(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0129659
(43) 공개일자 2011년12월02일

(51) Int. Cl.
C08K 9/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0049160
(22) 출원일자 2010년05월26일
심사청구일자 2010년05월26일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충남 천안시 동남구 병천면 가전리 307 한국기술교육대학교 내
(72) 발명자
강기호
서울시 관악구 낙성대동 1615-17 706호
이규만
경기도 성남시 분당구 서현동 시범현대아파트 410동 204호
남병욱
충남 아산시 배방읍 갈매리 배방자이1차아파트 125-302
(74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 감마선 조사에 의해서 표면 개질되고, 길이가 절단된 γ-탄소나노튜브; 및 결정성 고분자를 포함한다.

본 발명의 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 감마선에 의해서 표면 개질되고, 길이가 절단된 γ-탄소나노튜브를 사용하기에 고분자 수지와 탄소나노튜브 또는 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 간의 접촉 효율이 극대화되고, 소량의 탄소나노튜브 함량을 사용하여도 열전도성 및 기계적 강도가 개선될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

감마선 조사에 의해서 표면이 개질되고, 길이가 절단된 γ-탄소나노튜브; 및 결정성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감마선의 조사량이 30 내지 350 kGy인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 γ-탄소나노튜브가 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물에 대해 1 내지 30 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비가 10 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비가 10 내지 5000인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브가 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 결정성 고분자 수지가 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물에 대해 70 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 결정성 고분자 수지가 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene sulfide, PPS), 액정 고분자(liquid crystal polymer, LCP), 폴리아마이드(polyamide, PA), 신디어택틱 폴리스티렌(Syndiotactic polystyrene, sPS), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketones, PEEK), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene, POM), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 및 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 9

탄소나노튜브를 세척하여 건조하는 단계;

상기 건조된 탄소나노튜브를 감마선으로 조사하여 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계; 및

상기 ɣ-탄소나노튜브와 결정성 고분자를 용융 반응시켜 용융 컴파운딩하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계가 감마선의 조사량에 따라 탄소나노튜브의 길이를 조절하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계가 상온에서 불활성 가스 분위기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선의 선속이 10 kGy/h인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선의 조사 시간이 3 내지 35 시간인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 용융 컴파운딩하는 단계에서 ɣ-탄소나노튜브 및 결정성 고분자가 1:99 내지 30:70(w:w)의 배합비로 용융 반응되는 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 용융 컴파운딩하는 단계에서 용융 반응 온도가 140 내지 220 ℃인 것을 특징으로 하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물로 이루어진 것을 특징으로 하는 성형체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소나노튜브(carbon-nanotube, CNT)는 우수한 기계적 강도, 열전도도, 전기전도도 및 화학적 안정성으로 인하

여 에너지, 환경 및 전자소재 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. 특히, 탄소나노튜브는 다른 재료보다 높은 열전도성(1,800~6,000W/mk)을 가지고 있기에 고분자 복합수지에서 열전도성 필러로 이용되고 있다.

[0003] 이러한 탄소나노튜브의 특성을 극대화 하기 위해서 탄소나노튜브에 금속을 물리적으로 혼합하거나 화학적으로 결합시킨 고분자 복합소재 등이 제시되고 있다. 하지만, 탄소나노튜브는 높은 열전도성 및 큰 종횡비를 가지고 있지만, 탄소나노튜브 간에 뭉침이 심하여 고분자 수지 매트릭스 내에서 분산이 잘되지 않고, 고분자 수지 또는 탄소나노튜브 간에 접촉 확률이 낮아 상용 가능한 복합 소재를 제공하기 위한 충분한 열전도성 및 물성을 나타내는데 기술적으로 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기의 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은 감마선이 조사된 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 수지 매트릭스 내에서 탄소나노튜브의 분산력을 향상시켜 열전도성 및 기계적 강도가 개선된 고분자-탄소나노튜브 나노복합 수지 조성물을 제공하는데 있다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조 방법을 제공하는데 있다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물로 이루어진 성형체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은,

[0008] 감마선 조사에 의해서 표면이 개질되고, 길이가 절단된 γ-탄소나노튜브; 및 결정성 고분자를 포함하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물에 관한 것이다.

[0009] 상기 감마선의 조사량은 30 내지 350 kGy일 수 있다.

[0010] 상기 γ-탄소나노튜브는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물에 대해 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0011] 상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비는 10 내지 10,000일 수 있다. 또한, 상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비는 10 내지 5000일 수 있다.

[0012] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0013] 상기 결정성 고분자 수지는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물에 대해 70 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0014] 상기 결정성 고분자 수지는 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene sulfide, PPS), 액정 고분자(liquid crystal polymer, LCP), 폴리아마이드(polyamide, PA), 신디어텍틱 폴리스티렌(Syndiotactic polystyrene, sPS), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketones, PEEK), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene, POM), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 및 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE)으로 이루어진 군에서 선택된 1종

또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 양상은,

[0016] 탄소나노튜브를 세척하여 건조하는 단계;

[0017] 상기 건조된 탄소나노튜브를 감마선으로 조사하여 γ-탄소나노튜브를 형성하는 단계; 및

[0018] 상기 γ-탄소나노튜브와 결정성 고분자를 용융 반응시켜 용융 컴파운딩하는 단계

[0019] 를 포함하는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] 상기 γ-탄소나노튜브를 형성하는 단계는 감마선의 조사량에 따라 탄소나노튜브의 길이를 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 γ-탄소나노튜브를 형성하는 단계는 상온에서 불활성 가스 분위기에서 실시될 수 있다.

[0022] 상기 γ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선의 선속은 10 kGy/h이다. 또한, 상기 γ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선의 조사 시간이 3 내지 35시간일 수 있다.

[0023] 상기 용융 컴파운딩하는 단계에서 γ-탄소나노튜브 및 결정성 고분자는 1:99 내지 30:70(w:w)의 배합비로 용융 반응될 수 있다. 또한, 상기 용융 컴파운딩하는 단계에서 용융 반응 온도는 140 내지 220 ℃일 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 양상은,

[0025] 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물로 이루어진 성형체에 관한 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 감마선을 조사하여 탄소나노튜브의 표면 개질 및 길이의 끊어짐을 유도하여 고분자 수지 매트릭스 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시킬 수 있고, 또한, 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 간의 접촉 및 탄소나노튜브와 고분자와의 접촉 효율을 개선시킬 수 있다.

[0027] 본 발명에 의한 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 소량의 탄소나노℃튜브를 사용하여도 열전도성, 기계적 강도 및 가공성이 우수하다.

[0028] 본 발명에 의한 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 소형화, 고집적화되어 높은 열전도도, 전기저항과 낮은 유전상수가 요구되는 전기/전자부품에 용이하게 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 당업자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물을 제공한다.

[0031] 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 감마선이 조사된 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 수지 매트릭스 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고, 열전도성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0032] 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 고분자 수지를 포함한다.

[0033] 상기 고분자 수지는 나노복합 수지 조성물에 열전도성을 제공할 수 있으며, 상기 고분자 수지는 비결정성 고분자 수지에 비해 높은 열전도성을 제공할 수 있는 결정성 고분자 수지이다.

[0034] 상기 결정성 고분자 수지는 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene sulfide, PPS), 액정 고분자(liquid crystal polymer, LCP), 폴리아마이드(polyamide, PA), 신디어텍틱 폴리스티렌((Syndiotactic polystyrene, sPS), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketones, PEEK), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene, POM), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 및 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0035] 상기 결정성 고분자는 상기 나노복합수지 조성물에 대해 30 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 50 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[0036] 상기 결정성 고분자의 함량이 99 중량%를 초과할 경우에는 탄소나노튜브의 함량이 상대적으로 감소되어 탄소나노튜브를 이용한 상기 복합수지 조성물의 열전도성 향상 효과를 얻을 수 없고, 30 중량% 미만일 경우에는 고분자 수지의 함량이 부족하여 상기 나노복합수지의 점도 및 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 이러한 물성 저하로 인하여 상기 나노복합수지를 이용한 성형품 제조가 어려울 수 있다.

[0037] 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 탄소나노튜브를 포함한다. 상기 탄소나노튜브는 결정성 고분자의 필러로서 이용되고, 상기 나노복합 수지 조성물의 열전도성 및 기계적 강도를 개선시킬 수 있다.

[0038] 상기 탄소나노튜브는 감마선으로 조사된 탄소나노튜브(이하,"γ-탄소나노튜브"로 기재한다.)이다.

[0039] 상기 탄소나노튜브가 감마선에 조사되면, 상기 탄소나노튜브 표면에 결함(defect)이 발생하고, 이러한 결함 부분에서 감마선에 의한 라디칼이 발생되어 탄소나노튜브의 표면이 개질된다. 더욱이 상기 결함 부위가 감마선에 의해서 절단되면 탄소나노튜브의 길이가 짧아진다. 상기 탄소나노튜브의 표면 개질 및 길이의 절단으로 탄소나노튜브 간의 뭉침이 풀리게 되고, 고분자 수지 매트릭스 내에서 탄소나노튜브의 분산성이 향상될 수 있다. 또한, 탄소나노튜브의 길이가 짧아지면 고분자 수지 매트릭스 내에서 탄소나노튜브 간의 조밀한 네트워크 형성이 용이해지고, 고분자와의 접촉 확률이 증대되어 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 열전도성 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 상기 γ-탄소나노튜브는 조사량 30 내지 350 kGy의 감마선에 조사된 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 감마선 조사량이 30 kGy 미만일 경우에는 탄소나노튜브의 표면 개질 및 길이의 절단 효과가 미미하여 탄소나노튜브의 분산성 향상 효과를 얻을 수 없고, 상기 감마선 조사량이 350 kGy를 초과할 경우에는 탄소나노튜브의 길이 절단이 과도하게 발생하여 상기 나노복합수지 조성물에서 탄소나노튜브 간의 네트워크 형성이 어려워지고, 그 결과, 상기 나노복합수지 조성물의 열전도성 향상 효과를 얻을 수 없다.

[0041] 상기 γ-탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(Single Wall Carbon Nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double Wall CNT), 얇은 다중벽 탄소나노튜브(Thin Multi-Wall CNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-wall CNT) 등일 수 있다.

[0042] 상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비는 길이/직경비(Aspect ratio)이고, 10 내지 10,000일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 5000일 수 있다. 상기 γ-탄소나노튜브의 종횡비는 감마선에 의해서 탄소나노튜브의 길이가 절단되어 짧아지기 때문에 감마선 조사 이전의 탄소나노튜브의 종횡비에 비해 보다 낮은 값을 가질 수 있다.

[0043] 상기 γ-탄소나노튜브는 상기 나노복합 수지 조성물에 대해 1~70 중량%로 포함될 수 있다. 상기 γ-탄소나노튜브의 함량이 70 중량%를 초과할 경우에는 탄소나노튜브의 함량이 증가하여 탄소나노튜브 간의 풀림 현상 보다는 탄소나노튜브 간의 상호인력으로 인하여 분산성이 감소되고, 그 결과 상기 복합 수지 조성물의 기계적 물성 및 가공성이 저하될 수 있으며, 1 중량%를 미만일 경우에는 탄소나노튜브의 함량이 낮아 상기 복합수지 조성물의 열전도성 향상 효과를 얻을 수 없다.

[0044] 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물은 산화방지제, 착색제, 이형제, 윤활제, 광안정제, 고무와 같은 다양한 첨가제 또는 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제는 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 최종 용도 및 특성에 따라 선택되고, 적절한 함량으로 이용될 수 있다.

[0045] 본 발명은 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0046] 상기 제조 방법은 탄소나노튜브를 세척하여 건조하는 단계, ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계, 용융 컴파운딩하는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 탄소나노튜브를 세척하여 건조하는 단계는 탄소나노튜브 표면의 불순물을 제거하기 위해서 물로 1 내지 6회 정도 세척하고, 50 ℃ 내지 70 ℃의 진공오븐에서 1시간 내지 2일 동안 건조하는 단계이다.

[0048] 상기 ɣ-탄소나노튜브 형성하는 단계는 상기 건조된 탄소나노튜브에 감마선을 조사하여 표면 개질 및 길이 절단을 유도하는 단계이다.

[0049] 상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계는 상기 건조된 탄소나노튜브를 유리관에 넣은 후 진공상태 혹은 질소가스 등 불활성가스가 충진된 상태에서 감마선을 조사한다.

[0050] 상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 탄소나노튜브는 상온에서 감마선에 조사되어 ɣ-탄소나노튜브가 형성된다. 상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선의 선속은 10 kGy/h이다.

[0051] 상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계에서 감마선은 3 내지 35 시간 동안 조사될 수 있다. 상기 감마선이 3 시간 미만으로 조사되면 탄소나노튜브의 표면 개질 및 길이의 절단 효과가 미미하여 탄소나노튜브의 분산성 향상 효과를 얻을 수 없고, 35 시간을 초과하면 탄소나노튜브의 길이 절단이 과도하게 발생하여 상기 나노복합수지 조성물에서 탄소나노튜브 간의 네트워크 형이 어려워지고, 그 결과, 감마선의 조사 시간에 비해 더 이상의 열전도성 향상 효과를 얻을 수 없다

[0052] 상기 ɣ-탄소나노튜브를 형성하는 단계는 ɣ-탄소나노튜브의 길이를 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 길이를 조절하는 단계는 감마선의 조사량에 따라 탄소나노튜브의 절단되는 길이를 조절하는 단계이다. 상기 ɣ-탄소나노튜브의 길이를 조절하는 단계는 조사량이 증가할 수록 상기 탄소나노튜브의 길이의 절단 확률이 증가되어 보다 낮은 종횡비를 얻을 수 있으며, 상기 복합수지 조성물의 구성성분에 따라 적절한 ɣ-탄소나노튜브의 절단 길이를 조절하여 고분자 수지 매트릭스 내에서 최적의 ɣ-탄소나노튜브의 분산성 및 물성을 제공할 수 있다.

[0053] 상기 용융 컴파운딩하는 단계는 ɣ-탄소나노튜브 및 결정성 고분자를 용융 반응하여 컴파운딩하는 단계이다.

[0054] 상기 용융 컴파운딩하는 단계에서 ɣ-탄소나노튜브 및 결정성 고분자는 1:99 내지 30:70(w:w)의 배합비로 혼합하여 용융반응할 수 있다. 상기 배합비 범위를 벗어나면 수지 조성물의 열전도성 및 기계적 물성의 향상 효과를 얻을 수 없고, 가공성도 낮아 질 수 있다.

[0055] 상기 용융 컴파운딩하는 단계는 발명의 목적을 달성하기 위해서 첨가제 또는 용매를 더 포함할 수 있다.

[0056] 상기 컴파운딩하는 단계에서 용융 반응 온도는 140 ~ 240 ℃일 수 있다. 상기 용융 반응 온도가 140 ℃ 미만일 경우에는 결정성 고분자 수지가 충분히 용융되지 않아 상기 ɣ-탄소나노튜브와 결정성 고분자 수지가 균일하게 혼합되지 않고, 240 ℃를 초과할 경우에는 결정성 고분자 수지의 사슬절단이 가속되어 상기 복합수지 조성물의 열전도성 및 가공성 등이 저하될 수 있다. 또한, 상기 컴파운딩하는 단계에서 본 발명의 목적을 달성하기 위해서 마스터 배치를 더 이용할 수 있다.

[0057] 본 발명은 상기 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물을 이용한 성형체를 제공한다. 상기 성형체의 제조 공

정은 통상적인 수지 조성물의 성형 공정을 이용할 수 있고, 본 발명에서는 특별히 한정하는 것은 아니다.

[0058] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0059] **제조예 1 내지 5: γ-다중벽 탄소나노튜브의 제조**

[0060] 평균직경이 10-20 nm이고 평균길이가 10-50 ㎛인 순도 95% 이상의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)((주)일진 나노텍)의 표면의 불순물을 처리하기 위해서 여러 번 물로 씻어낸 뒤 진공오븐 60 ℃에서 24시간 건조하였다. 이렇게 처리된 다중벽 탄소나노튜브의 표면처리와 끊어짐을 유도하기 위하여 상기 진공오븐에서 건조된 다중벽 탄소나노튜브를 경질유리 시험관에 넣고 99.999%의 고순도 질소로 퍼징(purging) 하면서 동시에 탈가스화(degassing)를 10분 동안 수행하였다. 이 시편을 드라이 아이스로 채워진 박스(box)에 보관하여 12 시간 내에 감마선을 조사하였다. 이때, 감마선의 선속은 10 kGy/h 값으로 설정하여 조사량이 30~400 kGy가 되도록 조사하였다. 표 1에서는 제조된 γ-다중벽 탄소나노튜브의 감마선 조사량, γ-다중벽 탄소나노튜브의 평균 길이 및 종횡비를 나타내었다. 상기 평균 길이 및 종횡비는 TEM 이미지를 이용하여 계산하였다.

표 1

[0061]

구성	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5
조사량(kGy)	50	100	200	350	400
평균길이(㎛)	10	8	7.3	5	0.9
종횡비 (길이/직경)	1000	800	730	500	90

[0062] **고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물의 제조**

[0063] **실시예 1 내지 8**

[0064] 열전도성 나노복합수지를 제조하기 전에 고밀도 폴리에틸렌(삼성토탈사의 Y910A, 용융지수 0.9 g/10min(190 ℃, 2.16kg), 밀도 0.956 g/cm^{3}은 진공 오븐에서 24 시간 동안 60 ℃에서 건조시켰다. 제조예의 다중벽 탄소나노튜브는 어떠한 처리도 하지 않았으며, 상기 고밀도 폴리에틸렌과 표 2에 제시된 배합비로 용융 반응하여 열전도성 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지로 제조되었다. 상기 열전도성 나노복합 수지는 통상의 고분자 나노복합수지 제조 공정인 용융 컴파운딩 방식으로 Twin screw extruder, Bautek, L/D = 40, Φ = 19 mm를 사용하여 체류시간 150 rpm, 온도범위 220~140 ℃조건으로 제조하였다.

[0065] **실시예 9**

[0066] 상기 실시예 6에서 제조한 것을 마스터 배치로 하여, 마스터 배치/고밀도 폴리에틸렌을 17/83 중량비율로 다시 컴파운딩하였고 최종적으로 매트릭스 고분자 수지에 탄소나노튜브가 5% 함유된 열전도성 나노복합 수지를 제조하였다. 상기 마스터 배치와 최종 나노복합재는 용융 컴파운딩 방식으로 Twin screw extruder, Bautek, L/D = 40, Φ = 19 mm를 사용하여 체류시간 150 rpm, 온도범위 220~140 ℃ 조건으로 제조하였다.

표 2

[0067]

구성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
γ-CNT	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 3	제조예 3	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 3
γ-CNT/PE의 배합비(w/w)	5/95	5/95	5/95	10/90	20/80	30/70	5/95	5/95	5/95

[0068] **비교예 1 내지 4**

[0069] 감마선을 조사하지 않은 다중벽 탄소나노튜브를 이용하고, 표 2에 따른 배합비로 다중벽 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 용융반응하여 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지를 제조하였다.

표 3

[0070]

구성	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
CNT/PE의 배합비(w/w)	5/95	10/90	20/80	30/70

[0071] **비교예 5**

[0072] 감마선을 조사하지 않은 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 것 이외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 마스터 배치를 이용하여 고분자-탄소나노튜브 나노복합수지 조성물을 제조하였다.

[0073] **시험예**

[0074] **시험예 1: 열전도성 측정**

[0075] 열전도도 측정법 중 hot wire법은 발열체를 시편에 심은 후 발열에 따른 시편의 온도변화를 측정하여 열전도도를 구하는 방법이다. 한편, 본 연구에서 사용된 MHW (Modified Hot Wire)법은 이 방법을 수정한 것으로 'interfacial' 법이라고도 불리는데 한쪽 면에서 열이 입력되고 다른 면에서 탐지되는 보다 일반적인 투과법과는 달리 열이 재료의 동일면에 공급되고 탐지된다. 이러한 방법으로 시편의 형상, 크기 등에 영향을 받지 않고 신속하게 열전도도를 구할 수 있다. 본 실험에서, 시편의 열전도는 Thermal analyzer, TC-30 prove (Perkin Elmer사, USA)를 이용하여 측정하였다. 코팅된 시편의 임의의 5지점을 선택, 측정하여 평균값을 취하였으며 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

[0076] **시험예 2: 인장강도 및 굴곡탄성률 측정**

[0077] 고밀도 폴리에틸렌과 제조된 나노복합 수지의 기계적 특성들을 측정하였다. Lloyd사의 LR10K 모델의 만능 시험기 (Universal 21-15 testing machine, UTM)을 이용하여 ASTM D-638 시험방법으로 인장강도 (tensile strength)를 그리고 ASTM D-747 시험방법으로 굴곡탄성률을 측정하였다. 기계적 물성은 각 종류당 7개의 시편에 대하여 측정하여 평균값을 취하였으며, 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

표 4

[0078]

구성	열전도도 (W/mK)	인장강도 (MPa)	굴곡탄성률 (MPa)
고밀도 폴리에틸렌	0.33	36	900
실시예 1	3.44	47	1124
실시예 2	3.81	46	1151
실시예 3	3.97	46	1149
실시예 4	4.47	47	1205
실시예 5	5.50	45	1199
실시예 6	6.01	43	1003
실시예 7	4.28	48	1156
실시예 8	3.38	43	1118
실시예 9	3.94	46	1199
비교예 1	3.24	41	1049

비교예 2	3.52	44	1134
비교예 3	3.93	42	1101
비교예 4	4.56	40	994
비교예 5	3.20	41	1055

[0079] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 감마선의 조사에 의해서 다중벽 탄소나노튜브의 길이가 짧아지고, 종횡비가 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 감마선의 조사량에 따라 다중벽 탄소나노튜브의 길이를 조절할 수 있음을 보여준다.

[0080] 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 감마선이 조사된 다중벽 탄소나노튜브를 함유한 열전도성 나노복합 수지는 열전도성 및 기계적 물성이 향상된 것을 확인할 수 있고, 이러한 결과는 본 발명에 의한 다중벽 탄소나노튜브의 분산성 향상이 다중벽 탄소나노튜브와 고분자 수지 또는 다중벽 탄소나노튜브 간의 접촉 효율을 극대화시키고, 상기 복합수지 조성물의 열전도성 및 기계적 물성에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다는 것을 보여준다. 반면에, 감마선이 조사되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 경우에는 감마선이 조사된 다중벽 탄소나노튜브 보다 전반적으로 낮은 열전도성 및 기계적 물성을 보여준다.

[0081] 한편, 마스터 배치를 이용하여 제조된 열전도성 나노복합 수지는 다중벽 탄소나노튜브에 감마선을 조사한 것이나 안한 것이나 같은 함량의 다중벽 탄소나노튜브를 갖는 열전도성 나노복합 수지와 비슷한 열전도성 및 기계적 물성을 보여주고 있다. 이러한 결과는 열전도성 나노복합 수지에 좀더 많은 전단응력은 열전도성 및 기계적 물성에 별다른 효과를 보이지 않음을 확인할 수 있었다.