

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0118009 (43) 공개일자 2012년10월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10
(21) 출원번호 10-2012-7018314	(22) 출원일자(국제) 2011년01월10일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 보겔, 스테파니 독일 40764 랑겐펠트 알브레흐트-뒤러-스트라쎄 6 네프츠거, 하르트무트 독일 50259 풀하임 추 덴 푸스펠렌 24 호프만, 외르크 독일 47800 크레펠트 파울-쉬츠-스트라쎄 35
(85) 번역문제출일자 2012년07월13일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/050231	(74) 대리인 위혜숙, 양영준, 양영환
(87) 국제공개번호 WO 2011/086049 국제공개일자 2011년07월21일	(30) 우선권주장 102010004806.2 2010년01월16일 독일(DE)	
전체 청구항 수 : 총 15 항		
(54) 발명의 명칭 히드록시알킬 에스테르 기를 가지는 카본 나노튜브의 제조 방법, 및 상기 카본 나노튜브를 함유하는 물질 및 분산액		

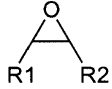
(57) 요약

본 발명은 카르복실산 기를 가지는 카본 나노튜브를 1종 이상의 에폭시드와 반응시켜 히드록시알킬 에스테르 기를 가지는 카본 나노튜브를 제조하는 방법, 및 이와 같이 관능화된 카본 나노튜브를 함유하는 분산액 및 물질에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 표면에 공유 결합되는 카르복실 기를 갖는 카본 나노튜브를 제공하는 단계; 및
(b) 단계 (a)로부터의 카본 나노튜브를 1종 이상의 하기 에폭시드와 반응시키는 단계:



(식 중, R1 및 R2는 각각 독립적으로, 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)

를 포함하며, 상기 에폭시드는 반응 동안 기상(gaseous) 형태인, 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)에서의 카본 나노튜브의 반응이 촉매로서 3차 아민의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b)에서의 카본 나노튜브의 반응이 촉매로서 반응 온도에서 기상 형태인 3차 아민의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, R1 및 R2가 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 페닐을 나타내거나, 또는 함께 $-(CH_2)_4-$ 를 나타내는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (b)에서 사용되는 에폭시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드 또는 2,3-부틸렌 옥시드인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (a)에서의 카본 나노튜브가 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브, 및 실린더형, 스크롤형, 멀티-스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브를 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (b)에서의 반응이 $\geq 50^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (b)에서의 반응이 불활성 기체의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브를 폴리올 중에 함유하는 분산액.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브를 폴리이소시아네이트 및/또는 NCO-말단 예비중합체 중에 함유하는 분산액.

청구항 11

카본 나노튜브를 폴리이소시아네이트 및/또는 예비중합체 중에 분산시킨 다음, 상기 분산액을 임의로 촉매를 사용하여 60℃ 내지 150℃의 온도로 가열하고, 여기서, 카본 나노튜브의 말단 유리 히드록시 기의 적어도 일부가 폴리이소시아네이트/예비중합체와 반응하고, 임의로 추가의 분산화를 수행한 후 이를 냉각시키는, 제10항에 따른 분산액의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브를 물질 매트릭스 내에 함유하는 물질.

청구항 13

제12항에 있어서, 물질 매트릭스가 무기 중합체, 세라믹 물질, 중합체성 무기 산화물, 금속 또는 유기 중합체인 물질.

청구항 14

제12항에 있어서, 카본 나노튜브가, 매트릭스로서의 폴리올 및 폴리이소시아네이트의 반응 혼합물 중에 존재하는 것인 물질.

청구항 15

(a) (i) 폴리올 또는 (ii) 폴리이소시아네이트 중의, 제1항에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 제1 분산액을 제공하는 단계, 및

(b) 상기 제1 분산액을 임의로 폴리우레탄 화학에서 통상적으로 사용되는 촉매, 쇠 증량제, 가교제, 보조 물질 및/또는 고체 또는 액체 첨가제의 존재하에, (i) 폴리이소시아네이트 또는 (ii) 폴리올과 반응시키고/거나 (i) 폴리이소시아네이트 또는 (ii) 폴리올 중의 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 제2 분산액과 반응시키는 단계

를 포함하는, 제14항에 따른 물질의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브의 제조 방법, 상기 카본 나노튜브를 함유하는 분산액, 특히 바람직하게는, 임의로 일부 카본 나노튜브가 폴리이소시아네이트 분산화제에 공유 결합될 수 있는 폴리올 및/또는 폴리이소시아네이트 중의 분산액의 제조 방법, 상기 카본 나노튜브를 함유하는 물질, 특히 바람직하게는 폴리우레탄 중합체의 제조 방법, 및 임의로 일부 카본 나노튜브가 물질에 공유 결합되는 카본 나노튜브를 함유하는 물질, 특히 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 카본 나노튜브 (CNT)는 특이한 성질이 공지되어 있다. 예를 들어, 강도는 강철의 약 100배에 달하며, 열 전도도는 다이아몬드의 약 2배이며, 열 안정도는 진공하에서 최대 2800℃이며, 전기 전도도는 구리의 전기 전도도의 수 배일 수 있다. 그러나, 분자 수준에서, 이러한 구조-관련 특성은 카본 나노튜브가 균질하게 분포될 수 있고, 튜브와 매질 사이에서 가능한 한 최대의 접촉이 형성되는 경우, 즉, 이들이 매질과 상용성이 되어 안정하게 분산될 수 있는 경우에만 얻을 수 있다.

[0003] 카본 나노튜브 또는 탄소 섬유의 화학적 관능화는 특히 분산성을 개선시킬 수 있다. 엔. 츠보카와(N. Tsubokawa)에 의한 보고 문헌 [Polymer Journal 2005, 37, 637-655]에는 이와 같은 관능화에 대한 다수의 가능성이 열거되어 있다. 복잡한 화학적 반응, 예를 들어 1,1'-디카르복시페로센에서의 리간드 교환 반응, 스티렌과의 리빙(living) 라디칼 중합 및 아지드와의 반응 이외에, 당업계에 공지된 바와 같은 카본 나노튜브와 HNO₃의 산화 및 이에 기초한 상응하는 변형도 또한 언급된다. 츠보카와는 카르복실 기의 산화적 도입 후의 후속적 화학에 대한 3 가지 가능성에 대해 보고하였다.

[0004] 제1 별법은 카본 나노튜브의 카르복실 기 및 펩티드 화학으로부터 공지된 디시클로헥실 카르보디이미드와 같은

커플링제와의 반응에 이어서, 친핵체와의 후속 반응이다. 그러나, 이 방법은 고가의 커플링제의 사용을 필요로 하며, 사용되는 커플링제에 따라, 부산물로서 난용성 우레아를 생성한다.

[0005] 제2 별법은 티오닐 클로라이드에 의한 산 기의 활성화에 이어서 친핵체와의 추가 반응이다. 여기서 단점은, 티오닐 클로라이드의 사용으로 인한 SO_2 및 HCl 의 방출이다. 추가로, HCl 은 상기 활성화된 산 관능기와 친핵체의 후속 반응에서 다시 방출된다. 이 부산물은 분산액에서 이러한 방식으로 관능화된 카본 나노튜브의 후속 사용에 대해 분열 효과를 줄 것이고 화학 반응에 영향을 미칠 것이다.

[0006] 마지막으로, 제3 별법은 기체 상으로부터 얻은 탄소 섬유 (증기-성장된 탄소 섬유, VGCF)를 참고로 상기 보고 논문에 기재되어 있다. 여기서, 에폭시드 및 산 무수물의 음이온성 공중합은 교호(alternating) 개환에 의해 일어난다. 이는 이미 문헌 [Polymer Journal 2004, 36, 316-322]에서 동일 저자에 의하여 별도로 기재되었다. 합성 순서는 KOH 를 사용한 카르복실 기의 탈양성자화에 의하여 개시된다. 이는, 중합이 크라운 에테르의 존재 하에 실시되어야만 하는 것을 의미하며, 이에 따라 상기 화학은 비용이 많이 들며, 폐기물 문제가 초래된다. 특정 사례에서, 탄소 섬유의 카르복실레이트 기는 스티렌 옥시드 및 프탈산 무수물과 반응한다. 카르복실레이트 기 및 스티렌 옥시드 단독의 반응으로는 전환이 일어나지 않음을 표로부터 알 수 있다.

[0007] 폴리에스테르 폴리올 합성에서의 카르복실 기의 관능화는 DE 36 13 875 A1에 개시되어 있다. 1 미만의 산가, 약 20 내지 약 400의 히드록실가, 및 편의상 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 생성하기 위하여, 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물 및 다가 알콜을 축합시킨다. 이는 통상의 에스테르화 촉매의 부재하에, 150°C 내지 250°C 의 온도에서 및 임의로 감압하에서 실시하는 것이 유리하다. 축중합은 20 내지 5의 산가가 달성될 때까지 계속하고, 수득한 축중합물은 3차 아민의 존재하에 알킬렌 옥시드, 예를 들어 1,2-프로필렌 옥시드 및/또는 바람직하게는 에틸렌 옥시드의 카르복실 기 1 개 당 1 내지 5 몰로 알콕실화된다. 3차 아민은 N-메틸이미다졸, 디아자바이시클로[2,2,2]옥탄, 디아자바이시클로[5,4,0]운데크-7-엔 및 펜타메틸렌 디에틸렌트리아민을 포함하는 군으로부터 선택된다. 촉매는 편의상 축중합물의 중량을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량 %의 양으로 사용한다. 알콕실화는 100°C 내지 170°C 의 온도에서 1 내지 10 bar의 압력하에서 수행하는 것이 유리하다.

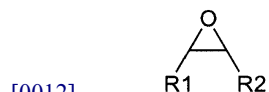
발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은, 카르복실 기가 표면에 위치하도록 구축되고, 에스테르 관능기와 유리 OH 기 사이에 2 개 이상의 탄소 원자가 있는 간격으로 히드록시알킬 에스테르 기가 존재하는 관능화된 카본 나노튜브의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명은

[0010] (a) 표면에 공유 결합되는 카르복실 기를 갖는 카본 나노튜브를 제공하는 단계; 및

[0011] (b) 단계 (a)로부터의 카본 나노튜브를 1종 이상의 하기 에폭시드와 반응시키는 단계:



[0013] (식 중, R1 및 R2는 각각 독립적으로, 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)

[0014] 를 포함하며, 상기 에폭시드는 반응 동안 기상(gaseous) 형태인, 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 단계 (a)에서 제공되는 카본 나노튜브는 바람직하게는, 고체 형태이다.

[0016] 본 발명의 맥락에서, 용어 "알킬"은 n-알킬, 분지된 알킬 및 시클로알킬을 포함하는 기로부터의 치환기를 포함한다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "아릴"은 단핵 카르보아릴 및 헤테로아릴 및 다핵 카르보아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 기로부터의 치환기를 포함한다.

[0017] 선행 기술에 대한 본 발명에 따른 방법의 이점은, 기체 상을 통한 비용-효율적인 합성 경로이다. 본 발명에 따른 방법에서, 산 클로라이드로서의 활성화는 필수적이지 않으며, 이에 따라, 선행 기술에서 수행되는 상기 단계는 생략된다. 출발 물질 및 최종 생성물은 고체이며, 이는 일반적으로 추가의 가공처리 없이 임의의 매질 중에 도입될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 고체 형태로 사용되는 산화된 카본 나노튜브와 기상 반응물과의 반

응은 매우 복잡한 처리 단계를 필요로 하지 않는다. 반면, 선행 기술에서는, 관능화된 카본 나노튜브는 반응이 완료된 후 매우 복잡한 수단에 의해 액체 반응 매질 또는 용매로부터 분리되어야 한다. 카본 나노튜브의 큰 표면적은 과잉의 매질 또는 용매의 완전한 제거를 더 어렵게 하며, 이는 미량의 상기 흡착된 물질이 거기에 부착된 채 남아있음을 의미한다. 따라서, 기체 상을 통한 산화된 카본 나노튜브의 반응은, 상기 유형의 불순물이 이 경우에는 방지되고, 고체 생성물은 일반적으로 임의의 매질 중에서 사용될 수 있기 때문에 특히 유리하다. 산 클로라이드를 통한 제조와 비교하여 추가 이점은, 본 발명에 따른 방법이 반응 중에 마찬가지로 기상 형태인 매우 소량의 촉매를 필요로 하는 부가 반응이라는 점이다. 산 클로라이드를 통한 에스테르화 (선행 기술)의 경우, 후속 반응이 일어나는 것을 막기 위해, 방출되는 화학량론적 양의 염화수소는 제거되어야 한다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법은 촉매반응 없이 수행될 수도 있다.

[0018] 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브는 히드록시 기-반응성 또는 비-반응성 매질 내에 직접 분산될 수 있다. 놀랍게도, 관능화되지 않은 카본 나노튜브를 사용한 경우와 비교하여 본 발명에 따른 방법에 의해 관능화된 카본 나노튜브를 사용한 경우, 보다 큰 장기 안정성을 갖는 보다 균질한 분산액이 수득되는 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따른 방법에 의해 관능화된 카본 나노튜브를 갖는 분산액의, 충전제로 인한 점도의 증가는 관능화되지 않은 카본 나노튜브를 사용하였을 때보다 훨씬 적다는 것이 또한 발견되었다. 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브로 충전된 폴리우레탄은 놀랍게도, 충전제 농도가 낮음에도 불구하고, 매우 개선된 기계적 특성을 갖는다. 또한, 카본 나노튜브의 화학적 관능화에도 불구하고, 이들로 충전된 폴리우레탄의 저항성은 놀랍게도 명백히 감소된다.

[0019] 출발 물질로 사용되는, 표면에 공유 결합되는 카르복실 기를 가진 카본 나노튜브는, 예를 들어 HNO_3 공정과 같은 산화적 공정에 의해 관능화되지 않은 카본 나노튜브로부터 수득할 수 있다. 표면에서의 카르복실 기의 함량은 전도도 적정에 의해 측정될 수 있고, 카본 나노튜브 1 g 당 카르복실 기 mmol로 나타낸다. 함량은 바람직하게는 ≥ 0.01 mmol/g 내지 ≤ 50 mmol/g, 특히 바람직하게는 ≥ 0.1 mmol/g 내지 ≤ 10 mmol/g일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서, 기상 에폭시드는 유리하게는, 카본 나노튜브의 표면 상의 카르복실 기에 대해 다량으로 사용될 수 있다. 반응 압력 (절대)은 바람직하게는 ≥ 1 bar 내지 ≤ 10 bar, 특히 바람직하게는 ≥ 1 bar 내지 ≤ 6 bar일 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 $\geq 50^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$, 특히 바람직하게는 $\geq 80^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 150^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 반응은 바람직하게는 보호 기체 (예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨) 하에서 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)에서의 카본 나노튜브의 반응은 촉매로서 기상 3차 아민의 존재하에 수행된다. 3차 아민이 바람직하다. 이의 예로는 디아자바이시클로알칸, 예컨대 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄, 디아자바이시클로알켄, 예컨대 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 트리아민, 예컨대 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디알킬아미노알킬)에테르, 예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 및 트리알킬아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리메틸아민, N,N-디에틸메틸아민 또는 N,N-디메틸에틸아민을 들 수 있다. 촉매는 특히 바람직하게는, N,N-디메틸에틸아민이다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 반응 중에 기상 형태인 단계 (b)에서의 에폭시드의 R1 및 R2는 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 페닐을 나타내거나, 또는 함께 $-(\text{CH}_2)_4-$ 를 나타낸다. 단계 (b)에서의 에폭시드는 특히 바람직하게는, 말단 알킬렌 옥시드이다. 이러한 알킬렌 옥시드의 예는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드 및 2,3-부틸렌 옥시드이다. 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드가 특히 바람직하다.

[0023] 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)에서의 카본 나노튜브는 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브, 및 실린더형, 스크롤형, 멀티-스크롤형의 및/또는 양과-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브를 포함하는 군으로부터 선택된다. 외부 직경에 대한 길이의 비가 ≥ 5 , 바람직하게는 ≥ 100 인 카본 나노튜브가 특히 바람직하다.

[0024] 서로 함께 적층되고 둥글게 말린(rolled up) 다중 흑연 층으로 이루어진 카본 나노튜브 구조 또한 사용될 수 있다. 이는 멀티-스크롤형 카본 나노튜브라고 지칭된다 (NB: 이는 이전 단락에서 이미 언급됨). 이러한 카본 나노튜브는 DE 10 2007 044031 A1에 기재되어 있다.

[0025] 본 발명에 따라 제조된, 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브는 바람직하게는 ≥ 3 nm 내지 ≤ 100 nm, 특히 바람직하게는 ≥ 4 nm 내지 ≤ 80 nm, 가장 특히 바람직하게는 ≥ 5 nm 내지 ≤ 60 nm의 직경을 갖는다. 직경은 여기서 카본 나노튜브의 평균 직경에 대한 것이다. 카본 나노튜브의 길이에는 제한이 없다.

그러나, 바람직하게는, $\geq 1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 100 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $\geq 10 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 30 \mu\text{m}$ 의 범위 내일 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 유리 OH 기를 함유하는 카본 나노튜브는 필요한 경우, 히드록시 기로 추가로 화학 반응될 수 있다. 카본 나노튜브 1 g 당 OH 기 mmol로 표시되는 유리 OH 기의 함량은 바람직하게는 $\geq 0.01 \text{ mmol/g}$ 내지 $\leq 50 \text{ mmol/g}$, 바람직하게는 $\geq 0.1 \text{ mmol/g}$ 내지 $\leq 10 \text{ mmol/g}$ 이다.

[0027] 본 발명에 따라 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브의 고체 매트릭스 내에서의 균질한 분포 및 혼합 방법은 일반적으로 공지되어 있다. 이는 예를 들어 개별적 조건에 적합화된 매우 높은 압력 하에서의 분쇄 공정일 수 있다. 적합한 고체 매트릭스는 예를 들어 무기 중합체, 예컨대 세라믹, 또는 중합체성 무기 산화물, 예컨대 산화알루미늄이다. 탄화규소, 질화규소 및 질화붕소, 및 이들의 혼합물이 또한 적합하다. 추가로, 금속, 예컨대 알루미늄, 마그네슘, 납, 구리, 텅스텐, 티타늄, 니오븀, 하프늄, 바나듐, 은, 및 이들의 혼합물이 본 발명에 따라 제조된 카본 나노튜브의 균질 분포를 위한 고체 매트릭스로서 적합하다.

[0028] 본 발명은 또한 분산액의 제조를 위한, 다양한 액체 또는 용융가능한 매질 중의 본 발명에 따라 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브의 용도를 제공한다. 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브는 유리 히드록시 기를 통해 매질/매트릭스에 공유 결합될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 카본 나노튜브는 공유 결합 없이 매질/매트릭스에 존재하는 것도 가능하다. 혼입에 대해서는 통상적 분산화 방법이 일반적으로 공지되어 있다. 혼입은 예를 들어 회전자-고정자 시스템, 제트(jet) 분산기, 압출기 또는 칼렌더(calender)를 사용한 높은 전단력의 적용에 의하거나, 볼(ball) 및/또는 비드 밀(bead mill)을 사용한 분쇄 공정에 의하거나 또는 초음파를 통한 공동력(cavitation force)의 적용에 의해 일어날 수 있다. 사용될 수 있는 액체 또는 용융가능한 매질은 예를 들어, 유기 중합체 또는 열가소성 중합체 또는 용융가능한 열가소성 중합체용 원료이다. 예를 들어, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리페닐렌, 폴리술폰, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 고무, 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 폴리우레탄 (PU) 원료 (매질로서의) 중의 분산액이 특히 바람직하다. 적합한 PU 원료는 폴리올 및 폴리이소시아네이트 둘 다이다. 분산액 중 카본 나노튜브의 농도는 바람직하게는 ≥ 0.01 중량% 내지 ≤ 10 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 5 중량%의 범위 내이다. 분산액은 고속에서, 예를 들어 $\geq 2,000 \text{ rpm}$ 내지 $\leq 30,000 \text{ rpm}$ 에서, 회전자-고정자 시스템을 갖는 교반기를 사용하여 수득할 수 있다. 분산액은 추가로 초음파에 노출될 수 있다.

[0029] 적합한 폴리올은 기본적으로, 폴리우레탄 화학에서 통상적인 폴리올, 예를 들어 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올이다. 이들 폴리올은 문헌 ["Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie", 4th Edition, Volume 19, p. 304-305, Verlag Chemie, Weinheim] 또는 ["Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe" by Ulrich Meier-Westhues, Vincentz Network, Hanover, 2007]에 기재되어 있다.

[0030] 적합한 폴리이소시아네이트는 NCO 관능가가 ≥ 2 인 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트이다.

[0031] 이러한 적합한 폴리이소시아네이트의 예로는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 이성질체 함유물과 이들의 혼합물, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI), 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠 (TMXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠 (XDI), 및 C_{12} 내지 C_{80} 알킬 기를 갖는 알킬-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트 (리신 디이소시아네이트)를 들 수 있다.

[0032] 상기 언급된 폴리이소시아네이트 이외에, 우레트디온, 이소시아누레이드, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 개질된 디이소시아네이트, 및 분자 당 2개 초과 NCO 기를 갖는 비-개질된 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트가 폴리이소시아네이트 성분의 부분 또는 전체로서 사용될 수 있다.

[0033] 상기 언급된 폴리이소시아네이트 및 폴리올로 이루어진 NCO-말단 예비중합체가 또한 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용될 수 있다.

[0034] 추가의 바람직한 방법의 공정에서, 본 발명에 따라 제조된 카본 나노튜브를 특히 바람직하게는, 폴리이소시아네

이트 중에 분산시킨 다음, 분산액을 임의로 촉매를 사용하여 60℃ 내지 150℃의 온도로 가열하고, 여기서, 카본 나노튜브의 말단 유리 히드록시 기의 적어도 일부가 폴리이소시아네이트와 반응하며, 이후 냉각시킨다. 필요에 따라, 반응 후에 추가의 분산화가 일어날 수 있다.

[0035] 본 발명에 따라 제조된 히드록시알킬 에스테르 기를 함유하는 카본 나노튜브는 특히 유리하게는, 폴리우레탄 중합체의 합성에서 사용될 수 있고, 이는 중합체 매트릭스에 공유결합에 의해 혼입될 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명은 또한,

[0037] (a) (i) 폴리올 또는 (ii) 폴리이소시아네이트 중의, 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 제1 분산액을 제공하는 단계, 및

[0038] (b) 상기 제1 분산액을 임의로 폴리우레탄 화학에서 통상적으로 사용되는 촉매, 쇠 증량제, 가교제, 보조 물질, 예컨대 안정화제, 난연제, 산화방지제, 및 고체 및/또는 액체 첨가제, 예컨대 안료, 카본 블랙, 흑연, 전도성 카본 블랙, 그래펜(graphene), 관능화되지 않은 카본 나노튜브, 가소제의 존재하에, (i) 폴리이소시아네이트 또는 (ii) 폴리올과 반응시키고/거나 (i) 폴리이소시아네이트 또는 (ii) 폴리올 중의 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 제2 분산액과 반응시키는 단계

[0039] 를 포함하는, 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브를 함유하는 폴리우레탄 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0040] 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브는 바람직하게는 두 성분 (폴리올 및 폴리이소시아네이트) 중에 존재할 수 있고, 상기 2 가지 분산액은 이후에 임의로 추가의 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리올과 함께 서로와 반응한다.

[0041] 폴리이소시아네이트 중 NCO 기 대 NCO-반응성 OH 기의 몰 비는 바람직하게는 $\geq 0.90 : 1$ 내지 $\leq 4.50 : 1$, 특히 바람직하게는 $\geq 0.95 : 1$ 내지 $\leq 3.50 : 1$, 가장 특히 바람직하게는 $\geq 0.95 : 1$ 내지 $\leq 1.5 : 1$ 이다.

[0042] 단계 (a) 또는 (b)에서의 폴리올은 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올이다. 바람직한 폴리에테르 폴리올은 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 550 \text{ mg KOH/g}$, 특히 바람직하게는 $\geq 100 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 520 \text{ mg KOH/g}$ 의 히드록실가를 갖는다. 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 $\geq 100 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 550 \text{ mg KOH/g}$, 특히 바람직하게는 $\geq 200 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 500 \text{ mg KOH/g}$ 의 히드록실가를 갖는다. 언급된 폴리올은 바람직하게는 ≥ 250 내지 $\leq 5000 \text{ g/mol}$, 바람직하게는 ≥ 400 내지 $\leq 3500 \text{ g/mol}$ 범위의 몰 질량을 가지고, ≥ 1.8 내지 ≤ 6 , 바람직하게는 ≥ 1.95 내지 ≤ 3.5 의 관능가를 가진다.

[0043] 단계 (a) 또는 (b)에서의 폴리이소시아네이트는 바람직하게는, 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 기재의 폴리이소시아네이트이다. 폴리이소시아네이트가 MDI에 기재한다는 사실은, 이것이 단량체성, 다핵성 및/또는 중합체성 MDI 중 하나라는 것을 의미한다. 이는, 예를 들어 ≥ 25 중량% 내지 ≤ 35 중량%의 NCO 함량을 가질 수 있다. NCO 함량은 또한 ≥ 29 중량% 내지 ≤ 31 중량% 범위일 수 있다.

[0044] 놀랍게도, 카본 나노튜브를 함유하지 않는 폴리우레탄 및 또한 본 발명에 따른 관능화되지 않은 카본 나노튜브를 함유하는 폴리우레탄과 비교하여, 본 발명에 따른 폴리우레탄 중합체에서 경화가 관찰되었다.

[0045] 본 발명에 따른 폴리우레탄 중합체에서 카본 나노튜브의 비율은 바람직하게는 ≥ 0.01 중량% 내지 ≤ 10 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 5 중량%이다. 폴리우레탄 중의 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 이러한 낮은 비율조차도 중합체 매트릭스의 현저한 강화를 야기한다.

[0046] 본 발명에 따른 폴리우레탄 중합체는 예를 들어 $\geq 1 \text{ N/mm}^2$ 내지 $\leq 10,000 \text{ N/mm}^2$ 의 탄성 모듈러스를 가질 수 있다. $\geq 10 \text{ N/mm}^2$ 내지 $\leq 5,000 \text{ N/mm}^2$, 바람직하게는 $\geq 100 \text{ N/mm}^2$ 내지 $\leq 1,000 \text{ N/mm}^2$ 의 탄성 모듈러스를 가진 폴리우레탄 중합체는 폴리우레탄 엘라스토머로서 기재될 수 있다. 탄성 모듈러스는 0.025% 내지 0.05% 신장률의 소멸 변형으로 DIN 53 504에 따른 인장 테스트로부터의 응력-변형률 곡선의 작동점에서의 증가분으로서 측정된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명은 하기 실시예에 의해 보다 상세하게 예시된다.

[0048] 실시예:

[0049] 사용되는 물질 및 약어의 의미는 다음과 같다:

- [0050] 데스모펜(Desmophen)[®] VP.PU 22HS51: OH가가 112 mg KOH/g인 이관능성 폴리에테르 폴리올 [바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)]
- [0051] 데스모두르(Desmodur)[®] CD-S: NCO 함량이 29.5%인 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 기재의 개질된 폴리이소시아네이트 (바이엘 머티리얼사이언스 아게)
- [0052] 댁코(DABCO) 33-LV: 아민 촉매; 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄; 프로필렌 글리콜 중의 33% 용액 [에어 프로덕츠(Air Products)]
- [0053] 니엑스(Niax) A1: 아민 촉매; 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르; 디프로필렌 글리콜 중의 70% 용액 [모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인코포레이티드(Momentive Performance Materials Inc.)]
- [0054] 디메틸에틸아민: N,N-디메틸에틸아민 [시그마 알드리치(Sigma Aldrich)]
- [0055] DBTL: 디부틸 주석 디라우레이트
- [0056] DPG: 디프로필렌 글리콜
- [0057] CNT3: 바이튜브즈(Baytubes)[®] C150P, 다중벽 카본 나노튜브 (바이엘 머티리얼사이언스 아게)
- [0058] 산화된 CNT: 공지된 방법에 의해 카르복실 기가 표면에 도입된, 바이튜브즈[®] C150P 타입 (바이엘 머티리얼사이언스 아게)의 산화된 카본 나노튜브 (oxCNT) (산가 = 12.9 mg KOH/g)
- [0059] 실시예에서 얻어진 PU 엘라스토머의 기계적 특성은 하기 표준에 따라 측정하였다:
- [0060] 경도 [쇼어(Shore) A]: DIN 53 505
- [0061] 인장 강도 [MPa]: DIN 53 504
- [0062] 최대 신장률 [%]: DIN 53 504
- [0063] 탄성 모듈러스 [N/mm²]: 0.025% 내지 0.05% 신장률의 소멸 변형으로 DIN 53 504에 따른 인장 테스트로부터의 응력-변형률 곡선의 작동점에서의 증가분으로서.
- [0064] 제조된 분산액의 점도는 안톤 파르(Anton Paar)로부터의 피지카(Physica) MCR 51 점도계를 사용하여 측정하였고, 상응하는 전기 전도도는 4-폴(pole) 측정 셀이 장착된 크니크(Knick)로부터의 모델 703 전도계를 사용하여 측정하였다. 비저항은 ASTM D 257에 따라 계산하였다.
- [0065] 실시예에 대한 일반적 지침:
- [0066] HNO₃ 공정에 의하여 산화된 바이튜브즈[®] C150P (다중벽 카본 나노튜브)는 카르복실 기 농도가 0.23 mmol/g (전도도 적정)였다.
- [0067] 산화된 바이튜브즈[®]의 알콕실화는 강철 압력 반응기에서 아민 촉매반응으로 또는 촉매반응 없이, 장기간에 걸쳐 과량의 에폭시드를 사용한 기상 에폭시드와의 반응에 의해 일어났다.
- [0068] 이러한 방식으로 얻어진 알콕실화된 카본 나노튜브를 이소시아네이트와의 반응 직전에 목적하는 농도로 폴리올 내에 도입하고, 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스(ULTRA-TURRAX)[®], 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게(IKA Werke GmbH & Co. KG), 독일 스타우펜 소재)으로 전단처리하고, 초음파 (프로브 소니케이터 (Probe Sonicator) HD 3200, 반델린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게(BANDELIN electronic GmbH & Co. KG), 독일 베를린 소재)로 처리하였다.
- [0069] 이렇게 수득한 분산액을 촉매의 첨가 이전 및 이후 모두에서, 감압하에 잠시 탈기시켰다. 이소시아네이트를 분산액과 함께 잠시 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 접이형(hinged) 금속 몰드에 붓고, 70℃에서 어닐링하였다.
- [0070] 이러한 방식으로 수득한 카본 나노튜브-함유 폴리우레탄 엘라스토머를 그의 경도 및 인장 강도 및 그의 전자성에 대해 시험하였다.
- [0071] 실시예 1: (알콕실화, CNT1) → 촉매 사용

[0072] 산화된 CNT (oxCNT, 산가 = 12.9 mg KOH/g) 75 g을 보호 기체 (질소) 하의 1-1 강철 압력 반응기 안에 넣은 다음 교반하면서 (1200 rpm) 125℃로 가열하였다. 아민 촉매 (디메틸에틸아민) 5.0 g을 상기 온도에서 첨가하고, 이 혼합물을 1시간 동안 125℃에서 교반하였다. 이어서, 반응기를 먼저 정상 압력으로 감압시킨 다음 질소로 매 회 5.0 bar (절대)로 5회 가압하고, 각 압력이 확립된 후, 반응기를 정상 압력으로 다시 회복시켰다. 이어서, 압력을 먼저 125℃에서 교반하면서 4.0 bar (절대) 질소로 증가시킨 다음, 에틸렌 옥시드 2.5 g을 첨가하였더니 반응기 압력이 4.3 bar (절대)로 상승하였다. 압력을 다시 4.0 bar (절대)로 떨어뜨린 후 (5분 후), 에틸렌 옥시드 2.5 g을 더 첨가하였더니 반응기 압력이 4.3 bar (절대)로 상승하였다. 압력을 4.1 bar (절대)로 떨어뜨린 후 (7분 후), 상기 혼합물을 추가 60분 동안 125℃에서 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 반응기를 정상 압력으로 감압시킨 다음 질소로 매 회 5.0 bar (절대)로 5회 가압하고, 다시 정상 압력으로 회복시켰다. 생성물을 반응기로부터 제거한 다음 2시간 동안 고진공 하에 150℃에서 처리하였다.

[0073] **실시예 2: (알콕실화, CNT2) → 촉매를 사용하지 않음**

[0074] 산화된 CNT (oxCNT, 산가 = 12.9 mg KOH/g) 75 g을 보호 기체 (질소) 하의 1-1 강철 압력 반응기 안에 넣은 다음 교반하면서 (1200 rpm) 125℃로 가열하였다. 이 온도에서, 압력을 먼저 4.0 bar (절대) 질소로 증가시킨 다음, 에틸렌 옥시드 2.5 g을 첨가하였더니 반응기 압력이 4.3 bar (절대)로 상승하였다. 압력을 다시 4.0 bar (절대)로 떨어뜨린 후 (4분 후), 에틸렌 옥시드 2.5 g을 3회 더 첨가하였더니 반응기 압력이 매 회 4.3 bar (절대)로 상승하였고, 이후에 4.1 bar로 떨어뜨렸다. 추가 60분 동안 125℃에서 교반한 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 반응기를 정상 압력으로 감압시킨 다음 질소로 매 회 5.0 bar (절대)로 5회 가압하고, 다시 정상 압력으로 회복시켰다. 생성물을 반응기로부터 제거한 다음 2시간 동안 고진공 하에 150℃에서 처리하였다.

[0075] 분석값: 산가 = 4.25 mg KOH/g

[0076] **실시예 3: (분산액, 1 중량% CNT1, 분산액 1A)**

[0077] 테스모펜® VP.PU 22HS51 99 g을 150-ml 비커 안의 CNT1 1.0 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 80 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반텔린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 1A를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

[0078] **실시예 4: (분산액, 3 중량% CNT1, 분산액 1B)**

[0079] 테스모펜® VP.PU 22HS51 97 g을 150-ml 비커 안의 CNT1 3 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 240 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반텔린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 1B를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

[0080] **실시예 5: (분산액, 1 중량% CNT2, 분산액 2A)**

[0081] 테스모펜® VP.PU 22HS51 99 g을 150-ml 비커 안의 CNT2 1.0 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 80 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반텔린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 2A를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

[0082] **실시예 6: (분산액, 3 중량% CNT2, 분산액 2B)**

[0083] 테스모펜® VP.PU 22HS51 97 g을 150-ml 비커 안의 CNT2 3.0 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우

펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 240 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반델린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 2B를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

실시예 7: (분산액, 1 중량% CNT3, 분산액 3A)

테스모펜® VP.PU 22HS51 99 g을 150-ml 비커 안의 CNT3 (바이튜브즈® C150P) 1.0 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 80 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반델린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 3A를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

실시예 8: (분산액, 3 중량% CNT3, 분산액 3B)

테스모펜® VP.PU 22HS51 97 g을 150-ml 비커 안의 CNT3 (바이튜브즈® C150P) 3.0 g에 첨가하였다. 상기 혼합물을 빙수로 냉각시키면서 회전자-고정자 시스템 (T 18 베이직 울트라-투랙스®, 이카 베르케 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 스타우펜 소재)을 사용하여 10분 동안 24,000 rpm에서 전단처리한 다음, 다시 빙수로 냉각시키면서 최대 240 kJ의 총 에너지 투입량의 초음파 (프로브 소니케이터 HD 3200, 반델린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이러한 방식으로 수득한 분산액 3B를 이소시아네이트와의 추가 반응에 대해 즉시 사용하였다.

실시예 9: PU 엘라스토머의 제조

카본 나노튜브 (1A, 1B, 2A, 2B, 3A 또는 3B)를 함유하는 폴리올 또는 폴리올 분산액을 1-1 표면-연마된 포트 내에 도입하고, 촉매의 첨가 이전 및 이후 모두에서 잠시 탈기시켰다. 이소시아네이트를 실온에서 잠시 교반하고, 반응 혼합물을 접이형 금속 형태에 부은 다음, 어닐링 사이클을 적용하였다.

조성물 PU1 내지 PU8의 상세사항은 하기 표에 나타내었다.

	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8
테스모펜® VP.PU 22HS51	99.26	96.30	99.26	96.30	99.26	96.30	99.26	96.30
CNT1			1.00	2.98				
CNT2					1.00	2.98		
CNT3							1.00	2.98
DPG	0.14	0.45	0.14	0.45	0.14	0.45	0.14	0.45
DBTL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
덱코 33-LV	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
니엑스 A1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
테스모두르® CD-S	30.73	30.55	30.84	30.86	30.77	30.66	30.73	30.55
지수	105	105	105	105	105	105	105	105

수득한 엘라스토머 PU1 내지 PU8의 기계적 특성은 하기 2 개 표에 기재하였다.

	PU1	PU3	PU5	PU7
나노튜브 유형	-	CNT1	CNT2	CNT3
α (나노튜브) [중량%]	-	0.76	0.76	0.76
경도 [쇼어 A]	55	57	56	55
인장 강도 [MPa]	2.19 ± 0.22	2.52 ± 0.18	2.70 ± 0.14	2.18 ± 0.32
E 모듈러스 [N/mm ²]	1.86 ± 0.09	2.49 ± 0.20	2.48 ± 0.13	1.80 ± 0.17

	PU2	PU4	PU6	PU8
나노튜브 유형	-	CNT1	CNT2	CNT3
c(나노튜브) [중량%]	-	2.27	2.27	2.27
경도 [쇼어 A]	55	63	63	63
인장 강도 [MPa]	2.35 ± 0.25	2.40 ± 0.17	2.66 ± 0.32	2.50 ± 0.11
E 모듈러스 [N/mm ²]	1.95 ± 0.17	3.54 ± 0.15	3.94 ± 0.16	2.95 ± 0.21

[0094]

[0095]

비교를 용이하게 하기 위해, 하기 표에 상응하는 미충전된 엘라스토머 PU1 및 PU2와 비교하여 카본 나노튜브로 충전된 엘라스토머들에 대해 특징적인 물질 값의 변화율 (%)을 제시하였다.

	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7	PU8
Δ 경도 [%]	+ 3.6	+ 14.5	+ 1.8	+ 14.5	0	+ 14.5
Δ 인장 강도 [%]	+ 15.1	+ 2.1	+ 23.3	+ 13.2	- 0.5	+ 6.4
Δ E 모듈러스 [%]	+ 33.9	+ 81.5	+ 33.3	+ 102.1	- 3.2	+ 51.3

[0096]

[0097]

폴리우레탄 엘라스토머에 대한 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 강화 효과를 확실히 알 수 있으며, 그 효과는 비교적 낮은 농도에서도 명백하다. 미충전된 엘라스토머 PU1에 비하여, 아민 촉매반응으로의 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브를 함유하는 엘라스토머 PU3은 쇼어 A 경도가 3.6% 더 크며, 인장 강도는 15.1% 더 높으며, 탄성 모듈러스는 33.9% 더 높았다. 전체적으로 관능화되지 않은 바이튜브즈® C150P 타입의 카본 나노튜브를 함유하는 엘라스토머 PU7에서는 미충전된 엘라스토머 PU1과 비교하여, 쇼어 경도의 증가가 나타나지 않았고, 인장 강도의 감소는 미미하였고, 탄성 모듈러스는 감소하였다. 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 강화 효과는 충전제 농도가 높은 경우 훨씬 더 명백하였다. 즉, 엘라스토머 PU4는 미충전된 엘라스토머 PU2보다 탄성 모듈러스가 81.5% 더 높았다. 반면, 관능화되지 않은 바이튜브즈 C150P에 대해, 동일한 충전제 함량은 단지 51.3% 더 높은 탄성 모듈러스를 야기하였다. 엘라스토머 PU5 및 PU6은 각각 33.3% 및 102.1% 더 높은 탄성 모듈러스를 가지며, 아민 촉매반응 없는 본 발명에 따른 관능화된 카본 나노튜브의 강화 효과 또한 매우 명백하였다.

[0098]

제조된 분산액의 측정된 점도 및 전기 전도도를 하기 표에 기재하였다.

분산액:	*	1A	1B	2A	2B	3A	3B
카본 나노튜브 유형	-	CNT1	CNT1	CNT2	CNT2	CNT3	CNT3
카본 나노튜브 함량 [중량%]	0	1	3	1	3	1	3
전기 전도도 [S/cm]	**	3.5E-06	3.4E-06	7.0E-05	6.0E-04	3.5E-03	6.3E-03
점도 [mPa s]***	140	301	1390	309	1880	714	2820

* 테스모폰® VP.PU 22HS51 카본 나노튜브 무함유; ** 검출 한계 미만 ;

*** 100 1/s 의 전단 속도 및 25°C 에서

[0099]

[0100]

상기 열거된 전도도 값은, 정확히는 관능화가 CNT-전형적 전기 전도도의 절대적 손실을 초래하는 것이 아니라 이를 약간 감소시킨다는 것을 명백하게 보여준다. 분산액 1A 및 1B의 경우, 전도도는 관능화되지 않은 카본 나노튜브를 가진 상응하는 분산액 3A 및 3B에 비해 감소되었다. 추가로, 분산액 1A 및 1B에서의 충전제-유도되는 점도의 증가는 3A 및 3B에서의 단지 절반 수준이었다. 분산액 3A 및 3B와 비교하여 분산액 2A 및 2B에서도 마찬가지이다. 그러나, 분산액 2A 및 2B의 경우, 측정가능한 전기 전도도는 1A 및 1B의 전기 전도도보다 높았다. 이들 분산액들 사이의 차이는 본 발명에 따른 알콕실화가 수행되는 방식에 있다. CNT2 유형의 카본 나노튜브는 아민 촉매의 부재하에 알콕실화된다. 따라서, 분산액 2A 및 2B는, 관능화되지 않은 카본 나노튜브 (3A 및 3B)에 비해 낮은 점도 증가 및 단지 약간 낮은 전기 전도도를 특징으로 한다. 따라서, 상기 분산액 2A 및 2B 유형은 모두 이들로부터 제조된 폴리우레탄의 기계적 특성 및 전자성 둘 다에 긍정적인 영향을 미치는 이상적인 예비조건을 나타낸다.