



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0047261
(43) 공개일자 2012년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7004194

(22) 출원일자(국제) 2010년07월14일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년02월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/004283

(87) 국제공개번호 WO 2011/009549
국제공개일자 2011년01월27일

(30) 우선권주장
09009472.3 2009년07월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자
보겔, 스테파니
독일 40764 랑겐펠트 알브레흐트-뒤러-스트라쎄 6
바그너, 요아힘
독일 51061 쾤른 캠멜바이즈스트라쎄 135
푸산겔, 크리스탈
독일 41462 노이쓰 리트스트라쎄 12

(74) 대리인
위혜숙, 양영준

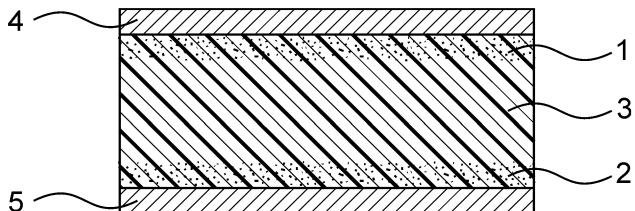
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 신축성 전극의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 전기 전도성 탄소 입자, 특히 탄소 나노튜브를 엘라스토머를 포함하는 코팅 내로 도입하는, 신축성 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서, 용매 중의 평균 입자 직경이 $\geq 0.3 \text{ nm}$ 내지 $\leq 3000 \text{ nm}$ 인 응집되지 않은 탄소 입자 체제를 엘라스토머를 포함하는 코팅 상에 작용시킨다. 상기 용매는 엘라스토머를 포함하는 코팅을 팽윤시킬 수 있다. 상기 작용 시간은 상기 엘라스토머를 용해시키기에 불충분하도록 계산된다. 임의로 또 다른 전기 전도성 층을 적용한다. 또한, 본 발명은 이와 같은 방식으로 얻어지는 신축성 전극 및 이의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계:

- (A) 유리 전이 온도 T_g 가 $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 이고 신율이 증가함에 따라서 응력 σ 가 감소하지 않는 엘라스토머를 제공하는 단계;
- (B) 상기 엘라스토머의 표면층의 팽윤을 일으킬 수 있는 용매 중의 평균 입자 직경이 $\geq 0.3 \text{ nm}$ 내지 $\leq 3000 \text{ nm}$ 인 응집되지 않은 탄소 입자 제제를 제공하는 단계;
- (C) 상기 엘라스토머의 표면층을 상기 탄소 입자 제제와 접촉시키는 단계;
- (D) 상기 엘라스토머를 용액으로 만들기에는 불충분한 시간 동안 상기 엘라스토머의 표면층 상에 상기 탄소 입자 제제를 작용시키는 단계; 및
- (E) 상기 엘라스토머의 표면층 상의 상기 탄소 입자 제제의 작용을 종료하는 단계

를 포함하는, 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 표면층을 갖는 신축성 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 단계:

- (F) 단계 (B) 내지 (E)에서 얻은 전기 전도성 탄소 입자를 포함하는 표면층에 추가의 전기 전도성 층을 적용하며, 여기서 수득되는 상기 추가의 전기 전도성 층은 상기 표면층을 신장시킬 때 상기 표면층이 분해 또는 파열되기 전에 분해 또는 파열되는 것인 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (D)에서 상기 엘라스토머의 표면층 상에 탄소 입자 제제를 작용시키는 단계를 초음파 및/또는 열을 사용해서 수행하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소 입자가 탄소 나노튜브, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 탄소 나노흔, 탄소 나노어니언, 폴리렌, 흑연, 그레핀, 탄소 섬유, 카본 블랙 및/또는 전도성 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용매가 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논, 아세톤, 에틸 아세테이트, 트리클로로에틸렌, 트리클로로에탄, 트리클로로메탄, 메틸렌 클로라이드, 시클로헥산온, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폴시드, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈, 벤젠, 틀루엔, 클로로벤젠, 스티렌, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 전술한 용매들의 혼합물 및 전술한 용매들과 물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머가 폴리아크릴레이트, 아크릴 에스테르 고무, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-스티렌), 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에스테르, 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리(에틸렌-코-테트라플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌-코-비닐 알콜), 폴루오로실리콘, 퍼플루오로알콕시 중합체, (천연) 고무, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-스

티렌), 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-부타디엔-코-스티렌), 니트릴, 올레핀, 폴리포스파젠, 폴리프로필렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머의 표면층을, 적어도 단계 (D)에서, 마스크에 의해 부분적으로 커버하는 방법.

청구항 8

전기 전도성 탄소 입자들을 포함하고 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 청구된 방법에 의해 얻을 수 있는 표면층(1)을 갖는 엘라스토머를 포함하며, 상기 엘라스토머는 $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도 T_g 를 가지고, 상기 엘라스토머에서 신율이 증가함에 따라서 응력 σ 가 감소하지 않는 것인 신축성 전극.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탄소 입자들이 상기 표면 아래로 $\leq 10 \mu\text{m}$ 의 깊이까지 표면층(1)에 존재하는 것인 전극.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 탄소 입자들이 그들을 둘러싸는 표면층(1)의 엘라스토머 물질내에 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10 중량%의 비율로 존재하는 것인 전극.

청구항 11

제8항에 있어서, $\geq 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 10^8 \Omega \text{ cm}$ 의 상기 표면층(1)의 비저항을 갖는 전극.

청구항 12

제8항에 있어서, 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 제1 표면층(1) 및 제2 표면층(2)을 가지며, 여기서 상기 제1 표면층(1)과 제2 표면층(2)은 서로 반대로 배열되고 엘라스토머 층(3)에 의해 서로 분리된 것인 전극.

청구항 13

제8항에 있어서, 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 표면층(1) 상에 배치된 추가의 전기 전도성 층(4)을 더 포함하며, 여기서 상기 추가의 전기 전도성 층(4)은 상기 표면층(1)의 신장시에 상기 표면층이 분해 또는 파열되기 전에 분해 또는 파열되는 것인 전극.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 추가의 전기 전도성 층(4)이 금, 은, 구리, 인듐-주석 옥시드, 플루오르 도핑된 산화주석(IV), 알루미늄 도핑된 산화아연, 안티몬 도핑된 산화주석(IV) 및/또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는 것인 전극.

청구항 15

제8항에서 청구된 전극의 전자기계 변환기로서, 전자기계 액추에이터로서 및/또는 전자기계 센서로서의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서는, 전기 전도성 탄소 입자를 엘라스토머를 포함하는 표면층 내로 도입한다. 상기 탄소 입자는 구체적으로 탄소 나노튜브일 수 있다. 또한, 본 발명은 본 발명에 의해 얻을 수 있는 신축성 전극 및 이와 같은 전극의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 나노튜브(CNT)는 그것의 예외적인 특성으로 잘 알려져 있다. 따라서, 예를 들면 탄소 나노튜브의 길이는 스틸의 약 100배이고, 열전도도는 다이아몬드의 약 2배이며, 열안정성은 감압하에 2800°C 에까지 이르고, 전기

전도도는 구리의 전도도의 수 배일 수 있다. 그러나, 이러한 구조 관련 특성은 탄소 나노튜브가 충분히 균일하게 분포될 수 있고 튜브와 매체 사이에 매우 큰 접촉 면적이 확정될 수 있을 경우에만, 즉, 나노튜브가 매체와 상용성이 있어서 안정하게 분산될 수 있을 경우에만, 분자 수준에서 달성될 수 있다. 전기 전도도에 관해서는, 이상적인 경우에 튜브가 단부에서만 서로 접촉하는 임의로 균일한 튜브의 네트워크를 형성할 필요도 있다. 여기서, 탄소 나노튜브는 이상적으로 분리된 개별적인 나노튜브로서, 즉, 응집이 없이 존재해야 하고, 정렬되지 않아야 하며, 상기 테트워크가 형성될 수 있을 정도의 농도로 존재해야 하는데, 이것이 공정에서는 탄소 나노튜브의 농도에 따른 전기 전도도의 증가에 반영된다(침투 한계).

[0003] 기계적인 응력하에서, 설령 있다 하더라도, 극소하게만 변화하는 전도성을 갖는 전기 전도성 물질들을, 예를 들면 소위 "인텔리전트 의류", 가요성 디스플레이 소자, 신축성 전기 회로, 임플란트, 보철, 마이크로전자기계 시스템(MEMS) 및 유전성 엘라스토머 액추에이터의 용도에 사용할 수 있다. 이와 같은 용도에서, 기계적인 신율은 5% 미만 내지 200% 초과 범위일 수 있다.

[0004] 신축성 전극을 제조하기 위한 종래의 방법은 필요한 기계적인 응력 및 후속하는 전기 전도성 물질을 사용한 처리를 견디는 엘라스토머를 선택하는 것에 제한되었다. 이러한 물질은, 예컨대, 액체 매트릭스내에 매립되고 엘라스토머 표면 상에 적용되는 전도성 카본블랙 또는 금속 분말일 수 있다. 용매를 증발시킨 후에, 전도성 물질의 박층이 전극 상에 남는다. 다양한 방법들에 관한 고찰 내용이 문헌 [S. R. Ghaffarian et al., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2007, 9, 3585-3591]에 개시되어 있다.

[0005] 상기 방법과 관련된 문제점은 자명하다. 전극이 기계적인 응력으로 인해 열화될 수 있고 캐리어 엘라스토머와는 근본적으로 다른 기계적 연장성을 갖는다. 이와 같이 상이한 연장성으로 말미암아 기계적인 응력하에서 탄성이 더 적은 전극이 먼저 파열된다. 이와 같은 균열부는 전도도의 단절을 나타내고 결과적으로 당해 연장성 2층 전극의 기능 손실을 초래할 수 있다. 전기 전도성 물질을 사전 신장된 엘라스토머에 적용하는 변형된 방법은 사전 신율의 범위에서 전도도의 손실 없이 몇 퍼센트의 전극 신율을 증가시킬 수 있지만, 엘라스토머를 전도성 은과 같은 전극 물질로 코팅하면 항상 E 모듈러스가 바람직하지 못하게 증가하므로, 신축성 전극의 기계적 성질이 열화되는 결과를 초래한다. 용도 및 물질에 따라서, 이는 심지어 전극 물질의 침투 한계에 도달하기 전에도 허용 범위를 초과하는 캐리어 엘라스토머의 경직을 유발할 수 있다.

[0006] 더욱 최근의 연구인 문헌 [E. Smela et al., Advanced Materials 2007, 19, 2629-2633]은 예컨대 금속염을 방사선 경화성 엘라스토머 전구체 화합물과 혼합하고 경화시킨 후 환원 용액을 사용해서 환원시킴으로써 신축성 전극을 얻을 수 있음을 개시하고 있다.

[0007] 예를 들어서 어느 물질을 탄소 나노튜브를 사용함으로써 전기 전도성으로 만들고자 할 경우 탄소 나노튜브를 성공적으로 처리하기 위해 두 가지 측면을 고려하여야 한다: 탄소 나노튜브 응집체의 완전한 분해 및 단편화(debundling), 및 탄소나노튜브가 재응집하려는(숙성 과정 중에 또는 완성된 물질을 제공하기 위해 분산액을 처리하는 동안에 한 가지의 동일한 매체 중에서) 강한 경향의 억제. 탄소 난노튜브의 처리와 관련된 이와 같은 문제점은 탄소 나노튜브 표면의 소수성 및 이의 준 1차 구조의 높은 종횡비에 기인한 것이다.

[0008] 탄소 나노튜브가 번들 및/또는 응집체 형태의 다른 배열에서 최소 에너지를 탐지하는 것을 방지하고자 한다면, 주위 매체와 탄소 나노튜브의 상용성을 증가시켜야 한다. 여기서, 탄소 나노튜브를 화학적으로 공유 결합에 의해 관능기로 치환시키는 것이 실제로 중합체 매체와의 상용성을 향상시킬 수 있음을 알아야 한다. 예를 들면, 이는 증가된 (열적) 장기 안정성 및 재응집의 부재에 반영된다. 그러나, 이와 같은 표면 변형법은 튜브의 비편재화된 π 전자 시스템을 교란시킴으로써, 각각의 개별적인 튜브의 전기 전도도를 관능기 치환도에 따라 감소시키기도 한다.

[0009] 예를 들면 분산 첨가제에 의한 탄소 나노튜브의 비공유 결합형 관능기 치환은 화학적 공유 결합형 변형법에 대한 대안이며 튜브를 매체와 상용성이 되도록 한다. 그러나, 이러한 방법은 새로운 매체가 엘라스토머 원료 또는 엘라스토머 제제인지에 무관하게 각각의 새로운 매체에 대하여 각각의 분산 첨가제의 화학 및 농도를 새로이 최적화시킬 필요가 있으며, 범용 용액을 결코 제공할 수 없다.

[0010] 마지막으로, 탄소 나노튜브를 비롯한 충전체의 처리도 새로운 성질, 예컨대 전기 전도도를 임의로 달성할 수 있지만 그와 동시에 다수의 다른, 예를 들면 기계적인 성질이 악화될 수 있다는 위험을 수반한다는 것을 알아야 한다. 이 점은 특히 탄소 나노튜브를 비발포된 압축 및/또는 탄성 시스템 내로 혼입시킬 경우에 중요하다. 분산 과정 중에 완전히 분해될 수 없었던 잔류하는 응집체는 예를 들면 압축 성형된 부품에서 우선 과열점을 나타낸다. 충격 인성 및 파열 강도와 같은 기계적 성질이 이러한 응집체에 의해서 손상될 수 있다. 종래 기술에

의하면, 탄소 나노튜브를 첨가함으로써 압축 재료를 전기 전도성으로 만들기 위해서는, 침투 한계를 초과하고 동시에 잔류하는 응집체가 전혀 존재하지 않도록 재료의 전체 부피에 걸쳐 탄소 나노튜브를 균일하게 분포시킬 필요가 있다.

[0011] 이러한 절차는 필요한 탄소 나노튜브 농도에 기인하여 침투 한계를 초과하는데 필요한 급격한 점도 증가때문에 실패하는 경우가 매우 많다. 더욱이, 엘라스토머를 처리하는 동안 균일하게 분산된 탄소의 재응집은 상기 방법에 의해서는 통제할 수 없으며 쉽게 방지할 수 없다.

[0012] 탄소 나노튜브를 (열가소성) 폴리우레탄 내로 혼입시키는 과제에 대하여, 문헌을 통해, 완성된 중합체를 먼저 유기 용매에 완전히 용해시키고, 이어서 탄소 나노튜브를 상기 중합체 용액에 분산시킨 후에 수득한 폴리우레탄/용매를 주성분으로 하는 나노튜브 분산액을 인출하여 필름을 형성하거나 금형 내로 주입하는 다수의 연구들이 개시된 바 있다. 이러한 방법에서, 최종 단계는 항상 시간 소모적인 다량의 용매의 증발이다.

[0013] 가능한 대안은 중합체 매트릭스 전체가 아니라 단지 표면에 결합된 물질 층에만 입자들을 제공하는 것이다. 이러한 절차는 전술한 바와 같은 용매 소모, 점도 증가 및 중합체 매트릭스의 기계적 성질에 미치는 나쁜 영향의 단점을 방지하는데 바람직하다.

[0014] WO 2008/150867 A2호는 기재에 입자를 매립하는 방법을 개시하고 있다. 이 방법에서는, 약 0.1 nm 내지 약 1 cm 범위의 적어도 하나의 특징적인 치수를 갖는 일단의 입자들을 갖는 유체를 기재의 적어도 일부분에 적용한다. 적용은 상기 기재가 다수의 입자들이 기재의 연화된 영역에 적어도 부분적으로 매립될 정도까지 연화되도록 수행한다. 이어서 기재의 적어도 일부분을 경화시킴으로써, 기재에 하나 이상의 입자가 단단하게 매립되도록 한다. 가열이 입자들의 매립을 도울 수 있다고 설명되어 있다. 탄소 나노튜브와 같은 탄소 입자를 엘라스토머에 매립하는 것에 대해서는 상세한 설명이 없다. 상기 특허 출원의 실시예는 은 나노입자를 폴리비닐 클로라이드에 매립하는 것에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 엘라스토머 표면 내로 혼입된 전도성 탄소 입자들을 갖는 신축성 전극을 제조하기 위한 개선된 방법에 대한 필요성이 계속 존재하고 있는 실정이다. 또한, 반복되는 신장 및 응력 해방시에 전기 전도도를 완전히 상실하지 않는 관능기 치환 엘라스토머 표면에 대한 제조 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0016] 그러므로, 본 발명은 하기 단계:

[0017] (A) 유리 전이 온도 T_g $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 이고 신율이 증가함에 따라서 응력 σ 가 감소하지 않는 엘라스토머를 제공하는 단계;

[0018] (B) 상기 엘라스토머의 표면층의 팽윤을 일으킬 수 있는 용매 중의 평균 입자 직경이 $\geq 0.3 \text{ nm}$ 내지 $\leq 3000 \text{ nm}$ 인 응집되지 않은 탄소 입자 제제를 제공하는 단계;

[0019] (C) 상기 엘라스토머의 표면층을 상기 탄소 입자 제제와 접촉시키는 단계;

[0020] (D) 상기 엘라스토머를 용액으로 만들기에는 불충분한 시간 동안 상기 엘라스토머의 표면층 상에 상기 탄소 입자 제제를 작용시키는 단계; 및

[0021] (E) 상기 엘라스토머의 표면층상의 상기 탄소 입자 제제의 작용을 종료하는 단계

[0022]를 포함하는, 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 표면층을 갖는 신축성 전극의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명에 있어서, 전기 전도성 입자들은 무엇보다도 절연체가 아닌 물질로 이루어진 모든 입자들이다. 일반적으로 10^{-8} S/m 미만의 전기 전도도를 갖는 물질들을 절연체라 한다. 상기 입자들을 엘라스토머를 포함하는 표면층 내로 도입하며, 이는 반드시 표면 자체에만 입자를 제공한다는 것이 아니라 표면 바로 아래의 물질도 입자들을 수용한다는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명에 사용된 표면층이라는 용어는 2차원 평면과는 달리 표면을 그 경계 중 하나로서 갖는 물질의 입체층을 의미하는 것이다. 상기 표면층은 적어도 상기 전기 전도성 입자들을

함유한다는 점에서 당해 물체의 내부와는 구분된다.

[0024] 단계 (A)에서, 엘라스토머를 제공한다. 본 발명에 있어서, 엘라스토머는 안정한 형태를 갖지만 탄성 변형될 수 있는 중합체이다. 본 발명에 의하면, 엘라스토머는 $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다. 상기 유리 전이 온도는 DIN EN ISO 6721-1 기준에 따라서 측정할 수 있으며, $\geq -80^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq -10^{\circ}\text{C}$ 범위 또는 $\geq -78^{\circ}\text{C}$ 내지 $\leq -30^{\circ}\text{C}$ 범위일 수도 있다. 또한, 본 발명은 상기 엘라스토머에서 신율이 증가함에 따라 응력 σ 가 감소하지 않는다는 것을 조건으로 한다. 이는 전극의 목적하는 사용 온도에서 응력 σ 의 양상을 언급한 것이다. 이것은 구체적으로 응력 σ 의 곡선이 국소적인 최대값을 갖지 않는다는 것을 의미한다. 다시 말해서, 상기 엘라스토머는 응력-변형 곡선에 항복점(yield point)을 갖지 않는다. 특히 적당한 엘라스토머는 신율이 증가함에 따라서 응력-변형 곡선에 항복점을 나타내지 않고 점차적으로 증가하는 응력 σ 를 갖는다. 엘라스토머에서 신율이 증가함에 따라 응력 σ 가 감소하지 않는 것이 바람직하다.

[0025] 적당한 엘라스토머는 ISO 868에 의거하여 ≥ 20 내지 ≤ 100 의 쇼어 A(Shore A) 경도를 가질 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 중합체는 인장 및 압축 응력하에 탄성 변형될 수 있으며, DIN 53 504에 의거하여 ≥ 10 kPa 내지 ≤ 60 MPa 범위의 인장 강도를 가질 수 있다. 응력 부하 이후에, 엘라스토머는 대부분 그 원래의 변형되지 않은 형태로 복귀한다. 우수한 엘라스토머는 극소한 잔류 신율을 나타내며 장기적인 기계적 하중하에서 유의의 크리프(creep)를 갖지 않는다. DIN EN 10 291에 의거한 크리프 경향은 $\leq 20\%$ 인 것이 바람직하고 $\leq 5\%$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0026] 단계 (B)는 응집되지 않은 탄소 입자 제제를 제공하는 것을 포함한다. 이는 입자들이 용매에 분리된 각각의 입자들로서 존재하거나 적어도 제제가 안정할 정도의 낮은 응집도를 갖는다는 것을 의미한다. 안정한 제제에서, 실온에서 적어도 1일, 바람직하게는 1주 또는 4주의 기간 동안 저장하는 동안에 탄소 입자들의 응집이나 침전은 일어나지 않는다. 이와 같은 제제를 제조하기 위해서, 존재하는 탄소 입자들의 응집체를 에너지를 입력함으로써, 예를 들면 초음파, 분쇄 공정 또는 고전단력에 의해서 분해시킬 수 있다. 최종적으로, 용매는 탄소 입자 제제를 형성할 수 있고 엘라스토머의 표면을 팽윤시킬 수 있도록 선택된다.

[0027] 또한, 평균 입자 직경은 ≥ 1 nm 내지 ≤ 1000 nm 범위 또는 ≥ 3 nm 내지 ≤ 100 nm 범위일 수도 있다. 평균 입자 직경은 예컨대 주사 전자 현미경 또는 동적 광 산란법에 의해서 측정할 수 있다.

[0028] 용매는 수성 또는 비수성 용매일 수 있다. 비수성 용매의 경우에, 극성 비양성자성 용매가 바람직하다. 이런 식으로, 용매는 엘라스토머 내의 연질 세그먼트 도메인과 쉽게 접촉할 수 있다. "비수성"이라는 용어는 용매에 추가의 물이 첨가되지 않았음을 의미하지만, 공업적으로 불가피한 미량의 물, 예를 들면 ≤ 5 중량%, 바람직하게는 ≤ 3 중량%, 더욱 바람직하게는 ≤ 1 중량%에 이르는 물을 포함한다.

[0029] 용매가 수성 용매일 경우에, 계면활성제 또는 기타 표면 활성 물질을 첨가함으로써 탄소 입자들을 탈응집시키고 혼탁액에 유지시킬 수 있다.

[0030] 탄소 입자들은 용매에 예를 들면 ≥ 0.01 중량% 내지 ≤ 20 중량%, ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 15 중량% 또는 ≥ 0.04 중량% 내지 ≤ 5 중량%의 농도로 존재할 수 있다.

[0031] 단계 (C)에서 엘라스토머를 포함하는 표면층과 탄소 입자 제제와의 접촉은 자연적으로 상기 엘라스토머의 표면 상에서 수행된다.

[0032] 후속하는 단계 (D)에서, 탄소 입자 제제가 상기 표면층 상에 작용한다. 특정한 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 상기 엘라스토머의 표면이 용매에 의해 팽윤되고, 표면층에 소공들이 형성되며, 탄소 입자들이 상기 소공 내로 이동할 수 있는 것으로 생각된다. 수성 또는 함수 용매의 경우에, 중합체에 친수성 도메인이 존재할 때 엘라스토머의 팽윤이 촉진된다. 상기 입자들은 예컨대 표면층을 $\leq 10 \mu\text{m}$, $\leq 1 \mu\text{m}$ 또는 $\leq 0.3 \mu\text{m}$ 의 깊이까지 침투할 수 있다.

[0033] 탄소 입자 제제가 표면층에 작용하는 시간은, 상기 표면층의 엘라스토머가 용액이 되지 않을 정도로 선택된다. 여기에는 예컨대 ≤ 1 중량%, ≤ 0.1 중량% 또는 ≤ 0.01 중량%의 엘라스토머가 용액으로 되는 공업적으로 불가피한 용해 과정이 포함된다. 그러나, 본 발명의 방법은 중합체를 먼저 균일하게 용해시키고, 이어서 나노입자를 함유한 중합체의 용액으로부터 용매를 제거함으로써 매트릭스 내의 완성된 입자들을 얻는 방법이 아니다. 그 대신에, 탄소 입자 제제가 작용하는 시간이 중합체 표면의 팽윤이 일어날 수 있도록 선택된다. 적당한 작용 시간의 예를 들면 ≥ 1 초 내지 ≤ 360 초, 바람직하게는 ≥ 1 분 내지 ≤ 90 분, 더욱 바람직하게는 ≥ 3 분 내지 ≤ 10 분이다.

- [0034] 마지막으로, 단계 (E)는 탄소 입자 제제가 표면층에 미치는 작용을 종료하는 것을 포함한다. 따라서, 탄소 입자 제제를 표면층으로부터 다시 분리시킨다. 이어서, 표면층을 세정하여 접착된 제제를 제거할 수 있다. 이는 특히 변형시키고자 하는 표면층을 가진 엘라스토머 물품을 침지조로부터 제거함으로써 수행할 수 있다. 이어서, 물품을 예컨대 아세톤으로 세정할 수 있다.
- [0035] 단계 (E)에 이어서 건조 단계를 수행하는 것이 유리하며, 건조 단계에서는 팽윤된 표면층에 존재하는 용매를 제거하여, 엘라스토머 내의 소공을 폐쇄하고 중합체에 탄소 입자를 봉입시킨다.
- [0036] 본 발명의 방법에 의하면, 엘라스토머 물품의 표면층에 신축성 전극을 제조하기 위해 표적화된 방식으로 전기 전도성 표면을 제공할 수 있다. 본 발명에 의해 선택된 방법에서 관능기로 치환된 엘라스토머에 기인하여, 전극은 주기적으로 가해지는 응력에도 적합하다. 본 발명의 방법에서, 물품의 형태는 용해에 의해 파괴되지 않으므로, 완성된 성형 부품도 처리할 수 있다. 입자들이 물품의 표면 근처의 영역에 놓축되기 때문에, 전기 전도성 엘라스토머 표면을 얻는데 보다 적은 총량이 필요하다. 마지막으로 용해에 기초한 방법과는 달리, 완성된 변형된 중합체를 얻기 위해서 다량의 용매를 제거할 필요가 없다. 또한, 탄소 입자의 농도를 공업적으로 불리한 점도 증가가 일어나지 않는 범위로 유지할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 의한 신축성 전극 제조 방법의 또 다른 유리한 측면은, 정전 분말 코팅에 의해 표면 코팅하거나 전해 도금하고자 하는 엘라스토머 성형품의 처리이다. 여기서 표면층 내의 전기 전도성 입자가 개선된 정전 분말 적용을 확보한다. 또 다른 용도는 전기영동 코팅용으로 준비하기 위해 엘라스토머 성형품을 처리하는 것에 관한 것이다. 또한, 전도성 전극 물질 또는 탄성 커패시터를 제조할 수 있다. 나아가, 전자 부품 또는 케이블 외장에 대전방지 코팅을 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 하기 단계:
- [0039] (F) 단계 (B) 내지 (E)에서 얻은 전기 전도성 탄소 입자를 포함하는 표면층에 추가의 전기 전도성 층을 적용하며, 여기서, 수득되는 상기 추가의 전기 전도성 층은 상기 표면층을 신장시킬 때 상기 표면층이 분해 또는 파열되기 전에 분해 또는 파열되는 것인 단계를 더 포함한다.
- [0040] 단계 (F)에서 상기 추가의 전기 전도성 층은 예컨대 전도성 표면 코팅, 전도성 페이스트, 금속층 또는 전기 전도성 중합체의 층일 수 있다. 금속의 예로서는, 금, 은, 구리 및/또는 주석을 들 수 있다. 전기 전도성 중합체의 예로서는, 폴리티오펜, 구체적으로 대개 PEDOT 또는 PEDT로 언급되는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다. 금속은 예컨대 기체상으로부터의 화학 증착, 기체상으로부터의 물리 증착 또는 스퍼터링(sputtering)에 의해서 적용될 수 있다. 여기서는 금을 스퍼터링하는 것이 바람직하다. 전기 전도성 중합체의 적용은 중합체의 의해 수행한 후에 용매를 증발시킬 수 있다. 추가의 층에 사용 가능한 또 다른 금속은 인듐 주석 옥시드(ITO), 폴루오르 도핑된 산화주석(IV)(FTO), 알루미늄 도핑된 산화아연(AZO) 및/또는 안티몬 도핑된 산화주석(IV)(ATO)이다.
- [0041] 이와 같은 추가의 전기 층은 $\geq 10 \text{ nm}$ 내지 $\leq 10 \mu\text{m}$, 또는 $\geq 20 \text{ nm}$ 내지 $\leq 1 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 추가의 전기 전도성 층의 재료는 상기 추가의 층이 표면층의 신장시에 먼저 분해 또는 파열되도록 선택된다. 여기서 전체 시스템의 전기 전도도가 탄소 입자를 포함하는 표면층과 분해 또는 파열된 코팅과의 접촉에 기인하여 급격하게 쇠약해지지 않고, 대신에 어느 정도로 유지되는 것이 유리하다. 다시 말해서, 신축성 전극의 전력 밀도는 응력의 결과로서 경시적으로 감소하지만, 완전히 소멸되는 것은 아니다. 이러한 양상은 특히 엘라스토머가 주기적인 신장 및 응력으로부터의 해방을 받고 전 기간에 걸쳐서 전기 전도도가 요구될 경우에 유리하다.
- [0043] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (D)에서 엘라스토머의 표면층 상에 탄소 입자 제제를 작용시키는 것은 초음파 및/또는 열을 사용해서 수행한다. 초음파 및/또는 가열에 의해 유도된 에너지 입력은 먼저 입자 응집체의 형성에 대응하므로, 용액 중에서 보다 높은 입자 농도를 얻을 수 있다. 또한, 엘라스토머 표면층 내로의 입자 도입이 촉진된다. 초음파의 경우에, 진동수는 $\geq 20 \text{ kHz}$ 내지 $\leq 20 \text{ MHz}$ 인 것이 유리하고, 이와는 독립적으로 용매 중의 전력 밀도는 $\geq 1 \text{ W}/1$ 내지 $\leq 200 \text{ W}/1$ 이다. 탄소 입자 제제가 표면층에 작용하는 동안 가열하는 경우에는, 온도가 예컨대 $\geq 30^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $\geq 40^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 150^\circ\text{C}$ 일 수 있다.
- [0044] 탄소 입자들은 제조된 후에 표면 상에 더 이상 공유 결합에 의해 관능기 치환되지 않을 수 있다. 이는, 입자들이 그 표면 상에서 추가의 반응 단계에 의해 공유 결합된 추가의 관능기들을 갖지 않는다는 것을 의미한다. 구체적으로, 질산, 과산화수소, 과망간산칼륨 및 황산 또는 이들의 혼합물과 같은 탄소 입자의 관능기 치환을 위

한 산화제의 사용이 배제된다. 비공유 결합에 의해 관능기 치환된 입자들을 사용함으로써 얻어지는 장점은 표면의 π전자 시스템이 파괴되지 않으므로 계속해서 전기 전도도에 기여할 수 있다는 점이다.

[0045] 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서, 상기 탄소 입자들은 탄소 나노튜브, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 탄소 나노흔(nanohorn), 탄소 나노어니언(nanoonion), 폴러렌, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 카본 블랙 및 전도성 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 입자들은 전기 전도도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 표면층의 기계적 성질, 예를 들면 탄성 및 충격 인성을 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브는 원통형, 스크롤형, 멀티스크롤형 또는 양파와 같은 구조를 가진 형태의 모든 단일벽 또는 다중벽 탄소 나노튜브를 포함한다. 실린더형, 스크롤형, 멀티스크롤형 또는 이들의 혼합물 형태의 다중벽 탄소 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 탄소 나노튜브가 ≥ 5 , 바람직하게는 ≥ 100 의 길이 대외경 비율을 갖는 것이 유리하다.

[0047] 전술한 바와 같은 단 하나의 연속적 또는 중단된 그래핀 층을 갖는 스크롤형의 공지의 탄소 나노튜브와는 달리, 화합하여 스택(stack)을 형성하고 권취되는 다수의 그래핀 층들로 이루어지는 탄소 나노튜브 구조물도 존재한다. 이것을 멀티스크롤형이라 언급한다. 이러한 탄소 나노튜브가 본원에 전문이 참고로 포함된 DE 10 2007 044031 A1호에 개시되어 있다. 상기 구조물은 다중벽 원통형 탄소 나노튜브(원통형 MWNT)의 구조가 단일벽 원통형 탄소 나노튜브(원통형 SWNT)의 구조와 관련이 있는 것과 같은 방식으로 단일 스크롤형의 탄소 나노튜브와 관련이 있다.

[0048] 양파와 유사한 구조물의 경우와는 달리, 이러한 탄소 나노튜브에서 각각의 그래핀 또는 그래핀 층들은 횡단면으로 보았을 때 분명히 탄소 나노튜브의 중심으로부터 외측 가장자리까지 중단없이 연속한다. 예를 들면, 이와 같은 연속된 형태에 의하면 다른 물질의튜브 골격 내로의 삽입이 개선되고 신속해질 수 있는데, 그 이유는 단순한 스크롤 구조를 갖는 탄소 나노튜브(Carbon 1996, 34, 1301-3) 또는 양파형 구조를 갖는 CNT(Science 1994, 263, 1744-7)에 비해서 더욱 많은 개방된 가장자리를 삽입 화합물에 대한 유입 영역으로서 이용할 수 있기 때문이다.

[0049] 탄소 입자들은 직경이 ≥ 3 nm 내지 ≤ 100 nm 이고 공유 결합에 의해 관능기 치환되지 않은 다중벽 탄소 나노튜브인 것이 바람직하다. 여기서 직경은 나노튜브의 평균 직경을 기준으로 한다. 또한, 직경은 ≥ 5 nm 내지 ≤ 80 nm 범위일 수도 있고, ≥ 6 nm 내지 ≤ 60 nm인 것이 유리하다. 나노튜브의 길이는 제한되지 않는다. 그러나, 나노튜브의 길이는 ≥ 1 μm 내지 ≤ 100 μm 범위일 수 있고, ≥ 10 μm 내지 ≤ 30 μm인 것이 유리하다.

[0050] 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서, 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논, 아세톤, 에틸 아세테이트, 트리클로로에틸렌, 트리클로로에탄, 트리클로로메탄, 메틸렌 클로라이드, 시클로헥산온, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술포시드, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 스티렌, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 전술한 용매들의 혼합물 및 전술한 용매들과 물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0051] 이러한 용매들은 특별한 방식으로, 탄소 입자들을 함유하는 저 응집체 또는 무 응집체 용액을 형성할 가능성과 동시에 적절하게 중합체를 선택한 경우 엘라스토머 표면을 팽윤시킬 가능성을 겸비한다. 전술한 용매들의 혼합물로서는, 용매가 소정의 질량 비율로 물에도 가용성인 경우를 들 수 있다.

[0052] 엘라스토머를 포함하는 표면층과 탄소 입자 제제와의 접촉은 구체적으로 침지, 적용, 프린팅, 폐인팅, 분무 및/ 또는 주입에 의해 수행할 수 있다. 예를 들면 물품을 침지시킴으로써 쉽게 처리할 수 있다. 이런 식으로 처리된 중합체 필름을 제조하는 연속적인 방법도 용이하게 실시할 수 있다. 예를 들면 스크린 프린팅에 의해 엘라스토머 물품 상에 프린팅할 경우에는, 엘라스토머 물품 상에 전도체 트랙(track)과 같은 전기 전도성 구조물을 제조할 수 있다.

[0053] 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서, 상기 엘라스토머는 폴리아크릴레이트, 아크릴 에스테르 고무, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-스티렌), 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에스테르, 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리(에틸렌-코-테트라플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌-코-비닐 알콜), 폴루오로실리콘, 페플루오로알콕시 중합체, (천연) 고무, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-아크릴로니트릴-코-부타디엔-코-스티렌), 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-부타디엔-코-스티렌), 니트릴, 올레핀, 폴리포스파젠, 폴리프로필렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 폴루오

라이드 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0054] 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서, 상기 엘라스토머의 표면층은 적어도 단계 (D)에서 마스크에 의해 부분적으로 커버된다. 상기 마스크는 표면의 부분 영역들을 커버하고 다른 영역들은 자유롭게 놓아둔다. 이런 식으로, 전도체 트랙 등과 같은 전기 전도성 구조물을 엘라스토머 표면 상에 제조할 수 있다.

[0055] 본 발명에 의해 얻어지는 엘라스토머 표면은 예컨대 $\geq 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 10^8 \Omega \text{ cm}$ 의 표면층의 비저항을 가질 수 있다. 비저항은 ASTM D 257 기준에 따라 측정할 수 있다. 상기 저항은 $\geq 1 \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 1,000,000 \Omega \text{ cm}$ 범위인 것이 바람직하고, $\geq 10 \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 100,000 \Omega \text{ cm}$ 범위인 것이 더욱 바람직하다. 비저항 ρ 를 계산하는데 필요한 총 두께는 표본 획단면의 전자 현미경 사진으로부터 얻을 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명은 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하고 본 발명에 의한 방법에 의해 얻을 수 있는 표면층을 갖는 엘라스토머를 포함하는 신축성 전극을 제공하며, 여기서 상기 엘라스토머의 유리 전이 온도 T_g 는 $\geq -130^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 0^\circ\text{C}$ 이고, 상기 엘라스토머에서 신율이 증가함에 따라서 응력 σ 가 감소하지 않는다. 상기 엘라스토머 및 엘라스토머의 가능한 실시양태에 관해서는, 중복을 피하기 위해 앞에서 본 발명의 방법에 대해 설명한 것들을 참조하기로 한다.

[0057] 예를 들면, 본 발명에 의한 신축성 전극은 차후에 정전 분말 코팅 또는 전기영동 코팅에 의해 코팅하고자 하거나 전해도금하고자 하는 엘라스토머 성형품에 유용하다. 다른 실시예들은 일반적으로 전자 부품 또는 대전방지 코팅을 갖는 케이블 외장이다. 특히 바람직한 용도는 이하에 제시하는 바와 같다.

[0058] 본 발명의 전극의 한 실시양태에서, 탄소 입자들은 표면 아래로 $\leq 10 \mu\text{m}$ 의 깊이까지 표면층에 존재한다.

[0059] 침투 깊이를 계산할 때, 추가의 전기 전도성 층은 고려하지 않는다. 전술한 바와 같이, 표면층은 엘라스토머를 포함한다. 상기 표면층 내의 입자들은 전기 전도도가 발생하도록 유리하게 네트워크를 형성한다. 또한, 상기 입자들은 상기 표면 아래로 $\leq 5 \mu\text{m}$ 또는 $\leq 1 \mu\text{m}$ 의 깊이까지 존재할 수 있다. 본 발명에 의하면, 탄소 입자들을 구비한 엘라스토머 표면층을 포함하고 추가의 물질들을 갖는 물품도 포함된다. 이러한 물품은 예컨대 적어도 부분적으로 엘라스토머 표면을 포함하고 상기 표면 내로 또는 엘라스토머 표면층 내로 전기 전도성 탄소 입자들이 도입된 소비 물품일 수 있다.

[0060] 본 발명의 전극의 다른 실시양태에서, 탄소 입자들은 그들을 둘러싸는 표면층의 엘라스토머 물질내에 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10 중량%의 비율로 존재한다. 또한, 상기 비율은 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 4 중량% 범위 또는 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 5 중량% 범위일 수도 있다. 궁극적으로 표면층 내의 탄소 입자들의 함량은 이것에 의해 나타낸다. 물품의 내부에서 표면층의 경계(이 경계로부터 엘라스토머 물질은 더 이상 계산에 넣지 않음)는, 그 라인에 이르기까지는 엘라스토머 영역내에 탄소 입자들이 발생하는 최저(최내측) 라인에 의해 형성된다. 제시된 범위내에서, 탄소 입자들에 대한 침투 한계를 초과할 수 있으므로, 전기 전도가 크게 향상된다.

[0061] 본 발명의 전극의 또 다른 실시양태에서, 전극은 $\geq 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 10^8 \Omega \text{ cm}$ 의 표면층의 비저항을 가질 수 있다. 비저항은 ASTM D 257 기준에 따라 측정할 수 있다. 상기 저항은 $\geq 1 \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 1,000,000 \Omega \text{ cm}$ 범위인 것이 바람직하고, $\geq 10 \Omega \text{ cm}$ 내지 $\leq 100,000 \Omega \text{ cm}$ 범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 본 발명의 전극의 또 다른 실시양태에서, 탄소 입자들은 관능기 치환되지 않은, 직경 $\geq 3 \text{ nm}$ 내지 $\leq 100 \text{ nm}$ 인 다중벽 탄소 나노튜브이다. 여기서 직경은 나노튜브의 평균 직경을 기준으로 한다. 또한, 직경은 $\geq 5 \text{ nm}$ 내지 $\leq 80 \text{ nm}$ 범위일 수도 있고, $\geq 6 \text{ nm}$ 내지 $\leq 60 \text{ nm}$ 인 것이 유리하다. 나노튜브의 길이는 제한되지 않는다. 그러나, 나노튜브의 길이는 예컨대 $\geq 1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 100 \mu\text{m}$ 범위일 수 있고, $\geq 10 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 30 \mu\text{m}$ 인 것이 유리하다.

[0063] 본 발명의 전극의 또 다른 실시양태에서, 전극은 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 제1 표면층 및 제2 표면층을 가지며, 여기서 상기 제1 표면층과 제2 표면층은 서로 반대로 배열되고 엘라스토머 층에 의해 서로 분리된다. 제조 방법에 기인하여, 상기 제1 표면층과 제2 표면층은 상기 분리에 사용되는 전기 절연성 엘라스토머에 일체로 결합된다. 이와 같이 유전체에 의해서 분리된 2개의 전기 전도성 층들의 구조물에 의해서 탄성 커패시터를 구현할 수 있다. 이어서, 전술한 바와 같은 추가의 전기 전도성 층을 상기 제1 및/또는 제2 표면층 바로 위에 배치한다.

[0064] 본 발명의 전극의 또 다른 실시양태에서, 전극은 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 표면층 상에 배치된 추가의 전기 전도성 층을 포함하며, 여기서 상기 추가의 전기 전도성 층은 상기 표면층의 신장시에 상기 표면층이 분해 또는 파열되기 전에 분해 또는 파열된다.

- [0065] 상기 추가의 전기 전도성 층은 예컨대 전도성 표면 코팅, 전도성 페이스트, 금속층 또는 전기 전도성 중합체의 층일 수 있다. 금속의 예로서는, 금, 은, 구리 및/또는 주석을 들 수 있다. 이와 같은 추가의 전기 층은 ≥ 10 nm 내지 ≤ 50 μ m, 또는 ≥ 20 nm 내지 ≤ 10 μ m의 두께를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가의 전기 전도성 층의 재료는 상기 추가의 층이 표면층의 신장시에 먼저 분해 또는 파열되도록 선택된다. 여기서 전체 시스템의 전기 전도도가 탄소 입자를 포함하는 표면층과 분해 또는 파열된 코팅과의 접촉에 기인하여 급격하게 쇠약해지지 않고, 대신에 어느 정도로 유지되는 것이 유리하다. 다시 말해서, 신축성 전극의 전력 밀도는 응력의 결과로서 경시적으로 감소하지만, 완전히 소멸되는 것은 아니다. 이러한 양상은 특히 엘라스토머가 주기적인 신장 및 응력으로부터의 해방을 받고 전 기간에 걸쳐서 전기 전도도가 요구될 경우에 유리하다.
- [0066] 이러한 추가의 전기 전도성 층은 금, 은, 구리, 인듐-주석 옥시드, 플루오르 도핑된 산화주석(IV), 알루미늄 도핑된 산화아연, 안티몬 도핑된 산화주석(IV) 및/또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는 것이 바람직하다. 금은 예컨대 스퍼터링에 의해서 적용될 수 있다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 일반적으로 PEDOT 또는 PEDT로 언급되며, 중합체 제제로부터 적용될 수 있다.
- [0067] 본 발명에 의한 엘라스토머 물품은 전기 전도성 탄소 입자들을 포함하는 엘라스토머 표면층과 지지체 물질의 복합체의 형태로 존재할 수 있다. 지지체 물질의 예로서는, 세라믹, 금속 및 기타 중합체, 예컨대 폴리카보네이트 또는 폴리울레핀을 들 수 있다. 따라서, 예를 들면, 성형된 금속 부품을 먼저 엘라스토머로 코팅하고, 이어서 상기 엘라스토머 표면층에 탄소 입자들과 추가의 전기 전도성 층을 제공할 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 전극의 전자기계 변환기, 전자기계 액추에이터 및/또는 전자기계 센서로서의 용도를 제공한다. 이 때 전극 내의 엘라스토머는 전기활성 중합체, 특히 유전성 엘라스토머이다.
- [0069] 이하에서는 도면을 참조하여 실시예에 의거해서 본 발명을 설명하고자 한다.
- [0070] <도면의 간단한 설명>
- [0071] 도 1은 다층 구조를 갖는 전극의 실시양태를 도시한 것이다.
- [0072] 도 2, 도 3 및 도 4는 다양한 엘라스토머 표본에 대한 신장하는 동안의 전도도 측정치를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 5a, 도 5b, 도 6a, 도 6b, 도 7a 및 도 7b는 다양한 엘라스토머 표본의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0074] 도 1은 다층 구조를 갖는 본 발명에 의한 전극의 실시양태를 도시한 개요도이다. 엘라스토머 부품으로부터 출발해서, 탄소 나노튜브와 같은 탄소 입자들을 상기 엘라스토머의 상부 표면층(1) 및 하부 표면층(2) 내로 도입하였다. 상기 입자들은 각각의 층(1,2)에 획 또는 점으로 나타내었다. 입자들이 표면층 내로의 제한된 침투깊이를 갖는다는 것을 알 수 있다. 추가의 전기 전도성 층(4,5)이 각각의 표면층(1,2) 상에 존재한다. 상기 표면층(1,2)들을 입자가 없는 엘라스토머 층(3)에 의해서 서로 분리시킨다. 제조 방법에 기인하여, 전극은 항상 표면층(1,2)의 관점에서 일체형 구조물이며, 상기 표면층들은 상기 입자가 없는 층(3)에 일체로 결합된다. 도시된 전극은 적당한 치수로 주어질 경우, 예컨대 필름형 커패시터로서, 또는 전기활성 중합체(EAP)로서 사용될 수 있다.
- [0075] 실시예
- [0076] 본 실시예는 2종의 엘라스토머 E1 및 E2의 판능기 치환에 관한 것이다. 엘라스토머 E1은 ISO 868에 의거한 쇼어 A 경도가 80이고 유리 전이 온도 T_g 가 -35°C 인 열가소성 폴리우레탄(데스모판(DESMOPAN[®]) 3380A, 바이엘 머티리얼 사이언스 아게(Bayer Material Science AG))이었다. 엘라스토머 E2는, P0계 폴리에테르 폴리올(어클레임(Acclaim[®]) 6300, 바이엘 머티리얼 사이언스 아게)을 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(데스모듀어(Desmodur[®]) 44M 플레이크, 바이엘 머티리얼 사이언스 아게)에 의해 예비연장시킨 후에, 최종적으로 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜($M=2000$ g/몰)에 의해 가교시킴으로써 제조된 폴리우레탄이었다. 엘라스토머 E2의 유리 전이 온도 T_g 는 -65°C 이었다.
- [0077] 본 실시예에 사용된 탄소 입자는 일례로 바이엘 머티리얼 사이언스 아게에서 상표명 베이튜브스(BAYTUBES[®]) C 150 P로 시판하는 다중벽 탄소 나노튜브 형태의 탄소 나노튜브(CNT)이었다. 다른 유형의 탄소 입자는 전도성 카본 블랙(케젠플랙(Ketjenblack) 600) 형태의 카본 블랙이었다.
- [0078] 코팅제로서 사용된 PEDOT는 HC스타크(HCStarck)에서 상표명 클레비오스 P(Clevios P[®])로 시판하는 폴리-3,4-에

틸렌디옥시티오펜이었다. 이것은 탈이온수 중에 0.3 중량%를 함유하는 제제의 형태였다.

[0079] 용매 중에서 정해진 양의 탄소 입자를 초음파 탐침에 의해 초음파 처리함으로써 침지 용액을 제조하여, 즉시 사용하였다. 이 때 초음파의 주파수는 20 kHz이고 전력 밀도는 300 W/kg이었다.

[0080] 엘라스토머 표면을 관능기 치환하기 위해서, 표본을 상기 침지 용액에 완전히 담그고 초음파조에서 정해진 시간 동안 초음파로 처리하였다. 표본을 초음파조에서 꺼낸 후에 표면을 아세톤으로 깊게 세정하고 실온에서 완전히 건조시킨 후에, 수성 비누 용액으로 문질러 주었다.

[0081] 이런 식으로 CNT-관능기 치환된 엘라스토머의 입의의 코팅을 제2 단계에서 금의 증착에 의해(Cressington)에서 시판하는 스퍼터 코터 108 오토(Sputter Coater 108 auto), 또는 전술한 바와 같은 PEDOT 함유 용액 내로 20초 동안 침지시킴으로써 수행하였다. 적용된 금 층은 불투명하였고 금속 광택을 가졌다. 이로써 10 nm를 넘는 층 두께를 얻었다.

[0082] 이런 식으로 처리된 엘라스토머 상에서 ASTM D 257 기준에 따라 표면 및 부피 저항을 측정하였다. 또한, 표면 저항을 기계적 신율의 함수로서 측정하였다. 여기서, DIN 53504와 유사한 인장 시험용 직사각형 바아를 엘라스토머로부터 스템핑하고, 표본에 전도성 결합되고 인장 시험기로부터 전기적으로 절연된 접점을 클램프에 장착하였다. 표본을 교차하는 저항을 키이틀리(Keithley)에서 시판하는 통상의 멀티미터, 모델 2400을 사용해서 완만히 진행하는 인장 시험 동안에 1 mm/분의 변형 속도하에 연속적으로 측정하였으며, 제2 단계에서는 각각의 측정 값의 타임 스템프를 통해서 힘-변형 곡선을 저항 측정치와 동기화시켰다.

[0083] 실험 조건 및 얻은 결과를 하기 표에 나타내었다.

엘라스토머	표본	충전제	농도(중량%)	용매	제제의 작용 시간(분)
E1	a	-	0	아세톤	60
E1	b	CNT	0.05	아세톤	30
E1	c	카본 블랙	0.05	아세톤	10
E1	d	CNT/카본 블랙	0.05/0.05	아세톤	10
E1	e	CNT	0.5	아세톤	10
E2	a	-	0	아세톤	10
E2	b	CNT	0.05	아세톤	3
E2	c	카본 블랙	0.05	아세톤	3
E2	d	CNT/카본 블랙	0.025/0.025	아세톤	3

엘라스토머	표본	부피 저항 ($\Omega \text{ cm}$)	표면 저항 R (Ω/\square)	비저항 ρ ($\Omega \text{ cm}$) *
E1	a	$4.0 \cdot 10^{12}$	$7.3 \cdot 10^{14}$	$2.2 \cdot 10^{10}$
E1	b	$4.2 \cdot 10^8$	$7.7 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^1$
E1	c	$2.6 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^6$	$5.1 \cdot 10^1$
E1	d	$2.8 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^6$	$3.9 \cdot 10^1$
E1	e	$2.9 \cdot 10^8$	$3.9 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^1$
E2	a	$1.9 \cdot 10^{11}$	$8.0 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^9$
E2	b	$3.6 \cdot 10^9$	$7.6 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^2$
E2	c	$5.7 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^1$
E2	d	$3.5 \cdot 10^8$	$3.6 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^1$

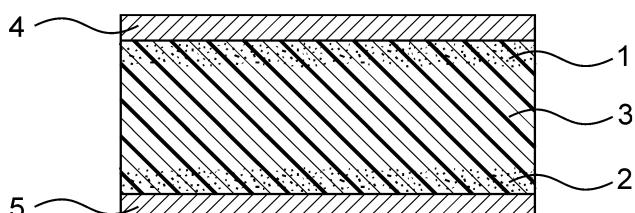
*: $\rho = R \cdot d$ (총 두께 $d=0.3 \mu\text{m}$ 임)에 따라 계산된 표면층의 비저항

[0085]

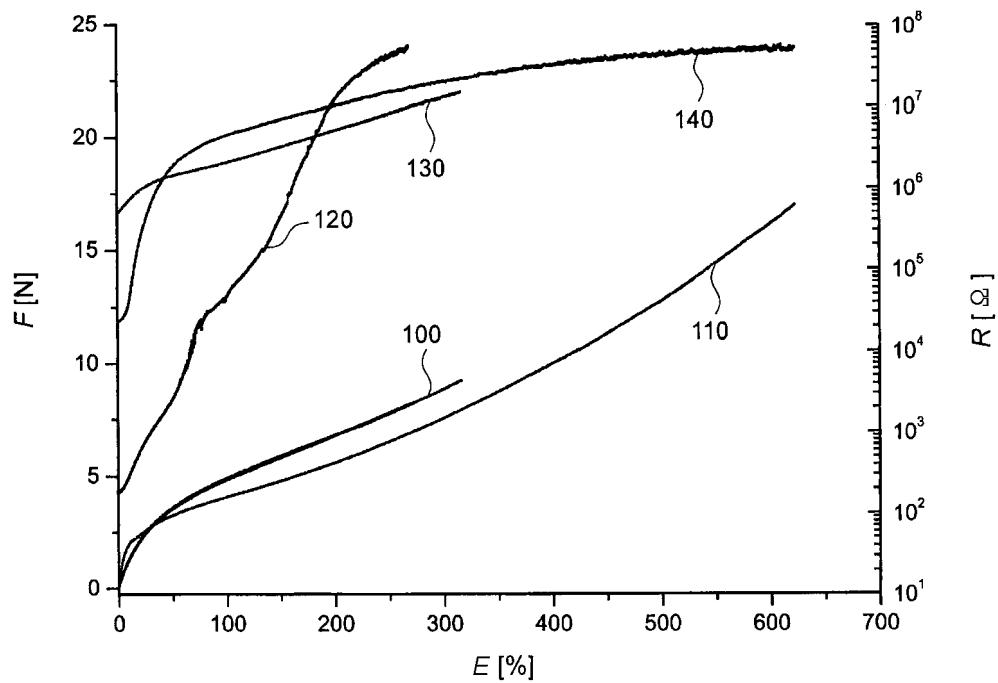
- [0086] 이와 같은 실험 결과를 도 2, 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0087] 도 2는 다양한 엘라스토머의 변형예들 E1e에 대하여 신율 $E(x$ 축)에 대한 힘 $F(좌측 y$ 축) 또는 표본의 인장 바아의 저항 $R(우측 y$ 축)의 의존성을 나타낸다. 측정된 곡선 (100 및 110)은 변형하는 동안의 힘에 관한 것이다. 곡선(100)은 거의 동일한 두 곡선이 중첩된 것이다. 이러한 곡선 중 하나는 추가의 코팅이 없는 엘라스토머 표본 E1e에 관한 것인 반면에, 다른 한 곡선은 금 층을 갖는 엘라스토머 표본 E1e에 관한 것이다. 금으로 코팅된 표본 E1e에 대한 측정은 약 275%의 신율에서 중단되었다(당해 신율 이상에서 곡선(100)의 감소된 두께로부터 확인할 수 있음). 상기 곡선들의 형태는 추가의 금 층이 엘라스토머의 기계적인 성질에 전혀 영향을 미치지 않는다는 것을 시사한다. 측정된 곡선(110)은 추가의 PEDOT 층을 갖는 엘라스토머 E1e의 표본에 관한 것이다.
- [0088] 곡선(120, 130 및 140)은 다양한 엘라스토머의 표본 E1e에 대한 변형 D 의 함수로서의 저항 R 을 나타낸 것이다. 곡선(120)은 금으로 코팅된 표본에 관한 것이다. 여기서도 역시, 약 275%의 신율에서 측정이 중단되었다. 곡선(130)은 추가의 코팅이 없는 엘라스토머 E1e에 관한 것이다. 마지막으로, 곡선(140)은 엘라스토머 E1e의 PEDOT로 코팅된 표본에 관한 것이다. 엘라스토머 E1e는 변형하에서 소실되지 않고 특정의 변형 범위에서 추가의 전도성 표면층에 의해 더욱 현저하게 개선될 수 있는 전도도를 갖는다는 것을 분명히 알 수 있다.
- [0089] 도 3 역시 측정 곡선(210)에서 엘라스토머 E1e에 대한 힘 $F(좌측 y$ 축)의 의존성을 나타낸 것이다. 대략적인 추정을 통해서 저항이 약 230%의 측정된 신율 범위에서 10의 거듭제곱만큼 증가한다는 것을 알 수 있다.
- [0090] 도 4는 아세톤에 침지시키지 않은(E1a로 표시한 표본의 경우와 마찬가지임) 엘라스토머 E1의 탄소 입자로 관능기 치환되지 않은 미처리 표본에 관한 것이다. 표면은 양 측면 상에서 금으로 스퍼터링된 엘라스토머 E1의 표본에 대하여, 신율 $E(x$ 축)에 대한 측정된 곡선(310)에서 힘 $F(좌측 y$ 축)의 의존성 또는 측정된 곡선(300)에서 저항 $R(우측 y$ 축)의 의존성을 보여준다. CNT 층이 엘라스토머 내로 도입되지 않는다면, 금이 스퍼터링된 표본의 전도도는 작은 변형하에서도 변형시 쇠약해진다.
- [0091] 도 5a, 도 5b, 도 6a, 도 6b, 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 의한 다양한 표본들의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. 상기 사진들은 FEI에서 시판하는 SEM 모델 ESEM 콘타(Quanta) 400에 의해 얻은 것이다.
- [0092] 도 5a는 엘라스토머 E2b의 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진이다. 상기 표본의 확대 현미경 사진이 도 5b에 도시되어 있다. 도 6a는 엘라스토머 E2c의 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진이고 도 6b는 이 표본의 확대된 현미경 사진이다. 이에 상응하여, 도 7a는 엘라스토머 E2d의 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진이고 도 7b는 이 표본의 확대된 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0093] 이와 같은 주사 전자 현미경 사진들로부터, 입자들, 즉, 탄소 나노튜브 및/또는 카본 블랙 입자들이 중합체 매트릭스내에 매립되고 봉입되어 있다는 것을 알 수 있다. 표면은 입자들에 의해서 기껏해야 양각 구조를 나타낸다. 경우에 따라 나노튜브의 말단이 중합체 매트릭스로부터 돌출하는 정도이다. 전반적으로, 입자들은 중합체 표면 내로 견고하게 혼입되었다.

도면

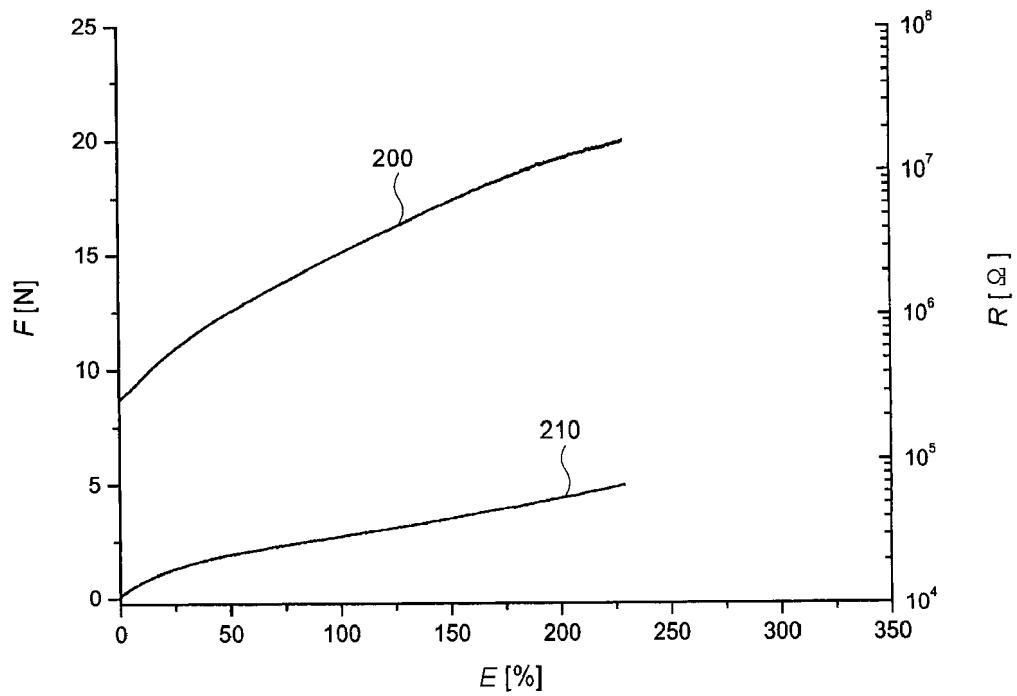
도면1



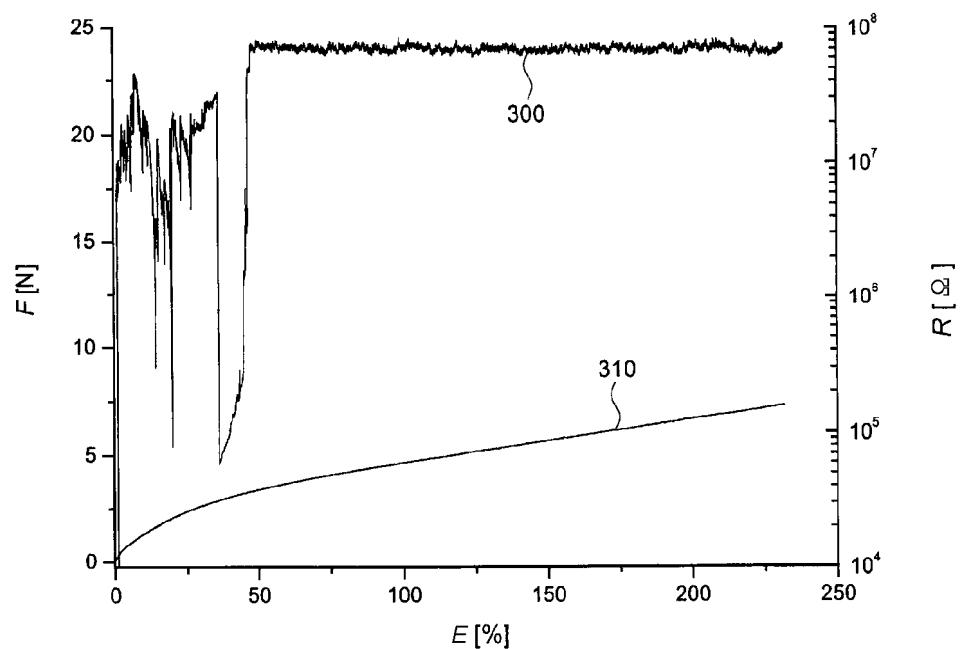
도면2



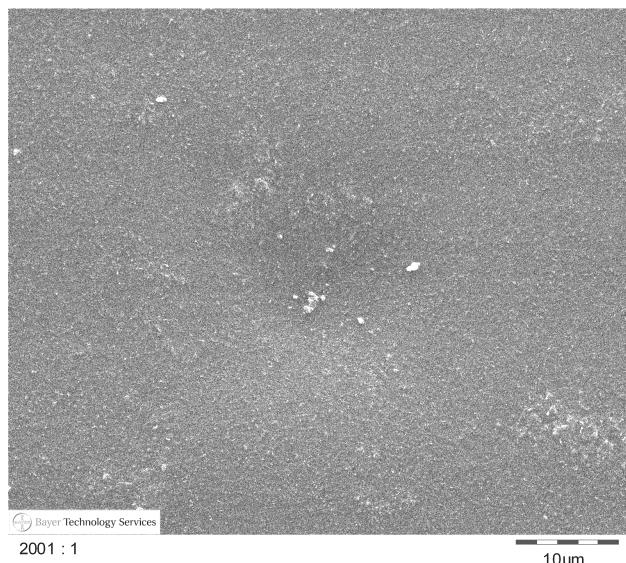
도면3



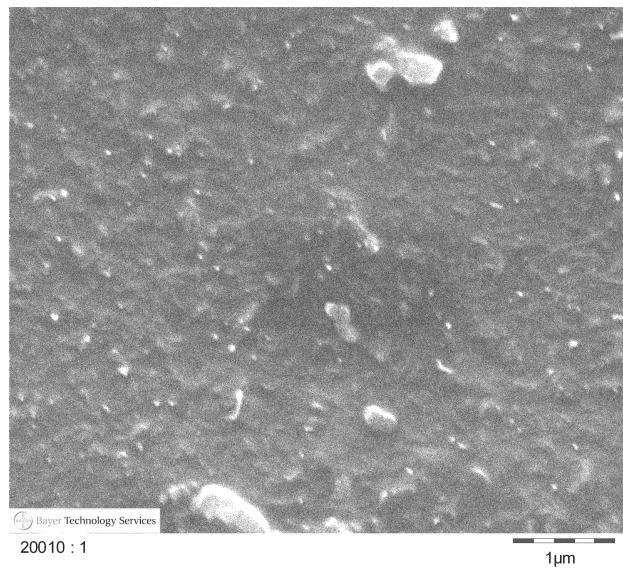
도면4



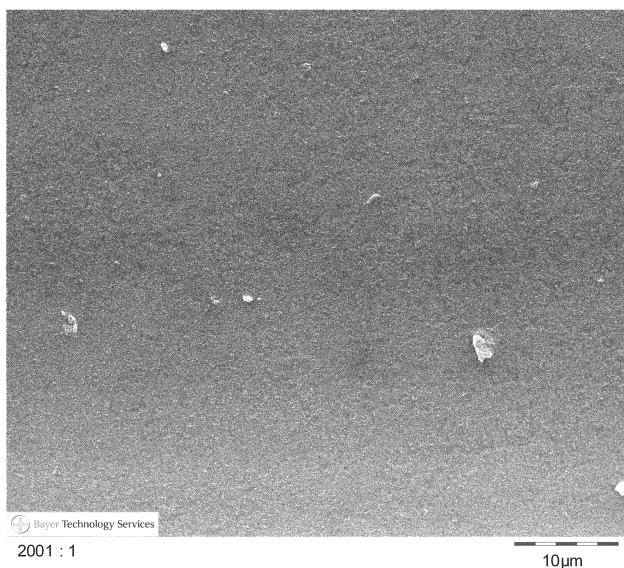
도면5a



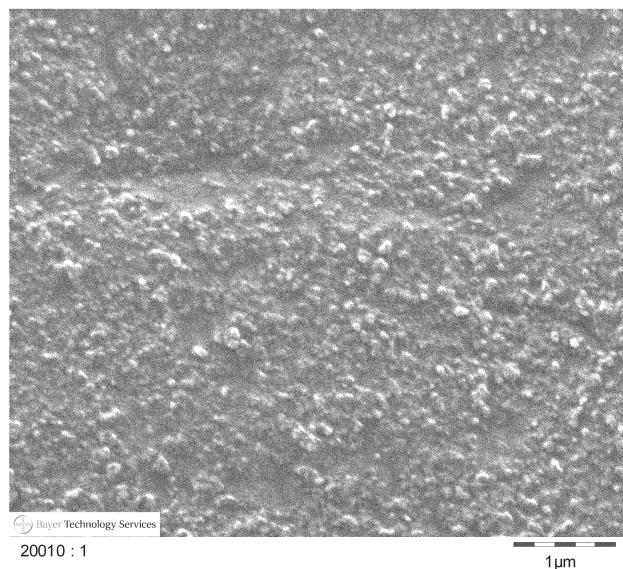
도면5b



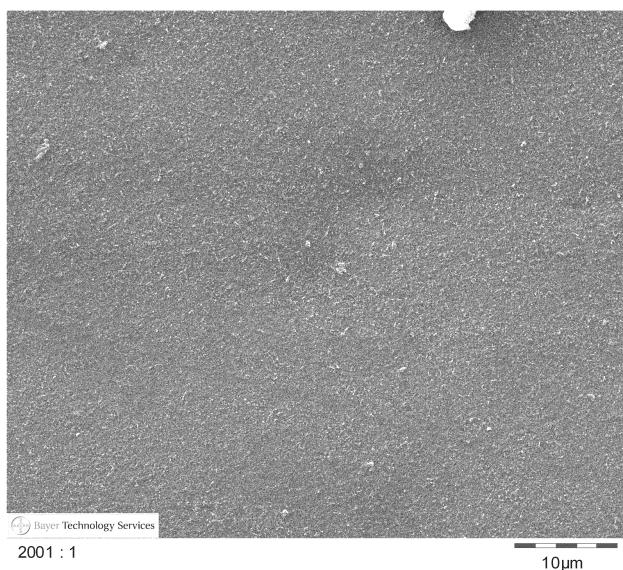
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

