



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월05일

(11) 등록번호 10-2174536

(24) 등록일자 2020년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/041 (2017.05)
C08J 3/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0059257

(22) 출원일자 2019년05월21일

심사청구일자 2019년05월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170131863 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

주상용

경기도 고양시 덕양구 소원로 47, 608동 404호(행신동, 무원마을6단지아파트)

박민석

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

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 8 항

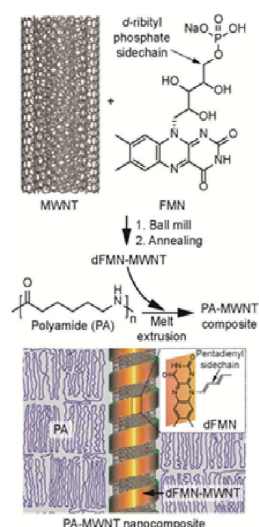
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 탄소나노튜브가 우수한 분산성을 가짐과 동시에 계면 적합성이 향상되어 매우 높은 전기 전도성을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 9/04 (2013.01)

C08L 77/00 (2013.01)

C08K 2201/001 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160083673 A

KR1020170092351 A

KR1020150041400 A

KR1020150074684 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1D1A1A09000589

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업(후속연구지원)

연구과제명 고분자의 열팽창 계수를 이용한 이차원 물질의 층수별 박리

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

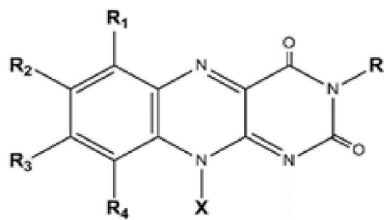
청구항 1

폴리아미드(polyamide)계 고분자 수지; 및

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

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키고, 상기 계면활성제가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 열처리하여 계면활성제를 이소알록사진 유도체로 변형시킨 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체;

[화학식 1]



상기 식에서 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 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 1 내지 12 중량% 포함되는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 3 내지 10 중량% 포함되고,

전기 전도도(electrical conductivity)가 100 S/m 이상인 것인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체.

청구항 4

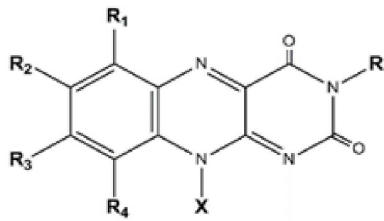
계면활성제 및 탄소나노튜브가 혼합된 분산용액을 제조하는 단계;

상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계;

상기 계면활성제가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변형시킴으로써, 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지의 혼합물을 용융 압출하는 단계;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서 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 5

제4항에 있어서,

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

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide), FC12(N-dodecyl flavin), FC16(N-hexadecyl flavin) 및 FC20(N-eicosyl flavin) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 열처리하는 300 내지 600 °C의 공기 분위기에서 1 내지 4 시간 동안 이루어지는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 1 내지 12 중량% 포함되는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 카프로락탐의 개환 중합에 의해 제조된 폴리아미드(polyamide, PA) 6는 가장 광범위하게 사용되는 PA 유도체 중

하나이다. PA계 플라스틱은 강도 및 마모 특성이 뛰어나기 때문에 광범위한 응용 분야를 갖고 있다. 또한, 강화된 PA는 가벼운 중량과 부식이 일어나지 않는 성질에 의해 자동차 제조 분야에서 금속을 대체하기 시작하였으나 PA의 절연 특성은 전기재료로서의 사용을 제한하고 있다. 그러나 탄소와 무기물질을 기반으로 한 나노 물질을 외부 물질로 PA에 결합시키면 전자파 차폐제 및 터치 스크린 필름의 구성으로 사용되기에 충분히 높은 전도도를 갖는 물질이 형성될 수 있다. 이중 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)는 매우 큰 전도도와 기계적인 보강이 가능한 100을 초과하는 높은 종횡비를 바탕으로 전기적 특성을 향상시키는 첨가제로 사용되고 있다.

[0004] 고전도성 MWNT 나노 복합체의 제조에서 직면한 주된 과제는 매트릭스 폴리머에서 MWNT의 균일한 분산과 MWNT와 고분자 간의 우수한 계면 접착력 달성에 있다. MWNT와 고분자 매트릭스의 접착력이 좋지 못한 것으로 알려져 있으며, MWNT가 응집되어 덩어리가 되면, 나노 복합체의 전기적 성능을 저하시키는 결함으로 작용한다.

[0005] MWNT나 고분자 매트릭스에 작용기를 도입하여 접착력을 향상시킬 수 있는데, 황산과 질산의 혼합물과 같은 강산을 처리함으로써 카르복실기, 아민 및 히드록시기 등의 공유 결합 작용기가 포함된다. 그러나 공유 결합 작용기를 도입하는 경우 MWNT의 공액 π 네트워크를 파괴가 불가피하여 MWNT의 물리적 물성을 악화시킨다. 이에 대한 대안으로 계면활성제를 이용하여 MWNT의 비공유결합 작용기를 도입하는 방법이 있다. 이 방법은 계면활성제가 고분자 매트릭스의 주쇄와 MWNT의 측벽에 강한 상호작용을 유도하여 나노 복합체의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Naskar, A. K.; Keum, J. K.; Boeman, R. G., Polymer Matrix Nanocomposites for Automotive Structural Components. Nat. Nanotechnol. 2016, 11, 1026.

(비특허문헌 0002) Liu, Y.; Kumar, S., Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6 (9), 6069-6087.

(비특허문헌 0003) Chen, J.; Liu, B.; Gao, X.; Xu, D., A Review of the Interfacial Characteristics of Polymer Nanocomposites containing Carbon Nanotubes. RSC Adv. 2018, 8 (49), 28048-28085.

발명의 내용

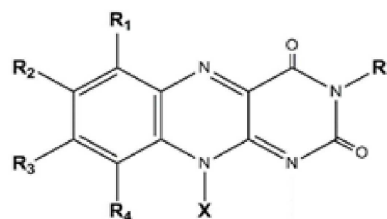
해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 폴리아미드 내에서 탄소나노튜브의 분산성과 계면 적합성이 향상되어 매우 우수한 전기전도도를 갖는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은 폴리아미드(polyamide)계 고분자 수지; 및 상기 폴리아미드계 고분자 수지에 분산되고, 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅된 탄소나노튜브;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 식에서 R은 수소 또는 탄소수 1-6의 알킬이고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할

로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.

[0014] 본 발명의 다른 측면은 계면활성제 및 탄소나노튜브가 혼합된 분산용액을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계; 상기 계면활성제가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변형시킴으로써, 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지의 혼합물을 용융 압출하는 단계;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 탄소나노튜브가 우수한 분산성을 가짐과 동시에 계면 적합성이 향상되어 매우 높은 전기 전도성을 갖는다.

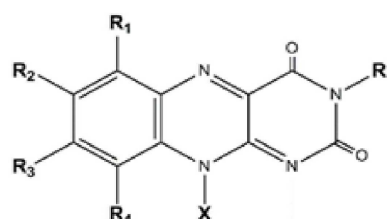
도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법의 개략도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 시트의 실제 사진이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PA-dFMN-MWNT 폴리아미드-탄소나노튜브 나노복합체의 SEM 분석 이미지이다. 도 3a 내지 c는 PA-dFMN-MWNT-1, 도 3d 내지 f는 PA-dFMN-MWNT-5, 도 3g 내지 i는 PA-dFMN-MWNT-10의 각기 다른 배율의 SEM 분석 결과이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리아미드-탄소나노튜브 나노복합체의 전기전도도를 측정한 결과이다. 도 4a는 LED와 직렬 연결된 4.5 V AA배터리, 저항으로 사용된 PA-dFMN-MWNT-10을 포함하는 회로의 이미지이며, 삽도는 회로도이다. 도 4b는 PA, PA-dFMN-MWNT-3, -5, -10 및 폴리아미드-탄소나노튜브 나노복합체가 없는 경우의 LED 사진이다. 도 4c는 PA-dFMN-MWNT-3, -5 및 -10의 전기전도도를 측정한 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리아미드-탄소나노튜브 나노복합체의 라만스펙트럼 분석 결과이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 기계적 강도를 측정한 결과이다. 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 응력-변형률 곡선이며, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 인장 강도와 파단 연신을 측정한 결과이다.
 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 FT-IR 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
 [0021] 본 발명의 일 측면은 폴리아미드(polyamide)계 고분자 수지; 및 상기 폴리아미드계 고분자 수지에 분산되고, 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅된 탄소나노튜브;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제공한다.

[0022] [화학식 1]



[0023]
 [0024] 상기 식에서 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 헤테로환

테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다.

[0025] 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 폴리아미드 고분자 매트릭스에 탄소나노튜브를 분산시켜 우수한 전기전도성(electrical conductivity)을 갖는 복합체에 관한 것이다. 기본적으로 탄소나노튜브는 탄소나노튜브끼리 응집되는 성질을 갖기 때문에, 고분자 매트릭스 내에서 균일한 분산을 이루는 것이 매우 어렵다. 또한 탄소나노튜브와 고분자 매트릭스 간의 계면 적합성을 향상시키는 것은 우수한 전기 전도도를 갖기 위해 충족해야 하는 조건 중의 하나이다. 본 발명에서는 계면활성제를 활용하여 탄소나노튜브의 개별화를 달성하였으며, 계면활성제를 측쇄에 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기를 포함하는 이소알록사진 유도체로 변형시켜 폴리아미드 수지와 탄소나노튜브의 혼화성을 극대화하여 계면 적합성을 개선하여 매우 향상된 전기전도도를 갖는 나노 복합체를 완성하였다.

[0026] 상기 X는 예를 들어, 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 있다.

[0027] 상기 펜타디에닐기는 비편제화된 이중결합이 있다는 점에서 부가중합반응을 할 수 있고, 이를 기반으로 고분자 매트릭스와의 공유결합을 할 수 있다는 점에서 탄소나노튜브와 고분자 매트릭스와의 계면 적합성을 높일 수 있어 바람직하다. 좀 더 일반적인 불포화 알킬기의 경우도 공유결합을 할 수 있어 바람직하다.

[0028] 상기 포화 알킬기의 경우 기존에 알려진 초음파분쇄법 및 볼밀링 등의 방법을 이용하여 유기용매에 탄소나노튜브를 잘 분산시킬 수 있으며, 용매를 제거시 표면에 노출된 포화 알킬기는 소수성 고분자 매트릭스와의 계면 적합성을 높일 수 있어 나노 복합체 합성에 매우 적합하다.

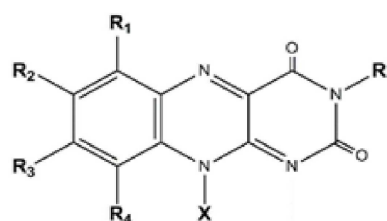
[0029] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 1 내지 12 중량% 포함될 수 있다. 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 범위에서 폴리아미드 매트릭스 내에 분산되어 우수한 계면 특성으로 전기전도성이 현저하게 상승할 수 있다. 1 중량% 미만으로 포함될 경우, 기대하는 전기전도성 향상의 효과가 미비할 수 있으며, 12 중량%를 초과할 경우, 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 인장 강도를 포함하는 기계적인 강도가 급격하게 감소할 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0030] 더욱 바람직하게는 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 3 내지 10 중량% 포함될 수 있다. 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 3 내지 10 중량% 포함되는 것이 전기 전도도가 급격하게 상승한다는 점에서 바람직하다. 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 범위에서 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 100 S/m 이상의 전기 전도도를 보였으며, 이는 기존에 보고된 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체에서 보였던 전기 전도도 값에 비해 거의 10 배 정도 향상된 전기 전도도에 해당한다.

[0031] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이 중 다중벽 탄소나노튜브가 더욱 우수한 전기전도성을 갖는다는 점에서 바람직하다.

[0033] 본 발명의 다른 측면은 계면활성제 및 탄소나노튜브가 혼합된 분산용액을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계; 상기 계면활성제가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 열처리하여 계면활성제를 하기 화학식 1로 표시되는 이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 변형시킴으로써, 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; 및 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브 및 폴리아미드계 고분자 수지의 혼합물을 용융 압출하는 단계;를 포함하는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0034] [화학식 1]



[0035] 상기 식에서 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할

로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화 알킬기이다. 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 부분에서 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법은 계면활성제를 탄소나노튜브에 코팅한 후, 이를 열처리하여 계면활성제의 측쇄를 변형시킴으로써, 탄소나노튜브의 분산성은 유지시키면서 폴리아미드 수지와와의 계면 적합성을 매우 높일 수 있었다. 향상된 분산성과 계면 적합성을 통하여 매우 높은 전기 전도성을 갖는 폴리아미드-나노 복합체를 제조할 수 있었다.

[0037] 상기 분산용액의 용매는 물일 수 있다.

[0038] 상기 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 초음파, 볼밀, 또는 밀링을 이용한 분산방법을 이용하는 것일 수 있다.

[0039] 상기 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide), FC12(N-dodecyl flavin), FC16(N-hexadecyl flavin) 및 FC20(N-eicosyl flavin) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 FMN은 향후 열처리에 의해 N-펜타디에닐(pentadienyl) 측쇄를 형성하여 폴리아미드와 매우 유사한 혼화성을 갖기 때문에, 탄소나노튜브를 폴리아미드에 잘 분산시켜 전기 전도도를 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0040] 상기 열처리는 300 내지 600 °C의 공기 분위기에서 1 내지 4 시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 열처리를 공기 분위기에서 진행하는 경우, 공기 분위기에서 열처리를 하지 않는 경우에 비하여 탄소나노튜브가 고분자 매트릭스에 잘 분산된 나노복합체를 형성하는 효과를 기대할 수 있다. 열처리는 300 내지 600 °C의 온도에서 이루어질 수 있는데, 바람직하게는 400 내지 500 °C에서 이루어질 수 있다. 열처리가 300 °C 미만에서 진행될 경우, 측쇄의 인산기와 수산화기가 제거되지 않는 문제가 있으며, 600 °C를 초과할 경우 탄소나노튜브 표면에 붙어 있는 이소알록사진 고리가 산화되어 고분자 매트릭스에 잘 분산되지 않을 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0041] 또한, 상기 열처리는 1 내지 4 시간 동안 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 90 분 내지 150 분 동안 이루어질 수 있다. 열처리가 1 시간 미만 수행될 경우 측쇄의 인산기와 수산화기가 충분히 제거되지 않는 문제가 있으며, 4 시간을 초과할 경우 탄소나노튜브 표면에 붙어 있는 이소알록사진 고리가 산화되는 문제가 있을 수 있다.

[0042] 상기 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 상기 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 1 내지 12 중량% 포함될 수 있다. 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브의 함량에 따른 효과는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체에서 상술한 바와 동일하다.

[0043] 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체의 제조방법에 있어서, 제조방법의 여러 조건을 달리하여 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 제조하였고, 제조된 각각의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체를 이용하여 필름을 제조하였다. 상기 제조한 필름의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였고, FT-IR 분석과 전기전도도를 측정하였다.

[0044] 그 결과, 다른 조건 및 수치 범위에서와는 달리, 하기의 조건을 모두 만족할 경우 $\delta = \sqrt{E_{coh}/V}$ 식으로부터 계산되는 δ 값이 $15 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 이상의 값을 가져, 폴리아미드와 유사한 혼화성을 가질 수 있었으며, 100 S/m 이상의 전기전도도를 가짐과 동시에 성형성이 우수하여 유려한 미관의 필름으로 제조하기 용이하였다.

[0045] (i) 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 결합시키는 단계는 볼 밀(ball mill)을 이용한 분산방법을 이용하는 것 (ii) 상기 화학식 1에서 X는 펜타디에닐(pentadienyl)기, (iii) 계면활성제는 FMN(flavin mononucleotide), (iv) 열처리는 400 내지 500 °C의 공기 분위기에서 90 분 내지 150 분 동안 이루어짐, (v) 이소알록사진 유도체로 코팅된 탄소나노튜브는 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체 전체 중량 대비 9 내지 11 중량% 포함, (vi) 분산용액의 용매는 물.

[0046] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 δ 값이 15에 이르지 못하고 12 미만으로 급격하게 하락하거나, 전기전도도가 100 S/m 이하의 값을 가졌으며, 성형성이 좋지 못하여 외관이 불량하거나 아예 필름이 제조할 수 없는 문제가 있었다.

[0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0050] 실시예. PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 제조

- [0051] N-d-리비틸포스페이트(ribityl phosphate) 그룹을 포함하는 플라빈모노뉴클레오타이드(flavin mononucleotide, FMN)는 MWNT를 개별화하기 위한 수성 계면활성제로 사용되었다. MWNT(직경: ca. 11 nm, 길이: < 40 m, 벽 개수: 10-15 층)를 FMN과 물, 볼밀 방법을 사용하여 분해하였다. 먼저, 50 Hz의 진동 볼 밀링을 이용하여 MWNT와 FMN의 수분산액을 제조하였다. MWNT를 FMN으로 작용기화하기 위하여, 0.10 g의 MWNT와 0.08 g의 FMN을 3.0 mL 물에 2 시간 동안 2%-v의 지르코니아 볼(직경 = 5 mm)로 밀링(Pulverisette 23 Fritsch, German) 하였다. 제조된 슬러리는 뷔히너 깔때기와 아스피레이터(Eyela A-3S)를 이용하여 진공 여과 되었다. 수득한 검정색 FMN-MWNT 페이퍼는 물로 수차례 세척하여 결합되지 않은 FMN을 제거하였으며, FMN-MWNT 분말로 제조하기 위하여 동결 건조하였다.
- [0052] 이 과정에서 FMN의 방향족 이소알록사진 고리는 MWNT 주위를 나선형으로 감싸고, 방사형으로 분포된 d-리비틸포스페이트 그룹의 음이온성 반발은 MWNT의 우수한 콜로이드성 분산의 형성을 유발하였다. 다음으로, FMN-MWNT 분말을 450 °C, 공기분위기에서 2 시간 동안 어닐링하여 N-펜타디에닐 이소알록사진을 포함하는 dFMN-MWNT를 제조하였다. 이러한 공기분위기에서 어닐링은 FMN에 존재하는 d-리비틸포스페이트 그룹을 부분적으로 N-펜타디에닐(pentadienyl) 그룹으로 변형시켰으며, 이소알록사진 고리는 거의 비활성 상태로 되었다.
- [0053] PA-dFMN-MWNT 나노 복합체는 PA와 dFMN-MWNT의 혼합물의 용융 압출에 의해 제조되었다. dFMN-MWNT가 1 wt% 혼합된 나노 복합체의 경우 PA-dFMN-MWNT-1, 5 wt%가 혼합된 나노 복합체는 PA-dFMN-MWNT-5, 10 wt%가 혼합된 나노 복합체는 PA-dFMN-MWNT-10으로 명명하였다. 압출은 PA의 용점보다 약 30 °C 높은 250 °C에서 용융 혼합 방법 및 2 축 압출기를 사용하여 수행되었다. 다음으로, 두께가 90-450 μm인 시트를 용융 프레스로 제조하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 제조방법의 개략도이며, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 나노 복합체 시트의 실제 사진이다. 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, PA-dFMN-MWNT 나노 복합체의 색상은 MWNT 함량이 증가함에 따라 점차적으로 어두운 검은 색으로 변화하였다.
- [0055] **실험예 1. 주사전자현미경 분석(Scanning Electron Microscopy, SEM)**
- [0056] 상기 실시예로부터 제조된 PA-dFMN-MWNT-1, PA-dFMN-MWNT-5, PA-dFMN-MWNT-10 나노복합체의 표면을 SEM으로 분석하였다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PA-dFMN-MWNT 나노복합체의 표면을 SEM으로 분석 이미지이다. 도 3a 내지 c는 PA-dFMN-MWNT-1, 도 3d 내지 f는 PA-dFMN-MWNT-5, 도 3g 내지 i는 PA-dFMN-MWNT-10의 각기 다른 배율의 SEM 분석 결과이다. 상기 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 흰색 영역이 검정색 배경으로 나타나는 PA 매트릭스로 둘러싸인 불균일한 형태를 보였다. 확대된 배율에서 흰색 영역은 100 nm 직경의 MWNT임을 확인할 수 있었다. MWNT의 직경이 11 nm이므로, 용융 압출되는 동안 45 nm 두께의 PA 층이 MWNT 표면을 코팅하였다는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 FMN의 N-펜타디에닐 측쇄가 PA 매트릭스와 dFMN-MWNT 사이에 양호한 접합을 유도하는 것을 확인할 수 있었다. 더욱 높은 MWNT 함량을 가진 샘플에서는 흰색 영역이 점진적으로 확대되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0058] **실험예 2. 전기전도도 측정**
- [0059] 상기 실시예에서 제조된 PA-dFMN-MWNT 나노복합체의 전기전도도를 측정하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 전기전도도를 측정한 결과이다. 도 4a는 LED와 직렬 연결된 4.5 V AA배터리, 저항으로 사용된 PA-dFMN-MWNT-10을 포함하는 회로의 이미지이며, 삽도는 회로도이다. 도 4b는 PA, PA-dFMN-MWNT-3, -5, -10 및 나노복합체가 없는 경우의 LED 사진이다. 도 4c는 PA-dFMN-MWNT-3, -5 및 -10의 전기전도도를 측정 한 그래프이다.
- [0060] 상기 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, PA-dFMN-MWNT는 MWNT 함량이 증가함에 따라 전도도(σ) 값이 증가하였다. PA-dFMN-MWNT를 4.5 V AA 배터리에 연결된 LED에 직렬로 연결하여 LED를 관찰한 결과(도 4a) PA-dFMN-MWNT-10은 양호한 도체 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 도 4b에서는 MWNT의 함량이 증가할수록 LED에서 방출되는 빛의 강도가 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 전기전도도(σ) 측정에서 PA 및 PA-dFMN-MWNT-1의 σ 값이 계측기 검출 한계(10^{-2} S/m)보다 낮았지만, MWNT 함량이 증가함에 따라 전도도 값도 증가하여 PA-dFMN-MWNT-10에서 최대값에 도달하였다. 특히 PA-dFMN-MWNT-10의 σ 값은 현재까지 보고된 MWNT 나노복합체가 함유된 PA의 값에 비해 거의 10 배 이상 높은 값에 해당하였다.
- [0062] **실험예 3. 라만 스펙트럼**
- [0063] PA-dFMN-MWNT 나노복합체에서 관찰된 높은 전도도 값은 제조과정에서 매우 낮은 수준의 결함이 형성되었기 때문이다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 라만스펙트럼 분석 결과이다. 흑색은 MWNT, 적색은 dFMN-MWNT, 파란색은 PA-dFMN-MWNT-10의 라만스펙트럼 결과를 나타내며, 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같

이, 각각 1350, 1600, 2700 cm^{-1} 에서 D, G 및 2D 밴드를 포함하였다.

[0064] 일반적으로 MWNT에 결합이 생길 경우 약 1350 cm^{-1} 의 흑연질 D 밴드 강도가 증가한다. 도 5에서 dFMN-MWNT 및 PA-dFMN-MWNT-10의 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도가 MWNT에 비하여 크게 증가하지 않았음을 확인하였다. 따라서 볼밀링 및 용융 압출 공정은 결합을 유발하지 않음을 알 수 있었다.

[0066] 실험예 4. 기계적 강도 측정

[0067] 다음으로 상기 실시예에서 제조된 PA-dFMN-MWNT 나노복합체의 기계적 강도를 측정하기 위해 인장 강도와 파단 연신(break elongation)을 평가하였다. 이를 위해 상기 나노복합체를 직사각형의 샘플로 제조하여 Instron 기기에 로드하고 응력-변형율(stress-strain) 곡선 분석을 수행하였다.

[0068] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 기계적 강도를 측정한 결과이다. 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 응력-변형율 곡선이며, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 인장 강도와 파단 연신을 측정한 결과이다.

[0069] 도 6a에서 확인할 수 있는 바와 같이, PA 단독은 PA의 인장강도로 잘 알려진 45 MPa의 값을 가졌으며, MWNT의 함량이 증가함에 따라 점차 감소된 값을 가졌는데, 1 wt%의 MWNT를 포함한 경우 30-31 MPa, 10 wt%를 포함한 PA-dFMN-MWNT-10은 12 MPa까지 감소하였다.

[0070] 또한 도 6b에서 확인할 수 있는 바와 같이, PA 단독으로는 21%의 신장률을 나타냈지만, MWNT를 포함한 나노 복합체는 MWNT 함량이 증가함에 따라 2%까지 감소하였다.

[0072] 실험예 5. FT-IR 분석

[0073] FT-IR 분석을 통해 상기 실시예 4에서 관찰된 기계적 강도의 감소 원인을 확인하였다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 FT-IR 분석 결과이다. 하기 표 1은 PA의 FT-IR 스펙트럼의 밴드 분석이다.

표 1

frequency, cm^{-1}	Description
3436	“free” N-H stretch
3325	hydrogen-bonded N-H stretch
2925	asymmetric CH_2 stretch
2862	symmetric CH_2 stretch
1639	amide I mode
1551	amide II mode
1261	amide III mode
728	amide V mode

[0075] 상기 도 7 및 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 아미드 및 $(\text{CH}_2)_5$ 부분으로 구성된 PA 스펙트럼은 각각의 “자유” NH 스트레칭, 수소 결합 N-H 스트레칭 및 아미드에 할당된 3436, 3325, 1639, 1551, 1261 및 728 cm^{-1} 의 신호를 포함하였다. 강한 비대칭 및 대칭 C-H 스트레칭 밴드가 2925 및 2862 cm^{-1} 에서 각각 발생하였다. 특히 dFMN-MWNT 나노 복합체의 MWNT 함량이 증가할수록 스펙트럼은 자유 N-H 밴드가 증가하였으며, 수소 결합된 N-H 밴드는 감소하였다. 또한, 나노복합체의 MWNT 함량이 증가할수록 자유 아미드에 해당하는 아미드 1 밴드(1639 cm^{-1})가 급격하게 감소하였다. 이를 통하여 dFMN-MWNT가 존재할 때, PA 사슬에서 수소 결합이 감소함을 알 수 있었으며, 특히 PA를 포함하는 나노 복합체는 오직 MWNT만을 포함할 경우 기계적 강도가 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 대조적인 특징은 dFMN, 특히 이소알록사진(isoalloxazine) 그룹에 존재하는 우라실(uracil) 부분이 PA 매트릭스와 수소 결합 상호 작용에 경쟁적으로 참여하고, 이러한 상호작용이 인장 강도 및 연신율을 감소시키는 것을 알 수 있었다.

[0076] PA-dFMN-MWNT의 전기적 특성이 극적으로 증가하는 것은, dFMN-MWNT에 존재하는 N-펜타디에닐 측쇄의 소수성에 의해 PA와 dFMN-MWNT의 혼화성이 향상된 결과임을 확인하였다. 이를 증명하기 위하여, $\delta = \sqrt{E_{coh}/V}$ 식을 이

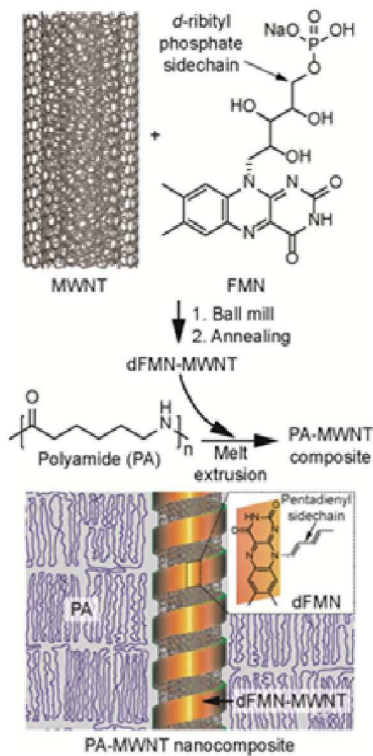
용하였으며, 상기 식에서 E_{coh} 와 V 는 각각 응집에너지(J/mol)와 몰부피(cm^3/mol)를 나타낸다. 이를 바탕으로 dFMN-MWNT에 존재하는 펜타디에닐 구조의 δ 는 $15.8 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 로 측정되었으며, 이는 PA의 값(i.e., $25.4 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)과 유사하였다. 그러므로, dFMN-MWNT 유도된 나노 복합체에서 PA 매트릭스와 dFMN-MWNT의 높은 수준의 혼화성으로 인하여 기계적 강도의 감소 및 전기 전도도의 증가를 이루는 것을 알 수 있었다.

[0078] 따라서, 본 발명의 폴리아미드-탄소나노튜브 나노 복합체는 탄소나노튜브가 우수한 분산성을 가짐과 동시에 계면 적합성이 향상되어 매우 높은 전기 전도성을 갖는다.

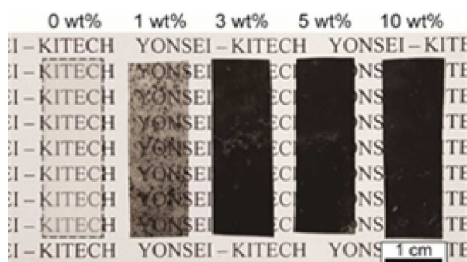
[0080] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

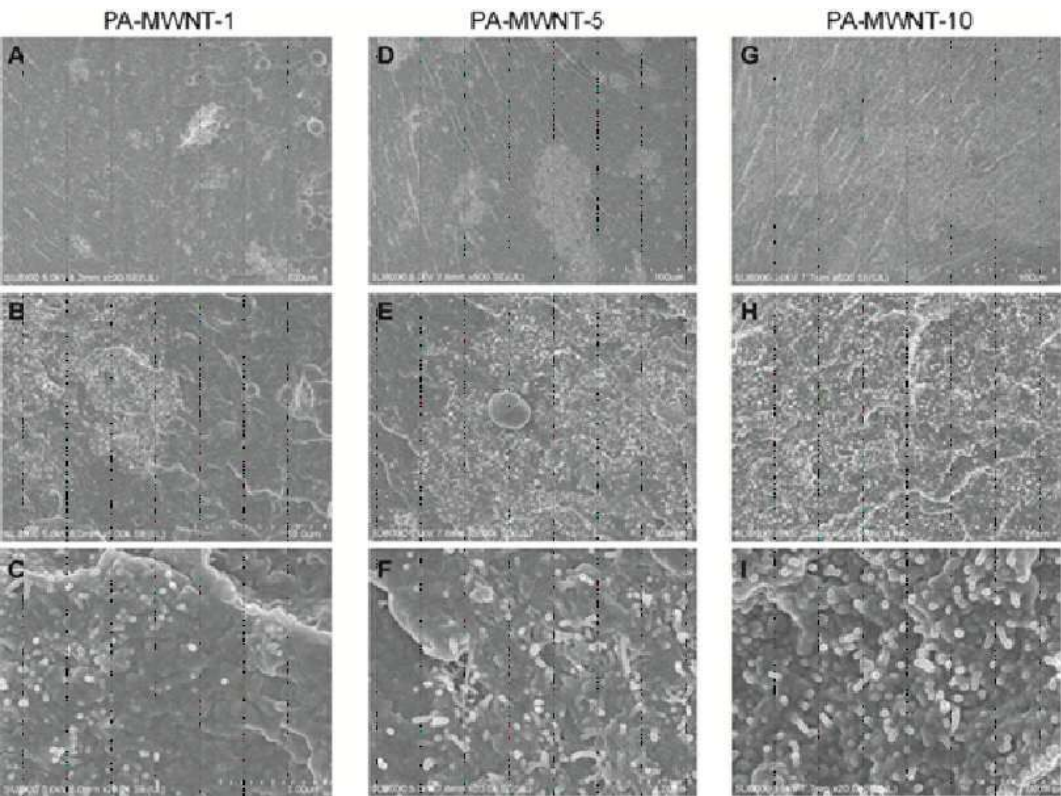
도면1



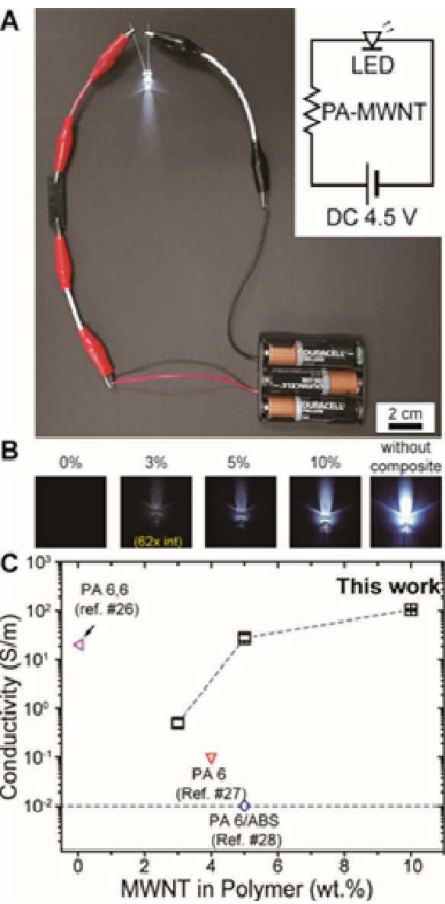
도면2



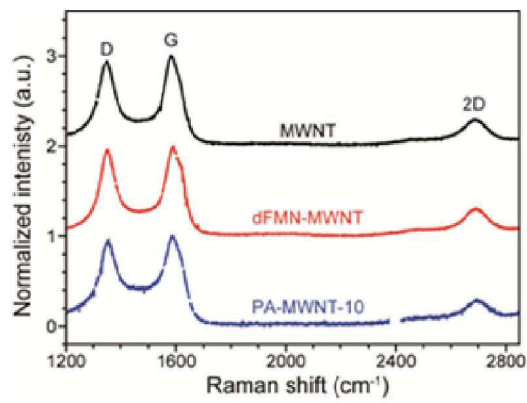
도면3



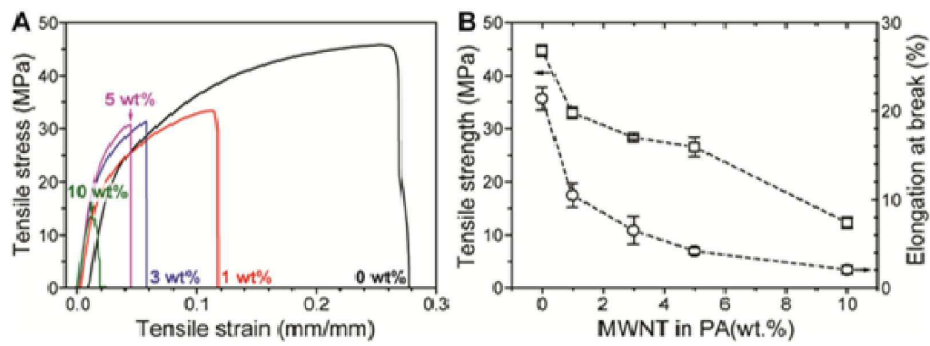
도면4



도면5



도면6



도면7

