(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월24일
(11) 등록번호 10-1010550
(24) 등록일자 2011년01월18일

(51) Int. Cl.
C09C 3/10 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2005-7013350
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월19일
심사청구일자 2008년08월18일
(85) 번역문제출일자 2005년07월20일
(65) 공개번호 10-2005-0094863
(43) 공개일자 2005년09월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/000363
(87) 국제공개번호 WO 2004/065496
국제공개일자 2004년08월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00010783 2003년01월20일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003012939 A*
JP2002365427 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
데이진 가부시키가이샤
일본 오사까후 오사까시 쥬오꾸 미나미홈마찌 1쵸메 6방 7고
(72) 발명자
죠카이 마사유키
일본 야마구치켕 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데이진가부시키가이샤 이와쿠니겡큐센타 나이
구와하라 히로아키
일본 야마구치켕 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데이진가부시키가이샤 이와쿠니겡큐센타 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 최영희

(54) 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브

(57) 요 약

카본 나노 튜브 100 중량부에 대해 0.01 ~ 100 중량부의 전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브, 및 그 제조 방법. 또, 피복된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부와 방향족 축합계 고분자 100 중량부로 이루어지는 방향족 축합계 고분자 조성물 및 그것으로부터의 성형체.

(72) 발명자

오모리 사토루

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 1방 1고 데이진가부시키가이샤 나이

마츠무라 슌이치

일본 야마구치켄 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데이진 가부시키가이샤 이와쿠니겡큐센타 나이

사토 가즈히코

일본 야마구치켄 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데이진가부시키가이샤 이와쿠니겡큐센타 나이

혼다 스스무

일본 야마구치켄 이와쿠니시 히노데쵸 2방 1고 데이진가부시키가이샤 이와쿠니겡큐센타 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00019966 2003년01월29일 일본(JP)
JP-P-2003-00098990 2003년04월02일 일본(JP)
JP-P-2003-00360618 2003년10월21일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

카본 나노 튜브 100 중량부에 대해 전(全)방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반(半)방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 방향족 축합계 고분자 0.01 ~ 100 중량부에 의해 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (A) 및 (B)

$-NH-Ar^1-NH-$ (A)

$-OC-Ar^2-CO-$ (B)

(Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

로 이루어지고,

하기 식 (1)

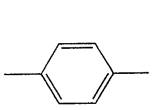
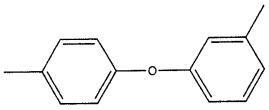
$0.8 \leq a/b \leq 4/3$ (1)

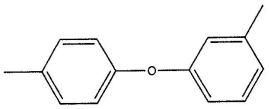
(a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 전방향족 폴리아미드가, Ar^1 이

 또는  이거나,

Ar^1 이  및  이고 (이는 공단량체를 의미함),

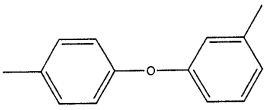
Ar^2 가



인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 전방향족 폴리아미드가, Ar^1 이

 및  이고 (이는 공단량체를 의미함),

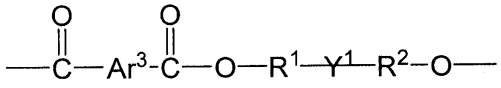
Ar^2 가



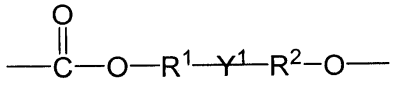
인 공중합체로서, 그 공중합비 (Ar^1 의 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기의 몰비) 가 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 방향족 축합계 고분자가 하기 구성 단위 (C) 및/또는 (D)

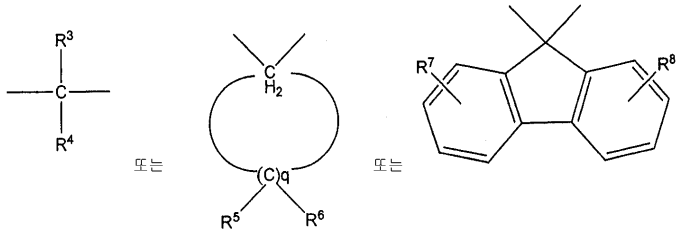


(C)



(D)

(Ar^3 은 치환되어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기이고, R^1, R^2 는 각각 치환되어도 되는 페닐렌기이고, Y^1 은 하기 식 군 (E) 로부터 선택되는 기를 표시한다.)



(E)

R^3 ~ R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 5 또는 6 의 시클로알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 탄소수 6 ~ 12 의 아랄킬기에서 선택되는 1 종 이상의 기이다. q 는 4 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

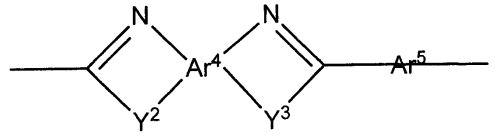
로 이루어지는 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트의 어느 1 종인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 6

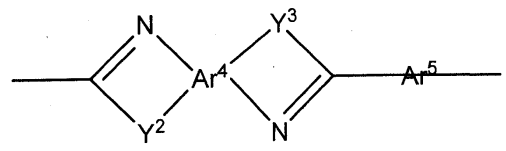
제 1 항에 있어서, 방향족 축합계 고분자가 방향족 디카르복실산 성분, 및 지방족 디올 성분으로 이루어지는 반방향족 폴리에스테르인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (F) 및/또는 (G)



(F)



(G)

(Y^2, Y^3 은 O, S 및 NH 로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되고, Ar^4 는 탄소수 6 ~ 20 의 4 가 방향족

기를 표시하고, Ar^5 는 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

를 만족하는 전방향족 아졸인 피복되고 단리된 카본 나노 튜브.

청구항 8

하기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민의 1 종 이상과, 하기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 1 종 이상을,

$NH_2-Ar^1-NH_2$ (H)

$R^9-O_2C-Ar^2-CO_2-R^{10}$ (J)

$X^1OC-Ar^2-COX^2$ (K)

(R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기, X^1, X^2 는 할로겐을 표시한다.)

하기 식 (2)

$0.8 \leq c/d \leq 4/3$ (2)

(c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 상기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.)

를 동시에 만족하는 비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (3)

$0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

(x 는 방향족 디아민 (H), 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 (J), 및 방향족 디카르복실산 디아실할라이드 (K) 로 이루어지는 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 단리하는 제 2 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 9

하기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민의 1 종 이상과, 하기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 1 종 이상을,

$NH_2-Ar^1-NH_2$ (H)

$R^9-O_2C-Ar^2-CO_2-R^{10}$ (J)

$X^1OC-Ar^2-COX^2$ (K)

(R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기, X^1, X^2 는 할로겐을 표시한다.)

하기 식 (2)'

$1 < c/d \leq 4/3$ (2)'

(c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 상기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 상기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.)

를 동시에 만족하는 비율로 주입하여 반응을 행하고, 아민 말단이 카르복실산 유도체로 이루어지는 말단에 비교

하여 많은 전방향족 폴리아미드를 합성한 후, 추가로 pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (3)

$0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

((x) 는 아민 말단 전방향족 폴리아미드의 중량부를 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 단리하는 제 2 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 10

하기 식 (L)

$HOOC-Ar^3-COOH$ (L)

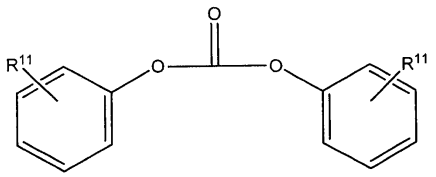
(Ar^3 은 상기 식 (C) 에서의 정의와 동일하다.)

로 나타나는 방향족 디카르복실산 성분과, 하기 식 (O)

$HO-R^1-Y^1-R^2-OH$ (O)

(R^1, R^2, Y^1 은 상기 식 (C), (D) 에서의 정의와 동일하다.)

로 나타나는 방향족 디올 성분, 및 (P)



(P)

(2 개의 R^{11} 은 각각 서로 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 수산기, 카르복실기, 에스테르기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기에서 선택된다.)

로 표시되는 디아릴카보네이트를 하기 식 (4) 및 (5)

$0 \leq e/f \leq 1.05$ (4)

$0.9 \leq g/(e+f) \leq 1.1$ (5)

(e 는 방향족 디카르복실산 성분, f 는 디올 성분, g 는 디아릴카보네이트의 각 몰수이다.)

를 동시에 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (6)

$0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (6)

(m 은 방향족 디카르복실산 성분 (e), 디올 성분 (f), 디아릴카보네이트 (g) 인 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 분리함으로써 얻어지는 제 5 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 11

방향족 디카르복실산 성분과, 지방족 디올 성분을 하기 식 (7)

$0.8 \leq e'/f' \leq 1.2$ (7)

(e' 는 방향족 디카르복실산 성분, f' 는 디올 성분의 각 몰수이다.)

를 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (8)

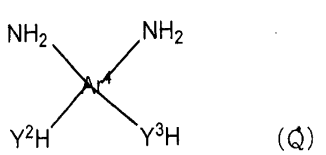
$0.001 \leq (n)/(m) \leq 100$ (8)

(m 은 방향족 디카르복실산 성분 (e), 디올 성분 (f) 인 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

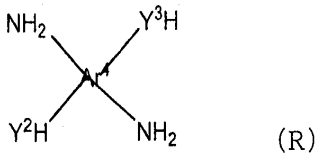
를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 분리함으로써 얻어지는 제 6 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 12

하기 식 (Q), (R)



(Q)



(R)

(Y^2, Y^3 은 O, S 및 NH 로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되고, Ar^4 는 탄소수 6 ~ 20 의 4 가 방향족 기를 표시하고, 또한 (Q), (R) 은 염산염이어도 된다.)

로 표시되는 방향족 아민 유도체 및 그 염산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과, 하기 식 (S)

$R^{12}\text{-}O_2C\text{-}Ar^5\text{-}CO_2\text{-}R^{13}$ (S)

(Ar^5 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시하고, R^{12}, R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를 표시한다.)

로 표시되는 방향족 디카르복실산 유도체의 1 종 이상을,

하기 식 (9)

$0.8 \leq (h+i)/j \leq 1.2$ (9)

(h 는 상기 식 (Q) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, i 는 상기 식 (R) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, j 는 상기 식 (S) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 유도체의 각 주입 몰수이다.)

를 동시에 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (10)

$0.001 \leq (n)/(m) \leq 100$ (10)

(m 은 방향족 아민 유도체 성분 (Q), (R) 및 방향족 디카르복실산 유도체 성분 (S) 의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹여 카본 나노 튜브 성분을 여과, 단리하는 제 7 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 카본 나노 튜브를 사용하는 것을 특징으로 하는 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 14

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 볼 밀, 비드 밀 또는 호모지나이저로부터 선택된 물리 처리에 의해 카본 나노 튜브를 용매 중에 분산시켜 조정한 카본 나노 튜브 분산액에 모노머를 주입하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 15

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입경이 0.01 ~ 5㎛ 인 카본 나노 튜브를 사용하는 것을 특징으로 하는 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 16

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 직경이 0.3 ~ 200㎚ 인 카본 나노 튜브를 사용하는 것을 특징으로 하는 피복되고 단리된 카본 나노 튜브의 제조 방법.

청구항 17

전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 제 1 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 방향족 축합계 고분자 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 카본 나노 튜브의 피복에 사용되는 방향족 축합계 고분자, 및 조성물의 매트릭스가 되는 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (A) 및 (B)

$-NH-Ar^1-NH-$ (A)

$-OC-Ar^2-CO-$ (B)

(Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

로 이루어지고,

하기 식 (1)

$0.8 \leq a/b \leq 4/3$ (1)

(a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 방향족 축합계 고분자 조성물.

청구항 19

전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 제 1 항에 기재된 방향족 축합계 고분자에 의해 피복되고 단리된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 조성물로 이루어지는 성형체로서, 하기 식 (11)

$$<\cos^2\phi> = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi)\cos^2\phi\sin\phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi)\sin\phi d\phi}$$

$$F = \frac{3<\cos^2\phi> -1}{2} \qquad (11)$$

(식 중 Φ 는 X 선 회절 측정에서의 방위각, I 는 그라파이트의 002 회절 강도이다.)

로 구해지는 카본 나노 튜브의 배향 계수 (F) 가 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 성형체의 길이 방향 또는 면내에 카본 나노 튜브가 배향된 성형체.

청구항 20

전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향

족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 제 1 항에 기재된 피복되고 단리된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 조성물로 이루어지는 성형체로서, 하기 식 (12)

$$P = I_{YY}/I_{XX} \qquad (12)$$

(식 중, 편광 라만 분광 측정에서의 카본 나노 튜브 유래의 라만 스펙트럼에 있어서, 레이저 편광면을 성형체의 길이 방향과 평행, 또는 면과 평행하게 배치한 경우의 G 밴드 강도를 I_{XX}, 레이저 편광면을 성형체의 길이 방향과 수직, 또는 면과 수직으로 배치한 경우의 G 밴드 강도를 I_{YY} 로 한다.)

로 표시되는 카본 나노 튜브의 배향도 (P) 가 0 이상 0.7 이하인 것을 특징으로 하는 성형체의 길이 방향으로 카본 나노 튜브가 배향된 성형체.

청구항 21

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 카본 나노 튜브의 피복에 사용되는 방향족 축합계 고분자, 및 조성물의 매트릭스가 되는 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (A) 및 (B)

$$-NH-Ar^1-NH- \qquad (A)$$

$$-OC-Ar^2-CO- \qquad (B)$$

(Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

로 이루어지고,

하기 식 (1)

$$0.8 \leq a/b \leq 4/3 \qquad (1)$$

(a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 성형체.

청구항 22

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 성형체가 섬유인 성형체.

청구항 23

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 성형체가 필름인 성형체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 방향족 축합계 고분자에 의해 피복한 카본 나노 튜브, 그 제조 방법, 그것을 함유하는 조성물, 및 그 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 카본 나노 튜브는 그 구조로부터 우수한 강도, 탄성률을 나타내고, 수지에 극소량 첨가함으로써 수지가 갖는 강도, 탄성률을 크게 향상시키는 것을 기대할 수 있다. 그러나, 카본 나노 튜브는 수지 및 용매에 불용성이어서 수지 및 용매에 충분히 분산시키는 것이 곤란하였다.

[0003] 그래서, 카본 나노 튜브로의 관능기의 도입이나 용매로의 분산성 향상이 검토되고 있다. 예를 들어, Science 280, 1253 (1998) 에는 질산, 황산 등에 의해 카본 나노 튜브에 카르복실산기를 도입하는 것이 보고되어 있다.

[0004] Science, 282, 95, (1998) 에는 산처리에 의해 카본 나노 튜브를 절단하고, 카르복실산을 도입한 후, 염화 티오

닐에 의해 카르복실산을 아실할라이드화하여 얻어진 아실할라이드체에 아민을 반응시켜 아미드 유도체를 얻는 것이 소개되어 있다. 그러나, 상기 방법에서는 반응에 염화 티오닐 등의 할로겐화물을 사용하기 때문에, 환경에 악영향을 주는 것 외에, 얻어지는 아실할라이드체는 반응성이 높은 반면, 불안정한 물질이므로 단리 생성이 곤란하다.

[0005] 또, Science 280, 1253 (1998) 에는 탄소 섬유를 미세화하고자 하는 보고예로서, 예를 들어 질산, 황산 등의 존재하 가열 또는 초음파를 인가함으로써 단층 카본 나노 튜브를 절단하여 미세화한다는 보고예가 있다. 산처리 등에 의해 카본 나노 튜브를 절단했다고 해도 카본 나노 튜브를 여과 등에 의해 분리 처리했을 때 응집되어, 폴리머와의 콤포지트로서 사용하기 위해서는 더욱 분산 처리를 행할 필요가 있었다.

[0006] 또한 탄소 섬유의 표면을 폴리머로 피복한 보고예로는, 일본 공개특허공보 평3-287821호에는 극세 탄소 피브릴의 표면을 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리아크릴산 등의 폴리올레핀으로 피복하여 표면의 습윤성을 개량했다는 보고예가 있다.

[0007] 일본 공개특허공보 평5-106163호에는 탄소 섬유 표면에 카르보디이미드 시약을 부착시켜 폴리아미드, 폴리카보네이트 등의 열가소성 수지와의 계면 접착성을 개선하는 등의 보고예가 있다.

발명의 상세한 설명

[0008] 발명의 개시

[0009] 본 발명의 목적은 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브, 그 제조 방법, 그것을 포함하는 조성물, 및 그 성형체를 제공하는 것에 있다. 카본 나노 튜브를 방향족 축합계 고분자에 의해 피복함으로써, 수지 및 용매에 충분히 분산시키는 것이 가능해져 분산성 및 배향성이 우수한 조성물이 얻어진다.

[0010] 발명의 바람직한 실시 태양

[0011] (카본 나노 튜브에 대해서)

[0012] 본 발명에서 방향족 축합계 고분자에 의해 피복시키는데 사용되는 카본 나노 튜브로는 평균 직경이 300㎚ 이하, 바람직하게는 0.3 ~ 250㎚, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 200㎚, 더욱 바람직하게는 0.4 ~ 100㎚ 이다. 평균 직경이 0.3㎚ 이하인 것은 실질적으로 제조가 곤란하고, 300㎚ 이상인 것은 분산의 개선 효과가 적기 때문에 바람직하지 않다.

[0013] 또한 평균 어스펙트비의 바람직한 값으로서 상한의 제한은 없지만, 하한으로는 5.0 이상, 더욱 바람직하게는 10.0 이상, 더욱 더 바람직하게는 50.0 이상인 것이 바람직하다.

[0014] 카본 나노 튜브의 평균 직경 및 어스펙트비는 전자 현미경에 의한 관찰로부터 구할 수 있다. 예를 들어, TEM (투과형 전자 현미경) 측정을 행하고, 그 화상으로부터 직접 카본 나노 튜브의 직경 및 길이 방향의 길이를 측정하는 것이 가능하다. 또한 조성물 중의 카본 나노 튜브의 형태는 예를 들어 섬유축과 평행하게 절단한 섬유 단면의 TEM (투과형 전자 현미경) 측정에 의해 파악할 수 있다.

[0015] 바람직한 평균 입경으로는 0.01 ~ 5㎛, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3㎛, 더욱 더 바람직하게는 0.1 ~ 1.0㎛ 이다.

[0016] 또 평균 입경은 종래 기지의 입도 분포계, 입경 측정 장치에 의해 구할 수 있다. 측정 방법으로는 광산란법, 레이저 도플러법 등을 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0017] 카본 나노 튜브의 형상으로는 그라펜 시트가 원통형상으로 감긴 것으로, 이 원통이 단층인 것이어도 복수층으로 이루어지는 것이어도 된다. 또한 그라펜 시트가 컵형상으로 겹쳐진 것이어도 된다. 즉, 본 발명에서의 카본 나노 튜브로는 단층 카본 나노 튜브, 다층 카본 나노 튜브, 컵스택형 카본 나노 튜브를 바람직하게 들 수 있다.

[0018] 이들 카본 나노 튜브는 종래 공지된 방법으로 제조되며, 기상 유동법, 촉매담지형 기상 유동법, 레이저 어블레이션법, 고압 일산화탄소법, 아크방전법 등을 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0019] (카본 나노 튜브의 전처리)

[0020] 또한, 카본 나노 튜브를 방향족 축합계 고분자로 피복할 때, 카본 나노 튜브에 미리 물리 처리 및/또는 화학 처리를 행하여 두는 것이 바람직하다.

[0021] 화학 처리의 바람직한 예로는, 구체적으로는 pH 0.01 ~ 2 의 강산을 사용하여 표면 처리하는 것을 들 수 있다. 강산 처리에 의해 카르복실산이나 수산기를 치환기로서 갖는 카본 나노 튜브를 얻을 수 있고, 용매나 전(全)방향족 폴리아미드에 대한 친화성을 높여 분산성을 향상시킬 수 있다. 사용 가능한 pH 0.01 ~ 2 의 강산으로는, 예를 들어 질산, 황산, 염산, 인산, 중크롬산, 및 이들의 혼합산 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 질산이나, 황산과 질산의 혼합산, 중크롬산과 황산의 혼합산을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 농도가 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 질산과 황산의 바람직한 혼합비는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 질산/황산 (중량비) 로 10/1 ~ 1/10 이 바람직하다. 또한 화학 처리는 초음파 존재하에서 처리하는 것이 더욱 바람직하다.

[0022] 물리 처리의 바람직한 예로는 볼 밀, 비드 밀, 호모지나이저, 초음파 처리, 강력한 전단 처리 등등을 들 수 있다. 카본 나노 튜브를 볼 밀, 비드 밀, 호모지나이저 등의 물리 처리에 의해 용매 중에서 미리 분산시켜 조정한 카본 나노 튜브 분산액을 카본 나노 튜브로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 물리 처리는 용매를 사용하지 않는 건식, 유기 용매, 산 등을 사용하는 습식의 어느 것이어도 된다. 또한, 물리 처리와 초음파 처리를 병용하는 것도 바람직하다. 또, 용매로서 황산 질산의 혼합액, 황산 과산화 수소의 혼합액 등의 화학적 산화력이 강한 용매를 병용하는 것도 바람직하다.

[0024] (전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브)

[0025] 본 발명에서의 전방향족 폴리아미드는 하기 식 (A) 및 (B)

[0026] $-NH-Ar^1-NH-$ (A)

[0027] $-OC-Ar^2-CO-$ (B)

[0028] (상기 일반식 (A), (B) 에 있어서, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

[0029] 로 이루어지고,

[0030] 하기 식 (1)

[0031] $0.8 \leq a/b \leq 4/3$ (1)

[0032] (a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

[0033] 를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 것이 바람직하다.

[0034] 상기 Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기인데, 그 구체예로는 메타페닐렌기, 파라페닐렌기, 오르토페닐렌기, 2,6-나프틸렌기, 2,7-나프틸렌기, 4,4'-이소프로필리덴디페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 4,4'-디페닐렌술피드기, 4,4'-디페닐렌술폰기, 4,4'-디페닐렌케톤기, 4,4'-디페닐렌에테르기, 3,4'-디페닐렌에테르기, 메타자일릴렌기, 파라자일릴렌기, 오르토자일릴렌기 등을 들 수 있다.

[0035] 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 페닐기 등의 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 기로 치환되어 있어도 된다. 또, 상기 식 (A) 및/또 (B) 의 구성 단위가 2 종 이상의 방향족 기로 이루어지는 공중합체이어도 된다.

[0036] 이들 중, Ar^1 은 메타페닐렌기, 파라페닐렌기, 3,4'-디페닐렌에테르기가 바람직하고, 파라페닐렌기, 또는 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기를 병용한 것이 더욱 바람직하고, 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기를 병용한 경우에는 그 몰비가 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0037] Ar^2 는 메타페닐렌기, 파라페닐렌기가 바람직하고, 파라페닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0038] 즉, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 것으로서 구체적으로는 Ar^1 이 파라페닐렌기 및/또는 3,4'-디페닐렌에테르기이고, Ar^2 가 파라페닐렌기인 전방향족 폴리아미드를 들 수 있다. 그 중에서도, Ar^1 이 파라페닐렌기 및

3,4'-디페닐렌에테르기이고, Ar^2 가 파라페닐렌기인 공중합체로서, 그 공중합비 (Ar^1 의 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기의 몰비) 가 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 의 범위에 있는 전방향족 폴리아미드를 들 수 있다.

[0039] 이들 전방향족 폴리아미드는 용액 중합법, 계면 중합법, 용융 중합법 등 종래 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

중합도는 방향족 디아민 성분과 방향족 디카르복실산 성분의 비율에 의해 컨트롤할 수 있고, 얻어지는 폴리머의 분자량으로는 98 중량% 농황산에 0.5g/100mL 의 농도로 녹인 용액을 30℃ 에서 측정한 특유 점도 (inherent viscosity) η_{inh} 가 0.05 ~ 20dL/g 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 10dL/g 의 사이에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0040] 전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브의 제조 방법으로는 하기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민의 적어도 1 종과, 하기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 적어도 1 종을,

[0041] $NH_2-Ar^1-NH_2$ (H)

[0042] $R^9-O_2C-Ar^2-CO_2-R^{10}$ (J)

[0043] $X^1OC-Ar^2-COX^2$ (K)

[0044] (R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기, X^1, X^2 는 할로겐을 표시한다.)

[0045] 하기 식 (2)

[0046] $0.8 \leq c/d \leq 4/3$ (2)

[0047] (c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 상기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.)

[0048] 를 동시에 만족하는 비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 단리하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

[0049] 또는, 하기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민의 적어도 1 종과, 하기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 하기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 적어도 1 종을,

[0050] $NH_2-Ar^1-NH_2$ (H)

[0051] $R^9-O_2C-Ar^2-CO_2-R^{10}$ (J)

[0052] $X^1OC-Ar^2-COX^2$ (K)

[0053] (R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기, X^1, X^2 는 할로겐을 표시한다.)

[0054] 하기 식 (2)'

[0055] $1 < c/d \leq 4/3$ (2)'

[0056] (c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 상기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 또는 상기 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.)

[0057] 를 동시에 만족하는 비율로 주입하여 반응을 행하고, 아민 말단이 카르복실산 유도체로 이루어지는 말단에 비교하여 많은 전방향족 폴리아미드를 합성한 후, 추가로 pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 카본 나노 튜브 (N) 와 반응시키고, 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 단리하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

[0058] 즉, 상기와 같은 전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브는 본 발명에 따라 이하의 [방법 1], [방법 2], [방법 3], 또는 [방법 4] 에 의해 양호한 생산성으로 공업적으로 제조할 수 있다.

[0059] [방법 1] 하기 식 (H) 및 (J) 로 표시되는 모노머를 소정 비율로 가열 반응시켜 폴리머를 얻는 방법 :

[0060] $NH_2-Ar^1-NH_2$ (H)

[0061] $R^9-O_2C-Ar^2-CO_2-R^{10}$ (J)

[0062] 상기 식 (H), (J) 에서의 Ar^1, Ar^2 는 각각 전방향족 폴리아미드의 조성에 관해 설명한 Ar^1, Ar^2 와 동일하고, 또 식 (J) 에서의 R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 1 가 방향족 기를 표시하고, 구체적으로는 페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐렌기, 이소프로필리덴디페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐술피드기, 디페닐술폰기, 디페닐케톤기 등이다. 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 등으로 치환되어 있어도 된다. 이들 중, Ar^1 은 메타페닐렌기, 파라페닐렌기, 3,4'-디페닐렌에테르기가 바람직하고, 파라페닐렌기, 또는 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기를 병용한 것이 더욱 바람직하다. Ar^2 는 메타페닐렌기, 파라페닐렌기가 바람직하고, 파라페닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0063] 상기 [방법 1] 에서는 각 모노머 (반응 성분) 의 몰수가 상기 수식 (2)

[0064] $0.8 \leq c/d \leq 4/3$ (2)

[0065] (c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 상기 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르의 각 주입 몰수이다.)

[0066] 를 동시에 만족하는 것이 필요하다. 즉, c/d 가 0.8 보다 작은 경우나 4/3 보다 큰 경우에는 중합도가 충분한 폴리머를 얻는 것이 곤란하다. c/d 의 하한으로는 0.9 이상이 적당하고, 보다 바람직하게는 0.93 이상, 더욱 바람직하게는 0.95 이상이다. 또, c/d 의 상한으로는 1.25 이하가 적당하고, 보다 바람직하게는 1.2 이하이다. 따라서, 본 발명에서의 c/d 의 최적 범위는 $0.95 \leq c/d \leq 1.2$ 라고 할 수 있다.

[0067] [방법 1] 에 있어서, 반응은 용매 중에서 행하는 반응, 무용매의 가열 용융 반응의 어느 것이나 채용할 수 있지만, 예를 들어 후술하는 반응 용매 중에서 교반하에 가열 반응시키는 것이 바람직하다. 반응 온도는 100℃ 내지 380℃ 가 바람직하고, 180℃ 내지 350℃ 가 더욱 바람직하다. 100℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 380℃ 보다 온도가 높으면 반응시키는 디아민의 비점 이상이 되거나, 또는 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 가압하 내지 감압하에서 행할 수 있는데, 통상은 상압하 내지 감압하에서 행한다. 바람직하게는 생성되는 페놀 등의 모노히드록시 화합물을 증류 제거하면서 반응을 행한다. 가열 용융 반응의 경우에는 감압하가 좋고, 반응 매체를 사용하는 경우에는 상압하에서 반응시키는 것이 적당하다.

[0068] 반응은 통상 무촉매로도 진행되는데, 필요에 따라 에스테르 교환 촉매를 사용해도 된다. 본 발명에서 사용하는 에스테르 교환 촉매로는 3산화안티몬 등의 안티몬 화합물, 아세트산제1주석, 옥틸산주석, 디부틸주석옥시드, 디부틸주석디아세테이트 등의 주석 화합물, 아세트산칼슘과 같은 알칼리 토금속염, 탄산나트륨, 탄산칼륨과 같은 알칼리금속염 등, 아인산디페닐, 아인산트리페닐 등의 아인산에스테르를 예시할 수 있다. 또한, 반응시에는 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0069] (H), (J) 에 첨가하여 반응전에 미리 카본 나노 튜브 (N) 를

[0070] $0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

[0071] (식 중, (x) 는 방향족 디아민 (H) 및 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르 (J) 의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0072] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것이 바람직하다.

[0073] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미이다.

[0074] 상기 중량비 (n)/(x) 가 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란하여 바람직하지 않다. 또한, 중량비 (n)/(x) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (3) 에 있어서, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직한 것이 판명되어 있다.

[0075] 상기 반응은 무용매로 행할 수도 있지만, 필요에 따라 N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디페닐술폰, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 물 등의 용매를 사용해도 된다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0076] 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매, 예를 들어 황산, 1-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등에 한번 용해하여 여과함으로써 전방향족 폴리아미드에 피복된 카본 나노 튜브를 얻을 수 있다. 또한 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0077] [방법 2] 하기 일반식 (H), (K) 의 각 반응 성분 (모노머) 을 소정 비율로 동시에 반응시켜 폴리머를 얻는 방법 :

[0078] $NH_2\text{-}Ar^1\text{-}NH_2$ (H)

[0079] $X^1OC\text{-}Ar^2\text{-}COX^2$ (K)

[0080] 상기 일반식 (H), (K) 에 있어서, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시하고, 그 상세한 것은 각각 전방향족 폴리아미드의 설명에서 기술한 Ar^1, Ar^2 와 동일하다. 상기 일반식 (K) 중의 X^1, X^2 는 할로겐을 표시하고, 구체적으로는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 이 중에서도 반응성, 안정성, 비용 면에서 염소가 바람직하다.

[0081] 본 발명의 [방법 2] 에 있어서, 각 반응 성분 (모노머) 이 하기 수식 (2) 를 만족하는 비율로 반응시킨다.

[0082] $0.8 \leq c/d \leq 4/3$ (2)

[0083] c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.

[0084] 상기 c/d 가 0.8 보다 작은 경우나 4/3 보다 큰 경우에는 중합도가 충분한 폴리머를 얻는 것이 곤란하다. c/d 의 바람직한 하한은 0.9 이상이고, 보다 바람직하게는 0.93 이상, 더욱 바람직하게는 0.95 이상이다. 또한, c/d 의 바람직한 상한은 1.25 이하이고, 보다 바람직하게는 1.2 이하이다. 따라서, 본 발명에서의 c/d 의 최적 범위는 $0.95 \leq c/d \leq 1.2$ 라고 할 수 있다.

[0085] 이 [방법 2] 에서의 반응 온도는 −20℃ 내지 100℃ 가 바람직하고, −5℃ 내지 50℃ 가 더욱 바람직하다. −20℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 100℃ 보다 온도가 높으면 원료의 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 후술하는 반응 용매 중에서 가열 반응시키는 것이 바람직하다.

[0086] 반응에 의해 생성되는 할로겐화 수소는 염기성 물질에 의해 중화하여 제거하고, 생성된 전방향족 폴리아미드를 추출할 수 있다. 이 폴리머를 필요에 따라 세정, 정제해도 되는데, 중화한 반응 용액을 농도 조정하여 성형 원액으로서 사용할 수도 있다.

[0087] 상기 [방법 2] 에서는 반응시 N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디페닐술폰, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 물 등의 용매를 사용한다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0088] 본 발명에서는 (H), (K) 에 첨가하여 반응전에 미리 카본 나노 튜브 (N) 를

[0089] $0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

[0090] (x 는 방향족 디아민 (J), 방향족 디카르복실산 디아실할라이드 (K) 로 이루어지는 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0091] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0092] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미이다.

[0093] 상기 중량비 (n)/(x) 가 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란하여 바람직하지 않다. 또한, 중량비 (n)/(x) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (3) 에 있어서, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직한 것이 판명되어 있다.

[0094] 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매, 예를 들어 황산, N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등에 용해하고, 여과함으로써 전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 얻을 수 있다.

[0095] [방법 3] 하기 식 (H) 및 (J) 로 표시되는 모노머를 소정 비율로 가열 반응시켜 아민 말단이 카르복실산 유도체로 이루어지는 말단에 비교하여 많은 폴리머를 얻는 방법 :

[0096] $NH_2\text{-}Ar^1\text{-}NH_2$ (H)

[0097] $R^9\text{-}O_2C\text{-}Ar^2\text{-}CO_2\text{-}R^{10}$ (J)

[0098] 상기 식 (H), (J) 에서의 Ar^1, Ar^2 는 각각 전방향족 폴리아미드의 조성에 관해 설명한 Ar^1, Ar^2 와 동일하고, 또 식 (J) 에서의 R^9, R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 1 가 방향족 기를 표시하고, 구체적으로는 페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐렌기, 이소프로필리덴디페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐술피드기, 디페닐술폰기, 디페닐케톤기 등이다. 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 등으로 치환되어 있어도 된다. 이들 중, Ar^1 은 메타페닐렌기, 파라페닐렌기, 3,4'-디페닐렌에테르기가 바람직하고, 파라페닐렌기, 또는 파라페닐렌기와 3,4'-디페닐렌에테르기를 병용한 것이 더욱 바람직하다. Ar^2 는 메타페닐렌기, 파라페닐렌기가 바람직하고, 파라페닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0099] 본 발명의 [방법 3] 에 있어서, 각 반응 성분 (모노머) 이 하기 수식 (2)' 를 만족하는 비율로 반응시킨다.

[0100] $1 < c/d \leq 4/3$ (2)'

[0101] c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 식 (J) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아릴에스테르의 각 주입 몰수이다.

[0102] 상기 c/d 가 1 이하인 경우에는 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드를 얻을 수 없다. 상기 c/d 가 4/3 보다 큰 경우에는 중합도가 충분한 폴리머를 얻는 것이 곤란하다. c/d 의 바람직한 상한은 1.25 이하이고, 보다 바람직하게는 1.2 이하이다. 따라서, 본 발명에서의 [방법 3] 에 있어서의 c/d 의 최적 범위는 $1 < c/d \leq 1.2$ 라고 할 수 있다.

[0103] 여기에서 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드란, 전체 말단의 60% 이상이, 보다 바람직하게는 80% 이상이 아미노기로 이루어지는 전방향족 폴리아미드를 말한다.

[0104] [방법 3] 에 있어서, 반응은 용매 중에서 행하는 반응, 무용매의 가열 용융 반응의 어느 것이나 채용할 수 있지만, 예를 들어 후술하는 반응 용매 중에서 교반하에 가열 반응시키는 것이 바람직하다. 반응 온도는 100℃ 내지 380℃ 가 바람직하고, 180℃ 내지 350℃ 가 더욱 바람직하다. 100℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 380℃ 보다 온도가 높으면 반응시키는 디아민의 비점 이상이 되거나, 또는 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 가압하 내지 감압하에서 행할 수 있는데, 통상은 상압하 내지 감압하에서 행한다. 바람직하게는 생성되는 페놀 등의 모노히드록시 화합물을 증류 제거하면서 반응을 행한다. 가열 용융 반응의 경우에는 감압하가 좋고, 반응 매체를 사용하는 경우에는 상압하에서 반응시키는 것이 적당하다.

[0105] 반응은 통상 무촉매로도 진행되는데, 필요에 따라 에스테르 교환 촉매를 사용해도 된다. 본 발명에서 사용하는 에스테르 교환 촉매로는 3산화안티몬 등의 안티몬 화합물, 아세트산제1주석, 옥틸산주석, 디부틸주석옥시

드, 디부틸주석디아세테이트 등의 주석 화합물, 아세트산칼슘과 같은 알칼리 토금속염, 탄산나트륨, 탄산칼륨과 같은 알칼리금속염 등, 아인산디페닐, 아인산트리페닐 등의 아인산에스테르를 예시할 수 있다. 또한, 반응시에는 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0106] 상기에서 얻어진 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를

[0107] $0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

[0108] (x 는 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 중량부를 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0109] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0110] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미인데, pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 것이다.

[0111] 상기 식 (3) 에서 중량비 (n)/(x) 가 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란하여 바람직하지 않다. 또한, 중량비 (n)/(x) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (3) 에서 $0.01 \leq (n)/(x) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직한 것이 판명되어 있다.

[0112] [방법 3] 에 있어서, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시키는 방법으로는 특별히 한정은 되지 않지만, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 용매 용액 중에서 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시키는 방법을 들 수 있다. 전방향족 폴리아미드는 내열성이 높으므로 용융하기 위해서는 고온이 필요하다. 또는 용융하지 않는 것도 있다. 그 점으로부터도 용액 중에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0113] 이 [방법 3] 에서의 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시킬 때의 반응 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0℃ 내지 250℃ 가 바람직하고, 30℃ 내지 200℃ 가 더욱 바람직하다. 0℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 250℃ 보다 온도가 높으면 원료의 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 후술하는 반응 용매 중에서 가열 반응시키는 것이 바람직하다.

[0114] 상기 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시킬 때, N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디페닐술폰, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 물 등의 용매를 사용한다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0115] 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매, 예를 들어 황산, N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등에 용해하여 여과함으로써, 전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 얻을 수 있다. 또한 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0116] [방법 3] 에서 얻어진 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브는 전방향족 폴리아미드의 아민 말단과 산성 용액 중에서 표면 처리를 한 카본 나노 튜브의 카르복실기 말단이 공유 결합 및/또는 이온 상호 작용에 의해 상호 작용함으로써 전방향족 폴리아미드에 피복되어 있다.

[0117] [방법 4] 하기 일반식 (H), (K) 의 각 반응 성분 (모노머) 을 소정 비율로 동시에 반응시켜 아민 말단이 카르복실산 유도체 말단에 비교하여 많은 폴리머를 얻는 방법 :

[0118] $NH_2\text{-}Ar^1\text{-}NH_2$ (H)

[0119] $X^1OC\text{-}Ar^2\text{-}COX^2$ (K)

[0120] 상기 일반식 (H), (K) 에 있어서, Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시하고, 그 상세한 것은 각각 전방향족 폴리아미드의 설명에서 기술한 Ar^1, Ar^2 와 동일하다. 상기 일반식 (K) 중의 X^1, X^2 는 할로겐을 표시하고, 구체적으로는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 이 중에서도 반응성, 안정성, 비용 면에서 염소가 바람직하다.

[0121] 본 발명의 [방법 4] 에 있어서, 각 반응 성분 (모노머) 이 하기 수식 (2)' 를 만족하는 비율로 반응시킨다.

[0122] $1 < c/d \leq 4/3$ (2)'

[0123] c 는 상기 식 (H) 로 표시되는 방향족 디아민, d 는 식 (K) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 디아실할라이드의 각 주입 몰수이다.

[0124] 상기 c/d 가 1 이하인 경우에는 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드를 얻을 수 없다. 상기 c/d 가 4/3 보다 큰 경우에는 중합도가 충분한 폴리머를 얻는 것이 곤란하다. c/d 의 바람직한 상한은 1.25 이하이고, 보다 바람직하게는 1.2 이하이다. 따라서, 본 발명에서의 [방법 4] 에 있어서의 c/d 의 최적 범위는 $1 < c/d \leq 1.2$ 라고 할 수 있다.

[0125] 여기에서 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드란, 말단의 60% 이상이, 보다 바람직하게는 80% 이상이 아미노기로 이루어지는 전방향족 폴리아미드를 말한다.

[0126] 이 [방법 4] 에서의 반응 온도는 −20℃ 내지 100℃ 가 바람직하고, −5℃ 내지 50℃ 가 더욱 바람직하다. −20℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 100℃ 보다 온도가 높으면 원료의 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 후술하는 반응 용매 중에서 가열 반응시키는 것이 바람직하다.

[0127] 반응에 의해 생성되는 할로겐화 수소는 염기성 물질에 의해 중화하여 제거하고, 생성된 전방향족 폴리아미드를 추출할 수 있다. 이 폴리머를 필요에 따라 세정, 정제해도 되는데, 중화한 반응 용액을 농도 조정하여 성형 원액으로서 사용할 수도 있다.

[0128] 상기 [방법 4] 에서는 반응시 N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디페닐술폰, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 물 등의 용매를 사용한다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0129] 본 발명의 [방법 4] 에서는 상기에서 얻어진 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 바람직하게는 pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 카본 나노 튜브 (N) 를

[0130] $0.001 \leq (n)/(x) \leq 100$ (3)

[0131] (x 는 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 중량부를 나타내고, (n) 은 pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0132] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0133] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미인데, pH 0.01 ~ 2 의 산성 용액 중에서 표면 처리를 하여 얻어진 것이다.

[0134] 상기 중량비 (n)/(x) 가 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란하여 바람직하지 않다. 또한, 중량비 (n)/(x) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (3) 에 있어서, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(x) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직한 것이 판명되어 있다.

[0135] [방법 4] 에 있어서, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시키는 방법으로는 특별히 한정은 되지 않지만, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 용매 용액 중에서 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시키는 방법을 들 수 있다. 전방향족 폴리아미드는 내열성이 높으므로 용융하기 위해서는 고온이 필요하다. 또는 용융하지 않는 것도 있다. 그 점으로부터도 용액 중에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0136] 이 [방법 4] 에서 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시킬 때의 반응 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0℃ 내지 250℃ 가 바람직하고, 30℃ 내지 200℃ 가 더욱 바람직하다. 0℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 250℃ 보다 온도가 높으면 원료의 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 후술하는 반응 용매 중에서 가열 반응시키는 것이 바람직하다.

[0137] 상기 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드와 카본 나노 튜브 (N) 를 반응시킬 때, N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디페닐술폰, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 물 등의

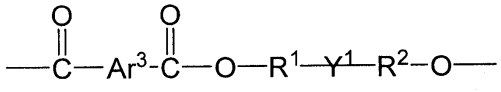
용매를 사용한다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또 상기 용매에 염화 리튬, 염화 칼슘 등의 용매에 가용인 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 병용해도 된다.

[0138] 얻어진 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매, 예를 들어 황산, N-메틸-2-피롤리돈, 1-시클로헥실-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등에 용해하여 여과함으로써, 전방향족 폴리아미드에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 얻을 수 있다.

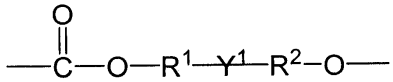
[0139] [방법 4] 에서 얻어진 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브는 전방향족 폴리아미드의 아민 말단과 산성 용액 중에서 표면 처리를 한 카본 나노 튜브의 카르복실기 말단이 공유 결합 및/또는 이온 상호 작용에 의해 상호 작용함으로써 전방향족 폴리아미드에 피복되어 있다.

[0140] ((전)방향족 폴리에스테르/카보네이트에 의해 피복된 카본 나노 튜브)

[0141] 본 발명에서의 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트는 하기 구성 단위

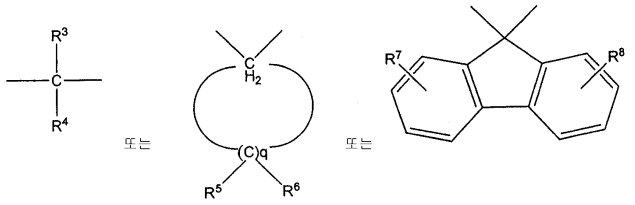


(C)

[0142] 

(D)

[0143] (Ar^3 은 치환되어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기이고, R^1, R^2 는 각각 치환되어도 되는 페닐렌기이고, Y^1 은 하기 식 군 (E) 로부터 선택되는 기를 표시한다.)

[0144] 

(E)

[0145] (R^3 ~ R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 5 또는 6 의 시클로알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 탄소수 6 ~ 12 의 아랄킬기에서 선택되는 적어도 1 종의 기이다. q 는 4 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0146] 로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0147] (전)방향족 폴리에스테르/카보네이트에 의해 피복된 카본 나노 튜브의 제조 방법에 대하여 상세하게 기술한다.

[0148] 하기 식 (L)

[0149] $HOOC-Ar^3-COOH$ (L)

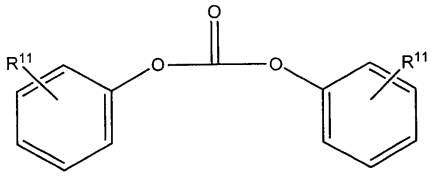
[0150] (Ar^3 은 상기 식 (C) 에서의 정의와 동일하다.)

[0151] 로 나타나는 방향족 디카르복실산 성분과, 하기 식 (O)

[0152] $HO-R^1-Y^1-R^2-OH$ (O)

[0153] (R^1, R^2, Y^1 은 상기 식 (C), (D) 에서의 정의와 동일하다.)

[0154] 로 나타나는 방향족 디올 성분, 및 (P)

[0155] 

(P)

[0156] (2 개의 R^{11} 은 각각 서로 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 수산기, 카르복실기, 에스테르기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기에서 선택된다.)

[0157] 로 표시되는 디아릴카보네이트를 하기 식 (4) 및 (5)

[0158] $0 \leq e/f \leq 1.05$ (4)

[0159] $0.9 \leq g/(e+f) \leq 1.1$ (5)

[0160] (e 는 방향족 디카르복실산 성분, f 는 디올 성분, g 는 디아릴카보네이트의 각 몰수이다.)

[0161] 를 동시에 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 분리함으로써 얻어진다.

[0162] 방향족 디카르복실산 성분으로는, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 메틸테레프탈산, 메틸이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 방향족 디카르복실산은 단독으로 사용해도, 복수를 동시에 사용해도 된다. 그 중에서도 양호한 비결정성 폴리머를 얻는데 있어서, 특히 테레프탈산과 이소프탈산을 동시에 사용하는 것이 바람직하다.

[0163] 방향족 디올 성분으로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2-(4-히드록시페닐)-2-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 등이 예시되고, 이들 중 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산이 바람직하다. 이들 방향족 디올 성분도 단독으로 사용해도, 복수를 동시에 사용해도 된다.

[0164] 본 발명의 방법에서는 생성되는 폴리머의 성질을 해치지 않는 범위 (예를 들어, 1 몰% 이상, 15 몰% 이하) 에서 상기 방향족 디올 성분의 일부를 하이드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐 등의 다른 방향족 디올 성분과 치환해도 된다.

[0165] 디아릴카보네이트로는, 예를 들어 디페닐카보네이트, 디-p-톨릴카보네이트, 디-p-클로로페닐카보네이트, 페닐-p-톨릴카보네이트, 디나프틸카보네이트 등을 들 수 있는데, 이들 중에서도 디페닐카보네이트가 특히 바람직하다. 이들 디아릴카보네이트는 단독으로 사용해도, 복수를 동시에 사용해도 된다.

[0166] 식 (5) 에 있어서, 이 비 g/(e+f) 가 0.9 보다 작으면 생성되는 폴리머의 중합이 느려지기 쉽고, 또 1.1 보다 크면 얻어지는 폴리머의 착색이 심해지므로, 어느 것이나 바람직하지 않다. 식 (5) 에 있어서, $0.95 \leq g/(e+f) \leq 1.1$ 의 범위가 바람직하고, 또한 $0.97 \leq g/(e+f) \leq 1.1$ 의 범위가 특히 바람직하다.

[0167] 본 발명에서는 모노머 성분에 첨가하여 반응전에 미리 카본 나노 튜브 (N) 를

[0168] $0.001 \leq (n)/(m) \leq 100$ (6)

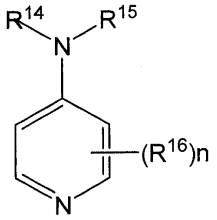
[0169] (m 은 방향족 디카르복실산 성분 (e), 디올 성분 (f), 디아릴카보네이트 (g) 인 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0170] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0171] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미이다.

[0172] 상기 중량비 (n)/(m) 이 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란하여 바람직하지 않다. 또한, 중량비 (n)/(m) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (6) 에 있어서, $0.01 \leq (n)/(m) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(m) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직한 것이 판명되어 있다.

[0173] 본 발명의 방법은 상기 화합물 (L), (O), (P) 및 카본 나노 튜브를 하기 식 (T)



[0174] (T)

[0175] (R^{14}, R^{15} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 탄소수 6 ~ 12 의 아랄킬기에서 선택되는 적어도 1 종의 기이다. 또한, R^{14} 와 R^{15} 의 사이에 결합이 있어도 된다. R^{16} 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 탄소수 6 ~ 12 의 아랄킬기에서 선택되는 적어도 1 종의 기이다. n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0176] 로 나타나는 피리딘계 화합물의 존재하에서 반응을 행하는 것이 바람직하다.

[0177] 이러한 피리딘계 화합물로는, 예를 들어 4-아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 4-디에틸아미노피리딘, 4-피롤리디노피리딘, 4-피페리디노피리딘, 4-피롤리노피리딘, 2-메틸-4-디메틸아미노피리딘 등을 들 수 있다. 이들 중 4-디메틸아미노피리딘, 4-피롤리디노피리딘이 특히 바람직하다.

[0178] 이 반응에서는, 처음에는 주로 디아릴카보네이트가 방향족 디카르복실산 성분 및 방향족 디올 성분과 반응하여 페놀류를 생성한다. 일반적으로 방향족 디카르복실산은 용해성이 낮으므로, 이 초기의 반응이 개시되기 위해서는 고온을 필요로 하고, 또한 초기 반응이 종결될 때까지는 장시간을 필요로 한다. 그러나, 상기와 같은 특정한 피리딘계 화합물을 사용하면, 예상외로 이 초기의 페놀류의 발생이 매우 저온에서, 더욱이 단시간에 종료한다. 또한 놀랍게도, 방향족 폴리에스테르카보네이트 제조 후기에 있어서도 에스테르 교환 촉매로서 작용하여 단시간에 고중합도의 폴리머를 얻을 수 있다.

[0179] 상기 피리딘계 화합물의 사용량은 소위 촉매량이면 되는데, 상기 성분 (a) 1 몰에 대해 0.00001 몰 내지 0.05 몰이 바람직하고, 0.0001 몰 내지 0.005 몰이 더욱 바람직하다.

[0180] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 피리딘 화합물의 존재하에서 가열 중합할 때의 중합 온도는 200 ~ 400℃ 로 하는 것이 적당하다. 여기에서 중합 온도란, 중합 후기 또는 그 종료시의 반응계의 온도를 의미한다. 중합 온도가 200℃ 보다 낮으면, 폴리머의 용융 점도가 높아지므로 고중합도의 폴리머를 얻을 수 없고, 또한 400℃ 보다 높으면, 폴리머 열화 등이 생기기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.

[0181] 본 발명에서는 상기 피리딘계 화합물 외에 중합 속도를 높이기 위해 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염을 사용할 수 있다.

[0182] 이들 촉매의 구체예로서 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘 등의 알칼리 금속류 및/또는 마그네슘, 칼슘 등 알칼리 토금속류의 수산화물, 할로겐화물, 탄산염, 탄산수소염을 들 수 있다. 이들 중에서도 탄산칼륨, 탄산나트륨, 비스페놀 A 의 디나트륨염이 특히 바람직하다.

[0183] 본 발명에서는 상기 피리딘계 화합물, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 외에 종래 공지된 에스테르 교환 촉매를 사용해도 된다.

[0184] 이들 알칼리 금속류는, 알칼리 토금속류의 사용량은 소위 촉매량이면 되고, 상기 방향족 디올 성분 1 몰에 대해 0.01μmol% 내지 0.05mol% 가 바람직하고, 0.1μmol% 내지 0.005 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0185] 본 발명의 방법에서는 중합 반응 온도의 초기는 비교적 저온으로 하고, 이것을 서서히 승온하여 최종적으로 상기 중합 온도로 하는 것이 바람직하다. 이 때의 초기 중합 반응의 중합 온도는, 바람직하게는 160 ~ 320℃ 이다.

[0186] 상기 중합 반응은 상압하 또는 감압하에서 실시되는데, 초기 중합 반응시에는 상압하로 하고, 서서히 감압으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상압시에는 반응계는 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하로 하는 것이 바람직하다. 중합 반응 시간은 특별히 제한은 없지만, 대략 0.2 ~ 20 시간 정도이다.

[0187] 또, 본 발명의 방법에서는 상기 각 성분을 반응 당초부터 동시에 반응 용기에 주입하는 것이 바람직한데, 몰 당량분의 디아릴카보네이트를 반응 개시로부터 수회로 나눠 반응 용기에 도입하는 것도 가능하다.

[0188] 상기 기술한 바와 같이, 본 발명에서의 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트 및 방향족 폴리카보네이트는 모두 비정성 폴리머이고, 이것을 사용하여 예를 들어 사출 성형 등의 용융 성형법에 의해 성형품을 얻을 수 있다. 그리고, 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 폴리머가 비정성인 것은, 예를 들어 DSC 에 의해 그 융점이 얻어지지 않는 등의 현상으로부터 확인할 수 있다.

[0189] 상기 방법에 의해 얻어지는 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트 및 방향족 폴리카보네이트의 각각의 환원 점도는 0.05 ~ 3.0, 바람직하게는 0.3 ~ 2.5 이다. 환원 점도가 0.05 보다 작으면 수지 조성물로서 기대되는 기계 특성이 얻어지지 않고, 3.0 보다 큰 것은 실질적으로 제조가 곤란하다.

[0190] 상기 방법에 의해 얻어지는 반응물을 유기 용매 또는 산성 용매에 녹여 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브에 한번 용해하여 단리한다. 용매로는 디클로로메탄, 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 혼합 용매 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0191] (반(半)방향족 폴리에스테르에 의해 피복된 카본 나노 튜브)

[0192] 본 발명에서의 반방향족 폴리에스테르는 방향족 디카르복실산 성분, 지방족 디올 성분으로 이루어지는 반방향족 폴리에스테르인 것이 바람직하다.

[0193] 방향족 디카르복실산 성분과, 지방족 디올 성분을 하기 식 (7)

[0194] $0.8 \leq e'/f' \leq 1.2$ (7)

[0195] (e' 는 방향족 디카르복실산 성분, f' 는 디올 성분의 각 몰수이다.)

[0196] 를 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (8)

[0197] $0.001 \leq (n)/(m) \leq 100$ (8)

[0198] (m 은 방향족 디카르복실산 성분 (e), 디올 성분 (f) 인 모노머 성분의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0199] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하고, 이어서 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹이고, 폴리머에 의해 피복된 카본 나노 튜브를 여과, 분리함으로써 얻을 수 있다.

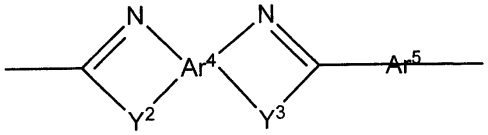
[0200] 방향족 디카르복실산 성분으로는, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 메틸테레프탈산, 메틸이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 방향족 디카르복실산은 단독으로 사용해도, 복수를 동시에 사용해도 된다. 그 중에서도 양호한 비결정성 폴리머를 얻는데 있어서, 특히 테레프탈산과 이소프탈산을 동시에 사용하는 것이 바람직하다.

[0201] 지방족 디올 성분으로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-트리메틸렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸프로판디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜이 바람직하다. 이들 지방족 디올은 단독으로 사용해도, 복수를 동시에 사용해도 된다.

[0202] 반방향족 폴리에스테르의 분자량은, 바람직하게는 환원 점도 (1.2g/dL 의 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 = 4/6 (중량비) 용액 중 35℃ 에서 측정한 값) 로 0.1 ~ 20dL/g, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 10dL/g, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 5dL/g 의 범위이다.

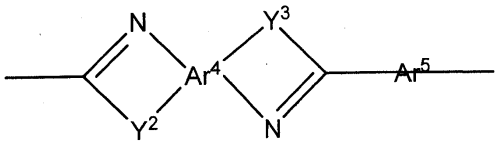
[0203] (전방향족 아졸에 의해 피복된 카본 나노 튜브)

[0204] 본 발명에서의 전방향족 아졸은 하기 식 (F) 및 또는 (G)



(F)

[0205]



(G)

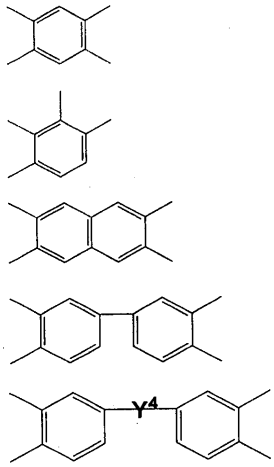
[0206] (Y^2, Y^3 은 O, S 및 NH 로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되고, Ar^4 는 탄소수 6 ~ 20 의 4 가 방향족 기를 표시하고, Ar^5 는 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

[0207] 를 만족하는 전방향족 아졸인 것이 바람직하다.

[0208] (F), (G) 는 각각 단독이어도, 병존해도 되고, (F) : (G) 의 몰비는 0 : 100 ~ 100 : 0 의 임의의 비율로 적절히 선택할 수 있다.

[0209] 상기 식 (F), (G) 에서의 Ar^4 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 4 가 방향족 기를 표시하고, 그 구체예로는

[0210]



[0211] (Y^4 는 O, S, SO, SO2, NH, $C(CH_3)_2$ 의 어느 하나로부터 선택된다.)

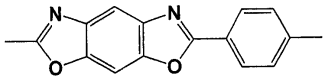
[0212] 등을 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 페닐기 등의 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 기로 치환되어 있어도 된다.

[0213] 상기 식 (F), (G) 에서의 Ar^5 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시하고, 그 구체예로는 메타페닐렌기, 파라페닐렌기, 오르토페닐렌기, 2,6-나프틸렌기, 2,7-나프틸렌기, 4,4'-이소프로필리덴디페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 4,4'-디페닐렌술피드기, 4,4'-디페닐렌술폰기, 4,4'-디페닐렌케톤기, 4,4'-디페닐렌에테르기, 3,4'-디페닐렌에테르기, 메타자일릴렌기, 파라자일릴렌기, 오르토자일릴렌기 등을 들 수 있다. 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 페닐기 등의 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 기로 치환되어 있어도 된다. 또, 상기 식 (F) 및/또 (G) 의 구성 단위가,

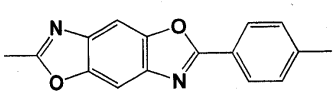
[0214] 2 종 이상의 방향족 기로 이루어지는 공중합체이어도 된다.

[0215] 이들 중에서 파라페닐렌기, 2,6-나프틸렌기가 바람직하다.

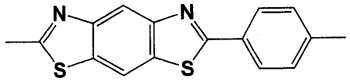
[0216] 바람직한 전방향족 축합계 고분자로는, 구체적으로는 이하의 폴리벤조비스옥사졸,



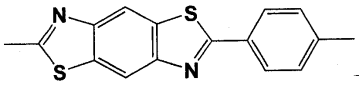
[0217]



[0218] 또는 이하의 폴리벤조비스티아졸,



[0219]



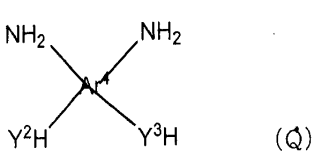
[0220] 를 바람직하게 예시할 수 있다.

[0221] 이들 전방향족 축합계 고분자는 용액 중합법, 용융 중합법 등 종래 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 폴리머의 중합도로는 98 중량% 농황산에 0.5g/100㎖ 녹인 용액을 30℃ 에서 측정한 특유 점도 (inherent viscosity) ηinh 가 0.05 ~ 100 (dl/g), 바람직하게는 1.0 ~ 80 (dl/g) 의 사이에 있는 것이 바람직하다.

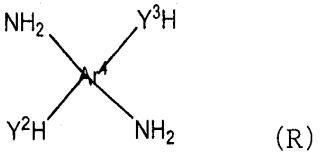
[0222] 전방향족 아졸은 본 발명에 따라 다음 방법에 의해 양호한 생산성으로 공업적으로 제조할 수 있다.

[0223] 즉, 하기 식 (Q), (R)

[0224]



(Q)



(R)

[0225] (Y^2, Y^3 은 O, S 및 NH 로 이루어지는 군에서 각각 독립적으로 선택되고, Ar^4 는 탄소수 6 ~ 20 의 4 가 방향족 기를 표시하고, 또한 (Q), (R) 은 염산염이어도 된다.)

[0226] 로 표시되는 방향족 아민 유도체 및 그 염산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 하기 식 (S)

[0227] R^{12}-O_2C-Ar^5-CO_2-R^{13} (S)

[0228] (Ar^5 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시하고, R^{12}, R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 6 ~ 20 의 방향족 기를 표시한다.)

[0229] 로 표시되는 방향족 디카르복실산 유도체의 적어도 1 종을,

[0230] 하기 식 (9)

[0231] $0.8 \leq (h+i)/j \leq 1.2$ (9)

[0232] (h 는 상기 식 (Q) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, i 는 상기 식 (R) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, j 는 상기 식 (S) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 유도체의 각 주입 몰수이다.)

[0233] 를 동시에 만족하는 몰비율로 주입하고, 추가로 카본 나노 튜브 (N) 를 첨가하여 반응을 행하고, 얻어진 반응물을 유기 용매에 녹여 카본 나노 튜브 성분을 여과, 단리함으로써 얻을 수 있다.

[0234] 상기 식 (Q), (R), (S) 에서의 Ar^4, Ar^5 는 각각 전방향족 아졸의 조성에 관해 설명한 Ar^4, Ar^5 와 동일하고, 또 식 (S) 에서의 R^{12}, R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 6 ~ 20 의 1 가 방향족 기를 표시하고, 방향족 기의 구체예는 페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐렌기, 이소프로필리덴디페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐술피드기, 디

페닐술폰기, 디페닐케톤기 등이다. 이들 방향족 기의 수소 원자 중 1 개 또는 복수가 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0235] 각 모노머 (반응 성분) 의 몰수가 하기 수식 (9)

[0236] $0.8 \leq (h+i)/j \leq 1.2$ (9)

[0237] (h 는 상기 식 (Q) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, i 는 상기 식 (R) 로 표시되는 방향족 아민 유도체, j 는 상기 식 (S) 로 표시되는 방향족 디카르복실산 유도체의 각 주입 몰수이다.)

[0238] 를 동시에 만족하는 것이 바람직하다. (h+i)/j 가 0.8 보다 작은 경우나 1.2 보다 큰 경우에는 중합도가 충분한 폴리머를 얻는 것이 곤란한 경우가 있다. (h+i)/j 의 하한으로는 0.9 이상이 적당하고, 보다 바람직하게는 0.93 이상, 더욱 바람직하게는 0.95 이상이다. 또한, (h+i)/j 의 상한으로는 1.1 이하가 적당하고, 보다 바람직하게는 1.07 이하, 더욱 바람직하게는 1.05 이하이다. 따라서, 본 발명에서의 (h+i)/j 의 최적 범위는 $0.95 \leq (h+i)/j \leq 1.05$ 라고 할 수 있다.

[0239] (Q), (R) 은 각각 단독으로 사용해도, 병용해도 되고, (Q) : (R) 의 몰비는 0 : 100 ~ 100 : 0 의 임의의 비율로 적절히 선택할 수 있다.

[0240] 반응은 용매 중에서 행하는 반응, 무용매의 가열 용융 반응의 어느 것이나 채용할 수 있지만, 예를 들어 후술하는 반응 용매 중에서 교반하에 가열 반응시키는 것이 바람직하다. 반응 온도는 50℃ 내지 500℃ 가 바람직하고, 100℃ 내지 350℃ 가 더욱 바람직하다. 50℃ 보다 온도가 낮으면 반응이 진행되지 않고, 500℃ 보다 온도가 높으면 분해 등의 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 반응 시간은 온도 조건에도 의하지만, 통상은 1 시간 내지 수십 시간이다. 반응은 가압하 내지 감압하에서 행할 수 있다.

[0241] 반응은 통상 무촉매로도 진행되지만, 필요에 따라 에스테르 교환 촉매를 사용해도 된다. 본 발명에서 사용하는 에스테르 교환 촉매로는 3산화안티몬 등의 안티몬 화합물, 아세트산제1주석, 옥틸산주석, 디부틸주석옥시드, 디부틸주석디아세테이트 등의 주석 화합물, 아세트산칼슘과 같은 알칼리 토금속염, 탄산나트륨, 탄산칼륨과 같은 알칼리금속염 등, 아인산디페닐, 아인산트리페닐 등의 아인산에스테르를 예시할 수 있다. 또한, 반응시에는 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0242] 본 발명의 전방향족 아졸로 피복된 카본 나노 튜브에서는 중합 원료인 상기 (Q), (R), (S) 에 반응전에 미리 카본 나노 튜브 (N) 를 하기 식 (10)

[0243] $0.001 \leq (n)/(m) \leq 100$ (10)

[0244] (m 은 방향족 아민 유도체 성분 (Q), (R) 및 방향족 디카르복실산 유도체 성분 (S) 의 중량부의 총합을 나타내고, (n) 은 카본 나노 튜브 (N) 의 중량부를 나타낸다.)

[0245] 를 만족하는 비율로 첨가하여 반응을 행하는 것이 바람직하다.

[0246] 여기에서 말하는 카본 나노 튜브 (N) 는 상기 기술한 것과 동일한 의미이다.

[0247] 상기 중량비 (n)/(m) 가 0.001 보다 작으면, 폴리머 중으로부터의 카본 나노 튜브 성분의 단리가 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 중량비 (n)/(m) 가 100 보다 크면, 카본 나노 튜브의 폴리머의 피복이 충분하지 않아 바람직하지 않다. 본 발명자들의 연구에서는 상기 식 (10) 에 있어서, $0.01 \leq (n)/(m) \leq 10$ 의 범위가 바람직하고, $0.01 \leq (n)/(m) \leq 1.0$ 의 범위가 특히 바람직하다.

[0248] (매트릭스가 되는 전방향족 축합계 고분자와 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브로 이루어지는 조성물)

[0249] 또한 본 발명은 전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 상기에 기재된 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 방향족 축합계 고분자 조성물이다. 방향족 축합계 고분자 100 중량부에 대해, 피복된 카본 나노 튜브가 바람직하게는 0.1 ~ 60 중량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 중량부이다. 피복된 카본 나노 튜브가 0.01 중량부 미만이면 기계 특성의 향상 효과가 잘 관찰되지 않고, 100 중량부보다 큰 것은 성형이 곤란해진

다.

[0250] 상기 방향족 축합계 고분자 조성물은 피복된 카본 나노 튜브가 수지로의 분산성이 우수한 점에서, 강도, 탄성률이 우수하다.

[0251] 그 중에서도 카본 나노 튜브의 피복에 사용되는 방향족 축합계 고분자, 및 조성물의 매트릭스가 되는 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (A) 및 (B)

[0252] $-NH-Ar^1-NH-$ (A)

[0253] $-OC-Ar^2-CO-$ (B)

[0254] (Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

[0255] 로 이루어지고,

[0256] 하기 식 (1)

[0257] $0.8 \leq a/b \leq 4/3$ (1)

[0258] (a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

[0259] 를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 것이 바람직하다.

[0260] (성형체)

[0261] 상기와 같이 얻어진 상기 방향족 축합계 고분자 조성물로부터 섬유나 필름 등의 성형체를 얻을 수 있다. 성형체 중에서 카본 나노 튜브가 성형체의 길이 방향 또는 면내에 배향하고 있음으로써 기계 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[0262] 즉, 본 발명은 전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 상기에 기재된 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 조성물로 이루어지고, 하기 식 (11)

[0263]
$$<\cos^2\phi> = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi)\cos^2\phi\sin\phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi)\sin\phi d\phi}$$

$$F = \frac{3<\cos^2\phi> -1}{2} \qquad (11)$$

[0264] (식 중 Φ 는 X 선 회절 측정에서의 방위각, I 는 그라파이트의 002 회절 강도이다.)

[0265] 로 구해지는 카본 나노 튜브의 배향 계수 (F) 가 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 성형체의 길이 방향 또는 면내에 카본 나노 튜브가 배향된 성형체이다. 더욱 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상이다.
F 의 값은 높으면 높을수록 바람직하지만, 다층 카본 나노 튜브가 완전 배향한 경우의 이론상의 상한치는 1.0 이다.

[0266] 또한 본 발명은 전방향족 폴리아미드, 전방향족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반방향족 폴리에스테르, 및 전방향족 아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 축합계 고분자 100 중량부와, 상기에 기재된 방향족 축합계 고분자에 의해 피복된 카본 나노 튜브 0.01 ~ 100 중량부로 이루어지는 조성물로 이루어지고, 하기 식 (12)

[0267] $P = I_{YY}/I_{XX}$ (12)

[0268] (식 중, 편광 라만 분광 측정에서의 카본 나노 튜브 유래의 라만 스펙트럼에 있어서, 레이저 편광면을 성형체의 길이 방향과 평행, 또는 면과 평행하게 배치한 경우의 G 밴드 강도를 I_{XX}, 레이저 편광면을 성형체의 길이 방향과 수직, 또는 면과 수직으로 배치한 경우의 G 밴드 강도를 I_{YY} 로 한다.)

[0269] 로 표시되는 카본 나노 튜브의 배향도 (P) 가 0 이상 0.7 이하인 것을 특징으로 하는 성형체의 길이 방향에 카본 나노 튜브가 배향된 성형체이다. 성형체로는 섬유나 필름을 바람직하게 제공할 수 있다.

[0270] 그 중에서도 카본 나노 튜브의 피복에 사용되는 방향족 축합계 고분자, 및 조성물의 매트릭스가 되는 방향족 축합계 고분자가 하기 식 (A) 및 (B)

[0271] $-NH-Ar^1-NH-$ (A)

[0272] $-OC-Ar^2-CO-$ (B)

[0273] (Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 20 의 2 가 방향족 기를 표시한다.)

[0274] 로 이루어지고,

[0275] 하기 식 (1)

[0276] $0.8 \leq a/b \leq 4/3$ (1)

[0277] (a 는 식 (A) 로 표시되는 방향족 디아민의 반복 단위의 몰수이고, b 는 식 (B) 로 표시되는 방향족 디카르복실산의 반복 단위의 몰수이다.)

[0278] 를 만족하는 전방향족 폴리아미드인 것이 바람직하다.

실 시 예

[0279] 이하, 실시예에 의해 본 발명 방법을 더욱 상세하게 구체적으로 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명의 범위를 조금도 한정하는 것은 아니다.

[0280] (1) 원심 분리 : MILLIPORE 사 제조 퍼스널 원심기 티비탄을 사용하여 행하였다.

[0281] (2) 평균 입경의 측정

[0282] 분산 용매 중의 카본 나노 튜브의 평균 입경은 닛키소사 제조 마이크로트랙 MT3000 을 사용하여 광산란법으로 측정하였다. 또, 미처리품의 평균 입경은 측정전에 N-메틸-2-피롤리돈 (이하 NMP 라고 하는 경우가 있음) 중에서 1 분간 초음파 처리를 하여 측정하였다.

[0283] (3) 카본 나노 튜브의 평균 직경, 평균 어스펙트비

[0284] TEM (Transmission Electron Microscopy) 사진을 히타치제작소 H-800 을 사용하여 측정하고, 세로 7.5㎛ × 가로 9㎛ (20000 배) 중에서 관찰할 수 있는 모든 카본 나노 튜브의 직경 및 길이를 측정하고, 그 직경의 평균값을 카본 나노 튜브의 평균 직경, 각 카본 나노 튜브의 어스펙트비의 평균을 평균 어스펙트비로 하였다.

[0285] (4) 카본 나노 튜브를 피복하는 방향족 축합계 고분자의 양

[0286] 방향족 축합계 고분자로 피복된 카본 나노 튜브를 리가쿠사 제조 시차열 주사열량 천칭, TG-8120 을 사용하여 Air 중, 승온 속도 10℃/min 으로 1500℃ 까지 가열하여 방향족 축합계 고분자와 카본 나노 튜브의 분해에 유래하는 중량 감소의 비로부터 구한 값이다.

[0287] (5) 기계 특성 : 오리엔텍주식회사 제조 텐시론 만능시험기 1225A 에 의해 인장 시험을 행하고, 영률 및 인장강도를 구하였다.

[0288] (6) X 선 회절 측정 : X 선 발생 장치 (리가쿠전기사 제조 RU-B 형) 는 타겟 CuKα 선, 전압 45kV, 전류 70mA 의 조건으로 측정하였다. 입사 X 선은 오스믹사 제조 다층막 미러에 의해 집광 및 단색화하여 시료의 단면을 수직 투과법으로 측정하였다. 회절 X 선의 검출은 크기 200㎜ × 250㎜ 의 이미징 플레이트 (후지사진필름 제조) 를 사용하고, 카메라 길이 250㎜ 의 조건으로 측정하였다.

[0289] (7) 편향 라만 분광 측정 : 라만 분광 장치는 현미 레이저 라만 분광 측정 장치 (호리바조반이본 제조 LabRamHR) 를 사용하였다. 여기 레이저 광원으로서 파장 785㎚ 의 반도체 레이저를 사용하고, 레이저 빔 직경은 약 1㎛ 로 집광하였다. 이러한 장치를 사용하고, 이하와 같이 하여 편광 라만 분광 측정을 행하였다.
입사 레이저를 섬유 조성물의 측면에 섬유축과 직교 방향으로부터 조사하여 카본 나노 튜브의 라만 스펙트럼을 측정할 때, 레이저 편광면을 섬유축과 평행하게 배치한 경우의 라만 시프트 파수 1580㎝$^{-1}$ 부근의 그라파이트

구조 유래의 G 밴드 강도 (I_{XX}), 레이저 편광면을 섬유축과 수직으로 배치한 경우의 G 밴드 강도 (I_{YY}) 를 측정하였다.

[0290] 참고예 1 : 단층 카본 나노 튜브의 합성

[0291] 다공성 담체에 Y 형 제올라이트 분말 (도소 제조 ; HSZ-320NAA) 을 사용하고, 촉매 금속 화합물에 아세트산제2철과 아세트산코발트를 사용하고, Fe/Co 촉매를 제올라이트에 담지하였다. 촉매의 담지량은 각각 2.5 중량% 로 조제하였다. 그 후, 석영 보트에 촉매 분말을 얹어 CVD 장치의 석영관내에 설치하여 진공 배기를 행하고, 유량 10mL/분으로 Ar 가스를 도입하면서 실온으로부터 800℃ 까지 승온하였다. 소정의 800℃ 에 이른 후, 에탄올 증기를 유량 3000mL/분으로 도입하고, Ar/에탄올 분위기하에서 30 분간 유지하였다. 얻어진 흑색의 생성물을 레이저 라만 분광법 및 투과형 전자 현미경으로 분석한 결과, 단층 카본 나노 튜브가 생성되고 있는 것이 확인되었다. 이어서, 얻어진 생성물 (단층 카본 나노 튜브/제올라이트/금속 촉매) 을 불화 수소산 10% 에 3 시간 침지한 후, 중성이 될 때까지 이온 교환수로 세정함으로써 제올라이트 및 금속 촉매를 제거하여 카본 나노 튜브를 정제하였다. 얻어진 카본 나노 튜브를 TEM 으로 관찰한 결과, 평균 직경은 1.2㎚, 평균 어스펙트비는 100 이상이었다. 단, 대부분이 폭 약 10㎚ 정도의 번들 구조를 취하고 있었다.

[0292] 참고예 2 : 다층 카본 나노 튜브의 합성

[0293] CVD 장치에서의 반응 온도를 600℃ 로 한 것 이외에는 참고예 1 과 동일하게 하여 반응을 행한 결과, 다층 카본 나노 튜브가 생성되고 있는 것을 확인하였다. 참고예 1 과 동일하게 하여 정제하여 제올라이트 및 금속 촉매를 제거한 후, 전기 소성로 (쿠라타기연 (주) 제조, SCC-U-90/150) 를 사용하여 흑연화 처리를 행하였다. 먼저 진공하 실온으로부터 1000℃ 까지 30 분에 걸쳐 승온하고, 이어서 아르곤 분위기하, 압력 5atm 으로 1000℃ 로부터 2000℃ 까지 30 분 승온, 추가로 2000℃ 로부터 2800℃ 까지 1 시간에 걸쳐 승온하여 소성함으로써, 흑연화 처리된 다층 카본 나노 튜브를 얻었다. 얻어진 카본 나노 튜브를 TEM 으로 관찰한 결과, 평균 직경이 58㎚, 평균 어스펙트비가 36 이었다.

[0294] 참고예 3 : 카본 나노 튜브의 산처리

[0295] 참고예 1 에서 얻어진 카본 나노 튜브 1 중량부에 황산 30 중량부를 첨가한 후, 질산 10 중량부를 천천히 적하하였다. 적하가 종료된 후, 70℃ 의 온수욕 중에서 28㎑ 의 초음파로 1 시간 처리하였다. 반응 종료후의 용액을 100 중량부의 물에 첨가하여 희석하고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 및 물로 세정하여 단리하였다.

[0296] 참고예 4 : 카본 나노 튜브의 페닐에스테르화

[0297] 참고예 3 에서 얻어진 산처리된 카본 나노 튜브 0.1 중량부에 0.5 중량부의 페놀을 첨가하여 막자사발을 이용하여 10 분간 약 60℃ 에서 처리한 후, 70℃ 의 온수욕 중에서 28㎑ 의 초음파로 10 분간 처리하고, 이것에 디페닐카보네이트 10 중량부, 디메틸아미노피리딘 0.0061 중량부를 첨가하고, 상압하 200℃ 에서 반응을 개시하였다. 30 분후 상압인 채로 220℃ 로 승온하고, 계내를 서서히 감압하였다. 반응 개시로부터 3 시간후 추가로 승온, 감압하고, 반응 개시로부터 5 시간후, 계내의 최종 도달 온도를 320℃, 진공도를 약 0.5㎜Hg (66.7Pa) 로 하고, 반응에 의해 생성된 페놀 및 디페닐카보네이트를 계외로 천천히 제거하였다. 반응 종료후 잔류물에 디클로로메탄을 첨가하고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과함으로써 잔류한 페놀 및 디페닐카보네이트를 제거하고, 0.55 중량부의 카본 나노 튜브를 단리하였다.

[0298] 참고예 5 : 카본 나노 튜브의 물리 처리

[0299] 참고예 1 에서 얻어진 카본 나노 튜브 0.909 중량부를 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 300 중량부에 첨가하여 NETZSCH 사 제조 비드 밀, MINI ZETA (에어) 를 사용하고, 지르코늄제 0.8㎜ 직경의 비드를 사용하여 2500rmp 로 1 시간 처리하여 카본 나노 튜브의 분산액을 얻었다.

[0300] 참고예 6 :

[0301] 참고예 2 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 사용하는 것 이외에는 참고예 3 과 동일하게 하여 산처리된 다층 카본 나노 튜브를 얻었다.

[0302] 참고예 7 :

[0303] 참고예 6 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 사용하는 것 이외에는 참고예 4 와 동일하게 하여 페닐에스테르화된 다

층 카본 나노 튜브를 얻었다.

[0304] 참고예 8 :

[0305] 참고예 2 에서 얻어진 카본 나노 튜브 4.680 중량부를 사용하는 것 이외에는 참고예 5 와 동일하게 하여 다층 카본 나노 튜브의 분산액을 얻었다.

[0306] 참고예 9 :

[0307] 쇼와전공사 제조 카본 나노 튜브 VGCF 를 사용하는 것 이외에는 참고예 3 과 동일하게 하여 산처리된 다층 카본 나노 튜브를 얻었다.

[0308] 참고예 10 :

[0309] 참고예 9 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 사용하는 것 이외에는 참고예 4 와 동일하게 하여 페닐에스테르화된 다층 카본 나노 튜브를 얻었다.

[0310] 참고예 11 :

[0311] 쇼와전공사 제조 카본 나노 튜브 VGCF 를 4.680 중량부 사용하는 것 이외에는 참고예 5 와 동일하게 하여 다층 카본 나노 튜브의 분산액을 얻었다.

[0312] 참고예 12 : 폴리머 도프의 작성예

[0313] 충분히 건조시킨 교반 장치가 부착된 3 구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 1717.38 중량부, p-페닐렌디아민 18.82 중량부 및 3,4'-디아미노페닐에테르 34.84 중량부를 상온하에서 첨가하여 질소 중에서 용해한 후, 교반하면서 테레프탈산디클로리드 70.08 중량부를 첨가하였다. 최종적으로 80℃, 60 분 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 12.85 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다. 얻어진 폴리머 도프를 물로 재침전함으로써 석출시킨 폴리머의 특유 점도는 3.5 (dl/g) 이었다.

[0314] 참고예 13 : 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 작성예

[0315] 충분히 건조시킨 교반 장치가 부착된 3 구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 1717.38 중량부, p-페닐렌디아민 18.82 중량부 및 3,4'-디아미노페닐에테르 34.84 중량부를 상온하에서 첨가하여 질소 중에서 용해한 후, 교반하면서 테레프탈산디클로리드 63.07 중량부를 첨가하였다. 최종적으로 80℃, 60 분 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 11.57 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하고, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 도프를 물로 재침전함으로써 석출시킨 폴리머의 특유 점도는 0.32 (dl/g) 이었다.

[0316] 참고예 14 : 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드의 작성예

[0317] 충분히 건조시킨 교반 장치가 부착된 3 구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 1717.38 중량부, 3,4'-디아미노페닐에테르 69.68 중량부를 상온하에서 첨가하여 질소 중에서 용해한 후, 교반하면서 테레프탈산디클로리드 63.07 중량부를 첨가하였다. 최종적으로 80℃, 60 분 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 11.57 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하고, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 도프를 물로 재침전함으로써 석출시킨 폴리머의 특유 점도는 0.28 (dl/g) 이었다.

[0318] 실시예 1

[0319] 충분히 건조시킨 교반 장치가 부착된 3 구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 500 중량부, 염화 칼슘 20 중량부, p-페닐렌디아민 3.406 중량부 및 참고예 3 에서 얻어진 산처리후의 단층 카본 나노 튜브 0.5 중량부를 상온하에서 첨가하여 질소 중에서 용해한 후, 교반하면서 테레프탈산디클로리드 6.395 중량부를 첨가하였다. 최종적으로 80℃, 60 분 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 2.3 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다. 얻어진 폴리머 도프를 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하여 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 0.55 중량부를 단리하였다.

[0320] 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 19.3 wt% 이었다.

[0321] 실시예 2

[0322] 참고예 4 에서 얻어진 페닐에스테르화된 단층 카본 나노 튜브 0.52 중량부를 40 중량부의 NMP 중에 첨가하고, 1.337 중량부의 테레프탈산 디페닐, 0.454 중량부의 파라페닐렌디아민을 첨가하고, 200℃ 에서 3 시간 가열 교

반하였다. 반응후 얻어진 폴리머 도프를 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하여 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 0.58 중량부를 단리하였다. 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 22.3 wt% 이었다.

[0323] 실시예 3

[0324] 파라페닐렌디아민을 0.227 중량부, 3,4'-디아미노디페닐에테르를 0.421 중량부 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 조작을 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 NMP 에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.02 중량부이었다.

[0325] 실시예 4

[0326] 참고예 5 에서 얻어진 카본 나노 튜브의 NMP 분산액 244 중량부를 200℃ 에서 1 시간 가열하여 분산액 중에 포함되는 수분을 충분히 제거한 후, 0.703 중량부의 파라페닐렌디아민, 1.330 중량부의 3,4'-디아미노디페닐에테르를 첨가하여 0℃ 에서 28㎑ 의 초음파 처리를 행하고, 아민의 용해후 테레프탈산디클로리드 2.639 중량부 첨가하여 0℃, 28㎑ 의 초음파 처리를 하면서 60 분 반응을 계속하여 최종적으로 80℃, 60 분 동일한 초음파 조건하 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 0.48 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다. 얻어진 폴리머 도프를 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하고, 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 3.91 중량부를 단리하였다.

[0327] 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 NMP 에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.01 중량부이었다. 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 24.5 wt% 이었다.

[0328] 실시예 5

[0329] 참고예 13 에서 중합한 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액 200 중량부를 취하고, 1000 중량부의 NMP 로 희석하여 균일한 1 wt% 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액을 제작하였다. 상기 폴리머 용액에 참고예 6 에서 얻어진 카본 나노 튜브 2 중량부를 첨가하고, 초음파 분산시키고, 추가로 100℃ 에서 24 시간 교반 반응을 행하였다. 얻어진 반응액을 NMP 로 희석하여 0.2μ 필터로 여과, NMP 세정을 3 회 반복하고, 마지막에 알코올로 세정하여 감압 건조시키고, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 2.52 중량부를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 NMP 에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.008 중량부이었다. 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 26.0 wt% 이었다.

[0330] 실시예 6

[0331] 참고예 14 에서 중합한 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액 200 중량부를 취하고, 1000 중량부의 NMP 로 희석하여 균일한 1 wt% 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드 용액을 제작하였다. 상기 폴리머 용액에 참고예 6 에서 얻어진 카본 나노 튜브 2 중량부를 첨가하고, 초음파 분산시키고, 추가로 100℃ 에서 24 시간 교반 반응을 행하였다. 얻어진 반응액을 NMP 로 희석하고, 0.2μ 필터로 여과, NMP 세정을 3 회 반복하고, 마지막에 알코올로 세정하여 감압 건조시키고, 아민 말단이 많은 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 2.52 중량부를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 NMP 에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.006 중량부이었다. 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 24.5 wt% 이었다.

[0332] 실시예 7

[0333] 참고예 6 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 행하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 98% 황산 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.02 중량부이었다. 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리아미드의 양은 21.1 wt% 이었다.

[0334] 실시예 8

[0335] 참고예 7 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 조작을 행하고, 실시예 7 과 동일하게 황산 용매로의 분산을 평가하였다.

[0336] 실시예 9

[0337] 참고예 7 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일한 조작을 행하였다.

[0338] 실시예 10

[0339] 참고예 8 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 4 와 동일한 조작을 행하였다.

[0340] 실시예 11

[0341] 참고예 9 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 행하였다.

[0342] 실시예 12

[0343] 참고예 10 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 조작을 행하였다.

[0344] 실시예 13

[0345] 참고예 10 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일한 조작을 행하였다.

[0346] 실시예 14

[0347] 참고예 11 의 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 4 와 동일한 조작을 행하였다.

[0348] 실시예 1 ~ 14 의 각 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

[0349]

	사용 CNT	용매 분산 평가	침강 (중량부)	상용화된 탄소 섬유 (중량부)	피복량 (wt%)
실시예 1	참고예 3				19.3
실시예 2	참고예 4				22.3
실시예 3	참고예 4	NMP	0.02	0.08	29.8
실시예 4	참고예 5	NMP	0.01	0.09	24.5
실시예 5	참고예 6	NMP	0.008	0.092	26.0
실시예 6	참고예 6	NMP	0.006	0.094	24.5
실시예 7	참고예 6	황산	0.02	0.08	21.1
실시예 8	참고예 7	황산	0.01	0.09	24.4
실시예 9	참고예 7	NMP	0.005	0.095	31.1
실시예 10	참고예 8	NMP	0.01	0.09	19.8
실시예 11	참고예 9	황산	0.01	0.09	19.3
실시예 12	참고예 10	황산	0.02	0.08	22.3
실시예 13	참고예 10	NMP	0.01	0.09	33.4
실시예 14	참고예 11	NMP	0.005	0.095	27.7

[0350] 실시예 15

[0351] NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 300 중량부에 실시예 1 에서 얻어진 전방향족 폴리아미드로 피복된 카본 나노 튜브 0.909 중량부를 첨가하고, 28㎑ 의 초음파로 1 시간 처리하였다. 이 NMP 용액을 참고예 12 에서 얻어진 폴리머의 NMP 도프 1500 중량부에 첨가하고 90℃ 에서 1 시간 교반하여 균일한 폴리머 도프로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 구멍 직경 0.3㎜, 구멍수 5 개의 캡을 사용하여 도프 온도를 80℃ 로 유지하고, NMP 30 중량% 의 수용액인 56℃ 의 응고욕 중에 압출하였다. 캡면과 응고욕면의 거리는 10㎜ 로 하였다. 방사한 섬유는 50℃ 에서 물세정, 120℃ 에서 건조시켜 필라멘트를 얻었다. 얻어진 필라멘트를 500℃ 의 열판상에서 연신 배율 10 배로 연신하여 연신 필라멘트를 얻었다. 물성 데이터의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0352] 실시예 16

[0353] 실시예 3 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 15 와 동일한 조작을 행하였다.

[0354] 실시예 17

[0355] 참고예 5 에서 얻어진 카본 나노 튜브의 NMP 분산액 300 중량부를 200℃ 에서 1 시간 가열하여 분산액 중에 포함되는 수분을 충분히 제거한 후, 0.168 중량부의 파라페닐렌디아민, 0.318 중량부의 3,4'-디아미노디페닐에테르를 첨가하여 0℃ 에서 28㎑ 의 초음파 처리를 행하고, 아민의 용해후 테레프탈산디클로리드 0.630 중량부 첨가하여 0℃, 28㎑ 의 초음파 처리를 하면서 60 분 반응을 계속하여 최종적으로 80℃, 60 분 동일한 초음파 조건하 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 0.115 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다.

[0356] 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 참고예 12 에서 얻어진 폴리머의 NMP 도프 1500 중량부에 첨가하고 90℃ 에서 1 시간 교반하여 균일한 폴리머 도프로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 실시예 15 와 동일한 수순으로 방사하여 필라멘트를 얻었다.

[0357] 실시예 18

[0358] 실시예 7 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 4.680 중량부 사용한 것 이외에는 실시예 15 와 동일한 조작을 행하였다.

[0359] 실시예 19

[0360] 실시예 3 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 4.680 중량부 사용한 것 이외에는 실시예 18 과 동일한 조작을 행하였다.

[0361] 실시예 20

[0362] 참고예 5 에서 얻어진 카본 나노 튜브의 NMP 분산액 300 중량부를 200℃ 에서 1 시간 가열하여 분산액 중에 포함되는 수분을 충분히 제거한 후, 0.864 중량부의 파라페닐렌디아민, 1.635 중량부의 3,4'-디아미노디페닐에테르를 첨가하여 0℃ 에서 28㎑ 의 초음파 처리를 행하고, 아민의 용해후 테레프탈산디클로리드 3.245 중량부 첨가하여 0℃, 28㎑ 의 초음파 처리를 하면서 60 분 반응을 계속하여 최종적으로 80℃, 60 분 동일한 초음파 조건하 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 0.59 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다.

[0363] 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 참고예 12 에서 얻어진 폴리머의 NMP 도프 1500 중량부에 첨가하고 90℃ 에서 1 시간 교반하여 균일한 폴리머 도프로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 실시예 15 와 동일한 수순으로 방사하여 필라멘트를 얻었다.

[0364] 실시예 21

[0365] 실시예 11 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 4.680 중량부 사용한 것 이외에는 실시예 15 와 동일한 조작을 행하였다.

[0366] 실시예 22

[0367] 실시예 13 에서 얻어진 카본 나노 튜브를 4.680 중량부 사용한 것 이외에는 실시예 15 와 동일한 조작을 행하였다.

[0368] 실시예 23

[0369] 참고예 11 에서 얻어진 카본 나노 튜브의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는 실시예 20 과 동일한 조작을 행하였다.

[0370] 실시예 15 ~ 23 의 각 물성 데이터의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0371]

	영률	인장 강도	배향 계수 F	라만 $P = I_{YY}/I_{XX}$
	GPa	(gf/de)		
실시예 15	76	27		0.18
실시예 16	77	26		0.21
실시예 17	79	29		0.16
실시예 18	71	25	0.523	

실시예 19	73	22	0.512	
실시예 20	72	24	0.563	
실시예 21	69	24	0.498	
실시예 22	72	23	0.538	
실시예 23	70	25	0.549	

[0372] 실시예 24

[0373] 쇼와전공사 제조 카본 나노 튜브 VGCF 9.360 중량부를 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 300 중량부에 첨가하여 NETZSCH 사 제조 비드 밀, MINI ZETA (에어) 를 사용하고, 지르코늄제 0.8㎜ 직경의 비드를 사용하여 2500rmp 로 1 시간 처리하여 카본 나노 튜브의 분산액을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브의 NMP 분산액 300 중량부를 200℃ 에서 1 시간 가열하여 분산액 중에 포함되는 수분을 충분히 제거한 후, 1.728 중량부의 파라페닐렌디아민, 3.270 중량부의 3,4'-디아미노디페닐에테르를 첨가하여 0℃ 에서 28㎑ 의 초음파 처리를 행하고, 아민의 용해후 테레프탈산디클로리드 6.490 중량부 첨가하여 0℃, 28㎑ 의 초음파 처리를 하면서 60 분 반응을 계속하여 최종적으로 80℃, 60 분 동일한 초음파 조건하 반응시킨 시점에 수산화 칼슘 1.18 중량부를 첨가하여 중화 반응을 행하였다.

[0374] 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 참고예 12 에서 얻어진 폴리머의 NMP 도프 1500 중량부에 첨가하고 90℃ 에서 1 시간 교반하여 균일한 폴리머 도프로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 폴리머 도프를 실시예 15 와 동일한 수순으로 방사하여 필라멘트를 얻었다.

[0375] 실시예 25

[0376] 2,2'-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 25.08 중량부, 디페닐카보네이트 23.54 중량부, 참고예 6 에서 얻어진 다층 카본 나노 튜브 0.5 중량부, 비스페놀 A 디나트륨염 0.014 중량부, 디메틸아미노피리딘 0.061 중량부를 교반 장치, 감압 장치 및 증류탑 등을 구비한 반응 장치에 주입하고, 180℃, N_2 분위기하, 30 분간 교반하여 용해하였다.

[0377] 이어서 동온도에서 100mmHg 의 감압하, 1 시간 페놀을 증류제거하면서 반응시켰다. 추가로 200℃ 로 승온하면서 30mmHg 로 감압하고, 동온도, 동압력으로 1 시간 반응시켰다. 추가로 반응계를 280℃ 로 승온하고, 0.5mmHg (66.7Pa) 로 감압하고, 동조건하에서 0.3 시간 중합을 행하여 카본 나노 튜브를 함유하는 방향족 폴리카보네이트를 얻었다.

[0378] 계속해서 이 방향족 폴리카보네이트 20 중량부에 디클로로메탄 2000 중량부를 첨가하여 방향족 폴리카보네이트를 녹이고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하여 방향족 폴리카보네이트에 피복된 카본 나노 튜브를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 디클로로메탄 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.03 중량부이고, 0.07 중량부가 디클로로메탄 중에 상용되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 카본 나노 튜브를 피복한 방향족 폴리카보네이트는 23.3 wt% 이었다.

[0379] 실시예 26

[0380] 테레프탈산 5.81 중량부, 이소프탈산 2.49 중량부, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (통칭 : 비스페놀 A) 12.56 중량부, 디페닐카보네이트 22.49 중량부, 참고예 6 에서 얻어진 다층 카본 나노 튜브 0.2 중량부 및 4-디메틸아미노피리딘 0.0061 중량부를 교반 장치 및 질소 도입구를 구비한 진공 증류계를 갖는 반응 용기에 넣고, 반응 용기 중을 질소 분위기로 한 후, 상압하 200℃ 에서 반응을 개시하였다. 30 분후 상압인 채로 220℃ 로 승온하고, 동온도에서 페놀의 증류를 확인한 후, 계내를 서서히 감압하였다. 반응 개시로부터 3 시간후, 원료가 균일하게 용해되어 있는 것을 확인하였다.

[0381] 그 후, 추가로 승온, 감압하고, 반응 개시로부터 5 시간후, 계내의 최종 도달 온도를 320℃, 진공도를 약 0.5mmHg (66.7Pa) 로 하였다. 동조건하에서 0.3 시간 중합을 행하고, 카본 나노 튜브를 함유하는 방향족 폴리에스테르카보네이트 19 중량부를 얻었다.

[0382] 계속해서 이 방향족 폴리에스테르카보네이트 19 중량부에 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 혼합 용매 (중량비

60/40) 2000 중량부를 첨가하여 방향족 폴리에스테르카보네이트를 녹이고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하여 방향족 폴리에스테르카보네이트에 피복된 카본 나노 튜브를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 디클로로메탄 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.04 중량부이고, 0.06 중량부가 디클로로메탄 중에 상용되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 카본 나노 튜브를 피복한 방향족 폴리에스테르카보네이트는 32.5 wt% 이었다.

[0383] 실시예 27

[0384] 테레프탈산 5.81 중량부, 이소프탈산 2.49 중량부, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (통칭 : 비스페놀 A) 11.42 중량부, 디페닐카보네이트 21.75 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 26 과 동일한 조작을 행하여 전방향족 폴리에스테르에 피복된 카본 나노 튜브를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 디클로로메탄 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.05 중량부이고, 0.05 중량부가 디클로로메탄 중에 상용되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 폴리에스테르는 26.9 wt% 이었다.

[0385] 실시예 28

[0386] 참고예 6 에서 얻어진 3 중량부의 다층 카본 나노 튜브를 10 중량부의 에틸렌글리콜 중에서 호모지나이저로 1 시간 처리한 분산액을 40 중량부의 비스히드록시에틸테레프탈레이트에 첨가하고, 3산화안티몬 0.014 중량부를 첨가하여 200℃ 에서 반응을 개시하였다. 30 분에 걸쳐 270℃ 로 승온하고, 그 후 계내의 압력을 상압으로부터 0.3mmHg 로 2 시간에 걸쳐 감압하고, 최종적으로 270℃, 0.3mmHg 로 30 분 반응을 행하고, 카본 나노 튜브를 함유하는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 얻었다.

[0387] 계속해서 이 폴리에틸렌테레프탈레이트 20 중량부에 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 혼합 용매 (중량비 60/40) 2000 중량부를 첨가하여 폴리에틸렌테레프탈레이트를 녹이고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 피복된 카본 나노 튜브를 얻었다.

[0388] 이렇게 하여 얻어진 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 혼합 용매 (중량비 60/40) 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.02 중량부이었다. 또한 카본 나노 튜브를 피복한 폴리에틸렌테레프탈레이트는 25.8 wt% 이었다.

[0389] 실시예 29

[0390] 폴리인산 9.37 중량부에 4,6-디아미노레졸시놀 2염산염 0.21306 중량부를 첨가하여 176mmHg, 80℃ 에서 24 시간 교반하였다. 반응물을 60℃ 로 냉각하고, 5산화인 6.82 중량부, 테레프탈산 0.16613 중량부, 참고예 6 에서 얻어진 다층 카본 나노 튜브 0.23421 중량부를 첨가하여 100℃ 에서 2 시간, 140℃ 에서 18 시간 교반하였다. 얻어진 반응체를 100 중량부의 물에 첨가하여 재침전시켰다. 침전물을 황산 100 중량부로 3 회 세정하고, 구멍 직경 0.22㎛ 의 테프론제 멤브레인 필터로 흡인 여과 세정하여 전방향족 아졸로 피복된 카본 나노 튜브 0.21 중량부를 단리하였다. 이렇게 하여 얻어진 피복된 카본 나노 튜브 0.1 중량부를 100 중량부의 98% 황산 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.02 중량부이고, 0.08 중량부의 카본 나노 튜브는 황산 중에 상용화되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 100 중량부의 메탄술폰산 중에서 동일한 처리를 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.01 중량부이고, 0.09 중량부의 카본 나노 튜브는 메탄술폰산 중에 상용화되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0391] 또한 시차열 주사열량 천칭에 의한 측정 결과, 카본 나노 튜브를 피복한 전방향족 아졸의 양은 8.39 wt% 이었다.

[0392] 비교예 1

[0393] 쇼와전공 제조 카본 나노 튜브 (VGCF) 0.1 중량부를 100 중량부의 98% 황산 중에 초음파로 분산시켜 원심 가속도 51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.08 중량부이고, 0.02 중량부가 황산 중에 상용되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0394] 비교예 2

[0395] 쇼와전공 제조 카본 나노 튜브 (VGCF) 0.1 중량부를 100 중량부의 NMP 에 초음파로 분산시켜 원심 가속도

51000m/s^2 의 원심 분리 처리를 1 분간 행한 결과, 얻어진 침전물은 0.085 중량부이고, 0.015 중량부가 NMP 중에 상용되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0396] 비교예 3

[0397] 참고예 12 에서 얻어진 폴리머 도프를 구멍 직경 0.3㎜, 구멍수 5 개의 캡을 사용하여 도프 온도를 80℃ 로 유지하고, NMP 30 중량% 의 수용액인 56℃ 의 응고욕 중에 압출하였다. 캡면과 응고욕면의 거리는 10㎜ 로 하였다. 방사한 섬유는 50℃ 에서 물세정, 120℃ 에서 건조시킨 후 500℃ 의 열판상에서 연신 배율 10 배로 연신하여 연신 필라멘트를 얻었다. 영률 60GPa, 인장 강도 18gf/de 이었다.