



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0131863
(43) 공개일자 2017년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/168 (2017.08)
C01B 32/158 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0062551
(22) 출원일자 2016년05월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자
장형식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
주상용
경기도 고양시 덕양구 소원로 47, 608동 404호 (행신동, 무원마을6단지아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김애라

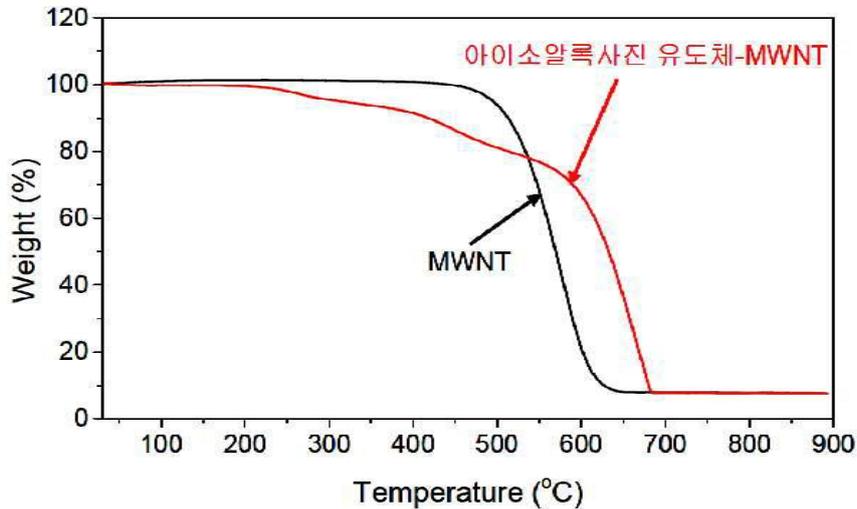
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **고내열성 탄소나노튜브 및 이를 포함하는 고분자 복합재**

(57) 요약

본 발명에 따른 탄소나노튜브는 아이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅시킴으로써 탄소나노튜브의 보다 향상된 열적 안정성을 갖는 고내열성 탄소나노튜브 및 이를 포함하는 내열성 고분자 복합재를 제공한다. 본 발명의 내열성 탄소나노튜브 복합재는 전도성 첨가제로 사용되는 탄소나노튜브의 열적 안정성이 보다 향상됨으로써, 고열의 온도에 사용되는 전도성 고분자 소재에 보다 효율적으로 적용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

장명수

경상남도 창원시 의창구 동읍 동읍로 196, 201동
105호 (칠성그린아파트)

김소민

경기도 고양시 일산서구 킨텍스로 340, 708동 120
4호 (주엽동, 문촌마을7단지아파트)

강경연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

아이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅된 탄소나노튜브이되, 열분해온도가 아이소알록사진 유도체로 코팅되지 않은 경우보다 100℃ 이상 높은 것을 특징으로 하는 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 2

제1항에 있어서,

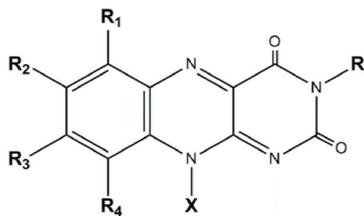
상기 아이소알록사진 유도체로 감싸진 탄소나노튜브의 열분해 온도가 600℃ 이상인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아이소알록사진 유도체가 하기 구조를 포함하는 것인 고내열성 탄소나노튜브:

[화학식 1]



상기 식에서, R은 수소 또는 알킬이고, R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, X는 수소, 알킬, 방향족 또는 비방향족환, 일반식 -CH₂-(CHOH)_n-Y의 그룹, 여기에서 n은 1 또는 5의 정수이고, Y는 인산이온 또는 인산염이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아이소알록사진 유도체가 파이-파이 상호작용($\pi-\pi$ interaction)으로 탄소나노튜브의 표면에 자발적으로 흡착되는 것인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아이소알록사진 유도체가 탄소나노튜브 표면을 따라 나선형으로 탄소나노튜브를 감싸고 있는 형태인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아이소알록사진 유도체가 리보플라빈, 루미플라빈 또는 이들의 유도체인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 아이소알록사진 유도체가 리보플라빈의 포스페이트염 또는 소듐포스페이트염인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 평균입도가 100 μm 내지 800 μm 인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브가 포테이토 또는 구 형태의 인탱글 타입(entangled)의 2차 구조를 갖는 것인 고내열성 탄소나노튜브.

청구항 11

아이소알록사진 유도체와 용매가 혼합된 혼합용액에 탄소나노튜브를 첨가하여 분산용액을 제조하는 단계;

상기 분산용액을 균일하게 분산하여, 상기 아이소알록사진 유도체를 탄소나노튜브 표면에 결합시키는 단계; 및

상기 혼합용액으로부터 상기 아이소알록사진 유도체가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 여과하여 건조하는 단계를 포함하는 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 분산용액의 분산방법은 초음파, 볼밀(ball mill), 또는 비드밀(beads mill)을 이용한 분산방법을 이용하는 것인 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 건조된 탄소나노튜브에 소정량의 용매를 혼합하는 단계; 및

상기 용매와 혼합된 탄소나노튜브를 동결건조하는 단계

를 더 포함하는 것인 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 테트라히드로퓨란, 피리딘, 헥세인, N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것인 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 100 중량부를 기준으로, 상기 아이소알록사진이 50 내지 110 중량부로 혼합되는 것인 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 용매 100 중량부를 기준으로, 상기 탄소나노튜브가 5 내지 20 중량부, 상기 아이소알록사진이 1 내지 20 중량부로 혼합되는 것인 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 고내열성 탄소나노튜브 및 고분자 수지를 포함하는 탄소나노튜브 고분자 복합재.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 고분자 복합재의 열분해 온도가 660℃ 이상인 탄소나노튜브 고분자 복합재.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 고분자 수지가 열가소성 수지인 탄소나노튜브 고분자 복합재.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 고분자 수지 100중량부에 대해, 상기 고내열성 탄소나노튜브가 1 내지 10중량부로 포함되는 것인 탄소나노튜브 고분자 복합재.

청구항 21

제17항에 따른 탄소나노튜브 고분자 복합재로 제조된 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 열분해온도를 갖는 탄소나노튜브를 제공함으로써, 보다 향상된 내열성을 갖는 고분자 복합재를 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지는 가공성 및 성형성이 우수하여 각종 생활용품, 사무자동화 기기, 전기/전자제품 등에 광범위하게 적용되고 있는데, 이러한 열가소성 수지가 사용되는 제품의 종류 및 특성에 따라, 우수한 가공성 및 성형성에 더하여 열가소성 수지에 특수한 성질을 부가해 고부가가치의 재료로 사용하고자 하는 시도가 꾸준히 행해지고 있다.

[0003] 특히, 일반적인 열가소성 수지 중에서 기존 열가소성 수지보다 내열도가 높은 소재에 전기 전도성을 부여하게 되면 기존 소재 대비 마찰 접촉 평가시 파티클이 적으면서 전기 전도도가 고르게 분포된 소재를 만들 수가 있어, 반도체 부품용 패키징 소재로 활용하거나 자동차, 각종 전기 장치나 전자 조립체 전자파 차폐 성능 등을 나타내게 하기 위한 용도로 사용하기 위한 많은 시도가 있어왔다.

[0004] 이러한 고내열성 열가소성 수지에 전기전도성을 부여하기 위하여, 통상적으로 열가소성 수지에 카본블랙, 탄소 섬유, 금속 분말, 금속 코팅, 무기 분말 또는 금속 섬유 등의 전도성 첨가제를 혼합하여 제조된다. 그러나, 전도성 첨가제의 경우, 상당량이 첨가되지 않는 한 (중량 대비 10 % 이상) 원하는 정도로 전기전도성을 충분히 확보하기 어렵고, 다량의 전도성첨가제를 첨가한 경우에는 고내열성 열가소성 수지의 기본적 물성, 예를 들어, 고내열성, 내충격성 등의 기계적 물성이 크게 저하될 수 있는 문제가 있었다.

[0005] 이에, 소량의 전도성 첨가제로 탄소나노튜브를 사용하여, 고내열성 열가소성 수지가 가지고 있는 기본적인 물성에 손상이 발생하지 않으면서, 우수한 전기전도성을 부여하려는 시도가 있어 왔다.

[0006] 탄소나노튜브(Carbon nanotube, 탄소나노튜브)는 1991년 이지마(Sumio Ijima) 박사가 처음 발견한 탄소 동소체로 이루어진 나노 단위의 지름을 갖는 관 형태의 신소재이다. 탄소나노튜브는 그 강도가 철의 100배, 탄소섬유(Carbon fiber, CF)의 20배이상으로 높고 전기적, 열적 특성도 좋아 미래 전기전자, 정보통신, 에너지, 바이오, 우주항공 및 스포츠 분야 등 많은 산업에서 유용하게 사용될 것이라고 기대된다.

[0007] 탄소나노튜브는 고온에서 열적 안정성이 뛰어난데, 이를 더 향상시킬 수 있다면 보다 많은 방면에서의 응용이 가능해진다. 특히, 각종 고분자에 탄소 나노튜브를 첨가하여 고분자의 열적 안정성을 증가시키는 연구는 활발히 진행되어 왔지만, 타 분산제로 탄소 나노튜브의 분산성을 향상시킴으로써 열적 안정성을 수십도 증가한 것이 보고된 바가 있으나, 탄소 나노튜브 자체의 열적 안정성을 향상시키는 연구는 개발되고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 탄소나노튜브를 코팅시켜 열적 특성이 개선된 고내열성 탄소나노튜브를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 내열성 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 내열성 고분자 복합체로 제조된 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0013] 아이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅된 탄소나노튜브이되, 열분해온도가 코팅되지 않은 경우보다 100℃ 이상 높은 것을 특징으로 하는 고내열성 탄소나노튜브를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 상기 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법으로서,

[0015] 아이소알록사진 유도체와 용매가 혼합된 혼합용액에 탄소나노튜브를 첨가하여 분산용액을 제조하는 단계;

[0016] 상기 분산용액을 균일하게 분산시킴으로써, 상기 혼합용액에 포함된 아이소알록사진 유도체를 탄소나노튜브 표면에 결합시키는 단계;

[0017] 상기 혼합용액으로부터 상기 아이소알록사진 유도체가 표면에 결합된 탄소나노튜브를 필터링하여 건조하는 단계를 포함하는 고내열성 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 고내열성 탄소나노튜브를 포함하는 내열성 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제공한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 내열성 탄소나노튜브 고분자 복합체로 제조된 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 아이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅됨으로써, 탄소나노튜브의 열적 안정성을 현저히 증가시킬 수 있어, 보다 향상된 내열성을 갖는 고내열성 탄소나노튜브를 제공한다. 또한, 이를 포함하는 탄소나노튜브 고분자 복합체는 전도성 첨가제로 사용되는 탄소나노튜브의 열적 안정성이 향상됨으로써, 전도성과 내열성이 함께 향상된 고분자 복합체를 제공할 수 있어 고열의 온도에 사용되는 고분자 소재로서 보다 효율적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은 아이소알록사진 유도체중 하나인 FMN(flavin mononucleotide)가 표면에 나선형으로 결합된 탄소나노튜브를 나타낸다.

도 2 는 일 실시예에 따라 제조된 고내열성 탄소나노튜브의 분말이다.

도 3 은 일 실시예에 따라 표면에 아이소알록사진 유도체가 결합된 고내열성 탄소나노튜브와 결합되지 않은 탄

소나노튜브의 열분해 온도를 측정하는 것이다.

도 4 는 아이소알록사진 유도체인 FMN의 열분해 온도를 측정하는 것이다.

도 5 는 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체를 주사전자 현미경을 통해 측정하고 길이를 분석한 것이다.

도 6 은 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체를 원자 힘 현미경(AFM, Atomic Force Microscopy)을 통해 측정하고 그 높이와 꼬임을 분석한 것이다.

도 7은 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체-고분자 혼합물과 고분자의 열분해 온도를 측정하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0023] 본 발명에 따른 고내열성 탄소나노튜브는,

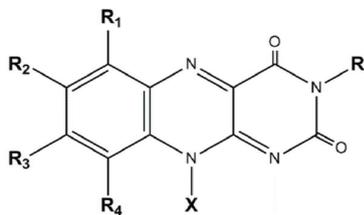
[0024] 아이소알록사진(isoalloxazine) 유도체로 코팅된 탄소나노튜브이되, 열분해온도가 코팅되지 않은 경우보다 100 °C 이상 높은 것을 특징으로 하는 고내열성 탄소나노튜브를 제공한다.

[0025] 보다 구체적으로, 상기 열분해온도는 600°C 이상의 범위에서 나타날 수 있으며, 바람직하게는 630°C 이상, 보다 바람직하게는 650°C 이상의 온도에서 나타날 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면,

[0027] 상기 아이소알록사진 유도체가 하기 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 상기 식에서, R은 수소 또는 알킬이고, R₁ 및 R₄ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시안기, 알콕시기, 알킬티오, 티오기, 알릴기, 아릴기 또는 질소 헤테로환이고, 바람직하게는 수소, 알킬, 하이드록시기일 수 있다.

[0031] X 는 수소, 알킬, 방향족 또는 비방향족환, *-CH₂-(CHOH)_n-Y, 여기에서 n은 1 또는 5의 정수이고, Y는 인산이온 또는 인산염이다.

[0032] Y는 예를 들어 *-CH₂-OPO(OH)₂, *-CH₂-OPO(OH)O⁻, *-CH₂-OP(=O)O₂²⁻ 이다.

[0033] 여기에서, *는 결합부위를 나타낸다.

[0034] 또한, 본원에서 알킬, 알콕시 등은 탄소수 1 내지 10, 또는 탄소수 1 내지 6 의 알킬 또는 알콕시일 수 있다. 아릴기는 탄소수 6 내지 12, 비방향족환은 탄소수 3 내지 12의 탄화수소 고리를 포함하는 기일 수 있으며, 질소 헤테로환은 질소원자는 1 내지 3개의 질소원자를 포함하는 고리를 포함하는 기(group)일 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 상기 아이소알록사진 유도체는 파이-파이 상호작용(π-π interaction)으로 탄소나노튜브 소재의 표면에 자발적으로 흡착되어 탄소나노튜브 표면에 결합되는 것일 수 있다.

[0036] 상기와 같은 아이소알록사진 유도체가 탄소나노튜브의 표면에 나선형으로 탄탄하게 결합됨으로써, 알킬 그룹으로 이루어진 다른 분산제와는 다르게 탄소나노튜브 표면에 매우 견고한 분자체를 형성할 수 있으며, 이로부터 상기 탄소나노튜브를 매우 효과적으로 보호할 수 있어, 열분해온도가 100°C 이상 향상되는 효과를 얻을 수

있다.

- [0037] 일 실시예에 따르면, 상기 아이소알록사진 유도체는 생체 유기분자의 한 종류일 수 있으며, 예를 들면, 리보플라빈, 루미플라빈 또는 이들의 유도체일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따르면, 상기 아이소알록사진 유도체, 구체적으로 리보플라빈 또는 루미플라빈을 포함하는 분자는 그 구조적 특징으로 인해 수소결합을 통하여 1차원의 탄소나노튜브와 결합을 할 때 나선형의 구조를 이루게 되며, 이러한 분자들의 결합으로 인해 탄소나노튜브의 표면의 성질이 변화됨으로써 분산 특성이 향상될 수 있어 매우 안정한 수용액 및 유기용매 상의 혼합액을 제조할 수 있다.
- [0039] 도 1에는 탄소나노튜브 표면에 아이소알록사진 유도체 중 하나인 FMN(Flavin mononucleotide)가 탄소나노튜브를 감싸고 있는 것을 나타내며, FMN 분자가 탄소나노튜브 표면을 따라 나선을 형성하면서 분자체를 형성하고 있으며, 상기 나선형의 분자체가 탄소나노튜브의 표면을 감싸고 있는 형상을 이루고 있는 것을 나타낸다.
- [0040] 이러한 나선형의 구조는 상기 설명한 것과 같이 아이소알록사진 유도체 분자간 수소결합에 의해 나타나는 것일 수 있고, 이러한 분자간 수소결합 및 탄소나노튜브와 아이소알록사진 유도체의 파이-파이 상호작용($\pi-\pi$ interaction), 정전기적 인력, 반데르발스 인력 등의 상호작용으로부터 탄소나노튜브와 아이소알록사진 유도체 분자간 결합력 및 탄소나노튜브와의 결합력이 보다 견고해 질 수 있으며, 나선형으로 탄소나노튜브를 감싸는 형태의 복합체가 보다 견고해 질 수 있다. 이로부터 탄소나노튜브를 화학적 물리적으로 보호할 수 있으며, 따라서 고내열성을 갖는 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따르면, 상기 아이소알록사진 유도체가 결합된 고내열성 탄소나노튜브는,
- [0042] 아이소알록사진 유도체와 용매가 혼합된 혼합용액에 탄소나노튜브를 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계;
- [0043] 분산 방법을 양에 따라, 소량일 경우 초음파 분쇄법, 대량 제조시 볼 밀 (ball mill) 또는 비드밀(beads mill) 을 이용한 분산 방법을 사용하며, 균일하게 탄소나노튜브와 아이소알록사진 유도체를 혼합하는 단계;
- [0044] 아이소알록사진 유도체의 양이 많을 경우, 상기 혼합용액으로부터 탄소나노튜브 표면에 결합되지 않은 여분의 아이소알록사진 유도체를 제거하는 필터링 단계; 및
- [0045] 상기 필터링된 탄소나노튜브를 동결건조 방법을 통하여 건조하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0046] 일 실시예에 따르면, 상기 용매에 혼합되는 탄소나노튜브 및 아이소알록사진의 배합비는 탄소나노튜브 100 중량부를 기준으로, 상기 아이소알록사진이 50 내지 110 중량부로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는 60 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 70 내지 90 중량부로 혼합될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 상기 용매 100 중량부를 기준으로, 상기 탄소나노튜브가 5 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 10중량부로 혼합되는 것일 수 있으며, 상기 아이소알록사진은 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 건조된 아이소알록사진 변성 탄소나노튜브를 고분자와 바로 혼합한 후 압사출 등과 같은 복합재의 성형공정을 진행하여도 되지만, 상기 건조된 탄소나노튜브가 과하게 단단한 경우 CNT 고분자 복합재의 압사출 공정이 용이하지 않을 수 있다. 이러한 경우 상기 건조된 탄소나노튜브에 소량의 용매, 바람직하게는 물을 추가하여 혼합한 후 동결건조 과정을 통해 건조함으로써, 가루형태의 탄소나노튜브를 얻은 후 이를 고분자와 혼합하여 사용할 수 있다. 이때 추가되는 용매의 양은 특별히 제한되지 않으며 탄소나노튜브의 분산 및 건조 효율성에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0049] 이때, 동결건조란 물질을 동결시킨 다음 부분압을 낮추어 얼음을 직접 증기로 만드는 승화과정으로 이루어지는 건조 방법으로서, 여기서 부분압을 낮춘다는 의미는 용액의 3중점 이하로 압력을 낮춘다는 것을 의미하며, 예를 들어 용매가 물(H₂O)인 경우 물의 3중점 이하의 압력 즉, 6 mbar or 4.6 Torr로 낮춘다는 것을 의미한다. 이때, 낮은 압력하에서 얼음의 형태를 가지는 수분은 열 에너지를 공급함으로써 액체로 변하는 것이 아니라 수증기로 직접 승화하게 된다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 상기 분산공정시 사용되는 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드(DMSO), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 테트라히드로퓨란, 피리딘, 헥세인, N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤

에서 선택되는 것 일 수 있다.

- [0051] 또한, 본 발명은 상기한 고내열성 탄소나노튜브를 고분자 수지와 혼합함으로써, 내열성이 향상된 탄소나노튜브 고분자 복합체를 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명은 탄소나노튜브 자체의 열적특성이 향상된, 즉 열분해온도가 코팅되지 않은 탄소나노튜브의 열분해온도 보다 100℃ 이상 높은 탄소나노튜브를 첨가함으로써, 고분자 수지의 열적특성 또한 향상될 수 있다.
- [0053] 일반적으로 탄소나노튜브는 고분자 복합체에 있어서 전도성 첨가제로 첨가되는데, 이때, 충분한 전도성을 확보하기 위해 첨가된 탄소나노튜브에 의해 내열성 및 기계적 특성과 같은 고분자 자체의 물성이 저하될 수 있다. 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위해 전도성뿐만 아니라 내열특성까지 향상될 수 있는 고내열성 탄소나노튜브를 제공할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 상기 아이소알록사진 유도체가 코팅된 탄소나노튜브는 아이소알록사진의 구조적 특징으로 인해 고분자 수지에서의 분산성이 향상될 수 있으며, 이로부터 소량의 탄소나노튜브를 첨가하는 것 만으로도 탄소나노튜브 복합체의 물성특성 및 전도도 특성이 함께 향상되는 효과를 얻을 수도 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브 고분자 복합체의 열분해 온도는 660 ℃ 이상, 바람직하게는 700 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 800 ℃ 내지 900 ℃의 열분해 온도 범위를 나타낼 수 있다.
- [0055] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- [0056] 탄소나노튜브
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브의 비표면적은 40 내지 100m²/g이 보다 바람직할 수 있으며, 벌크밀도는 60 kg/m³ 이하, 예를 들면, 10 내지 60kg/m³, 바람직하게는 30 내지 60kg/m³ 보다 바람직하게는 30 내지 50 kg/m³ 일 수 있다. 탄소나노튜브의 비표면적이 낮을수록 고분자 복합체내 함량이 증가할 수 있으나, 분산성 및 밀도가 감소할 수 있다. 또한, 벌크밀도가 작을수록 고분자 수지내에서 분산성이 감소함으로써, 복합체내에서 탄소나노튜브의 응집체가 형성될 수 있으며, 이는 기계적, 전기적 물성을 저하시키는 요인이 될 수 있다.
- [0058] 또한, 고분자 복합체에 포함되는 탄소나노튜브의 함량은 복합체 총 중량대비 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 상기 1중량% 보다 낮은 함량으로 포함되는 경우 물성이 충분히 향상되지 않을 수 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명은 탄소나노튜브의 비표면적 및 벌크밀도를 함께 조절함으로써, 상기 복합체내 탄소나노튜브의 함량 및 분산성을 최적화시킴으로써, 우수한 물성 특히 기계적 강도가 현저히 개선된 고분자 복합체를 제조할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 고분자 복합체 사출물에 포함된 탄소나노튜브 응집체의 평균크기는 5μm 이하일 수 있으며, 이는 복합체의 분산성 향상을 나타내는 지표로서 복합체의 물성 향상에 효과를 나타낼 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 고분자 복합체에 포함된 탄소나노튜브의 평균 어스펙트비는 1 내지 100일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 60, 보다 바람직하게는 10 내지 30일 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 고분자 복합체에 포함된 탄소나노튜브의 직경은 20 내지 100nm일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 100nm일 수 있다.
- [0063] 상기 탄소나노튜브의 평균 길이 및 어스펙트비는 SEM (Scanning Electron Microscope) 이나 TEM (transmission electron microscope) 사진을 통해 측정할 수 있다. 즉, 이들 측정장치를 통해 원재료인 분말상의 탄소나노튜브에 대한 사진을 얻은 후, 이를 화상 분석기(image analyzer), 예를 들어 Scandium 5.1(Olympus soft Imaging Solutions GmbH, Germany)를 통해 분석하여 평균 길이를 얻을 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 원료로서 사용되는 탄소나노튜브는 그 평균입도는 대략 5μm 내지 1,000μm, 혹은 100 내지 800μm, 바람직하게는 200μm 내지 600μm, 보다 바람직하게는 300μm 내지 400μm 일 수 있으며, 두께는 10nm 내지 1,000μm의 범위를 가질 수 있다. 이와 같은 범위의 평균 길이 및 두께를 갖는 다발 형태의 탄소나노튜브는 상기 열가소성 고분자 함유 복합체의 전도성을 개선하는데 보다 유리할 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 상기 열가소성 고분자 함유 고분자 복합체의 매트릭스 내에서 네트워크 구조를 가지게 되는바, 길이가 긴 탄소나노튜브는 이와 같은 네트워크의 형성에서 보다 유리하며, 그 결과 고분자 복합체의 물성이 향상할 수 있다.

- [0065] 본 발명의 탄소나노튜브는 가닥 직경이 10 내지 50nm를 만족할 수 있으며, 편평률 0.9 내지 1.0, 입도 분포값(D 탄소나노튜브) 0.5 내지 1.0인 포테이토 또는 구 형상의 인탱글 타입(entangled type)일 수 있다.
- [0066] 본 발명에서 사용되는 용어 "벌크 밀도"는 하기 식 1로 정의된 것으로, 담지촉매의 소성 온도를 조절하고 탄소나노튜브합성시 반응온도를 증가시킴으로써, 이로부터 성장된 탄소나노튜브의 밀도 분포 또한 특정 범위를 가질 수 있다.
- [0067] [식 1]
- [0068] 벌크 밀도= 탄소나노튜브 무게(kg) / 탄소나노튜브 부피 (m³)
- [0069] 또한, 편평률 및 번들 타입은 상술한 본 발명의 담지촉매를 사용하여 제조하는 독특한 공정에 의해 얻어질 수 있다. 이때 편평률은 하기 식 2로 정의된 것이다.
- [0070] [식 2]
- [0071] 편평률 = 탄소나노튜브의 중심을 관통하는 최단 직경 / 탄소나노튜브의 중심을 관통하는 최대 직경.
- [0072] 나아가, 상기 입도 분포값(D_{CNT})는 하기 식 3으로 정의될 수 있다.
- [0073] [식 3]
- [0074] $D_{CNT} = [Dn90 - Dn10] / Dn50$
- [0075] 식 중, Dn90은 탄소나노튜브를 증류수에 넣고 3시간 방치 후 Microtrac 입도 분석기를 이용하여 흡수(absorbing) 모드에서 90% 기준하에 측정된 개수 평균 입경이고, Dn10은 10% 기준하에 측정된 개수 평균 입경, 그리고 Dn50은 50% 기준하에 측정된 개수 평균 입경이다.
- [0076] 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 구형상 α-알루미나 지지체를 이용하여 600℃ 이하에서 소성된 담지촉매를 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 하기의 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0077] 상기 탄소나노튜브를 제조하기 위해,
- [0078] 구형상 α-알루미나 지지체에 촉매성분 및 활성성분이 지지되어 있으며, 600 ℃ 이하에서 소성된 담지촉매를 반응기 내부에 투입하고, 650℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 반응기 내부로 탄소 공급원 또는 상기 탄소공급원과 수소가스, 질소가스 또는 이들의 혼합가스를 주입하는 단계; 및
- [0079] 상기 촉매 표면 위에서 주입된 탄소 공급원의 분해를 통해 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0080] 즉, 본 발명은 α-알루미나 지지체를 사용하되, 촉매 소성온도와 반응온도를 조절함으로써, BET 비표면적이 40 m²/g 내지 120 m²/g이고, 벌크밀도가 60kg/m³ 이하인 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.
- [0081] 일 구체예에 따른 탄소나노튜브 합성용 담지 촉매는 구형상 α-알루미나 지지체에 촉매성분 및 활성성분이 지지되어 있으며, 600℃ 이하에서 소성된 것을 특징으로 한다.
- [0082] 일반적으로, Al₂O₃의 화학식을 갖는 알루미나는 여러 개의 상이한 상, 예를 들어 α-, γ-, δ-, η-, θ- 및 X-알루미나로 존재한다. α-알루미나(코런덤)에서, 옥사이드 이온은 육면체의 밀집 패킹된 구조를 형성하고, 알루미나 이온이 팔면체 틈새 중에 대칭적으로 분포된다. 마찬가지로, γ-알루미나는 "결함 있는" 스피넬 구조(양이온이 없는 스피넬 구조)를 갖는다.
- [0083] 또한, 상기 촉매의 지지체는 α-알루미나를 포함할 수 있다. γ-알루미나가 높은 다공성으로 인해 촉매 지지체로서 활용성이 높지만, α-알루미나는 다공성이 매우 낮아 촉매 지지체로서의 활용성이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 놀랍게도 구형상 α-알루미나를 지지체로서 사용하여 담지촉매를 제조하는 경우, 상기 담지촉매가 형성되는 소성 온도의 조절을 통해 탄소나노튜브 합성시 비결정성 탄소의 발생을 억제하면서 비표면적을 감소시켜 직경을 제어하는 것이 가능해지게 된다.
- [0084] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 합성용 담지촉매는 구형상 α-알루미나 지지체에 촉매성분 및 활성성분이 지지되어 있으며, 600℃ 이하의 온도에서 소성된 것을 기술적 특징으로 하며, 이 소성온도로서는 400℃ 이상 내지 600℃ 이하의 범위를 예로 들 수 있다. 이와 같은 온도 범위에서 소성된 담지촉매가 탄소나노

튜브 합성시 비결정성 탄소의 발생을 최소화하면서도, 탄소나노튜브의 비표면적, 직경 및 벌크 밀도를 조절함으로써, 고분자내 분산도를 향상시키는 것이 가능하다.

- [0085] 본 발명에서 사용하는 구형상 α -알루미나에서 "구형상"이라는 용어는 완전한 구형상 외에도 실질적으로 구형상인 경우를 포함하며, 포테이트 형상과 같이 단면이 타원 형상을 갖는 경우도 포함할 수 있다.
- [0086] 일구현예에 따르면, 상기 구형상 α -알루미나는 당업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 보크사이트(bauxite)로부터 알루미나를 제조하기 위한 베이어(Bayer) 방법이 산업적으로 널리 사용된다. 마찬가지로, 구형상 α -알루미나는 γ - Al_2O_3 또는 임의의 수소함유(hydrous) 옥시드를 1000°C 초과로 가열시켜서 제조할 수 있다.
- [0087] 본 발명에서 지지체로서 사용되는 구형상 α -알루미나는 임의의 적합한 치수로 된 것일 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서 사용된 구형상 α -알루미나는 BET법으로 측정시 예를 들어, 약 1 m²/g 내지 약 50 m²/g의 표면적을 가질 수 있다. 본 발명에서는 지지체로서 사용되는 구형상 α -알루미나는 종래의 지지체와 달리 표면이 매끄러워 매우 낮은 기공도를 가지며, 예를 들어 0.001 내지 0.1 cm³/g의 기공부피를 가질 수 있다.
- [0088] 지지체인 상기 구형상 α -알루미나는 비교적 낮은 함량의 금속이 담지될 수 있으며, 상기 금속으로서 예를 들어 촉매성분 및 활성성분이 상기 구형상 α -알루미나 100 중량부를 기준으로 약 10 내지 25 중량부, 또는 약 15 내지 20 중량부의 함량으로 담지될 수 있다. 이와 같은 담지 함량에서 충분한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0089] 상기 구형상 α -알루미나에 담지되는 촉매성분 및 활성성분은 10 내지 30 : 1 내지 14의 중량비의 함량으로 사용할 수 있으며, 이러한 함량 범위에서 보다 나은 탄소나노튜브 제조 활성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0090] 본 발명에서 사용되는 촉매성분은 Fe, Co 및 Ni로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 일례로 Fe염, Fe산화물, Fe화합물, Co염, Co산화물, Co화합물, Ni염, Ni산화물, Ni화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 또 다른 일례로 Fe(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₂·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O 와 같은 질화물 등일 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명에서 사용되는 활성성분은 일례로 Mo 및 V 중 1종 이상일 수 있고, 다른 일례로 Mo염, Mo산화물, Mo화합물, V 염, V 산화물, V 화합물 등일 수 있으며, 또 다른 일례로 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O와 같은 질화물 등을 증류수에 용해시켜 사용할 수 있다.
- [0092] 상술한 바와 같은 본 발명의 탄소나노튜브 합성용 담지촉매는 함침법에 의해 제조할 수 있다.
- [0093] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 합성용 담지촉매의 제조방법은,
- [0094] (1) 촉매성분 전구체 및 활성성분 전구체를 포함하는 금속 수용액에 구형상 α -알루미나 지지체를 혼합하여 담지촉매 전구체 함유 수용액을 형성하는 단계;
- [0095] (2) 상기 담지촉매 전구체 함유 수용액을 숙성 함침시켜 혼합물을 수득하는 단계;
- [0096] (3) 상기 혼합물을 진공건조하여 상기 지지체 표면에 상기 촉매성분 및 활성성분을 코팅하는 단계; 및
- [0097] (4) 상기 진공건조에 의해 얻어진 결과물을 600°C 이하의 온도에서 소성하여 담지촉매를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0098] 상기 제조방법 중 (1) 단계에서 담지촉매 전구체 함유 수용액을 형성하게 되며, 이 수용액은 촉매성분 전구체 및 활성성분 전구체를 포함하는 금속 수용액에 Al계 지지체를 혼합하여 형성하게 되며, 이때 촉매성분, 활성성분 및 구형상 α -알루미나 지지체를 포함하며, 이들에 대해서는 이미 상술한 바와 같다.
- [0099] 상기 금속 수용액의 농도는 함침 효율을 고려할 때 예를 들어 0.1 내지 0.4 g/ml, 혹은 0.1 내지 0.3 g/ml의 범위를 사용하는 것이 보다 효율적이다. 이와 같은 금속 수용액에 혼합되는 구형상 α -알루미나 지지체의 함량은 이미 상술한 바와 같이, 예를 들어 촉매성분 및 활성성분이 상기 구형상 α -알루미나 100 중량부를 기준으로 약 10 내지 25 중량부, 또는 약 15 내지 20 중량부의 함량으로 담지되도록 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 제조방법 중 (2) 단계에서 상기 담지촉매 전구체 용액을 숙성 함침하여 혼합물을 수득하게 되며, 이때 숙성 함침은 이에 한정하는 것은 아니나, 20°C 내지 100°C, 혹은 60°C 내지 100°C의 온도범위에서 30분 내지 15시간, 혹은 1 내지 15시간 동안 수행할 수 있으며, 이와 같은 범위에서 높은 담지 효율을 제공할 수 있게 된다.

- [0101] 상기 제조방법 중 (3) 단계에서는 상기 (2) 단계에서 얻어진 숙성 합침의 결과물인 혼합물을 진공건조하여 지지체 표면에 촉매성분 및 활성성분을 코팅하게 된다. 상기 진공 건조는 진공 하에 회전 증발시켜 건조시키는 것으로, 예를 들어 45℃ 내지 80℃ 하에 1시간 이내, 혹은 1분 내지 1시간 범위에서 수행할 수 있으며, 지지체에 함침되지 않고 남아있는 여분의 금속염을 건조 공정을 통해 균일한 알루미늄 표면의 코팅 합침을 제공할 수 있게 된다.
- [0102] 본 명세서에 기재된 진공 건조에서 "진공"의 의미는 통상적으로 진공 건조에 적용되는 진공 범위에 해당되는 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [0103] 상기 제조방법 중 (4) 단계에서는 상기 (3) 단계의 진공건조에 의해 얻어진 결과물을 소성하여 최종 결과물인 본 발명의 담지촉매를 형성하게 되며, 이와 같은 소성은 약 400℃ 내지 600℃의 범위에서 수행할 수 있으며, 공기 중에서 또는 불활성 대기하에 수행할 수 있다. 상기 소성 시간은 이에 한정하는 것은 아니나, 약 30분 내지 5시간 내에서 수행할 수 있다.
- [0104] 일 구현예에 따르면, 상기 (3) 단계의 진공 건조 후 상기 (4) 단계의 소성 전 약 250℃ 내지 400℃ 하에 예비 소성을 1회 이상 수행할 수 있는데, 이 경우 상기 예비 소성 직전에 전체 담지촉매 전구체 수용액 중 최대 50%를 상기 부정형 α-알루미나 지지체에 함침시켜 사용하고, 상기 예비 소성 직후 또는 소성 직전에 담지촉매 전구체 수용액 잔부를 상기 구형상 α-알루미나 지지체에 함침시켜 사용하는 것이 반응의 효율성 측면에서 바람직하다.
- [0105] 이에 한정하는 것은 아니나, 상기와 같이 제조된 담지촉매의 벌크 형상은 사용된 구형상 α-알루미나 지지체의 벌크 형태에 의존한다. 즉 상기 탄소나노튜브 합성용 담지 촉매는 벌크 형상이 구형상이고, 주로 지지체의 표면에 촉매 성분이 일층 혹은 다층(2층 또는 3층 이상) 코팅된 구조를 가질 수 있으며, 이들은 연속된 코팅층 구조를 가지기 보다는 불연속된 코팅 구조를 가지는 것이 탄소나노튜브 합성 측면에서 바람직할 수 있다.
- [0106] 본 발명에서 제공되는 상기 탄소나노튜브 제조용 담지촉매는, 일례로 입경 혹은 평균입경이 약 30 내지 약 150 μm이고, SEM 관찰시 표면 입도가 약 10nm 내지 50nm의 범위를 가질 수 있으며, 이 범위에서 탄소나노튜브 직경 조절 및 촉매 활성 측면에서 바람직하다.
- [0107] 한편, 상기 구형상 α-알루미나 지지체 표면에 촉매성분과 활성성분이 코팅된 담지 촉매는 상기 알루미늄 지지체의 입경 혹은 평균 입경 범위를 고려하여 수 입경 측정 기준으로 32μm 이하의 입경을 초음파(ultrasonic) 미분량으로 정의할 때, 개수 평균입경 측정치가 5% 이내, 구체적으로는 3% 이내의 범위를 가질 수 있다.
- [0108] 참고로, 상기 초음파 공정에서 미분은 촉매에 붙어있는 촉매물질과 활성 물질의 응집체로서, 체로 쳤을 때는 걸러져 나오지 않으나, 지지체에 잘 코팅된 촉매-활성 물질과는 입도가 다르고 촉매 활성 또한 상이한 것으로, 이와 같이 촉매에 붙어 있는 섬(island)형 응집체로 인해 탄소나노튜브 수율이 현저히 떨어지며, 상기 물질들은 다소 약하게 촉매에 붙어 있기 때문에 초음파시 분리되어 미분이 생성되는 것이다.
- [0109] 본 발명에서 상기 초음파 미분량은 초음파 처리 후 입도 분석기를 통해 측정된 개수 평균입경 미분량을 의미하는 것으로, 이때 상기 담지란 다층 담지를 포함한다.
- [0110] 특히 본 발명에 의해 수득된 탄소나노튜브 합성용 담지 촉매는 비표면적을 고려할 때 구형인 것이 바람직하며, 실제 본 발명에서 제조한 탄소나노튜브 합성용 담지촉매 또한 구형, 거의 구형, 또는 실질적으로 구형에 가까움을 규명되었다.
- [0111] 상술한 방법으로 수득된 담지촉매로부터 탄소나노튜브를 제조하는 공정은 다음과 같은 단계를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다:
- [0112] 상기 본 발명에 따른 담지촉매를 반응기 내부에 투입하고, 약 650℃ 내지 약 800℃의 온도에서 반응기 내부로 탄소 공급원 또는 상기 탄소공급원과 수소가스, 질소가스 또는 이들의 혼합가스를 주입하는 단계; 및
- [0113] 상기 촉매 표면 위에서 주입된 탄소 공급원의 분해를 통해 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0114] 일 구현예에 따르면, 상기 반응기로서는 고정층 반응기, 또는 유동층 반응기를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 탄소나노튜브 제조방법에 따르면, 하기 실시예에서 규명된 바와 같이, 인탱글 형태의 2차 구조를 가지며, 구형의 벌크 형상을 갖는 탄소나노튜브를 제조하는 것이 가능해진다.

- [0116] 열가소성 고분자
- [0117] 상기 열가소성 고분자는 성형성을 고려할 때 25℃에서 농도 1 g/dl의 조건으로 측정된 측정된 상대 점도가 1.5 내지 5, 보다 바람직하게는 2 내지 4.5 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상대 점도가 1.5 보다 작으면 저점도이기 때문에, 용융 혼련 후의 가공이 곤란해져 바람직한 물성을 얻기 어려워질 수 있다. 또 5 보다 크면 고점도 때문에 성형 가공 때의 유동성이 나쁘고, 충분한 사출 압력이 가해지지 않기 때문에 성형품을 만들기 어려워질 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명에 따른 열가소성 고분자는 용융지수가 0.5 내지 100 g/min인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 내지 80 g/min인데, 용융지수가 0.5g/min 미만인 경우 고전단력이 필요하여 용융혼련이 어렵고, 열가소성 고분자 내에 탄소나노튜브의 분산이 잘 안되며, 용융지수가 100 g/min을 초과하는 경우 성형물의 충격강도가 심각하게 저하될 수 있다.
- [0119] 상기 전도성 복합체에 사용될 수 있는 열가소성 고분자는, 상기 열가소성 고분자는 관련 업계에서 열가소성 고분자로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 아라미드수지, 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르카보네이트 수지, 폴리페닐렌 옥사이드 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리아릴렌 수지, 시클로올레핀계 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리케톤 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리아릴케톤 수지, 폴리에테르니트릴 수지, 액정 수지, 폴리벤즈이미다졸 수지, 폴리과라반산 수지, 폴리아미드 수지,
- [0120] 방향족 알케닐 화합물, 메타크릴산에스테르, 아크릴산에스테르 및 시안화비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 비닐 단량체를, 중합 혹은 공중합시켜서 얻어지는 비닐계 중합체 혹은 공중합체 수지,
- [0121] 디엔-방향족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 시안화비닐-디엔-방향족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 방향족 알케닐 화합물-디엔-시안화비닐-N-페닐말레이미드 공중합체 수지, 시안화비닐-(에틸렌-디엔-프로필렌(EPDM))-방향족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 염화비닐 수지, 염소화 염화비닐 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다. 이들 수지의 구체적인 종류는 당업계에 잘 알려져 있으며, 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 예는 당업자들에 의해 적절히 선택될 수 있다.
- [0122] 상기 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 및 폴리(4-메틸-1-펜텐), 및 이들의 조합물이 될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 일구현예에서, 상기 폴리올레핀으로서는 폴리프로필렌 동중 중합체(예를 들어, 혼성배열(atactic) 폴리프로필렌, 동일배열(isotactic) 폴리프로필렌, 및 규칙배열(syndiotactic) 폴리프로필렌), 폴리프로필렌 공중합체(예를 들어, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적절한 폴리프로필렌 공중합체는, 이에 한정되지는 않지만, 에틸렌, 부트-1-엔(즉, 1-부텐), 및 헥스-1-엔(즉, 1-헥센)으로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체의 존재하에서 프로필렌의 중합으로부터 제조된 랜덤 공중합체를 포함한다. 이러한 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에서, 공단량체는 임의의 적정한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적으로 약 10wt% 이하(예를 들어, 약 1 내지 약 7wt%, 또는 약 1 내지 약 4.5wt%)의 양으로 존재할 수 있다.
- [0123] 상기 폴리에스테르 수지로서는, 디카르복실산 성분 골격과 디올 성분 골격의 중축합체인 호모 폴리에스테르나 공중합 폴리에스테르를 말한다. 여기서 호모 폴리에스테르로서는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리-1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌디페닐레이트 등이 대표적인 것이다. 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트는 저렴하므로 매우 다방면에 걸치는 용도로 사용할 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 공중합 폴리에스테르란 다음에 예시하는 디카르복실산 골격을 갖는 성분과 디올 골격을 갖는 성분으로부터 선택되는 적어도 3개 이상의 성분으로 이루어지는 중축합체로 정의된다. 디카르복실산 골격을 갖는 성분으로서에는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 아디핀산, 세바신산, 다이머산, 시클로헥산디카르복실산과 그들의 에스테르 유도체 등을 들 수 있다. 글리콜 골격을 갖는 성분으로서에는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜, 2,2-비스(4'-β-히드록시에톡시페닐)프로판, 이소소르베이트, 1,4-시클로헥산디메탄올, 스피로글리콜 등을 들 수 있다.
- [0124] 상기 폴리카보네이트 수지는 디페놀류와 포스겐, 할로겐 포르메이트, 탄산 에스테르 또는 이들의 조합과 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 디페놀류의 구체적인 예로는, 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비

스(4-히드록시페닐)프로판('비스페놀-A'라고도 함), 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로hex산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로hex산을 사용할 수 있으며, 더 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[0125] 상기 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수도 있다. 또한 상기 폴리카보네이트 수지는 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지 등을 사용할 수 있다.

[0126] 상기 선형 폴리카보네이트 수지로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지로는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 상기 다관능성 방향족 화합물은 분지형 폴리카보네이트 수지 총량에 대하여 0.05 내지 2 몰%로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로는 이관능성 카르복실산을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 이때 상기 카보네이트로는 디페닐카보네이트 등과 같은 디아릴카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다.

[0127] 상기 시클로올레핀계 폴리머로서는, 노르보르넨계 중합체, 단고리의 고리형 올레핀계 중합체, 고리형 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소 중합체, 및 이들의 수소화물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 아펠(미츠이화학사 제조의 에틸렌-시클로올레핀 공중합체), 아톤(JSR 사 제조의 노르보르넨계 중합체), 제오노아(닛폰제온사 제조의 노르보르넨계 중합체) 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 폴리페닐렌 옥사이드 수지는 폴리페닐렌 에테르로도 칭해지며, 반복단위로서 페닐렌기에 -O-가 결합된 구조를 갖는다. 상기 페닐렌기는 다양한 치환기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 할로젠기, 히드록시기 등을 가질 수 있다.

[0129] 상기 폴리아미드 수지로서는, 나일론 수지, 나일론 공중합체 수지 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 나일론 수지로는 통상적으로 알려진 ε-카프로락탐, ω-도데카락탐 등의 락탐을 개환 중합하여 얻어진 폴리아미드-6(나일론 6); 아미노카프론산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노산에서 얻을 수 있는 나일론 중합체; 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나헥사메틸렌디아민, 메타크실렌디아민, 파라크실렌디아민, 1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 1,4-비스아미노메틸시클로hex산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로hex산, 비스(4-아미노시클로hex산)메탄, 비스(4-메틸-4-아미노시클로hex산)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로hex산)프로판, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페리딘 등의 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민과 아디프산, 세바킨산(sebacic acid), 아젤라산(azelaic acid), 테레프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산 등의 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복시산 등의 중합으로부터 얻을 수 있는 나일론 중합체; 이들의 공중합체 또는 혼합물을 사용할 수 있다. 나일론 공중합체로는 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론 6,10)의 공중합체, 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리헥사메틸렌아디프아미드(나일론 66)의 공중합체, 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리라우릴락탐(나일론 12)의 공중합체 등이 있다.

[0130] 기타 첨가제

[0131] 상기 전도성 복합재는 전도성 및 물성에 영향을 주지 않는 범위에 한해서, 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료, 무기물 첨가제 및 드립 방지제로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 그 함량은 상기 전도성 복합재, 즉 탄소나노튜브 고분자 복합재 100 중량부에 대하여 20중량부 이하, 바람직하게는 15중량부 이하, 보다 바람직하게는 10중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 이들 첨가제의 구체적인 종류는 당업계에 잘 알려져 있으며, 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 예는 당업자들에 의해 적절히 선택될 수 있다.

[0132] 본 발명에 따른 전도성 복합재는 압사출 공정을 통해 제조될 수 있으며, 일반적으로 압출공정은 원료를 압출기에 공급하여 가열실린더 형태의 구조물에서 밀어내어 일정한 모양의 단면을 가진 연속체로 변환하는 성형법이다. 압출기에 공급된 전도성 복합재의 원료는 실린더 속에서 가열되고 연화 용해되어 스크류의 회전에 의해 혼련과 압축을 받으면서 수송된다. 균일한 용해체로 된 원료의 흐름은 목적하는 형상으로 만들어진 금형의

개구부로부터 외부에 연속적으로 압출된 후 냉각과정을 거치면 압출 결과물이 얻어지게 된다.

- [0133] 이와 같은 압출 공정에서 원료는 가열 상태에서 기계적 압력을 받는 혼련 과정을 거치면서 그 물성이 달라질 수 있으며, 예를 들어 미세 구조의 탄소나노튜브의 경우 기계적 절단이 일어나게 되므로 압출 결과물에 잔존하는 탄소나노튜브는 원료물로서 공급된 탄소나노튜브와는 상이한 형상을 가질 수 있게 된다. 따라서 원료물의 물성을 유지하면서 압출 공정을 진행하는 것이 바람직한 바, 이를 위해서는 압출기의 압출 조건을 적절히 제어할 필요가 있게 된다. 본 발명에서는 압출기에 장착된 회전 스크류의 회전 속도를 제어하여 원료물의 손상을 억제할 수 있다.
- [0134] 본 발명에 있어서 압출기의 형태는 한정되는 것은 아니지만 1개의 스크류를 구비한 단축 압출기 또는 복수개의 스크류를 구비한 다축 압출기로 구별할 수 있으며, 상기 다축 압출기로서는 첨가제의 균일한 혼련을 위해 스크류가 2개인 2축 압출기를 예시할 수 있다.
- [0135] 상기 압출기로서 2축압출기를 사용하는 경우, 2축압출기의 스크류로는 특히 제한은 없고, 완전 맞물림형, 불완전 맞물림형, 비맞물림형 등의 스크류가 사용될 수 있다. 혼련성 및 반응성의 관점으로부터, 완전맞물림형 스크류가 바람직하다.
- [0136] 또한 스크류의 회전방향으로는 동방향, 역방향 중 어느 쪽도 좋지만, 혼련성, 반응성의 관점으로부터 동방향 회전이 바람직하다. 스크류로는 동방향 회전 완전 맞물림형이 가장 바람직하다.
- [0137] 일구현예에 따르면, 상기 압출공정에서 수지의 열열화를 억제하기 위하여 원료 투입부에서 불활성 기체를 도입하여 용융혼련할 수 있으며, 이때의 불활성기체로서는 질소 등을 예시할 수 있다.
- [0138] 상기와 같은 압출기를 사용하는 혼련 방법으로서, 열가소성 수지, 탄소나노튜브를 일괄적으로 혼련하는 방법, 열가소성 수지에 탄소나노튜브를 고농도로 포함하는 수지 조성물(마스터 펠릿)을 작성하고, 이어서, 규정 농도가 되도록 상기수지 조성물, 탄소나노튜브를 첨가하여 용융 혼련하는 방법(마스터 펠릿법) 등을 예시할 수 있으며, 어떠한 혼련 방법을 사용해도 된다. 이와 다른 방법으로서 탄소나노튜브의 파손을 억제하기 위하여, 열가소성 수지를 압출기 측으로부터 투입하고, 탄소나노튜브를 사이드 피더(side feeder)를 사용하여 압출기에 공급함으로써 용융 혼련하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0139] 이하에서는 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 예시에 불과한 것이다.
- [0140] 실시예 1- 아이소알록사진 유도체가 결합된 탄소나노튜브의 제조.
- [0141] 다중벽탄소나노튜브 (g): 물 (mL): FMN (g) = 1: 20: 0.8 의 비율로 혼합되어 있는 샘플을 볼 밀링 방법을 통하여 5 분 동안 밀링하여 제조한다. 이 때 사용된 볼 밀기기는 독일 FRITSCH 사에서 제조한 Pulverisette 5 기기를 사용하였다.
- [0142] 아이소알록사진 유도체의 양이 많을 경우, 여분의 아이소알록사진 유도체를 제거하기 위하여 혼합된 용액을 기공의 크기가 0.2 μm 인 필터 멤브레인(Whatman Anodisc membrane)으로 감압여과하는 단계를 포함한다.
- [0143] 상기 감압여과되어 수득된 탄소나노튜브 고체분을 진공 건조 오븐을 통하여 여분을 물을 완전히 제거하였다. 건조된 샘플의 상태가 딱딱하여 고분자와의 압사출 과정에 적합하지 않을 경우, 건조된 샘플을 다시 물과 혼합한 후 동결건조하여 가루 형태의 건조된 다중벽탄소나노튜브-아이소알록사진 샘플을 얻었다. 상기 다중벽탄소나노튜브-아이소알록사진 샘플의 분말을 도 2에 나타내었다.
- [0145] 비교예 1
- [0146] 실시예 1에서 사용된 표면처리 되지 않은 탄소나노튜브.
- [0148] 실험예 1
- [0149] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 탄소나노튜브를 열무게 측정분석 기기(Thermogravimetric analysis, TGA-Q500)를 이용하여 측정하였다. 질소 분위기에서 상온에서 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5/min으로 승온시켰을 때 변곡점이 나타나는 부분의 온도를 확인하였다. 상기 결과를 도 3에 나타내었다.

[0150] 열분해 측정에 있어서, 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브는 초기 질량 감소 구간이 나타날 수 있으며, 코팅재인 아이소알록사진 유도체의 열분해 측정 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 볼 수 있듯이, 200 ~ 300℃에서의 초기 질량감소는, 아이소알록사진 유도체의 알킬기의 열분해에 의한 것으로 해석될 수 있으며, 이를 통하여 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브의 초기 질량 감소는 표면에 코팅된 코팅재에 의한 것으로 보인다. 따라서, 탄소나노튜브의 열분해 온도는 보다 급격한 질량감소가 나타나는 즉, 변곡점 부근에서 시작되는 것으로 볼 수 있다.

[0152] 실험예 2

[0153] 실시예 1 에서 제조된 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체를 교반을 이용하여 물에 분산시킨 후, 이를 실리콘 기관에 도포한 다음 탄소나노튜브의 길이를 주사전자 현미경을 통해서 분석하였다. 불 밀링 시간에 따른 탄소나노튜브의 길이의 변화를 도 5에 나타내었다.

[0155] 불 밀링 시간에 따라 각각 약 100 여 개의 개별적으로 분산된 탄소나노튜브의 길이를 측정하여 그 평균을 내었다. 도 5 에서도 볼 수 있듯이 밀링 시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이가 감소함을 알 수 있다. 특히 밀링 시간이 5 분일 경우 평균 길이가 2.23 μm 이던 탄소나노튜브가 밀링 시간이 30 분일 경우 2.08 μm 의 길이를 보이며 서서히 감소하다가 60 분에서는 1.45 μm 길이를 보이며 크게 감소하였다. 또한 그 이상의 밀링 시간에서는 약 1.46 μm 로 길이의 변화가 거의 없음을 확인하였다. 이를 통하여, 불 밀링 시간 조절을 통해 탄소나노튜브의 길이를 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0157] 실험예 3

[0158] 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체를 교반을 이용하여 물에 분산 시킨 후, 이를 실리콘 기관에 도포한 다음, 탄소나노튜브의 형상을 원자힘 현미경(AFM)으로 측정하였다. 측정된 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체의 형상은 도 6 에 나타내었다. 도 6 의 A 는 꼬여있는 탄소나노튜브의 높이 이미지를 2 μm X μm 크기로 측정한 것이고, B ~ D 는 꼬임의 위치에 따른 탄소나노튜브 다발의 높이를 나타내었다. 그림 상의 위쪽에는 나선형으로 얽혀 있던 탄소나노튜브 묶음이 아래쪽으로 갈수록 개개의 튜브로 풀어지는 모습을 확연하게 관찰할 수 있다. 더욱이, 개개의 탄소나노튜브의 경우 자체로도 꼬임이 있음을 확인할 수 있다. B 의 경우, 높이는 대략 13 nm 로, 제공된 탄소나노튜브의 지름인 11 nm 와 거의 일치한다. C 의 경우 높이가 25 nm 정도로, 두 개의 가닥이 꼬여있는 것으로 보인다. D 는 한 개의 가닥의 높이를 나타낸 것인데 약 13 nm 로 탄소나노튜브의 지름과 일치한다. 또한 측정된 튜브의 너비가 수 백 nm 를 나타내는 것으로 보아 여러 가닥의 탄소나노튜브가 자체로도 꼬여있고, 서로 꼬여있는 것으로 보인다.

[0160] 실시예 2

[0161] 실시예 1에서 제조된 탄소나노튜브 40g 을 폴리카보네이트(PC) 1960g 및 기타 첨가제 20 g와 함께 혼합하였다. 수득된 고분자 혼합물을 이후 온도 프로파일을 280까지 올리면서 이축 압출기 (L/D=42, Φ =40mm)에서 압출하여 0.2mm X 0.3mm X 0.4mm의 크기를 갖는 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 사출기에서 사출온도 280℃의 플랫폼 프로파일의 조건으로 사출하여 두께 3mm, 길이 163mm 및 도그-본(dog-bone) 형태의 시편을 제조하였다.

[0163] 실험예 4

[0164] 상기 실시예 2에서 준비된 도그본 시편을 열무게 측정분석 기기(Thermogravimetric analysis, TGA-Q500)를 이용하여 측정하였다. 질소 분위기에서 상온에서 600℃까지 10/min으로 승온 시켰을 때 초기 질량대비 5%의 질량 손실이 있는 부분의 온도를 확인하였다.

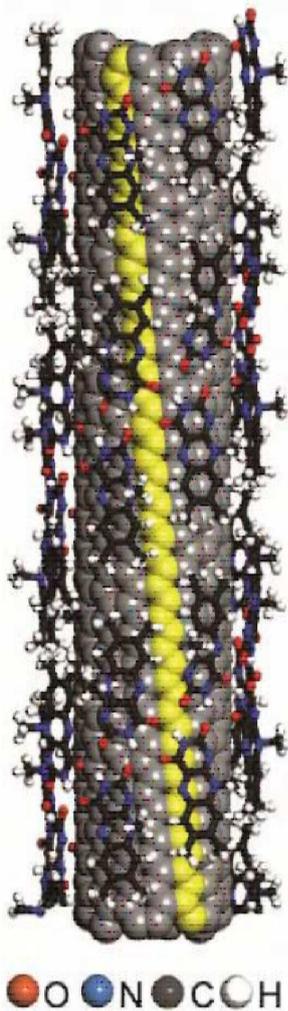
[0166] 실험예 5

[0167] PC 펠렛과 상기 실시예 2 및 비교예 2 에서 준비된 펠렛을 열무게 측정분석 기기(TA Instruments, Hi-Res TGA 2950)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 7 에 나타내었다. 공기 분위기에서 상온에서 700℃까지 5/min 으로 승온시켰을 때 실시예 2 에서 제조된, 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체와 PC 가 혼합되어 있는 펠렛의 열분해 종료 온도가 PC 의 열분해 종료 온도보다 약 40℃ 증가하는 것을 볼 수 있다. 펠렛에 탄소나노튜브-아이소알록사진 복합체가 약 2 wt% 포함되어 있는 것을 감안하였을 때, 복합체의 비율을 더 높인다면, 더 향상된 열적 안정성을 보일 수 있음을 알 수 있다.

[0169] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

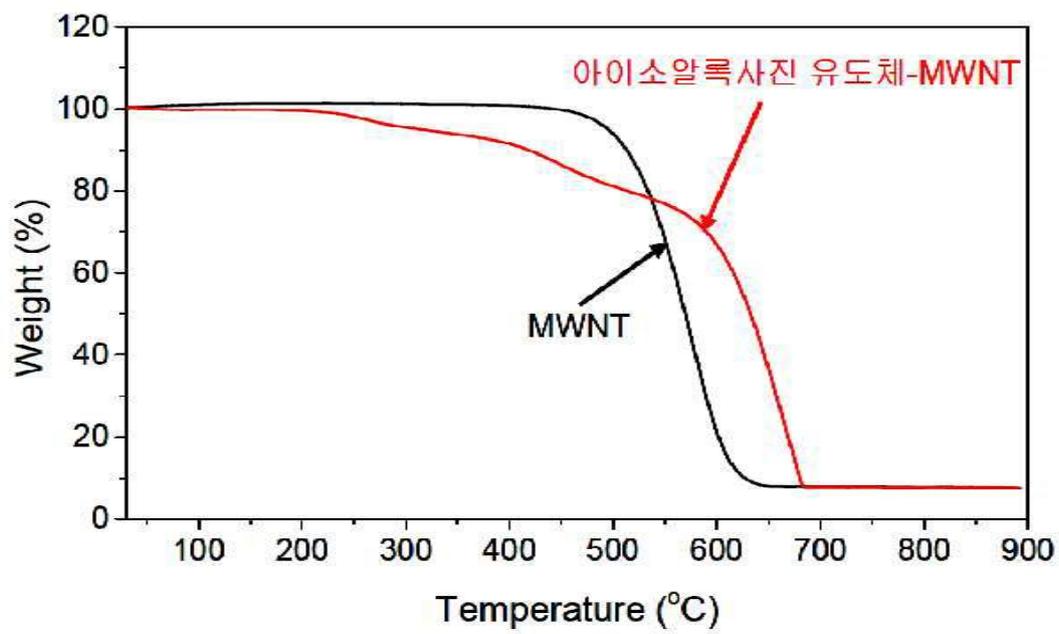
도면1



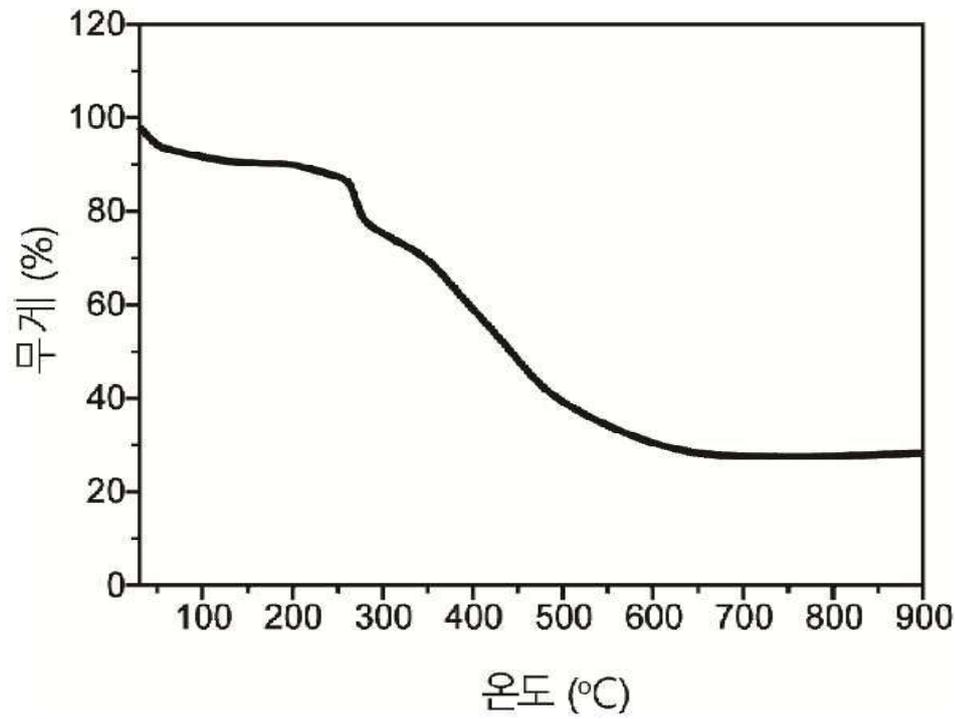
도면2



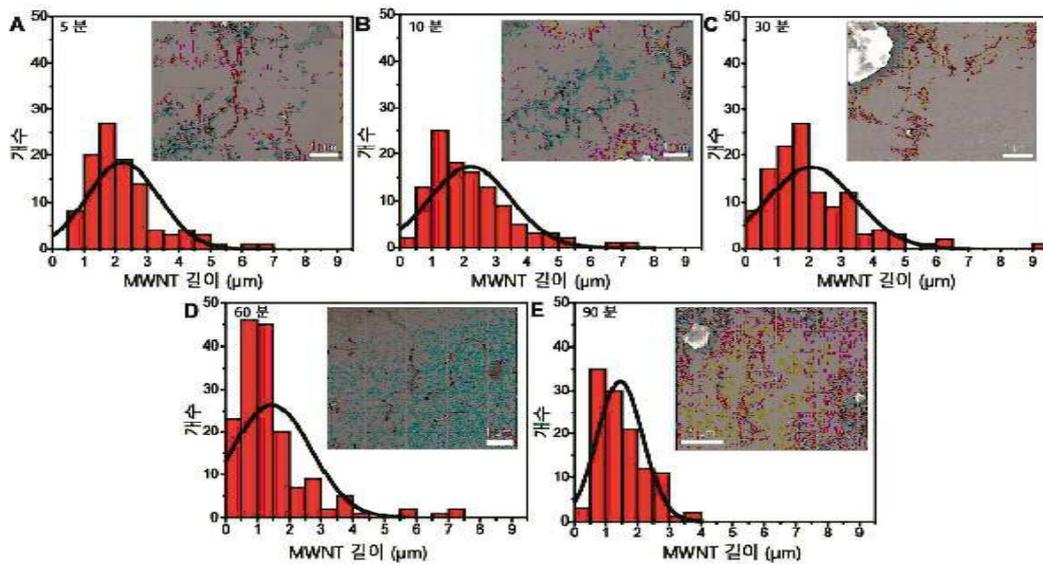
도면3



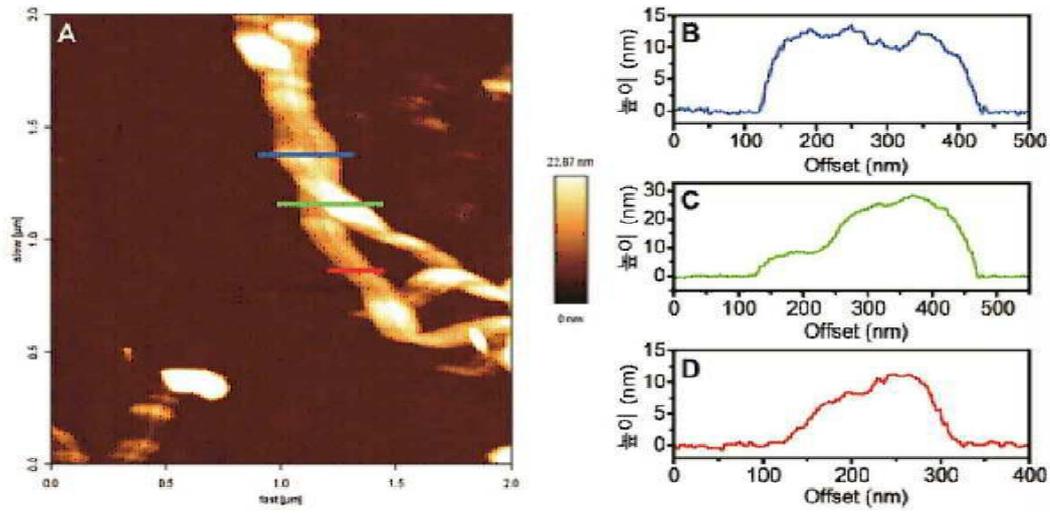
도면4



도면5



도면6



도면7

