



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0079470
(43) 공개일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.

C08J 9/22 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0066322

(22) 출원일자 2010년07월09일

심사청구일자 2010년07월09일

(30) 우선권주장

1020090135292 2009년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김우년

서울 강남구 논현동 275 동부센트레빌 101동 202호

김지문

서울특별시 은평구 갈현동 281-236

이윤균

서울특별시 성북구 길음2동 940-2 신승빌라 203

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 13 항

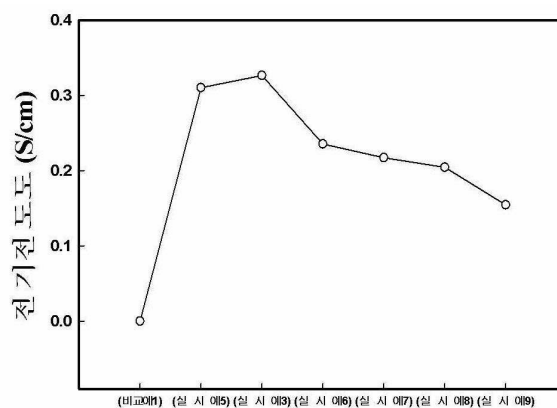
(54) 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 폴리우레탄 및 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 함량비는 전체 조성 대비 0.001 ~ 0.05중량%인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 포함되는 탄소나노튜브는 발포셀 형성의 핵제로 기능하여 발포셀 크기를 감소시키고, 복합체의 열전도도를 감소시킬 수 있다. 또한, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체 형성 시 분쇄된 탄소나노튜브 입자가 복합체인 폴리우레탄 폼 내에서 폴리우레탄과 니켈코팅 탄소섬유 사이를 연결시켜서 전기전도도 증가 역할을 하여 복합체의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 종래의 폴리우레탄 폼의 기계적 특성을 유지하면서도 전기적 특성을 가져 전기전도도가 우수하면서도 단열 특성을 동시에 가질 수 있다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008EAPHMP1400002009

부처명 한국에너지자원기술기획평가원

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원인력양성사업

연구과제명 고분자/탄소나노튜브 에너지절약 복합 신소재 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2009년 08월 01일 ~ 2010년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄 및 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 함량비는 전체 조성 대비 0.001 ~ 0.05중량%인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리우레탄은 디이소시아네이트 화합물과 폴리올을 반응시켜 합성하고, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트 또는 모노머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트이며, 폴리올은 폴리에스테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

난연제 또는 셀 안정제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 폴리우레탄 폼의 발포셀 경계에 분포하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체.

청구항 6

(a) 볼밀을 이용하여 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 파쇄하는 단계;

(b) 폴리올에 상기 탄소나노튜브를 분산시키는 단계; 및

(c) 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 디이소시아네이트 화합물과 발포제를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 함량은 폴리올 100 중량부 대비 0.01 ~ 0.1 중량부인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 폴리올의 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기는 1 ~ 2 : 1의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 (a) 단계의 탄소나노튜브의 파쇄시간은 0.5 ~ 100 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 폴리올에 탄소나노튜브를 분산시키기 위하여 초음파를 이용하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 계면활성제, 촉매 또는 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 첨가하는 발포제는 시클로펜탄, 아이소펜탄, 노말펜탄, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로플루오로카본, 물 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 반응은 25 ~ 80℃의 온도로 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발포셀의 크기가 감소하고, 전기전도도가 우수함과 동시에 단열능력이 향상된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 단열재는 농수산물 포장용 상자, 건축용 판넬, 가전제품 포장재 등의 다양한 분야에 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼(polyurethane foam; PUF) 단열재는 다른 합성수지에 비해 뛰어난 단열능력과 가공성을 가진다. 또한 열전도도가 극히 낮아 제품성형시 단열재의 두께를 줄일 수 있어, 제품의 가격 및 중량을 감소시킬 수 있다. 폴리우레탄 폼은 우레탄의 원료가 되는 이소시아네이트와 폴리올에 발포제와 촉매, 계면활성제 등을 혼합하여 반응시켜, 반응 중 발생하는 반응열에 의해 발포제가 기화되어 폼이 형성된 연질이나 경질의 다공성 우레탄을 말한다. 폴리우레탄 폼은 높은 기계적 강도를 가지고 있으며, 경질성 또한 뛰어나 건축물, 냉장고, 저온 컨테이너와 초저온 LNG 저장탱크에 이르기까지 널리 사용되고 있다.

[0003] 복합체는 둘 이상의 재료를 물리적 또는 화학적으로 결합시킨 복합재료로서 재료간의 결합에 의하여 물성이 향상되는 효과를 가진다. 복합체는 기존 재료의 기계적, 열적 물성 또는 수치 안정성이나 내마모성과 같은 다양한 물성을 향상시킬 수 있고, 각각의 재료에는 존재하지 않던 새로운 물성이 발현되기도 하므로, 고분자, 금속 등의 재료관련 분야에서 많이 응용되고 있다. 특히 고분자 수지에 기초한 복합체는 종래의 물성인 내충격성, 인성 및 투명성을 손상시키지 않으면서, 강도, 방염성, 내마모성 또는 고온 안정성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있으므로, 고분자 수지에 보강재를 첨가한 나노 복합체에 관한 연구가 계속되고 있다.

[0004] 폴리우레탄 폼 복합체에 관한 종래의 연구로서, 분자 사슬이 긴 폴리올에 클레이나 에어로겔, 셀룰로스 등과 같은 고체 첨가제를 분산시킨 후 하이드록시 작용기를 가진 폴리올의 일부가 고체 첨가제 층 사이에 삽입되도록 한 뒤, 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄을 형성시킴으로써 층간에 폴리우레탄 사슬을 삽입시키거나 이에

의해 고체 첨가제 층을 박리시키려는 시도가 있었다. 또한, 폴리우레탄에 유리섬유, 석면, 암면, 화학섬유 또는 식물성 섬유질을 첨가하여 단열재의 내구성을 향상시키는 동시에 난연성을 증가시킨 종래의 연구도 있었다.

[0005] 탄소나노튜브는 1991년에 발견된 이래 종래의 물질에서는 볼 수 없었던 물리, 화학적인 특성에 의해 다양한 응용 분야에서 우수한 특성을 보이고 있다. 특히, 탄소나노튜브는 종래의 전도성 재료에 비하여 우수한 기계적 특성과 전기적 특성을 보이고 있으며, 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 탄소나노튜브는 그 자체로도 우수한 물성을 보이므로 여러 기술분야에 응용되고 있지만, 다른 재료와 결합한 형태의 복합체 재료로서도 연구가 많이 진행되고 있다. 다만, 탄소나노튜브를 폴리우레탄과 결합시켜 단열재료의 단열성능을 향상시킴과 동시에 전기전도도가 우수한 복합체에 대한 보고는 현재까지 이루어진 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 발포셀의 크기를 감소시키면서 단열 성능을 향상시킴과 동시에 전기전도도가 우수한 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0009] 폴리우레탄 및 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 함량비는 전체 조성 대비 0.001 ~ 0.05중량%인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리우레탄은 디이소시아네이트 화합물과 폴리올을 반응시켜서 합성하고, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트(Polymeric Methylenediphenyl Isocyanate, 폴리머릭 MDI) 또는 모노머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트(Monomeric Methylenediphenyl Isocyanate, 모노머릭 MDI)이며, 폴리올은 폴리에스테르 폴리올일 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 난연제 또는 셀 안정제를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브는 폴리우레탄 폼의 발포셀 경계에 분포할 수 있다.

[0014] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0015] (a) 불필을 이용하여 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 파쇄하는 단계와, (b) 폴리올에 탄소나노튜브를 분산시키는 단계와, (c) 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 디이소시아네이트 화합물과 발포제를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브의 함량은 폴리올 100중량부 대비 0.01 ~ 0.1 중량부인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리올의 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기는 1 ~ 2 : 1의 중량비로 존재하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 탄소나노튜브의 파쇄시간은 0.5 ~ 100 시간일 수 있고, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 전기전도도 향상을 위해서는 파쇄시간이 1 ~ 2 시간인 것이 바람직하다. 또한, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 단열 특성 향상을 위해서는 파쇄시간이 길수록 바람직하다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계에서 폴리올에 탄소나노튜브를 분산시키기 위하여 초음파를 이용할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계에서, 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 계면활성제, 촉

매 또는 이들의 혼합물을 더 첨가할 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계의 반응은 25 ~ 80℃의 온도로 진행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 포함되는 탄소나노튜브는 발포셀 형성의 핵제로 기능하여 발포셀 크기를 감소시키고, 복합체의 열전도도를 감소시킬 수 있다. 또한, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체 형성 시 분쇄된 탄소나노튜브 입자가 복합체인 폴리우레탄 폼 내에서 폴리우레탄과 니켈코팅 탄소섬유 사이를 연결시켜서 전기전도도 증가 역할을 하여 복합체의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 종래의 폴리우레탄 폼의 기계적 특성을 유지하면서도 전기적 특성을 가져 전기전도도가 우수하면서도 단열 특성을 동시에 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1a, 도 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에서 탄소나노튜브의 위치를 보여주는 전자주사현미경 사진이다.

도 2는 실시예 2 내지 실시예 4와 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 2 내지 실시예 4와 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체와 폴리우레탄 폼에 대한 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 4 내지 도 5는 각각 비교예 1, 실시예 3에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 전자주사현미경 사진이다.

도 6은 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 굴곡 강도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 3, 실시예 5, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 3, 실시예 5, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 열전도도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0025] 탄소나노튜브는 우수한 기계적 특성과 전기적 특성을 보이고 있으므로 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고, 탄소나노튜브는 그 자체로도 우수한 물성을 보이므로 여러 기술 분야에 응용되고 있다. 다만, 종래의 탄소나노튜브와 다른 재료가 결합한 복합체에 대한 연구에 있어서, 탄소나노튜브를 폴리우레탄과 결합시켜 단열 재료의 단열성능을 향상시키고 동시에 전기전도도를 향상시킨 복합체에 대한 것은 없었다.

[0026] 본 발명은 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 폴리우레탄 및 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 포함하여 전기전도도가 우수하면서도 단열 특성을 동시에 가질 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 바람직한 일 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브의 함량비는 전체 조성 대비 0.001 ~ 0.05중량%일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 산처리 또는 실란 이온으로 처리하거나, 수산화 이온으로 처리할 수 있다.

[0029] 상기 니켈코팅 탄소섬유(Nikel-coated carbon fiber, NCCF)는 전기적 특성을 가지는 첨가제이고, 폴리우레탄-탄소나노튜브 복합체에서 탄소나노튜브 입자가 폴리우레탄과 니켈코팅 탄소섬유 사이를 연결시켜주는 다리 역할을 하여 복합체가 우수한 전기적 물성을 가지게 하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 폴리우레탄은 디이소시아네이트 화합물과 폴리올을 반응시켜서 합성할 수

있고, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트(Polymeric Methylene Diphenyl Isocyanate, 폴리머릭 MDI) 또는 모노머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트(Monomeric Methylene Diphenyl Isocyanate, 모노머릭 MDI)일 수 있고, 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산과 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조한 폴리에스테르 폴리올일 수 있다.

- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 난연제 또는 셀 안정제를 더 포함할 수 있고, 이 분야에 공지된 어떠한 난연제 또는 셀 안정제를 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 단일 성능은 탄소나노튜브의 함량에 크게 의존한다. 복합체의 제조 과정에서 탄소나노튜브는 폴리올에 분산되게 되는데, 탄소나노튜브와 폴리올은 분자간 인력에 의해 매우 약하게 결합하게 되므로, 첨가한 탄소나노튜브의 양이 지나치게 많으면 서로 응집하려는 경향이 강해져 나노화가 이루어지지 않고 단일성능이 감소한다.
- [0033] 또한, 폴리우레탄에 탄소나노튜브를 첨가한 종래의 기술들은 단일재의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 탄소나노튜브 함량을 0.1중량% 초과로 하여 단일성능이 크게 감소하였다.
- [0034] 따라서, 본 발명에 따른 바람직한 일 구현예에 의하면, 상기 폴리우레탄에 첨가되는 탄소나노튜브의 함량을 0.001 ~ 0.05중량%로 조절하여 발포셀의 형성시에 탄소나노튜브가 핵제의 역할을 하도록 유도하여 단일성능을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에서 탄소나노튜브는 폴리우레탄 폼의 발포셀 경계에 분포할 수 있다.
- [0036] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체에서 탄소나노튜브의 위치를 보여주는 전자주사현미경 사진이다. 도 1a를 참조하면, 3개의 발포셀이 만나는 지점에 삼각형 형태의 발포셀 경계가 보이고, 그 부위에 탄소나노튜브가 위치해 있다. 도 1b는 상기 발포셀 경계를 보다 확대한 사진인데, 발포셀 경계에 탄소나노튜브가 위치한 것을 보다 명확히 보여주고 있다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 폴리우레탄의 내부에 발포셀을 형성하기 위하여 발포제를 더 포함할 수 있고, 폴리올에 분산된 탄소나노튜브는 발포셀 형성의 핵제 역할을 한다. 탄소나노튜브의 표면에서 성장하기 시작한 발포셀은 탄소나노튜브가 존재하지 않는 영역으로 성장하게 되고, 결과적으로 탄소나노튜브는 발포셀의 경계에 위치하게 된다. 이때에도 탄소나노튜브의 함량이 중요한 역할을 하게 되는데, 탄소나노튜브의 함량이 지나치게 높은 경우에는 탄소나노튜브가 이웃한 발포셀과 접촉하여 발포셀이 파괴될 수 있고, 파괴된 발포셀에서 발포기체가 누설되어 복합체의 단일성능이 저하될 수 있다.
- [0038] 상기 발포제의 양은 제조하고자 하는 폼의 밀도에 따라 조절이 가능하며 낮은 밀도의 폼을 얻고자 할수록 첨가하는 발포제의 양은 증가하게 된다. 상기 발포제로는 낮은 열전도도를 가지며 대기 중에서 안정한 시클로펜탄(cyclopentane), 아이소펜탄(isopentane), 노말펜탄(normalpentane), 클로로플루오로카본(chlorofluorocarbon), 히드로클로로플루오로카본(hydrochlorocarbon), 히드로플루오로카본(hydrofluorocarbon), 물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 본 발명에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 사슬연장제로서 디올, 트리올, 테트라올, 디아민 또는 아미노알콜을 더 포함할 수 있다.
- [0040] 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하기 위한 본 발명의 일 구현예는 다음과 같다.
- [0041] 먼저, 불밀을 이용하여 니켈코팅 탄소섬유가 첨가된 탄소나노튜브를 파쇄한다. 이어서, 탄소나노튜브 혼합물과 폴리올을 혼합하여 교반하고 초음파를 이용하여 탄소나노튜브를 분산시킨다. 마지막으로 상기에서 얻어진 혼합물과 디이소시아네이트를 혼합하고 교반하여 반응시켜서 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조할 수 있다.
- [0042] 상기 불밀을 이용하여 탄소나노튜브를 파쇄하는 단계에서는 불밀 외에 탄소나노튜브를 분쇄시킬 수 있는 다른 방법을 사용할 수 있고, 이 분야에 공지된 방법이라면 다른 방법을 사용할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 불밀을 이용한 탄소나노튜브의 파쇄시간은 0.5 ~ 100 시간일 수 있고, 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 단일 특성을 향상시키기 위해서는 파쇄시간이 길수록 바람직하고, 전기전도도와 단일 특성을 동시에 향상을 위해서는 파쇄시간이 1 ~ 2 시간인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 상기 불밀을 이용하여 탄소나노튜브를 파쇄하는 단계 전에 탄소나노튜브를 산처리하거나 수산화 이온 처리하여 탄소나노튜브가 폴리올에 분산되는 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0045] 상기 탄소나노튜브가 혼합된 폴리올을 교반하고 탄소나노튜브를 분산시키는 단계에서 초음파를 사용하지 않고 발포 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 나노 복합 신소재를 제조할 수도 있지만 초음파 처리를 병행하지 않으면 발포제를 사용한 발포 반응시 잘 분산되지 않는 탄소나노튜브가 응집할 수 있고, 이러한 응집으로 인하여 물성이 저하되기 때문에 분산시 초음파 처리를 병행하는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 탄소나노튜브가 혼합된 폴리올을 교반하고 초음파를 이용하여 탄소나노튜브를 분산시키는 단계는 10 ~ 60 분 동안 100 ~ 3000rpm으로 초기 교반을 한 후, 1000 ~ 5000rpm으로 1 ~ 24시간 동안 더 교반을 진행할 수 있다.
- [0047] 상기 초기 교반은 탄소나노튜브를 잘 분산시키기 위한 것인데, 초기부터 고속으로 교반하게 되면 탄소나노튜브끼리 서로 뭉쳐지게 되어 폴리올 화합물 안에서 탄소나노튜브가 잘 분산되지 못하게 되어 원하는 반응이 충분히 일어나지 못할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 초기 교반 시간이 10분 미만이면 탄소나노튜브를 분산시키기에 부족하고, 60분을 초과하게 되면 공정효율이 떨어질 수 있다. 초기 교반 후에 1000rpm 이하로 교반시키게 되면 탄소나노튜브 사이로 폴리올 화합물이 충분히 들어가지 못하여 반응에 참여할 수 없고, 초기 교반 후에 5000rpm을 초과하면 탄소나노튜브가 뭉치게 되어 폴리올 화합물에 잘 분산되지 않을 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 초기 교반 후에는 1000rpm의 고속으로 교반시키면서 5000rpm을 초과하지 않는 것이 바람직하고, 초음파의 세기는 300kHz 이하인 것이 바람직하며, 5 ~ 60℃의 온도에서 5 ~ 60 분 동안 초음파 처리하는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계에서 사용하는 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트 또는 모노머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트일 수 있고, 반응은 25 ~ 80℃의 온도에서 진행시키는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 반응에서 25℃ 미만으로 반응을 진행시키면 이소시아네이트 작용기와 폴리올 작용기와의 반응이 일어나지 못하여 원하는 폴리우레탄 결합을 형성할 수 없다. 또한, 반응온도가 80℃를 초과하는 경우에는 내부에 삽입되어 있는 유기물이 분해되어 탄소나노튜브의 층간 거리가 축소될 수 있고, 반응성이 지나치게 높으면 공기 중에 포함되어 있는 수분 등과 반응이 신속하게 일어나게 되어 디이소시아네이트 화합물의 점도가 지나치게 상승되며, 수분과의 화학 반응을 통해 CO₂기포가 많이 생성되어 이를 제거하고 안정화시키는데 많은 시간을 소요할 수 있다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계는 25 ~ 80℃의 온도로 반응을 진행시키는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계에서, 상기 폴리올의 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기는 1 : 2 : 1의 중량비인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 비율이 1 : 1 미만일 경우에는 폴리올 성분이 과량으로 존재하여 폴리우레탄 형성 반응이 완결되지 않을 수 있고, 2 : 1을 초과하는 경우에는 폴리우레탄의 강직도가 지나치게 높게 되어 깨어질 수 있다.
- [0055] 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브가 분산된 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계에서 탄소나노튜브의 함량은 폴리올 100 중량부 대비 0.01 ~ 0.1 중량부인 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 탄소나노튜브의 함량은 탄소나노튜브가 발포셀 성장의 핵제로 작용하기 위한 범위로서, 앞에서 설명한 바와 같이 폴리올과 디이소시아네이트의 함량비를 고려하여 결정할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 탄소나노튜브가 분산된 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 단계에서는 탄소나노튜브가 분산된 폴리올에 계면활성제 또는 촉매를 더 첨가할 수 있다.
- [0058] 상기 촉매로는 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethylethylenetriamine), 디메틸시클로헥실아민(dimethylcyclohexylamine), 트리스(3-디메틸아미노)프로필헥사하이드로트리아민(tris(3-dimethylamin)propylhexahydroamine), 트리에틸렌디아민(triethylenamine) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 계면활성제로는 이 분야의 공지된 물질을 모두 사용할 수 있다.

[0059] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0060] <실시예>

[0061] 실시예 1

[0062] (1) 탄소나노튜브의 분쇄 및 파쇄

[0063] 폴리오일 상에서 잘 분산되게 만들어 주기 위하여 볼밀을 이용하여 니켈코팅 탄소섬유(Nickel-coated carbon fiber(NCCF), 직경 10 μ m, 길이 120-130 μ m, carbon fiber/Nickel(wt%) : 11.73/88.27, E-FILL 2901, Sulzer Metco Inc.에서 구매)가 첨가된 탄소나노튜브를 더욱 작은 크기의 입자로 분쇄하였다. 이때, 볼밀을 이용하여 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄는 2시간 동안 진행하였다.

[0064] (2) 탄소나노튜브가 분산된 폴리오일의 제조

[0065] 폴리에테르 폴리오일(polyether polyol, KPC Co.에서 구매) 100g에 탄소나노튜브를 0.01g을 첨가하였다. 상기의 폴리오일 화합물이 탄소나노튜브사이에 원활하게 삽입되고 분산되어 반응할 수 있게 하기 위하여 기계적 교반장치(mechanical stirrer)를 이용하여 반응 초기에는 1000rpm의 저속으로 10분간 교반하여 주었으며 그 이후에는 5000rpm의 고속으로 20초 동안 교반시켜 주었다.

[0066] (3) 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의 제조

[0067] 상기 실시예 1-(2)에 따라 제조된 탄소나노튜브 함유 폴리오일과 폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트(Lupranat M20, BASF Co.에서 구매) 160g, 촉매(B8462, Goldschmidt's Co.에서 구매) 1.5g, 계면활성제 2g 및 발포제 7g(증류수 1g과 싸이클로펜탄 6g의 혼합물)를 넣어 상온에서 기계적 교반 장치를 이용하여 5000rpm으로 20초 동안 교반하고 반응시켜 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 하기의 [표 1]에 반응물을 정리하였다.

표 1

반응물		중량(g)
폴리머릭 메틸렌 디페닐 이소시아네이트		160
폴리에테르 폴리오일		100
계면활성제		2
발포제	증류수	1.0
	싸이클로펜탄	6.0
촉매		1.5
탄소나노튜브		0.01

[0069] 실시예 2

[0070] 폴리오일의 중량을 기준으로 탄소나노튜브의 첨가량을 0.05중량부로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

[0071] 실시예 3

[0072] 폴리오일 화합물의 중량을 기준으로 탄소나노튜브의 첨가량을 0.1중량부로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

- [0073] 실시예 4
- [0074] 폴리올 화합물의 중량을 기준으로 탄소나노튜브의 첨가량을 0.2중량부로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0075] 실시예 5
- [0076] 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄를 1시간 동안 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0077] 실시예 6
- [0078] 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄를 3시간 동안 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0079] 실시예 7
- [0080] 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄를 4시간 동안 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0081] 실시예 8
- [0082] 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄를 6시간 동안 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0083] 실시예 9
- [0084] 탄소나노튜브를 분쇄 또는 파쇄를 12시간 동안 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0085] <비교예>
- [0086] 비교예 1
- [0087] 폴리올에 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼을 제조하였다.
- [0088] 비교예 2
- [0089] 폴리올의 중량을 기준으로 탄소나노튜브의 첨가량을 0.5중량부로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0090] <평가예>
- [0091] 평가예 1 전기전도도 관찰
- [0092] 전기전도도를 관찰하기 위하여 상기 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체 및 폴리우레탄 폼 시편 각각을 가로 15mm × 세로 15mm × 높이 5mm로 잘라내어, 상기 시편의 전기전도도를 측정하였다.
- [0093] 도 2는 실시예 2 내지 실시예 4와 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체의

전기전도도 결과이다.

[0094] 하기 [표 2]는 실시예들과 비교예들에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체와 폴리우레탄 폼에 대하여 전기전도도를 측정한 결과를 정리한 것이다.

표 2

[0095]

구 분	전기 전도도(S/cm)
실시예 1	0.2258
실시예 2	0.2638
실시예 3	0.3263
실시예 4	0.3271
실시예 5	0.3102
실시예 6	0.2353
실시예 7	0.2171
실시예 8	0.2044
실시예 9	0.1544
비교예 1	0
비교예 2	0.1544

[0096] 상기 [표2], 도 2 및 도 7에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 9에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 높은 전기전도도를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 상기 탄소나노튜브는 전기적 특성을 가지는 니켈코팅 탄소섬유(NCCF)를 포함하고, 이러한 탄소나노튜브의 첨가로 인하여 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체가 형성될 때, 분쇄된 탄소나노튜브 입자가 폴리우레탄 폼 내에서 폴리우레탄과 니켈코팅 탄소섬유간의 전기가 흐를 수 있는 다리 역할을 하여 전기가 잘 통하고, 이에 따라 전기전도도가 증가한 것을 알 수 있다.

[0097] 평가예 2 밀도 및 열전도도의 측정

[0098] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체와 폴리우레탄 폼에 대하여 밀도와 열전도도를 측정하였다.

[0099] 하기 [표 3]은 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 또는 폴리우레탄 폼의 밀도 및 열전도도를 나타낸 것이다.

표 3

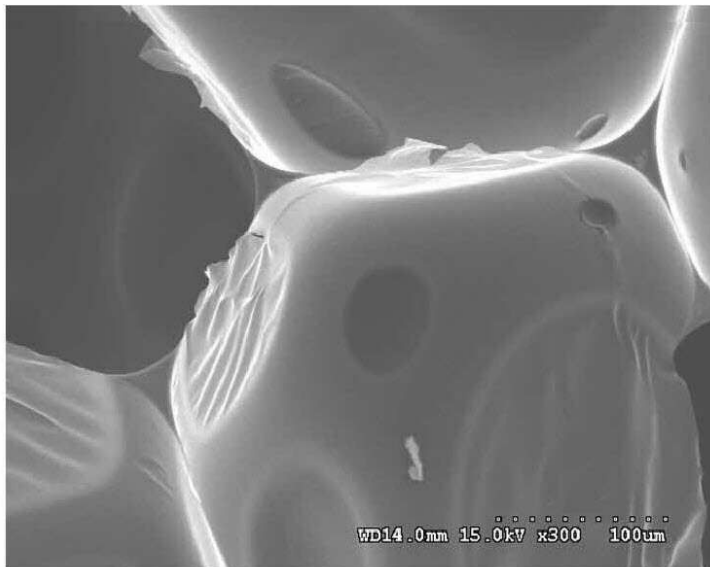
[0100]

구 분	밀도(kg/m ³)	열전도도(kcal/mh)
실시예 1	50.45	0.0205
실시예 2	48.48	0.0205
실시예 3	48.90	0.0206
실시예 4	49.28	0.0208
실시예 5	48.63	0.0206
실시예 6	48.47	0.0205
실시예 7	49.31	0.0205
실시예 8	48.51	0.0203
실시예 9	49.17	0.0201
비교예 1	50.12	0.0210
비교예 2	51.25	0.0214

[0101] 상기 [표 3], 도 3 내지 도 5 및 도 8을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 비교예에 비하여 열전전도도가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 실시예에 따른 폴리우레탄 폼-탄소나노튜브 복합체는 비교예에 비하여 대체로 셀의 크기가 작은 것을 알 수 있다.

도면

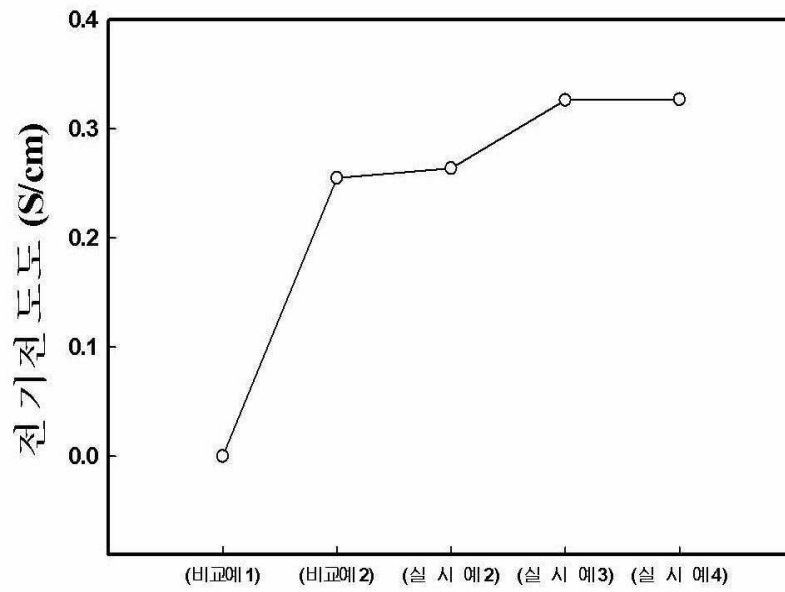
도면1a



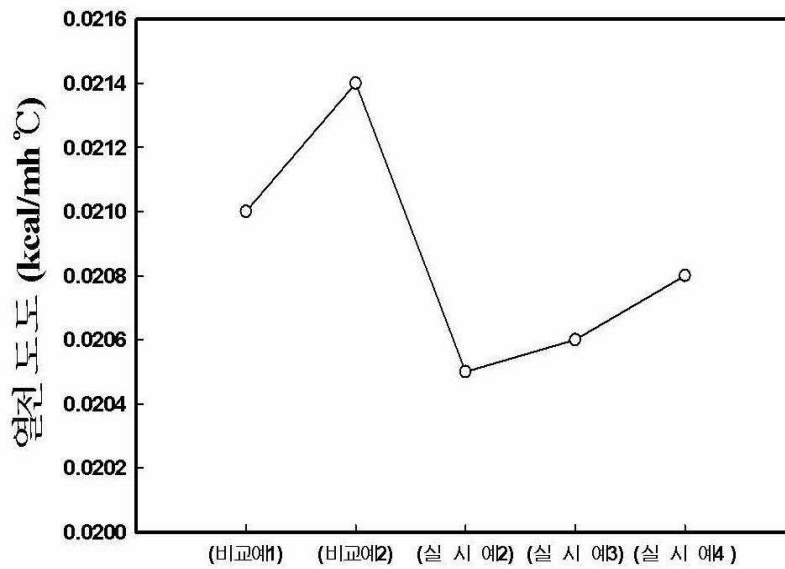
도면1b



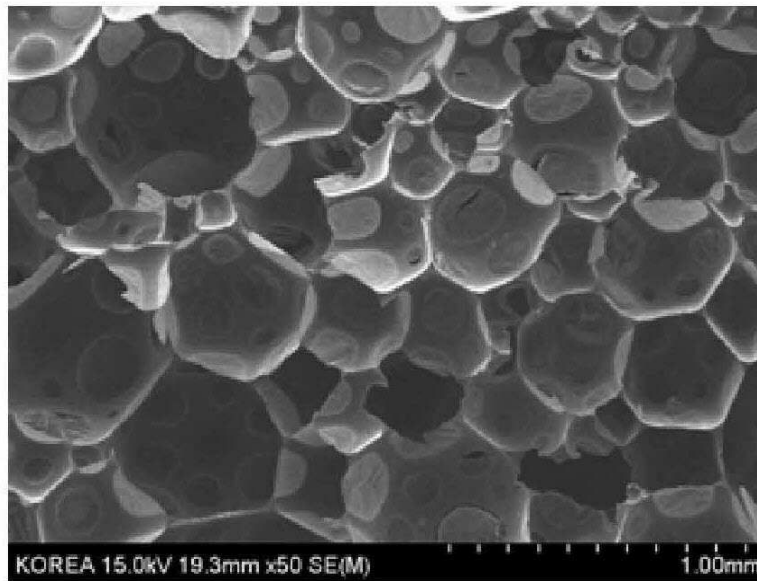
도면2



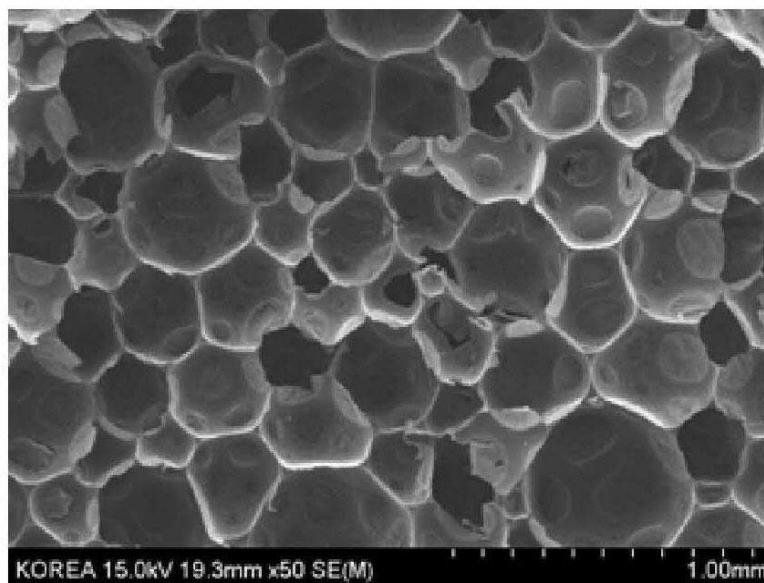
도면3



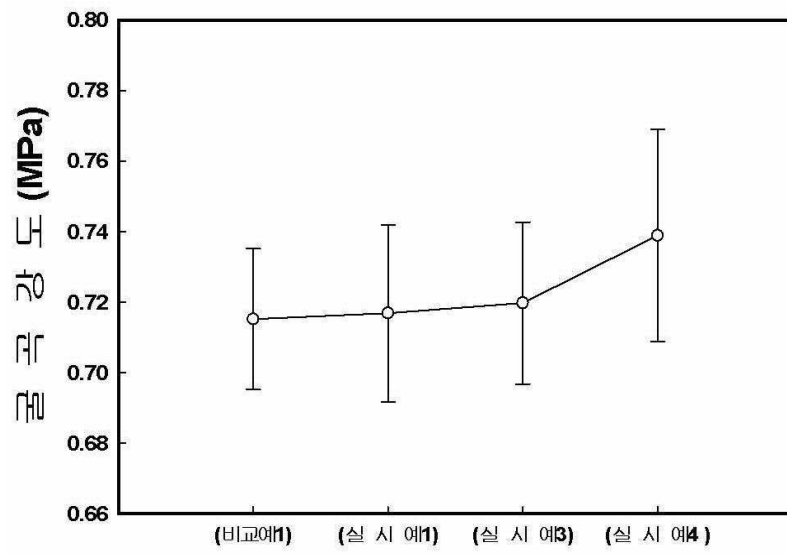
도면4



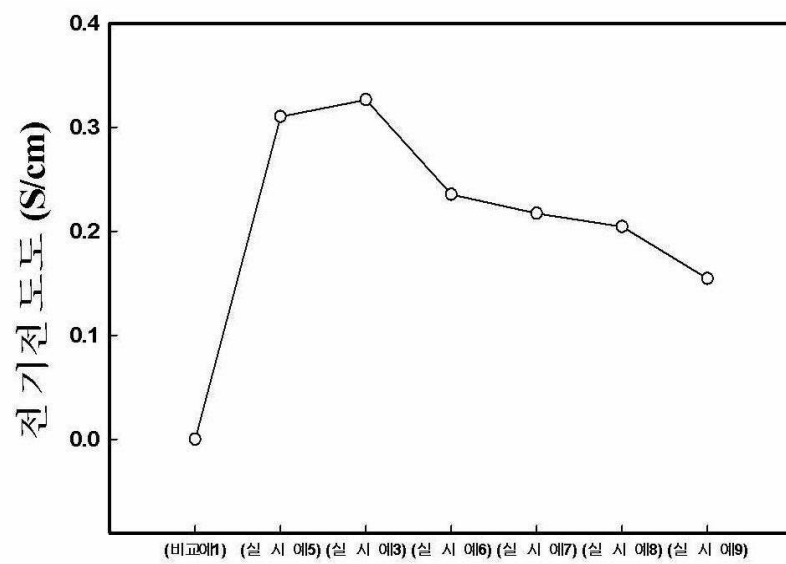
도면5



도면6



도면7



도면8

