(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0063972
(43) 공개일자 2010년06월14일

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01) *C01B 33/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0122360
(22) 출원일자 2008년12월04일
심사청구일자 2008년12월04일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
심상은
인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교 공과대학 화학공학과
이정우
인천광역시 남구 용현4동 187-1번지 404호
박동화
서울특별시 서초구 잠원동 신반포7차 APT 303동 204호
(74) 대리인
이원희

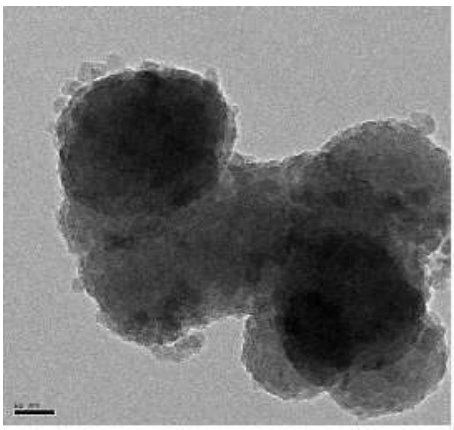
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 졸-겔법을 이용한 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 카본블랙 표면에 실리카를 합성하여 카본블랙/실리카 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 PVP(Polyvinylpyrrolidone)가 물리적으로 흡착되어 안정화된 카본블랙 입자의 표면에 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)로부터 합성된 실리카를 결합시켜 카본블랙/실리카 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 카본블랙 입자의 표면을 화학적으로 개질할 필요 없이 카본블랙/실리카 복합체를 제조할 수 있으므로, 공정이 단순화되고, 공정시간이 단축되어 다양한 응용분야에서 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 고무산업 공정 중, 배합과정에서 발생하는 카본블랙과 실리카의 고분자 내 분산 문제 및 분진 문제를 해결할 수 있으므로 고무산업 분야에서 특히 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1388300399
부처명	지식경제부
연구사업명	지역혁신센터(RIC)
연구과제명	열플라즈마에 의해 제조된 고품질 카본블랙의 활용
주관기관	열플라즈마환경기술연구센터
연구기간	2008.03.01 ~ 2009.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

증류수 용매 내에서 카본블랙 표면에 PVP를 흡착시키는 단계;

에탄올 100 부피비에 대하여 암모니아수가 4 ~ 5 부피비 범위 내인 에탄올 및 암모니아수의 혼합 용매 내에 상기 PVP가 흡착된 카본블랙 입자들을 분산시키는 단계;

상기 혼합 용매 내에서 에탄올 100 부피비에 대하여 3 ~ 7 부피비 범위의 TEOS를 졸-겔법에 의하여 실리카로 합성하는 단계; 및

상기 합성된 실리카를 상기 PVP가 흡착된 카본블랙 표면에 결합시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 각 단계는 20 ~ 50 ℃의 반응 온도에서 12 ~ 48 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 PVP는 증류수 100 중량부에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량부 범위 내에서 사용되는 것을 특징으로 하는 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카본블랙 표면에서 실리카를 합성하여 카본블랙/실리카 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 PVP (Polyvinylpyrrolidone)의 흡착에 의하여 안정화된 카본블랙 표면에 TEOS (Tetraethyl orthosilicate)를 사용하여 졸-겔법으로 실리카 입자를 제조하여 결합하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 카본블랙은 열저항성, 내후성, 전기전도성 그리고 열전도성 등의 특징을 가지며 이러한 특징들로 인하여 보강제, 안료 및 전도성 물질 등으로 산업 전반에 사용되는 중요한 무기입자이다. 그러나, 상기 카본블랙 입자는 반데르발스(Van der Waals) 힘이 강하여 입자 서로간의 응집이 심각하게 일어난다. 따라서, 고분자 수지 내에 카본블랙의 분산에 있어서 기계적인 방법에 의한 한계를 극복하고 호환성을 극대화하여 보강효과를 증진시키기 위하여 카본블랙 표면에 고분자를 그라프팅하는 방법이 널리 사용되고 있다[*Prog. Polym. Sci.*, 17, 417, 1992; *J. Mater. Sci.*, 33, 1871, 1998; *Polym. Adv. Technol.*, 12, 596, 2001]. 이러한 고분자 복합체의 제조방법으로는 현탁중합법, 분산중합법 및 유화중합법과 같은 불균일계 중합법이 주로 이용되고 있다. 이를 위하여는 카본블랙 표면에서 반응이 시작될 수 있는 탄소-탄소 이중결합과 같은 작용기를 붙여주기 위하여 산처리 및 커플링 에이전트와 같은 또 다른 화학적 처리를 하여야한다. 따라서, 공정이 까다로우며, 전체 반응에서 수득률이 높지 못한 단점이 있다. 일예로, 대한민국 특허출원 제 0021053호에 의하면, 실리카/탄소나노튜브 복합체의 제조에 있어서 탄소나노튜브 표면에 화학적 표면처리에 의하여 하이드록실기를 도입하고 그 후에 아민기를 갖는 실란 커플링 에이전트를 하이드록실기와 반응시켜 활성점을 도입한 후 이로부터 실리카를 합성하는 방법이 알려졌다.

[0003] 한편, 실리콘 고무의 보강성과 전도성을 위하여 사용되는 카본블랙은 그 표면에 고분자가 아닌 매트릭스인 실리콘과 성질이 같은 실리카를 부착시켜 보다 확실한 보강성을 나타나게 하고자 하였다. Kazuhiro Fujiki는 기존에 사용되어 오던 화학적 방법인 고분자 그라프팅을 한 후에 실리카를 합성하는 방법을 사용하였다[*J. Mater. Sci.*, 33, 1871, 1998].

[0004] 그러나, 화학적인 방법으로 카본블랙 표면에 고분자를 합성함이 없이 PVP를 물리적으로 흡착시켜 안정화시킨 카본블랙 입자 표면에 TEOS를 사용하여 졸-겔법으로 실리카를 합성하여 결합시키는 예는 아직 알려져 있지 않다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 간단한 공정을 통하여 카본블랙 입자 표면에 실리카를 결합시킨 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카본블랙 입자 표면에 PVP를 물리적으로 흡착시키고, 상기 흡착으로 안정화된 카본블랙 입자에 TEOS로부터 졸-겔법(Sol-gel process)으로 합성된 실리카를 결합시키는 단계를 포함하는 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법을 제공한다.

효 과

[0007] 본 발명에 의하면, 카본블랙 입자의 표면을 화학적으로 개질할 필요 없이 카본블랙/실리카 복합체를 제조할 수 있으므로, 공정이 단순화되고, 공정시간이 단축되어 다양한 응용분야에서 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 고무산업 공정 중, 배합과정에서 발생하는 카본블랙과 실리카의 고분자 내 분산 문제 및 분진 문제를 해결할 수 있으므로 고무산업 분야에서 특히 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 카본블랙 입자 표면에 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone)(PVP)을 흡착시킨 후, 상기 PVP가 흡착되어 안정화된 카본블랙 입자에 TEOS로부터 합성된 실리카를 결합시켜 카본블랙/실리카 복합체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0010] 본 발명에 따른 카본블랙/실리카 복합체의 제조방법은

[0011] 증류수 용매 내에서 카본블랙 표면에 PVP를 흡착시키는 단계(단계 1);

[0012] 에탄올 및 암모니아수의 혼합 용매 내에 PVP가 흡착된 카본블랙 입자들을 분산시키는 단계(단계 2);

[0013] 상기 혼합 용매 내에서 TEOS를 졸-겔법에 의하여 실리카로 합성하는 단계(단계 3); 및

[0014] 상기 합성된 실리카를 상기 PVP가 흡착된 카본블랙 표면에 결합시키는 단계(단계 4)

[0015] 를 포함한다.

[0016] 상기 단계 1에서, 상기 PVP는 증류수 100 중량부에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량부인 것이 바람직하다. 상기 사용량

이 0.3 중량부 미만이면 카본블랙 입자 표면에 실리카 입자가 생성되지 못하고 매질 상에서 따로 합성이 되는 문제가 있고, 1.5 중량부를 초과하면 과량의 PVP가 반응물의 점도를 증가시켜 다음 단계를 위한 필터링이 안 되는 문제가 있다.

[0017] 상기 단계 1에서, PVP는 카본블랙 입자와 물리적으로 흡착되므로 카본블랙 입자의 표면을 화학적으로 개질할 필요가 없다. 이는 기존의 고분자 그라프팅 방법 등과 비교하여 공정을 단순하게 하고, 공정 시간을 단축시키는 장점이 있다.

[0018] 상기 단계 2에서, PVP가 흡착되어 안정화된 카본블랙 입자는 에탄올과 암모니아수의 혼합 용매에 분산된다. 이하의 단계 3에서 TEOS로부터 졸-겔법에 의하여 형성되는 실리카와 반응시키기 위하여 상기 카본블랙 입자를 상기 혼합 용매에 미리 분산시키는 것이 바람직하다. 상기 단계에서 암모니아수는 약 25 ~ 30 % NH_3이 포함된 용액을 사용하는 것이 바람직하며, 에탄올 100 부피부에 대하여 4 ~ 5 부피부로 사용하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 단계 3에서, 상기 혼합 용매 내에서 TEOS는 실리카로 합성된다. _ 본 단계에서 합성된 실리카는 수산화기가 풍부하여 이후 단계인 단계 4에서 카본블랙 입자상에 흡착된 PVP사슬 상의 질소 원자와 수소결합 및 전기적 인력 등에 의하여 결합이 용이하게 된다. 상기 단계에서 TEOS의 양은 에탄올 100 부피부에 대하여 3내지 7 부피부 범위인 것이 바람직하고, 3내지 5 부피부 범위인 것이 더욱 바람직하다. TEOS의 양이 3 부피부 미만인 경우, 실리카가 정상적으로 합성되지 않는 문제점이 있고, 7 부피부를 초과하는 경우 카본블랙의 표면에 과량의 실리카가 두껍게 생성되어 고분자내에 상기 복합체를 분산시켰을 때 카본블랙의 특성을 발휘하지 못하는 경우가 발생하는 문제점이 있다.

[0020] 상기 단계 4에서, 같은 혼합 용매 내에 존재하는 PVP가 흡착된 카본블랙 입자와 TEOS로부터 합성된 실리카가 결합한다. 더욱 상세하게는, 카본블랙 입자의 표면에 흡착된 PVP 사슬 내의 질소 원자는 수소결합 및 전기적 인력 등을 통하여 수산화기가 풍부한 합성된 실리카와 결합한다.

[0021] 상기 전 단계들은 20내지 50 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하고, 20내지 30 ℃에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 20 ℃ 미만의 온도에서 상기 단계들이 수행될 경우, PVP의 용해, 카본블랙 입자 표면에의 PVP의 흡착, TEOS로부터 실리카의 합성 및 흡착된 PVP와 합성된 실리카 사이의 결합에 과도한 시간이 소요되는 문제가 있으며, 50 ℃를 초과하는 온도에서 상기 단계들이 수행될 경우, TEOS의 졸-겔 반응에 의한 실리카 생성 단계에서 반응이 급격하게 일어나 카본블랙 표면에서 생성되지 못하는 문제가 있다.

[0022] 상기 PVP를 카본블랙 입자 표면에 흡착시키기 위한 단계의 교반 및 합성된 실리카를 카본블랙 입자 표면의 PVP와 결합시키기 위한 단계의 교반은 12내지 48 시간동안 수행되는 것이 바람직하고, 24내지 36 시간동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 교반이 12 시간미만으로 수행될 경우, PVP의 물리적 흡착 및 실리카의 화학적 결합이 충분히 수행되지 않는 문제가 있고, 48 시간을 초과하여도 그 이상의 유리한 점이 없다.

[0023] 상기 단계들을 통하여 수 nm에서 수 십 nm의 실리카 입자들이 카본블랙 입자 표면에 결합되어 있는 카본블랙/실리카 복합체의 제조가 가능하다.

[0024] 이하, 본 발명을 실시예 등을 통하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예 등이 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 본 발명의 기술사상과 이하 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

[0025] <실시예 1> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(1-1)

[0026] 반응기에 PVP(M_w = 40,000, KANTO, Japan) 0.3 g과 증류수 400 g을 투입하여 PVP가 완전히 용해될 때까지 초음파를 가하였다. 그 후, PVP가 용해된 증류수에 카본블랙(N762, Degussa, Germany) 1 g을 투입하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 PVP를 카본블랙 표면에 물리적으로 흡착시켰다.

[0027] 상기 반응물을 필터로 걸러내어 에탄올 100 ml에 재분산시킨 후, 암모니아수(Duksan, Korea) 4.4 ml와 TEOS(Samchun, Korea) 4 ml를 넣고 상온에서 24 시간동안 교반하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 투과전자현미경을 통하여 확인하였다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 1에 나타내었다.

[0028] <실시예 2> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(1-2)

[0029] PVP를 1.0 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 1에 나타내었다.

[0030] <실시예 3> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(1-3)

[0031] PVP를 1.5 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 카본블랙 입자 표면에 평균 크기 2 nm의 까만 점처럼 보이는 실리카들이 합성된 것을 알 수 있다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0032]

	카본블랙 (g)	증류수 (g)	PVP (g)	에탄올 (ml)	암모니아수 (ml)	TEOS (ml)
실시예 1	1	400	0.3	100	4.4	4
실시예 2	1	400	1.0	100	4.4	4
실시예 3	1	400	1.5	100	4.4	4

[0033] <실시예 4> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(2-1)

[0034] 반응기에 PVP 1.5 g과 증류수 400 g을 투입하여 PVP가 완전히 용해될 때까지 초음파를 가하였다. 상기 PVP가 용해된 증류수에 카본블랙 1 g을 투입하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 PVP를 카본블랙 표면에 물리적으로 흡착시켰다.

[0035] 상기 반응물을 필터로 걸러내어 에탄올 100 ml에 재분산을 시킨 후, 암모니아수 4.4 ml와 TEOS 3 ml를 넣고 상온에서 24 시간동안 교반하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 2에 나타내었다.

[0036] <실시예 5> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(2-2)

[0037] TEOS를 4 ml 투입한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 카본블랙 입자 표면에 평균 크기 2 nm의 까만 점처럼 보이는 실리카들이 합성된 것을 알 수 있다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 2에 나타내었다.

[0038] <실시예 6> 카본블랙/실리카 복합체의 제조(2-3)

[0039] TEOS를 5 ml 투입한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면, 평균 크기가 20 nm인 실리카 입자들이 카본블랙 표면 전체를 덮고 있음을 알 수 있다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0040]

	카본블랙 (g)	증류수 (g)	PVP (g)	에탄올 (ml)	암모니아수 (ml)	TEOS (ml)
실시예 4	1	400	1.5	100	4.4	3
실시예 5	1	400	1.5	100	4.4	4
실시예 6	1	400	1.5	100	4.4	5

[0041] <비교예 1>

[0042] 반응기에 PVP 0.1 g과 증류수 400 g을 투입하여 PVP가 완전히 용해될 때까지 초음파를 가해준다. 상기 PVP가 용해된 증류수에 카본블랙 1 g을 투입하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 PVP를 카본블랙 표면에 물리적으로 흡착시켰다.

[0043] 상기 반응물을 필터로 걸러내어 에탄올 100 ml에 재분산시킨 후, 암모니아수 4.4 ml와 TEOS 5 ml를 넣고 상온에서 24 시간동안 교반하여 카본블랙/실리카 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체는 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 카본블랙 표면에 흡착된 PVP 양이 적어 합성된 실리카가 카본블랙 입자에 붙지 못하고 매질 상에 따로 합성되어 있음을 알 수 있다. 합성된 실리카의 크기는 카본블랙보다 큰 약 100 nm정도였다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 3에 나타내었다.

[0044] <비교예 2>

[0045] 반응기에 PVP 2.0 g과 증류수 400 g을 투입하여 PVP가 완전히 용해될 때까지 초음파를 가해주었다. PVP가 용해된 증류수에 카본블랙 1 g을 투입하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 PVP를 카본블랙 표면에 물리적으로 흡착시켰다.

[0046] 상기 반응물은 필터링이 되지 않아, 그 이후의 실리카 합성 반응은 진행하지 않았다.

[0047] 상기 PVP가 과량 흡착된 카본블랙 입자는 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 둥근 카본블랙 입자 주위로 PVP가 두껍게 흡착되어 있음을 알 수 있다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0048]

	카본블랙 (g)	증류수 (g)	PVP (g)	에탄올 (ml)	암모니아수 (ml)	TEOS (ml)
비교예 1	1	400	0.1	100	4.4	5
비교예 2	1	400	2.0	-	-	-

[0049] <비교예 3>

[0050] 반응기에 PVP 1.5 g과 증류수 400 g을 투입하여 PVP가 완전히 용해될 때까지 초음파를 가해주었다. PVP가 용해된 증류수에 카본블랙 1 g을 투입하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 PVP를 카본블랙 표면에 물리적으로 흡착시켰다.

[0051] 반응물을 필터로 걸러내어 에탄올 100 ml에 재분산시킨 후, 암모니아수 4.4 ml를 넣고, TEOS는 넣지 않은 상태에서 상온에서 24 시간동안 교반하였다.

[0052] 반응 후의 입자를 투과전자현미경을 통하여 확인하였으며 이를 도 6에 나타내었다. 도 6에 따르면, 실리카의 전구체인 TEOS를 투입하지 않았으므로 합성된 실리카 없이 반응 후에 카본블랙만 존재함을 알 수 있다. 상기 복합체의 제조를 위한 각 성분의 함량을 표 4에 나타내었다.

표 4

[0053]

	카본블랙 (g)	증류수 (g)	PVP (g)	에탄올 (ml)	암모니아수 (ml)	TEOS (ml)
비교예 3	1	400	1.5	100	4.4	0

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명에서 사용된 카본블랙 입자의 투과전자현미경 사진이다.

[0055] 도 2는 본 발명에 따른 졸-겔법으로 제조된 비교예 1의 카본블랙에 흡착된 PVP의 양이 적어 합성된 실리카가 카본블랙에 결합하지 못한 상태의 카본블랙과 실리카 입자의 투과전자현미경 사진이다.

[0056] 도 3은 본 발명에 따른 졸-겔법으로 제조된 실시예 3 및 실시예 5의 카본블랙/실리카 복합체의 투과전자현미경 사진이다.

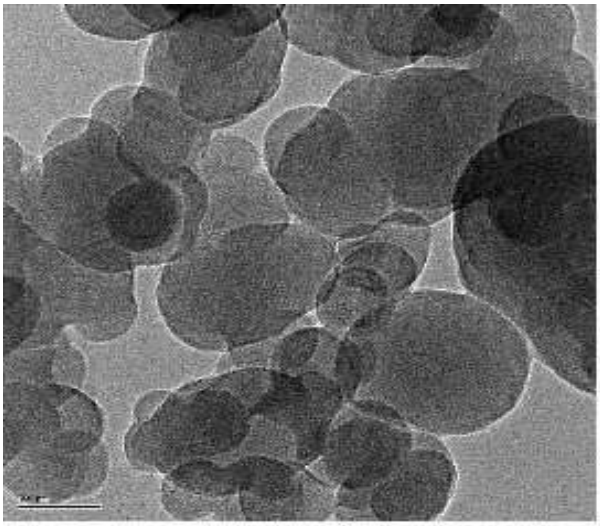
[0057] 도 4는 본 발명에 따른 졸-겔법으로 제조된 실시예 6의 카본블랙/실리카 복합체의 투과전자현미경 사진이다.

[0058] 도 5는 비교예 2의 PVP가 과량 흡착된 카본블랙의 투과전자현미경 사진이다.

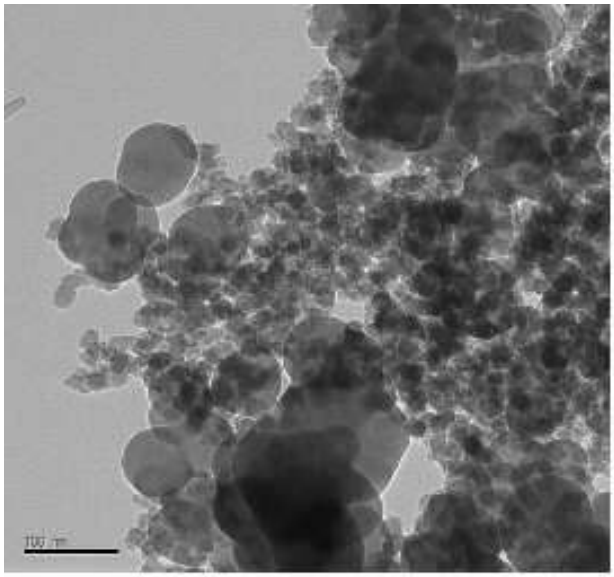
[0059] 도 6은 TEOS가 없는 상태에서 반응시킨 비교예 3의 카본블랙 입자의 투과전자현미경 사진이다.

도면

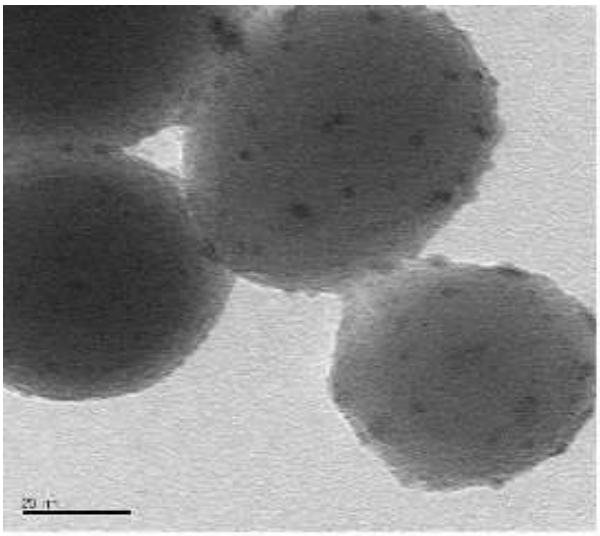
도면1



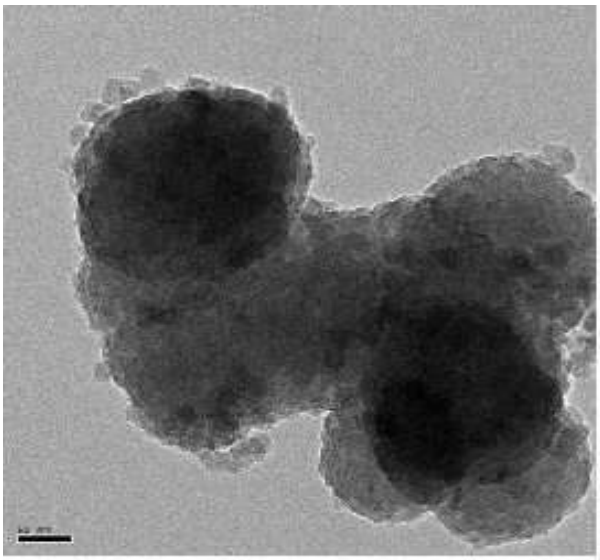
도면2



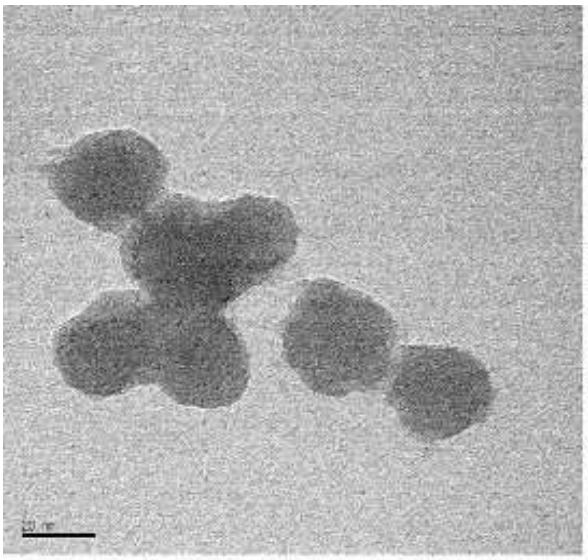
도면3



도면4



도면5



도면6

