

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0129040 (43) 공개일자 2012년11월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D01F 9/12 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호	10-2011-0047054	(72) 발명자 백두현 대전광역시 유성구 배울2로 24, 테크노밸리 3단지 중앙하이츠빌 311동 801호 (관평동)
(22) 출원일자	2011년05월18일	지민호 대전광역시 유성구 봉명동 자연시티빌 515호
심사청구일자	없음	(74) 대리인 특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브 섬유 및 이의 제조방법

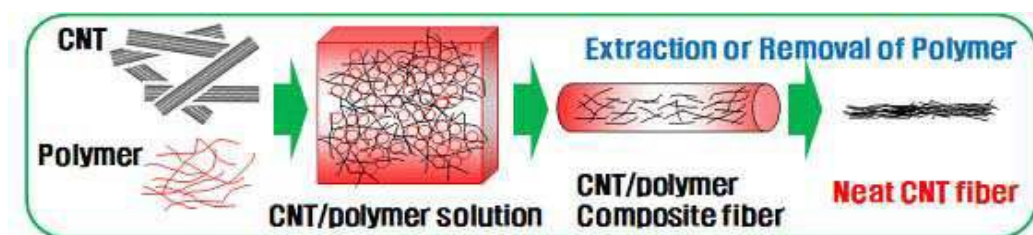
(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 습식방사법에 의해 탄소나노튜브/고분자 복합체 섬유를 제조하고 후공정을 통해 고분자를 순차적으로 제거하여 탄소나노튜브의 함량이 매우 높은 탄소나노튜브 복합체 섬유 및 순수 탄소나노튜브로만 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 포함한다.

본 발명의 탄소나노튜브 제조 방법은 용매에 탄소나노튜브를 혼합하여 분산 처리하는 단계; 탄소나노튜브 분산 용액에 고분자를 추가적으로 혼합하여 방사 용액을 제조하는 단계; 탄소나노튜브/고분자 용액을 응고액에 방사하는 단계; 및 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체 섬유를 용매 또는 열처리 분위기에서 고분자를 순차적으로 제거시키는 단계를 포함한다.

본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 섬유는 종래의 습식 방사법에 의해 제조된 탄소나노튜브 복합체 섬유보다 탄소나노튜브의 함량을 크게 증가시킬 수 있고, 궁극적으로 순수 탄소나노튜브로만 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수 있으며, 전기적, 기계적 특성이 우수하고 대량 생산이 가능하여 상업적 측면에서도 매우 유리하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K0006031
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	나노기반 탄소계 복합기능 섬유 소재 기술
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2009.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 포함하거나 또는 탄소나노튜브 및 고분자를 포함하되, 탄소나노튜브의 함량이 20 ~ 100 중량%인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 섬유는

i) 탄소나노튜브 및 고분자로 이루어진 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 ℃의 열처리하거나, 또는 ii) 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지 처리하여 제조된 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 히드록실기, 카르복실기, 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택된 것이 표면에 결합된 또는 비결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자는 용매에 탄소나노튜브를 분산시켜 얻은 탄소나노튜브 분산액에 용해될 수 있으면서, 상기 열처리 또는 침지 처리에 의해 순차적으로 제거될 수 있는 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스터계 열가소성 엘라스토머, 이온성 폴리에스터 및 수용성 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유.

청구항 7

탄소나노튜브를 용매에 넣은 후, 기계적 교반과 함께 초음파 처리하여 탄소나노튜브 분산액을 형성하는 단계;

상기 탄소나노튜브 분산액에 고분자를 혼합한 후 기계적 교반하여 탄소나노튜브/고분자 분산액을 형성하는 단계;

상기 탄소나노튜브/고분자 분산액을 응고액에 방사하여 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 형성하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를, (i) 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 ℃의 열처리하거나, 또는 (ii) 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지시켜, 탄소나노튜브 섬유를 형성하는 단계

를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 히드록실기, 카르복실기, 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택된 것이 표면에 결합된 또는 비결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 함량은 용매 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 함량은 고분자 전체 중량을 기준으로 5 ~ 80 중량%인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브/고분자 분산액의 고형분 함량은 용매 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30.0 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 초음파 처리시, 초음파의 진폭은 1 ~ 50 %인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 분산액 형성 단계 및 탄소나노튜브/고분자 분산액 형성 단계의 기계적 교반시, 교반 속도는 50 ~ 30,000 rpm 범위인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브/고분자 분산액의 방사는 20 ~ 200 ℃의 온도 및 1 ~ 50 psi의 압력하에서 수행되는 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 응고액은 탄소나노튜브와 고분자를 고화시키면서 용매를 확산시킬 수 있는 비용매인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 응고액의 온도는 - 5 ~ 30 ℃ 범위인 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

청구항 17

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 섬유 형성 단계는 열처리 또는 침지에 의해 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 순차적으로 제거되는 것이 특징인 탄소나노튜브 섬유의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 종래 습식 방사법에 의해

제조되는 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에 비해 섬유 내 탄소나노튜브의 함량이 매우 높고, 기존 섬유공정 설비를 이용하여 대량 및 연속 생산될 수 있으며, 전기적, 기계적 특성이 우수한 탄소나노튜브 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 높은 기계적, 전기적, 열적 성질 등으로 인하여 전기화학적 에너지 저장 재료, 분자 전자 재료, 센서 재료, 구조 재료 등 다양한 분야에서 응용이 가능할 것으로 제안되어 왔다. 특히, 탄소나노튜브를 이용하여 탄소나노튜브 섬유를 제조할 경우, 탄소나노튜브의 구조적 특징과 우수한 기계적 물성 때문에, 탄소나노튜브 섬유가 기존의 아라미드 섬유나 초고분자량 폴리에틸렌 섬유, 탄소섬유 등과 같은 슈퍼 섬유(super fiber)에 비해 훨씬 높은 고강도, 고탄성을 가질 것으로 예상되고 있다.
- [0003] 탄소나노튜브 섬유(carbon nanotube fiber)는 이의 제조 방법과 구성 성분에 따라 그 종류가 다양하며, 일반적으로 순수하게 탄소나노튜브만으로 이루어진 탄소나노튜브 섬유, 및 탄소나노튜브 이외 고분자 등을 포함하는 탄소나노튜브 복합체 섬유로 분류될 수 있다. 여기서, 탄소나노튜브 복합체 섬유는 다시 탄소나노튜브가 주성분인 복합체 섬유, 및 탄소나노튜브가 분산상으로 첨가되어 있는 복합체 섬유로 나눌 수 있다.
- [0004] 일반적으로 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 방법은 건식 공정(Dry Process)과 습식 공정(Wet Process)으로 구분할 수 있다.
- [0005] 건식 공정은 실리콘 기판 위에 탄소나노튜브를 성장시켜 얻은 탄소나노튜브 집합체로부터 섬유를 인출하는 방법이 대표적이다. 이러한 건식 공정은 전통적인 방적 공정과 유사하다는 장점이 있다. 그러나, 건식 공정은 탄소나노튜브 집합체의 제조와 대량 생산이 어렵고, 탄소나노튜브 섬유의 기계적 물성 및 생산성이 탄소나노튜브 집합체에 영향을 크게 받는다는 단점이 있다.
- [0006] 습식 공정은 종래 습식 방사 공정과 매우 유사한 공정으로서, 탄소나노튜브 분산체를 제조한 후 이를 응고욕에 방사하여 최종 탄소나노튜브 섬유를 제조한다. 이러한 습식공정은 다양한 종류의 탄소나노튜브를 사용할 수 있으며, 섬유의 기계적 물성이나 생산성이 탄소나노튜브 분산체 및 후공정에 의해 좌우되므로 상업적 측면에서 건식 공정에 비해 보다 유리하다. 그러나, 습식 공정에 의해 순수하게 탄소나노튜브만으로 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 방법은 미국 Rice 대학의 Ericson 등이 제안한 방식이 유일하다(SCIENCE 2004: 305: 1447~1450). 또한, 습식 공정의 경우, 강산의 사용에 따른 장비의 부식성 문제가 야기되며, 섬유 내 존재하는 기포나 결함 등으로 인해 상대적으로 기계적 물성이 낮다.
- [0007] 이와 같은 방식에 의해 제조되는 탄소나노튜브 섬유에 비해 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에 대한 연구가 상대적으로 활발히 이루어지고 있다. 다만, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유는 고분자 대비 탄소나노튜브의 함량이 10 중량%를 넘기지 못하는 경우가 대부분이다. 따라서, 탄소나노튜브가 주성분인 탄소나노튜브 복합체 섬유(예컨대, 고분자 대비 탄소나노튜브의 함량이 20 ~ 80 중량%인 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유)를 제조하는 새로운 방법이나, 순수하게 탄소나노튜브로만 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 새로운 방법의 개발은 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명자들은 탄소나노튜브 및 고분자로 이루어진 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 열처리하거나 용매에 침지시킬 경우, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 순차적으로 제거되어 섬유 내 탄소나노튜브의 함량이 매우 높은 탄소나노튜브 섬유를 얻을 수 있다는 것을 알았다.
- [0009] 이에, 본 발명은 고분자 대비 탄소나노튜브의 함량이 매우 높아 전기적, 기계적 특성이 우수하면서, 기존 섬유공정 설비를 이용하여 대량 및 연속 생산할 수 있는 탄소나노튜브 섬유 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 탄소나노튜브를 포함하거나 또는 탄소나노튜브 및 고분자를 포함하되, 탄소나노튜브의 함량이 20 ~ 100 중량%인 탄소나노튜브 섬유를 제공한다. 상기 탄소나노튜브는 i) 탄소나노튜브 및 고분자로 이루어진 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 ℃의 열처리하거나, 또는 ii) 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된

물질에 침지 처리하여 제조된 것이 특징이다.

[0011] 또한, 본 발명은 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후, 기계적 교반과 함께 초음파 처리하여 탄소나노튜브 분산액을 형성하는 단계; 상기 탄소나노튜브 분산액에 고분자를 혼합한 후 기계적 교반하여 탄소나노튜브/고분자 분산액을 형성하는 단계; 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액을 응고액에 방사하여 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를, (i) 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 °C의 열처리하거나, 또는 (ii) 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지시켜, 탄소나노튜브 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 섬유는 고분자 대비 탄소나노튜브의 함량이 매우 높기 때문에, 종래 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유보다 기계적, 전기적 물성이 우수하고, 따라서 액추에이터, 전기화학적 에너지 저장재료, 분자전자재료, 센서재료, 구조재료 등의 응용분야에 사용될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 섬유의 제조방법은 최종 탄소나노튜브 섬유 내 탄소나노튜브의 함량을 향상시킬 수 있으며, 나아가 탄소나노튜브로만 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수 있고, 뿐만 아니라, 사용되는 탄소나노튜브의 제한이 없으며, 기존 섬유 공정 설비를 그대로 사용하여 대량 및 연속 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노튜브 섬유의 제조시 물리에 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유가 권취되어 있는 모습을 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노튜브 섬유의 제조시 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유를 열처리하기 전과 후의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노튜브 섬유의 제조시 제조된 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 용매 처리하는 시간에 따른 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 직경 및 표면 형태의 변화를 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노튜브 섬유의 제조시 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 용매 처리 시간에 따른 섬유의 전기전도도 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서에 기재된 도면 및 실시예에 도시된 구성은 특별한 형태로 한정되는 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 가장 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 본 발명의 정신과 범위 내에 있는 모든 변형물과 균등물 및 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 본 발명은 후공정에 의해 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 순차적으로 제거된 탄소나노튜브 섬유로서, 구체적으로 i) 탄소나노튜브 및 고분자로 이루어진 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 °C의 열처리하거나, 또는 ii) 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지 처리함으로써, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 제거되어 탄소나노튜브를 포함하거나 또는 탄소나노튜브 및 고분자를 포함하되, 탄소나노튜브의 함량이 약 20 ~ 100 중량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에서 사용 가능한 탄소나노튜브는 화학적 표면 처리를 하지 않은 순수한 탄소나노튜브나 화학적 표면 처리를 한 탄소나노튜브일 수 있다. 예를 들어, 히드록실기, 카르복실기, 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택된 것이 표면에 결합된 또는 비결합된 탄소나노튜브일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0018] 이러한 탄소나노튜브의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 단일벽, 이중벽, 다중벽 구조를 가질 수 있다.

[0019] 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유의 고분자는 용매에 탄소나노튜브를 분산시켜 얻은 탄소나노튜브 분산액

에 용해되어 균일하게 혼합될 수 있도록, 탄소나노튜브를 분산시키기 위해 사용된 용매에 용해될 수 있어야 하며, 물, 유기용매, 산성 용액이나 알칼리성 용액에 의해서 쉽게 제거되거나 또는 열처리에 의해서 쉽게 제거될 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 고분자의 비제한적인 예로는 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스터 열가소성 엘라스토머, 이온성 폴리에스터, 수용성 폴리머 등이 있다.

- [0020] 한편, 본 발명은 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후, 기계적 교반과 함께 초음파 처리하여 탄소나노튜브 분산액을 형성하는 단계; 상기 탄소나노튜브 분산액에 고분자를 혼합한 후 기계적 교반하여 탄소나노튜브/고분자 분산액을 형성하는 단계; 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액을 응고액에 방사하여 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를, (i) 비활성 기체 분위기하에서 300 내지 800 °C의 열처리하거나, 또는 (ii) 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지시켜, 탄소나노튜브 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 1) 먼저, 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후, 교반기와 같은 교반 수단을 통해 기계적 교반하여 탄소나노튜브 분산액을 형성한다. 상기 기계적 교반시, 교반속도는 약 50 내지 30,000 rpm 범위인 것이 적절하다.
- [0022] 이러한 기계적 교반시, 초음파 처리를 함께 행하면, 보다 균일한 탄소나노튜브 분산액을 얻을 수 있다. 이때, 초음파의 진폭은 약 1 내지 50 %일 수 있다.
- [0023] 상기 탄소나노튜브의 예로는 히드록실기, 카르복실기, 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택된 것이 표면에 결합된 또는 비결합된 탄소나노튜브일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 상기 탄소나노튜브의 함량은 용매 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 범위인 것이 적절하다.
- [0025] 상기 용매는 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있는 것이라면, 특별한 제한없이 사용될 수 있다.
- [0026] 2) 이후, 상기와 같이 준비된 탄소나노튜브 분산액은 도 1에 도시된 바와 같이, 탄소나노튜브(CNT) 분산액과 고분자(Polymer)를 혼합한 후 기계적 교반하여 탄소나노튜브/고분자 분산액(CNT/polymer solution)을 제조한다. 상기 기계적 교반은 약 50 ~ 30,000 rpm 범위의 교반속도로 수행되는 것이 적절하다.
- [0027] 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액에서, 탄소나노튜브의 함량은 고분자 전체 중량을 기준으로 약 5 ~ 80 중량% 범위이며, 바람직하게는 약 40 ~ 60 중량% 범위일 수 있다.
- [0028] 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액 내 고형분의 함량은 용매 전체 중량을 기준으로 약 0.1 내지 30 중량% 범위이고, 바람직하게는 약 5 ~ 15 중량% 범위일 수 있다.
- [0029] 3) 이렇게 얻은 탄소나노튜브/고분자 분산액을 이후 방사구를 통해 응고액 속으로 방사하면, 상기 분산액이 약 30 ~ 100 cm 길이의 응고옥을 통과하면서 용매의 확산에 의한 고화가 진행되어 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 얻을 수 있다. 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유는 도 2에 도시된 바와 같이, 물리에 충분히 권취될 수 있을 정도의 기계적 물성을 갖는다.
- [0030] 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액의 방사 온도는 약 20 ~ 200 °C 범위이고, 바람직하게는 약 30 ~ 150 °C 범위일 수 있다.
- [0031] 또, 상기 탄소나노튜브/고분자 분산액의 방사시 압력은 약 1 ~ 50 psi 범위일 수 있다.
- [0032] 상기 응고액은 탄소나노튜브와 고분자를 고화시키면서 용매를 확산시킬 수 있는 비용매로서, 이의 비제한적인 예로는 물, 메탄올, 에탄올, N-메틸모르폴린 옥사이드(N-methylmorpholine oxide, NMMO), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 등이 있는데, 이들은 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0033] 이러한 응고액의 온도는 약 - 5 ~ 30 °C 범위이고, 바람직하게는 약 0 ~ 10 °C 범위일 수 있다.
- [0034] 4) 이후, 도 1에 도시된 바와 같이, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 열처리하거나 물과 같은 용매에 침지 처리하면, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 순차적으로 제거되어 탄소나노튜브 섬유를 얻을 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유를 비활성 기체 분위기하에서 열처리하면, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자가 순차적으로 제거될 수 있다. 예를 들어, 아르곤 기체 분위기하에서 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유를 약 600 °C의 온도로 약 30 분간 열처리하면, 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 고분자인 폴리에테르에스테르가 대부분 제거되고 표면에 다중벽 탄소나노튜브만이 존재하는 탄소

나노튜브 섬유를 얻을 수 있다.

[0036] 상기 비활성 기체의 예로는 질소, 아르곤 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0037] 또, 상기 열처리 온도는 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유의 고분자만을 용융시켜 제거할 수 있는 정도의 온도이면 되며, 바람직하게는 약 300 ~ 800 °C 범위이고, 보다 바람직하게는 약 500 ~ 600 °C 범위일 수 있다.

[0038] 한편, 상기 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유의 열처리하는 경우 이외, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유의 물, 유기 용매, 산성 용액 및 알칼리성 용액으로 이루어진 군에서 선택된 물질에 침지시켜 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유에서 고분자를 순차적으로 제거할 수 있다. 예를 들어, 1.0 % 수산화나트륨 수용액에 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 침지시키면, 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 침지 시간이 경과할수록 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 표면에 존재하는 폴리에테르에스테르가 순차적으로 제거되고, 이로 인해 다중벽 탄소나노튜브-폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 직경이 급격히 감소하며, 상대적으로 섬유 내 다중벽 탄소나노튜브의 함량이 높아진다.

[0039] 여기서, 탄소나노튜브-고분자 복합체 섬유의 침지시키는 물질은 사용된 고분자 종류에 따라 물, 유기용매, 산성 용액 또는 알칼리 용액을 적절하게 선택한다.

[0040] 상기 유기 용매는 사용된 고분자를 제거할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0041] 또, 상기 산성 용액의 비제한적인 예로는 질산, 황산, 아세트산, 염산, 과산화수소 등이 함유된 용액이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 알칼리성 용액의 예로는 수산화나트륨 수용액 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다.

[0043] 이와 같이 열처리나 침지 처리하여 얻은 탄소나노튜브 섬유는 탄소나노튜브를 포함하거나 또는 탄소나노튜브 및 고분자를 포함하되, 탄소나노튜브의 함량이 약 20 ~ 100 중량%, 바람직하게는 20 ~ 80 중량%인 섬유이다.

[0044] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이다. 그러나, 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

[0045] <실시예 1>

[0046] 표면에 히드록실기 및 카르복실기가 결합되어 있는 다중벽 탄소나노튜브 5 g을, 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 (중량비 60/40) 125 g에 넣은 후, 300 rpm의 교반속도로 3시간 동안 기계적 교반하면서 진폭 10 %의 초음파 처리를 하여 다중벽 탄소나노튜브 분산 용액을 얻었다. 이후, 다중벽 탄소나노튜브 분산 용액에 폴리에테르에스테르 20 g을 첨가한 다음, 300 rpm의 교반속도로 2시간 동안 기계적 교반을 진행하여 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 분산액을 제조하였다. 이어서, 상기 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 분산액을 정량펌프를 이용하여 실린지 노즐을 통해 메탄올 응고액 속으로 방사하여, 폴리에테르에스테르 전체 중량 대비 탄소나노튜브의 함량이 20 중량%인 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 얻었다. 이후, 상기 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 순도 60 %의 질산/순도 95%의 황산 혼합 용액(3 mol/l mol)에 침지시켜 최종 탄소나노튜브 섬유의 얻었다.

[0047] <실시예 2>

[0048] 상기 실시예 1에서, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 순도 60 %의 질산/순도 95%의 황산 혼합 용액(3 mol/l mol)에 침지시키는 것 대신에, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 1.0 중량%의 수산화나트륨 수용액에 5 분간 침지시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 탄소나노튜브 섬유의 얻었다.

[0049] <실시예 3>

[0050] 상기 실시예 1에서, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 순도 60 %의 질산/순도 95%의 황산 혼합 용액(3 mol/l mol)에 침지시키는 것 대신에, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 1.0 중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 분간 침지시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 탄소나노튜브 섬유의 얻었다.

[0051] <실시예 4>

[0052] 상기 실시예 1에서, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 순도 60 %의 질산/순도 95%의 황산 혼합 용액(3 mol/l mol)에 침지시키는 것 대신에 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 섬유의 1.0

중량%의 수산화나트륨 수용액에 15 분간 침지시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 탄소 나노튜브 점유를 얻었다.

<실시예 5>

상기 실시예 1에서, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유를 순도 60 %의 질산/순도 95%의 황산 혼합 용액(3 mol/l 1 mol)에 침지시키는 것 대신에, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유를 아르곤 기체 분위기하에서 600 ℃의 온도로 30분간 열처리하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 탄소나노튜브 점유를 얻었다.

상기에서 얻은 탄소나노튜브 점유의 표면은 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 열처리하기 전의 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유와 달리 폴리에테르에스테르가 대부분 제거되고 표면에 다중벽 탄소나노튜브만 남아 있는 것을 확인할 수 있다.

<비교예 1>

화학적 표면 처리하지 않은 순수한 다중벽 탄소나노튜브 5 g을, 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄(중량비 60/40) 125 g에 넣은 후, 300 rpm의 교반속도로 3시간 동안 기계적 교반하면서 진폭 10 %의 초음파 처리를 하여 다중벽 탄소나노튜브 분산 용액을 얻었다. 이후, 다중벽 탄소나노튜브 분산 용액에 폴리에테르에스테르 20 g을 첨가한 다음, 300 rpm의 교반속도로 2시간 동안 기계적 교반을 진행하여 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 분산액을 제조하였다. 이어서, 상기 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 분산액을 정량펌프를 이용하여 실린지 노즐을 통해 메탄올 응고액 속으로 방사한 후 건조시켜 폴리에테르에스테르 전체 중량 대비 탄소나노튜브의 함량이 20 중량%인 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유를 얻었다.

<실험예 1>

탄소나노튜브-고분자 복합체 점유의 용매 침지 시간에 따른 고분자 제거 여부를 확인하기 위해, 실시예 2 ~ 4에서 얻은 탄소나노튜브 점유와 비교예 1에서 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유의 직경 변화와 표면의 형태학적 특성을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 이의 결과를 도 4에 나타내었다.

도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유를 1.0% 수산화나트륨 수용액에 침지하는 시간이 경과할수록, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유의 직경이 급격히 감소하였으며, 또한 표면을 덮고 있는 폴리에테르에스테르는 점차 제거가 되고, 다중벽 탄소나노튜브가 확실히 관찰되었다.

이러한 결과로부터 침지 처리 시간이 증가할수록 탄소나노튜브-고분자 복합체 점유에서 고분자가 제거됨으로써, 상대적으로 다중벽 탄소나노튜브의 함량이 높아진다는 것을 예상할 수 있다.

<실험예 2>

실시예 1 ~ 5에서 얻은 탄소나노튜브 점유와 비교예 1에서 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유의 전기전도도를 측정하였고, 이의 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 또한 실시예 1 ~ 4에서 얻은 탄소나노튜브 점유의 전기 전도도를 도 5에 나타내었다.

표 1

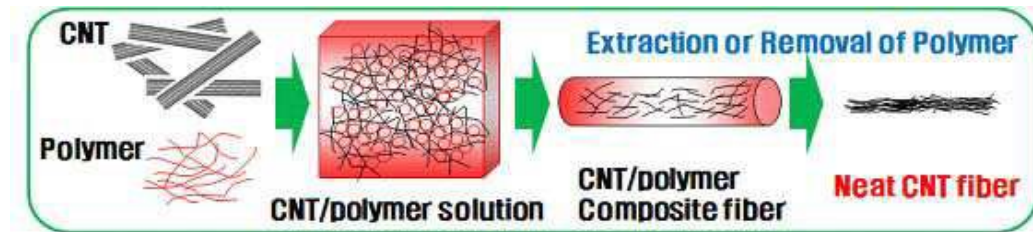
	전기전도도 (S/cm)
실시예 1	1.7×10^{-2}
실시예 2	1.3×10^{-1}
실시예 3	3.4×10^{-1}
실시예 4	2.6×10^1
실시예 5	1.7×10^2
비교예 1	1.2×10^2

도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 다중벽 탄소나노튜브/폴리에테르에스테르 복합체 점유를 수산화나트륨 수용액

에 침지하는 시간이 증가할수록 전기전도도가 급격히 증가하였으며, 처리시간이 15분일 때 전기전도도는 $1.7 \times 10^2 \text{ S/cm}$ 로 종래 건식, 습식 방사법에 따라 제조된 순수한 탄소나노튜브 섬유의 전기전도도와 매우 유사하다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

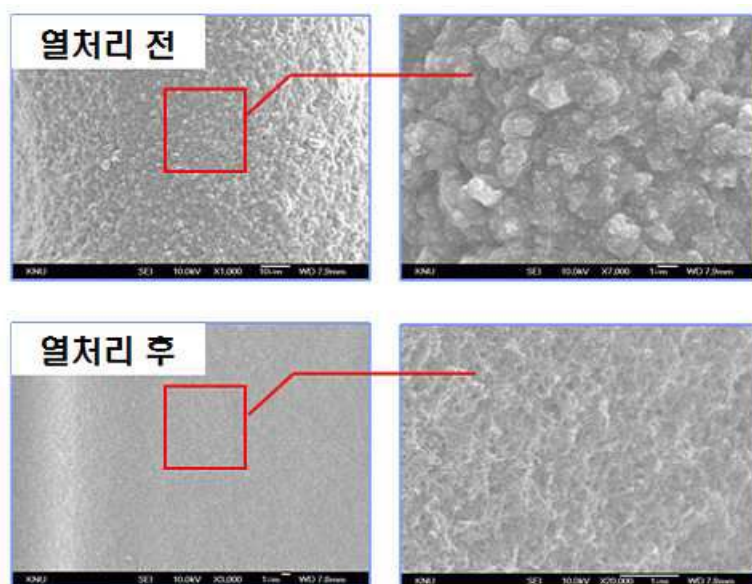
도면1



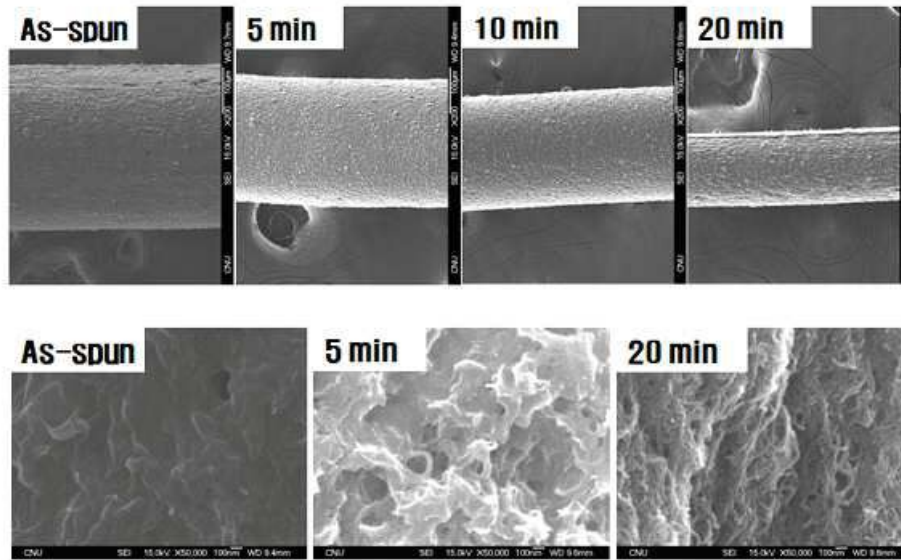
도면2



도면3



도면4



도면5

