



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0103934
(43) 공개일자 2007년10월25일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0035862

(22) 출원일자 2006년04월20일

심사청구일자 2006년04월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박수진

대전 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403

임세혁

서울 성동구 옥수동 518-19번지

(74) 대리인

백남훈, 이학수

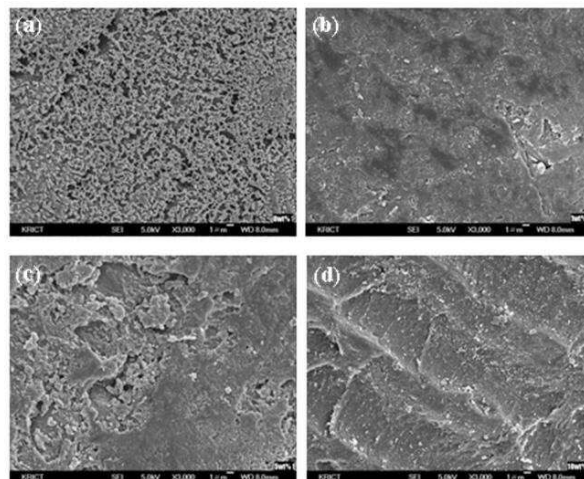
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 열적 및 마찰, 마모 특성의 향상을 위하여 충전제로 탄소나노섬유를 사용하여 기계적 혼합법에 의한 비교적 간단하게 제조할 수 있는 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재에 관한 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

폴리메틸메타크릴레이트 수지와 탄소나노섬유의 충전제로 이루어진 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노섬유는 평균 직경의 크기가 50 ~ 300 nm이고, 길이가 1 ~ 50 μm 인 것을 특징으로 하는 나노복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노섬유의 함량이 폴리메틸메타크릴레이트 100 중량부 대비 0.1 ~ 10 중량부인 것을 특징으로 하는 나노복합재.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합재는 마찰계수가 0.03 ~ 0.18 μ 이며, 열분해해시온도가 230 ~ 257 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 나노복합재.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중에서 선택된 나노복합재인 것을 특징으로 하는 전기전도성 소재.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 보강재, 전자기기, 전자파차폐재 또는 고마찰저항체인 것을 특징으로 하는 전기전도성 소재.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 열적 및 마찰, 마모 특성의 향상을 위하여 충전제로 탄소나노섬유를 사용하여 기계적 혼합법에 의한 비교적 간단하게 제조할 수 있는 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재에 관한 것이다.
- <5> 고분자 매트릭스에 나노 크기의 충전제를 분산시켜 개질한 고분자 나노복합재는 기존의 고분자 복합재료에 비하여 물성이 우수하여 봉합재, 코팅재, 전기전자, 자동차 및 우주항공 산업등 다양한 분야에서 적용이 고려되어지고 있다.
- <6> 기존의 탄소섬유나 유리 섬유 비해 탄소나노섬유는 그 형상이 탄소가 육각모양의 평행한 구조 형태로 교차되어 있어 화학적으로 매우 안정하며, 또한 그 자체로도 뛰어난 기계적, 전기적 성질을 가지고 있어 비강성, 비강도, 내식성 등 다른 재료가 가지지 못하는 우수한 성질을 나타낸다. 그리고 탄소나노섬유는 열전도가 우수하며, 나노 크기 섬유가 갖는 높은 세장비로 인해 다양한 고분자, 금속 및 세라믹 재료의 보강재료로서의 가치가 높다. 열가소성 수지인 폴리메틸메타크릴레이트는 표면 특징성과 투명도가 특히 우수한 무정형 고분자로서 내후성, 성형성, 높은 표면강도, 그리고 기계적 가공성이 뛰어나 창유리, 자동차 부품, 조명기구, 전자제품의 외형, 광고장식 등에 널리 사용되고 있다. 하지만 매트릭스 수지 폴리메틸메타크릴레이트는 낮은 용융온도로 열안정성이 낮으며 셀룰러폰, 컴퓨터 등 전자제품의 외형으로 쓰일 경우 잦은 마찰, 마모에 의해 외형의 변화, 제품의 오작동, 그리고 수명의 단축 등의 문제점이 발생하고 있다. 따라서, 충전재나 강화재의 첨가를 통한 복합재의 물성의 강화를 통하여 문제점을 해결할 수 있다. 탄소나노섬유를 첨가한 나노 복합재는 다양한 적용이 가능하여 산업적으로 많은 생산이 이루어지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 이에, 본 발명자들은 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 물성 및 마찰, 마모 저하의 문제점을 고려하여 복합재의 물성을 강화하기 위하여 연구 노력한 결과, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 충전제로 탄소나노섬유를 첨가하여 열적특성과 기계적 특성을 모두 향상시킨 나노복합재를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <8> 따라서, 본 발명은 과량의 충전재의 사용에 따른 기계적 물성의 감소를 방지하고 소량의 탄소나노섬유를 사용하여 열안정성과 마찰, 마모특성을 향상시키는 나노복합재를 제공하고자 그 목적이 있는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 충전제로 탄소나노섬유를 이용하여 제조된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재를 그 특징으로 한다.
- <10> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <11> 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 열적 및 마찰, 마모 특성의 향상을 위하여 충전제로 탄소나노섬유를 사용하여 기계적 혼합법에 의한 비교적 간단하게 제조할 수 있는 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재에 관한 것이다.
- <12> 이때, 탄소나노섬유는 평균 직경의 크기가 50 ~ 300 nm이고, 길이가 1 ~ 50 μm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 직경의 크기가 너무 작으면 가격적인 측면에서 문제가 있고, 너무 크면 마찰, 마모특성의 향상 저하의 문제점이 있으며, 길이가 너무 짧으면 수지와 필러(filler) 사이의 물리적 향상 저하의 문제가 있으며, 너무 길면 경제적으로 가격이 향상되어 바람직하지 못하다.
- <13> 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트의 시편 제조에 앞서 전처리 공정으로 폴리메틸메타크릴레이트는 특성상 흡습성이 높으므로 50 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 ~ 5 시간, 탄소나노섬유는 100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 9 ~ 15 시간동안 진공오븐에서 건조시켰다.
- <14> 강화제로 사용된 탄소나노섬유 함량은 폴리메틸메타크릴레이트 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부로 하며, 기계적 혼합기(brabender instruments plastic corder)를 이용하여 150 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 ~ 1000 rpm의 속도로 10 ~ 30분 동안 폴리메틸메타크릴레이트와 혼합한다. 이때, 탄소나노섬유 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 폴리메틸메타크릴레이트에 세장비가 큰 탄소나노섬유가 강화제로 첨가됨에 따라 고분자 사슬의 정렬이 일어나며 또한 수지 내에서 기계적 얽힘(mechanical interlocking) 현상이 감소하는 문제가 있고, 10 중량부 미만일 경우에는 마찰·마모에 의해서 탄소나노섬유의 열전도도가 증가하면서 점탄성의 크기가 증가하여 마찰력이 증가하였기 때문에 바람직하지 못하다.
- <15> 이렇게 혼합한 시료를, 가로 $\times$ 세로 $\times$ 깊이 10 $\times$ 10 $\times$ 0.5 cm^3 크기의 정방형 성형몰드와 직경 2.9 cm, 높이 0.5 cm 조건의 성형몰드에 주입하여 열간 가압 성형기를 이용하여 압착하고 150 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60 ~ 120분동안 가압하여 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재를 제조한다. 한편, 성형시 발생하는 기포는 다른 물성도 저하시키기 때문에 진공 백 몰딩(vacuum bag molding)을 만들어 공기흡입장치를 이용해 제거하였다.
- <16> 이렇게 제조된 나노복합재의 열안정성과 마찰, 마모 특성을 확인한 결과, 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 마찰계수는 0.03 ~ 0.18 μ 이며, 열분해개시온도는 230 ~ 257 $^{\circ}\text{C}$ 을 나타내었다. 열안정성은 탄소나노섬유의 첨가에 의하여 증가하는 것을 나타내었으며, 또한 나노복합재료의 마찰, 마모 특성은 탄소나노섬유의 첨가량이 소량 증가할 때는 증가하는 경향을 보였으나 10 중량부 이상으로 증가함에 따라 감소하였다.
- <17> 따라서, 본 발명에 따른 탄소나노섬유를 첨가한 나노복합재는 제조 공정도 비교적 간단하고, 소량의 충전재의 첨가로서 열안정성 및 마찰, 마모 특성이 향상되었다. 즉, 순수 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 비하여 열적 및 기계적 물성 향상이 가능하여 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 복합재를 이용한 보강재, 전자기기, 전자파차폐재, 고마찰저항재 등의 전기전도성 소재 분야에 매우 효율적으로 사용될 수 있으리라 기대된다.
- <18> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 기술할 것이나 본 발명의 범위를 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <19> 실시예 1

<20> 충전제로 사용한 탄소나노섬유는 평균 직경의 크기가 50 ~ 300 nm이고, 길이가 1 ~ 50 μm 인 것으로 복합재 제조 전에 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 세척하고, 원심분리기로 증류수와 탄소섬유를 분리하였고, 이를 3회 반복하였다. 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트의 시편 제조에 앞서 전처리 공정으로 폴리메틸메타크릴레이트는 특성상 흡습성이 높으므로 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간, 탄소나노섬유는 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 진공오븐에서 건조시켰다. 완전히 건조된 탄소나노섬유는 폴리메틸메타크릴레이트 수지[LG 주식회사] 100 중량부에 대하여 0.1 중량부로 기계적 혼합기(brabender instruments plastic corder)를 이용하여 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 400 rpm의 속도로 20분 동안 용융 혼합하였다. 이렇게 혼합한 시료를 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 크기의 성형 몰드와 $\phi=2.9 \text{ cm}$, 높이 0.5 cm의 성형몰드에 주입하여 열간 가압 성형기(carver laboratory press model 2518)를 이용하여 압착시켜 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재를 제조하였다.

<21> **실시예 2**

<22> 탄소나노섬유의 함량을 5 중량부로 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노복합재를 제조하였다.

<23> **실시예 3**

<24> 탄소나노섬유의 함량을 10 중량부로 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노복합재를 제조하였다.

<25> **비교예 1**

<26> 탄소나노섬유를 첨가하지 않은 폴리메틸메타크릴레이트를 제조하였다.

<27> **시험예 1: 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 열안정성 확인**

<28> 제작된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 열안정성을 측정하기 위해, 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA du Pont TGA-2950)를 이용하여 온도 범위는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 25 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 측정하였다.

<29> 제작된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 유리전이 온도를 측정하기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC; du Pont DSC 910)를 사용하여 질소 하 30 ml/min 에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다.

<30> 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 storage modulus (E')와 $\tan \delta$ (loss tangent)를 측정하기 위해 동적기계분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA; TA instrument DMA 2980)를 이용하여 질소 하에서 승온속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 온도범위 30 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, 주파수(frequency) 1 Hz, 그리고 진폭(amplitude) 5로 고정하여 측정하였다.

<31> 상기 실시예 1~3 및 비교예 1의 사용된 탄소나노섬유의 함량에 따라 제조된 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 열분석에 의한 열적 특성의 변화를 표 1에 각각 나타내었다.

표 1

구분	열분해 개시 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	최대 무게 감량 온도 ($^{\circ}\text{C}$)
비교예	231	302
실시예 1	239	327
실시예 2	240	328
실시예 3	257	367
*각각의 측정값은 비교예 및 실시예에 따른 평균값을 나타냄.		

<33> **시험예 2: 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 마찰, 마모 특성 확인**

<34> 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합재의 마찰, 마모 특성을 측정하기 위하여 마찰계수를 구하였고 시편은 $\phi=2.9 \text{ cm}$, 높이 0.5 cm 크기로 제조하였다. 제조된 시편은 R&B(주)에서 제작한 마찰, 마모시험기(Triboss PD-102 Wear Tester)를 사용하여 측정하였다.

<35> 도 2에 나타난 바와 같이, 마찰계수는 0.08 ~ 0.17 μ 범위에 있다.

<36>

발명의 효과

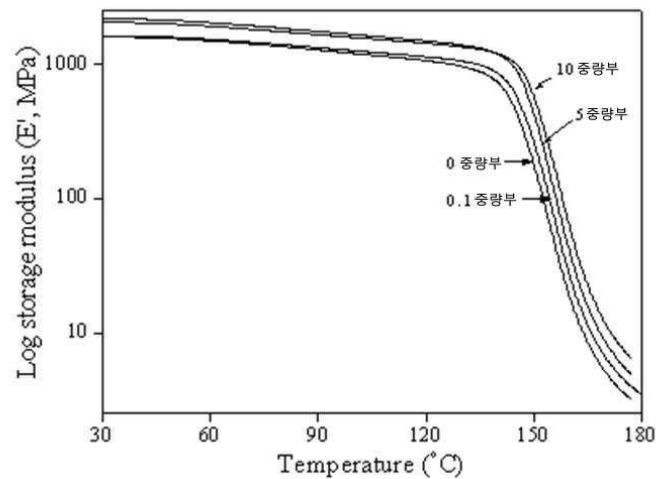
<37> 이상에서 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노섬유 충전재로서 사용한 탄소나노섬유/폴리메틸메타크릴레이트 나노복합체는 순수 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 비하여 열적 및 기계적 물성 향상되어 보강제, 전자기기, 전자파차폐재, 고마찰저항재 등의 전기전도성 소재 분야에 매우 효율적으로 사용될 수 있으리라 기대된다.

도면의 간단한 설명

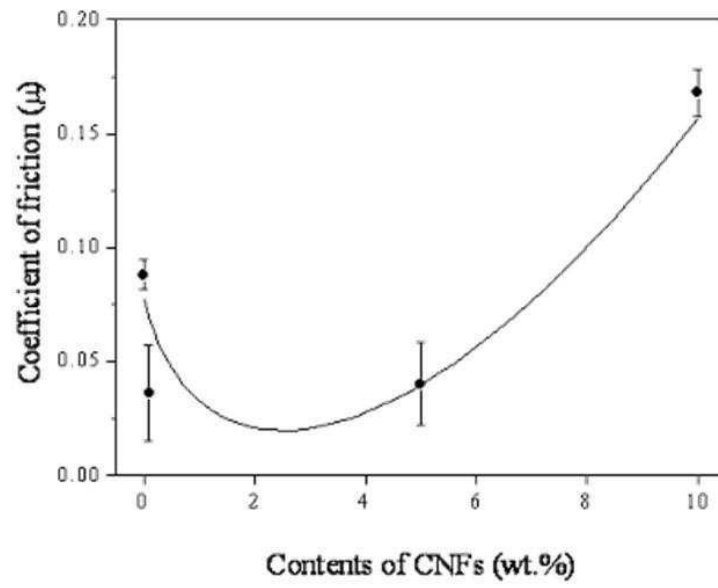
- <1> 도 1은 탄소나노섬유와 폴리메틸메타크릴레이트 TGA 곡선을 나타낸 것이다.
- <2> 도 2는 탄소나노섬유와 폴리메틸메타크릴레이트 마찰계수 값을 나타낸 것이다.
- <3> 도 3은 탄소나노섬유와 폴리메틸메타크릴레이트 마찰면의 구조를 나타낸 것이다[(a): 0 중량부, (b): 0.1 중량부, (c): 5 중량부, (d): 10 중량부]

도면

도면1



도면2



도면3

