

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0014317

(43) 공개일자 2022년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/04 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/041 (2017.05)

C08L 77/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0098697

(22) 출원일자 2021년07월27일

심사청구일자 2021년07월27일

(30) 우선권주장

1020200093915 2020년07월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

주상용

경기도 고양시 일산서구 대산로 141, 402동 903호(주엽동, 문촌마을4단지아파트)

박민석

서울특별시 영등포구 도신로 31, 302동 2034호(대림동, 현대3차아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

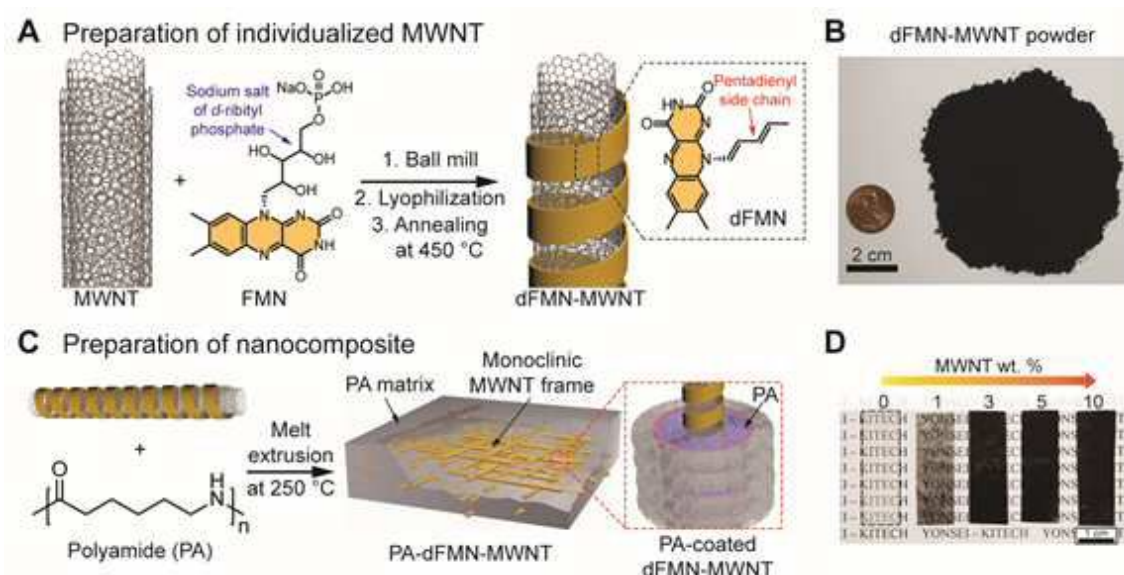
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 3차원 단사정계 결정구조를 가지는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 폴리아미드계 고분자 수지를 결정화함으로써 균일하고 고른 분산성을 가지며, 탄소나노튜브와 고분자 간의 계면 접착성이 우수한 이점이 있다. 뿐만 아니라 폴리아미드의 3차원 단사정계 결정구조와 이로부터 유도된 단사정계 탄소나노튜브 계층구조를 형성하여 이로 인해 전기전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711118645
과제번호	2020R1F1A1076983
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	실시간 관측을 통한 이차원 물질 성장의 핵형성-성장 이해
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브 및 계면활성제를 포함하는 분산용액을 밀링하여 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계;

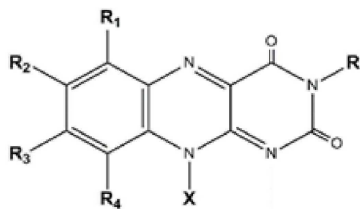
상기 계면활성제가 결합된 탄소나노튜브를 1차 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변경시켜 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지를 혼합한 후 용융 압출하여 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 제조하는 단계; 및

자일렌 용액에 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 투입한 후 2차 열처리하여 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계;

를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes) 또는 이들이 혼합물인 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide), FC12(N-dodecyl flavin), FC16(N-hexadecyl flavin) 및 FC20(N-eicosyl flavin)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 초음파, 볼 밀(ball mill) 또는 밀링을 이용한 분산 방법을 이용하는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계에서 1차 열처리는 400 내지 600 °C에서 1 내지 4 시간 동안 수행하는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계에서 2차 열처리 85 내지 120 °C에서 10 내지 90 분 동안 수행하는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 1 내지 12 중량%를 포함하는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어진 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes)이고,

상기 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide)이고,

상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 볼 밀을 이용한 분산방법을 이용하고,

상기 1차 열처리는 430 내지 470 °C에서 1.8 내지 2.2 시간 동안 수행하고,

상기 2차 열처리는 95 내지 105 °C에서 25 내지 35분 동안 수행하고,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 상기 이소알록사진 유도

체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것이고,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 5 내지 10 중량%를 포함하고,

상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어진 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

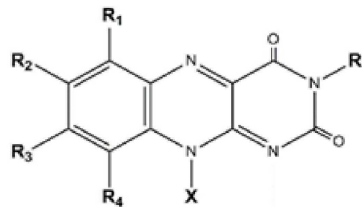
청구항 11

폴리아미드계 고분자 수지; 및

상기 폴리아미드계 고분자 수지에 분산되고, 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브;를 포함하고,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 표면 상에 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 표면에 결합된 계면활성제가 열처리에 의해 이소알록사진 유도체로 변형된 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 1 내지 12 중량%를 포함하는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어진 것인 폴리아미드-

탄소나노튜브 나노 복합체.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중에서 선택된 어느 한 항의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 제조된 성형품.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 성형품은 전자파 차폐 필름, 터치스크린 필름, 구조재 또는 포장재인 것인 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)는 100을 초과하는 높은 종횡비를 갖는 π -공액 탄소 허니컴(honeycomb) 형태로 인해 큰 전기전도도(σ)를 가져 이를 이용하여 전자기 차폐, 투명 전도성 코팅 및 광전자 감지를 포함한 전기 재료에 널리 사용되었다.

[0003] 그러나 MWNT를 고분자 매트릭스에 적용하여 복합체를 형성할 경우 MWNT 자체는 서로 응집되는 성질이 있어 고분자 매트릭스에 균일하게 분포되지 않고, 정렬된 MWNT 네트워크를 생성하기 어려운 문제가 있다. 이로 인해 전기 전도성이 저하되고, 계면 접착성이 저하되어 복합체를 형성하는데 많은 어려움이 있었다. 이러한 낮은 전기전도도(σ)를 극복하고, MWNT 또는 고분자 매트릭스에 대해 계면 접착력을 향상시키기 위해 종래에는 번들링(bundling)에 의해 공유 또는 비공유 기능을 함유하거나 결여된 MWNT를 중합체 매트릭스와 혼합하기 전 다양한 용매에 분산시키는 방법들이 수행되었다.

[0004] 특히 MWNT를 이용한 공유 기능화 방법은 화학적 위치에 카르복실기, 아민기 및 하이드록실기가 포함되며, 황산 및 질산의 혼합물과 같은 강산으로 가혹한 처리를 사용하여 도입되는데, 이 경우 오히려 MWNT의 고유한 전기적 특성을 저하시키는 문제가 있었다.

[0005] 따라서, MWNT와 고분자 매트릭스 간의 계면 접착력을 향상시키고, 전기전도도를 개선한 새로운 복합체에 대한 새로운 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2008-0021967호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 자일렌 용액을 이용한 열처리에 의해 관찰된 3차원 단사정계 결정 구조를 갖는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

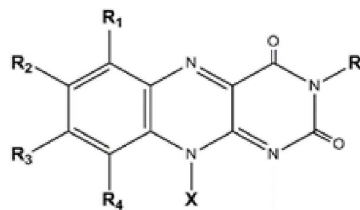
[0008] 또한 본 발명은 탄소나노튜브와 고분자 간의 계면 접착성이 우수하고 전기전도도가 향상된 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 제조된 성형품을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 탄소나노튜브 및 계면활성제를 포함하는 분산용액을 밀링하여 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계; 상기 계면활성제가 결합된 탄소나노튜브를 1차 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변경시켜 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지를 혼합한 후 용융 압출하여 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 제조하는 단계; 및 자일렌 용액에 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 투입한 후 2차 열처리하여 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0011] [화학식 1]

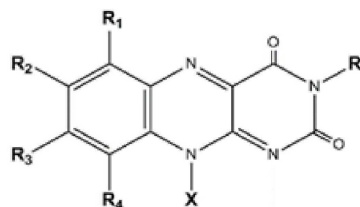


[0012]

[0013] (상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

[0014] 또한 본 발명은 폴리아미드계 고분자 수지; 및 상기 폴리아미드계 고분자 수지에 분산되고, 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브;를 포함하고, 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 표면 상에 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

[0018] 또한, 본 발명은 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면에 폴리아미드계 고분자 수지를 결정화함으로써 균일하고 고른 분산성을 가지며, 탄소나노튜브와 고분자 간의 계면 접착성이 우수한 이점이 있다.

[0020] 또한 본 발명에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 폴리아미드의 3차원 단사정계 결정구조와 이로부터 유도된 단사정계 탄소나노튜브 계층구조를 형성하여 이로 인해 전기전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1은 본 발명에 따른 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도와 dFMN-MWNT 분말을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 dFMN-MWNT의 AFM 높이 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 dFMN-MWNT에 대하여 (A) FMN(black), dFMN(red) 및 해당 파생물의 TGA 그래프와 (B) 사진 1차 열처리된 MWNT(black), dFMN-MWNT(red) 및 해당 파생물의 TGA 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-1(a, b), PA-dFMN-MWNT-5(c, d), PA-dFMN-MWNT-10(e, f)의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10 나노복합체를 이용한 전기전도도(σ) 측정과 관련하여, (A) LED, 4.5V AA 배터리 및 PA-dFMN-MWNT-10으로 구성된 회로 사진, (B) 상기 dFMN-MWNT의 함량 증가에 따른 PA-dFMN-MWNT를 포함하는 회로에서의 LED 사진(1/250 초의 셔터 속도를 사용하여 촬영), (C) PA-dFMN-MWNT-1(실시예 1), PA-dFMN-MWNT-3(실시예 2), PA-dFMN-MWNT-5(실시예 3) 및 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4)와 기존의 폴리머 기반 MWNT 복합체들의 전기전도도(σ) 값을 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 (A) 고온 자일렌 처리 후 dFMN-MWNT-10 상의 결정성 PA의 개략도, (B) 고온 자일렌 처리 후 나노 복합체 표면의 OM 이미지(삽입: 처리 전 나노 복합체의 이미지), (C) 저배율 및 (D) 고배율의 단상정계 MWNT 네트워크의 SEM 이미지(삽입: (C)의 선택한 영역(빨간색 대시)의 FT 이미지), (E) 미세 균열 영역에서 PA 코팅된 dFMN-MWNT(노란색 화살표) 및 노출된 dFMN-MWNT(흰색 화살표)의 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 4의 PA-dFMN-MWNT-10을 제조하기 위해 사용된 dFMN-MWNT의 각각 다른 배율로 분석한 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10과 비교를 위해, dFMN-MWNT가 없는 순수한 PA의 (A) 저배율 및 (B) 고배율 OM 이미지와 고온 자일렌 처리된 PA의 (C) 저배율 및 (D) 고배율 OM 이미지이다.

도 9는 고온 자일렌 처리 후 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 단상정계 배열을 갖는 dFMN-MWNT에 대해 (A) 낮은 배율의 SEM 이미지와 (A)의 점선 상자로 표시된 선택한 영역의 (B-E) 해당 FT 이미지, (F) 고배율 SEM 이미지 및 (G) 해당 FT 이미지이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 (A) 저배율, (B 내지 D) 중간배율 및 (E 및 F) 고배율로 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT의 미세 균열에 대한 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10와의 비교를 위해, dFMN-MWNT가 없는 순수한 PA의 (A) 고온 자일렌 처리 전 PA 매트릭스 표면과 (B) 고온 자일렌 처리 후 PA 매트릭스 표면의 SEM 이미지이다.

도 12는 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT 주변에 형성된 PA 다결정체로 (A) 표면 HRTEM 이미지, (B 내지 D) 노란색, 녹색 및 보라색 영역에 해당하는 dFMN-MWNT 주변에서의 PA의 다양한 다결정체를 확대한 HRTEM 이미지(삽입: FT 이미지)이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT 주변의 PA 다결정체에 대한 HRTEM 이미지와 노란색 및 빨간색 영역에 대한 선택 영역 FT 패턴 이미지이다.

도 14는 본 발명에 따른 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10의 다결정체로 (A) PA 단독 (상단), PA-dFMN-MWNT-10(비교예 1) (중간) 및 고온 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4) (하단)의 GIXRD 패턴, (B) PA의 α 형태(왼쪽) 및 PA-dFMN-MWNT-10의 MWNT에서 파생된 α , NT- α 및 NT- α' 상(오른쪽)의 평면도, (C) dFMN-MWNT 주변의 PA 다결정체 구조도이다.

도 15는 본 발명에 따른 실시예 1 및 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT의 라만 및 FT-IR 스펙트럼으로 (A) MWNT (검정색), dFMN-MWNT (빨간색), PA-dFMN-MWNT-1 (녹색) 및 PA-dFMN-MWNT-10 (파란색)의 정규화된 라만 스펙트럼 (레이저 여기(excitation): 532 nm), (B) dFMN-MWNT (검은색), PA-dFMN-MWNT-10 (빨간색), PA-dFMN-MWNT-1 (녹색) 및 PA (파란색)의 정규화된 FT-IR 스펙트럼, (C) PA의 다결정체와 관련된 FT-IR 스펙트럼의 900-1050 cm^{-1} 범위를 나타낸 그래프이다.

도 16은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT에 대한 (A) 인장강도 평가 결과 그래프 및 (B) 투과 모드를 갖는 OM 이미지에 의해 측정된 마이크로 보이드(Microvoids)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

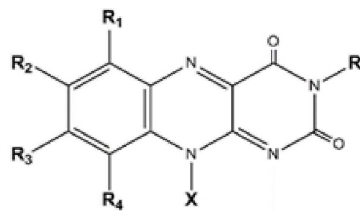
[0023] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명은 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 앞서 설명한 바와 같이, 탄소나노튜브는 서로 응집되는 성질이 있어 고분자 매트릭스에 적용 시 균일한 분산이 어렵고, 계면 접착성이 저하되어 결과적으로 낮은 전기전도성이 가지는 문제가 있었다. 이에 본 발명에서는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 폴리아미드계 고분자 수지를 결정화함으로써 균일하고 고른 분산성을 가지며, 탄소나노튜브와 고분자 간의 계면 접착성이 우수한 이점이 있다. 뿐만 아니라 폴리아미드의 3차원 단사정계 결정구조와 이로부터 유도된 단사정계 탄소나노튜브 계층구조를 형성하여 이로 인해 전기전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0026] 구체적으로 본 발명은 탄소나노튜브 및 계면활성제를 포함하는 분산용액을 밀링하여 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계; 상기 계면활성제가 결합된 탄소나노튜브를 1차 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변경시켜 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지를 혼합한 후 용융 압출하여 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 제조하는 단계; 및 자일렌 용액에 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 투입한 후 2차 열처리하여 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0027] [화학식 1]



[0028] (상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

[0030] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes) 또는 이들이 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0031] 상기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체에서 X의 구체적인 예로는 부타디에닐(butadienyl)기, 펜타디에닐(pentadienyl)기, 헥사디에닐(hexadienyl)기, 헵타디에닐(heptadienyl)기, 옥타디에닐(octadienyl)기, 도데실(dodecyl)기, 테트라데실(tetradecyl), 헥사데실(hexadecyl)기, 옥타데실(octadecyl) 또는 에이코실(eicosyl)기일 수 있고, 바람직하게는 펜타디에닐(pentadienyl)기일 수 있다.

[0032] 상기 펜타디에닐기는 상기 이소알록사진 유도체의 d-리비틸 포스페이트 사슬이 열처리에 의해 N-펜타디에닐기로 변형된 것일 수 있으며, 비편재화된 이중 결합이 있어 상기 폴리아미드계 고분자 수지와 공유 결합할 수 있다. 이로 인해 상기 폴리아미드계 고분자 수지와 탄소나노튜브 간의 계면 접착성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0033] 상기 계면활성제는 상기 탄소나노튜브에 결합되어 고른 분산을 유도하고, 열처리에 의해 폴리아미드계 고분자 수지와 강한 상호 작용을 가지는 상기 이소알록사진 유도체로 변환시킴으로써 탄소나노튜브와 폴리아미드계 고분자 수지 간의 계면 접착성 및 전기전도도를 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 계면활성제의 구체적인 예로는 FMN(flavin mononucleotide), FC12(N-dodecyl flavin), FC16(N-hexadecyl flavin) 및 FC20(N-eicosyl flavin)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 FMN(flavin mononucleotide)일 수 있다.

[0034] 상기 FMN(flavin mononucleotide)는 리보플라빈(또는 비타민 B2)의 인산염 유도체이며, 플라보 단백질의 보조

인자로서 다양한 산화환원 반응에 관여하여 반응을 활성화시키는 역할을 할 수 있다. 또한 상기 FMN은 다른 계면활성제에 비해 단일벽 및 다중벽 탄소나노튜브, 그래핀 및 육각형 질화붕소와 같은 다양한 나노 물질과의 우수한 친화성을 가지며, 분산제로 사용될 수 있다. 상기 FMN의 콜로이드 분산성을 이용하여 박막 트랜지스터, 투명 전도막, 광촉매 및 열전과 같은 다양한 분야로의 응용이 가능하다.

[0035] 특히 상기 FMN은 다음의 세 가지 주요 추진력에 의해 탄소나노튜브 표면 상에 나선형으로 코팅될 수 있다. 첫째로, 방향족 이소알록사진 고리와 그래핀 측벽 사이의 동심 π - π 상호 작용이 있고, 둘째로 역평행 나선형으로 감싼 이소알록사진 리본에 인접한 우라실 모이어티 사이의 4중 수소 결합(H-결합)이며, 셋째로 분산의 콜로이드 안정성을 유지하는 음이온성 포스페이트기로 인해 나선형 코팅을 유도할 수 있다. 또한 상기 FMN(flavin mononucleotide)은 d-리비틸 포스페이트 사슬이 열처리에 의해 N-펜타디에닐기로 변형될 수 있으며, 상기 폴리아미드계 고분자 수지와 매우 우수한 혼화성을 가져 상기 탄소나노튜브를 상기 폴리아미드계 고분자 수지에 균일하고 고르게 밀링하여 전기전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0036] 상기 분산용액의 용매는 물일 수 있다.

[0037] 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 초음파, 볼 밀(ball mill) 또는 밀링을 이용한 분산 방법을 이용할 수 있고, 바람직하게는 볼 밀을 이용할 수 있다.

[0038] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계에서 상기 1차 열처리는 계면활성제의 친수성 특성을 갖는 측쇄를 상기 폴리아미드계 고분자 수지와와의 호환성을 향상시키기 위해 부분 분해를 촉진하기 위해 수행될 수 있다. 상기 1차 열처리는 400 내지 600 °C에서 1 내지 4 시간, 바람직하게는 420 내지 510 °C에서 1.5 내지 3 시간, 가장 바람직하게는 430 내지 470 °C에서 1.8 내지 2.2 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 1차 열처리의 온도가 400 °C 미만이거나 열처리 시간이 1 시간 미만이면 상기 이소알록사진 유도체의 측쇄에서 인산기와 수산화기가 충분히 제거되지 않을 수 있고, 반대로 600 °C 미만이거나 4 시간 미만이면 탄소나노튜브의 표면 상에 결합된 이소알록사진 고리가 산화될 수 있다.

[0039] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 제조하는 단계에서 상기 폴리아미드계 고분자 수지는 내열성, 내화학적, 내마모성, 성형성, 윤활성 등이 우수한 고분자로서, 주쇄의 아미드기를 조절하여 물리적 특성을 제어할 수 있다. 상기 폴리아미드계 고분자 수지의 구체적인 예로는 폴리아미드 6, 폴리아미드 66 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 폴리아미드 6일 수 있다. 특히, 카프로락탐의 개환 중합에 의해 제조된 상기 폴리아미드(polyamide, PA) 6은 상대적으로 낮은 용점(즉, 220 °C)을 가져 제조가 용이한 이점이 있다.

[0040] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계는 자일렌 용액에 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물을 투입한 후 2차 열처리함으로써 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 복합 생성물 내 폴리아미드 수지가 자일렌 용액에 의해 부분적으로 용해되면서 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 코팅되어 계층적 구조를 형성할 수 있다.

[0041] 특히 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 인장강도 등의 기계적 강도를 높게 유지하는 동시에 전기전도도를 크게 향상시킬 수 있다.

[0042] 탄소나노튜브 사이의 접합부에서 전기적 손실이 발생한다는 점에서 탄소나노튜브를 이용해 만들어진 채널의 전기전도 특성은 단위 거리동안 얼마나 적은 탄소나노튜브간의 접촉으로 이루어져 있는지가 가장 중요하다. 이로 인해 탄소나노튜브가 소자 및 고분자 내에서 배향성 있게 배치된 구조를 만들고자 하였다. 본 발명에서는 상기 폴리아미드계 고분자 수지를 포함하는 고분자 매트릭스 내에서 형성된 3차원 단사정계 결정구조가 높은 전기전도성을 달성할 수 있었던 핵심 요소임을 확인하였다. 만일, 이러한 독특한 3차원 단사정계 결정구조가 이루어지지 않을 경우 탄소나노튜브 간의 접촉에서 기인하여 전기전도성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

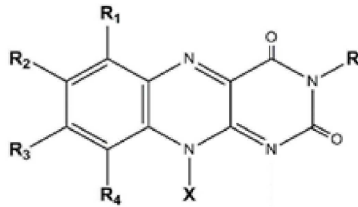
[0043] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하는 단계에서 2차 열처리는 85 내지 120 °C에서 10 내지 90 분, 바람직하게는 90 내지 110 °C에서 20 내지 50분, 가장 바람직하게는 95 내지 105 °C에서 25 내지 35분 수행할 수 있다. 상기 2차 열처리의 온도가 85 °C 미만이거나, 열처리 시간이 10분 미만이면 자일렌 용액에 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 제대로 용해되지 않아 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 형성할 수 없다. 반대로 120 °C 초과이거나, 90분 초과이면 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 지나치게 용해되어 나노복합체의 고체 구조를 형성할 수 없고, 복합체 내에 형성된 3차원 단사정계 구조가 붕괴되어 특정한 결정 방향성 없이 응집된 복합체가 형성될 수 있다.

- [0044] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 1 내지 12 중량%, 바람직하게는 3 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 함량이 1 중량% 미만이면, 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 전기전도도가 저하되어 기대 수준에 미치지 못할 수 있고, 반대로 12 중량% 초과이면 더 이상의 향상된 전기전도도를 기대할 수 없으며, 인장강도의 기계적 물성이 급격하게 저하될 수 있다.
- [0045] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어질 수 있다.
- [0046] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법에 있어서 하기 8가지 조건들을 달리하여 제조된 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 필름을 제조하였다. 상기 제조된 전자과 차폐 필름의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였고, 전기전도도를 측정하였다.
- [0047] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 8 조건을 모두 만족하였을 때 필름 표면이 단사정계 결정구조가 그대로 유지되었고, 결함 또는 미세 균열 등이 발생하지 않았으며 매끄러운 표면 구조를 가지는 것을 확인하였다. 또한 전기전도도를 측정한 결과 130 S/m 이상의 높은 수치를 나타내었다.
- [0048] ① 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes)이고, ② 상기 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide)이고, ③ 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 볼 밀을 이용한 분산방법을 이용하고, ④ 상기 1차 열처리 430 내지 470 $^\circ\text{C}$ 에서 1.8 내지 2.2 시간 동안 수행하고, ⑤ 상기 2차 열처리 95 내지 105 $^\circ\text{C}$ 에서 25 내지 35분 동안 수행하고, ⑥ 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 표면 상에 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것이고, ⑦ 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 5 내지 10 중량%를 포함하고, ⑧ 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어진 것일 수 있다.
- [0049] 다만, 상기 8가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 필름 표면에 결함 및 미세 균열이 발생하였으며, 폴리아미드 수지와 탄소나노튜브 간의 계면 접착성 좋지 않아 이로 인해 전기전도도가 80 S/m 이하로 급격하게 저하됨을 확인하였다.
- [0050] 도 1은 본 발명에 따른 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도와 dFMN-MWNT 분말을 나타낸 것이다. 상기 도 1의 (a) 및 (b)를 참조하면, 수용성 계면활성제인 FMN은 MWNT의 균일한 분포화를 위해 혼합되었다. 구체적으로 1 시간 동안 FMN 수용액에서 직경 11 nm의 MWNT를 볼 밀링함으로써 MWNT를 포함한 검은색 슬러리를 형성하고, 이를 여과한 후 동결 건조하여 흑색 분말 형태의 FMN-MWNT를 수득하였다. 이때, 재결속(Debundling) 과정에서 FMN의 방향족인 이소알록사진(isoalloxazine) 고리는 MWNT를 나선형으로 코팅되고 방사형으로 분포된 음이온인 d-리비틸 포스페이트(d-ribityl phosphate)기의 반발에 의해 우수한 콜로이드 음이온 분산성을 갖는 변형된 FMN-MWNT를 형성하였다. 상기 FMN 측쇄의 d-리비틸 포스페이트기는 MWNT의 분산성을 위해 반발력으로 작용하지만, 친수성 특성을 가져 폴리아미드계 고분자 내 소수성 메틸렌 사슬과는 호환되지 않는다. 이에 상기 폴리아미드 수지와 호환되는 변형된 형태의 dFMN-MWNT를 형성하기 위해 공기 분위기 하에서 450 $^\circ\text{C}$ 에서 1차 열처리(annealing)하여 극성이 높고 음으로 하전된 FMN 측쇄의 부분 분해를 촉진하여 d-리비틸 포스페이트기를 N-펜타디에닐기로 변형된 이소알록사진 형태(dFMN)를 생성하게 되고, 상기 MWNT와 이소알록사진 고리(주황색)의 구조는 그대로 유지된다. 이러한 구조는 후술하는 AFM 분석을 통해 상기 dFMN-MWNT에서 dFMN의 나선형 랩핑(wrapping)이 주기적 평균 1 nm 높이로 코팅된 것을 확인하였다.
- [0051] 상기 도 1의 (c) 및 (d)를 참조하면, 상기 폴리아미드 수지(PA)에 상기 dFMN-MWNT를 1, 3, 5 및 10 중량%로 혼합하여 250 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 용융 압출 공정을 수행하고, 자일렌 용액을 이용하여 열처리함으로써 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체 내에 형성된 단사정계 dFMN-MWNT 계층구조 및 새로운 PA 결정구조를 보여준다. 이후 핫 프레스를 사용하여 전기 및 기계 측정을 위해 두께가 90 내지 405 μm 인 나노복합 시트를 형성하였다. 상기 도 1의 (d)에 표시된 사진에서 확인할 수 있듯이 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 색상은 dFMN-MWNT의 함량이 증가함에 따라 미색에서 검정색으로 바뀌는 것을 보여준다. 이를 통해, 본 발명에 따른 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체는 고온 자일렌 용액 처리를 통해 MWNT 표면의 dFMN 결사슬에 결합되어 새로운 PA 단사정계 구조를 가지며, 이로부터 유도되어

형성된 dFMN-MWNT 단사정계 계층구조를 보여준다.

[0052] 한편, 본 발명은 폴리아미드계 고분자 수지; 및 상기 폴리아미드계 고분자 수지에 분산되고, 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브;를 포함하고, 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 표면 상에 상기 폴리아미드계 고분자 수지가 결정화되어 3차원 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지는 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제공한다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] (상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.)

[0056] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 표면에 결합된 계면활성제가 열처리에 의해 이소알록사진 유도체로 변형된 것일 수 있다.

[0057] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 총 함량에 대하여 1 내지 12 중량%, 바람직하게는 3 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 내 폴리아미드는 스침각 x선 회절(GIXRD) 분석 결과 α 위상각(90°)에서 58 내지 62 결정분율%, 준결정(mesomorphic) β 위상각(64° 내지 66°)에서 25 내지 32 결정분율% 및 γ 위상각(90°)에서 1.9 내지 2.3 결정분율%를 가지는 다결정체 형태로 이루어질 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명은 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.

[0060] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 충분한 전기전도도를 가짐으로써 전기전자 제품 하우징, 고강도 섬유 재료 등의 다양한 용도에 적용 가능하며, 경량소재, 고강도 소재, 기능성 소재의 제조가 용이하다. 바람직하게는 상기 성형품은 전자파 차폐 필름, 터치스크린 필름, 구조재 또는 포장재일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가장 바람직하게는 상기 성형품은 전자파 차폐 필름 또는 터치스크린 필름일 수 있다.

[0061] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] 실시예 1 내지 4: 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT 제조

[0063] [구성성분]

[0064] MWNT(직경: 약 11 nm, 길이: < 40 μ m)는 LG 화학(대한민국 대준)에서 구입하였고, FMN의 모노-나트륨염 형태는 순도가 93% 이상인 제품으로 TCI(대한민국 서울)에서 구입하였다. PA는 효성 케미칼에서 구입한 것으로, 상대 점도가 2.53이고, 475 $^\circ$ C의 H_2SO_4 에 용해되는 특성이 있다. 전기 저항이 18 M Ω 이상인 탈이온수(DI)는 모든 실험에 사용되었다.

[0065] (1) dFMN-MWNT 제조

[0066] 300 mL 물에 10.0 g의 MWNT와 8.0 g의 FMN의 혼합물을 2 부피%의 지르코니아 볼(직경 = 5 mm)을 사용하여 50 Hz의 진동 주파수에서 1 시간 동안 밀링하여 흑색 슬러리를 생성하였다. 생성된 흑색 슬러리를 Buchner 깔때기와 물 순환 흡인기(Eyela A-3S, USA)를 사용하여 진공 여과하였다. 얻어진 흑색 FMN-MWNT 고형물을 탈이온수로 여러 번 세척하여 결합되지 않은 FMN을 제거 및 회수하고 동결 건조하여 FMN-MWNT 분말을 수득하였다. 그 다음 상기 FMN-MWNT 분말을 석영 관형 반응기에 넣고 공기 중에서 450 $^\circ$ C의 온도로 2 시간 동안 1차 열처리하여 N-펜타디에닐이소알록사진(N-pentadienyl isoalloxazine)을 함유하는 dFMN-MWNT를 수득하였다. 수득된 dFMN-MWNT 내 MWNT의 평균길이는 700 nm였다.

- [0067] (2) 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT 제조
- [0068] 회전이축 용융 압출기(LME-230, Dynisco Instruments, MA, USA)를 사용하여 250 °C의 배럴 온도와 60 rpm의 스크류 속도로 폴리아미드 6(PA) 수지에 각각 dFMN-MWNT를 1, 3, 5 및 10 중량%로 혼합하여 PA-dFMN-MWNT-1(실시예 1), PA-dFMN-MWNT-3(실시예 2), PA-dFMN-MWNT-5(실시예 3) 및 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4)을 각각 제조하였다. 최종 시편은 예열 및 압축 공정에서 250 °C에서 작동하는 핫프레스 기계(Carver Inc., IN, USA)를 사용하여 90 내지 405 μ m 두께의 박막을 형성한 후 40 °C로 냉각하여 수득하였다. 그 다음 p-자일렌 용액에 상기 PA-dFMN-MWNT를 담근 후 100 °C에서 30 분 동안 2차 열처리 반응시켜 고온에서 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체를 제조하였다.
- [0069] **비교예 1: 자일렌 미처리된 PA-dFMN-MWNT의 제조**
- [0070] p-자일렌 용액으로 2차 열처리하는 공정을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT를 제조하였다.
- [0071] **실험예 1: dFMN-MWNT의 AFM 및 TGA 분석**
- [0072] 상기 실시예 1에서 제조된 dFMN-MWNT에 대하여 표면구조 및 dFMN 함량을 분석하기 위해 AFM 및 TGA 분석을 실시하여, 그 결과는 도 2 및 3에 나타내었다.
- [0073] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 dFMN-MWNT의 AFM 높이 이미지이다. 상기 도 2를 참조하면, Si 웨이퍼 상에 형성된 dFMN-MWNT는 MWNT 표면 상에 이소알록사진 모이어티가 나선형 구조로 코팅된 것을 확인하였다. 이때 상기 이소알록사진 모이어티는 1 nm의 두께를 형성하는 것을 알 수 있었다. 이는 상기 dFMN-MWNT의 d-리비틸 포스페이트(d-ribityl phosphate)에서 관찰된 평균 2 nm의 높이와 대조되었다.
- [0074] 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 dFMN-MWNT에 대하여 (A) FMN(black), dFMN(red) 및 해당 파생물의 TGA 그래프와 (B) 사전 1차 열처리된 MWNT(black), dFMN-MWNT(red) 및 해당 파생물의 TGA 그래프이다. 상기 도 3에서 녹색 화살표와 점선은 N-펜타디에닐기 측쇄에 의한 중량 손실의 중간점 근처 온도(524 °C)를 나타내며, dFMN-MWNT의 dFMN 함량에 근접하는데 사용된 온도를 나타내었다. 상기 도 3을 참조하면, 열중량분석(TGA)의 결과에서 FMN이 290 °C 및 450 °C에서 무게 손실을 나타내었다. 이와 대조적으로, 상기 dFMN이 350 °C 이하에서는 변하지 않지만 N-펜타디에닐기 결사슬을 갖는 이소알록사진에서 결사슬이 분해됨으로써 제거된 이소알록사진으로 분해되어 524 °C에서 21 중량%의 중량 손실이 발생하는 것을 보여준다. 계산된 중량 손실(즉, 20.9 중량%)과 잘 일치하는 이러한 변화는 dFMN의 96.6 중량%가 상기 dFMN-MWNT에 남아 있으며 상기 dFMN-MWNT에는 16.3 중량%의 dFMN이 포함되어 있음을 의미하였다.
- [0075] **실험예 2: PA-dFMN-MWNT의 SEM 분석**
- [0076] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT의 높은 σ 값의 기원에 대한 정보를 확인하기 위해 SEM 분석을 실시하여 표면 형태를 확인하였으며, 그 결과는 도 4 내지 6에 나타내었다.
- [0077] 도 4는 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-1(a, b), PA-dFMN-MWNT-5(c, d), PA-dFMN-MWNT-10(e, f)의 SEM 이미지이다. 상기 도 4에서 노란색 점선 영역은 dFMN-MWNT가 풍부한 도메인을 나타낸다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 PA-dFMN-MWNT-1(A)의 경우 표면이 PA 매트릭스로 이루어지고, dFMN-MWNT가 PA 매트릭스 내에 고르게 퍼지지 못하고 국소적으로 응집된 흰색의 MWNT 농축 도메인(노란색으로 둘러싸인 영역으로 표시됨)이 상기 PA 매트릭스에 분포되어 있음을 보여준다. 또한 상기 도 4의 PA-dFMN-MWNT-1(B)은 SEM 이미지 결과에서는 흰색 도메인에 약 100 nm의 균일한 직경을 가지는 PA-MWNT 스타드(studs)가 포함되어 있음을 보여 준다. 상기 MWNT의 직경을 고려할 때, 이는 ca. 45 nm 두께의 PA 매트릭스는 용융 압출 동안 외장 코어 구조 방식으로 MWNT 표면을 코팅되었다. 이는 상기 dFMN-MWNT의 dFMN이 PA에 대한 우수한 접착성을 보여주는 것이며, 기존의 접착성이 없는 경우에는 나노 복합체 표면에서 튀어 나온 MWNT만 보였다. 또한 더 높은 MWNT 함량을 포함하는 상기 PA-dFMN-MWNT-5(c, d) 및 PA-dFMN-MWNT-10(e, f)의 표면 SEM 이미지를 살펴보면 '산호(coral)'와 같은 MWNT 특징이 있고 나노 복합체가 거시적 연속상(macroscopic continuous phase)을 이루는 것을 알 수 있었다.
- [0078] **실험예 3: PA-dFMN-MWNT의 전기적 특성 분석**
- [0079] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT의 전기적 특성을 확인하기 위해 발광 다이오드(LED)에 4.5V AA 배터리를 직렬로 연결시켜 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.
- [0080] 도 5는 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10 나노복합체를 이용한 전기전도도(σ) 측정과 관련된

여, (A) LED, 4.5V AA 배터리 및 PA-dFMN-MWNT-10으로 구성된 회로 사진, (B) 상기 dFMN-MWNT의 함량 증가에 따른 PA-dFMN-MWNT를 포함하는 회로에서의 LED 사진(1/250 초의 셔터 속도를 사용하여 촬영), (C) PA-dFMN-MWNT-1(실시예 1), PA-dFMN-MWNT-3(실시예 2), PA-dFMN-MWNT-5(실시예 3) 및 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4)와 기존의 폴리머 기반 MWNT 복합체들의 전기전도도(σ) 값을 비교한 그래프이다.

[0081] 상기 도 5의 (A) 및 (B)를 참조하면, 전기전도도 연구 결과로 dFMN-MWNT의 함량이 증가함에 따라 상기 PA-dFMN-MWNT 나노복합체 시트의 전기전도도(σ) 값이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 나노 복합체가 4.5V AA 배터리에 연결된 발광 다이오드(LED)에 직렬로 연결된 실험에서 비롯되었다. 상기 도 5 (B)의 사진을 통해 알 수 있듯이 시스템의 LED 광 강도는 나노 복합체에서 상기 dFMN-MWNT의 함량이 증가함에 따라 점진적으로 더 강해지는 것을 확인하였다.

[0082] 상기 도 5의 (C)에서 오차 막대는 3회 반복하여 개별 측정된 후 표준 편차로 얻은 수치이며, 음영 부분은 다양한 용도로 사용된다. 상기 도 5의 (C)에서 4-프로브 전기전도도를 측정된 결과, 전자기 차폐 애플리케이션에 적합한 상기 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4)의 경우 최대 $104 \square 6 \text{ S/m}$ 에 도달하는 전기전도도 값을 보였으며, dFMN-MWNT의 함량이 증가할수록 전기전도도 역시 증가함을 보여주었다. 이러한 전기전도도 값은 폴리에테르이미드(PEI), PEI-PFO, PA, PA/ABS, 에폭시 수지, 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트)(PE-co-PVA) 및 폴리카보네이트(PC)를 포함한 다양한 폴리머 기반 MWNT 나노 복합체와 비교하여 거의 10 배 더 높은 수치임을 알 수 있었다. 또한 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 전기전도도는 유사한 MWNT 함량을 갖는 PA 기반 나노 복합체의 전기전도도 보다 2 배 더 높았다. $\sigma > 100 \text{ S/m}$ 를 갖는 나노 복합체가 기존에 개발되었으나, 벌크 형태의 나노 복합체인 PA-dFMN-MWNT-10과는 다르게 기존 나노 복합체는 표면 코팅 또는 전도성 이온성 액체를 추가하여 형성되었다.

[0083] 실험예 4: PA-dFMN-MWNT의 SEM 및 OM 분석

[0084] 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 PA 매트릭스와 dFMN-MWNT의 구조적 네트워크를 확인하기 위해 SEM 및 광학 현미경(OM)을 이용하여 이미지를 분석하였다. SEM 이미지의 FT 처리는 $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 영역에서 수행되었고, 그 결과는 도 6 내지 11에 나타내었다.

[0085] 도 6은 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 (A) 고온 자일렌 처리 후 dFMN-MWNT-10 상의 결정성 PA의 개략도, (B) 고온 자일렌 처리 후 나노 복합체 표면의 OM 이미지(삽입: 처리 전 나노 복합체의 이미지), (C) 저배율 및 (D) 고배율의 단사정계 MWNT 네트워크의 SEM 이미지(삽입: (C)의 선택한 영역(빨간색 대시)의 FT 이미지), (E) 미세 균열 영역에서 PA 코팅된 dFMN-MWNT(노란색 화살표) 및 노출된 dFMN-MWNT(흰색 화살표)의 SEM 이미지이다.

[0086] 도 7은 상기 실시예 4의 PA-dFMN-MWNT-10을 제조하기 위해 사용된 dFMN-MWNT의 각각 다른 배율로 분석한 SEM 이미지이다.

[0087] 도 8은 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10과 비교를 위해, dFMN-MWNT가 없는 순수한 PA의 (A) 저배율 및 (B) 고배율 OM 이미지와 고온 자일렌 처리된 PA의 (C) 저배율 및 (D) 고배율 OM 이미지이다.

[0088] 상기 도 6 내지 8을 참조하면, 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 노출 표면이 일반적으로 초격자 구조의 존재와 관련된 간섭 패턴을 나타내었다. 특히 고온 p-자일렌 처리 전 PA-dFMN-MWNT-10의 표면과 자일렌 처리된 PA는 고온 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT-10과 유사한 간섭 패턴을 나타내지 않았다는 점에서 이러한 간섭 패턴이 dFMN-MWNT 존재에 기인하며, PA 매트릭스 내부에 형성된 dFMN-MWNT가 초격자 구조를 형성하였음을 알 수 있었다. 또한 상기 도 6의 (C)에 제공된 SEM 이미지에는 고온 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT-10이 단층으로 패킹된 dFMN-MWNT 구조가 형성되어 있음을 보여 주었고, 이는 상기 도 7의 dFMN-MWNT에서 특정한 초격자 구조를 형성하지 않은 채 개별화된 MWNT의 얇은 텍스처와 뚜렷하게 대조되었다.

[0089] 또한 상기 도 6의 (D) 및 (E)를 참조하면, 상기 dFMN-MWNT의 경우 표면에 PA가 코팅되어 계층적 구조로 이루어짐을 나타내었고, 상기 PA 매트릭스에 dFMN-MWNT가 단사정계 배열로 네트워크 구조가 형성된 것을 알 수 있었다.

[0090] 도 9는 고온 자일렌 처리 후 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 단사정계 배열을 갖는 dFMN-MWNT에 대해 (A) 낮은 배율의 SEM 이미지와 (A)의 점선 상자로 표시된 선택한 영역의 (B-E) 해당 FT 이미지, (F) 고배율 SEM 이미지 및 (G) 해당 FT 이미지이다. 상기 도 9에서 (A)와 (F)는 동일한 그림이며 MWNT 네트워크의 위치 의존적 단사정계 모양을 보여주기 위해 복사되었다.

[0091] 상기 도 6의 (C), (E) 및 도 9를 참조하면, 상기 PA-dFMN-MWNT-10가 약 33 내지 34 nm의 두께와 64도의 각도에

서 PA가 코팅되어 계층적 구조를 보여주는 것을 알 수 있었다. 다른 표면 영역에서도 33 내지 46 nm 및 64 내지 83nm의 각도에서 스팟 간격으로 단사정계 격자 간격을 표시하였다. 이러한 유형의 MWNT의 단사정계 패킹은 기존의 PA-MWNT 나노 복합체에서는 발생하지 않았다. 특히 이러한 구조적 이방성은 수직 및 수평 방향에서 전기전도도(σ) 차이를 유발하였다. 2-프로브 방법으로 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 이방성 전기전도도 측정을 수행했을 때 수직 전기전도도는 수평 전기전도도 보다 약 1.7 배 높으며, 약간 이방성 전기전도도를 나타내었다.

[0092] 도 10은 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 (A) 저배율, (B 내지 D) 중간배율 및 (E 및 F) 고배율로 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT의 미세 균열에 대한 SEM 이미지이다. 상기 도 6의 (E) 및 도 10을 참조하면, 균열 영역의 확대 이미지를 확인한 결과 dFMN-MWNT의 표면이 PA로 덮여 있음을 보여 주었다. 이 영역에서 상기 dFMN-MWNT는 ca. 직경 11 nm이고, 길이 방향을 따라 두껍고 울퉁불퉁한 구조를 나타내었다.

[0093] 도 11은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10와의 비교를 위해, dFMN-MWNT가 없는 순수한 PA의 (A) 고온 자일렌 처리 전 PA 매트릭스 표면과 (B) 고온 자일렌 처리 후 PA 매트릭스 표면의 SEM 이미지이다. 상기 도 11을 참조하면, 고온 자일렌 처리 유무에 관계없이 dFMN-MWNT가 없는 순수한 PA 시료에서는 매트릭스 표면에 PA-dFMN-MWNT-10에서 관찰된 것과 같은 단사정계 패턴(monoclinic pattern)이 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 상기 dFMN-MWNT가 PA와 혼합되어 있는 경우에 한하여 매질의 PA로 인한 결정성이 유도되어 MWNT의 단사정계 패턴의 결정구조가 형성된 것임을 의미하며, 고온 자일렌 처리를 통해 무정형 PA가 용해되어 제거된 후에도 대부분의 dFMN-MWNT 표면에 PA가 래핑되어있다는 점에서 상기 dFMN-MWNT의 표면에 흡착된 PA가 용매 저항성이 더 높고, 상기 도 6의 (A)에서 색으로 구분된 dFMN-MWNT와 상호 작용하지 않는 PA 매트릭스와는 다른 결정 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

[0094] 실험예 5: PA-dFMN-MWNT의 HRTEM 분석

[0095] 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 dFMN-MWNT에서 단사정계 결정구조의 PA 존재를 확인하기 위해 고해상도 TEM(HRTEM) 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 12 및 13에 나타내었다.

[0096] 도 12는 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT 주변에 형성된 PA 다결정체(polymorph)로 (A) 표면 HRTEM 이미지, (B 내지 D) 노란색, 녹색 및 보라색 영역에 해당하는 dFMN-MWNT 주변에서의 PA의 다양한 다결정체를 확대한 HRTEM 이미지(삽입: FT 이미지)이다.

[0097] 도 13은 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN-MWNT 주변의 PA 다결정체에 대한 HRTEM 이미지와 노란색 및 빨간색 영역에 대한 선택 영역 FT 패턴 이미지이다.

[0098] 상기 도 12 및 13을 참조하면, 상기 dFMN-MWNT(화살표)의 벽 간격이 MWNT와 일치하는 0.37 nm의 벽 간격을 가지며, PA가 dFMN-MWNT (노란색 영역) 근처에 단사정계 결정구조사 형성되어 있음을 보여 주었다. 상기 도 12의 (B) 및 삽입 이미지에는 단위 셀이 단사정계이며 ca 13.7 Å x 10.2 Å (포함 각도 63°)의 치수를 가지는 것을 확인하였다. 이와 유사하게, 단사정계 단위의 한 세그먼트에 대한 두 배값 (즉, 각도가 67.6°인 14.0 Å x 19.7 Å) 및 더 작은 단사정계 단위 셀 (즉, 각도가 57.5°인 9.6 Å x 8.6 Å)과 같은 다른 단위 셀이 MWNT 근처에 존재하는 것을 보여준다. 또한 상기 도 13을 참조하면, 다른 단사정계 다결정체는 9.0 Å x 7.7 Å에서 20.9 Å x 14.8 Å까지 각각 56.3°에서 83.7°의 각도를 포함하는 단위 셀이 존재하는 것을 보여준다. 이는 PA의 상당한 결정성 다결정체가 dFMN-MWNT와 상호 작용할 때 발생하는 것을 보여준다.

[0099] 실험예 6: PA-dFMN-MWNT의 GIXRD 분석

[0100] 상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 MWNT 근처의 PA 다결정체를 확인하기 위해 스침각 x선 회절(grazing-incident X-ray diffraction, GIXRD) 분석을 실시하였고, 그 결과는 표 1, 2 및 도 14에 나타내었다.

[0101] 도 14는 상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10의 다결정체로 (A) PA 단독 (상단), PA-dFMN-MWNT-10(비교예 1) (중간) 및 고온 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4) (하단)의 GIXRD 패턴, (B) PA의 α 형태(왼쪽) 및 PA-dFMN-MWNT-10의 MWNT에서 파생된 α , NT- α 및 NT- α' 상(오른쪽)의 평면도, (C) dFMN-MWNT 주변의 PA 다결정체 구조도이다. 상기 도 14의 (A)에서 피크는 색상 코딩된 Voight 피팅을 사용하여 분리되었다(분홍색, 회색, 주황색, 파란색 및 빨간색은 각각 α , 준결정 β , γ , NT- α' 및 NT- α 의 반사를 나타냄). 별표로 표시된 피크는 스테인리스 스틸 마운트에서 비롯되었다.

[0102] 상기 도 14를 참조하면, MWNT 근처의 PA 다결정체가 PA 단독의 다결정체와 다르다는 것을 확인하였다. 상기 도 14의 (A) 상단 패턴에는 PA 단독의 GIXRD 패턴이 표시되는데, Voigt 피팅으로 얻은 분리된 회절 패턴은 PA의 두

가지 주요 다결정체 (즉, α 및 γ)가 공존함을 보여 주었다. 이들은 산란 벡터 $q = 14.30$ 및 16.79 nm^{-1} (분홍색)에서 특징적인 피크로 식별되며, 단사정계 단위 셀을 사용한 α 위상의 각 (200) 및 (002)/(202) 회절에 해당함을 보여준다.

[0103] 또한 다른 산란 벡터는 $q = 15.48 \text{ nm}^{-1}$ (주황색)에서 발생하며 이는 γ 상 (의사-육각형)의 (002) 회절과 관련되었다. 아미드 결합의 평행 사슬 배열에서 H 결합을 겪는 PA는 γ 상을 유발하는 반면 반평행 사슬 배열에서 H 결합은 α 형태를 나타내었다. 또한 $q = 15.21 \text{ nm}^{-1}$ 에서 넓은 회절 피크가 관찰되었는데, 이는 α 와 γ 상 사이의 H-결합 중간체와 관련된 PA의 중간형 (또는 반결정질) β 형태를 나타내었다.

[0104] PA가 단독으로 존재하는 사례와 달리, dFMN-MWNT이 포함된 PA-dFMN-MWNT-10 (도 14의 (A) 가운데 패널)과 이를 고온 자일렌 처리한 사례 (도 14의 (A) 하단 패널)에서는 공통적으로 PA의 α 결정구조와 유사한 새로운 피크들이 관찰되었으며, 이를 각각 NT- α (빨간색)과 NT- α' (파란색)으로 지칭하였다.

[0105] 하기 표 1은 상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 GIXRD 분석 결과에 따른 산란 벡터(q), 결정밀도(ρ) 및 결정분율(%)을 각각 나타낸 것이다.

표 1

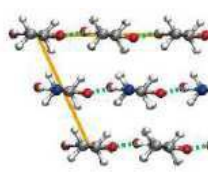
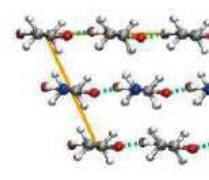
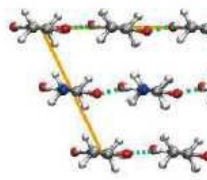
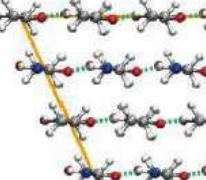
구분	Polymorphs	PA-based phase				MWNT-induced PA phase			
		α	β	γ		NT- α	NT- α'		
	Reflection (hkl)	(200)	(002)/(202)	-	(020)	(200)	(002)/(202)	(200)	(002)/(202)
대조군 (PA only)	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	14.30	16.79	15.21	15.48				
	Relative area (a.u.)	115640	95676	54073	21263	-	-	-	-
	Area/unitcell (\AA^2)	72.62		-	-	-	-	-	-
	# of repeat unit/unitcell	8		-	-	-	-	-	-
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1.2		-	-	-	-	-	-
	Crystalline fraction (%)	73.7		18.9	7.4				
비교예 1 (PA-dFMN-MWNT-10)	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	14.23	16.91	15.98	15.45	13.16	15.00	9.96	11.95
	Relative area (a.u.)	50049	85866	112099	4666	4940	2784	8140	7504
	Area/unitcell (\AA^2)	72.36		-	-	88.96		145.89	
	# of repeat unit/unitcell	8		-	-	8		18	
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1.21		-	-	0.98		1.34	
	Crystalline fraction (%)	49.2		40.6	1.7	2.8		5.7	
실시예 4 (p -xylene treated PA-dFMN-MWNT-10)	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	14.24	16.91	15.94	15.53	13.16	15.05	9.99	11.96
	Relative area (a.u.)	56707	101013	74418	5467	4104	5101	5466	7477
	Area/unitcell (\AA^2)	72.28		-	-	88.67		145.31	
	# of repeat unit/unitcell	8		-	-	8		18	
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1.21		-	-	0.98		1.35	
	Crystalline fraction (%)	60.7		28.7	2.1	3.5		5.0	

[0106] [0107] 상기 표 1을 참조하면, 강화된 H-결합으로 인해 α 상은 상온에서 우세하고 가장 안정적인 결정상임을 확인하였고, α 상의 면적 비율을 기준으로 다른 결정질 및 반결정질상을 넘어 한 영역에 대하여 74%로 존재하는 것을 알 수 있었다. α 상의 단위 셀 (즉, $a = 9.71 \text{ \AA}$, $c = 8.27 \text{ \AA}$, $\beta = 64.8^\circ$)은 기존 연구 결과(즉, $a = 9.56 \text{ \AA}$, $c = 8.01 \text{ \AA}$, $\beta = 67.5^\circ$)와 잘 일치하는 단사정계 단위인 것을 확인하였다. 상기 PA-dFMN-MWNT-10(실시예 4)에는 14.23 및 16.91 nm^{-1} 에서 PA 피크의 주요 특성 피크와 함께 9.96 및 11.95 nm^{-1} (NT- α' , 파란색), 13.16 및

15.00 nm⁻¹ (NT- α , 빨간색)에서 두 쌍의 추가 피크가 포함되었다.

[0108] 하기 표 2는 상기 실시예 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT-10에 대하여 GIXRD 분석 결과에 따른 측정 및 계산된 d 간격에서 최소 오차(minimum errors)를 갖는 격자 매개 변수를 나타낸 것이다.

표 2

대조군(PA only)					실시예 4(PA-dFMN-MWNT-10)														
a phase					a phase				NT- α phase				NT- α' phase						
																			
Lattice parameters (monoclinic)					Lattice parameters (monoclinic)				Lattice parameters (monoclinic)				Lattice parameters (monoclinic)						
Lengths (Å)		Angles (°)			Lengths (Å)		Angles (°)			Lengths (Å)		Angles (°)			Lengths (Å)		Angles (°)		
a	9.7 ₁	a	90.0		a	9.7 ₄	a	90.0		a	10.62	a	90.0		a	13.88	a	90.0	
b	17.2 ₂	β	64.8		b	17.2 ₂	β	65.1		b	17.2 ₂	β	64.0		b	17.2 ₂	β	65.4	
c	8.2 ₇	γ	90.0		c	8.1 ₉	γ	90.0		c	9.3 ₂	γ	90.0		c	11.56	γ	90.0	
Reflection		Measured d spacing (Å)		Calculated d spacing (Å)	Reflection		Measured d spacing (Å)		Calculated d spacing (Å)	Reflection		Measured d spacing (Å)		Calculated d spacing (Å)	Reflection		Measured d spacing (Å)		Calculated d spacing (Å)
h	k	l			h	k	l			h	k	l			h	k	l		
2	0	0	4.393	4.391	2	0	0	4.416	4.417	2	0	0	4.776	4.773	2	0	0	6.307	6.310
0	0	2	3.743	3.741	0	0	2	3.715	3.714	0	0	2	4.189	4.188	0	0	2	5.256	5.255
2	0	2	3.743	3.741	2	0	2	3.715	3.716	2	0	2	4.189	4.187	2	0	2	5.256	5.255
Error		0.0015%			Error		0.0005%			Error		0.0016%			Error		0.0015%		

[0109]

[0110] 상기 표 2를 참조하면, 각 다결정체의 정확한 형태는 알려져 있지 않지만 계산된 치수를 갖는 단사정계 단위 셀을 가진 다결정체에서 두 쌍의 피크가 발생하는 것을 확인하였다. 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 α 상(도 14 (B)의 오른쪽 상단)은 PA 단독의 α 상과 비교하여 c축(도 14 (B)의 왼쪽)을 따라 약간 압축되었다. 또한, 상기 PA-dFMN-MWNT-10 (도 14 (A))과 관련된 두 개의 추가 다결정체는 훨씬 더 큰 단위 셀을 가지고 있으며, 이는 이전에 관찰되지 않은 dFMN-MWNT 유도 단사정계 NT- α' 및 NT- α 단계 (즉, $a = 13.88$ Å, $\beta = 65.4^\circ$ 및 $a = 10.62$ Å, $c = 9.32$ Å, $\beta = 64^\circ$).

[0111] 특히, 상기 HRTEM 결과에서 dFMN-MWNT가 존재하는 상태에서 NT- α' 및 PA와 같은 유사한 단사정계 단위 셀을 나타내었다(NT- α' 의 경우 도 11의 B, PA의 경우 도 11의 D). 이러한 상기 HRTEM 결과에서 관찰된 다른 단위 격자는 단위 격자 이질성을 설명하는 GIXRD 피크의 최대 절반에서 전체 너비를 고려할 때 합리적인 변화임을 확인하였다. 격자 매개변수 분석 결과를 기반으로 다결정체 간의 주요 차이점은 단위 셀의 PA 반복단위 수(즉, 18 대 8, 그림 5B 참조)와 그로 인한 패킹 밀도(ρ)이다. 두 개의 PA 반복 (즉, 17.24 Å)에 해당하는 유사한 b 값을 가정하여 결정된 상기 표 1에 주어진 계산된 ρ 값은 위상 밀도가 NT- α' (즉, 계산된 $\rho = 1.35$ g/cm³) α 및 NT- α 의 순서로 감소함을 의미하였다. 이러한 결과는 고온 자일렌 용매 처리 후 PA가 dFMN-MWNT의 표면에 남아 있음을 의미하였다.

[0112] 또한, 상기 도 14의 결과에 의하면, 준결정(mesomorphic) β 상은 나노 복합체에서 MWNT의 함량이 증가할 때 크게 증가하고 고온 자일렌(hot xylene) 처리에 의해 우선적으로 제거되었다. 예를 들어, PA는 결정질 및 반결정질 상 중 β 상이 19%만 포함되어 있는 반면 상기 PA-dFMN-MWNT-10 및 고온 자일렌 처리 유사체에서 β 상의 기여도는 각각 41% 및 29%이다.

[0113] 상기 dFMN-MWNT의 존재와 관련된 상기 나노 복합체의 결정도 함량을 평가하였다. 그 결과, 상기 PA-dFMN-MWNT-10이 각각의 NT- α' 및 NT- α 상의 5.7% 및 2.8%를 포함하고, 자일렌 처리된 PA-dFMN-MWNT-10에 유사한 상 함량

이 존재함을 보여 주었다(즉, 5.0% NT- α' 및 3.5% NT- α). 또한 주요 α 상(가령 (200))에서 회절 감소가 발생하였다. 이 감소는 A 축을 따라 MWNT에서 H-결합 PA 시트의 교란된 배열에서 비롯되며(도 14의 B), 이는 클레이(clay) 및 그래핀 옥사이드(graphene oxide)와 같은 충전제를 포함하는 다른 PA 나노 복합체에서 관찰되었다. FT 이미지에서 단사정계 MWNT 구조와 함께, 상기 GIXRD 결과는 네트워크로 연결된 MWNT 구조가 PA 매트릭스의 α 형태에서 유래함을 의미하였다. 이는 계층적 MWNT 구조가 매트릭스의 PA와 MWNT의 PA 간의 상호 작용에 의해 유도된다는 것을 의미하였다. 상기 HRTEM 및 GIXRD 실험 결과에서, 상기 도 14의 C에 표시된 바와 같이 상기 dFMN-MWNT가 결정 사슬 방향이 MWNT의 세로축에 수직인 단사정계 결정구조를 이루며, PA로 코팅된 계층적 구조를 시사하였다.

[0114] **실험예 7: PA-dFMN-MWNT의 FT-IR 분석**

[0115] 상기 실시예 1 및 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT에 대하여 FT-적외선(FT-IR) 분광법을 사용하여 H-결합 결정상을 확인하였고, 그 결과는 도 15에 나타내었다.

[0116] 도 15는 상기 실시예 1 및 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT의 라만 및 FT-IR 스펙트럼으로 (A) MWNT (검정색), dFMN-MWNT (빨간색), PA-dFMN-MWNT-1 (녹색) 및 PA-dFMN-MWNT-10 (파란색)의 정규화된 라만 스펙트럼(레이저 여기(excitation): 532 nm), (B) dFMN-MWNT (검은색), PA-dFMN-MWNT-10 (빨간색), PA-dFMN-MWNT-1 (녹색) 및 PA (파란색)의 정규화된 FT-IR 스펙트럼, (C) PA의 다결정체와 관련된 FT-IR 스펙트럼의 900-1050 cm^{-1} 범위를 나타낸 그래프이다. 상기 도 15에서 정규화는 3436 cm^{-1} 근처의 N-H 스트레칭 강도에 대해 수행되었고, 빨간색과 파란색 음영은 각각 dFMN-MWNT를 추가할 때 발생하는 밴드 강도의 증가 및 감소를 나타내었다.

[0117] 상기 도 15의 (A)를 참조하면, 높은 σ 값이 관찰되는 이유는 제조 시 형성되는 dFMN-MWNT에서 낮은 수준의 결함이 존재하기 때문이며, 1350, 1600 및 2700 cm^{-1} 에서 각각의 D, G 및 2D 밴드를 포함하는 MWNT (검정색), dFMN-MWNT (빨간색) 및 PA-dFMN-MWNT-10의 라만 스펙트럼을 분석하였다. 상기 D, G 및 2D 밴드는 각각 D 및 G 밴드의 결함, 흑연 밴드 및 오버톤(overtone)에 해당한다. 상기 MWNT에 결함이 도입되면 ca 1350 cm^{-1} 에서 D 밴드의 강도가 초기에 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 발명에서는 상기 순수 MWNT에 비해 상기 dFMN-MWNT 및 PA-dFMN-MWNT-10의 라만 스펙트럼은 G 밴드에 비해 D 밴드의 강도가 크게 증가하지 않음을 확인하였다. 상기 D 및 G 밴드의 최대 절반에서 전체 너비가 약간 증가하였다. 더욱이, 결함 밀도를 반영하는 D 및 G 밴드의 강도비가 모든 샘플에 대해 거의 동일(즉, 0.95)하게 유지되는 것은 볼 밀링 및 용융 압출 공정에도 상당한 수준의 MWNT 결함을 유발하지 않는 것을 알 수 있었다.

[0118] 상기 도 15의 (B)를 참조하면, 상기 PA (파란색), PA-dFMN-MWNT-1 (녹색), PA-dFMN-MWNT-10 (빨간색) 및 dFMN-MWNT (검정색)의 정규화된 FT-IR 스펙트럼이 표시되었다. 아마이드(amide)와 $(\text{CH}_2)_5$ 모이어티로 구성된 PA의 스펙트럼은 각각의 자유 NH 스트레칭, H-결합 NH 스트레칭, 아마이드(amide) I 및 II 밴드에 할당된 3436, 3325, 1639 및 1551 cm^{-1} 에서 신호를 포함한다. 또한 강력한 비대칭 및 대칭 CH 스트레칭 밴드가 각각 2925 및 2862 cm^{-1} 에 존재하였다. 특히, 상기 dFMN-MWNT의 함량 증가에 따라 상기 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 스펙트럼은 자유 NH 스트레칭 밴드(3436 cm^{-1})의 강도가 증가하고 H-결합 NH 스트레칭 밴드(3325 cm^{-1})의 강도가 감소하였다. 또한 1639 cm^{-1} 의 아마이드 I 밴드가 더 선명해졌다.

[0119] 특히 유리 아마이드(free amide) I 밴드에 할당된 1650 cm^{-1} 에서의 아마이드 I 밴드의 상향 주파수 숄더(up-frequency shoulder)의 강도가 현저하게 감소하는 반면, 나노 복합체에서 dFMN-MWNT의 함량이 증가함에 따라 1639 cm^{-1} 에서 H-결합 아마이드 I 밴드가 증가하였다. 마지막으로 1551 cm^{-1} 에서 아마이드 II 밴드의 강도가 증가하였다. 상기 dFMN-MWNT의 스펙트럼이 자유 N-H 스트레칭, 아마이드 I 및 II 밴드를 포함하는 것은 1차 열처리 동안 이소알록사진 고리가 MWNT에 남아 있음을 의미하였다. 게다가 이는 PA 사이의 사슬 간 H-결합이 나노 복합체 형성 시 일어나는 구조적 변화가 파괴되는 것을 의미하였다.

[0120] 또한 상기 도 15의 (C)는 900 내지 1050 cm^{-1} 범위의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과로 상기 PA-dFMN-MWNT-10에서 PA의 결정화 형태를 확인할 수 있었다. 913 및 1003 cm^{-1} 에서 γ 상과 관련된 특성 밴드는 나노 복합체의 스펙트럼에 없었다. 또한 상기 dFMN-MWNT(검은색)의 경우를 제외하고, 상기 PA-dFMN-MWNT-1 및 PA 스펙트럼에는 929, 950, 961 및 1028 cm^{-1} 에서 α 상 및 75, 974, 1074 및 1119 cm^{-1} 에서 β 형태에 대한 밴드가 포함되었다. γ

상에 해당하는 밴드가 거의 없다는 것은 상기 GIXRD 결과와 매우 일치하였다. 또한 α 상과 관련된 스펙트럼 영역의 여러 밴드들(926 및 958 cm^{-1})에서 약간 하향 주파수 이동이 발생하였다. 이 영역의 밴드는 아미드 굽힘 또는 CH_2 유닛의 각도 변형의 일반 모드에서 발생하였다. 기존 연구에서는 PA 다결정체에 대한 IR 스펙트럼의 이론적 계산 결과가 930 cm^{-1} 에서 α 상의 밴드는 고분자 사슬 규칙성에서 유래하는 반면 다른 밴드는 H 결합 매개 결정도의 결과임을 보여주었다. 이는 결정 사슬과 관련된 IR 대역이 단일 사슬에 해당하는 것보다 더 높은 주파수에서 나타났다. 따라서 기존 연구와 비교하였을 때, 본 발명에서는 나노 복합체에 MWNT가 존재하면 H-결합의 감소로 인해 PA의 장거리 규칙성과 사슬 결정성이 부분적으로 손실된다는 것을 의미하였다.

[0121] 실험예 8: PA-dFMN-MWNT의 기계적 물성 분석

[0122] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT에 대하여 dFMN-MWNT의 함량에 따른 기계적 물성 변화를 확인하기 위해 통상의 방법에 의해 인장강도를 측정하였고, 그 결과는 도 16에 나타내었다. 인장강도는 직사각형 샘플을 Instron 기기에 넣고 응력-변형 곡선 분석을 수행하였으며, 3회 반복 측정 후 표준 편차로 계산하였다.

[0123] 도 16은 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 PA-dFMN-MWNT에 대한 (A) 인장강도 평가 결과 그래프 및 (B) 투과 모드를 갖는 OM 이미지에 의해 측정된 미세기공(Microvoids)이다. 상기 도 16을 참조하면, PA 단독의 인장 강도는 45 MPa 이고, 이는 일반적인 값과 일치하며 나노 복합체에서 MWNT의 함량이 증가하면 인장 강도가 감소하는 것을 확인하였다. 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 경우 인장 강도가 12 MPa 에 도달하며, 이는 PA 단독의 약 27%였다. 이러한 결과는 상기 dFMN-MWNT의 결합이 상기 PA-dFMN-MWNT-10의 기계적 강도를 감소시키는 것을 의미하였다. 낮은 기계적 강도는 앞서 언급한 미세 균열 및 미세 공극뿐만 아니라 관찰된 다결정체로 인해 PA의 약화된 H-결합에서 기인할 수 있었다.

[0124] 상기 PA-dFMN-MWNT-10에서 PA의 다결정체는 상기 dFMN-MWNT 구성 요소에 존재하는 N-펜타디에닐기 측쇄가 수행하는 역할로 특히 유사한 조건에서 계면 활성제의 결합이 부재한 PA 및 MWNT로 제조된 나노 복합체는 MWNT 관련 다결정체가 없었다. 이는 dFMN이 다결정체 형성에 중요한 역할을 하는 것을 의미하였다. 이러한 효과는 dFMN의 H-결합 가능한 우라실 모이어티와 함께 N-펜타디에닐기 측쇄의 소수성 특성의 결과임을 알 수 있었다.

[0125] 이를 확인하기 위해, 방정식 $\delta = \sqrt{(E_{\text{coh}}/V)}$ 를 사용하여 N-펜타디에닐기 측쇄의 용해도 매개 변수 δ 를 계산하였다. 여기서, E_{coh} 및 V 는 각각의 응집 에너지(J/mol) 및 몰 부피(cm^3/mol)를 의미한다. 상기 방법을 사용하면 상기 dFMN-MWNT에서 펜타디에닐기 모이어티의 δ 는 PA(즉, $25.4\text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)에 가까운 $15.8\text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 로 계산되었다. 따라서 상기 PA-dFMN-MWNT-10에서 dFMN 성분은 상기 dFMN-MWNT와 PA와의 높은 수준의 혼화성을 가능하게 하여 MWNT-유래 α 상의 형성을 유도할 수 있음을 알 수 있었다.

[0126] 또한 결정도 사이의 유사성은 MWNT를 단사정계 패턴으로 구성하여 더 높은 σ 를 초래할 수 있었다. 앞서 언급한 δ 가 PA와 MWNT 간의 계면 혼화성의 원인이 될 수 있지만, MWNT에서 PA의 다른 다결정체를 설명하기는 어려우며, 본 발명에서는 이소알록사진의 N-펜타디에닐과 PA간의 유사한 용해도 파라미터와 동시에 이소알록사진과 PA 사슬 사이에 H-결합이 발생함으로써 계면 혼화성이 증대된 것임을 알 수 있었다. 탄소나노튜브 상의 FMN 나선(helix)은 앞서 언급한 기울어진 4 중 H-결합에 의해 유지됨을 확인하였다. 우라실 모이어티와 PA의 아미드기 사이의 H-결합이 발생할 수 있고, NT- α' 상의 핵형성 중심 역할을 하였다. 이러한 H-결합 구성은 상기 도 15의 (C)에 표시된 대로 MWNT의 가로 방향을 따라 패킹된 PA 메인 체인을 유도하였다.

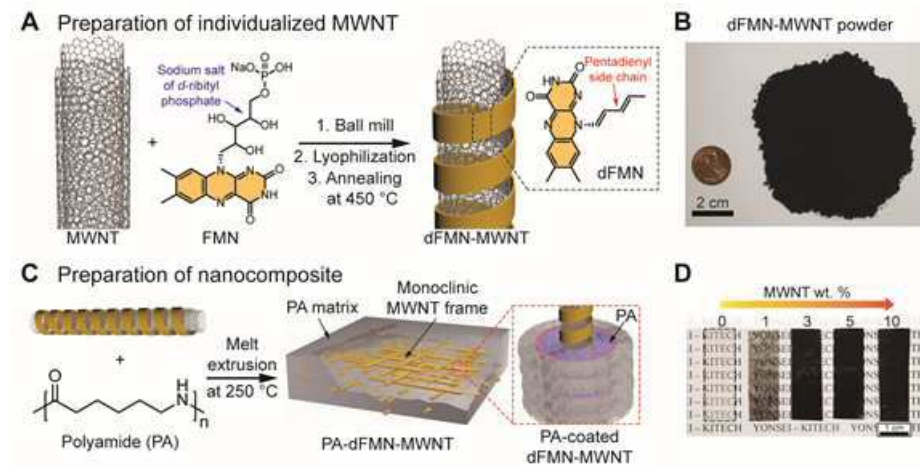
[0127] 이상과 같이, 본 발명에서는 화학적으로 변형 가능한 FMN을 사용하여 단 사정계 MWNT 네트워크 구조를 갖는 전기 전도성이 우수한 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체를 제조하였다. 상기 FMN은 MWNT가 이소알록사진-촉진(isoalloxazine-promoted) 래핑 및 d-리비틸 포스페이트(d-ribityl phosphate)기의 반발에 의해 우수한 콜로이드 음이온 분산성을 갖는 FMN-MWNT 형성을 위한 계면활성제 역할을 하였다. 또한 상기 FMN-MWNT의 열적 활성화는 dFMN-MWNT를 형성하였고, 여기서 FMN의 리비틸 포스페이트기 사슬이 N-펜타디에닐기 측쇄로 변형되었다. 상기 dFMN 성분은 소수성 N-펜타디에닐기 모이어티의 존재는 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체에서 PA에 새로운 단사정계 결정화 영역 형성을 촉진하였다. 특히 상기 실시예 4의 PA-dFMN-MWNT-10은 전기전도도가 100 S/m 이상이며, 기존 MWNT를 포함한 여러 종의 폴리머 나노 복합체에 대해 지금까지 보고된 가장 높은 값을 보였다. PA 매트릭스의 부분 용해에 의해 dFMN-MWNT의 표면 상에 PA가 코팅되고, 3 차원 단사정계 네트워크 구조가 형성되었음을 보여 주었다.

[0128] 상기 XRD 결과에서는 PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 PA가 주요 결정 형태로 단 사정계 α 상을 가지고 있으며, 상기 dFMN-MWNT 표면에 PA가 코팅되면서 단사정계 결정구조의 형성을 유도한 것임을 알 수 있었다. 또한 상기 PA-

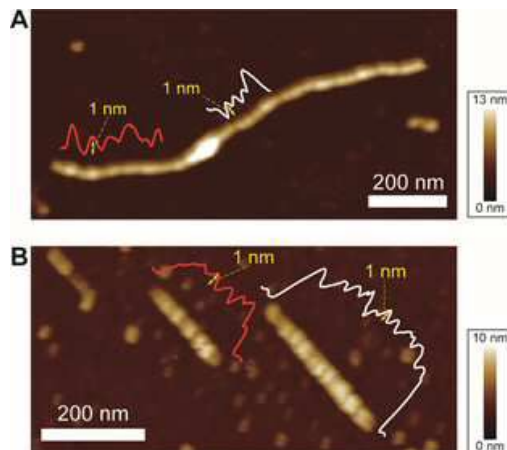
dFMN-MWNT 나노 복합체는 결함이 거의 없고, 구조적 무결성을 가져 향상된 전기전도도를 나타내었다. 특히 높은 전기전도도는 비공유 기능화에 의한 상기 dFMN-MWNT의 sp² 혼성화 구조를 보존하는데 기인함을 알 수 있었다.

도면

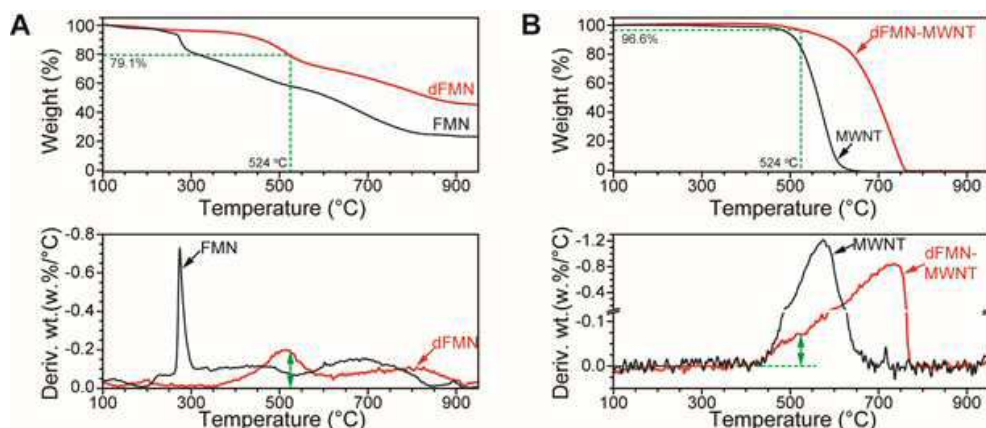
도면1



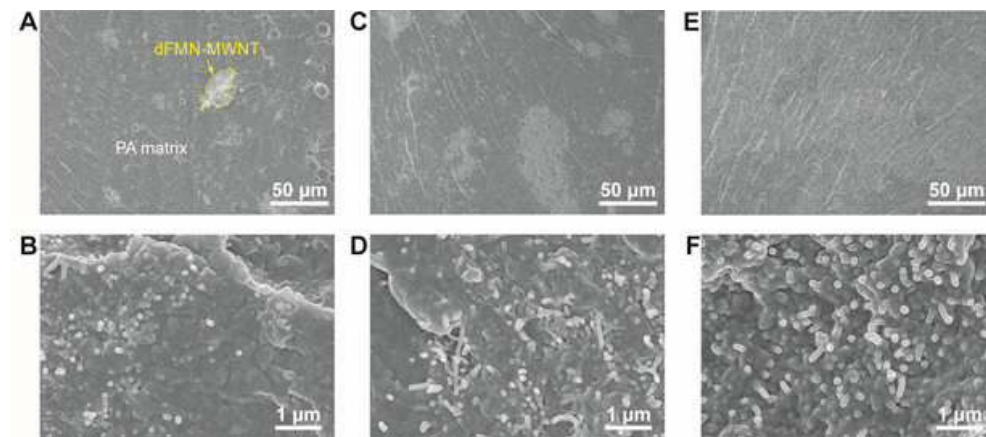
도면2



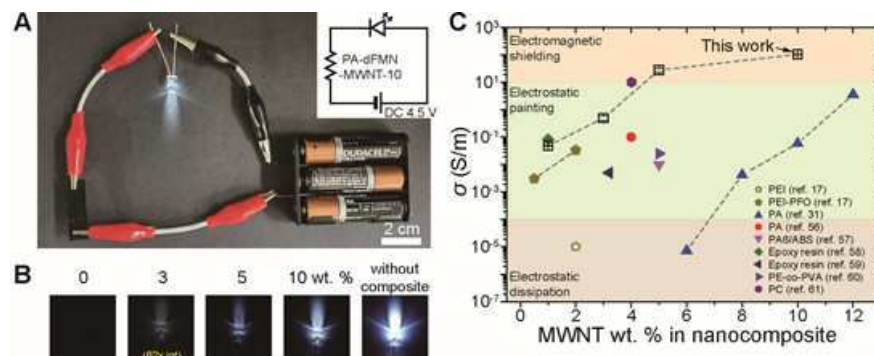
도면3



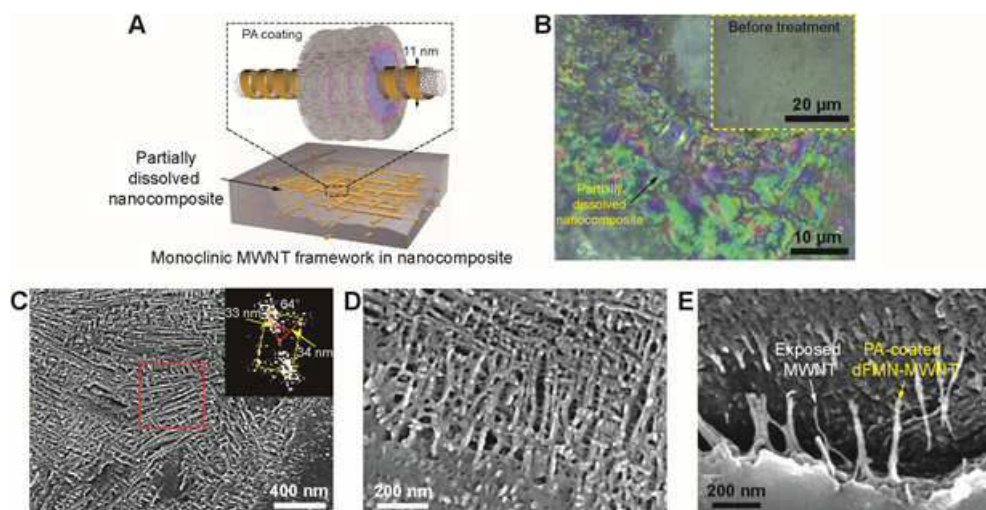
도면4



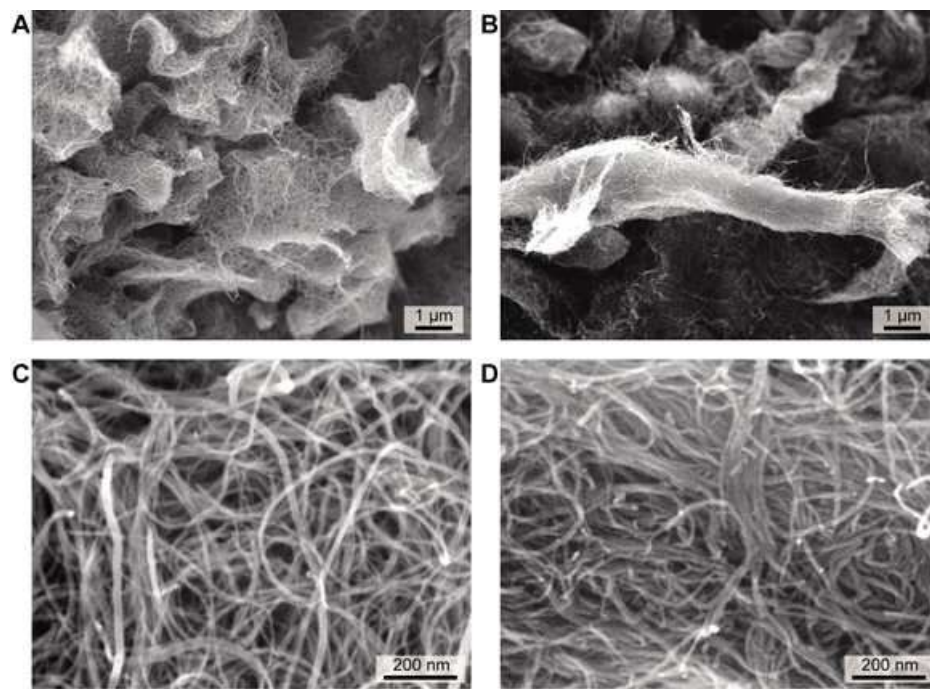
도면5



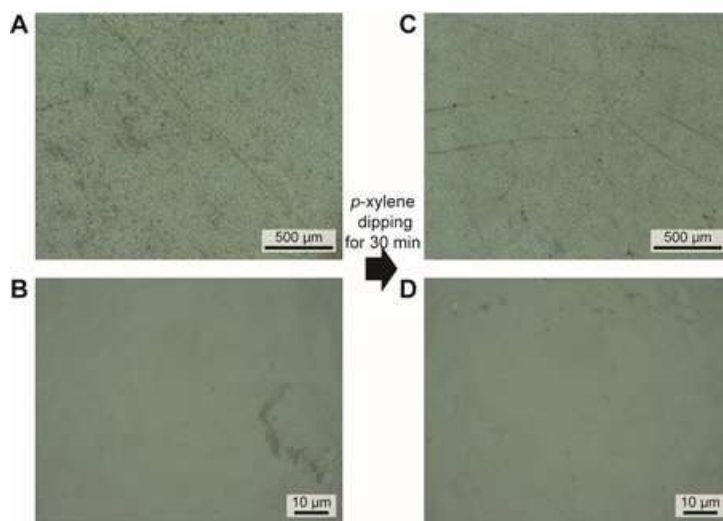
도면6



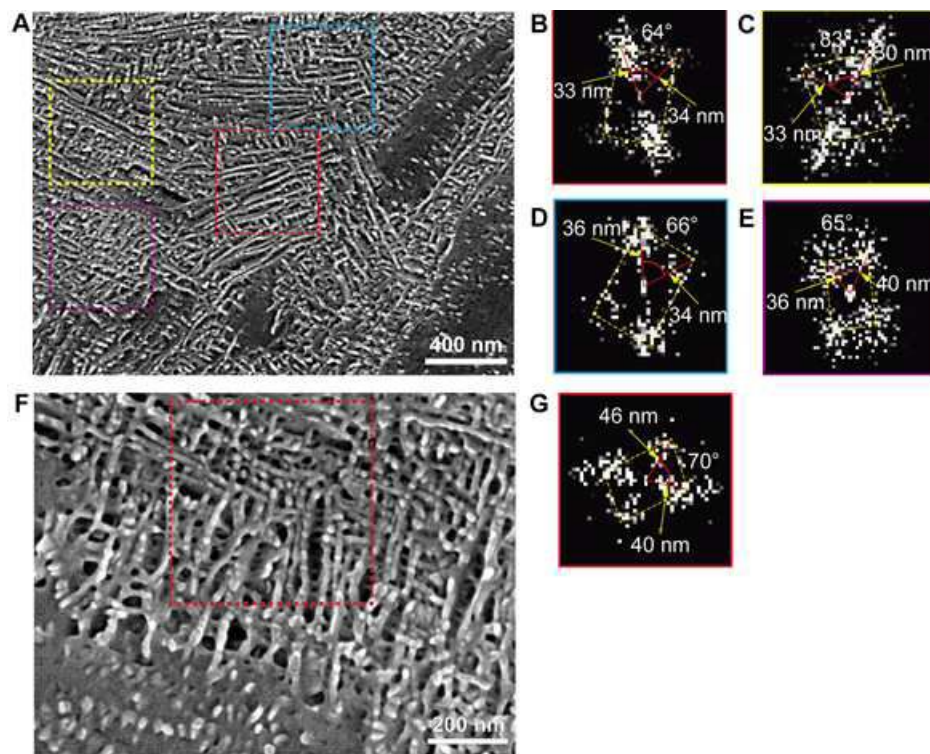
도면7



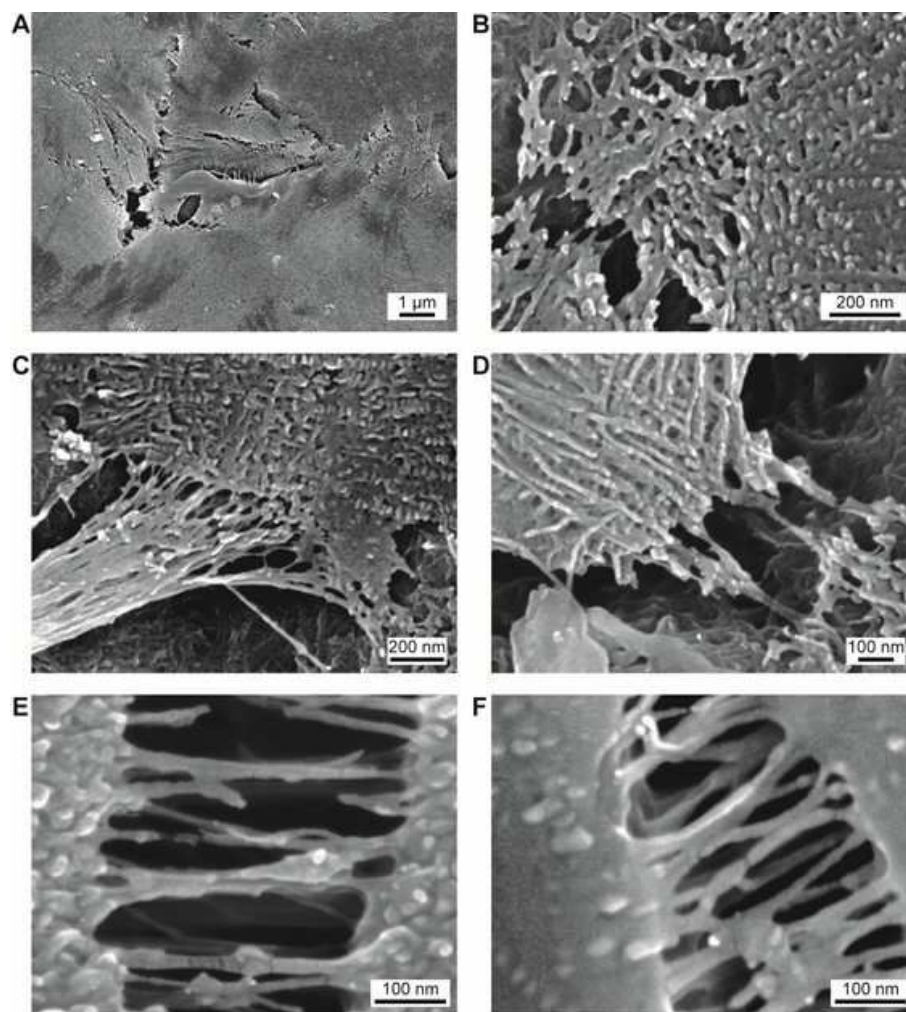
도면8



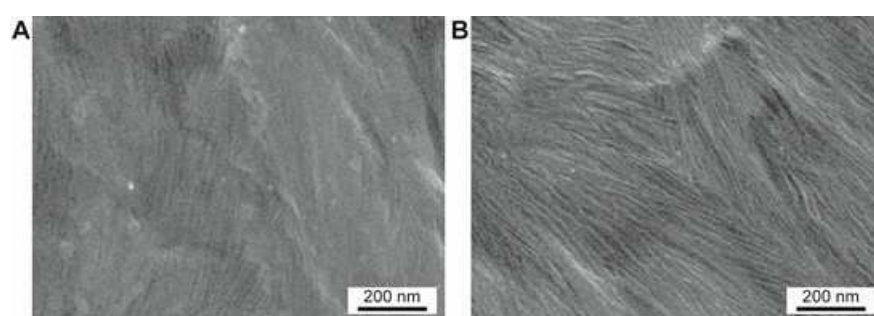
도면9



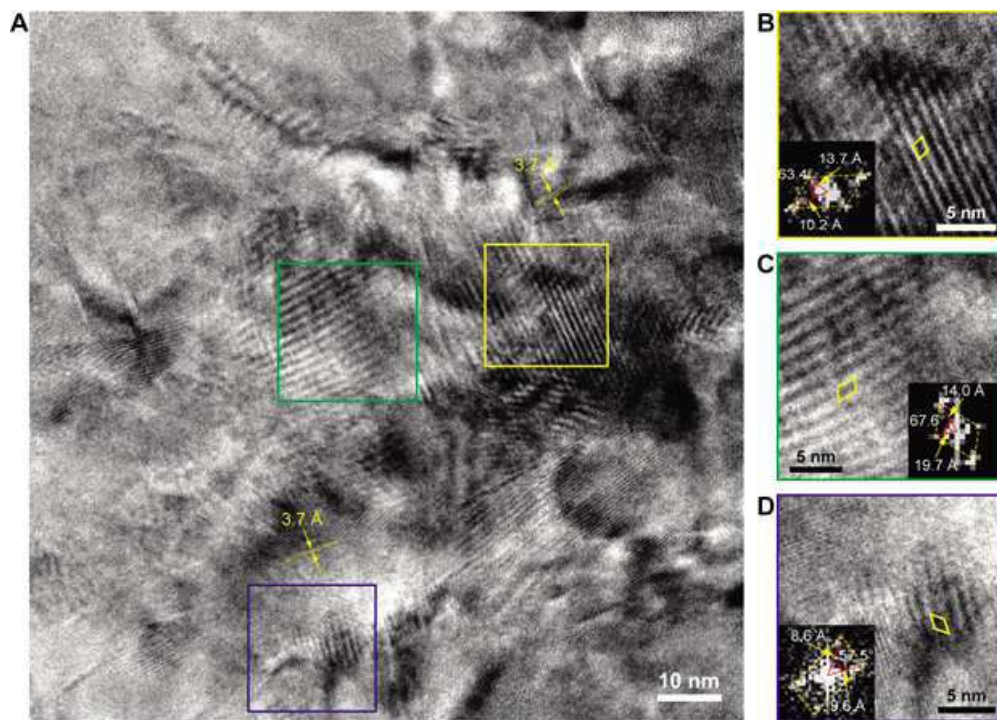
도면10



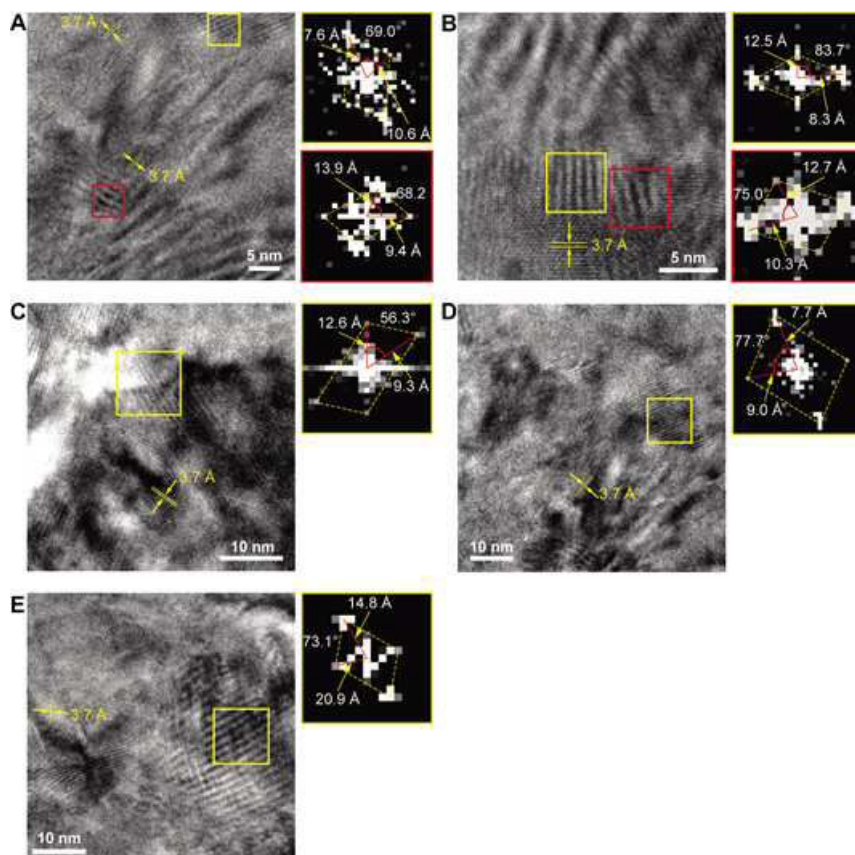
도면11



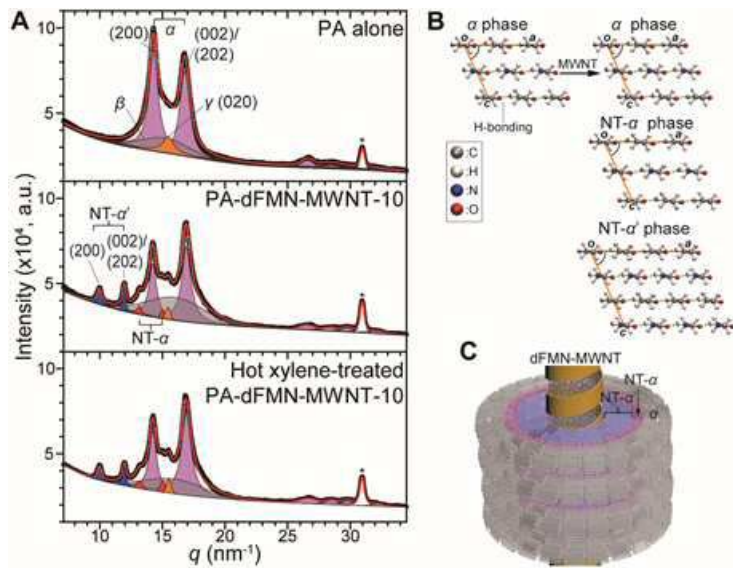
도면12



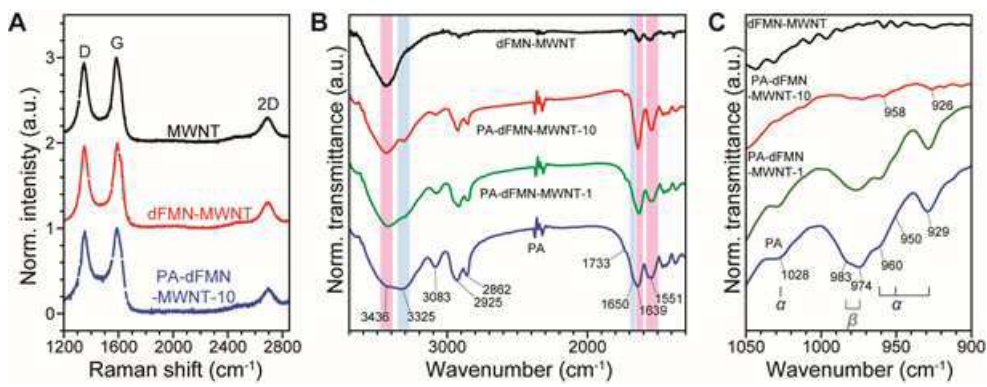
도면13



도면14



도면15



도면16

