(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0007106
(43) 공개일자 2012년01월20일

(51) Int. Cl.
*B82B 3/00* (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0067672
(22) 출원일자 2010년07월14일
심사청구일자 2011년08월05일

(71) 출원인
**세종대학교산학협력단**
서울 광진구 군자동 98 세종대학교
(72) 발명자
**서영수**
서울특별시 노원구 덕릉로 459-21, 122동 701호 (상계동, 상계주공아파트)
**정우람**
서울특별시 광진구 광나루로17길 14-4 (군자동)
**최진혁**
충청남도 서산시 동서2로 15, 101동 801호 (석림동, 석림한성필하우스)
(74) 대리인
**특허법인엠에이피에스**

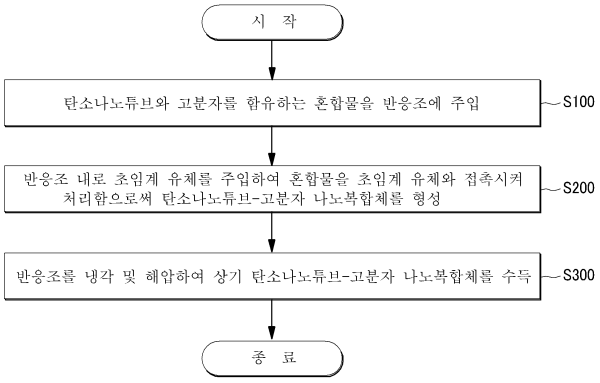
전체 청구항 수 : 총 13 항

# (54) 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 및 그의 제조 방법

## (57) 요 약

본원은, 초임계 유체를 이용하여 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 고분자 내에 탄소나노튜브를 분산하여 고분산 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제조하는 방법 및 이에 의한 탄소나노튜브-고분자 나노복합체에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0086353
부처명 교과부, 연구재단
연구관리전문기관
연구사업명 기초연구사업
연구과제명 플렉서블 투명 1-2차원 탄소나노소재의 밴드갭 엔지니어링 및 유기반도체 적용 연구
기여율
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2009년 09월 01일 ~ 2012년 08월 31일

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물을 초임계 유체와 접촉시켜 상기 탄소나노튜브 표면을 상기 고분자로 코팅하여 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것을 포함하는, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

탄소나노튜브와 고분자를 함유하는 혼합물을 반응조에 주입하고;

상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하여 상기 혼합물을 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리함으로써 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 형성하고;

상기 반응조를 냉각 및 해압하여 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것:

을 포함하는, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 유체가 초임계 용매와 보조용매를 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 초임계 용매가 초임계 이산화탄소, 초임계 에탄, 초임계 에틸렌, 초임계 프로판, 초임계 프로필렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 5**

제 3 항에 있어서,

상기 보조 용매는 상기 고분자와 상용성을 가지는 용매를 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 6**

제 3 항에 있어서,

상기 초임계 유체가 계면활성제를 추가 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 7**

제 3 항에 있어서,

상기 초임계 유체가 계면활성제를 추가 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 반응조의 온도는 30℃ 내지 300℃이고 압력은 40 기압 내지 200 기압인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 유체와 상기 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물의 접촉 시간이 0.1 시간 이상인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 10**

제 2 항에 있어서,

상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은, 상기 초임계 유체를 상기 반응조 내로 연속적으로 또는 주기적으로 주입하면서 동시에 상기 반응조로부터 상기 초임계 유체를 일정량 연속적으로 또는 주기적으로 배출하는 것을 포함하는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 11**

제 2 항에 있어서,

상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은 회분식(batch type)으로 수행되는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법.

**청구항 12**

탄소나노튜브-고분자 나노복합체로서,

상기 탄소나노튜브 표면에 상기 고분자가 코팅되어 있는 것인, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본원은, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체, 및 초임계 유체를 이용하여 탄소나노튜브를 절단하거나 표면을 화학처리하지 않고 고분자 내에 탄소나노튜브를 고도로 분산하여 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 탄소나노튜브는 우수한 전기/전자적인 특성, 낮은 열팽창성, 높은 열전도성, 매우 높은 기계적 강도 등을 가지고 있어 다양한 분야에 적용 중에 있다. 특히, 고분자 기재 내에 분산하여 전자파 차폐 혹은 정전기 방지 등의 효과를 갖는 나노복합체나 정전 도장용 고분자 컴파운드 등의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 압출기나 혼합기를 이용하여 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 만들 때 보통 스크류 방식으로 용융 고분자에 탄소나노튜브를 혼합하는데, 이 경우 탄소나노튜브의 분산도를 높이기 위해 즉, 반데르바알스 힘 등으로 결합되어 있는 탄소나노튜브 사이로 고분자가 보다 많이 침투하기 위해서 공정 온도를 상승시키거나 혼합 시간을 증가하는 등 공정 변수를 조절하려는 시도가 이루어지고 있다. 하지만 현재까지 개발된 방법으로는 탄소나노튜브의 분산도는, 나노복합체의 전기적 특성면에서 볼 때, 아직 이론적인 값에는 크게 못 미치는 결과를 얻고 있다. 또한 탄소나노튜브의 분산성 향상에는 도움이 되지 못하나 탄소나노튜브의 길이를 감소시키어 공정을 개선하려는 시도가 있다. 이 경우 원하는 전기전도성을 얻기 위해서는 탄소나노튜브의 투입량을 오히려 증가시켜야 하는 문제가 있다.

[0004] 탄소나노튜브의 표면처리 방법에 의하여 분산도를 높이는 방법으로서 탄소나노튜브의 표면을 공유결합적 방법이나 비공유결합적 방법으로 표면처리하는 방법이 있다. 공유결합적 방법은 탄소나노튜브의 표면을 산화시켜 고분자 기재와 상용성이 있는 물질을 화학적으로 결합시키는 표면처리방법이나 공정단가가 높고 탄소나노튜브의 고유한 전기전도성이 감소될 가능성이 높다. 또한 비공유결합적 방법은 탄소나노튜브와 고분자 기재에 동시에 상용성이 있는 물질로 탄소나노튜브를 감싸는 방식으로 역시 처리 방법이 고가이고 고온에서 안정성에 문제가 있다는 단점이 있다. 더욱이 상기 두 가지 방법은 모두 탄소나노튜브를 표면처리할 때 탄소나노튜브가 고분산된 상태를 유지하고 있어야 효율적인 표면처리가 가능하다는 단점을 가지고 있다. 즉 용액 중에서의 탄소나노튜브의 고분산 기술의 개발이 선행되어야 한다.

[0005] 이에, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 고분산된 나노복합체를 개발하기 위해서는 탄소나노튜브의 화학적, 구조적 결함을 최소화하는 새로운 정제 및/또는 분산 기술의 개발이 요구되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명자는 탄소나노튜브의 결함을 유발하는 표면처리나 산처리 등을 거치지 않고, 특수한 계면활성제나 고분자를 사용하지 않고 탄소나노튜브의 우수한 특성을 그대로 유지하면서 고분자 내에 탄소나노튜브를 분산하여 고분산 탄소나노튜브-고분자 나노복합 재료를 제조하는 방법에 대한 연구를 통하여 본원을 완성하였다.

[0007] 이에, 본원은, 초임계 유체를 이용하여 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 고분자 내에 탄소나노튜브를 분산하여 고분산 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제조하는 방법 및 이에 의한 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본원의 제 1 측면은, 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물을 초임계 유체와 접촉시켜 상기 탄소나노튜브 표면을 상기 고분자로 코팅하여 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것을 포함하는, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법을 제공한다.

[0010] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법은, 탄소나노튜브와 고분자를 함유하는 혼합물을 반응조에 주입하고; 상기 반응조 내로 초임계 유체를 주입하여 상기 혼합물을 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리함으로써 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 형성하고; 상기 반응조를 냉각 및 해압하여 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것:을 포함할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은, 상기 초임계 유체를 상기 반응조 내로 연속적으로 또는 주기적으로 주입하

면서 동시에 상기 반응조로부터 상기 초임계 유체를 일정량 연속적으로 또는 주기적으로 배출하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은 회분식(batch type)으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 예시적 구현예에 있어서, 상기 초임계 유체가 초임계 용매와 보조용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 초임계 용매는 초임계 이산화탄소, 초임계 에탄, 초임계 에틸렌, 초임계 프로판, 초임계 프로필렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 보조 용매는 상기 고분자와 상용성을 가지는 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 예시적 구현예에 있어서, 상기 초임계 용매와 보조용매에 추가하여 계면활성제를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled CNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-Walled CNT), 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled CNT), 또는 얇은 다중벽 나노튜브(Thin Multi-Walled CNT)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 예시적 구현예에 있어서, 상기 반응조의 온도는 30℃ 내지 300℃이고 압력은 40 기압 내지 200 기압일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 예시적 구현예에 있어서, 상기 초임계 유체와 상기 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물의 접촉 시간이 0.1 시간 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 제 2 측면은, 탄소나노튜브-고분자 나노복합체로서, 상기 탄소나노튜브 표면에 상기 고분자가 코팅되어 있는 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제공한다.

[0017] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체는 전술한 방법에 따라 제조되는 것일 수 있다.

## *발명의 효과*

[0018] 본원에 의하여, 탄소나노튜브의 결함을 유발하는 표면처리나 산처리 등을 거치지 않고, 특수한 계면활성제나 고분자를 사용하지 않고 탄소나노튜브의 우수한 특성을 그대로 유지하면서 고분자 내에 탄소나노튜브를 분산하여 고분산 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제조하는 방법 및 이에 의한 탄소나노튜브-고분자 나노복합체가 제공된다. 본원에 따라 생성된 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체는 압출기나 혼합기 등을 이용하여 다량의 고분자와 혼합하여 저농도의 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 또한, 본원에 의한 상기 고분산 탄소나노튜브-고분자 나노복합체는 탄소나튜브의 우수한 기계적 혹은 전기적 물성을 고분자 기질 내에 효과적으로 부여함으로써 탄소나노튜브의 사용량을 획기적으로 줄이고 압출 등의 후공정시 공정단가를 절감할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0019] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 초임계 유체를 이용한 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 방법을 나타내는 순서도이고,

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 초임계 유체를 이용한 탄소나노튜브-고분자 나노복합체 제조 장치를 나타내는 개략도이고,

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 초임계 유체 처리 전의 다중벽 탄소나노튜브를 나타내는 SEM 사진이고,

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 초임계 유체 처리되어 형성된 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 나타내는 SEM 사진이고,

도 5는 본원의 다른 실시예에 따라 초임계 유체 처리되어 형성된 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 나타내는 SEM 사진이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0020] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0021] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서, 용어 "~ 하는 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0025] 본원에 있어서, 또는 "초임계 유체"란, 액체의 성질과 기체의 성질을 지닌 유체로, 온도와 압력이 각각 가스와 액체가 함께 존재할 수 있는 임계점(임계온도 및 임계압력)을 초과하는 온도와 압력상태에 있는 것을 말한다. 초임계 유체는 기체의 점도와 액체의 밀도를 가지고 거의 0(제로)에 가까운 표면장력으로 인한 높은 확산성(diffusivity)과 침투성을 가지고 있어 강력한 용매성을 가진다. 초임계 유체의 공정 중, 반응단계(extraction stage)에서 초임계 유체의 압력과 온도의 변화에 따라 용해력을 더욱 쉽게 조절할 수 있으며, 특히 초임계 유체에 보조용매(co-solvent)를 사용하여 물질에 대한 선택성을 더욱 증가시킬 수 있다. 추출물질을 초임계 유체로부터 회수하는 단계인 분리단계(separation stage)에서는 압력과 온도의 조절에 의해 추출된 물질에 대한 용해력을 완전히 상실하기 때문에 쉽게 제거가 가능하고 재사용할 수 있으므로 에너지 절약형 공정이며 초임계 유체 용매 또는 초임계 유체의 선택에 따라 무공해 공정이 될 수 있다. 또한 비교적 저온에서 운용되어 열변성 물질을 안전하게 분리할 수 있다.

[0026] **탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법**

[0027] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법은, 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물을 초임계 유체와 접촉시켜 상기 탄소나노튜브 표면을 상기 고분자로 코팅하여 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것을 포함할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법은, 탄소나노튜브와 고분자를 함유하는 혼합물을 반응조에 주입하고; 상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하여 상기 혼합물을 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리함으로써 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 형성하고; 상기 반응조를 냉각 및 해압하여 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득하는 것:을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 탄소나노튜브는, 예를 들어, 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled CNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-Walled CNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled CNT), 또는 얇은 다중벽 나노튜브(Thin Multi-Walled CNT)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 단일벽 탄소나노튜브는 HiPco 공정(high-pressure carbon monoxide disproportionation process), 아크-방전 공정(Arc-discharge process) 또는 기타 방법을 통해 제조된 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다. 예를 들어, 다중벽 탄소나노튜브는 CVD 공정 또는 기타 방법을 통해 제조된 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0029] 일 구현예에 있어서, 상기 초임계 유체가 초임계 용매와 보조용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 초임계 유체가 초임계 용매와 보조용매에 추가하여 계면활성제를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 예를 들어, 상기 보조 용매는 상기 고분자와 상용성을 가지는 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또는, 상기 보조 용매는 상기 계면활성제가 코어-쉘 미셀(마이크로에멀젼)을 형성하도록 하는 용

매이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0031] 예를 들어, 상기 초임계 용매와 상기 보조 용매의 부피비는 약 0.1 : 1 내지 약 1 : 0.1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 초임계 용매에 의하여 탄소나노튜브 간의 강력한 반데르바알스 힘이 약화되어 초임계 용매가 탄소나노튜브 사이에 침투하고 동시에 초임계 용매에 용융된 고분자가 탄소나노튜브 사이에 침투함으로서 결과적으로 고분자 내에 탄소나노튜브의 분산을 향상시켜 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0032] 일 구현예에 있어서, 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은, 상기 탄소나노튜브가 도입된 상기 반응조의 온도와 압력을 일정하게 유지하면서 상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 연속적으로 또는 주기적으로 주입하여 상기 탄소나노튜브를 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브를 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리하는 것은, 상기 초임계 유체를 상기 반응조 내로 연속적으로 또는 주기적으로 주입하면서 동시에 상기 반응조로부터 상기 초임계 유체를 일정량 연속적으로 또는 주기적으로 배출하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 초임계 유체를 일정량 연속적으로 또는 주기적으로 배출함으로써 일정 압력과 온도로 유지되는 상기 반응조로 프레쉬(fresh)한 초임계 유체가 연속적으로 또는 주기적으로 공급되게 할 수 있으며, 이로써 상기 탄소나노튜브가 프레쉬(fresh)한 초임계 유체에 의하여 효율적으로 정제될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 반응조 내로 상기 초임계 유체를 주입하는 것은 회분식(batch type)으로 수행되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 일 구현예에 있어서, 상기 반응조에서 초임계 조건을 형성하기 위한 온도는 30℃ 내지 140℃이고 압력은 40 기압 내지 140 기압일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 일 구현예에 있어서, 상기 초임계 유체와 상기 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물의 접촉 시간은, 예를 들어, 정제 대상 탄소나노튜브의 종류에 따라 당업자가 본원의 효과를 달성할 수 있는 범위에서 적의 선택가능하며, 예를 들어, 상기 접촉시간은 0.1 시간 이상일 수 있으며, 또는, 비제한적 예로서, 0.1 시간 내지 5 시간 범위 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 상기 보조용매는 수계 용매, 유기계 용매, 또는 수계-유기계 혼합 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 보조용매에 있어서, 상기 수계 용매는 물, 또는 물과 알코올을 포함할 수 있으며, 상기 유기계 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올은 탄소수 1 내지 6의 저급 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기계 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔 등 방향족 용매, 메틸에틸케톤(MEK) 및 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 등 당업계에 공지된 계면활성제들 중 본원의 효과를 달성할 수 있도록 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0037] 예시적 구현예에 있어서, 음이온성 계면활성제로는, 카르복시산염, 설폰산염, 황산에스테르염, 인산에스테르염 등이 있으며, 상기 카르복시산염으로는, 고급지방산 알칼리염, N-아크릴아미노산염, 알킬에테르 카본산염 등을 들 수 있으며, 상기 설폰산염으로는 알킬설폰산염, 알킬벤젠 및 알킬아미노산염, 알킬나프탈렌 설폰산염 등을 들 수 있으며, 상기 황산에스테르염으로는 알킬황산염, 알킬에테르황산염, 알킬아릴에테르황산염, 알킬아미드황산염 등을 들 수 있고, 상기 인산에스테르염으로는, 알킬인산염, 알킬에테르인산염, 알킬아릴에테르인산염 등을 들 수 있다.

[0038] 예를 들어, 양이온성 계면활성제로는, 1 내지 3 차 아민을 함유하는 단순한 지방족 아민염과 4 차 암모늄염, 포스포늄염, 설포늄염 등 이른바 오늄화합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로, 알킬 1 급 내지 3 급 아민염, 알킬 4 급 암모늄염, 방향족 4 급 암모늄염, 복소환 4 급 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0039] 예를 들어, 양쪽성 계면활성제는 양이온성과 관능기와 음이온성 관능기를 하나 또는 그 이상 동시에 가지고 있는 것으로서 친수성기의 음이온 활성기에 의한 분류에 따라 카본산형, 설폰산형, 황산에스테르형, 인산형, 인산에스테르형 등을 들 수 있으며, 화학구조에 의한 분류에 따라, 베타인계, 이미다졸린계, β-알라닌계, 아미노계 등을 들 수 있다.

[0040] 예를 들어, 비이온 계면활성제는 수용액에서 이온으로 해리하는 기를 가지고 있지 않는 계면활성제로서 -OH기를

갖고 있는 것이며, 구체적으로, 에테르형으로는 알킬 및 알킬아릴폴리옥시에틸렌에테르, 알킬아릴포름알데히드 축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시프로필렌을 친유기로 하는 블록폴리머를 들 수 있으며, 에스테르에테르형으로는 글리세린에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 솔비탄 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 솔비톨 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르를 들 수 있으며, 에스테르형으로는 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 글리세린에스테르, 솔비탄에스테르, 프로필렌, 글리콜에스테르, 슈가에스테르 등을 들 수 있고, 함질소형으로는 지방산알카놀아미드, 폴리옥시에틸렌지방산아미드, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 아민옥사이드 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 계면활성제들 중 소듐 도데실설페이트(SDS), 소듐 도데실벤젠설포네이트(SDBS), Triton X-100(TX-100), 리튬 도데실설페이트(LDS), 폴리비닐알코올(PVA), 세틸트리메틸 암모늄 클로라이드(CTAC), 도데실-트리메틸 암모늄 브로마이드(DTAB), 폴리사카라이드(덱스트린), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 계면활성제에 추가하여 분산능 향상 등을 위한 첨가제를 사용할 수 있으며 이러한 첨가제의 비제한적 예로서 에틸렌 디아민 테트라아세트산(Ethylene diamine tetraacetic acid: EDTA)을 사용할 수 있다.

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법에 있어서 초임계 유체와 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물을 접촉하여 처리하는 것은 도 2의 초임계 유체 처리 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 도 2에 보이는 바와 같이, 상기 초임계 유체 장치는 크게 세 부분으로 나눌 수 있는 바, 초임계 상태 조성을 위한 예비혼합조(Pre-mixing chamber)(140), 반응조(Reaction chamber)(150), 및 초임계 유체와 기타 다른 액상 용매의 제거를 위한 분리조(Separating chamber)(170) 등을 포함한다. 구체적으로, 본원의 일 실시예에 따른 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법에 있어, 탄소나노튜브와 고분자를 포함하는 혼합물을 초임계 유체와 접촉하여 처리하는 공정은, 먼저, 반응조(150)에 탄소나노튜브와 고분자를 넣고 혼합하여 혼합물을 수득하고, 초임계 용매 형성 가스를 액화장치(110)를 통하여 액화시킨 후, 예비혼합조(140)에 주입한 후 압력과 온도를 40 기압 내지 200 기압과 30℃ 내지 300℃가 되도록 설정하여 초임계 용매를 형성한다. 상기 초임계 용매는, 예를 들어, 초임계 이산화탄소, 초임계 에탄, 초임계 에틸렌, 초임계 프로판, 초임계 프로필렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기한 바와 같이, 초임계 조건 형성을 위하여 일정 압력과 온도로 설정한 반응조(150)에 상기 초임계 용매를 천천히 주입한 후, 이러한 초임계 조건을 30분간 유지시켜 상기 탄소나노튜브를 상기 초임계 유체와 접촉시켜 처리한다.

[0043] 이어서, 보조용매 또는 계면활성제 및 보조용매, 또는 보조용매 또는 계면활성제 및 보조용매를 포함하는 용액을 상기 예비혼합조(140)에 주입하여 초임계 유체를 형성한다. 이어서, 압력조절장치(Back Pressure Regulator; BPR)(160)를 사용하여 상기 초임계 유체를 조금씩 연속적으로 또는 주기적으로 분리조(170)로 배출함으로써 상기 보조용매 또는 계면활성제 및 보조용매를 포함하는 용액이 상기 초임계 용매와 함께 연속적으로 또는 주기적으로 상기 분리조로 배출된다. 이러한 초임계 유체 처리 반응을 일정시간 동안, 예를 들어, 2 내지 3 시간 계속 수행한다. 상기 초임계 유체 처리 반응 완료 후 반응조(150)의 압력과 온도를 대기압과 상온으로 낮춘 후 초임계 유체로 처리를 통하여 형성된 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 회수한다. 상기 초임계 유체는 다발(bundle) 또는 꼬인 형태 등으로 응집되어 있는 탄소나노튜브들 간의 강력한 반데르바알스 힘을 약화시켜 상기 고분자의 사슬이 상기 탄소나노튜브 사이로 침투하여 상기 탄소나노튜브 표면이 상기 고분자에 의하여 코팅되어 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득할 수 있다.

[0044] 상기 본원에 따른 탄소나노튜브-고분자 나노복합체의 제조 방법에 있어서, 분석 방법으로는 SEM/EDS(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer), 라만 분광법(Raman Spectroscopy), 자외선-가시광선 흡광분광법 등을 사용하여 탄소나노튜브의 표면을 고분자가 효과적으로 코팅하여 감싸고 있는 것을 관찰할 수 있다.

[0045] 이하, 예시적인 실시예들에 의하여 본원을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본원에 이러한 실시예들로 제한되는 것은 아니다.

[0046] 하기 실시예에 있어서, 분석 방법으로는 SEM/EDS(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer), 라만분광법(Raman Spectroscopy), 자외선-가시광선 흡광분광법 등을 사용하였다.

### 실 시 예 1

[0047] 도 2에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, 도 3의 전자현미경 (SEM) 사진에 나타낸 다중벽 탄소나노튜브 100 mg과 분말상 폴리스티렌(polystyrene) 100 mg 을 혼합하여 반응조에 투입한 후 100 기압, 120℃ 조건에서 반응조 부피의 약 2배에 해당하는 초임계 에탄을 투입하였다. 이어서, 초임계 에탄과 상기 초임계 에탄 부피의 10분의 1에 해당하는 톨루엔을 포함하는 초임계 에탄 혼합물을 상기 반응조 부피의 약 2배에 해당하는 부피의 양으로 처리하였다. 상기 반응조의 압력을 급격하게 제거하고 탄소나노튜브-폴리스티렌 나노복합체를 수득하였다. 도 4는 상기와 같이 수득한 탄소나노튜브-폴리스티렌 나노복합체의 SEM 사진으로 도 3의 사진과 비교하여 보면, 탄소나노튜브의 지름이 골고루 증가한 것으로 관찰되므로 탄소나노튜브 표면을 폴리스티렌이 잘 감싸고 있는 것으로 보인다.

### 실 시 예 2

[0048] 도 2에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, 도 3의 전자현미경 사진에 보이는 다중벽 탄소나노튜브 100 mg과 분말상 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate) 100 mg 을 섞어서 반응조에 투입한 후 100 기압, 120℃ 조건에서 반응조 부피의 약 2 배에 해당하는 초임계 에탄을 투입하였다. 이어서, 초임계 에탄과 상기 초임계 에탄 부피의 10분의 1에 해당하는 톨루엔을 포함하는 초임계 에탄 혼합물을 상기 반응조 부피의 약 2배에 해당하는 부피의 양으로 처리하였다. 상기 반응조의 압력을 급격하게 제거하고 탄소나노튜브-폴리메틸메타크릴레이트 나노복합체를 수득하였다. 도 5는 상기와 같이 수득한 탄소나노튜브-폴리메틸메타크릴레이트 나노복합체의 SEM 사진으로 도 3의 사진과 비교하여 보면, 탄소나노튜브의 지름이 골고루 증가한 것으로 관찰되므로 탄소나노튜브 표면을 폴리메틸메타크릴레이트가 잘 감싸고 있는 것으로 보인다.

### 부호의 설명

[0049] 100: 가스실린더

110: 액화장치

120: 고압펌프

130: 보조용매 실린더

140: 예비 혼합조

150: 반응조

160: 압력조절 장치

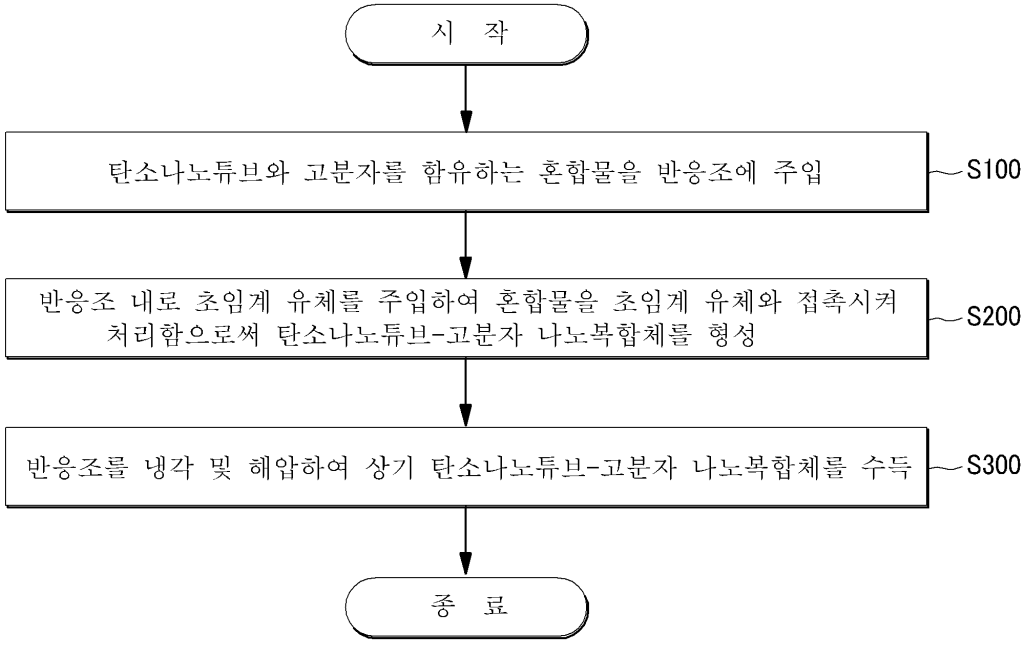
170: 분리조

180: 온도조절 장치

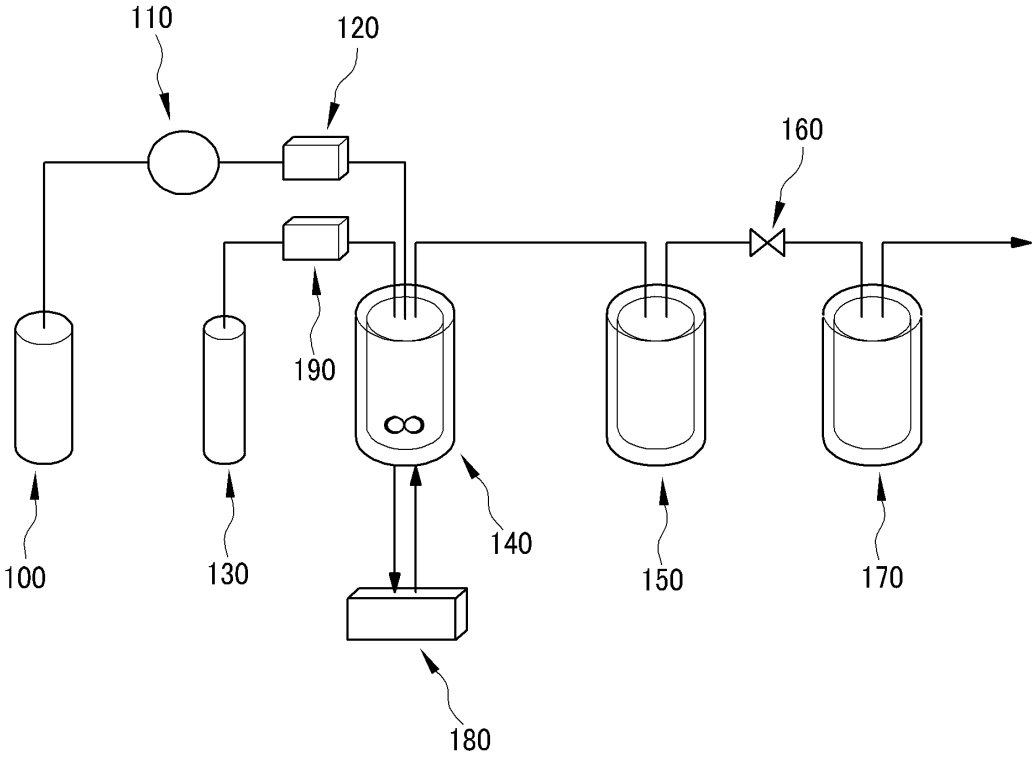
190: 고압펌프

도면

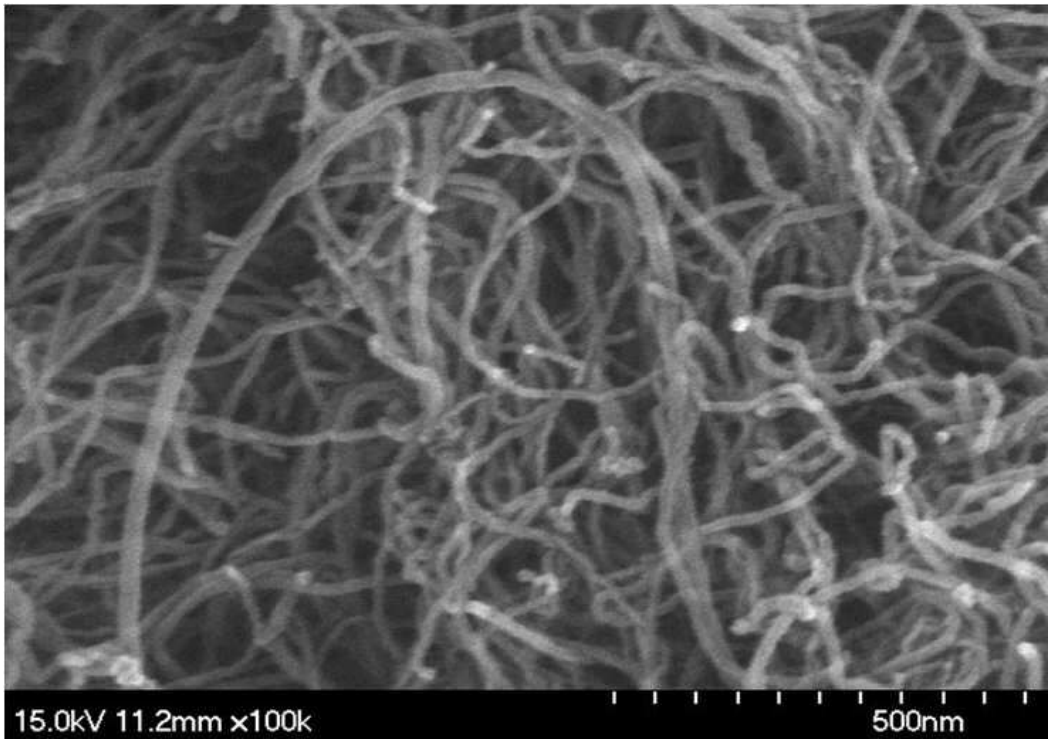
도면1


시 작
탄소나노튜브와 고분자를 함유하는 혼합물을 반응조에 주입
S100
반응조 내로 초임계 유체를 주입하여 혼합물을 초임계 유체와 접촉시켜 처리함으로써 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 형성
S200
반응조를 냉각 및 해압하여 상기 탄소나노튜브-고분자 나노복합체를 수득
S300
종 료

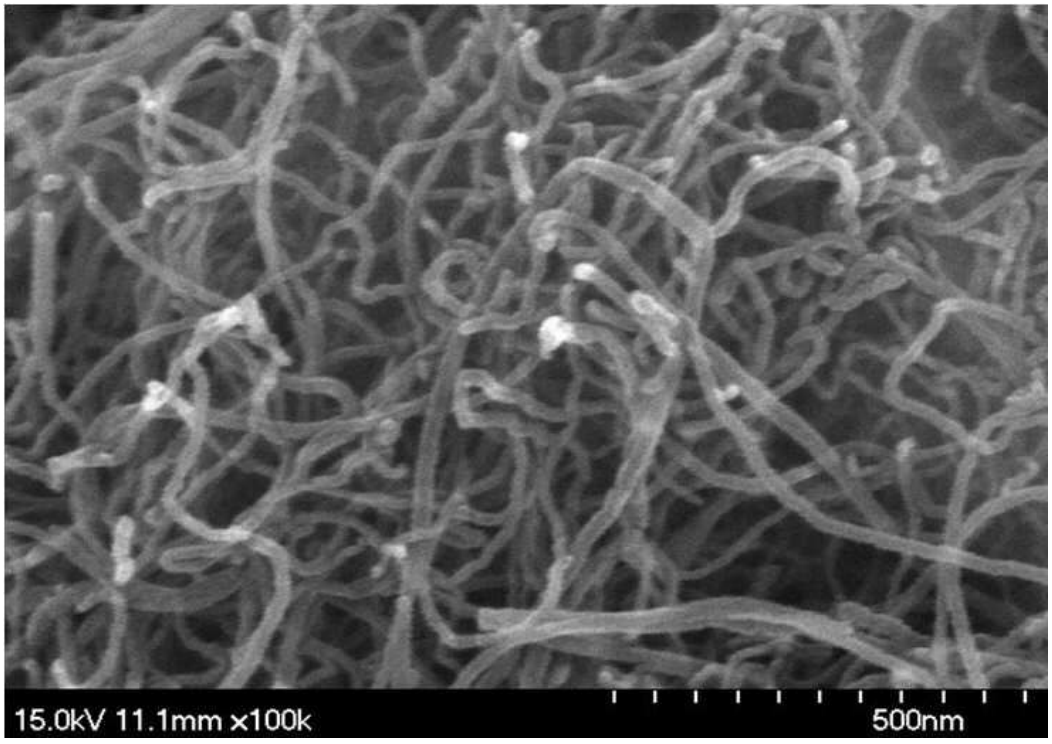
도면2


110
120
160
190
100
130
140
150
170
180

도면3




도면4



도면5

