



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0030976

(43) 공개일자

2014년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/20 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0097817

(22) 출원일자

2012년09월04일

심사청구일자

없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

김상원

서울 강남구 논현로34길 10, (도곡동)

박종진

경기 화성시 동탄반석로 277, 111동 1503호 (석우동, 예당마을우미린제일풍경채)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

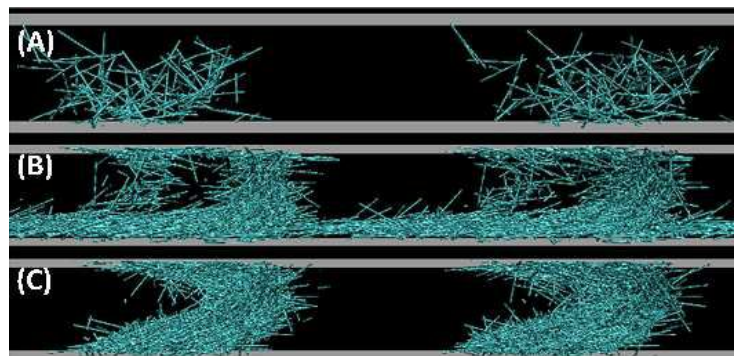
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자 복합체용 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

신축성 나노섬유; 및 상기 신축성 나노섬유 표면 위의, 탄소나노튜브 및 금속 나노입자로 이루어진 도전층; 을 포함하는 신축가능한 전도성 나노섬유를 제공한다. 상기 탄소나노튜브 및 금속 나노입자는 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 수 있다. 상기 신축성 나노섬유는 신축성 고분자로 이루어질 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

성봉준

서울 송파구 올림픽로 435, 315동 301호 (신천동,
파크리오)

신관우

서울 강남구 선릉로 221, 407동 1102호 (도곡동,
도곡렉슬아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 고분자 복합체용 조성물로서,

전도성 1차원 나노입자;

고분자 수지; 및

상기 전도성 고분자 복합체용 조성물의 성형시 상기 전도성 1차원 나노입자가 퍼콜레이션 네트워크를 유지하게 하는 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자를 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 전도성 1차원 나노입자는 탄소나노튜브를 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 전도성 1차원 나노입자는 1-100 nm 범위의 직경과 100-1,000 nm 범위의 길이를 갖는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 전도성 1차원 나노입자는 10-1,000 의 종횡비를 갖는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 전도성 1차원 나노입자는 상기 조성물에 대하여 0.1-2 부피 % 함량을 갖는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 고분자 수지는 폴리 프로필렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트, 폴리 스티렌, 폴리 비닐 클로라이드, 나일론, 에폭시 수지, 페놀-포름알데하이드, 아미노 수지, 폴리 테트라플루오로페닐렌, 폴리 우레탄 또는 폴리 에테르 에테르 케톤을 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 클레이(clay), 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 아연 산화물(zinc oxide), 은(silver), 금(gold), 구리(copper), 알루미늄(aluminum) 또는 탄소를 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 8

제7 항에 있어서, 상기 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 10nm 내지 200nm의 직경을 갖는 나노입자인 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자의 함량은 상기 조성물에 대하여 1-15 부피 % 탄소나노튜브 인 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 10

탄소나노튜브;

고분자 수지; 및

실리카를 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 11

제10 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물인 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 12

제10 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 함량은 상기 조성물에 대하여 0.4-1.6 부피 %인 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 13

제10 항에 있어서, 상기 실리카는 100nm 내지 200nm의 직경을 갖는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 14

제10 항에 있어서, 상기 실리카의 함량은 1-15 부피 % 인 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 15

제10 항에 있어서, 상기 고분자 수지는 폴리 프로필렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트, 폴리 스티렌, 폴리 비닐 클로라이드, 나일론, 에폭시 수지, 페놀-포름알데하이드, 아미노 수지, 폴리 테트라플루오로페닐렌, 폴리 우레탄 또는 폴리 에테르 에테르 케톤을 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물.

청구항 16

제1 항 내지 제15 항의 전도성 고분자 복합체용 조성물을 성형하는 단계를 포함하는 전도성 고분자 복합체의 형성 방법.

청구항 17

제16 항에 있어서, 상기 성형 단계는 사출성형, 압출 성형, 이송 성형, 또는 섬유 방사를 포함하는 전도성 고분자 복합체의 형성 방법.

청구항 18

제16 항에 있어서, 상기 성형 단계는 90-200℃의 온도에서 수행되는 전도성 고분자 복합체의 형성 방법.

청구항 19

제17 항에 있어서, 상기 성형 단계가 사출성형에 의한 경우, 사출 속도는 1-1,000 rpm의 회전 속도로 수행되는 전도성 고분자 복합체의 형성 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 전도성 고분자 복합체용 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전단력 하에서도 전도성 입자가 퍼콜레이션 네트워크를 유지하여 전기 전도도를 유지하는 전도성 고분자 복합체용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브-고분자 복합체는 우수한 광학적, 전기적 특성을 가지며, 투명한 전기 전도체에 대한 요구가 증가함에 따라 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 탄소나노튜브-고분자 복합체를 주입 몰딩(injection molding) 또는 압출(extrusion) 등의 공정을 사용하여 성형하는 경우, 성형 전에 비하여 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도가 급감한다. 전기 전도도의 급감은 공정 중의 전단력(shear force)에 의한 것으로 여겨지지만, 전단력이 전기 전도도를 떨어뜨리는 과정은 확실히 밝혀지지 않고 있다. 탄소나노튜브-고분자 복합체의 산업적 응용을 위해서는 성형 공정 과정에서도 안정적인 전기 전도도를 유지하는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 일 측면은 성형 과정에서도 안정적인 전기 전도도를 유지하는 전도성 고분자 복합체를 형성하기 위한 조성물을 제공하는 것이다.
- [0005] 다른 일 측면은 성형 과정에서 안정적인 전기 전도도를 유지하는 전도성 고분자 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 일 측면에 의하여 전도성 고분자 복합체용 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 전도성 1차원 나노입자; 고분자 수지; 및 상기 전도성 고분자 복합체용 조성물의 성형시 상기 전도성 1차원 나노입자가 퍼콜레이션 네트워크를 유지하게 하는 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자를 포함한다.
- [0007] 상기 전도성 고분자 복합체용 조성물은 탄소나노튜브; 고분자 수지; 및 실리카 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0008] 다른 일 측면에 의하여 상기 전도성 고분자 복합체용 조성물을 사출 성형, 압출 성형, 이송 성형 또는 섬유방사를 통하여 전도성 고분자 복합체를 형성하는 방법을 개시한다.

발명의 효과

- [0009] 전도성 1차원 나노입자를 포함하는 전도성 고분자 복합체용 조성물에 상기 조성물의 성형시 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자 첨가함으로써 상기 조성물의 성형 후에도 상기 전도성 1차원 나노입자가 퍼콜레이션 네트워크를 유지하여 전도성 고분자 복합체가 안정적인 전기 전도도를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 고분자 매트릭스와 탄소나노튜브의 혼합물의 전단 흐름의 모델링에 대한 모식도이다.
- 도 2는 고분자 매트릭스와 탄소나노튜브의 혼합물의 전단 흐름 내에서의 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 스냅샷이다.
- 도 3은 도 2의 탄소나노튜브의 분포에서 가장 큰 클러스터에 대한 스냅샷이다.
- 도 4는 탄소나노튜브의 농도와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다.
- 도 5는 탄소나노튜브의 농도와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 탄소나노튜브가 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다.
- 도 6은 고분자 매트릭스와 탄소나노튜브의 혼합물에 실리카 나노입자($\sigma=10$)를 첨가한 경우에 전단 흐름 속도의 변화에 따른 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 스냅샷이다.
- 도 7은 고분자 매트릭스와 탄소나노튜브의 혼합물에 실리카 나노입자($\sigma=20$)를 첨가한 경우에 전단 흐름 속도의 변화에 따른 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 스냅샷이다.
- 도 8은 실리카 나노입자를 포함하지 않는 경우의 전단 흐름에서 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 상면 스냅샷이다.
- 도 9는 실리카 나노입자를 포함하는 경우의 전단 흐름에서 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 상면 스냅샷이다.
- 도 10은 실리카 나노입자의 존재 하에 탄소나노튜브의 농도와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다.
- 도 11은 실리카 나노입자의 존재 하에 탄소나노튜브의 농도와 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브가 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다.

도 12는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다.

도 13은 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다.

도 14는 실시예 9 내지 12 및 비교예 9 내지 12의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하에서 본 발명의 구체적인 실시형태에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0012] 본 명세서에서 "1차원 나노입자"는 탄소나노튜브와 같이 일 방향의 길이가 다른 방향의 길이보다 길어서 선형을 갖는 나노입자를 의미한다.
- [0013] 본 명세서에서 "클러스터(cluster)"란 탄소나노튜브가 상호 연결되어 있는 집합을 의미한다.
- [0014] 본 명세서에서 "집합체(aggregation)"란 클러스터 중 단절된 부분으로 인하여 퍼콜레이션 네트워크를 형성하지 않는 클러스터를 의미한다.
- [0015] 본 명세서에서 "퍼콜레이션 네트워크(percolation network)"란 단위 입자 또는 요소들이 임의의 방향으로 배열되고 상호 연결되어 형성된 네트워크 구조를 의미한다.
- [0016] 이하에서 일 구현예에 따른 전도성 고분자 복합체용 조성물을 상세히 설명한다.
- [0017] 일 구현예에 따른 전도성 고분자 복합체용 조성물은 전도성 1차원 나노입자, 고분자 수지 및 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자를 포함한다.
- [0018] 상기 전도성 1차원 나노입자는 전도성 고분자 복합체가 전도성을 갖도록 하는 나노입자이다. 상기 전도성 1차원 나노입자가 고분자 수지 내에서 퍼콜레이션 네트워크를 형성함으로써 전도성 고분자 복합체가 전도성을 가질 수 있다.
- [0019] 상기 전도성 1차원 나노입자는 탄소계 물질, 무기계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 탄소계 물질은 예를 들어 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 포함할 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWNT) 또는 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 포함할 수 있다. 상기 무기계 물질은 예를 들어 금속 나노와이어 또는 금속 나노로드를 포함할 수 있다. 상기 금속은 예를 들어 금, 백금, 은, 구리, 텅스텐, 니켈, 주석, 아연, 몰리브덴 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 전도성 1차원 나노입자는 1-100 nm 범위의 직경, 100-1,000 nm 범위의 길이 및 10-1,000 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 상기 전도성 1차원 나노입자는 상기 조성물 전체에 대하여 0.1-2 부피 % 범위의 함량을 가질 수 있다.
- [0021] 전도성 고분자 복합체용 조성물이 성형 장치 내에서 이동되면서 상기 조성물 내에 전단 흐름(shear flow)이 발생한다. 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 전단 흐름에 의하여 상기 전도성 1차원 나노입자의 퍼콜레이션 네트워크가 끊어지지 않도록 전도성 1차원 나노입자의 분포에 영향을 주는 입자로 이루어질 수 있다. 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 예를 들어, 10-200nm의 직경을 갖는 나노입자로 이루어질 수 있다. 상기 직경을 갖고 성형 온도에서 형상을 유지하는 나노입자라면 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자로서 사용 가능하다. 상기 나노입자는 예를 들어 구형일 수 있다.
- [0022] 상기 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 예를 들어, 클레이(clay), 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 또는 아연 산화물(zinc oxide)와 같은 세라믹; 은(silver), 금(gold), 구리(copper), 또는 알루미늄(aluminum)과 같은 금속; 또는 탄소 등의 물질로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자는 조성물에 대하여 1-15 부피 %의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0024] 1차원 나노입자의 경우 넓은 표면적으로 인하여 전단 흐름이 생기는 과정에서 서로 응집되려는 경향이 있는데 0

차원 나노입자가 1차원 나노입자 사이에 존재하면 1차원 나노입자가 서로 응집되는 것을 방지할 수 있다. 1차원 나노입자의 응집이 방지됨에 따라 한쪽의 응집에 의한 다른 한쪽의 분리가 방지되어 1차원 나노입자의 퍼콜레이션 네트워크가 유지될 수 있다.

- [0025] 상기 고분자 수지는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 상기 고분자 수지는 예를 들어, 폴리 프로필렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트, 폴리 스티렌, 폴리 비닐 클로라이드, 나일론, 에폭시 수지, 페놀-포름알데하이드, 아미노 수지, 폴리 테트라플루오로페닐렌, 폴리 우레탄 또는 폴리 에테르 에테르 케톤을 포함할 수 있다. 상기 고분자 수지는 전도성 1차원 나노입자와 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자의 함량을 제외한 나머지의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0026] 선택적으로, 고분자 복합체용 조성물은 전도성 1차원 나노입자, 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자 이외의 첨가물을 더 포함할 수 있다.
- [0027] 다른 일 구현예에 따른 전도성 고분자 복합체용 조성물은 탄소나노튜브-고분자 복합체용 조성물이다. 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체용 조성물은 탄소나노튜브, 실리카 나노입자 및 고분자 수지를 포함한다.
- [0028] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, MWCNT) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 1nm 내지 15nm의 직경을 가질 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 길이는 100 nm 내지 1,000 nm의 범위일 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 종횡비는 10-1,000 일 수 있다. 한편, 상기 탄소나노튜브는 카르복실(carboxyl), 히드록실(hydroxyl), 아크릴(acryl), 에폭시(epoxy), 티올(thiol), 플루오로(fluoro), 카르보닐(carbonyl) 기와 같은 표면의 치환기를 가질 수 있다.
- [0029] 상기 탄소나노튜브의 함량은 전체 조성물에 대하여 0.4-1.6 부피 %일 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 함량이 상기 범위일 경우에 집합체의 형성(aggregation)으로 인한 퍼콜레이션 네트워크의 단절 없이 전기 전도도를 유지할 수 있다.
- [0030] 상기 실리카 나노입자는 10nm 내지 200nm의 직경을 가질 수 있다. 실리카 나노입자가 상기 범위의 직경을 가질 때 전단 흐름에 의하여 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 끊어지는 것을 방지할 수 있다. 상기 실리카 나노입자의 함량은 1-15 부피 %일 수 있다. 실리카 나노입자의 함량이 상기 범위일 때 전단 흐름에 의하여 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 끊어지는 것을 방지할 수 있다.
- [0031] 상기 고분자 수지는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 상기 고분자 수지는 예를 들어, 폴리 프로필렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트, 폴리 스티렌, 폴리 비닐 클로라이드, 나일론, 에폭시 수지, 페놀-포름알데하이드, 아미노 수지, 폴리 테트라플루오로페닐렌, 폴리 우레탄 또는 폴리 에테르 에테르 케톤을 포함할 수 있다. 상기 고분자 수지는 탄소나노튜브와 실리카 나노입자의 함량을 제외한 나머지의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0032] 다른 일 구현예에 따른 전도성 고분자 복합체의 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0033] 전도성 1차원 나노입자와 고분자 수지 및 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자를 혼합하여 전도성 고분자 복합체용 조성물을 제조한다. 전도성 1차원 나노입자, 고분자 수지 및 퍼콜레이션 네트워크 유지용 나노입자의 종류 및 함량은 상기 전도성 고분자 복합체용 조성물에서 설명한 바와 같다. 예를 들어 탄소나노튜브, 고분자 수지 및 실리카 나노입자를 혼합하여 탄소나노튜브-고분자 복합체용 조성물을 제조할 수 있다. 이때 탄소나노튜브는 1-15 nm 범위의 직경과 100-1,000 nm 범위의 길이를 갖는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있다. 실리카 나노입자는 100nm 내지 200nm의 직경을 가질 수 있다. 탄소나노튜브의 함량은 0.4-1.6 부피 %일 수 있고, 실리카 나노입자의 함량은 1-15 부피 %일 수 있다.
- [0034] 이어서 전도성 고분자 복합체용 조성물을 사출 성형(injection molding), 압출 성형(extrusion moulding), 이송 성형(transfer molding), 섬유 방사(fiber spinning) 등의 방법을 사용하여 성형한다. 예를 들어 사출 성형의 경우 사출 온도 약 90-200℃, 사출 속도 2-200(mm/s)로 전도성 고분자 복합체를 성형할 수 있다. 성형된 전도성 고분자 복합체를 냉각 건조한다.
- [0035] 상기 전도성 고분자 복합체용 조성물로부터 제조된 전도성 고분자 복합체는 고분자 수지 내에서 전도성 1차원 나노입자가 퍼콜레이션 네트워크를 유지함으로써 안정적인 전기 전도도를 유지할 수 있다.
- [0036] 시물레이션

- [0037] 비교 실험예
- [0038] 전단 흐름(shear flow) 내에서의 탄소나노튜브와 고분자가 혼합된 조성물의 거동을 몬테 카를로 방법을 사용하여 시뮬레이션하였다. 이를 위하여 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브를 직경이 단위 길이 σ 인 강체구(hard sphere)로 이루어진 매트릭스 내의 강체구로 이루어진 경질 막대(rigid rod)로 모델화하였다.
- [0039] 시뮬레이션에서 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})를 44(단위 길이 σ 를 1로 하였을 경우), 탄소나노튜브의 농도에 대응하는 탄소나노튜브 부피비(volume fraction)(n_c)를 0.004-0.016, 실리카 나노입자의 농도에 대응하는 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})를 0.01-0.15, 실리카 나노입자의 직경(σ_{silica})을 5, 10 또는 20, 강체구 매트릭스의 부피비(n_m)를 0.005로 잡았고, 주기적인 경계 조건(periodic boundary condition)을 x축과 y축에 적용하였다. 이때, 탄소나노튜브 부피비(n_c)와 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})는 테스트하고자 하는 값으로 잡았고, 강체구 매트릭스의 부피비(n_m)는 조성물이 흐를 수 있는 값으로 결정되었다. 따라서 상기 시뮬레이션에서 강체구 매트릭스의 부피비(n_m)는 물리적인 부피비를 나타내지 않아서 조성물 전체의 부피비가 100%를 이루지 않으나, 탄소나노튜브 부피비(n_c)와 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})는 물리적인 부피비에 대응한다.
- [0040] 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)는 0.01에서 1까지 잡았다. 그리고 탄소나노튜브의 초기 배치(configuration)는 두 개의 강체벽(hard wall) 사이의 임의의 위치에 임의의 배향으로 탄소나노튜브를 놓음으로써 얻어졌다.
- [0041] 도 1은 상기 모델링에 대한 모식도이다. 도 1을 참조하면, 하나의 강체벽의 x 방향의 이동에 의하여 탄소나노튜브와 고분자 매트릭스 조성물의 라미나 흐름(laminar flow)이 x축 방향으로 진행된다. $\dot{\gamma}$ 는 전단 속도(shear rate)이다.
- [0042] 도 2는 x축 방향으로 전단 흐름이 존재할 때 조성물 내의 탄소나노튜브의 분포(distribution)를 시뮬레이션한 스냅샷이다. 도 2의 (A)는 전단 흐름이 가해지기 전의 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브의 분포이다. 도 2의 (B)와 (C)는 각각 12×10^9 및 4×10^{10} 의 단계의 전단 흐름이 진행되었을 때의 분포를 나타낸다. 도 2의 (C) 단계는 전단 흐름이 충분히 진행된 후의 분포이다.
- [0043] 도 2에서 매트릭스를 나타내는 입자는 명확성을 위하여 생략되었다. 상기 시뮬레이션에서 탄소나노튜브의 부피비(n_c)는 0.012, 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})는 44, 매트릭스의 부피비(n_m)는 0.05, 전단 흐름 속도(shear flow)($\dot{\gamma}$)는 0.1 이었다.
- [0044] 도 3은 도 2의 각각의 탄소나노튜브의 분포에 대하여 가장 큰 클러스터에 대한 스냅샷이다. 도 3의 (A)의 경우 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 형성되지 않았으나, 도 3의 (B)의 경우 전단 흐름에 의해 조성물 내에서 탄소나노튜브가 정렬되면서 퍼콜레이션 네트워크이 만들어져서 도전 경로(conducting pathway)가 생김을 알 수 있다. 그러나 도 3의 (C)에서 지속적인 전단 흐름 하에서는 탄소나노튜브들이 집합체(aggregation)를 형성함에 의하여 다시 도전 경로를 잃는 경향을 확인할 수 있다.
- [0045] 도 4는 탄소나노튜브의 농도(부피비)와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 탄소나노튜브가 집합체를 형성하여 퍼콜레이션 네트워크가 형성되지 않을 확률을 나타낸 다이어그램이다. 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})는 44, 매트릭스의 부피비(n_m)는 0.05이었다. 도 4의 다이어그램에서 색이 짙을수록 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률이 높은 것을 나타낸다. 도 4를 참조하면, 탄소나노튜브의 농도가 증가함에 따라서 그리고 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)가 커짐에 따라 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률이 높아지고 있다.
- [0046] 도 5는 탄소나노튜브의 농도(부피비)와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 탄소나노튜브가 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다. 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})는 44, 매트릭스의 부피비(n_m)는 0.05이었다. 도 5를 참조하면, 탄소나노튜브의 부피비(n_c)가 0.012, 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)가 0.01-0.05 정도일 때 퍼콜레이션 네트워크가 가장 잘 형성되고 있다. 따라서 탄소나노튜브와 고분자가 혼합된 조성물에서 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 형성되는 최적 조건이 존재함을 알 수 있다.
- [0047] 실험예

[0048] 도 6 및 도 7은 탄소나노튜브를 포함하는 고분자 매트릭스 내에 실리카 나노입자를 첨가한 경우에 전단 흐름 속도의 변화에 따라서 조성물 내의 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 스냅샷이다. 도 6 및 도 7의 (A), (B) 및 (C)는 각각 전단 흐름 속도 0.01, 0.1 및 1에 대한 탄소나노튜브의 분포이다. 도 6과 도 7의 실험예의 공통 조건은 실리카 나노입자의 농도(부피비)(Φ_{silica})가 0.15이고, 탄소나노튜브의 농도(부피비)(η_c)가 0.012이고, 강체구 매트릭스의 부피비(η_m)가 0.05 이다. 도 6의 실험예와 도 7의 실험예는 각각 실리카의 직경(σ_{silica})이 10 과 20 인 점에서 다르다. 도 6과 도 7을 참조하면, 실리카의 직경(σ_{silica}) 10과 20 에 대하여 전단 흐름 속도 0.01, 0.01 및 1 모두에서 탄소나노튜브가 안정적으로 퍼콜레이션 네트워크를 형성하고 있음을 알 수 있다.

[0049] 도 8은 실리카 나노입자를 포함하지 않는 경우의 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)(1.0)에서 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 상면 스냅샷이다. 이때 탄소나노튜브의 부피비(η_c)가 0.012이고, 강체구 매트릭스의 부피비(η_m)가 0.05이었다. 도 8을 참조하면, 탄소나노튜브의 클러스터가 끊어지는 부분이 존재하여 퍼콜레이션 네트워크가 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 도 9는 실리카 나노입자를 포함하는 경우의 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)(1.0)에서 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브의 분포를 시뮬레이션한 상면 스냅샷이다. 이때 탄소나노튜브의 부피비(η_c)가 0.012이고, 강체구 매트릭스의 부피비(η_m)가 0.05이고, 실리카 나노입자의 직경(σ_{silica})이 20이고, 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})가 0.15 이었다. 도 9를 참조하면, 탄소나노튜브의 클러스터가 연속하여 존재하여 퍼콜레이션 네트워크가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0051] 도 10은 실리카 나노입자의 존재 하에 탄소나노튜브의 농도(부피비)와 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 고분자 매트릭스 내에서 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다. 집합체는 퍼콜레이션 네트워크를 형성하지 않는 클러스터를 말한다. 실리카 나노입자의 직경(σ_{silica})이 20 이고, 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})가 0.15 이었다. 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})는 44, 매트릭스의 부피비(η_m)는 0.05이었고, 전단 흐름 속도($\dot{\gamma}$)는 0.01에서 1까지 변화하였고, 탄소나노튜브의 농도(부피비)(η_c)는 0.004-0.016에서 변화하였다. 도 10의 다이어그램의 범례에 나타난 바와 같이 집합체를 형성하는 확률이 높을수록 진하게 표시되지만, 도 10 이 다이어그램에서는 진한 부분이 없으며 실험상의 모든 조건에서 탄소나노튜브가 집합체를 형성할 확률이 없는 것으로 나타났다.

[0052] 도 11은 실리카 나노입자의 존재 하에 탄소나노튜브의 농도와 흐름 속도($\dot{\gamma}$)에 따라서 고분자 매트릭스 내에서 탄소나노튜브가 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 확률을 나타낸 다이어그램이다. 도 11의 다이어그램에서 퍼콜레이션 네트워크를 형성할 확률이 높을수록 다이어그램이 진하게 표시된다. 실리카 나노입자의 직경(σ_{silica})이 20 이고, 실리카 나노입자의 부피비(Φ_{silica})가 0.15 이었다. 탄소나노튜브의 길이(L_{CNT})는 44, 매트릭스의 부피비(η_m)는 0.05이었고, 탄소나노튜브의 부피비(η_c)는 0.004-0.016에서 변화하였다. 도 11을 참조하면, 실험상의 모든 조건에서 탄소나노튜브가 퍼콜레이션 네트워크를 잘 형성되는 것을 알 수 있다.

[0053] 실시예 1

[0054] 탄소나노튜브, 실리카 나노입자 및 폴리스티렌의 혼합물을 압출기(extruder)에서 압출하였다. 탄소나노튜브는 표면이 에폭시 치환기를 갖는 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였다. 이때 탄소나노튜브의 직경은 약 10nm 이었고, 길이는 약 1,000nm 이었다. 실리카 입자의 직경은 약 200nm 이었다. 폴리스티렌의 분자량은 약 1,300,000 이었다. 혼합물 전체에 대하여 탄소나노튜브의 함량은 0.4 질량 % 이었고, 실리카 나노입자의 함량은 15 부피 % 이었고, 나머지는 폴리스티렌이었다. 압출기의 온도는 120℃ 도이었고, 압출기의 회전 속도는 2 rpm 이었다. 압출된 성형물을 냉각 건조하여 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.

[0055] 실시예 2

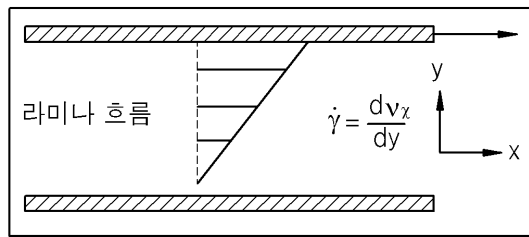
[0056] 탄소나노튜브의 함량이 0.8 질량 %인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.

- [0057] 실시예 3
- [0058] 탄소나노튜브의 함량이 1.2 질량 %인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0059] 실시예 4
- [0060] 탄소나노튜브의 함량이 1.6 질량 %인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0061] 실시예 5
- [0062] 압출기의 회전 속도가 2 rpm 대신 20 rpm 인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0063] 실시예 6
- [0064] 탄소나노튜브의 함량이 0.8 질량 %인 점을 제외하고 실시예 5와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0065] 실시예 7
- [0066] 탄소나노튜브의 함량이 1.2 질량 %인 점을 제외하고 실시예 5와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0067] 실시예 8
- [0068] 탄소나노튜브의 함량이 1.6 질량 %인 점을 제외하고 실시예 5와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0069] 실시예 9
- [0070] 압출기의 회전 속도가 2 rpm 대신 200 rpm 인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0071] 실시예 10
- [0072] 탄소나노튜브의 함량이 0.8 질량 %인 점을 제외하고 실시예 9와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0073] 실시예 11
- [0074] 탄소나노튜브의 함량이 1.2 질량 %인 점을 제외하고 실시예 9와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0075] 실시예 12
- [0076] 탄소나노튜브의 함량이 1.6 질량 %인 점을 제외하고 실시예 9와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0077] 비교예 1
- [0078] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0079] 비교예 2
- [0080] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 2와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0081] 비교예 3
- [0082] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 3과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0083] 비교예 4
- [0084] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 4와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0085] 비교예 5

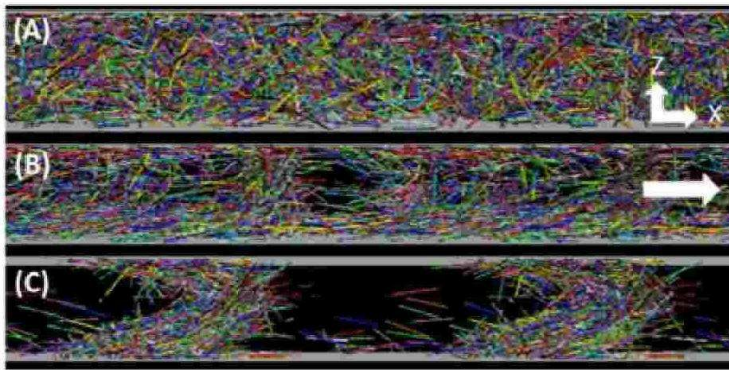
- [0086] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 5와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0087] 비교예 6
- [0088] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 6과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0089] 비교예 7
- [0090] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 7과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0091] 비교예 8
- [0092] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 8과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0093] 비교예 9
- [0094] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 9와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0095] 비교예 10
- [0096] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 10과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0097] 비교예 11
- [0098] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 11과 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0099] 비교예 12
- [0100] 실리카를 포함하지 않은 점을 제외하고 실시예 12와 동일한 조건에서 탄소나노튜브-고분자 복합체를 형성하였다.
- [0101] 전기 전도도 측정
- [0102] 도 12는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다. 도 13은 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다. 도 14는 실시예 9 내지 12 및 비교예 9 내지 12의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도를 측정한 그래프이다. 도 12 내지 도 14의 그래프의 전기 전도도는 각각 탄소나노튜브의 함량이 1.6 질량 % 일때(실시예 4, 8, 12)의 전기 전도도를 기준으로 한 상대 전기 전도도이다.
- [0103] 도 12 내지 도 14의 그래프를 참조하면, 실리카 나노입자를 포함하고 있지 않은 비교예의 경우, 압출기의 회전 속도가 가장 느린 2 rpm 인 비교예 1 내지 비교예 4 에서는 탄소나노튜브의 농도가 증가할수록 전기 전도도가 증가하였다. 그러나 압출기의 회전 속도가 20 rpm 인 비교예 5 내지 비교예 8 및 압출기의 회전 속도가 200 rpm 인 비교예 9 내지 비교예 12 에서는 탄소나노튜브의 농도와 관계 없이 전기 전도도가 0 에 가까웠다. 비교예 1 내지 비교예 12의 결과로부터 압출기의 회전 속도가 빠르면 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도에 나쁜 영향을 주는 것을 알 수 있다. 비교예의 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도의 감소는 압출 공정에서 압출기의 회전에 의하여 발생하는 전단 흐름에 의하여 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 끊어지기 때문으로 여겨진다.
- [0104] 다시 도 12 내지 도 14의 그래프를 참조하면, 실리카 나노입자를 포함하고 있는 실시예 1 내지 실시예 12에서 압출기의 회전 속도에 관계없이 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 탄소나노튜브-고분자 복합체의 전기 전도도가 증가하였다. 이로부터 실리카 나노입자를 포함함으로써 압출기 회전 속도에 관계 없이 탄소나노튜브의 퍼콜레이션 네트워크가 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다.

도면

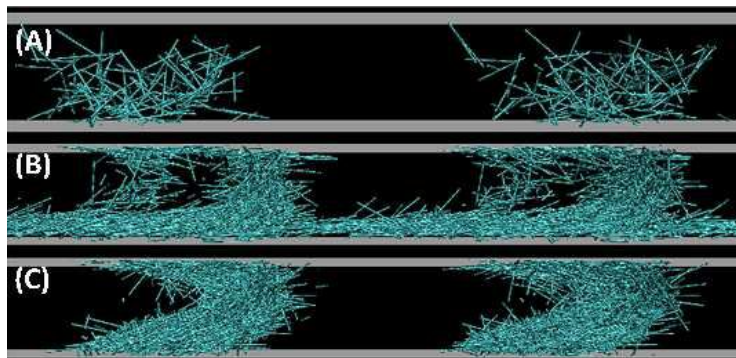
도면1



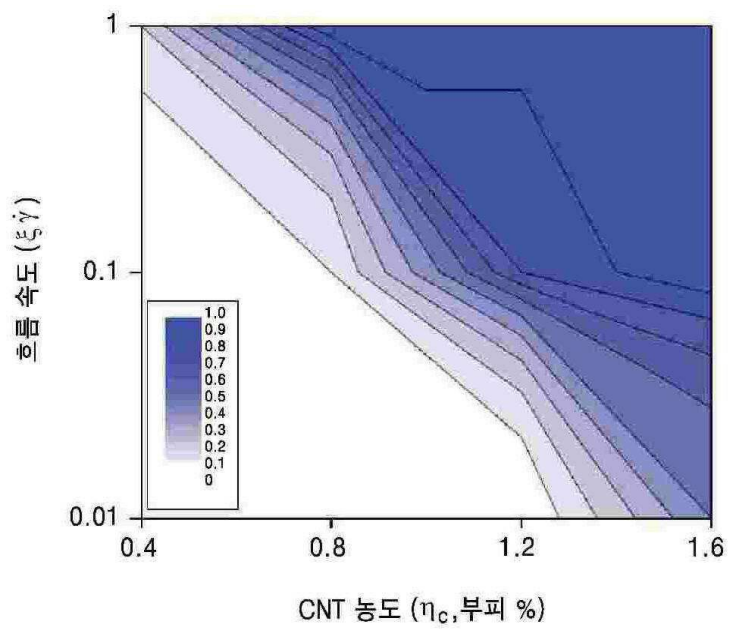
도면2



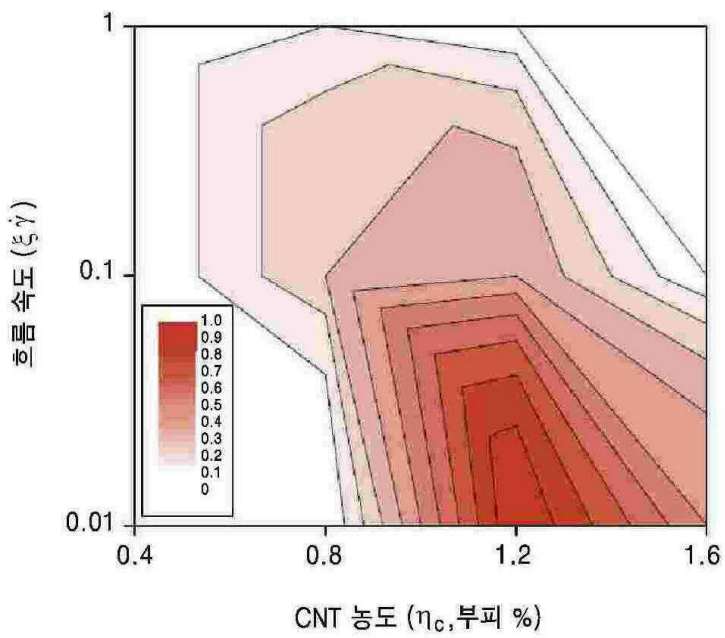
도면3



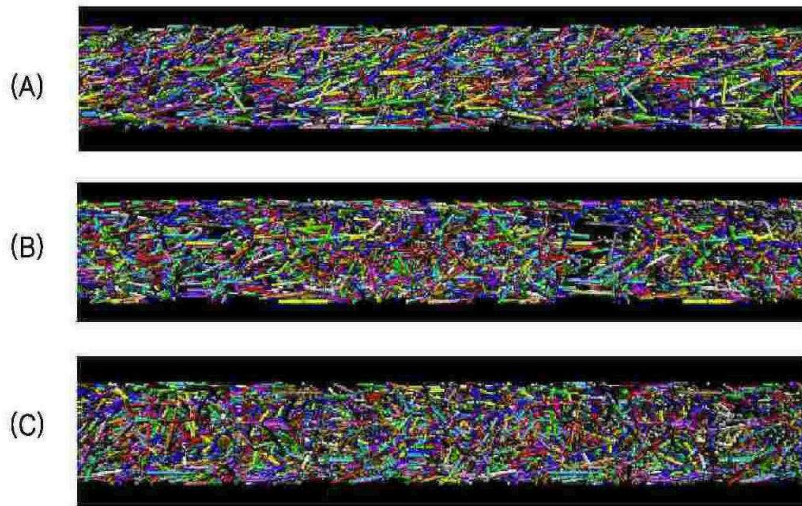
도면4



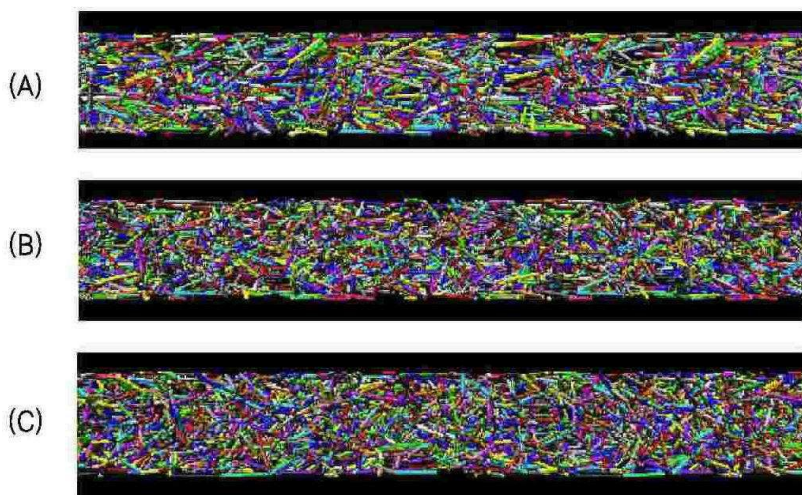
도면5



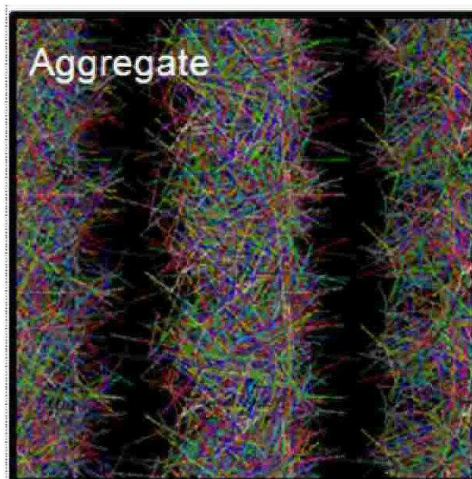
도면6



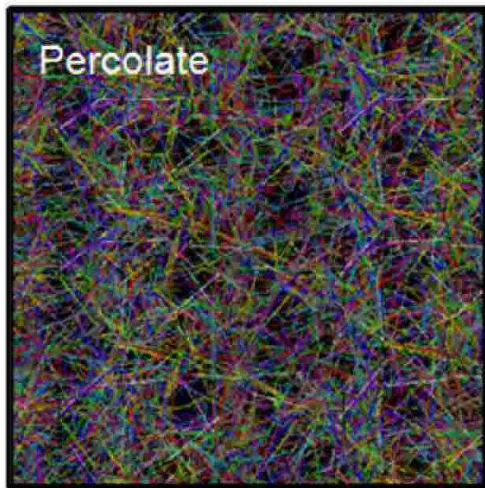
도면7



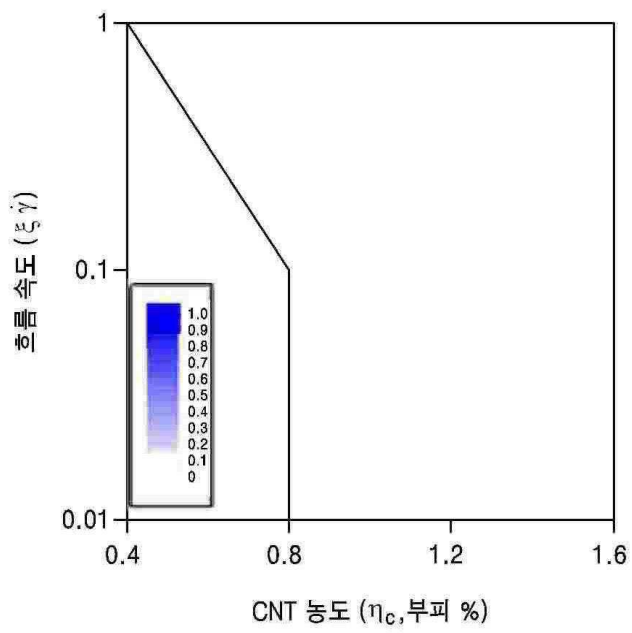
도면8



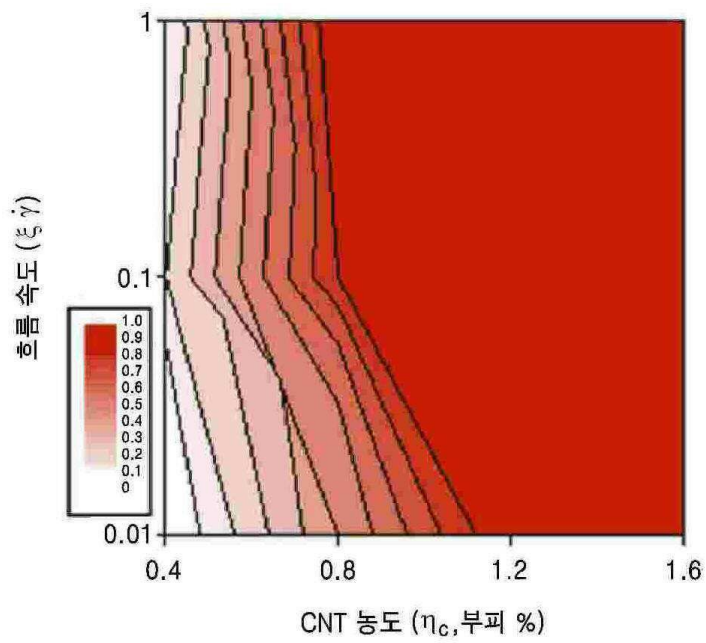
도면9



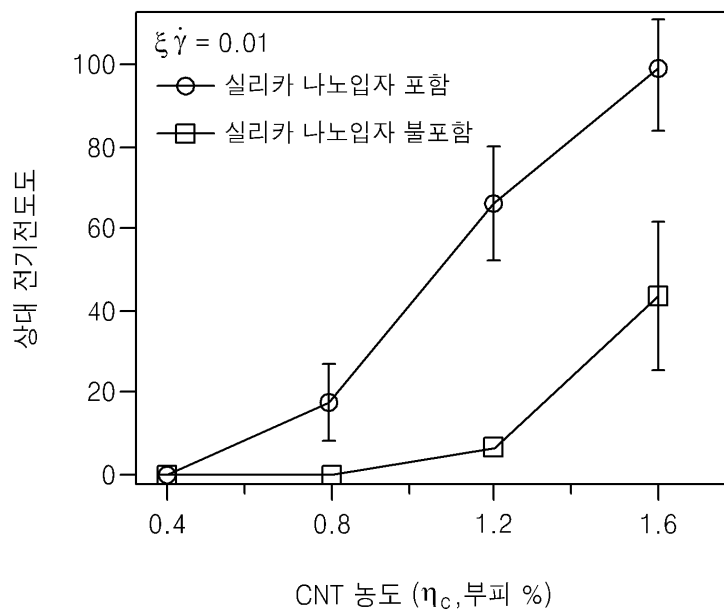
도면10



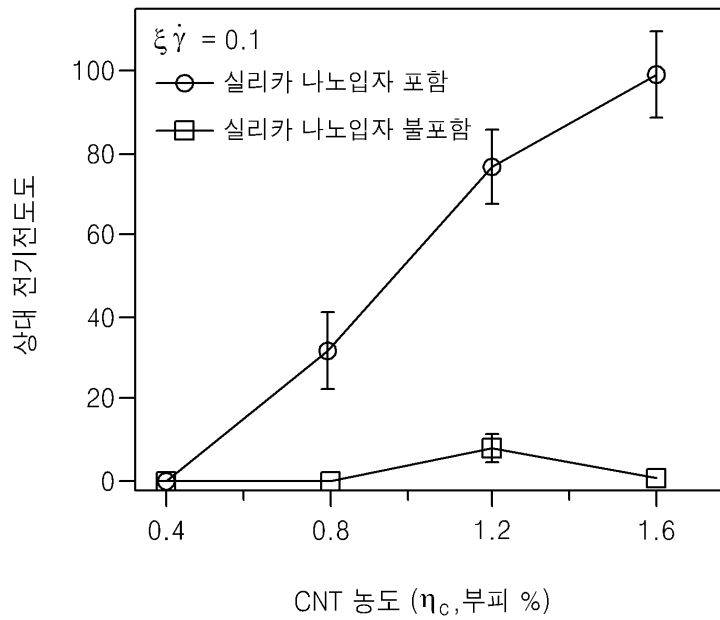
도면11



도면12



도면13



도면14

