(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08J 3/11 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년12월19일
(11) 등록번호 10-0659590
(24) 등록일자 2006년12월13일

(21) 출원번호 10-2005-0058393
(22) 출원일자 2005년06월30일
심사청구일자 2005년06월30일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 진형준
서울 양천구 신정6동 신시가지아파트 1305동 206호

심상은
인천광역시 남구 주안7동 1331-26

최형진
서울 양천구 신정6동 신시가지아파트 1024동 501호

윤석호
인천 연수구 동춘2동 풍림2차아파트 113동 110호

이정우
인천 남구 용현4동 187-1번지 304호

(74) 대리인 유병선

(56) 선행기술조사문헌
JP05179270 A
KR1020060007723 A
US20030216502 A1
US5480573 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김란

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 카본나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어와 이를이용한 전장유체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 카본나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어와 이를 이용한 전장유체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 폴리스티렌 또는 PMMA 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 표면전도성 마이크로스피어와 이를 비전

도성 용매에 분산시킨 전장유체에 관한 것이다. 본 발명의 표면전도성 마이크로스피어는 두 가지 콜로이드 수용액의 혼합을 포함하는 간단한 과정을 통해 제조될 수 있으며, ER 유체가 수용할 수 있는 전도성 범위에서 전도성을 나타내고, 비전도성 용매에 분산되어 전장유체(ER 유체)의 특성을 나타내게 된다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리스티렌 또는 PMMA로 이루어진 코어와 상기 코어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 쉘을 포함하는 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시킨 전장유체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 폴리스티렌 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 전장유체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 PMMA 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 전장유체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브는 직경 8 내지 40 nm인 것을 특징으로 하는 전장유체.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비전도성 용매는 식물성오일; 폴리디메틸실록산; 실리콘오일; 미네랄오일 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전장유체.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로스피어는 비전도성 용매에 대하여 10 내지 40 vol%로 비율로 분산되는 것을 특징으로 하는 전장유체.

청구항 7.

폴리스티렌 또는 PMMA로 이루어진 코어와 상기 코어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 쉘을 포함하는 표면전도성 마이크로스피어.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 폴리스티렌 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 표면전도성 마이크로스피어.

청구항 9.

제7항에 있어서,

상기 PMMA 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 표면전도성 마이크로스피어.

청구항 10.

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카본나노튜브는 직경 8 내지 40nm인 것을 특징으로 하는 표면전도성 마이크로스피어.

청구항 11.

(a) 분산중합에 의해 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻는 단계;

(b) 0.01～10wt% 계면활성제 수용액에 카본나노튜브를 0.001～1wt%로 가해 균질하게 분산시키는 단계;

(c) (b)의 카본나노튜브 분산액에, (a)에서 얻은 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 분산시키는 단계;

(d) 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 침강이 이루어지는 동안 (c)의 혼합 분산액을 유지시킨 후 침강물을 분리하는 단계를 포함하는 표면전도성 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 폴리스티렌 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 PMMA 코어는 직경 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

제11항에 있어서, 상기 카본나노튜브는 직경 8 내지 40nm인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15.

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계면활성제는 CTAB; NaDDBS; SDS; 트리톤 X-100 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 계면활성제는 CTAB 또는 NaDDBS 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17.

(a) 분산중합에 의해 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻는 단계;

(b) 0.01~10wt% 계면활성제 수용액에 카본나노튜브를 0.001~1wt%로 가해 균질하게 분산시키는 단계;

(c) (b)의 카본나노튜브 분산액에, (a)에서 얻은 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 분산시키는 단계;

(d) 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 침강이 이루어지는 동안 (c)의 혼합 분산액을 유지시킨 후 상기 침강물을 분리하여 표면전도성 마이크로스피어를 얻는 단계;

(e) (d)에서 얻은 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시키는 단계를 포함하는 전장유체의 제조방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 비전도성 용매는 식물성오일; 폴리디메틸실록산; 실리콘오일; 미네랄오일 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 단계(e)에서 마이크로스피어는 비전도성 용매에 대하여 10 내지 40 vol%로 비율로 분산되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20.

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시킬 때 초음파가 적용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 카본나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어와 이를 이용한 전장유체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 고분자(폴리스티렌, PMMA) 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 표면전도성 마이크로스피어와 이를 비전도성 용매에 분산시킨 전장유체에 관한 것이다.

카본나노튜브는 1991년 발명된 이후 가장 흥미로운 새로운 물질중의 하나로 각광받고 있다. 이들의 우수한 특성들은 과학계와 산업계에서 상당한 관심을 불러일으키고 있는데, 현재 카본나노튜브의 기계적, 전기적, 열적 특성과 같은 우수한 특

성들에 대한 풍부한 실험 결과들이 보고 되어 있다. 이러한 우수한 특성들 대부분은 고분자 매트릭스의 형태 내에 카본나노튜브를 도입함으로써 이용될 수 있는데, 카본나노튜브를 함유하는 이러한 조성물의 제조에 대한 연구는 현재 급속도로 증가하고 있다. 많은 연구에서 카본나노튜브를 고분자 시트와 섬유의 충진제로 사용하고 있다. 카본나노튜브로 보강된 고분자는 배터리 전극과 전자 장치에서부터 훨씬 더 강한 복합재료에 이르기까지 많은 잠재된 엔지니어링 용도를 가지고 있는 것으로 여겨진다.

전장유체(전기유변유체, electrorheological fluid, ER 유체)는 가해지는 전기장에 따라 그 기계 및 물리적 특성이 변하는 유체를 총칭하는 것으로, 일반적으로는 전기적으로 절연성인 용매 중에 전기적으로 분극이 가능한 입자들을 분산시킨 용액이다. 특히 전장유체는 부하되는 전기장에 의하여 점도의 증가와 항복응력의 거동을 보이며, 그 반응은 매우 빠르고 전기장의 부하에 대하여 가역적인 반응을 나타내는데 이를 전기유변효과(ER)라 한다. 1947년 미국의 윈슬로우가 광물성 오일에 미세한 고체입자인 녹말가루를 혼합하여 만든 유체에 외부에서 전기장을 인가하면 유체의 점도가 현저하게 증가함을 발견한 이후 전도성 입자 및 비전도성 용매를 함유하는 시스템에 대한 연구가 계속되고 있다.

대부분 ER 유체들은 낮은 유전 상수와 낮은 점도를 가진 현탁 매개 유체에 보다 높은 유전 상수와 전도성을 가진 입자들을 부유시킨 것이다. ER 입자들은 적용된 전기장의 방향에서 정렬된 섬유구조를 형성하기 위해서 다른 것들을 끌어들이기 때문에 ER 유체들은 적용된 전기장의 결과로써 그들의 유변학적 특성에서 맹렬하고 가역적인 변화를 나타낸다. 액체와 같은 상태에서 고체와 같은 상태로의 현탁 미세구조 전이는 가해준 전기장의 세기를 조절함으로써 얻어질 수 있다. 극성화 모델에 따르면 부유 입자들은 적용된 전기장 하에서 입자들과 현탁 유체 사이의 부적당한 유전체 결합으로 극성을 갖게 된다. 극성화된 입자들 사이의 상호작용이 전기장의 방향을 따라 그들 스스로 일렬로 정렬되게 한다.

많은 전장유체는 콘스타치(corn starch)나 활성 실리카겔(active silicagel) 입자들이 미네랄 오일에 분산된 형태, 제올라이트 입자가 실리콘 오일에 분산된 형태 등 수분을 매개체로 하여 분극을 유도하는 수계성 유체이다. 이러한 수계성 전장유체는 고온이나 높은 신장률(strain rate)을 요하는 시스템에 적용할 경우 입자에서 수분이 분리되어 그 일부가 수증기화하여 ER효과가 떨어지게 되며, 쇼트의 위험까지 있게 된다. 근복적으로 수분을 필요로하지 않는 드라이 베이스 전장유체의 개발이 요구된다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로 수분의 존재를 입자 내부에 국한시킬 수 있는 입자(예: zeolite)를 제조하는 방법, 분극화 현상이 입자 내 전자이동에 의한 유도 쌍극자 모멘트에 기인하여 나타나는 드라이 베이스 전장유체의 개발이 제안되었다.

일반적인 고분자는 전기 전도성이 없으나 고분자 입자에 전도성인 물질을 코팅하면 표면에 전도성이 생기게 된다. 이러한 표면전도성 고분자 입자를 비전도성 용매에 분산시켜 ER 유체를 제조할 수 있다. 대한민국 공개특허 특2003-0095544호에서는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 입자에 전도성 고분자인 폴리아닐닌을 중합 코팅시켜 표면전도성 고분자입자를 만든 후 이를 비전도성 용매에 분산시켜 ER 유체를 제조하는 방법을 기술하고 있다.

오늘날 ER 유체는 짧은 반응시간, 낮은 전력소비, 작용의 평이함, 그리고 간단한 기계적 구조와 같은 많은 매력적인 특성들 때문에 전기 기계 장치를 이용하는 많은 분야에서 사용되고 있다. 그러나 광범위한 연구와 개발 노력에도 불구하고, ER 유체를 이용하는 장치들은 안정성 문제(colloidal instability), 부적당한 yield stress와 같은 여러 가지 미해결 문제들 때문에 여전히 상업화에 있어 매우 초기 단계에 머물고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는 폴리스티렌(PS) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 고분자 입자에 전도성 물질로 카본나노튜브를 흡착 코팅시킨 새로운 표면전도성 입자와 그 제조방법을 제공하고자 한다. 본 발명에서 카본나노튜브들은 PS와 PMMA의 마이크로스피어 표면에서 매우 간단하고 측정 가능한 과정에 의해 결합된다. 즉, 본 발명에서는 PS 또는 PMMA 코어(core)와 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 쉘(shell)로 이루어진 표면전도성 마이크로스피어가 제공된다. 상기 마이크로스피어는 두 가지 콜로이드 수용액, 즉 계면활성제에 의해 분산된 카본나노튜브 수용액과 PS 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액의 혼합을 포함하는 간단한 과정을 통하여 제조될 수 있다.

본 발명의 표면전도성 마이크로스피어는 표면에 코팅된 전도성 카본나노튜브층으로부터 일차적으로 전기전도가 일어나게 되므로, 이를 비전도성 용매에 분산시키면 ER 유체의 특성을 나타내게 된다. 본 발명의 표면전도성 마이크로스피어를 이용한 ER 유체 및 그 제조방법의 제공은 본 발명의 또 다른 목적이다.

기타 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이며, 본 발명의 실시에 의해 더 잘 알게 될 것이다.

발명의 구성

본 발명에서는,

폴리스티렌 또는 PMMA로 이루어진 코어와 상기 코어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 형성된 쉘을 포함하는 표면전도성 마이크로스피어와 이를 비전도성 용매에 분산시킨 전장유체가 제공된다.

상기 폴리스티렌(PS) 코어는 바람직하게는 직경 1 ㎛에서 20 ㎛ 범위의 입자크기를 갖는 구형의 입자이다. 코어의 직경이 1 ㎛ 이하에서는 카본나노튜브를 코어의 표면에 흡착시키기 어려우며, 코어의 직경이 20 ㎛ 이상에서는 이동성이 저하되어 ER 유체로서의 특성이 감소한다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에서는 평균입경 3.0 ㎛의 PS 마이크로스피어를 코어로 이용하였다.

상기 PMMA 코어는 바람직하게는 직경 1 ㎛에서 20 ㎛ 범위의 입자크기를 갖는 구형의 입자이다. 코어의 직경이 1 ㎛ 이하에서는 카본나노튜브를 코어의 표면에 흡착시키기 어려우며, 코어의 직경이 20 ㎛ 이상에서는 이동성이 저하되어 ER 유체로서의 특성이 감소한다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에서는 평균입경 6.5 ㎛의 PMMA 마이크로스피어를 코어로 이용하였다.

PS와 PMMA 마이크로스피어는 특히 한정되는 것은 아니나 단분산 고분자 입자의 제조에 있어서 가장 유용한 방법으로 알려져 있는 분산중합에 의해 만들어질 수 있다 (Shen, S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem*. 1994, *32*, 1087.).

상기 카본나노튜브는, 특히 한정되는 것은 아니나 고분자 마이크로스피어에 대한 흡착 정도를 고려할 때 바람직하게는 직경 8 내지 40nm의 것이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 CVD(thermal chemical vapor deposition)방법으로 합성된 직경 8 내지 40nm의 MWNT(multiwalled carbon nanotubes)를 사용하였다. SWNT(single-walled carbon nanotubes)들은 산업계에서 많은 용도를 가질 수 있으나 비싼 가격 때문에 상업화에 어려움이 있다. 이에 비해 MWNT는 비슷한 순도에서 현재 SWNT 보다 500배 이상 싸다. 또, 완전한 MWNT의 전기적 특성은 1차원 전기적 구조와 전기적 수송 특성들에 기인하여 SWNT와 비슷하다고 알려져 있다. 따라서, MWNT와 SWNT가 모두 본 발명의 카본나노튜브로 사용될 수 있지만 경제성 등을 고려하면 MWNT가 바람직하다.

본 발명의 표면전도성 마이크로스피어는 표면에 흡착 코팅된 전도성 카본나노튜브층으로부터 일차적으로 전기전도가 일어나게 된다. 카본나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어는 단 분산도를 가지며 구형의 형태를 나타낸다. 본 발명의 마이크로스피어를 비전도성 용매에 현탁 부유시키면 전기를 가했을 때 점도가 높아지는 전장유체(ER 유체)의 특성을 갖게 된다. 본 발명에 따라 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어 또는 PMMA 마이크로스피어는 ER 유체가 수용할 수 있는 전도성 범위인 2.9×10^{-4}부터 6.3×10^{-5} S/cm에서 전도성을 나타낸다. 이러한 현상은 고분자 마이크로스피어의 표면에 흡착된 카본나노튜브의 계면 극성화로 설명될 수 있다.

본 발명의 표면전도성 마이크로스피어를 분산시키는 비전도성 용매로는, 예를 들어, 콩기름 등의 식물성 오일, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 실리콘오일, 미네랄오일, 기타 비극성이고 소수성인 유기용매 등이 사용될 수 있다. 고분자 마이크로스피어는 바람직하게는 비전도성 용매에 대하여 10 vol% 내지 40 vol%의 비율로 분산된다. 10 vol% 이하에서는 ER 유체의 특성이 약하게 나타나며, 40 vol% 이상에서는 마이크로스피어들의 상호응집 현상이 나타나 ER 유체의 성질이 감소한는 문제가 생길 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 실리콘 오일에 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어를 분산시킨 분산액은 전기장(1.4kV/mm) 아래에서 사슬형태의 구조를 형성하는 전형적인 ER(electtrorheological fluid) 성질을 나타내었다 (도 7). 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어는 전기장 하에서 1초 이내에 얇고 고밀도로 입자 사슬을 형성하며, 전기장이 적용되는 동안 그 구조는 안정하게 유지된다. 가는 섬유사슬이 두 전극 사이에 걸쳐 있게 되는데, 이는 이동하는 담체의 수송 경로가 되고, ER 유체의 거동을 결정하게 된다.

본 발명에 따른 PS 또는 PMMA의 표면전도성 마이크로스피어는, 두 가지 콜로이드 수용액, 즉 계면활성제에 의해 분산된 카본나노튜브 수용액과 PS 또는 PMMA 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 혼합하는 간단한 과정을 통해 제조될 수 있다.

즉, 본 발명에 따른 표면전도성 마이크로스피어의 제조방법은,

(a) 분산중합에 의해 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻는 단계;

(b) 0.01~10wt% 계면활성제 수용액에 카본나노튜브를 0.001~1wt%로 가해 균질하게 분산시키는 단계;

(c) (b)의 카본나노튜브 분산액에, (a)에서 얻은 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 분산시키는 단계;

(d) 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 침강이 이루어지는 동안 (c)의 혼합 분산액을 유지시킨 후 침강물을 분리하는 단계를 포함한다.

상기 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액은 공지된 단분산 고분자 입자의 제조방법을 이용하여 얻을 수 있으며, 특히 분산중합에 의해 만들어 질 수 있다.

일반적으로 카나노튜브들은 속이 빈 로프의 형성결과로 반데르발스(van der Waals) 힘에 의해 안정화된 다발을 형성하게 된다. 실제 물이나 유기용매에서의 낮은 분산도가 카본나노튜브의 이용을 제한하고 있다. 따라서 카본나노튜브를 잘 분산시키는 것이 중요한 핵심중의 하나가 된다. 이러한 장애를 극복하기 위해 카본나노튜브 표면을 화학적으로 개질하는 방법 또는 용매에 계면활성제를 첨가하는 방법 등을 생각해 볼 수 있다. 본 발명에서는 카본나노튜브들을 물에 분산시키는 과정에서 카본나노튜브들의 고유한 특성이 화학적으로 변형되는 것을 최소화하고, 또 유기용매에서 PS와 PMMA 마이크로스피어의 용해 문제를 피하기 위해 계면활성제를 사용하여 수용액에 카본나노튜브들을 분산시킨다. 이때 바람직하게는 먼저 카본나노튜브에 잔류하는 금속촉매를 제거한 후 수용액에 분산시키며, 금속촉매의 제거에는 알려져 있는 공지의 방법들이 이용될 수 있다.

계면활성제로는, 바람직하게는 CTAB(cationic cetyl trimethylammonium bromide); NaDDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate); SDS(sodium dodecyl sulfate); 트리톤 X-100(Triton X-100) 등이 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 CTAB 또는 NaDDBS 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 반데르발스 힘에 대한 안정화를 위하여 카본나노튜브들은 SDS, NaDDBS, CTAB, 그리고 non-ionic Triton X-100과 같은 계면활성제 수용액상에서 초음파 처리된다. 각 계면활성제의 농도는 0.01～10 wt%, 바람직하게는 0.01～3 wt% 범위에서 조절될 수 있다. 계면활성제의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 계면활성제의 임계미셀농도(CMC, critical micelle concentration)는 0.01～3 wt% 이다.

또한, 계면활성제 수용액 중 카본나노튜브의 농도는 0.001～1wt%가 바람직하다. 카본나노튜브의 농도가 0.001 wt% 이하인 경우 고분자 마이크로스피어에 대한 카본나노튜브의 흡착 효율이 현격히 저하되며, 1.0 wt% 이상인 경우 카본나노튜브 분산용액의 안정성이 현격히 저하된다.

수용액상에서 카본나노튜브의 균질한 분산을 얻으면, PS 또는 PMMA 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 일정 속도로 가하여 분산시킨다. 이때 바람직하게는 카본나노튜브 분산액에, 고분자(PS, PMMA) 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 0.1～20㎖/min의 속도로 떨어뜨려 분산시킨다. 표면에 카본나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어가 반응용기(유리 바이알) 바닥으로 천천히 침강되는데, 침강이 충분히 이루어질 수 있도록 혼합된 분산액을 충분한 시간동안 대기상태에서 유지시킨다. 침강됨에 따라 카본나노튜브 분산액 또한 맑은 용액으로 바뀌게 된다. 침강된 표면전도성 고분자 마이크로스피어를 분리시키며, 분리된 표면전도성 마이크로스피어는 계면활성제의 제거를 위해 증류수로 세척한 후 대기 중에서 또는 진공에서 실온으로 건조시킨다.

제조된 표면전도성 마이크로스피어를 FESEM(field-emission scanning electron microscop)으로 관찰해 보면, 카본나노튜브들은 고분자 마이크로스피어의 표면에 빽빽하게 흡착되어 있다. 본 발명에서 최상의 결과는 카본나노튜브가 CTBA 혹은 NaDDBS 의 수용액에서 분산되어졌을 때 얻어졌다 (도 3, 도 5).

나노튜브가 흡착된 고분자 마이크로스피어는 용매상에서 초음파 처리를 하여도 그대로 강한 흡착상태를 유지하였다 (도 8). 고분자 마이크로스피어의 표면에 대한 카본나노튜브의 흡착은 고분자와 카본나노튜브 사이의 소수성 상호작용과 관계가 있는 것 같다. 같은 과정을 적용한 PS 마이크로스피어와 PMMA 마이크로스피어에서 비슷한 결과가 얻어졌다 (도 3 내지 5).

표면전도성 마이크로스피어의 제조에서 카본나노튜브를 분산시키는 4 가지의 계면활성제에 따라 카본나노튜브의 흡착 정도가 많은 차이가 생겼다. 그러나 마이크로스피어와 계면활성제의 상호작용에 의한 메커니즘은 아직 확실하지 않다. 다만 계면활성제 분자와 카본나노튜브 표면 사이의 소수성이 중요한 것으로 여겨진다. 즉, PS와 PMMA 마이크로스피어를 카본나노튜브 분산액에 첨가할 때, 계면활성제 분자들은 계면에서의 접촉을 강화시켜 줄 수 있는 소수성 상호작용을 제공함으로써 카본나노튜브와 마이크로스피어 사이를 연결시켜주는 것으로 생각된다. 또한, 계면활성제가 있는 수용액상에서 각각

의 카본나노튜브의 안정성은 고분자 마이크로스피어에 흡착된 카본나노튜브의 파편에 원인이 있을지도 모른다. 더욱이 상대적으로 작은 직경의 카본나노튜브들은 큰 직경을 가진 것 보다 PS와 PMMA의 표면에 더 잘 흡착된다. 본 발명에 사용된 multiwalled 카본나노튜브의 직경은 8에서 40nm 범위이다.

한편, 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어의 침강시간이 4가지 다른 계면활성제 마다 실온에서 측정되었다. SDS와 Triton X-100에서는 2일 이상의 긴 침강 시간을 보이는 반면, CTAB와 NaDDBS에서는 1시간 이내의 짧은 침강시간을 보였다. 이러한 빠른 침강시간은 이들 계면활성제와 PS 마이크로스피어 간의 계면 상호작용이 보다 더 강하다는 것을 나타내는 것이다. PS 마이크로스피어 분산액이 계면활성제를 함유한 카본나노튜브 분산액에 가해질 때, 계면활성제를 함유한 카본나노튜브가 PS 마이크로스피어의 표면에 빠르게 흡착됨으로써 계면활성제를 함유한 카본나노튜브의 침강이 일어나게 된다.

상기와 같은 과정을 거쳐 제조된 카본나노튜브가 흡착된 PS 또는 PMMA 마이크로스피어, 즉 본 발명의 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시킴으로써 ER 유체를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에서는,

(a) 분산중합에 의해 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻는 단계;

(b) 0.01～10wt% 계면활성제 수용액에 카본나노튜브를 0.001～1wt%로 가해 균질하게 분산시키는 단계;

(c) (b)의 카본나노튜브 분산액에, (a)에서 얻은 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 분산시키는 단계;

(d) 폴리스티렌 또는 PMMA의 마이크로스피어 표면에 카본나노튜브가 흡착되어 침강이 이루어지는 동안 (c)의 혼합 분산액을 유지시킨 후 상기 침강물을 분리하여 표면전도성 마이크로스피어를 얻는 단계;

(e) (d)에서 얻은 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시키는 단계를 포함하는 전장유체의 제조방법이 제공된다.

바람직하게는 상기 표면전도성 마이크로스피어를 비전도성 용매에 초음파 처리로 분산시킨다. 표면전도성 고분자 마이크로스피어를 비전도성 용매에 분산시킴에 있어 별도의 안정제를 넣을 필요는 없다.

상기 비전도성 용매로는 소수성인 액체 중에서 콩기름 등의 식물성 오일, 폴리디메틸실록산, 실리콘오일, 미네랄오일, 엔진오일, 기타 비극성이고 소수성인 유기용매 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에서는 비전도성 용매로 실리콘오일을 사용하였다.

상기 단계(e)에서 마이크로스피어는 비전도성 용매에 대하여 10 vol%에서 40 vol%의 비율로 분산된다.

이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

실시예 1

PS 마이크로스피어의 표면에 카본나노튜브가 흡착된 표면전도성 마이크로스피어의 제조

(1) PS 마이크로스피어 콜로이드 수용액

분산중합방법으로 평균 입경 3.0 ㎛의 PS 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻었다. 먼저 둥근바닥플라스크 내부를 질소를 이용하여 purging한다. Purging한 플라스크 내부에 에탄올 351.12 ㎖를 넣고 교반하면서 스티렌 30g, AIBN 0.3g, PVP 3.6g을 넣는다. 교반속도 150 rpm을 유지하고, 온도 70℃를 유지하면서 24시간 동안 반응시킨다. 얻어진 PS 마이크로스피어 입자를 FESEM(field-emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. 결과는 도 1의 a와 같다.

(2) 카본나노튜브의 준비

본 실시예에서는 CVD(thermal chemical vapor deposition)방법으로 합성된 MWNT(multiwalled carbon nanotubes)를 사용하였다. 먼저 카본나노튜브는 사용하기 전에 잔류하는 금속촉매를 제거하기 위해서 12시간 동안 60℃에서 3M의 HNO3로 처리하고 6시간 동안 120℃에서 5M의 HCl에서 환류시켰다.

(3) 카본나노튜브의 수용성 분산액

CTAB, NaDDBS, SDS 및 non-ionic Triton X-100 각각의 0.3wt% 계면활성제 수용액을 준비한 후 각각의 계면활성제 수용액에 상기 (2)에서 준비한 카본나노튜브를 0.02wt%로 가해 균질한 분산을 형성하였다.

(4) 표면전도성 마이크로스피어

도 2는 본 공정을 간략하게 도시한 것이다. 상기 (3)에서 얻은 카본나노튜브의 균질한 분산액에, 시린지 펌프를 사용하여 (1)에서 얻은 PS 마이크로스피어의 분산액을 0.5㎖/min의 속도로 떨어뜨려 분산시키며, 이 과정 동안 카본나노튜브 분산액을 천천히 교반시킨다. (1)과 (3)을 혼합시킨 분산액이 48시간 동안 대기상태에서 유지되는 동안 표면에 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어가 반응기인 유리 수조 바닥으로 천천히 침강된다. 표면에 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어가 침강되면서 혼합 분산액 또한 맑은 용액으로 바뀐다. 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어를 분리하여 계면활성제를 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후 대기중에서 건조시켰다.

(5) 관찰

상기에서 얻어진 카본나노튜브가 흡착된 PS 마이크로스피어의 표면 형태를 FESEM으로 관찰하였다. 카본나노튜브의 분산액으로 CTAB와 NaDDBS 수용액을 각각 사용한 경우를 도 3에 a,b로 나타내었으며, SDS와 non-ionic Triton X-100 수용액을 각각 사용한 경우를 도 4에 a,b로 나타내었다. 도면을 통해 알 수 있는 바와 같이, 카본나노튜브들은 PS 마이크로스피어 표면에 빽빽이 흡착되어 있다. 카본나노튜브가 CTBA 또는 NaDDBS의 수용액에 분산되었을 때 PS 마이크로스피어에 카본나노튜브가 강력하게 흡착되어 보다 좋은 결과가 얻어졌다. 반면 카본나노튜브가 SDS 또는 Triton X-100의 수용액에 분산된 경우에는 상대적으로 PS 마이크로스피어에 카본나노튜브가 강력하게 흡착되지 않았다.

실시예 2

PMMA 마이크로스피어의 표면에 카본나노튜브가 흡착된 표면전도성 마이크로스피어의 제조

(1) PMMA 마이크로스피어 콜로이드 수용액

분산중합방법으로 평균 입경 6.5㎛의 PMMA 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 얻었다. 먼저 둥근바닥플라스크 내부를 질소를 이용하여 purging한다. Purging한 플라스크 내부에 메탄올 351.12㎖를 넣고 교반하면서 MMA 38.88g, BPO 0.53g, PVP 7.16g을 넣는다. 이때, 모노머는 전체 양에 대해서 10% 이하를 유지하고 경우에 따라서 cross linker를 3wt% 이하 첨가한다. 교반속도 50 rpm을 유지하고, 온도 65℃를 유지하면서 24시간 동안 반응시킨다. 얻어진 PMMA 마이크로스피어 입자를 FESEM(field-emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. 결과는 도 1의 b와 같다.

(2) 카본나노튜브의 준비

실시예 1과 동일한 방법으로 카본나노튜브에 잔류하는 금속촉매를 제거하였다.

(3) 카본나노튜브의 수용성 분산액

실시예 1과 동일한 방법으로 CTAB, NaDDBS, SDS 및 non-ionic Triton X-100 각각의 0.3wt% 계면활성제 수용액을 준비한 후 이들 각각에 상기 (2)에서 준비한 카본나노튜브를 0.02wt%로 가해 균질한 분산을 형성하였다.

(4) 표면전도성 마이크로스피어

PS 마이크로스피어 대신 본 실시예의 (1)에서 얻은 PMMA 마이크로스피어를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어를 침강시켰다. 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어를 분리하여 계면활성제를 제거하기 위하여 증류수로 여러 번 세척한 후 실온의 진공오븐에서 건조시켰다.

(5) 관찰

상기 결과 얻어진 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어의 표면 형태를 FESEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5의 a는 카본나노튜브를 CTAB 수용액에 분산시킨 경우이며, b는 NaDDBS 수용액에 분산시킨 경우, c는 SDS 수용액에 분산시킨 경우, d는 non-ionic Triton X-100 수용액에 분산시킨 경우이다. 도면을 통해 알 수 있는 바와 같이, PMMA 마이크로스피어의 경우에도 카본나노튜브들이 표면에 빽빽이 흡착되었다. 또, PS 마이크로스피어와 마찬가지로 카본나노튜브가 CTBA와 NaDDBS의 수용액에 분산되었을 때가 SDS와 Triton X-100의 수용액에 분산되었을 때보다 카본나노튜브가 강력하게 흡착되어 좋은 결과가 얻어졌다.

시험예 1

표면전도성 마이크로스피어의 전도성 및 흡착된 카본나노튜브의 양 측정

상기 실시예 1 및 2에서 제조한 카본나노튜브가 흡착된 표면전도성 마이크로스피어의 전기 전도성을 디스크 형태의 검체(specimen)를 사용하는 four-probe 방법으로 측정하였다. 검체에 대한 four-probe electrical 측정 결과 실온에서 2.9×10^{-4} 내지 6.3×10^{-5}S/cm의 DC 전도율(σDC)을 나타내었다. 결과는 다음의 표 1과 같다.

흡착된 카본나노튜브의 실제 양은 질소 분위기하에 600℃에서 TGA(thermogravimetric analysis)를 사용하여 측정하였다. PS와 PMMA는 이 정도 온도에서 거의 완전히 분해되므로, 표면에 흡착된 카본나노튜브의 중량만 측정된다. 결과는 표 1과 같다.

[표 1]

Surfactant	Amount(wt%) of CNTs Coated on Microspheres		Conductivities (S/cm)	
	PS	PMMA	PS	PMMA
CTAB	5.9	3.9	$1.9\text{x}10^{-4}$	$6.3\text{x}10^{-5}$
NaDDBS	4.7	3.6	$2.9\text{x}10^{-5}$	$5.2\text{x}10^{-5}$
SDS	1.8	2.1	-	-
Triton X-100	2.3	1.6	-	-

시험예 2

침강시간의 측정

실시예 1에서 4가지 다른 계면활성제 마다 카본나노튜브가 고분자 입자 표면에 흡착되면서 침강되는 시간을 실온에서 측정하였다. 도 6에서 A는 왼쪽부터 PS 마이크로스피어 분산액과 PMMA의 마이크로스피어 분산액이고, B는 왼쪽부터 CTAB, NaDDBS, SDS 및 Triton X-100의 각 수용액에 분산시킨 카본나노튜브 분산액이고, C는 a와 b를 혼합한 것, 즉 왼쪽에서부터 CTAB, NaDDBS, SDS 및 Triton X-100의 각 수용액에 분산시킨 카본나노튜브 분산액에 PS 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 혼합시킨 것이다. PS 마이크로스피어 콜로이드가 첨가될 때 SDS와 Triton X-100의 경우 2일 이상의 긴 침강 시간을 보이는 반면 CTAB와 NaDDBS를 사용한 경우는 1시간 이내의 짧은 침강시간을 보였다. 이러한 빠른 침강시간은 사용된 카본나노튜브의 계면활성제와 PS 마이크로스피어 간의 계면 상호작용이 보다 강하다는 것을 의미한다.

실시예 3

카본나노튜브가 흡착된 표면전도성 마이크로스피어를 이용한 전장유체의 제조

상기 실시예 1 및 2에서 제조한 PS 및 PMMA 표면전도성 마이크로스피어를 실리콘 오일에 10 vol%로 가한 후 초음파 처리로 분산시켜 전장유체를 제조하였다. 이때 분산 안정제는 사용하지 않았다.

한편, 초음파 처리 후의 PS 및 PMMA 표면전도성 마이크로스피어를 분리하여 FESEM으로 관찰해 보았는데, 표면의 카본나노튜브가 초음파 처리 전과 동일하게 강한 흡착 상태를 그대로 유지하고 있었다. 결과는 도 8과 같으며, a와 b는 각각 PS 및 PMMA 마이크로스피어 입자이다.

시험예 3

ER 유체에 대한 전기장 적용

카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어(CTAB 계면활성제를 사용)를 실리콘 오일에 분산시킨 상기 실시예 3의 ER 유체에 전기장을 인가한 후 광학현미경(optical microscope)을 사용하여 마이크로구조를 관찰하였다. 전기장을 인가하기 위하여 높은 DC 전압을 사용하였으며, 두 전극사이의 차이는 350㎛로 고정시켰다. 먼저 광학현미경을 사용하여 전기장을 가하기 전 ER 유체의 마이크로구조 이미지를 관찰하고 (도 7의 왼쪽 그림), 그런 다음 ER 유체에 5초 동안 1.4kV/mm의 전기장을 인가하면서 광학현미경으로 마이크로구조를 관찰하였다 (도 7의 오른쪽 그림). 도면에 나타난 바와 같이, 본 발명에서 얻어진 ER 유체는 전기장 하에서 사슬형태의 구조를 형성하는 전형적인 ER 유체(electrorheological fluid)의 성질을 나타내었다. 이러한 현상은 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어의 계면 극성화에 기본을 둔 것으로, 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어는 전기장하에서 1초 이내에 얇고 고밀도로 입자 사슬을 형성하고, 전기장이 적용되는 동안 그 구조는 안정하게 유지하였다. 가는 섬유 사슬은 두 전극 사이에 걸쳐있는 것으로 나타났는데, 이는 이동하는 담체의 수송 경로가 되고 ER 유체의 전도성 거동을 결정하게 된다.

발명의 효과

본 발명에 따라 PS 또는 PMMA 입자에 카본나노튜브를 흡착 코팅시킨 표면전도성 마이크로스피어는. 구형의 형태를 갖고 단분산도를 나타내며 카본나노튜브층으로부터 전기전도가 일어나게 된다. 본 발명의 표면전도성 마이크로스피어는 ER 유체가 수용할 수 있는 전도성 범위에서 전도성을 나타내며, 비전도성 용매에 분산되어 전장유체(ER 유체)의 특성을 나타낸다. 본 발명의 표면전도성 마이크로스피어는 유체를 제조하기 위해 종전에 사용된 단분산의 PMMA ER 입자 등과 비교하여 표면전도성을 갖도록 처리하는 과정이 훨씬 간단하고 용이하며, 전도성의 조절 등 카본나노튜브로 표면 전도층을 형성함에 따른 여러 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에서 얻어진 PS 마이크로스피어 입자 및 PMMA 마이크로스피어 입자를 FESEM(field-emission scanning electron microscopy)으로 관찰한 결과로, a와 b는 각각 PS 및 PMMA 마이크로스피어 입자이다.

도 2는 본 발명에 따라 카본나노튜브가 표면에 흡착된 고분자 마이크로스피어(표면전도성 마이크로스피어)를 제조하는 공정을 간략하게 도시한 것이다.

도 3 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 표면전도성 마이크로스피어를 FESEM(field-emission scanning electron microscop)으로 관찰한 결과이다. 도 3의 a,b는 각각 CTAB와 NaDDBS를 계면활성제로 사용하여 분산시킨 카본나노튜브 수용액에 PS 마이크로스피어를 혼합하여 형성된 표면전도성 마이크로스피어이다. 도 4의 a,b는 각각 SDS와 트리톤 X-100을 계면활성제로 사용하여 분산시킨 카본나노튜브 수용액에 PS 마이크로스피어를 혼합하여 형성된 표면전도성 마이크로스피어이다. 도 5의 a,b,c,d는 각각 CTAB, NaDDBS, SDS, 트리톤 X-100를 계면활성제로 사용하여 분산시킨 카본나노튜브 수용액에 PMMA 마이크로스피어를 혼합하여 형성된 표면전도성 마이크로스피어이다.

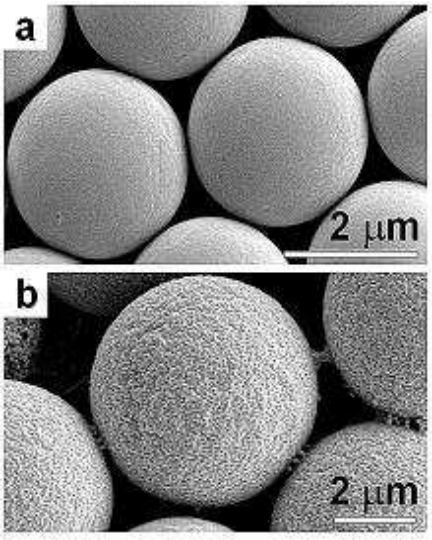
도 6은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 마이크로스피어 분산액과 침강상태를 보여주는 것으로, a는 왼쪽에서부터 PS 마이크로스피어 분산액과 PMMA 마이크로스피어 분산액이고, b는 왼쪽부터 CTAB, NaDDBS, SDS 및 Triton X-100의 각 수용액에 분산시킨 카본나노튜브 분산액이고, c는 왼쪽부터 CTAB, NaDDBS, SDS 및 Triton X-100의 각 수용액에 분산시킨 카본나노튜브 분산액에 PS 마이크로스피어 콜로이드 수용액을 가하여 혼합시킨 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에서 카본나노튜브가 흡착된 PMMA 마이크로스피어(CTAB 계면활성제를 사용)를 실리콘 오일에 분산시킨 후 전기장을 가하기 전후에 광학현미경으로 마이크로구조를 관찰한 결과이다.

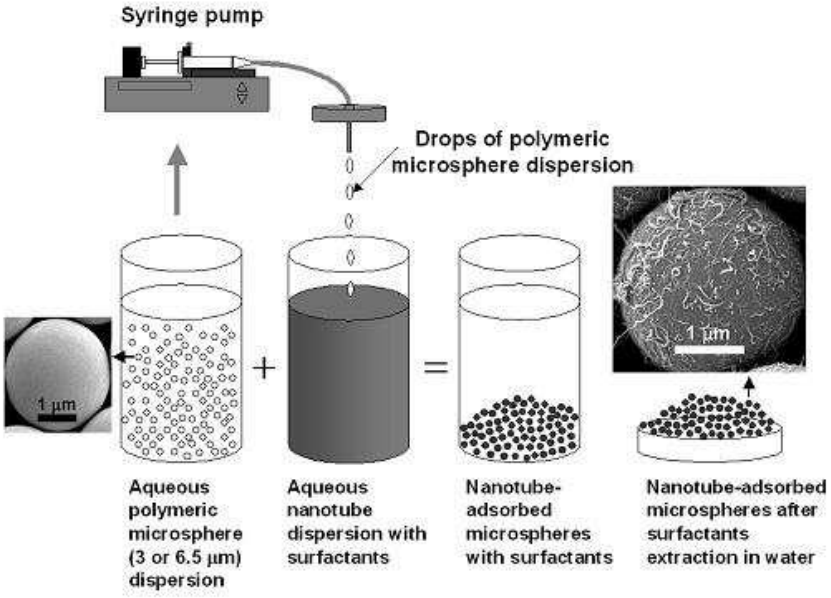
도 8은 본 발명의 카본나노튜브가 흡착된 PS 및 PMMA 마이크로스피어를 비전도성 용매에 초음파 처리로 분산시킨 후 분리하여 FESEM으로 관찰한 결과로, a와 b는 각각 PS 및 PMMA 마이크로스피어 입자이다.

도면

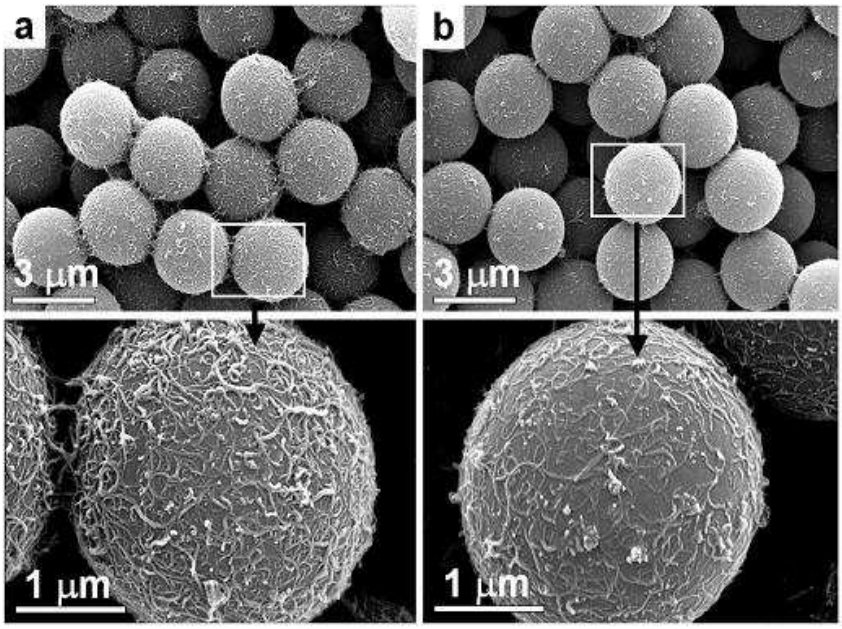
도면1



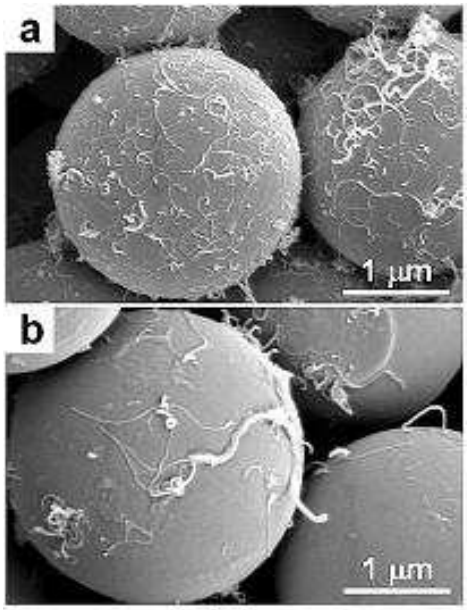
도면2



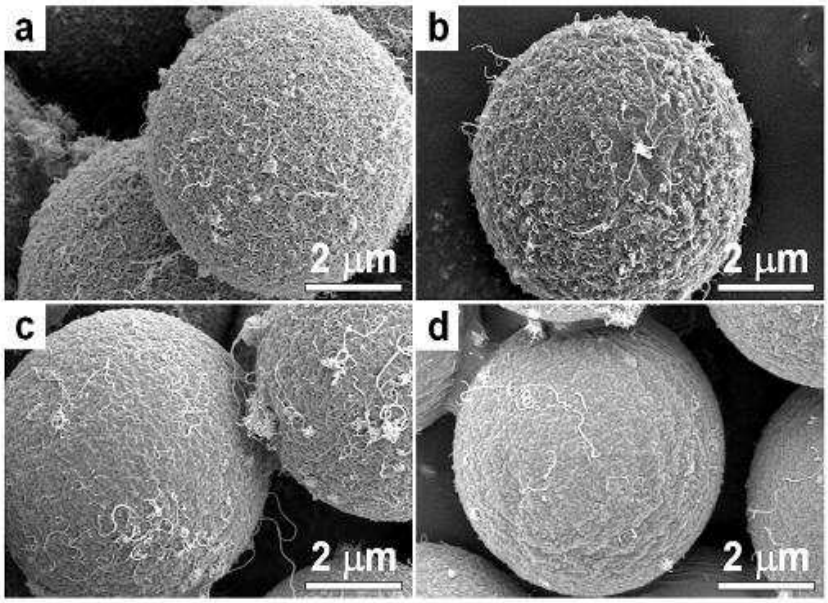
도면3



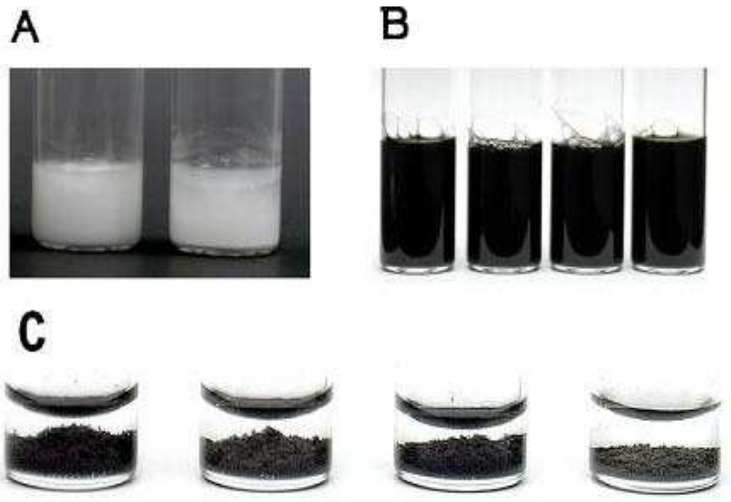
도면4



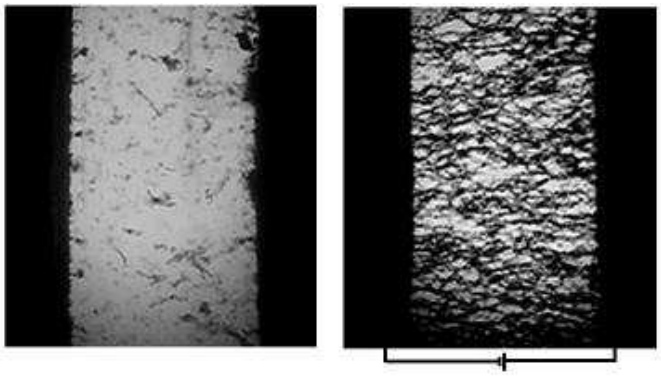
도면5



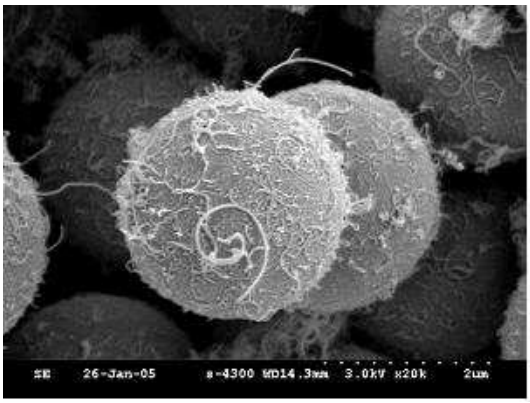
도면6



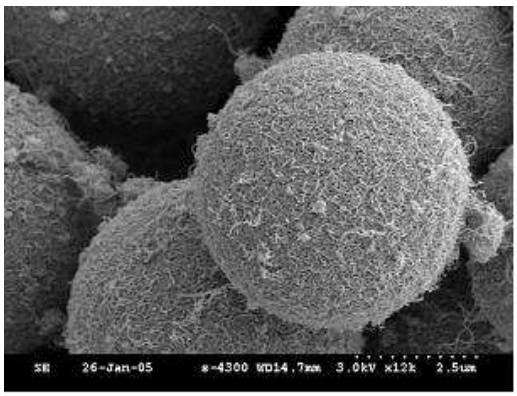
도면7



도면8a


SE 26-Jan-05 s-4300 WD14.3mm 3.0kV x20k 2um

도면8b


SE 26-Jan-05 s-4300 WD14.7mm 3.0kV x12k 2.5um