(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일
(11) 등록번호 10-1568144
(24) 등록일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08J 3/02* (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
*C08J 3/28* (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
*C08L 63/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0063484
(22) 출원일자 2014년05월27일
심사청구일자 2014년05월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2007138109 A*
JP2006527786 A
KR1020060119561 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**경상대학교산학협력단**
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
**박종만**
경상남도 진주시 진주대로 805 주약현대아파트 118-704
**권동준**
대구광역시 달서구 선원로 137 성서푸른마을아파트 106-702
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 플러스**

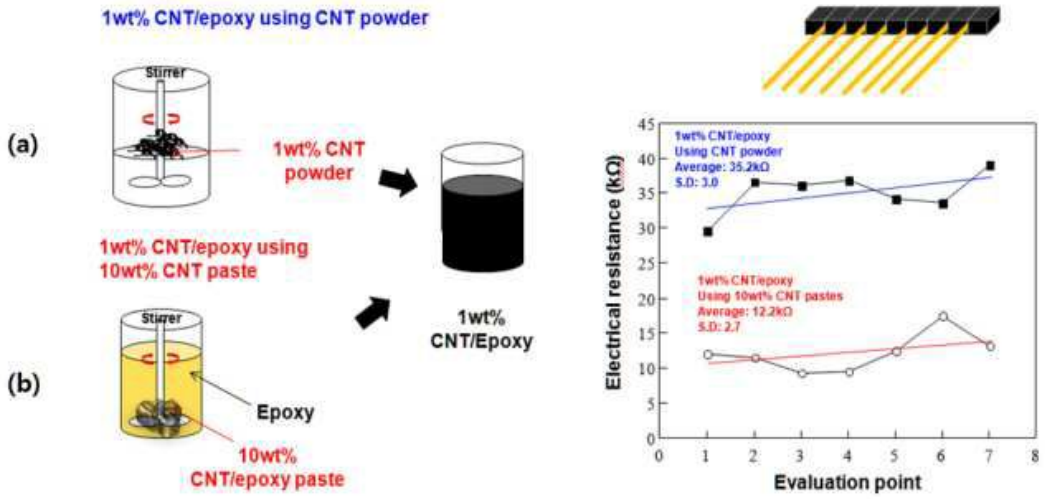
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브를 함유한 나노복합재료 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 탄소나노튜브를 함유한 나노복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기용매, 비스페롤 A 타입 에폭시 수지 및 탄소나노튜브를 함유하는 안정하게 분산된 고함량의 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 제조된 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 포함하는 나노복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 상기 나노복합재료는 우수한 기계적 물성 및 전기전도성을 구현할 수 있어, 산업계 전반에 두루 적용이 가능할 것으로 기대된다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**왕작가**

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 학생생활관

**최진영**

경상남도 양산시 원동면 삘등안길 64-1

**신평수**

전라남도 고흥군 고흥읍 봉동주공길 37-5 (남계주공아파트) 104-806

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A2058093

부처명 교육부

연구관리전문기관 경상대학교 산학협력단

연구사업명 이공분야기초연구사업>일반연구자지원사업

연구과제명 자체-손상감지가 가능한 나노 Filler 함유 Smart Paste 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

탄소나노튜브를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하는 단계;

상기 현탁액을 액상의 비스페놀 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 초음파 분산 및 교반 분산하여 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브 페이스트를 열경화성 수지에 분산하여 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 점도가 25℃에서 100,000 내지 300,000 cps(centipoise)인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지는 유리전이온도가 60 내지 100 ℃인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지는 점도가 25℃에서 5,000 내지 300,000 cps(centipoise)인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 유기용매는 아세톤, 에탄올, 핵산 또는 이들의 혼합용매인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽, 단일벽 또는 이들이 혼합된 탄소나노튜브인 것으로, 상기 탄소나노튜브의 직경은 10 내지 30 nm이고, 길이는 100nm 내지 1 ㎛ 인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물은 상기 탄소나노튜브 페이스트 5 내지 15 중량% 및 상기 열경화성 수지 85 내지 95 중량%를 함유하는 것인 나노복합재료의 제조방법.

### 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 열경화성 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합

된 수지인 나노복합재료의 제조방법.

**청구항 10**

제 8항에 있어서,

상기 열경화성 수지 조성물은 경화제, 경화촉진제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 나노복합재료의 제조방법.

**청구항 11**

제 1항, 제 4항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 나노복합재료의 제조방법을 이용하여 제조된 나노복합재료.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브를 함유한 나노복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안정하게 분산된 고함량의 탄소나노튜브 페이스트를 이용한 나노복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 탄소나노튜브(이하, CNT라고도 줄임)는 나노테크놀로지의 유력한 소재로서, 광범위한 분야에서 응용의 가능성이 검토되고 있다. 그 용도로서는 트랜지스터나, 현미경용 프로브 등과 같이 단독의 CNT 그 자체를 사용하는 방법과, 전자방출전극, 연료전지용 전극, 또는 CNT를 분산시킨 도전성 복합체 등과 같이, 다수의 CNT를 합쳐서 벌크로서 사용하는 방법으로 크게 구별된다. 단독의 CNT를 사용하는 경우, CNT를 용매 중에 가하여 이것에 초음파를 조사한 후, 전기영동 등으로 단일하게 분산되고 있는 CNT만을 추출하는 방법 등이 사용되고 있으며, 벌크에서 사용하는 경우, 도전성 복합체에서는 매트릭스재가 되는 폴리머 등에 양호하게 분산시킬 필요가 있다.

[0003] 그러나, 일반적으로 CNT는 분산되기 어렵다는 문제가 있어, 통상의 복합체에서는 CNT의 분산이 불완전한 채 사용되고 있기 때문에, 충분히 CNT의 성능을 발현시키고 있다고는 말하기 어렵다. 또한, 이 문제는 CNT의 각종 응용을 어렵게 하는 것으로도 연결된다. 이 때문에 CNT의 표면 개질, 표면 화학 수식 등에 의해 분산성을 향상시키는 방법이 다양하게 검토되고 있다. 이러한 CNT를 분산시키는 방법으로서, 코일형상 구조를 가지는 폴리((m-페닐렌비닐렌)-co-(디옥톡시-p-페닐렌비닐렌))을 CNT 표면에 부착시키는 방법(특허문헌 1 참조)이 제안되어 있다. 여기서는, 유기 용매 중에 CNT를 고립하여 분산시키는 것이 가능하며, CNT 1개에 폴리머가 부착되어 있는 모습을 나타내고 있지만, 한번 어느 정도까지 분산된 후에 응집이 일어나고, 침전물로서 CNT를 포집한다는 것이며, 장기적으로 CNT를 분산시킨 상태로 보존할 수 있는 것은 아니었다.

[0004] 상기 문제점을 해결하는 방법으로서, 폴리비닐피롤리돈에 의해 CNT를 아미드계 극성 유기 용매 중에 분산시키는 방법(특허문헌 2 참조), 알코올계 유기 용매 중에 분산시키는 방법(특허문헌 3 참조)이 제안되어 있다. 또한, CNT의 분산제로서 고분기 폴리머에 주목한 방법(특허문헌 4 참조)도 제안되어 있다.

[0005] 그러나, 상기 서술한 분산 방법은 CNT의 재 응집 현상이 발생되어, 안정적인 분산이 어려우며, 고분기 폴리머를 분산제로서 사용한 특허문헌 4의 기술에서는, 장기적으로 CNT의 고립 분산 상태를 유지하기 위해서는, 기계적인 처리 외에 열처리도 필요하며, 상기 고분기 폴리머의 합성 수율이 낮다는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 또한, CNT를 브롬, 칼륨, 물, 질산이나 황산으로 도핑하는 것(비특허문헌 1 참조)이나, 전기적 성질 및 기계적 성질을 개선하기 위한 수법으로서, 염화티오닐로 도핑하는 것(비특허문헌 2 참조)으로, 도전성을 향상시킬 수 있는 것이 알려져 있다.

[0007] 본 발명자들은 탄소나노튜브를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하고, 이를 비스페놀 A 타입 에폭시 수지에 균일하게 분산시킨 탄소나노튜브 페이스트를 제조하고 이를 이용함으로써, 기계적인 물성이 강화되고, 전기전도성 및 내열성이 우수한 나노복합재료 및 이의 제조방법을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-44216호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-162877호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-24522호

(특허문헌 0004) 국제공개 제2008/139839호

### 비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Lee et al, Nature 388,6639, p255(1997)

(비특허문헌 0002) U. Dettlaff-Weglikowska et al, J. AM. CHEM. SOC., VOL 127, No 14, p5125(2005)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 유기용매, 비스페롤 A 타입 에폭시 수지 및 탄소나노튜브를 함유하는 안정하게 분산된 고함량의 탄소나노튜브 페이스트를 이용한 나노복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음과 같은 해결 수단에 의하여 구현된다.

[0012] 본 발명은 탄소나노튜브를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액을 액상의 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 초음파 분산 및 교반 분산하여 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브 페이스트를 열경화성 수지에 분산하여 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 를 포함하는 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 탄소나노튜브 5 내지 15 중량% 및 비스페롤 A 타입 에폭시 수지 85 내지 95 중량%를 함유할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 점도가 25℃에서 100,000 내지 500,000 cps(centipoise)일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 비스페롤 A 타입 에폭시 수지는 유리전이온도가 60 내지 100 ℃인 수지일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 비스페롤 A 타입 에폭시 수지는 점도가 25℃에서 5,000 내지 300,000 cps(centipoise)일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 유기용매는 아세톤, 에탄올, 핵산 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 탄소나노튜브는 다중벽, 단일벽 또는 이들이 혼합된 탄소나노튜브인 것으로, 상기 탄소나노튜브의 직경은 10 내지 30 nm이고, 길이는 100nm 내지 1 ㎛ 일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물은 상기 탄소나노튜브 페이스트 5 내지 15 중량% 및 상기 열경화성 수지 85 내지 95 중량%를 함유될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 열경화성 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합된 수지일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 열경화성 수지 조성물은 경화제, 경화촉진제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명은 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용한 나노복합재료의 제조방법을 이용하여 제조된 나노복합재료를 제공한다.

## 발명의 효과

[0023] 본 발명은 탄소나노튜브를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 액상의 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 분산하여 제조된 탄소나노튜브 페이스트를 이용함으로써, 비산성을 대폭적으로 감소시킬 수 있으며, 이론상의 CNT 함량으로 정량공급이 가능하다.

[0024] 또한 상기 탄소나노튜브 페이스트는 젖음성이 뛰어나고, 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 의해 점착 강도가 증진된 나노복합재료를 제조할 수 있다.

[0025] 상기 균일하게 탄소나노튜브가 분산된 탄소나노튜브 페이스트를 열경화성 수지에 분산하여 제조된 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 이용하여 나노복합재료를 제조할 수 있다. 이때, 상기 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 이용한 나노복합재료는  균일하게 분산된 탄소나노튜브에 의하여 우수한 전기전도성 및 내열성을 가지며, 강성, 인장강도, 압축강도 및 굴곡강도를 강화시킬 수 있으며, 장기간 보존 후에도 초기와 동일한 효과를 구현할 수 있다는 장점을 가진다.

[0026] 따라서 본 발명에 따른 고함량으로 균일하게 분산된 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 나노복합재료를 제조한다면, 고르게 분산된 탄소나노튜브로 인하여 전기적 전하의 이동이 안정적이기 때문에 전기전도성이 우수하고, 기계적 물성이 향상된 나노복합재료를 간단하면서도 경제적으로 제조가 가능하여 산업계 전반에 두루 적용이 가능할 것으로 기대된다.

## 도면의 간단한 설명

[0027] 도1은 (a) 실시예 1과 (b) 비교예 1의 분산성을 확인하기 위한 전기저항을 측정한 그래프이며,

도2는  (a) 실시예 1과 (b) 비교예 1의 방법으로 제조된 나노복합재료의 인장강도를 확인한 그래프이며,

도3은 (a) 실시예 1과 (b) 비교예 1의 방법으로 제조된 나노복합재료의 굴곡강도를 확인한 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 출원인은 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 용어를 하기와 같이 정의한다.

[0030] “안정한 분산”은 균일한 분산을 통해 응집 또는 침전이 발생되지 않은 분산 상태를 의미한다.

[0031] “고립 분산”은 CNT가 상호 응집력에 의해 덩어리 형상이나 다발 형상 또는 끈 형상이 되지 않고, CNT 입자 각각이 흩어져 균일하게 분산되어 있는 상태를 의미한다.

[0032] “페이스트”는 고체와 액체의 중간 굳기를 갖는 상태를 포괄하는 의미로, 예를 들어 점착성 또는 접착성을 갖는 혼합물 반죽일 수 있다.

[0033] 이하에, 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 함유한 나노복합재료 및 이의 제조방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명은 탄소나노튜브를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액을 액상의 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 분산하여 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브 페이스트를 열경화성 수지에 분산하여 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 제조하는 단계; 를 포함하는 나노복합재료의 제조방법을 포함한다.

[0035] 상기 탄소나노튜브 및 비스페롤 A 타입 에폭시 수지를 포함하는 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용한다면, CNT 자체의 비산정도를 극단적으로 낮출 수 있어, 인체에 대한 안전성이 향상되는 동시에 취급성이 현저히 향상되어 취급현장에서의 작업환경을 개선할 수 있다.

[0036] 이때, 상기 탄소나노튜브는 흑연, 다이아몬드, 무정형 탄소 및 풀러렌 외에 원소성 탄소의 또 다른 변형체로, 원통형, 스크롤(scroll)형, 멀티스크롤(multiscroll)형, 한 면이 막히거나 양면이 뚫린 원뿔형 컵들로 이루어진

포개진 컵(cup-stacked)형, 또는 양파형 구조일 수 있으며, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT) 또는 이들이 혼합된 탄소나노튜브 일 수 있으며, 바람직하게는 원통형, 스크롤형, 멀티 스크롤형, 포개진 컵형의 다중벽 탄소 나노튜브 또는 이들이 혼합된 탄소나노튜브인 것으로, 상기 탄소나노튜브의 직경은 10 내지 30 nm이고, 길이는 100 nm 내지 1 ㎛ 일 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다. 또한 상기 탄소나노튜브 이외 나노사이즈의 입자크기를 가지는 탄소나노섬유, 그라펜, 그라펜 플레이트로 대체하여 동일한 효과를 구현할 수 있다.

[0037] 상기 탄소나노튜브(CNT)를 유기용매에 현탁하여 현탁액을 제조하는 단계에서는 CNT의 균일한 분산이 이루어 질 수 있도록 기계적 처리인 임펠러 교반, 볼밀 분산, 비즈밀 분산, 제트밀 분산 또는 버스형이나 프로브형의 소니케이터를 사용하는 초음파 분산을 이용할 수 있다. 이때, 간편한 공정을 위하여 임펠러 교반이 바람직 할 수 있다.

[0038] 이때, 상기 임펠러 교반은 탄소나노튜브의 비산을 최소화하기 위하여 300 내지 600 rpm의 범위의 저속교반으로 상온에서 진행되는 것이 바람직하며, 교반 시간은 탄소나노튜브의 함량 또는 용매의 종류에 따라 적절하게 조절될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간이 좋다.

[0039] 또한 본 발명은 상기 현탁액을 액상의 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 초음파 분산, 교반 분산 또는 이들의 혼합 분산방법으로 분산하여 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 초음파 분산은 CNT의 고립 분산의 비율을 보다 향상시키기 위하여, 1분 내지 10시간 동안 50% amplitube 조건에서 분산처리가 수행될 수 있으며, 바람직하게는 30분 내지 180분 동안 수행될 수 있으나, 상기 분산 처리 시간은 이에 한정되지 않는다. 또한 상기 교반 분산은 임펠러 교반, 볼밀 분산, 비즈밀 분산 또는 제트밀 분산을 이용한 분산일 수 있다. 이때, 상기 분산은 초음파 분산과 동시에 또 다른 기계적 처리를 수행하는 것이 바람직하며, 고립 분산의 비율을 보다 향상시키기 위하여 500 내지 2000 rpm의 범위의 고속 임펠러 교반과 함께 수행되는 것이 바람직하다. 이때, 고함량의 상기 탄소나노튜브의 원활한 분산을 위하여 상기 현탁액을 액상의 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 투입한 후 혼합시, 공정온도를 60 내지 100 ℃로 조절하는 것이 바람직하다.

[0040] 또한 상기 현탁액에 첨가된 유기용매는 상기 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여, 100 내지 500 중량부로 혼합될 수 있으나, 상기 공정온도에서 모두 제거될 수 있으며, 상기 유기용매의 완벽한 제거를 위한 측면에서, 유기용매의 건조 단계를 추가로 수행될 수 있다.

[0041] 이때 상기 유기용매는 CNT에 친화성이 있는 유기용매라면 이에 한정되지 않으나, 바람직하게는 아세톤, 에탄올, 핵산 또는 이들의 혼합용매인 것이 좋다. 상기 유기용매에 상기 탄소나노튜브(CNT)를 현탁시켜 현탁액을 제조하는 것은 탄소나노튜브(CNT)와 비스페롤 A 타입 에폭시 수지와 친화성이 있는 유기용매를 이용하여 CNT를 습윤시켜 비스페롤 A 타입 에폭시 수지에 균일하게 분산되는 것을 돕는다.

[0042] 본 발명에 따른 상기 탄소나노튜브 페이스트는 추가적인 화합물 또는 부가적인 공정이 수행되지 않아도 균일하게 분산된 페이스트 상태를 유지할 수 있어 분산을 위한 처리 시간을 단축 할 수 있는 장점을 가진다.

[0043] 상기 탄소나노튜브 페이스트는 CNT의 비산성을 대폭적으로 감소시키고, CNT의 로스를 줄여, 상기 나노복합재료의 제조시, 이론상의 CNT 함량으로 정량공급이 가능하므로 CNT의 정량공급을 필요로 하는 다양한 공정에서 현저한 정량정밀도를 확보 할 수 있다.

[0044] 상기 탄소나노튜브 페이스트는 기존 CNT 분말에 비해 추가로 혼용될 수 있는 탄소계 첨가제 등에 대하여 젖음성이 비약적으로 향상되어, 상기 나노복합재료 제조시 추가로 혼용되는 탄소계 첨가제 또는 유기용매에 빠르고, 균일하게 분산될 수 있어, 상기 CNT를 함유하는 나노복합재료 제조시의 분산시간을 단축시킬 수 있다.

[0045] 상기 탄소나노튜브 페이스트는 전체 중량을 기준으로, 탄소나노튜브 5 내지 15 중량%로 함유되는 것이 바람직하다. 고함량의 상기 탄소나노튜브 페이스트는 균일하게 분산된 상태로, 소량 배합하여 사용하는 것으로도 CNT를 함유하는 나노복합재료에 필요한 CNT 배합량을 정밀하게 조절 할 수 있어 좋다. 또한 상기 탄소나노튜브의 함량 범위 내로 함유될 경우, CNT의 비산성, 분산성 및 취급성이 현저히 향상되는 동시에 본 발명에서 구현하고자 하는 효과인 우수한 전기 전도성 및 높은 기계적 강도를 구현할 수 있어 바람직하다.

[0046] 상기 탄소나노튜브 페이스트 전체 중량을 기준으로, 상기 비스페롤 A 타입 에폭시 수지는 85 내지 90 중량%로 함유될 수 있으며, 이는 접촉저항을 효과적으로 낮출 수 있어 고전도성 물질에 효과적이며, 전자파 차폐와 흡수능에도 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 이때, 상기 비스페롤 A 타입 에폭시 수지를 상기 범위 내로 사용할 경우, 기재에 대한 우수한 밀착력을 나타낼 수 있으며, 본 발명에 따른 점도 범위를 유지시킬 수 있다. 또한 추가적인 탄소계 첨가제에 대한 젖음성이 비약적으로 개선되어, 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물에서의 CNT

분산을 위한 분산 시간을 단축시킬 수 있는 동시에 균일한 고립 분산이 가능하여, 안정적으로 높은 도전성과 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[0047] 상기 탄소나노튜브 페이스트는 비스페놀 A 타입 에폭시 수지를 포함함으로써, 점착 강도가 증진되어 우수한 나노복합재료를 제조할 수 있으며, 휘발성이 높은 유리전이온도가 60 내지 100 ℃인 비스페놀 A 타입 에폭시 수지를 사용함으로써, 페이스트 상태로 균일하게 분산되어 있는 상태를 장기간 유지할 수 있다. 따라서 상기 탄소나노튜브 페이스트는 이러한 장기 보관 안정성을 가지므로, 장기간 보관 후에도 동일한 효과를 구현할 수 있다는 장점을 가진다.

[0048] 또한 상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지에 탄소나노튜브를 분산시킴으로써, 상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지의 유리전이온도를 기존 대비 10 내지 30 %까지 향상시킬 수 있어, 이를 채용하는 나노복합재료의 열안정성을 보다 향상시킬 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[0049] 이때, 상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지는 점도가 25℃에서 5,000 내지 300,000 cps(centipoise, TEST METHOD-KD-AS-005)인 비결정성 액상수지일 수 있으며, 상기 점도 범위를 충족하는 상용품을 사용하거나 당업자에게 잘 알려진 방법으로 직접 합성한 비스페놀 A 타입 에폭시 수지 일 수 있다. 이때, 상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지의 구체적인 일예로는, YD-128SH(국도화학 제품), YD-128SM(국도화학 제품), YD-128S(국도화학 제품), YD-128H(국도화학 제품), YD-128M(국도화학 제품), YD-128A(국도화학 제품), YD-128(국도화학 제품), YD-127(국도화학 제품) 또는 이들의 혼합 수지일 수 있으며, 점착 강도 및 열안정성을 향상시키기 위한 측면에서 액상 노볼락 수지인 것이 바람직하다. 상기 비스페놀 A 타입 에폭시 수지의 구체적인 일예로는 국도화학의 YD-128 또는 YD-114일 수 있고, 비스페놀 F 타입은 YDF-175, 노블락 에폭시는 YDPN 타입 액상 수지의 경우 가능하다. 가장 좋은 효과를 얻을 수 있는 것은 비스페놀 A 타입이 적합하다.

[0050] 상기 탄소나노튜브 페이스트는 점도가 25℃에서 100,000 내지 300,000 cps(centipoise)인 페이스트 상태일 수 있다. 이때, 상기 탄소나노튜브 페이스트의 점도가 상기 범위를 벗어나는 경우, 이를 이용한 나노복합재료 제조시 CNT의 도포가 치밀하게 형성되지 못하거나, 균열이 발생할 수 있으며, 저장안정성이 떨어지게 되어 바람직하지 않다.

[0051] 또한 본 발명에 따른 상기 탄소나노튜브 페이스트를 열경화성 수지에 분산하여 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 제조할 수 있다. 이때, 상기 열경화성 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합된 수지일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물은 상기 탄소나노튜브 페이스트 10 중량% 및 상기 열경화성 수지 90 중량%로 함유될 수 있으며, 탄소나노튜브의 함량에 따라 적절하게 조절 될 수 있다.

[0053] 상기 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물은 추가로 탄소계 첨가제가 혼용될 수 있다, 이때, 상기 탄소계 첨가제는 상기 유기용매에 가용인 범용의 합성 수지, 경화제, 가교제, 경화촉진제, 레벨링제, 분산제 또는 폴리머일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 범용의 합성 수지의 구체적인 예로는, PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), EVA(에틸렌-아세트산비닐 공중합체), EEA(에틸렌-아크릴산에틸 공중합체) 등의 폴리올레핀계 수지; PS(폴리스티렌), HIPS(하이 임팩트 폴리스티렌), AS(아크릴로니트릴-스티렌 공중합체), ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체), MS(메타크릴산메틸-스티렌 공중합체) 등의 폴리스티렌계 수지; 폴리카보네이트 수지; 염화비닐 수지; 폴리아미드 수지; 폴리이미드 수지; PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 등의 (메타)아크릴수지; PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, PLA(폴리락트산), 폴리-3-히드록시부티르산, 폴리카프로락톤, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트/아디페이트 등의 폴리에스테르 수지; 폴리페닐렌에테르 수지; 변성 폴리페닐렌에테르 수지; 폴리아세탈 수지; 폴리술폰 수지; 폴리페닐렌설파이드 수지; 폴리비닐알코올 수지; 폴리글루콜산; 변성 전분; 아세트산셀룰로오스, 3아세트산셀룰로오스; 키틴, 키토산; 리그닌 등의 열가소성 수지; 페놀 수지; 요소 수지; 멜라민 수지; 불포화 폴리에스테르 수지; 폴리우레탄 수지; 에폭시 수지 또는 이들의 혼합 수지 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 또한 상기 범용의 합성 수지는 경화제를 사용하여 경화반응을 진행시킬 수 있으며, 상기 경화반응을 일으킬 수 있는 경화제는 에폭시기와 반응할 수 있는 활성기를 갖는 화합물이면 제한되지 않는다. 구체적인 예로는, 아민계 경화제로서 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 헥사메틸렌디아민, m-크실릴렌디아민과 같은 지방족 아민류, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디에틸디페닐메탄, 디아미노디에틸디페닐

술폰 등의 방향족 아민류, 벤질디메틸아민, 테트라메틸구아니딘, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 제3 아민류, 또한 디시안디아미드와 같은 염기성 활성 수소 화합물이나, 아디프산 디히드라지드 등의 유기산 디히드라지드, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류와 산 무수물계 경화제로서 폴리아디프산 무수물, 폴리(에틸옥타데칸디오산)무수물, 폴리세박산 무수물 등의 지방족 산 무수물, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸시클로헥센디카르복실산 무수물 등의 지환식 산 무수물, 무수 프탈산, 무수 트리메트산, 무수 피로멜리트산, 글리세롤트리스트리멜리테이트 등의 방향족 산 무수물, 무수 헤트산, 테트라브로모 무수 프탈산 등의 할로겐계 산 무수물 및 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 경화제일 수 있으며, 상기 열경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 10 중량부로 함유되는 것이 바람직하게, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부일 경우, 상기 나노복합재료의 경화성 또는 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 경화반응을 촉진하기 위한 경화촉진제가 추가로 혼용될 있다. 이의 구체적인 예로는, 에틸트리페닐 포스포늄 아세테이트, 에틸트리페닐 포스포늄 아세테이트-아세트산 착물, 트리에틸아민, 메틸 디에탄올아민, 벤질디메틸아민, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸 또는 벤즈이미다졸일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다. 이때, 상기 경화촉진제는 상기 열경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 0.001 내지 1 중량부로 함유되는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 가교제는 멜라민계, 치환 요소계, 또는 그들의 폴리머계일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 이의 구체적인 예로는, 메톡시메틸화글리콜우릴, 부톡시메틸화글리콜우릴, 메틸올화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메틸올화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 메틸올화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메틸올화요소, 메톡시메틸화티오요소, 부톡시메틸화티오요소, 메틸올화티오요소 등의 화합물, 및 이들 화합물의 축합체일 수 있다.

[0056] 또한 상기 가교 반응을 촉진하기 위한 가교촉진제로서, 구체적인 일예로, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 피리디늄p-톨루엔술폰산, 살리실산, 술포사리실산, 구연산, 벤조산, 히드록시벤조산, 나프탈렌카르복실산 등의 산성 화합물, 및/또는 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에논, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 유기 술폰산알킬에스테르 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 상기 나노복합재료는 가열과 압력을 부여하면서, 가열 경화시킬 수 있다. 이러한 가열 경화 방법에는 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 버깅 성형법, 랩핑 테이프법 및 내압 성형법 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명은 상기 기재된 제조방법에 의해 제조된 나노복합재료를 제공하며, 이는 정밀하게 개량된 일정한 함량의 탄소나노튜브가 균일하게 도포되어, 기계적 물성인 강성, 인장강도, 압축강도 및 굴곡강도를 강화시킬 수 있으며, 우수한 전기전도성을 가질 수 있다.

[0059] 또한 상기 나노복합재료는 본 발명에 따른 탄소나노튜브 페이스트를 이용함으로써, 균일하게 분산된 탄소나노튜브를 일정한 함량으로 고르게 도포할 수 있어 균일한 응력 전달이 가능하다.

[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0061] (실시예1)

[0062] 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 이용한 나노복합재료의 제조방법

[0063] 탄소나노튜브(CM95, 한화나노텍) 50 g을 아세톤 100g에 첨가하고, 소니케이션 과정을 1시간 동안 가진다. 이후 30 분동안 500 rpm으로 교반 분산시켜 현탁액을 제조하였다. 상기 현탁액을 국도화학의 YD-128 수지 500g 에 10 분 간격으로 150g 을 첨가하고, 반응물의 온도를 100 ℃ 로 올려 반응물의 점도를 1000 cps로 조절하였다. 상기 반응물을 60 분 동안 50% amplitube 조건의 초음파 분산 및 1000 rpm의 교반 분산을 진행하고, 반응물의 온도를 상온(25 ℃)으로 하온 하여 탄소나노튜브 페이스트를 제조하였다.

[0064] 탄소나노튜브 페이스트를 10g 덜어내어 YD-128(비스페놀 A 타입 에폭시 수지, 국도화학) 90 g에 넣고 교반과정을 500 rpm에서 1 시간 진행하여 인장, 굴곡 시편을 제조하였다.

[0065] 상기 제조방법으로 제조된 나노복합재료에 대해서 하기와 같은 물성을 평가하였다.

[0066] 1. 인장강도

[0067] 실시예1 로부터 제조된 나노복합재료에 대해서, 로이드 UTM을 이용하여 ASTM D638 규격에 의거하여 인장강도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도2에 나타내었다.

[0068] 2. 굴곡강도

[0069] 실시예1 로부터 제조된 나노복합재료에 대해서, 로이드 UTM을 이용하여 ASTM D790 규격에 의거하여 인장강도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도3에 나타내었다.

[0070] 3. 전기저항

[0071] 제조된 복합체로 10cm×10cm 시편을 제작한 후 4-point probe 표면저항 측정기(표면저항측정기, 다솔이엔지)로 표면저항을 측정하고 평균값을 이용하여 전기저항 분석 결과를 하기 표 1 및 도1에 나타내었다.

[0072] (비교예1)

[0073] 미분의 탄소나노튜브를 이용한 나노복합재료의 제조방법

[0074] 실시예1에서 사용된 탄소나노튜브 페이스트 대신, 파우더 상태의 CNT(CM95, 한화나노텍)를 사용하여 일반적인 비스페놀 A 에폭시 수지에 넣어 500rpm 조건에서 1시간 교반과정을 가지고 나노복합재료를 제조하였다.

[0075] 상기 제조방법으로 제조된 나노복합재료에 대해서 실시예1에서와 같은 물성을 평가하여, 하기 표 1에 기재하였다.

*표 1*

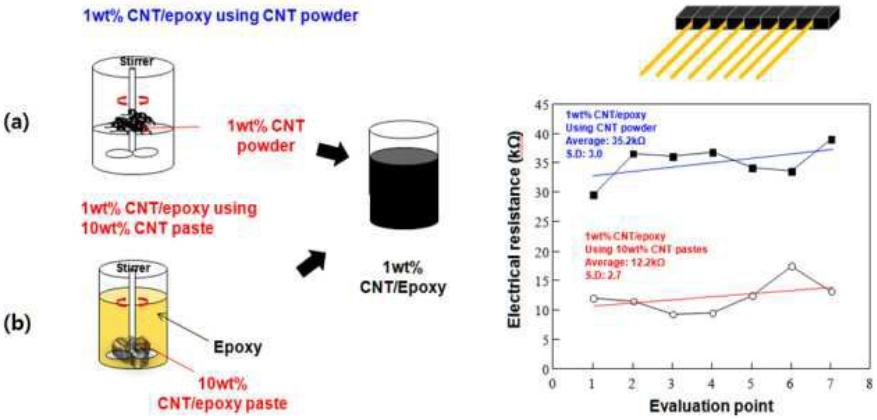
[0076]

| | 인장강도[MPa] | 굴곡강도[MPa] | 전기저항[kΩ] |
|---|---|---|---|
| 실시예1 | 137 (2.6) | 145 (17.7) | 12.2 |
| 비교예1 | 133.6 (21.5) | 125 (40.1) | 35.2 |

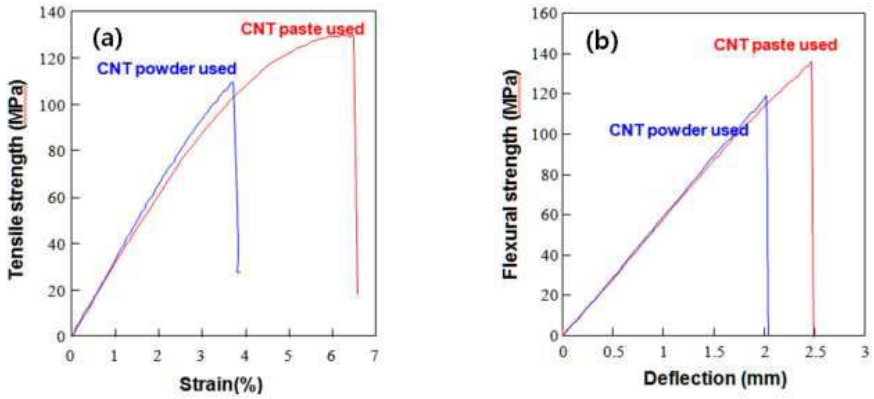
[0077] 그 결과, 본 발명에 따른 나노복합재료용 열경화성 수지 조성물을 이용하여 나노복합재료를 제조할 경우, 미분의 탄소나노튜브를 사용하였을 경우보다 인장강도 및 굴곡강도와 같은 나노복합재료의 기계적인 강도가 월등히 증가됨을 확인할 수 있었으며, 전기저항이 낮아 우수한 전기전도도를 가짐을 확인할 수 있었다(표1 및 도1 내지 도2 참조).

## 도면

### 도면1


1wt% CNT/epoxy using CNT powder
Stirrer
(a)
1wt% CNT
powder
1wt% CNT/epoxy using
10wt% CNT paste
1wt%
CNT/Epoxy
Stirrer
(b)
Epoxy
10wt%
CNT/epoxy paste
1wt% CNT/epoxy
Using CNT powder
Average: 35.2kΩ
S.D: 3.0
1wt% CNT/epoxy
Using 10wt% CNT pastes
Average: 12.2kΩ
S.D: 2.7
Electrical resistance (kΩ)
Evaluation point

### 도면2


(a)
CNT paste used
CNT powder used
Tensile strength (MPa)
Strain(%)
(b)
CNT paste used
CNT powder used
Flexural strength (MPa)
Deflection (mm)