



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월09일

(11) 등록번호 10-0689866

(24) 등록일자 2007년02월26일

(21) 출원번호 10-2006-0022071

(22) 출원일자 2006년03월09일

심사청구일자 2006년03월09일

(65) 공개번호

(43) 공개일자

(30) 우선권주장 1020050096094 2005년10월12일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 심상은
인천 남동구 간석동 939 행복마을누리옴아파트 1-1306

이정우
인천 남구 용현4동 187-1번지 304호

김명훈
인천 계양구 계산1동 954-30번지 서해아파트 2동 504호

하진욱
인천 중구 신흥동 현대아이파크아파트 107동 906호

(74) 대리인 유병선

(56) 선행기술조사문헌

KR 10-2005-0097711 A

JP 200315317606A

US6936653B

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 백영란

전체 청구항 수 : 총 7 항

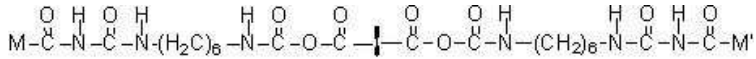
(54) 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법 및그 전구체

(57) 요약

본 발명은 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법과 그 전구체에 관한 것으로, 특히 표면에 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 제조하고 이를 비닐계 단량체와 중합시킴으로써 비닐계 고분자를 탄소나노튜브 표면에서 쉽게 성장시키는 방법 및 그 전구체에 관한 것이다. 본 발명에서는, 탄소나노튜브 표면에 비닐기를 도입한 거대 단량체를 만들고 이를 비닐계 단량체 성분과 혼합하여 고분자 중합시켜 탄소나노튜브 표면의 비닐기로부터 성장된 고분자 브러쉬(Brush)의 물

질을 제조하는 방법이 제공된다. 또한, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브가 제공된다. 본 발명에 따르면 탄소나노튜브의 고유한 특성을 손상시키지 않으면서 탄소나노튜브의 강한 반데르 발스 인력을 감소시켜 고분자에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시킬 수 있으므로, 우수한 물성을 지닌 고분자/탄소나노튜브 나노복합재료의 제조방법으로 크게 활용될 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식에서 $\text{C}(\text{C})=\text{C}$ 는 탄소나노튜브이며, M과 M'은 비닐기 이중결합을 포함하는 단량체이며, $\text{M}=\text{M}'$ 또는 $\text{M}\neq\text{M}'$ 이다.)

대표도

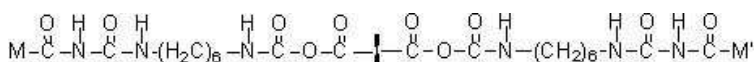
도 5b

특허청구의 범위

청구항 1.

- 탄소나노튜브를 강산 존재 하에 산화시켜 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계;
- 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜 양 말단에 이소시아네이트기를 도입하는 단계;
- 양 말단에 이소시아네이트기가 도입된 탄소나노튜브를 비닐기를 지닌 아크릴아마이드계 또는 하이드록시아크릴레이트계 단량체와 반응시켜 하기 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계; 및
- 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브와 비닐계 단량체를 중합반응시켜 탄소나노튜브 표면에서 성장된 비닐계 고분자를 형성하는 단계를 포함하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식에서 $\text{C}(\text{C})=\text{C}$ 는 탄소나노튜브이며, M과 M'은 비닐기 이중결합을 포함하는 단량체이며, $\text{M}=\text{M}'$ 또는 $\text{M}\neq\text{M}'$ 이다.)

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 이소포론디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트; 메틸렌비스 사이크로헥실이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트 및 메틸렌비스페닐이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체는 이소시아네이트기를 지닌 전구체에 대하여 1~2 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체는, 아크릴아마이드; 메타아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴레이트; 하이드록시에틸아크릴레이트; 하이드록시에틸메타아크릴레이트; 하이드록시메틸메타아크릴아마이드; 하이드록시페녹시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필아크릴레이트 및 하이드록시프로필메타아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸렌비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-하이드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

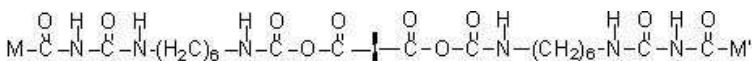
청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 단계 (d)에서 분산매 100 중량부; 비닐계 단량체 5~50 중량부; 화학식 1의 비닐기를 지닌 탄소나노튜브 1~50 중량부의 비율로 용액중합시키는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 7.

하기 화학식 1로 표시되는 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브.

[화학식 1]



(상기 화학식에서 $\text{C}(\text{H})_2$ 는 탄소나노튜브이며, M과 M'은 비닐기 이중결합을 포함하는 단량체이며, $\text{M}=\text{M}'$ 또는 $\text{M}\neq\text{M}'$ 이다.)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법 및 그 전구체에 관한 것으로, 특히 탄소나노튜브 표면에 비닐기를 도입하고 이를 비닐계 단량체와 중합시킴으로써 비닐계 고분자를 탄소나노튜브 표면에서 쉽게 성장시키는 방법 및 그 전구체에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 1991년 일본 전기회사(NEC)의 이지마 박사에 의해 처음 발명된 후 가장 흥미로운 새로운 물질중의 하나로 과학계와 산업계의 상당한 관심을 불러일으켰다. 특히 고분자/탄소나노튜브 나노 복합재료는 기존의 소재에 비하여 월등한 기계적, 화학적, 열적, 전기적, 광학적 특성을 갖고 있어, 이러한 이상적인 소재의 개발에 전 세계적인 관심이 모아졌다. 고분자/탄소나노튜브 나노 복합재료는 기존재료 보다 훨씬 더 강한 복합재료로서 다양한 첨단 IT 산업에 응용될 수 있는 등 많은 잠재적인 엔지니어링 용도를 갖고 있는 것으로 평가되고 있다.

고분자 나노 복합재료는 고분자 매트릭스에 100nm 이하의 충전제로 이루어진 소재이다. 이러한 목적에 사용되는 1세대 충전제로서는 탄소섬유(Carbon fiber)와 같이 종횡비(Aspect ratio)가 큰 섬유형이나 카본블랙 및 실리카와 같이 종횡비가 1에 가까운 나노입자가 사용되어 왔다. 1990년대 말에는 2세대 충전제로서 점토와 같은 판상형의 구조를 갖는 물질이 고분자 나노복합재료에 사용되었다. 이러한 고분자 나노복합재료는 약 100여년 동안 고분자 제품을 제조하는 응용분야에서 필수적으로 사용되어오고 있으며, 그 활용 폭 또한 매우 광범위하다. 여기에 고분자/탄소나노튜브 나노복합재료의 등장은 기존의 소재로는 얻을 수 없었던 다양한 기계적, 열적, 전기적 및 광학적 특성들을 얻을 수 있는 장점을 지니고 있어 세계적인 관심을 불러일으켰으며, 현재도 많은 연구 결과들이 발표되고 있다.

고분자/탄소나노튜브 나노복합재료를 제조하기 위하여 가장 중요한 핵심 기술은 첫째, 탄소나노튜브의 종횡비를 손상시키지 않으면서 탄소나노튜브를 고분자에 응집이 없이 균일하게 분산시키는 것과, 둘째, 탄소나노튜브 매트릭스인 고분자간 계면의 상호인력을 증가시켜 젖음성 및 접착력을 향상시키는 것이다. 일반적으로 탄소나노튜브는 고유의 반데르 발스 인력이 높으며 또한 표면적과 종횡비가 매우 큼에 따라 자체적인 응집이 발생하여 탄소나노튜브만의 우수한 물성이 매트릭스에 균일하게 전달되지 못하는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 기존 국내외의 연구는 크게 첫째, 탄소나노튜브의 전처리, 둘째, 용융혼합, 셋째, in-situ 중합, 넷째, 용액처리법으로 나누어진다.

첫 번째 방법인 탄소나노튜브의 전처리는, 초음파나 플라즈마 또는 볼-밀(ball-mill)을 통해서 탄소나노튜브의 자체 응집된 부분을 풀어주거나 표면처리 하는 방법이다. 하지만 이러한 방법은 전처리 과정동안 탄소나노튜브가 파괴되는 문제점이 있다. 또한 전처리 방법의 일환으로, 비활성인 탄소나노튜브 표면에 극성을 부여하기 위하여 -OH, -COCl, -COOH 등과 같은 화학작용기를 치환시켜 고분자/탄소나노튜브 나노복합재료를 제조하는 방법도 개발되어 있다(Angew Chem. Int. Ed., 41, 1853(2002)).

두 번째인 용융혼합법은 압출, 사출성형, INTERNAL MIXING 등과 같은 고분자의 범용 가공기술에 쉽게 적용할 수 있기 때문에 공정상 간단하고, 또한 환경상 유해한 유기용매가 사용되지 않는 장점을 지니고 있으며, 다양한 플라스틱과 고무소재를 매트릭스로 사용할 수 있는 이점이 있다. 하지만 이 경우 탄소나노튜브의 응집된 형태가 그대로 잔존하게 되어 이상적으로 분산된 구조를 얻기가 어렵다는 단점이 있다. 또한 혼합과정 중에 강한 전단력을 가함으로써 탄소나노튜브의 응집 문제를 해결할 수는 있으나 이렇게 가해진 전단력에 의하여 고분자가 분해되거나 탄소나노튜브가 파괴될 수 있다는 문제점이 보고 되고 있다(Powder Materials: Current Research and Industrial Practices(conference)(2001)).

세 번째 in-situ 중합법은 탄소나노튜브를 매트릭스로 사용하고자 하는 액체 상태의 고분자 단량체와 혼합하여 초음파를 가한 후 괴상중합시키는 방법으로, 이 방법은 괴상중합 시 중합이 진행됨에 따라 상승하는 반응열 및 점도를 조절하기가 용이하지 않다는 문제점이 있다(Materials Science & Engineering, C23, 87(2003)).

네 번째 용액처리법은 미국의 펜실베이니아 대학교 위니 연구팀이 고안한 방법으로(Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics, 41, 3333(2003)), 고분자를 유기용매에 녹인 후 여기에 탄소나노튜브를 분산시키고, 물과 같이 고분자에 불용인 액체에 이 분산액을 섞어 침전시켜서 고분자에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시키는 방법이다. 하지만 이 방법은 탄소 나노튜브 표면에서 중합 과정을 통하여 고분자 브러쉬를 제조하는 것과는 거리가 먼 기술이다.

최근에는 고분자/탄소나노튜브 나노 복합재료를 제조하기 위하여 더욱 다양한 방법들이 시도되고 있는데, 그중 미국 애크론 대학교의 이사예브(Isayev) 교수 연구팀은 초음파를 고분자 가공법인 압출과정에 적용하여 탄소나노튜브를 고분자에 분산시키는 방법을 계획하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 초음파를 압출과정동안 장시간 사용하였던 이사예브(Isayev) 그룹의 기존 연구결과에서 보여 지듯이, 이 방법 또한 초음파의 캐비테이션(cavitation) 현상으로 발생하는 고온, 고압 때문에 초음파에 노출된 고분자의 상당량이 열분해 되어 고분자 자체의 물성이 저하되는 문제점이 예상된다.

미국 플로리다 주립대학교, 영국의 서섹스 대학교, 중국의 상해 지오통대학의 연구팀에서 공동 연구한 다벽 탄소나노튜브에 가교된 폴리우레아(Chao Gao; Harold W. Kroto; Simon. J. Phys. Chem. B 2005)가 최근 소개되었다. 이 경우는 공유결합을 이용하여 탄소나노튜브를 기능화 시키는 실험인데, 이 실험은 실험 수행과정에서 사용되는 티오닐클로라이드(SOCl₂)가 수분에 노출시 인체에 유독한 가스를 발생시켜, 흡입 시 두통, 후두염, 부종, 심각한 폐 손상 등을 야기할 수 있고 피부 접촉 시에도 인체에 심각한 상해를 입힐 수 있으므로, 고도의 주의를 요하는 등 사용에 어려움이 있다.

미국 공개특허 제 20040223900A1 호와 국제 공개특허 2005028174A2 에서도 공유결합을 이용하여 탄소나노튜브를 기능화 시키고 있는데, 이 경우도 역시 실험 수행과정에서 티오닐클로라이드(SOCl₂)가 사용되므로 상기와 같은 어려움이 있다.

국내 공개특허 특2001-0102598 호는 티오닐클로라이드는 아니지만 황을 함유하고 있는 티오우레아(CS(NH₂)₂)를 사용하고 있어 역시 환경적인 문제를 갖고 있다.

유럽 특허 03252762.4 의 경우 반데르 발스 인력을 이용하거나 고분자로 미리 나노튜브를 둘러싸는 방법과 같이 비공유 결합에 의한 개질을 이용하고 있다. 이와 같은 비공유결합 개질은, 탄소나노튜브를 손상시키지 않아 고유의 물성을 저하시키지 않는 장점이 있는 반면 계면의 접착력이 불충분하여 충분한 응력이 전달되지 않을 수 있다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

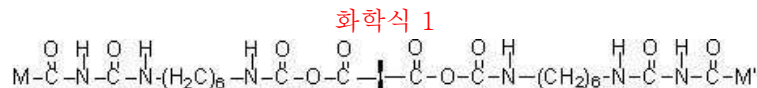
본 발명은 고분자를 매트릭스로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합재료의 제조에 있어서, 탄소나노튜브의 손상으로 인한 중형비의 감소와 같은 물리적 성질의 저하를 최소화하고 탄소나노튜브 자체의 응집 없이 효과적으로 고분자 매트릭스 내에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시키며, 동시에 탄소나노튜브와 고분자간 계면의 접착력을 좋게 할 수 있는 방법을 개발하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 발명에서는 고분자와 공유결합 등의 직접적인 화학결합을 통해 탄소나노튜브를 기능화시키는 방법에 있어서, 유독성 물질 또는 환경위해적인 물질의 사용을 배제한 보다 용이하고 재현성이 좋은 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 본 발명자들은 새로운 방법을 시도하던 중 탄소나노튜브 표면에 비닐기를 도입한 거대 단량체를 만들고 이를 비닐계 단량체 성분과 혼합하여 고분자 중합시킴으로써 탄소나노튜브 표면의 비닐기로부터 성장된 고분자 브러쉬(Brush)의 물질을 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명에서는,

- (a) 탄소나노튜브를 강산 존재 하에 산화시켜 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계;
- (b) 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜 양 말단에 이소시아네이트기를 도입하는 단계;
- (c) 양 말단에 이소시아네이트기가 도입된 탄소나노튜브를 비닐기를 지닌 아크릴아마이드계 또는 하이드록시아크릴레이트계 단량체와 반응시켜 하기 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계; 및
- (d) 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브와 비닐계 단량체를 중합반응시켜 탄소나노튜브 표면에서 성장된 비닐계 고분자를 형성하는 단계를 포함하는 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법이 제공된다.

또한 본 발명에서는,

하기 화학식 1로 표시되는 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브가 제공된다. 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 표면에 비닐기를 도입한 거대 단량체로, 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브를 제조하기 위한 전구체이다.



(상기 화학식에서 $\text{C}(\text{H})=\text{C}$ 는 탄소나노튜브이며, M과 M'은 비닐기 이중결합을 포함하는 단량체이며, M=M' 또는 M≠M'이다.)

기타 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이며, 본 발명의 실시예에 의해 더 잘 알게 될 것이다.

발명의 구성

본 발명의 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브의 제조방법은, 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계; 이소시아네이트 말단기를 도입하는 단계; 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계; 및 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브와 비닐계 단량체를 중합반응시켜 탄소나노튜브 표면에서 성장된 비닐계 고분자를 형성하는 단계를 포함한다. 이하, 각 단계별로 상세히 설명한다.

카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계

먼저, 탄소나노튜브 표면을 강산 존재 하에 산화시켜 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는다. 강산으로는 탄소나노튜브 표면을 산화시켜 카르복실기 및 히드록실기를 도입할 수 있는 강산이면 무엇이든 사용될 수 있다. 강산으로는, 예를 들어, 황산, 질산 등이 사용될 수 있다.

이소시아네이트 말단기를 도입하는 단계

상기 단계에서 얻은 카르복실기 또는 히드록실기로 기능화된 탄소나노튜브를 디이소시아네이트 화합물과 우레탄 반응시켜 양 말단에 이소시아네이트기를 도입한 전구체를 얻는다.

상기 디이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어, 이소포론디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트; 메틸렌비스사이클로헥실이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트; 메틸렌비스페닐이소시아네이트 등이 단독으로 또는 2종 이상 같이 사용될 수 있다.

이렇게 우레탄 중합으로 형성된 전구체는 양 말단에 이소시아네이트기를 지니게 되어, 다음 단계에서 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체와 결합되어 양 말단에 비닐기를 도입할 수 있게 된다.

비닐기로 기능화된 탄소나노튜브를 얻는 단계

상기 단계에서 얻은, 양 말단에 이소시아네이트기를 지닌 전구체를 비닐기를 지닌 아크릴아마이드 또는 하이드록시아크릴레이트 단량체와 반응시켜 상기 화학식 1의 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브, 즉 양 말단에 비닐기가 도입된 전구체를 얻는다.

상기 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체로는, 예를 들어, 아크릴아마이드; 메타아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴레이트; 하이드록시에틸아크릴레이트; 하이드록시에틸메타아크릴레이트; 하이드록시메틸메타아크릴아마이드; 하이드록시페녹시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필메타아크릴레이트 등이 단독으로 또는 2종 이상 같이 사용될 수 있다.

이소시아네이트기를 지닌 전구체에 대하여 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체는 1~2 몰비로 사용되는 것이 바람직하다. 만일 몰비가 1 미만이면 미반응 예비고분자가 존재할 수 있고, 몰비가 2를 초과하는 경우에는 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체가 자체 중합을 하여 이들의 고분자가 생성될 수 있다는 문제가 있다.

중합반응시켜 탄소나노튜브 표면에서 성장된 비닐계 고분자를 형성하는 단계

상기 단계에서 얻은 비닐기로 기능화된 탄소나노튜브와 비닐계 단량체를 중합반응시켜 탄소나노튜브 표면에서 성장된 비닐계 고분자를 형성한다.

중합방법에는 특정한 한정을 두지 않으며, 종래의 중합 방법인 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 분산중합, 유화중합, 침전중합 등이 모두 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에서는 용액중합을 사용하여 고분자를 성장시켰다. 용액중합의 경우, 비닐계 단량체는 분산매 100 중량부에 대하여 5~50 중량부로 사용하는 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 10~40 중량부로 사용한다. 비닐계 단량체의 사용량이 5 중량부 미만이면 경제성이 떨어지고, 50 중량부를 초과하는 경우에는 안정성이 감소하여 탄소나노튜브에 영기는 문제가 발생할 수 있다. 본 발명에 따른 비닐기를 지닌 탄소나노튜브(화학식 1)는 비닐계 단량체 100 중량부에 대

하여 1~50 중량부, 보다 바람직하게는 1~20 중량부로 사용하는 것이 좋다. 비닐기를 지닌 탄소나노튜브(화학식 1)의 사용량이 1 중량부 미만이면 중합시 안정성이 부족하게 되는 문제가 발생할 수 있으며, 50 중량부를 초과하는 경우에는 탄소나노튜브의 응집이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.

상기 비닐계 단량체로는, 종래에 사용되던 비닐계 화합물인 스티렌계, 시안계 비닐화합물, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계 등의 단량체가 사용될 수 있다. 즉, 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸렌비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘 등의 스티렌계 비닐계 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안계 비닐 화합물; 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물; 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디아크릴레이트 등의 디아크릴레이트계 화합물; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 디메타크릴레이트계 화합물 등이 1종 또는 2종 이상 같이 사용될 수 있다.

이하 구체적인 실시예 및 시험예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

실시예

(1) 탄소나노튜브의 준비

본 실시예에서는 CVD(thermal chemical vapor deposition) 방법으로 합성된 MWNT(multiwalled carbon nanotubes)를 사용하였다. 먼저 카본나노튜브는 사용하기 전에 잔류하는 금속촉매를 제거하기 위해서 12시간 동안 60℃에서 3M의 질산으로 처리하고 6시간 동안 120℃에서 5M의 염산에서 환류시켰다.

(2) 카르복실기의 도입

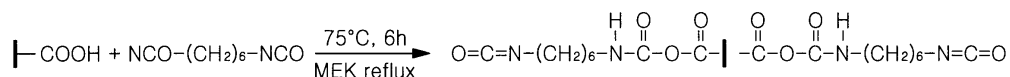
상기에서 준비된 탄소나노튜브 2 g을 500 ml 반응기에 넣고 황산(68%) 8 ml 와 질산(98%) 22 ml를 가해 함께 초음파 세척기에서 30분 동안 분산시켰다. 초음파로 분산시킨 탄소나노튜브를 110℃에서 24시간 동안 교반시켜 주면서 반응시켰다.

24 시간 반응 후 탄소나노튜브의 온도가 상온까지 내려간 다음 진공여과기에서 종이필터와 증류수를 이용하여 pH가 7이 될 때까지 탄소나노튜브를 세척하였다. 이후 아세톤을 이용하여 수분을 완전히 제거한 후 건조시켜 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브를 수득하였다.

(3) 이소시아네이트기의 도입

상기 단계에서 수득한 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브 0.5197 g 과 헥사메틸렌디이소시아네이트 0.1208 g을 바이알에 넣고 초음파 세척기에서 약 1분간 분산시켜준 뒤 75℃에서 약 6시간동안 교반시켜 주면서 반응시켰다. 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 카르복실기의 결합으로 양 말단에 이소시아네이트기가 도입된 전구체를 얻었다.

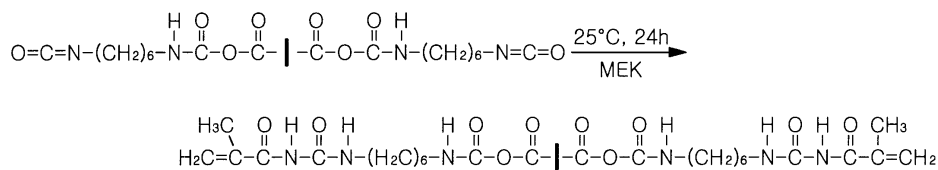
반응식 1



(4) 비닐기의 도입

상기 단계에서 얻은 이소시아네이트기가 도입된 탄소나노튜브에 메타아크릴아마이드 0.24 g을 첨가하여 상온에서 24시간 동안 교반시켜 주면서 반응시켰다. 탄소나노튜브에서 성장한, 양 말단에 비닐기가 도입되어 비닐계 고분자와 중합할 수 있는 기능화된 탄소나노튜브를 얻었다.

반응식 2



(5) 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 이용한 비닐계 고분자 중합

500 ml 반응기에 시판중인 톨루엔 20 ml와 상기 (4)에서 얻은 비닐기가 도입된 탄소나노튜브 0.1 g과 스티렌 5 g을 첨가한 후 초음파 세척기에서 5분간 분산시켜준 뒤 질소분위기를 유지시키며 80℃에서 개시제인 2,2-아조다이소부틸로니트릴(AIBN) 0.05g을 첨가시키면서 24시간 동안 용액중합을 수행하였다. 상기 스티렌은 시판중인 스티렌 단량체를 가성소다 용액으로 세정하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 중합 결과, 탄소나노튜브에서 성장된 폴리스티렌과 스티렌이 자체 중합된 폴리스티렌이 얻어졌다. 테트라하이드로퓨란(THF)를 이용하여 여러 번 세척하여 스티렌이 자체 반응하여 중합된 폴리스티렌을 제거시키고 탄소나노튜브에서 성장된 폴리스티렌을 수득하였다.

시험예 1

상기 실시예의 (2)에서 얻어진 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브(b)와 원재료인 탄소나노튜브(a)를 각각 초음파로 5분간 과량의 물에 분산시킨 후 48시간 후 침강되는 현상을 관찰하였다. 결과는 도 2와 같으며, 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브는 액체 내에서 분산도가 확연히 증가하여, 이중결합을 연결시키기 위한 일련의 합성 공정이 모든 탄소나노튜브의 표면에서 전체적으로 균일하게 일어남을 예측할 수 있었다.

시험예 2

상기 실시예의 (4)에서 얻어진 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 핵자기공명(^1H -NMR)분석한 결과는 도 1과 같다. 메타아크릴아마이드에서 보이는, 5~6 ppm 사이의 2개의 비닐기를 나타내는 피크가 실시예의 (4)에서 얻어진 비닐기가 도입된 탄소나노튜브에서도 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 이렇게 합성된 물질은 반응성 있는 이중결합의 존재로 인하여 고분자와 중합반응에 참여할 수 있다.

시험예 3

상기 실시예의 (4)에서 얻어진 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 엑스레이광전자분광기(x-ray photoelectron spectroscopy : XPS)로 측정된 결과를 도 3에 나타내었다. 원재료인 탄소나노튜브(a)와 달리 상기 실시예의 (2),(3),(4) 단계를 거쳐 비닐기를 도입시킨 탄소나노튜브(b)에서는 우레탄계와 아이소시아네이트 결합으로 생성된 질소 피크 399.7 (ev)가 관찰되었다. 비닐기를 도입시킨 탄소나노튜브(b)에서는 나노튜브의 표면이 기능화되어 있음을 확인할 수 있었다.

시험예 4

상기 실시예의 (5)에서 중합된 탄소나노튜브 표면에서 성장한 폴리스티렌 중합체(CNT-PS)를 적외선 분광기(FR-IR)로 측정된 결과와 원재료인 탄소나노튜브(CNT)를 측정된 결과를 도 4에 나타내었다. CNT-PS에서는 폴리스티렌이 보이는 고유한 피크 중의 하나인 698cm^{-1} (방향족고리)과 756cm^{-1} (탄소수소와 결합된 방향족고리)가 나타나 확연한 차이를 알 수 있다.

시험예 5

원재료인 탄소나노튜브와 상기 실시예의 (5)에서 수득된 폴리스티렌이 결합된 탄소나노튜브의 전자주사현미경 사진(SEM)을 각각 도 5a 및 5b로 나타내었다. 또, 원재료인 탄소나노튜브와 상기 실시예의 (5)에서 수득된 폴리스티렌이 결합된 탄소나노튜브의 전자주사현미경 사진(SEM)을 각각 도 6a 및 6b로 나타내었다. 이들 사진으로부터 탄소나노튜브 표면에 결합된 폴리스티렌의 모습을 확인할 수 있다.

시험예 6

원재료인 탄소나노튜브(a, CNT)와 상기 실시예의 각 단계에서 얻어진 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브(b, CNT-COOH), 비닐기가 도입된 탄소나노튜브(c, CNT-COOH-MAAM), 그리고 폴리스티렌이 결합된 탄소나노튜브(d, CNT-COOH-MAAM-PS)를 각각 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis : TGA)하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 각 시료들은 온도의 증가에 따라 감소되는 무게의 비율이 각기 다른 것으로 나타나 실시예의 각 단계들이 완전히 수행되었음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 표면에 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 제조하고 이를 비닐계 단량체와 중합시킴으로써 비닐계 고분자를 탄소나노튜브 표면에서 쉽게 성장시킬 수 있다. 본 발명은, 종래의 탄소나노튜브에 고분자를 그래프팅시키는 방법에 비해 안정성과 경제성이 우수하면서도 탄소나노튜브의 고유한 특성을 손상시키지 않으면서 탄소나노튜브의 강한 반데르 발스 인력을 감소시켜 고분자에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시킬 수 있으므로 우수한 물성을 지닌 고분자/탄소나노튜브 나노복합재료의 제조방법으로 크게 활용될 수 있으며, 본 발명에 따른 비닐계 고분자가 그래프팅된 탄소나노튜브는 전기, 전자, 화학 등 넓은 응용분야에서 다양한 목적으로 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에서 얻어진 비닐기가 도입된 탄소나노튜브를 핵자기공명분석한 결과이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 얻어진 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브(b)와 원재료인 탄소나노튜브(a)를 초음파로 물에 분산시킨 후 침강되는 현상을 관찰한 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 얻어진 탄소나노튜브를 엑스레이광전자분광기(x-ray photoelectron spectroscopy)로 측정한 결과이다.

도 4는 원재료인 탄소나노튜브(CNT)와 본 발명의 실시예에서 얻어진 탄소나노튜브 표면에서 성장한 폴리스티렌 중합체(CNT-PS)를 적외선 분광기로 측정한 결과이다.

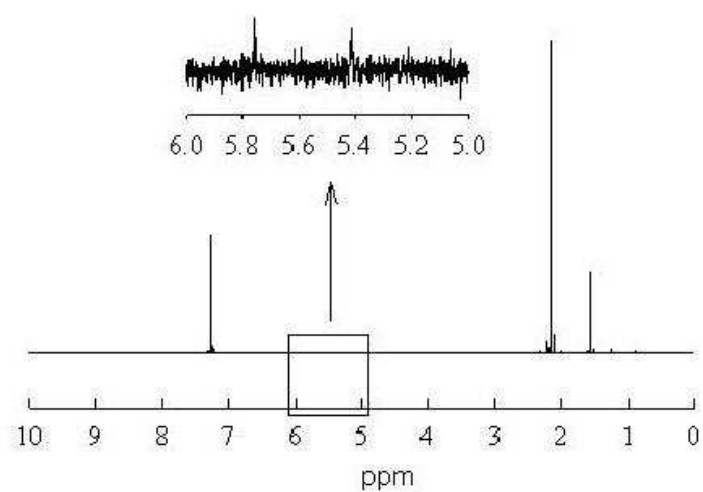
도 5a 및 5b는 각각 원재료인 탄소나노튜브와 본 발명의 실시예에서 얻어진 탄소나노튜브 표면에서 성장한 폴리스티렌 중합체의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

도 6a 및 6b는 각각 원재료인 탄소나노튜브와 본 발명의 실시예에서 얻어진 탄소나노튜브 표면에서 성장한 폴리스티렌 중합체의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 사진이다.

도 7은 원재료인 탄소나노튜브(a, CNT)와 본 발명에 따른 실시예의 각 단계에서 얻어진 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브(b, CNT-COOH), 비닐기가 도입된 탄소나노튜브(c, CNT-COOH-MAAM), 그리고 폴리스티렌이 결합된 탄소나노튜브(d, CNT-COOH-MAAM-PS)를 각각 TGA 분석한 결과이다.

도면

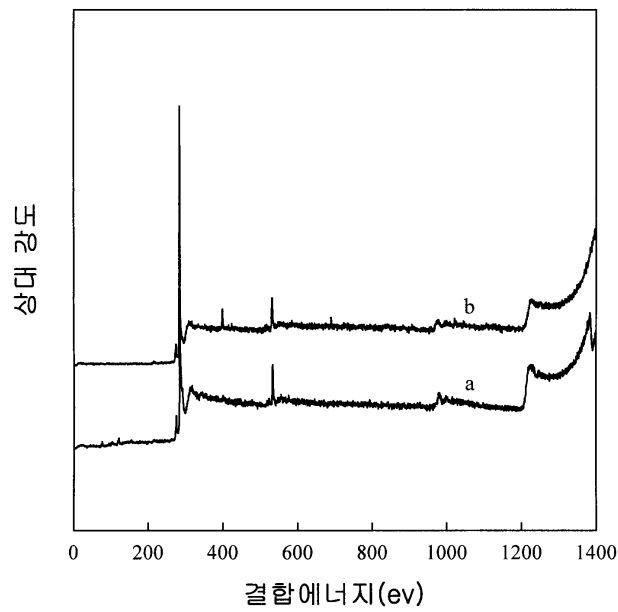
도면1



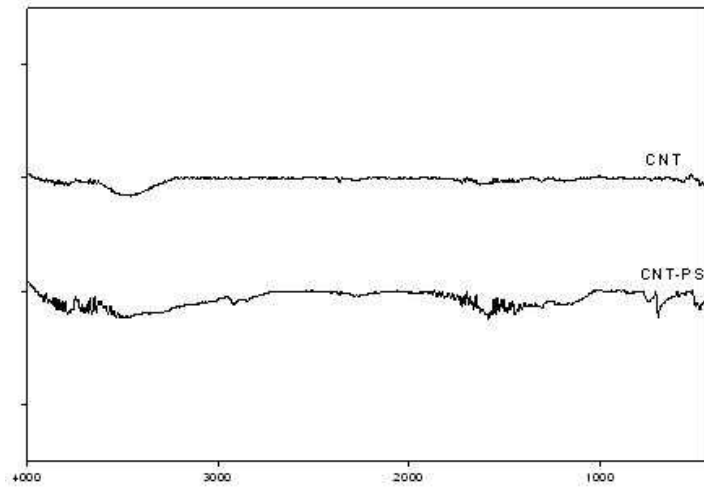
도면2



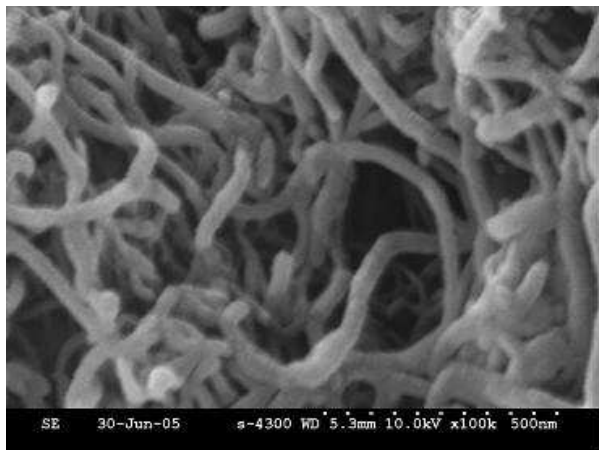
도면3



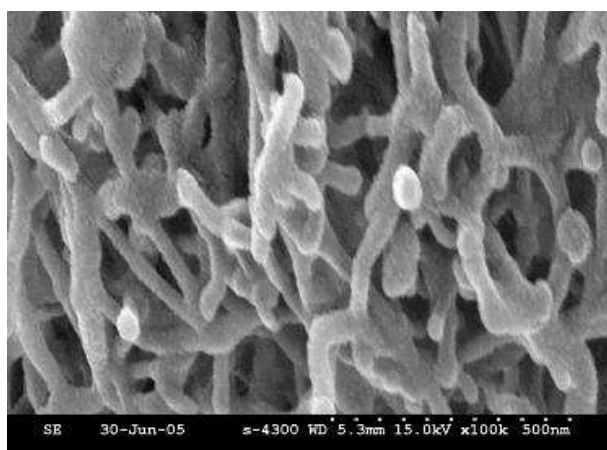
도면4



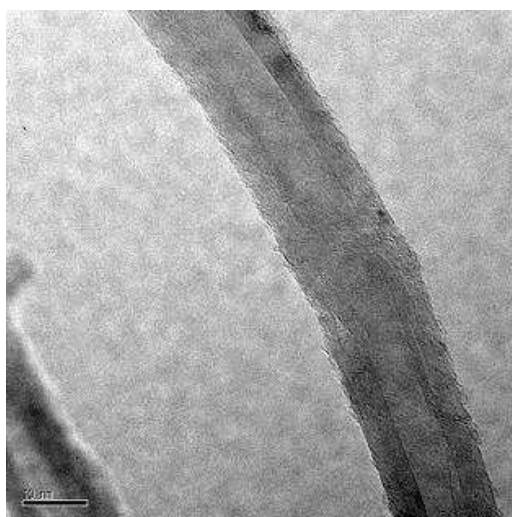
도면5a



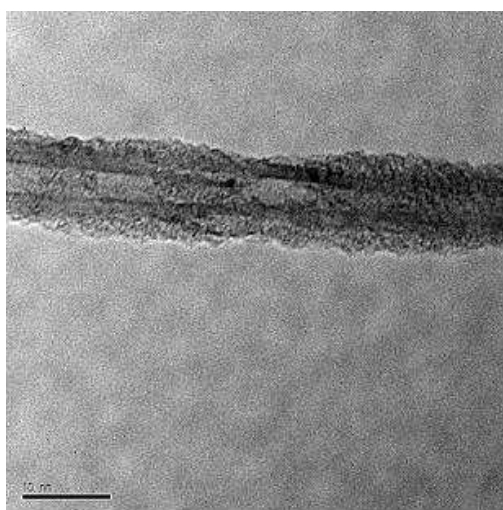
도면5b



도면6a



도면6b



도면7

