



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월14일

(11) 등록번호 10-1577212

(24) 등록일자 2015년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01C 17/00 (2006.01) H01C 10/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0072589

(22) 출원일자 2014년06월16일

심사청구일자 2014년06월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130125884 A

KR101027778 B1

KR1020140048573 A

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

심상은

인천광역시 남동구 석정로 540-6 (간석동, 행복누리움아파트) 101-1306

정준호

경기도 화성시 동탄숲속로 95 숲속마을광명메이루즈아파트 815-202

(74) 대리인

특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 노영철

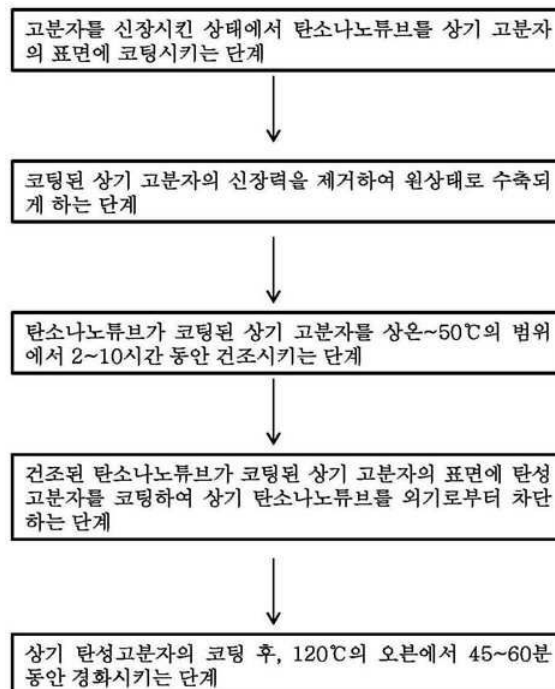
(54) 발명의 명칭 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체

(57) 요약

본 발명은, 탄소나노튜브를 고분자 표면에 코팅한 압저항 고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서, (a) 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 상기 고분자의 표면에 코팅하는 단계; (b) 코팅된 상기 고분자의 신장력을 제거하여 원상태로 수축되게 하는 단계; (c) 다음으로, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 상온~50℃의 범위

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



에서 2~10시간 동안 건조시키는 단계; (d) 상기 (c)단계 후에 얻어진 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자의 표면에 탄성고분자를 코팅하여 상기 탄소나노튜브를 외기로부터 차단하는 단계;를 포함하고, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자 복합체의 영률이 탄소나노튜브가 코팅되기 전의 고분자에 비하여 최대 1.5배 이하인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법에 의해서 제조된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 제공한다.

본 발명에 의하면, 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 코팅하고, 코팅된 고분자를 수축시킴으로써, 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 신장된 상태이거나 신장 되지 않은 상태 모두 전기 기계적 특성의 제어 및 유지가 가능하고, 이에 따라 다양한 분야에 적용이 가능할 뿐만 아니라, 탄소나노튜브가 코팅된 고분자의 표면에 탄성고분자를 더 코팅시킴으로써, 외기로부터 발생될 수 있는 흠집 또는 파손의 부작용이 방지되는 효과가 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2208208387

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터(RIC)

연구과제명 플라즈마를 이용한 Boron nitride 나노입자 합성 및 열전도성 복합소재 응용

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 고분자 표면에 코팅한 압저항 고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서,

- (a) 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 상기 고분자의 표면에 코팅하는 단계;
- (b) 코팅된 상기 고분자의 신장력을 제거하여 원상태로 수축되게 하는 단계;
- (c) 다음으로, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 상온~50℃의 범위에서 2~10시간 동안 건조시키는 단계;
- (d) 상기 (c)단계 후에 얻어진 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자의 표면에 탄성고분자를 코팅하여 상기 탄소나노튜브를 외기로부터 차단하는 단계;를 포함하고,

탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자 복합체의 영률이 탄소나노튜브가 코팅되기 전의 고분자에 비하여 최대 1.5 배 이하인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계에서의 고분자 신장은 초기 길이 대비 100% 초과 140% 이하인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계의 탄소나노튜브는 용매에 분산된 상태에서 초음파에 의해 분산되는 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 용매는 에탄올이며, 초음파 분산 시간은 1시간 이상인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계의 코팅은 스프레이 코팅으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체

의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 고분자의 표면에 코팅된 탄소나노튜브막은 신장된 상기 고분자가 복원된 뒤에 주름이 형성되는 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 탄성고분자는 PDMS이고 코팅된 후에 120℃의 오븐에서 45~60분 동안 경화시키는 단계를 더 거치는 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법.

청구항 9

상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 방법에 의해서 제조된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체.

청구항 10

상기 제 9항의 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 이용하여 제조된 압저항 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 코팅하고, 코팅된 고분자를 수축시킨 다음, 탄성고분자를 코팅하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 그 제조방법, 이 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 이용하여 제조된 압저항 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로, 압저항 효과(Piezoresistive effect)는 외부의 압력이나 힘에 의해 재료의 전기 저항이 변화되는 것으로서, 전기 저항의 변화만을 야기시키기 때문에 압저항 효과는 전기적 포텐셜(Electrical potential)의 변화를 야기시키는 압전 효과(Piezoelectric effect)와는 구분되고, 압력 변환기(Pressure transducer)나 압력 센서(Pressure sensor)에 주로 사용된다.

[0003]

이러한 압저항 효과를 갖는 재료로는 금속(Metal), 반도체(Semiconductor), 전도성 고분자(Conductive polymer), 또는 전도성 복합재료(Conductive composite) 등이 있다.

[0004]

한편, 상기한 재료들 중 고무(Rubber)를 기질로 한 전도성 고무 복합체는 플라스틱과 같이 딱딱한 재료와는 달리 유연성 및 탄성을 나타낼 수 있기 때문에 굴곡이 있는 압력센서에서도 사용이 가능하고, 동적인 제품의 반복적인 사용에도 큰 변형 없이 원래의 형태로 복원될 수 있게 되어 다양한 산업분야에 적용이 가능해진다.

[0005]

특히, 실리콘 고무(Silicone rubber)의 경우에는 내열성, 내한성, 내후성, 또는 내수성 등이 뛰어난 재료이고, 인체에 해롭지 않으며, 인체의 피부와 유사한 촉감을 유발하기 때문에, 압저항 효과 연구에 기질로서 많이 사용되고 있다.

[0006]

종래기술로서, 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0125884호에는 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)와 전기적 물성이 뛰어난 금속나노입자가 실리콘고무인 고분자 매트릭스(Polymer matrix)에 함유되어 압저항 센싱감도가

향상된 탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법, 이 탄소나노튜브 복합체를 각는 압력감응센서가 개시되어 있다.

[0007] 그리고, 대한민국 등록특허공보 제10-1027778호에는 전기 회로 브레이커에서 스위치로 사용될 수 있는, 실리콘 고무로 이루어진 고분자 기지체에 전도성 세라믹 입자를 혼합하여 제조된 압저항 복합체 및 이의 제조방법이 개시되어 있다.

[0008] 그러나, 상기한 종래기술들로부터 제조된 고분자 복합체를 다양한 분야에 적용시키기 위하여, 고분자 복합체를 높은 수준으로 신장된 상태에서 사용하게 되면, 전기전도도가 유지되지 않은 문제가 있었고, 높은 수준의 신장 상태로 인하여, 압저항성이 떨어지기 때문에, 다양한 분야에 적용되기 힘든 문제가 있었다.

[0009] 더불어, 우수한 압저항 센싱강도를 필요로 하는 터치패널 등과 같은 분야에 적용될 경우, 손가락이나 펜 등의 외력으로 인해 복합체의 표면에 흠집 또는 파손 등의 부작용이 초래되는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) (1) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0125884호
(특허문헌 0002) (2) 대한민국 등록특허공보 제10-1027778호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술된 문제점들을 모두 해결하기 위하여 안출된 것으로, 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 코팅하고, 코팅된 고분자를 수축시킴으로써, 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 신장된 상태이거나 신장되지 않은 상태 모두 전기 기계적 특성의 제어 및 유지가 가능하고, 이에 따라 다양한 분야에 적용이 가능한 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 그 제조방법, 이 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 이용하여 제조된 압저항 센서의 제공을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한, 탄소나노튜브가 코팅된 고분자의 표면에 탄성고분자를 더 코팅시킴으로써, 외기로부터 발생될 수 있는 흠집 또는 파손의 부작용이 방지되는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 그 제조방법, 이 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 이용하여 제조된 압저항 센서의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 탄소나노튜브를 고분자 표면에 코팅한 압저항 고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서, (a) 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 상기 고분자의 표면에 코팅하는 단계; (b) 코팅된 상기 고분자의 신장력을 제거하여 원상태로 수축되게 하는 단계; (c) 다음으로, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 상온~50℃의 범위에서 2~10시간 동안 건조시키는 단계; (d) 상기 (c)단계 후에 얻어진 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자의 표면에 탄성고분자를 코팅하여 상기 탄소나노튜브를 외기로부터 차단하는 단계;를 포함하고, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자 복합체의 영률이 탄소나노튜브가 코팅되기 전의 고분자에 비하여 최대 1.5배 이하인 것을 특징으로 하는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 이때, 상기 (a)단계에서의 고분자 신장은 초기 길이 대비 100% 초과 140% 이하인 것에도 그 특징이 있다.

[0015] 또한, 상기 (a)단계의 탄소나노튜브는 용매에 분산된 상태에서 초음파에 의해 분산되는 것에도 그 특징이 있다.

[0016] 그리고, 상기 용매는 에탄올이며, 초음파 분산 시간은 1시간 이상인 것에도 그 특징이 있다.

[0017] 더불어, 상기 탄소나노튜브는 다중벽탄소나노튜브인 것에도 그 특징이 있다.

[0018] 게다가, 상기 (a)단계의 코팅은 스프레이 코팅으로 이루어지는 것에도 그 특징이 있다.

[0019] 뿐만 아니라, 상기 고분자의 표면에 코팅된 탄소나노튜브막은 신장된 상기 고분자가 복원된 뒤에 주름이 형성되

는 것에도 그 특징이 있다.

- [0020] 나아가, 상기 탄성고분자는 PDMS이고 코팅된 후에 120℃의 오븐에서 45~60분 동안 경화시키는 단계를 더 거치는 것에도 그 특징이 있다.
- [0021] 그리고, 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법에 의해서 제조된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체도 제공한다.
- [0022] 또한, 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 이용하여 제조된 압저항 센서도 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 코팅하고, 코팅된 고분자를 수축시킴으로써, 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 신장된 상태이거나 신장 되지 않은 상태 모두 전기 기계적 특성의 제어 및 유지가 가능하고, 이에 따라 다양한 분야에 적용이 가능한 효과가 있다.
- [0024] 또한, 탄소나노튜브가 코팅된 고분자의 표면에 탄성고분자를 더 코팅시킴으로써, 외기로부터 발생될 수 있는 흡집 또는 파손의 부작용이 방지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트.
- 도 2(a)는 본 발명에 따른 고분자에 탄소나노튜브가 코팅된 복합체의 종단면을 나타낸 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 사진이고, 도 2(b)는 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조 과정을 나타낸 사진이며, 도 2(c)는 고분자에 탄소나노튜브가 코팅된 복합체의 신장 및 수축을 나타낸 사진.
- 도 3(a) 및 도 3(b)는 본 발명의 실시예에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 압저항 변화를 나타낸 그래프이고, 도 3(a) 및 도 3(b)에 삽입된 그래프는 본 발명의 실시예에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 상대적인 압저항 차이의 변화를 복수회 반복 측정한 그래프.
- 도 4(a) 내지 도 4(d)는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 위에 코팅된 탄소나노튜브의 표면을 나타낸 사진.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 영률 및 전기저항을 나타낸 그래프.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 신장력과 신장도를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 도면을 참조하여 실시예를 중심으로 본 발명의 구성에 대하여 상세히 설명한다.
- [0027] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법은 탄소나노튜브를 고분자 표면에 코팅한 압저항 고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서, (a) 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 상기 고분자의 표면에 코팅하는 단계; (b) 코팅된 상기 고분자의 신장력을 제거하여 원상태로 수축되게 하는 단계; (c) 다음으로, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 상온~50℃의 범위에서 2~10시간 동안 건조시키는 단계; (d) 상기 (c)단계 후에 얻어진 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자의 표면에 탄성고분자를 코팅하여 상기 탄소나노튜브를 외기로부터 차단하는 단계;를 포함하여 수행되며, 이하 구체적인 단계에 대하여 상세히 설명한다.
- [0028] 이때, 상기 고분자는 전도성 충전제인 탄소나노튜브와 결합될 수 있는 고분자이면 그 분자량, 밀도, 분자구조 및 관능기의 유무와 관계없이 어느 것이든 적용 가능하고, 상기 고분자는 실리콘고무, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리아세테이트, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리비닐알코올, ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene terpolymer) 등과 같은 범용 고분자뿐만 아니라, 에폭시 폴리이미드 등과 같은 기능성 열경화성 수지도 여기에 해당 되며, 상기한 고분자들이 혼합된 형태도 가능함은 물론이다.
- [0029] 더욱이, 열 및 기계적 충격 강도를 필요로 하는 분야에 있어서는 실리콘고무나 폴리우레탄과 같이 연신 특성과 충격 흡수 효과가 뛰어난 고분자가 사용되는 것이 바람직하나, 이에 따라 본 발명의 실시예에서는 고분자가 폴

리디메틸실록산(PDMS, PolyDiMethylsiloxane)인 것이 더욱 바람직하다.

- [0030] 또한, 도 2(b)에 나타난 바와 같이, 상기 고분자는 신장시킨 상태에서 상기 탄소나노튜브를 상기 고분자의 표면에 코팅시키는데, 이때, 상기 고분자의 신장은 고분자의 초기 길이 대비 100% 초과 140% 이하인 것이 바람직한 바, 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 고분자의 신장이 140%를 초과하게 되면, 상기 고분자가 신장됨에 따른 반복적인 재현성이 떨어지는 역효과를 초래할 수 있고, 전기 전도도 및 압저항성의 유지가 어려워지기 때문이다.
- [0031] 상기 탄소나노튜브(CNT, Carbon NanoTube)는 직경이 1~100나노미터(nm)이고, 길이가 수 나노미터에서 수십 마이크로미터(μm)인 실린더 모양의 흑연(Graphite)면이 둥글게 말려있는 속이 빈 튜브 구조이고, 상기 탄소나노튜브는 흑연 면이 말려있는 각도와 구조에 따라 도체에서부터 반도체에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 나노 크기의 직경과 높은 종횡비(aspect ratio)에 의해, 표면적이 매우 커서 우수한 첨단 소재로서의 장점을 가진다.
- [0032] 더불어, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, Single-Walled Carbon NanoTube), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT, Double-Walled Carbon NanoTube) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, Multi-Walled Carbon NanoTube)로 구분할 수 있는데, 본 발명의 실시예에서는 탄소나노튜브가 다중벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다.
- [0033] 이때, 상기 (a)단계에서의 탄소나노튜브는 용매에 분산된 상태에서 초음파에 의해 분산되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 용매는 에탄올인데, 이로 인하여, 상기 고분자의 표면에 적절한 분산도를 가진 탄소나노튜브가 효과적으로 코팅될 수 있으며, 상기 고분자와 탄소나노튜브 간의 결합력도 증진시킬 수 있기 때문이다.
- [0034] 또한, 상기 초음파에 의해 분산되는 시간은 1시간 이상인 것이 바람직한데, 상기 초음파 처리 시간이 증가함에 따라, 고분자의 상대적인 압저항 값이 신장시키지 않은 고분자의 상대적인 압저항 값에 근접해 짐으로써, 고분자의 압저항성 유지가 가능해 지는 것이다.
- [0035] 이와 함께, 상기 탄소나노튜브의 코팅은 나이프 코팅(knife coating), 리버스 롤 코팅(reverse roll coating), 롤 코팅(roll coating), 캘린더 코팅(calender coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 에어 나이프 코팅(air-knife coating) 또는 거품 코팅(foam coating) 등의 방법을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 스프레이 코팅을 사용하여 코팅하였다.
- [0036] 한편, 상기 (b)단계에서의 고분자는 신장된 상태에서 탄소나노튜브가 코팅된 다음, 신장력을 제거하여 원상태로 수축되는데, 이에 따라, 도 2(c) 및 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 고분자의 표면에 코팅된 탄소나노튜브막은 신장된 상기 고분자가 원상태로 복원된 뒤에 주름이 형성된다.
- [0037] 이로 인하여, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 높은 신장을 견디어낼 수 있게 되어, 신장과 비 신장의 형태적 제한을 받지 않은 채 고분자 복합체의 유연성과 탄성을 필요로 하는 다양한 분야에 적용될 수 있는 것이다.
- [0038] 그리고, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 복원시킨 후에, 상기 (c)단계의 건조 단계를 거치게 되는데, 이때, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 상온~50℃의 범위에서 2~10시간 동안 건조시키는 것이 바람직한 바, 상기 설정 온도 및 시간의 범위를 미만 또는 초과하여 설정하게 되면, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자의 건조가 불충분하거나 과도한 온도로 고분자의 물성 저하를 유발할 수 있기 때문이다.
- [0039] 한편, 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자를 건조시킨 후에 상기 (d)단계에서 탄소나노튜브를 외기로부터 차단하기 위하여 탄소나노튜브의 표면에 고분자 물질을 더 코팅할 수 있다. 이때 코팅하는 고분자는 탄성이 있는 것이면 어느 것이나 사용할 수 있으나, 실리콘 중합체가 인체와의 무해성으로 적합하다. 본 발명에서는 PDMS를 사용하였다.
- [0040] 이러한 탄소나노튜브가 코팅된 고분자의 표면으로 또다시 고분자를 코팅함으로써 인하여, 기재로 사용된 고분자와 탄소나노튜브 간의 결합력을 증대시키는 물론, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 우수한 압저항 센싱강도를 필요로 하는 터치 패널 등과 같은 분야에 적용될 경우, 손가락이나 펜 등의 외력으로 인해 복합체의 표면에 흠집 또는 파손 등의 부작용이 초래되는 것을 방지할 수 있다.
- [0041] 게다가, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체의 제조방법에는 상기 PDMS가 코팅된 후에, 120℃의 오븐에서 45~60분 동안 경화시키는 단계를 더 거치게 되는데, 상기 설정 온도 및 시간의 범위를 미만 또는 초과하여 설정하게 되면, 상기 탄성고분자가 코팅된 고분자의 경화 정도가 떨어지게 되어 본 발명에 따른 압저항 탄

소나노튜브-고분자 복합체가 유발시킬 수 있는 효과가 저하될 수 있기 때문이다.

[0042] 아울러, 본 발명에 따른 탄소나노튜브가 코팅된 상기 고분자 복합체는 영률(Young's modulus)이 상기 탄소나노튜브가 코팅되기 전의 고분자에 비하여 최대 1.5배 이하인 특징이 있는데, 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 고분자가 신장된 상태에서 탄소나노튜브가 코팅됨으로써, 그 영률이 순수한 고분자의 영률에 최대 1.5배 이하로 순수한 고분자만의 영률과 비슷한 특성을 갖게 되어 고분자 복합체를 신장 또는 변형시키는데 큰 외력을 필요로 하지 않기 때문에, 고분자 복합체의 신장 또는 변형을 요구하는 다양한 분야에 높은 효율로 적용이 가능하다.

[0043] 나아가, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 고분자 복합체가 신장된 상태이거나 신장 되지 않은 상태 모두에서 고분자 복합체의 전기 기계적 특성의 제어 및 유지가 가능하고, 외기로부터 발생될 수 있는 흠집 또는 파손의 부작용 방지를 필요로 하는 다양한 분야의 압저항 센서 제조에 이용될 수 있는 것은 물론이다.

[0044] 이하, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

실시예 1

[0045] **발명에 1**

[0046] 고분자로 폴리디메틸실록산(이하, 'PDMS'라 함.)시트에 가교제로 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane(AkzoNobel, Netherlands)(이하, 'DHBP'라 함.)를 첨가하였다. PDMS의 분자량은 600,000g/mol이며, PDMS 및 DHBP는 한국의 그레이스 컨티넨탈에서 공급받았다.

[0047] 탄소나노튜브(이하, 'CNT'라 함.)는 냉동조에서 에탄올 100g에 다중벽탄소나노튜브(이하, 'MWCNT'라 함.) 0.1g을 혼합하여 액체초음파처리장치(SH-750S)로 초음파 처리하여 CNT분산액을 제조하였다. 초음파 처리는 1시간, 3시간 및 5시간 동안 실시하였다. MWCNT는 평균 직경이 9.5nm이고, 길이는 1.5 μ m이며, 벨기에의 Nanocyl사에서 구입하였다.

[0048] 탄성고분자로서 액체형 실리콘 중합체와 커버코팅용 경화제는 한국의 다우코닝사에서 구입하였다.

[0049] 먼저, PDMS시트를 170℃에서 0.98MPa이하로 압축 성형하고, 폭 2cm 길이 8cm의 직사각형 형태로 절단하였다. 그리고, PDMS시트를 잡아당겨 10%, 11%, 20%, 30% 및 40%의 신장률로 신장시켰다.

[0050] 신장된 PDMS시트의 표면에 CNT분산액을 이와타 스프레이 건(W-61)으로 스프레이 코팅법을 이용하여 PDMS시트의 표면에 분사시켜 코팅하였다.

[0051] 다음으로, CNT분산액이 코팅된 PDMS시트를 수축시켜 신장력을 제거하고 원상태로 복원하여 도 2(c)에 나타난 바와 같이, 신장 방향에서 수직 방향으로 주름구조를 형성하도록 하였다.

[0052] 그리고, 주름구조가 형성된 PDMS시트를 35℃에서 4시간 동안 건조시킨 후, 전기전도도 측정을 위하여 CNT분산액이 코팅된 PDMS시트의 표면 양단부에 구리 전극을 부착시켰다.

[0053] 다음으로, PDMS시트의 표면에 코팅된 CNT층의 표면에 실리콘 중합체를 커버 코팅한 다음, 120℃의 오븐에서 45분 동안 경화시켜 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 제조하였다.

[0054] **비교예 1**

[0055] 상술한 발명에 1과 동일한 방법이고, PDMS시트의 신장률을 55%로 변형하여 탄소나노튜브-고분자 복합체를 제조하였다.

[0056] **비교예 2**

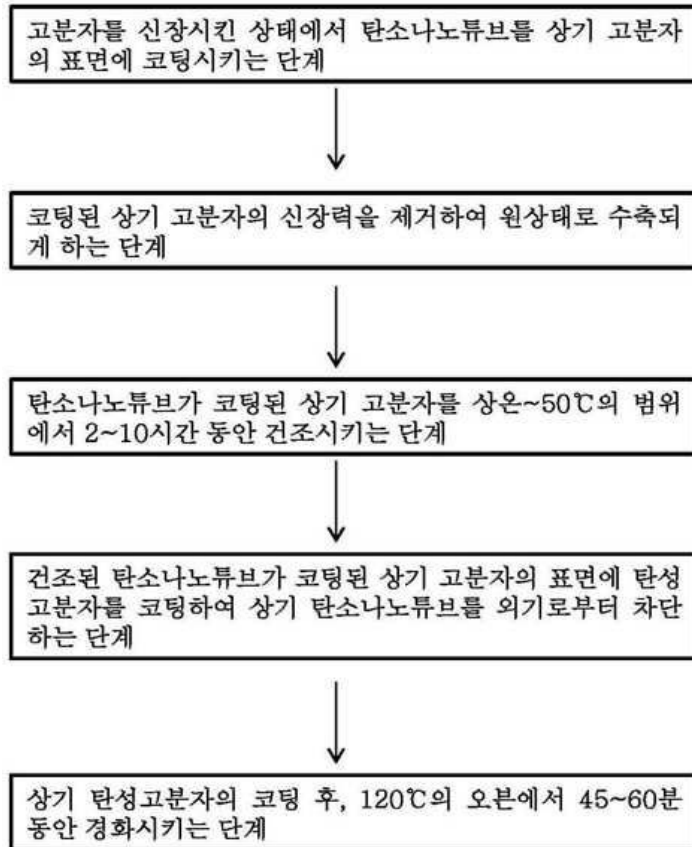
[0057] 상술한 발명에 1과 동일한 방법이고, PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 2 중량부의 CNT분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅하였다.

[0058] **비교예 3**

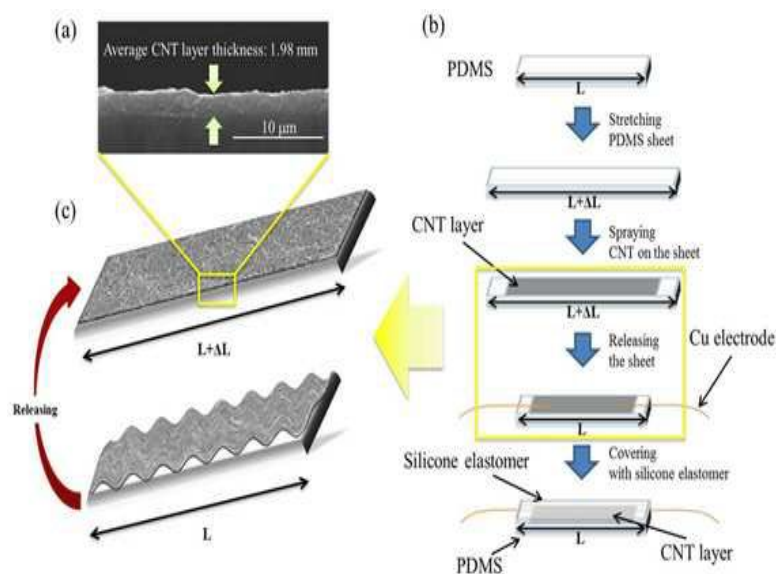
- [0059] 상술한 발명에 1과 동일한 방법이고, PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 4 중량부의 CNT 분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅하였다.
- [0060] **PDMS시트의 신장률에 따른 반복재현성의 평가**
- [0061] 발명에 1에 따른 11% PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체와 비교예 1의 55% PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체를 0%의 PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체와 그 압저항성의 변화를 통해 반복재현성 정도를 파악했다.
- [0062] 도 3(a)에 나타낸 바와 같이, 11%의 PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 0%의 PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체와 비교하여 압저항의 차이가 거의 없었으며, 복수회의 사이클을 반복한 실험에서도 압저항 변화의 차이가 거의 없는 성질을 유지하여 신장 상태에서도 압저항성의 유지가 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0063] 반면, 도 3(b)에 나타낸 바와 같이, 55%의 PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 0%의 PDMS 신장률을 가지는 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체와 비교하여 압저항의 현저한 차이를 보였으며, 복수회의 사이클을 반복한 실험에서 압저항 변화의 차이는 회복되지 않은 채, 계속되는 압저항 차이가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0064] **PDMS시트의 신장에 따른 영률(Young's modulus)의 평가**
- [0065] 순수한 PDMS시트, 발명에 1에 따른 신장된 PDMS 표면에 CNT가 코팅된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체, 비교예 2에 따른 PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 2 중량부의 CNT분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅한 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 비교예 3에 따른 PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 4 중량부의 CNT분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅한 탄소나노튜브-고분자 복합체의 영률에 따른 적용도를 파악하였다.
- [0066] 도 5 및 도 6에 나타낸 바와 같이, 발명에 1에 따른 신장된 PDMS 표면에 CNT가 코팅된 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 순수한 PDMS시트의 영률과 비교적 흡사한 것을 확인할 수 있었고, 비교예 2에 따른 PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 2 중량부의 CNT분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅한 탄소나노튜브-고분자 복합체 및 비교예 3에 따른 PDMS시트를 신장시키지 않은 채, PDMS시트 100 중량부 당 4 중량부의 CNT분산액을 PDMS시트 표면에 분사시켜 코팅한 탄소나노튜브-고분자 복합체는 순수한 PDMS와는 영률의 현저한 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0067] 따라서, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 그 복합체 자체에 내재된 유연성 및 탄성 등으로 인하여 복합체의 변형을 유발하는데 큰 외력을 필요로 하지 않음을 알 수 있는 바, 비 신장 상태의 복합체를 요구하는 분야는 물론이고, 높은 신장 상태의 복합체를 필요로 하는 다양한 분야에 적용되어져 전기 기계적 성질의 제어 및 유지가 가능함이 증명되었다.
- [0068] 결국, 본 발명에 따른 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체는 고분자를 신장시킨 상태에서 탄소나노튜브를 코팅하고, 코팅된 고분자를 수축시킴으로써, 압저항 탄소나노튜브-고분자 복합체가 신장된 상태이거나 신장 되지 않은 상태 모두 전기 기계적 특성의 제어 및 유지가 가능하고, 이에 따라 다양한 분야에 적용이 가능할 뿐만 아니라, 탄소나노튜브가 코팅된 고분자의 표면에 탄성고분자를 더 코팅시킴으로써, 외기로부터 발생될 수 있는 흠집 또는 파손의 부작용이 방지되는 효과가 있는 것이다.
- [0069] 본 발명에서 상기 실시 형태는 하나의 예시로서, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 특허청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용효과를 이루는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

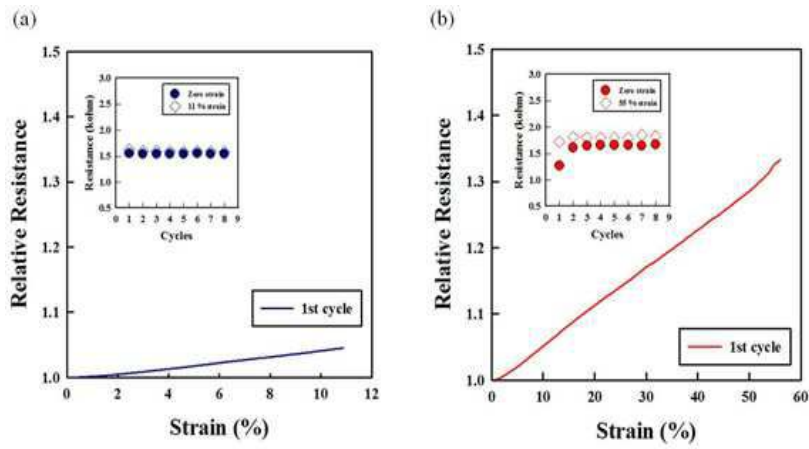
도면1



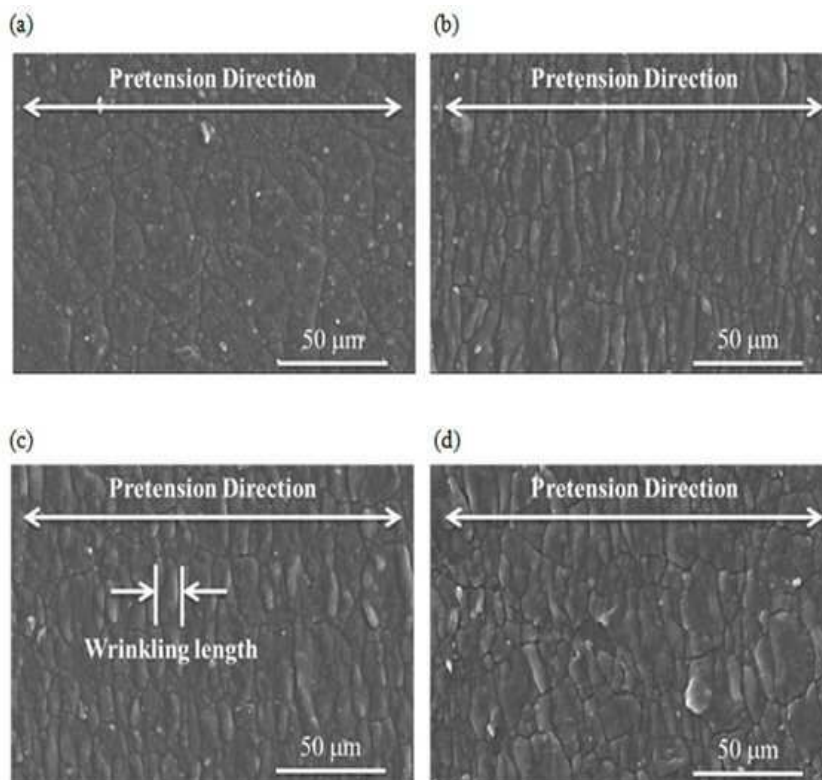
도면2



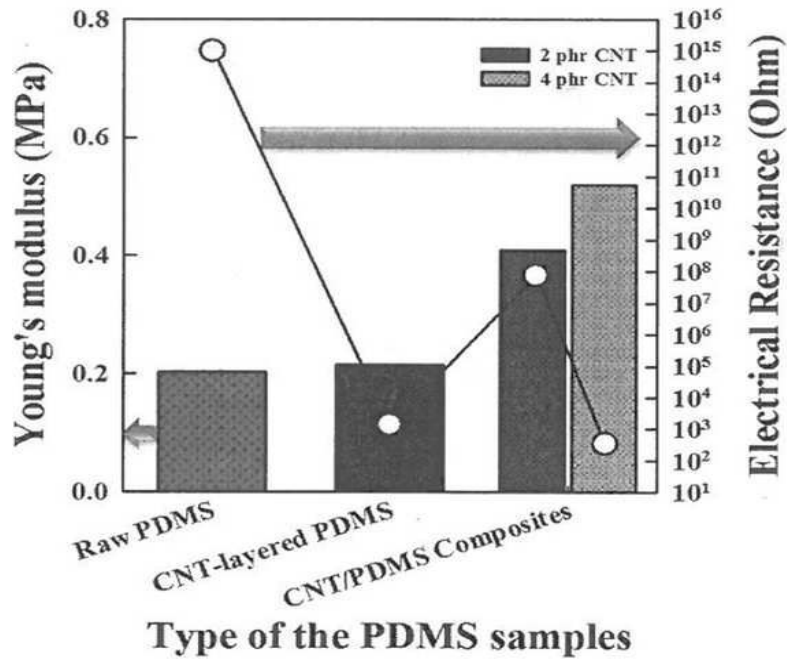
도면3



도면4



도면5



도면6

