섬유 표면을 따라 전도성 고분자 층을 형성하였는가와 섬유와 혼용되어 하나의 복합체로 제조되었는가

Table 2. EDS analysis of polypyrrole-deposited PVA Nanofiber webs

Sample	Element (%)								S/N
	C		N		O		S		
	wt	At.	wt	At.	wt	At.	wt	At.	
Pristine PVA nanofiber	89.41	91.83	-	-	10.59	8.17	-	-	-
Polypyrrole particle	42.49	50.68	5.82	5.95	44.74	40.06	5.81	2.60	0.43
Dip-coating	58.75	68.48	7.73	7.73	19.95	17.45	11.16	4.87	0.63
<i>In situ</i> polymerization	55.13	66.12	10.41	10.7	16.69	15.02	16.90	7.59	0.70

에 따라 전기 전도성과 같은 성능에 차이가 나타날 것으로 사료된다.

3.4. 에너지 분산형 분광 분석(EDS)

Table 2는 제조한 시료의 EDS 분석 결과이다. 순수한 PVA 나노섬유 웹에서는 탄소(C)와 산소(O)만이 검출되었다. 그러나 폴리피롤 파우더와, 폴리피롤 입자를 증착시킨 각 시료의 EDS 분석 결과, 공통적으로 황(S), 질소(N)가 나타났다. 이 중, 현장중합으로 제조한 시료에서 황(S)이 16.90 wt% 으로 가장 높게 나타났다. 황(S)은 SO_3^- 기를 가진 도판트 이온들이 폴리피롤에 도핑된 결과이다. 폴리피롤의 분자구조 내에서 전하를 이동시키기 위해서는 quinoid 구조 내 플라론과 바이 플라론이 연속적인 사슬을 구성하여 전하 전달체의 역할을 한다. 즉, 도핑 수준이 증가할수록 바이 플라론이 서로 겹쳐 높은 전기 전도도를 나타낸다(Jang, 2001; Park, 2002). 본 연구에서 도핑 수준을 증가시키기 위해 첨가한 도판트의 양은 동일하나, 현장중합으로 제조한 시료에서 황(S)의 wt% 비율이 가장 높게 나타났다. 이는 딥 코팅으로 제조한 시료보다 현장중합으로 제조한 시료에서 분자 구조 내 플라론과 바이 플라론의 농도가 높게 나타났음을 의미하며, 따라서 현장중합으로 제조 시, 더 높은 도핑 수준을 나타낼 수 있다. 이를 검증하기 위해, 검출 원자를 기준으로 도핑수준을 산출하였다. 중합된 폴리피롤의 도핑수준은 질소(N)에 대한 황(S)의 비율로 산출할 수 있다(Liu et al., 2017). EDS 분석 결과, 현장중합으로 제조한 시료의 S/N은 0.70으로 딥 코팅으로 제조한 시료보다 높았다. 동일한 양의 도판트를 사용하였음에도, 현장중합으로 제조한 시료가 딥 코팅보다 도핑수준이 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 산소(O)는 절연체로 소재의 전도성을 저하시키는 요인으로 작용한다(Hebeish et al., 2016; Tabačiarová et al., 2015). 시료 내 산소의 검출량을 비교했을 때 현장중합으로 제조한 시료의 산소 검출량이 더 낮았으므로, 전기 전도도 또한 더 높을 것으로 예상된다.

3.5. 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 화학적 특성(FT-IR)

Fig. 8은 제조한 폴리피롤의 화학적 구조 및 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 적외선 분광분석(FT-IR) 결과이다. 피롤 단량체 및 폴리피롤의 대표적인 특징 피크영역은 600-

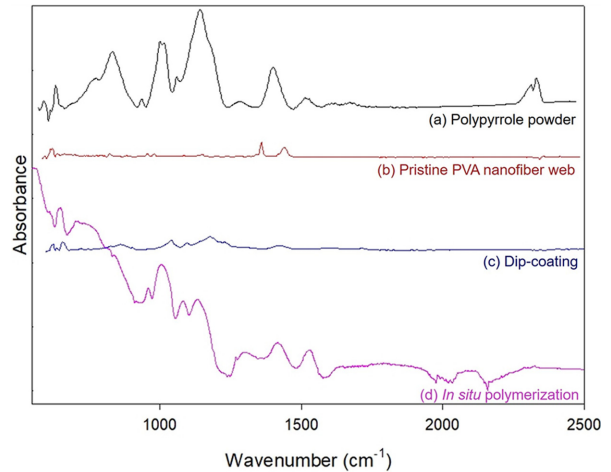


Fig. 8. FT-IR spectra of polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs.

2,500 cm^{-1} 으로, 이 영역을 집중적으로 분석하였다.

Fig. 8(a)는 제조한 폴리피롤 입자의 FT-IR 분석 결과로, 폴리피롤 파우더에서 나타난 특징적인 흡수 피크는 1548 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 862 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한, 폴리피롤을 처리한 시료에서도 유사한 영역에서 흡수 피크가 나타났다. 딥 코팅 및 현장중합을 통해 폴리피롤 입자가 증착된 PVA 나노섬유 웹의 경우 폴리피롤에서 관찰할 수 있는 주된 흡수 피크를 확인할 수 있었다. 딥 코팅으로 제조한 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹에서는 1426 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} , 865 cm^{-1} 등에서 매우 낮은 수준의 흡수 피크가 발견되었다. 현장중합으로 제조한 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹에서는 1532 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 958 cm^{-1} 등에서 매우 강한 흡수 피크가 나타났다(Fig. 8 (c), (d)). 상기 흡수 피크를 하나씩 살펴보면, 1550 cm^{-1} -1430 cm^{-1} 부근의 흡수 피크는 폴리피롤의 방향족 고리 내의 C=C 혹은 C-C에 의한 신축 진동 피크로, 폴리피롤 입자와 제조한 시료에서 모두 나타났다. 이는 전도성 고분자의 전기 전도성을 발현하는 컨주게이트 구조에서 탄소의 단일결합 및 이중결합의 형성 정도를 나타낸 것으로, 그 피크가 클수록 고분자 결합의 길이가 길어, 우수한 전기 전도성을 나타낸다(Omastová et al., 2003). 이 흡수 영역에서 폴리피롤 입자와 현장중합으로 제조된 시료에서 유사한 수준의 높은 흡수 피크

가 나타났다. 이는 현장중합을 통해 폴리피롤을 섬유 복합체로 제조 시, benzenoid, quinoid 등 폴리피롤의 전하 운반체 역할을 하는 화학적 구조가 안정적으로 제조됨을 나타낸다(Bose et al., 2010; Song et al., 2000). 1050 cm^{-1} - 1020 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수 피크는 폴리피롤의 전하 운반체 중 바이 폴라론에 의한 피크이며, 이는 도판트에 의해 폴라론과 바이 폴라론의 구조가 형성되었음을 의미한다. 이 영역에서 높은 흡수 피크를 나타낼수록 전기 전도도가 향상될 것으로 예측할 수 있다. 딥 코팅으로 제조한 시료에서는 1044 cm^{-1} 에서, 현장중합으로 제조한 시료에서는 1027 cm^{-1} 에서 이 피크가 나타났으며, 현장중합으로 제조한 시료에서 뚜렷한 흡수 피크를 나타냈다. 960 cm^{-1} - 860 cm^{-1} 부근대의 흡수 피크는 C-C 및 C-H 평면 외 고리 변형 진동 밴드가 나타나는 영역으로, 모든 시료에서 나타났다. 이는 폴리피롤의 전형적인 화학적 구조를 나타내는 피크이다(Davidson & Turner, 1995; Deogaonkar & Patil, 2014; Song et al., 2000). 이를 통해 피롤 단량체가 안정적으로 폴리피롤로 중합되었으며, 딥 코팅 또는 현장중합으로 제조한 시료에서도 화학적 변이 없이 안정적으로 증착됨을 확인하였다. 또한, 두 시료간의 차이를 비교해 보면, 현장중합으로 제조한 시료에서 폴리피롤의 전기 전도성을 나타내는 주된 흡수 피크가 매우 높은 수준으로 나타났다. 추가적으로, Fig. 8(b)는 전기방사를 통해 제조한 순수한 PVA 나노섬유 웹의 FT-IR 분석 결과로, PVA의 특정 흡수 피크인 2838 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 2951 cm^{-1} 등이 나타났다. 또한, 폴리피롤의 주된 흡수 영역에서는 PVA 고분자 중, 메틸렌(CH₂)의 신축진동에 의해 나타나는 1357 cm^{-1} 에서만 피크를 관찰할 수 있었다(Jeong & Lee, 2019; Mansur et al., 2004).

3.6. 폴리피롤 입자가 증착된 PVA 나노섬유 웹의 전기 전도성

Fig. 9는 제조 방법에 따른 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 전기 전도성을 나타낸 그래프이다. 본래 섬유소재는 부도체로써 전기적 특성을 갖지 않으므로, 본 연구에서는 폴리피

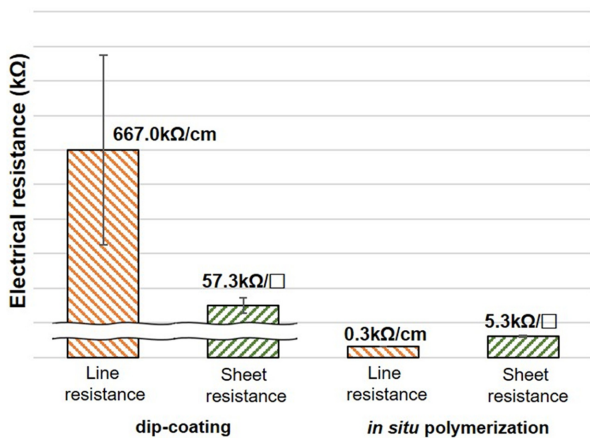


Fig. 9. Electrical resistance of polypyrrole-deposited PVA nanofiber webs.

롤을 딥 코팅 및 현장중합 방식으로 시료에 증착시켜 전기 전도성을 발현하도록 하였다. 각 결과를 살펴보면, 딥 코팅으로 제조한 시료에서 측정된 평균 선저항 값은 $667.0\text{ k}\Omega/\text{cm}$, 평균 면저항 값은 $57.3\text{ k}\Omega/\square$ 으로 나타났다. 반면 현장중합으로 제조한 시료는 $304.0\text{ }\Omega/\text{cm}$ 의 평균 선저항 값을, $5.3\text{ k}\Omega/\square$ 의 평균 면저항 값을 나타냈다. 두 시료의 전기 전도성을 비교하였을 때, 현장중합으로 제조한 시료에서 더 낮은 저항값이 나타나, 더 우수한 전기적 특성을 나타냈다. 전기적 특성은 전도성 고분자 재료의 중합에 사용하는 재료, 가공방법, 부착되는 재료 계면의 상태 등 다양한 조건이 영향을 미치며, 본 논문의 분석 결과를 바탕으로 다음과 같이 해석할 수 있다. 화학적으로 안정된 상태의 폴리피롤은 산화 화학적 중합과정에서 양성자를 중심으로 핵이 형성되어 전기 전도성 입자를 형성한다. 이렇게 형성된 폴리피롤 입자는 딥 코팅 방법에서는 이미 형성된 입자를 PVA 나노섬유 웹 계면에 부착하는 방식이고, 현장중합은 시료의 입체적인 구조 내에서 피롤 단량체를 산화제와 반응시켜, 시료 내부에 증착시키는 방식이다. 즉, 현장중합으로 제조하는 시료에서, 전하를 이동시킬 수 있는 폴리피롤 입자가 시료 내부까지 증착되어 연속된 폴리피롤 입자간의 상호 연결성으로 전하의 이동경로가 확보됨에 따라 전기 전도도가 향상된 것으로 사료된다.

본 연구의 최종 목적은 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹을 생체신호 획득용 전극으로 활용하기 위함이다. 따라서 현장중합으로 폴리피롤 입자를 증착시킨 PVA 나노섬유 웹의 저항값을, 선행연구에서 개발된 텍스타일 기반 건조 전극의 저항값과 비교하여 살펴보면 다음과 같다. Oh et al.(2013)의 연구에서는 2종류의 다른 방식으로 제조한 나노섬유 전극과, 시판되고 있는 3종류의 금속 기반 직물전극의 저항값을 비교하였다. 전도성 고분자인 PEDOT을 기상중합으로, Ag를 금속 도금으로 PVDF 나노섬유 웹에 각각 처리하여 제조하였고, 시판 금속 기반 직물전극(PET-Cu-Ni, PET-Cu-Ni-Au, PET-Cu-Ni-Carbon) 3종을 포함한 총 5가지 전극의 저항값을 측정하였다. 그 결과 PET-Cu-Ni가 가장 높은 저항값을 나타냈고, PEDOT 코팅된 PVDF 나노섬유 웹 기반 전극과 PET-Cu-Ni-Au, PET-Cu-Ni-Carbon 기반 전극은 각각 $1\text{ k}\Omega/\square$ 의 저항값을 나타냈다. Ag를 금속 도금으로 처리한 PVDF 나노섬유 기반 전극만이 약 $110\text{ }\Omega/\square$ 으로, 임상에서 사용하는 Ag/AgCl 전극과 유사한 저항값을 나타냈다.

본 연구에서 제조한 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 평균 면저항 값은 $5.3\text{ k}\Omega/\square$ 로, 선행연구(Oh et al., 2013)에서 개발된 텍스타일 기반 건조 전극보다 높은 저항값을 나타냈다. 그러나 선행연구인 Kim et al.(2019)의 연구에서 제조한 전기 전도성 텍스타일의 면저항 값인 $12\text{ k}\Omega/\square$ 보다는 낮은 면저항을 나타냈다. Oh et al.(2013)의 연구에서 사용한 전도성 재료 중, 금속 기반 재료인 은(Ag), ICPs인 PEDOT은 본 연구에서 사용한 전도성 고분자 재료인 폴리피롤과 상이한 고유 전기 전도도를 가지고 있다. 폴리피롤의 고유 비저항(Specific resistivity)

은 $0.13 \times 10^{-5} \sim 0.05 \times 10^{-4} (\Omega \cdot m)$ 로 알려져 있다(Jang & Cho, 2019). 또한 기반으로 사용된 나노섬유의 특성, 전도성 고분자의 가공, 증착하는 방식 역시 전기 전도성에 영향을 미친다. 본 연구에서는 Kim et al.(2019)의 연구와 동일한 비저항을 가진 피롤 단량체를 사용하였음에도 현장중합 방식을 이용하여 더 낮은 면저항을 가진 전기 전도성 텍스타일을 제조하였다. 또한 별도의 추가공정 없이 시료를 폴리피롤 현탁액에 침지하는 중합 방식으로 PVA 나노섬유의 손상 없이 비교적 간단하게 전기 전도성을 부여할 수 있음을 확인하였다.

3.7. 텍스타일 전극을 이용한 심장의 전기적 신호

본 연구에서는 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 텍스타일 기반 전극 소재로의 적용 가능성을 고찰하는 것을 목적으로 한다. 따라서 진단 시스템에 이용되는 별도의 알고리즘을 사용하지 않고, 심장에서 발생하는 전기적 신호 파형의 원형을 정성적으로 분석하였다. 다만, 심장에서 발생하는 전기적 신호만을 추출하기 위해 근육이 움직일 때 발생하는 고주파 신호(근전도)와 몸의 움직임, 전극의 움직임에 의해 발생하는 저주파 잡음은 배제하였다. Fig. 10은 대조군인 Ag/AgCl 임상 전극과 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹 전극을 이용하여 심장의 전기적 신호를 측정된 결과이다. (a)는 Ag/AgCl 전극으로 측정된 신호이며, (b)는 딥 코팅 공정으로 제조한 텍스타일 전극으로 측정된 신호이고, (c)는 현장중합으로 제조한 텍스타일 전극

의 측정 결과이다. 신호의 형태를 비교한 결과는 다음과 같다. 신호의 크기 측면에서 임상용 Ag/AgCl 전극으로부터 획득한 신호보다 텍스타일 전극을 통해 획득한 신호가 전반적으로 낮은 전압을 나타내어, 작은 신호값이 획득되었다. 제조한 텍스타일 전극간의 차이를 살펴보면, 딥 코팅으로 제조한 텍스타일 전극(Fig. 10(b))보다 현장중합으로 제조한 텍스타일 전극(Fig. 10(c))에서 검출된 신호가 더 큰 파형을 나타냈다. 특히 심박을 나타내는 지표인 R 피크의 신호 크기에서 그 차이가 크게 나타났다.

Lead 1 방식으로 측정된 심장의 전기적 신호 파형의 형태 및 심장 신호의 주요 파형(P파, QRS complex, T파)의 정확도를 분석하기 위해, 임상용 Ag/AgCl 전극으로 측정된 데이터와 바이탈 신호(Vital signal) 사이클의 형태를 비교하여 신호의 정확도를 정성적으로 분석하였다(Fig. 11). 신호의 파형형태 및 심장의 주 파형을 분석한 결과, 현장중합으로 제조한 시료에서 심장의 주요 파형인 P파, QRS complex, T파가 검출되었으며, 이는 Ag/AgCl 전극에서 검출된 신호와 유사한 파형형태로 안정적인 신호값을 확인할 수 있었다(Fig. 11(b)). 특히 심박을 나타내는 R 피크가 크게 나타나 심박의 활동 유무 및 심박률(R-R interval) 측정이 가능할 것으로 사료된다. 따라서, 심장의 각 부위별 전기적 신호를 일정 수준 측정하거나 심박 유무에 따른 운동성 및 활동성 평가 등으로 활용이 가능할 것이다. 반면, 딥 코팅으로 제조된 텍스타일 전극(Fig. 11(a))은 심장의 전기적 신

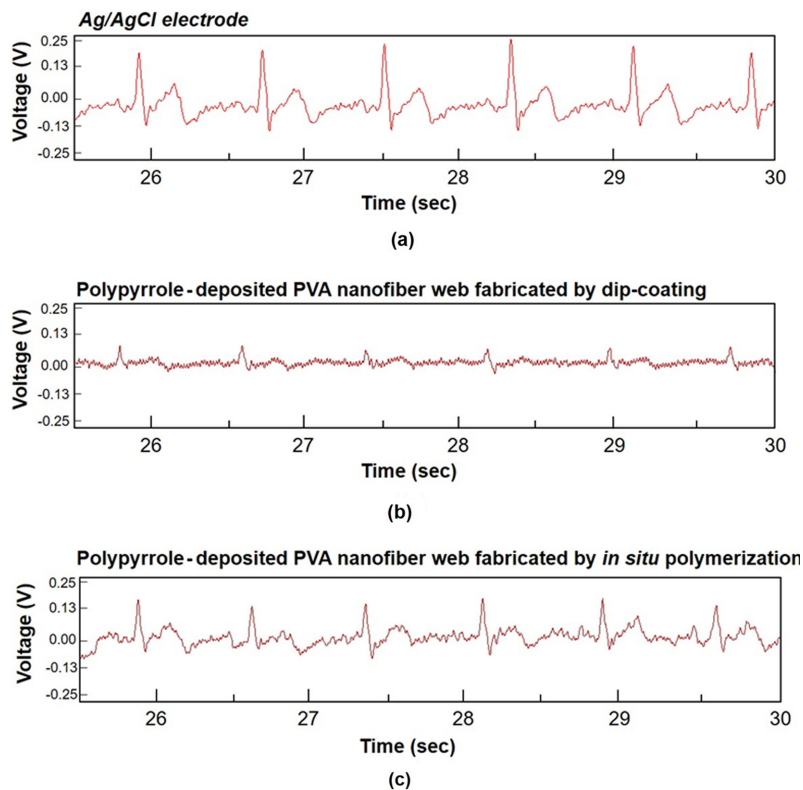


Fig. 10. Comparison of ECG signals in morphology of waveform; (a) Ag/AgCl electrode, (d) dip-coating, (c) *in situ* polymerization.

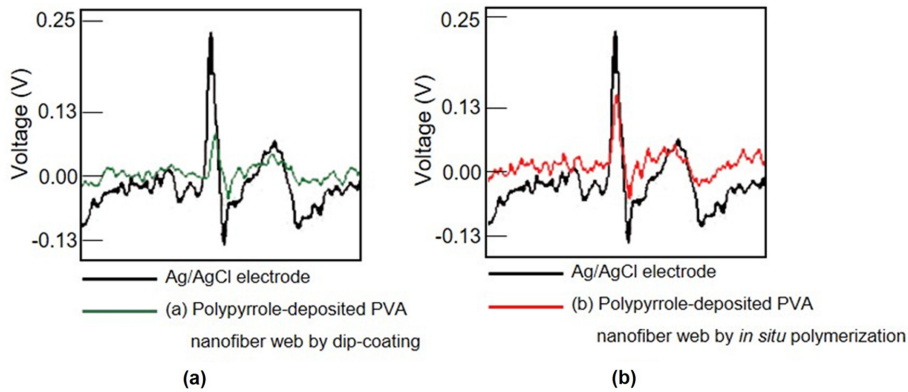


Fig. 11. One cycle of ECG signal; (a) dip-coating, (b) *in situ* polymerization.

호가 검출되는 것을 정성적으로 확인할 수 있었으나, 심박을 나타내는 R파를 제외하고는 다른 주요 파형을 분류하기 어려우며, 신호의 크기도 작아 상대적으로 불안정한 신호 패턴을 나타냈다. 이는 전반적인 신호 품질에서 획득되는 신호의 정확도가 낮음을 의미한다. 즉, 전체 신호 파형에서 심박의 전기적 신호는 구분 가능하나, 심장의 각 부위별 전기적 신호를 측정하는 것은 무리가 있을 것으로 판단된다.

신호 파형을 정성적으로 분석한 결과를 종합하였을 때, 현장중합으로 제조한 텍스타일 전극이 심장의 전기적 신호 검출에는 더 효과적인 것으로 평가된다. 그러나 임상용으로 사용하는 Ag/AgCl 전극과 비교하였을 때, 의료적 목적을 위한 측정보다는, 심박의 전기적 신호를 중심으로 심박(Heart rate)과 심박률(R-R interval)을 측정하여 피트니스 혹은 스포츠 활동에서 도움을 주는 스마트 피트니스 웨어에 응용 가능할 것으로 예측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노섬유 기반의 전기 전도성 텍스타일을 제조하기 위해 전기방사를 통해 PVA 나노섬유를 제조하고 폴리피롤을 딥 코팅과 현장중합 방식으로 증착시켜 전기 전도성을 비교하였다. 이와 더불어 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹이 텍스타일 전극으로 사용될 수 있을지 그 성능을 검증하기 위해, 심장의 전기적 신호를 측정하고 획득한 생체신호의 파형을 비교, 분석하였다.

전기방사를 통해 제조한 PVA 나노섬유는 직경이 평균 162 nm로 열처리 후 평균 직경 186 nm를 나타냈으며, 이를 기반 직물로 현장중합과 딥 코팅을 진행하였다. 딥 코팅으로 제조한 시료에서는 나노섬유가 일부 손상되고, 섬유구조 내부가 아닌 웹 표면에 평균 389 nm 직경의 폴리피롤 입자가 형성되었다. 반면 현장중합으로 제조한 시료는 나노섬유 웹 내부에 평균 210 nm 직경의 폴리피롤 입자가 증착되어 나노 복합체 구조를 형성하였다.

EDS와 FT-IR을 통해 화학적 특성을 분석한 결과, 두 시료 모두 폴리피롤의 대표적인 화학적 성분을 나타냈다. EDS 분석

결과, 현장중합으로 제조한 시료에서 폴리피롤의 도핑수준을 나타내는 황(S)과 S/N값이 더 높게 검출되었다. 이는 동일한 양의 도판트를 사용하였지만, 현장중합으로 제조 시 도핑수준이 보다 높아졌음을 나타낸다. 또한 절연체 역할을 하는 산소(O)의 비율이 현장중합으로 제조할 때 더 낮게 나타나, 현장중합으로 제조할 시 전하의 운반 및 연결성이 보다 뛰어날 것으로 사료된다. FT-IR을 분석한 결과, 폴리피롤의 주된 피크 영역인 1420 cm⁻¹-1550 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹-1020 cm⁻¹에서 매우 높은 흡수 피크를 나타냈다. 이를 통해 제조한 폴리피롤이 안정적으로 중합되었으며, 현장중합을 통해 시료에 안정적으로 증착되었음을 확인하였다.

폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹의 전기 전도성을 분석하기 위해 현장중합과 딥 코팅으로 제조한 각 시료의 선저항과 면저항을 측정하였다. 그 결과, 현장중합으로 제조한 시료에서 평균 304.0 Ω/cm의 선저항을, 평균 5.3 kΩ/□의 면저항을 나타냈다. 즉, 딥 코팅으로 제조한 시료보다 현장중합으로 제조한 시료의 선저항, 면저항이 더 낮은 경향을 보였다.

제조한 시료의 텍스타일 센서로의 적용 가능성을 탐색하기 위해, 텍스타일 전극으로 제조하고 심장에서 발생하는 전기적 신호를 측정하여 그 신호의 형태를 정성분석하였다. 측정 결과, 딥 코팅으로 제조한 텍스타일 전극보다 현장중합으로 제조한 텍스타일 전극에서 높은 전압의 신호값이 나타났다. 나타난 전압은 약 0.13V크기의 파형을 나타냈으며, 특히 심박을 나타내는 R 피크가 확실하게 나타났다. 또한 심장 신호의 주요파형(P 파, QRS complex, T파)이 모두 나타났다.

본 연구에서 현장중합을 통해 폴리피롤이 증착된 PVA 나노섬유 웹은 시료 표면과 웹 내부까지 나노 사이즈의 폴리피롤 입자가 안정적으로 증착되었으며, 우수한 전기 전도성을 나타냈다. 또한, PVA 나노섬유 웹은 열처리 후, 현장중합 과정에서 산화제 및 도판트에 의한 손상 없이 나노섬유의 구조를 유지하였다. 텍스타일 전극으로 사용된 PVA 나노섬유 웹은 평균 직경 200 nm의 나노섬유로 이루어진 다공성 웹으로, 딥 코팅으로 제조한 텍스타일 전극과 동일한 기반직물, 전도성 고분자 농도, 전극 면적을 사용하였음에도 현장중합으로 제조한 텍스타

일 전극에서 더 큰, 심장의 전기적 신호를 검출할 수 있었다. 이는 현장중합으로 제조한 시료에서 더 큰 전기 전도성을 나타낸 결과와 일치한다.

이상의 결과로, 나노 사이즈의 직경을 가진 기반직물을 사용하여 현장중합으로 전도성 고분자 입자를 증착 시, 많은 전도성 고분자 입자가 증착된 상태로 시료 표면 및 내부에 증착할 수 있으며, 이는 전하 및 전자의 이동성을 향상시키는 것으로 사료된다. 따라서 일반 직물 혹은 편물의 텍스타일 재료보다 수 많은 기공을 가진 다공체 구조의 나노섬유 웹을 사용하는 것이 전기 전도성 텍스타일 제조에 용이하며, 특히 전도성 고분자를 가공하는 방식 중, 다공체 구조의 기반직물일 경우, 현장중합 방식을 이용하는 것이 적합한 것으로 사료된다. 본 연구에서 제조한 텍스타일 전극은 장기간 생체신호를 획득해야 하는 U-health care system에 적합한 인체 친화적인 텍스타일 기반 전극 혹은 텍스타일 센서로 활용 가능할 것이다.

본 연구에서는, 제조한 시료를 전극으로 활용할 수 있는지를 탐색하고자, 한 명의 피험자를 대상으로 심장의 전기적 신호를 측정하였고, 생체신호가 검출됨을 확인하였다. 추후 후속연구에서는 스마트 의류 및 웨어러블 디바이스 형태로 적용하여 다수의 피험자를 대상으로 정확한 신호의 검출 여부 및 신호의 일관성 등을 분석하고, 수집된 생체신호를 통계적으로 분석하는 정량적 연구가 수행되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 BK21플러스 사업(연세대학교 의류환경학과)에 의하여 지원되었음.

References

- Bose, S., Kuila, T., Uddin, M. E., Kim, N. H., Lau, A. K., & Lee, J. H. (2010). In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer*, *51*(25), 5921-5928. doi:10.1016/j.polymer.2010.10.014
- Castano, L. M., & Flatau, A. B. (2014). Smart fabric sensors and e-textile technologies: *Smart Materials and Structures*, *23*(5), 053001.
- Cho, G. S., Yang, Y. J., & Sung, M. S. (2008). Bio monitoring smart clothing and development of current situation of E-textile. *Fashion & Textile Research Journal*, *10*(1), 1-10.
- Cochrane, C., & Cayla, A. (Eds.) (2013). Polymer-based resistive sensors for smart textiles: *Multidisciplinary know-how for smart-textiles developers* (pp. 129-153). Sawston: Woodhead.
- Davidson, R. G., & Turner, T. G. (1995). An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. *Synthetic Metals*, *72*(2), 121-128. doi:10.1016/0379-6779(94)02332-S
- Deogaonkar, S. C., & Patil, A. J. (2014). Development of conductive cotton fabric by in situ chemical polymerization of pyrrole using ammonium peroxodisulphate as oxidant. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, *39*(1), 135-138.
- Dias, J. C., Correia, D. M., Botelho, G., Lanceros-Méndez, S., & Sencadas, V. (2014). Electrical properties of intrinsically conductive core-shell polypyrrole/poly(vinylidene fluoride) electrospun fibers. *Synthetic Metals*, *197*, 198-203. doi:10.1016/j.synthmet.2014.09.013
- Hamdani, S. T. A., Fernando, A., Hussain, M. D., & Potluri, P. (2016). Study of electro-thermal properties of pyrrole polymerised knitted fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, *46*(3), 771-786. doi:10.1177/1528083715598653
- Han, J. H. (2005). Current status on synthesis of carbon nanotubes and their applications to conducting polymer. *Polymer Science and Technology*, *16*(2), 162-175.
- Hebeish, A., Farag, S., Sharaf, S., & Shaheen, T. I. (2016). Advancement in conductive cotton fabrics through in situ polymerization of polypyrrole-nanocellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, *151*, 96-102. doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.054
- Huang, G., Liu, L., Wang, R., Zhang, J., Sun, X., & Peng, H. (2016). Smart color-changing textile with high contrast based on a single-sided conductive fabric. *Journal of Materials Chemistry C*, *4*(32), 7589-7594.
- Im, S. E., Kim, S. Y., Kim, S. Y., Kim, S. J., & Kim, J. H. (2015). A study on improving electrical conductivity for conducting polymers and their applications to transparent electrodes. *Applied Chemistry for Engineering*, *26*(6), 640-647. doi:10.14478/ace.2015.1105
- Jang, E. J., & Cho, G. S. (2019). The classification and investigation of smart textile sensors for wearable vital signs monitoring. *Fashion & Textile Research Journal*, *21*(6), 697-707. doi:10.5805/SFTI.2019.21.6.697
- Jang, K. S. (2001). *Chemical synthesis and characterization of soluble polypyrrole*. Unpublished doctoral dissertation, Myongji University, Seoul.
- Jeong, J., & Lee, S. S. (2019). Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibrous membranes containing Coptidis Rhizoma extracts for potential biomedical applications. *Textile Research Journal*, *89*(17), 3506-3518. doi:10.1177/0040517518813679
- Kang, Y. O., Yoon, I. S., Lee, S. Y., Kim, D. D., Lee, S. J., Park, W. H., & Hudson, S. M. (2010). Chitosan coated poly(vinyl alcohol) nanofibers for wound dressings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, *92B*(2), 568-576. doi:10.1002/jbm.b.31554
- Kim, H. C., & Kang, J. M. (2008). Status and prospects of technology for ubiquitous healthcare. *Journal of Electrical Engineering and Information Science*, *26*(1), 38-45.
- Kim, I. H., & Cho, G. S. (2018). Polyurethane nanofiber strain sensors via in situ polymerization of polypyrrole and application to monitoring joint flexion. *Smart Materials and Structures*, *27*(7), 075006.
- Kim, J. H., Yang, H. J., & Cho, G. S. (2019) Production of polypyrrole coated PVA nano web electroconductive textiles for application to ECG electrode. *Fashion & Textile Research Journal*, *21*(3), 363-369. doi:10.5805/SFTI.2019.21.3.363
- Laforgue, A. (2010). Electrically controlled colour-changing textiles using the resistive heating properties of PEDOT nanofibers. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(38), 8233-8235. doi:10.1039/c0jm02307h
- Laforgue, A., & Robitaille, L. (2010). Production of conductive PEDOT nanofibers by the combination of electrospinning and vapor-phase polymerization. *Macromolecules*, *43*(9), 4194-4200. doi:10.1021/

- ma9027678
- Lee, E. G., Kim, I. H., Liu, H., & Cho, G. S. (2017a). Exploration of AgNW/PU nanoweb as ECG textile electrodes and comparison with Ag/AgCl electrodes. *Fibers and Polymers*, 18(9), 1749-1753. doi:10.1007/s12221-017-7410-6
- Lee, K., & Lee, S. S. (2015). Electrospun zinc oxide/poly(vinyl alcohol) nanofibrous membranes: *In vitro* and wear trial evaluation of antimicrobial activity. *Textile Research Journal*, 85(19), 1999-2008. doi:10.1177/0040517515578325
- Lee, S. H., Lee, S. K., Jang, D. S., & Shim, B. S. (2017b). Current research on conducting polymer-carbon nanocomposites for bioengineering applications. *Elastomers and Composites*, 52(1), 69-80. doi:10.7473/EC.2017.52.1.69
- Lei, J., Zhu, Y., Shi, C., Xu, Q., & Tao, X. (2020). Appropriate amount of polyaniline coated Co₃O₄ nanofibers and their excellent electrochemical properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 117, 113836. doi:10.1016/j.physe.2019.113836
- Liu, Y., Zhao, X., & Tuo, X. (2017). Preparation of polypyrrole coated cotton conductive fabrics. *The Journal of the Textile Institute*, 108(5), 829-834. doi:10.1080/00405000.2016.1193981
- Lymberis, A., & Olsson, S. (2003). Intelligent biomedical clothing for personal health and disease management: State of the art and future vision. *Telemedicine Journal and E-health*, 9(4), 379-386. doi:10.1089/153056203772744716
- Macasaquit, A. C., & Binag, C. A. (2010). Preparation of conducting polyester textile by in situ polymerization of pyrrole. *Philippine Journal of Science*, 139(2), 189-196.
- Mallapragada, S. K., & Peppas, N. A. (1996). Dissolution mechanism of semicrystalline poly(vinyl alcohol) in water. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(7), 1339-1346. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199605)34:7<1339::AID-POLB15>3.0.CO;2-B
- Mansur, H. S., Oréfice, R. L., & Mansur, A. A. (2004). Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 45(21), 7193-7202. doi:10.1016/j.polymer.2004.08.036
- Muller, D., Rambo, C. R., Porto, L. M., Schreiner, W. H., & Barra, G. M. (2013). Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 655-662. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.041
- Nair, S., Hsiao, E., & Kim, S. H. (2008). Melt-welding and improved electrical conductivity of nonwoven porous nanofiber mats of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) grown on electrospun polystyrene fiber template. *Chemistry of Materials*, 21(1), 115-121. doi:10.1021/cm8029449
- Oh, T. I., Yoon, S., Kim, T. E., Wi, H., Kim, K. J., Woo, E. J., & Sadleir, R. J. (2013). Nanofiber web textile dry electrodes for long-term biopotential recording. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 7(2), 204-211. doi:10.1109/TBCAS.2012.2201154
- Omastová, M., Trchová, M., Kovářová, J., & Stejskal, J. (2003). Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138(3), 447-455. doi:10.1016/S0379-6779(02)00498-8
- Otto, C., Milenkovic, A., Sanders, C., & Jovanov, E. (2006). System architecture of a wireless body area sensor network for ubiquitous health monitoring. *Journal of Mobile Multimedia*, 1(4), 307-326.
- Park, D. H. (2002). *Synthesis and properties of polypyrrole nanotubes and nanowires*. Unpublished master's thesis, Korea University, Seoul.
- Park, H. J., Hong, K. H., Kim, S. H., & Shin, S. S. (2007). Development of the practical garment apparatus to measure viral sign of ECG for U-health care. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 31(2), 292-299. doi:10.5850/JKSC.2007.31.2.292
- Santos, J. P. F., Arjmand, M., Melo, G. H. F., Chizari, K., Bretas, R. E. S., & Sundararaj, U. (2018). Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes. *Materials & Design*, 141, 333-341. doi:10.1016/j.matdes.2017.12.052
- Sasso, C., Beneventi, D., Zeno, E., Chaussy, D., Petit-Conil, M., & Belgacem, N. (2011). Polypyrrole and polypyrrole/wood-derived materials conducting composites: a review. *BioResources*, 6(3), 3585-3620.
- Shin, S. C., Ryu, C. Y., Kang, J. H., Nam, S. H., Song, Y. S., Lim, T. G., Lee, J. W., Park, D. G., Kim, S. H., & Kim, Y. T. (2004). Realization of an E-health system to perceive emergency situations. *Journal of Electrical Engineering and Information Science*, 31(1B), 322-324.
- Shabafrooz, V., Mozafari, M., Vashae, D., & Tayebi, L. (2014). Electrospun nanofibers: from filtration membranes to highly specialized tissue engineering scaffolds. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1), 522-534. doi:10.1166/jnn.2014.9195
- Song, K. T., Lee, J. Y., Kim, H. D., Kim, D. Y., Kim, S. Y., & Kim, C. Y. (2000). Solvent effects on the characteristics of soluble polypyrrole. *Synthetic Metals*, 110(1), 57-63. doi:10.1016/S0379-6779(99)00267-2
- Song, Y. J., Lee, E. S., & Lee, S. S. (2017). Water absorption properties and biodegradability of lignin/PVA nanofibrous webs. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 41(3), 517-526. doi:10.5850/JKSC.2017.41.3.517
- Stoppa, M., & Chiolerio, A. (2014). Wearable electronics and smart textiles: a critical review. *Sensors*, 14(7), 11957-11992. doi:10.3390/s140711957
- Tabačiarová, J., Mičušík, M., Fedorko, P., & Omastová, M. (2015). Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 392-401. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.021
- Whang, Y. E., Han, J. H., Motobe, T., Watanabe, T., & Miyata, S. (1991). Polypyrroles prepared by chemical oxidative polymerization at different oxidation potentials. *Synthetic Metals*, 45(2), 151-161. doi:10.1016/0379-6779(91)91799-G

(Received 13 December, 2019; 1st Revised 21 January, 2020; 2nd Revised 6 March, 2020, Accepted 17 April, 2020)