



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08K 3/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월27일 10-0661249 2006년12월19일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-7002280	(65) 공개번호	10-2004-0030123
(22) 출원일자	2004년02월16일	(43) 공개일자	2004년04월08일
심사청구일자	2005년08월31일		
번역문 제출일자	2004년02월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/019514	(87) 국제공개번호	WO 2003/016048
국제출원일자	2002년06월20일	국제공개일자	2003년02월27일

(30) 우선권주장 09/932,169 2001년08월17일 미국(US)

(73) 특허권자 유니버시티오브데이턴
 미합중국,오하이오45469,데이턴,칼리지파크300

(72) 발명자 왕치-산
 미국오하이오주45432비버크릭노쓰스프링크레스트코트1961

 알렉산더맥스디.
 미국오하이오주45458센터빌캠브릿지-스테이션로드1069

(74) 대리인 이병호
 김영관
 홍동오

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법 및 이에 의해제조된 재료

(57) 요약

본원에는 탄소 나노섬유를 중합체 및 중합체용 용매와 배합하여 실질적으로 균일한 혼합물을 형성한 다음 증발 또는 응고에 의해 용매를 제거하여, 중합체 재료를 탄소 나노섬유로 보강시키는 방법이 제공되어 있다. 생성된 전도성 중합체 나노복합재료는 높은 전기전도도와 열전도도, 증가된 기계적 강도, 내마모성 및 치수 안정성을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1.

기상 성장 나노섬유를 제공하고,

나노섬유를 용매와 배합하여 용액 혼합물을 형성하고,

용액 혼합물에 중합체를 가하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고,

혼합물로부터 용매를 제거함을 포함하는, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 용매를 증발에 의해 제거하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 용매를 응고에 의해 제거하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 중합체가 폴리우레탄, 폴리이미드, 에폭시 수지, 실리콘 중합체, 및 막대형 및 사다리형 방향족 헥테로사이클릭 경질 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 중합체가 극성인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 용매가 디메틸 설폭사이드, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 메탄설폰산, 폴리인산 및 N,N-디메틸 아세트아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 용매가 극성인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 탄소 나노섬유가 자가-성장 섬유(as-grown fiber), 열분해 스트리핑된 섬유 및 열처리된 섬유로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 혼합물을 필름으로 캐스팅함을 포함하는 방법.

청구항 10.

제1항에 따르는 방법으로 형성한, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

기상 성장 나노섬유를 제공하고,

중합체를 제공하고,

나노섬유와 중합체를 용매와 배합하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고,

혼합물로부터 용매를 제거함을 포함하는, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법.

청구항 14.

기상 성장 나노섬유를 제공하고,

나노섬유를 용매와 배합하여 용액 혼합물을 형성하고,

용액 혼합물에 중합체를 가하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고,

혼합물로부터 용매를 제거함을 포함하며,

나노복합재료의 전자전도성 임계점(electronic conducting percolation threshold)이 나노섬유의 1용적%보다 작은, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법.

청구항 15.

기상 성장 나노섬유를 제공하고,

나노섬유를 용매와 배합하여 용액 혼합물을 형성하고,

용액 혼합물에 중합체를 가하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고,

혼합물로부터 용매를 제거함을 포함하며,

나노복합재료의 전도도가 탄소 나노섬유 약 1.96중량%에서 약 0.0038S/cm 내지 탄소 나노섬유 약 24.2중량%에서 20S/cm 이상인, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법.

명세서

본 발명은 균일하게 분산된 기상 성장 탄소 나노섬유(vapor-grown carbon nanofiber)를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료 및 이러한 나노복합재료의 형성방법에 관한 것이다.

기상 성장 탄소 나노섬유는 탄소 함유 원료를 작은 금속 촉매 입자의 존재하에서 열분해시키는, 촉매작용에 의한 기상 방법을 변형시킨 방법에 의해 제조된 탄소의 독특한 형태이다. 이렇게 하여 생성된 나노섬유는 전형적으로 외부 직경이 60 내지 200nm, 중공 코어가 30 내지 90nm, 길이가 약 50 내지 100micron이다.

중합체에 개선된 기계적 특성, 전자 특성 및 열전달 특성을 제공하기 위해 기상 성장 탄소 나노섬유를 사용하는 것이 제안된 바 있다. 예를 들면, 기상 성장 탄소 나노섬유는, 중합체 매트릭스 중의 분산물을 기계적으로 따로따로 전단시키는 중합체 용융 블렌딩 방법에 의해 중합체 매트릭스에 분산된다(미국 특허 제5,643,502호 참조). 그러나, 대부분의 중합체는 탄소 나노섬유와 비상용성이기 때문에, 탄소 나노섬유를 중합체 매트릭스에 균일하게 분산시키기가 곤란하다. 또한, 고전단력 기계적 블렌딩으로 인해 탄소 나노섬유가 파괴될 수 있다.

따라서, 다양한 기계적 특성, 전기적 특성 및 열적 특성이 성취 가능한 한 최대로 개선된 복합재를 제조하기 위해 중합체 재료를 탄소 나노섬유로 보강하는 개선된 방법이 당해 기술분야에서는 여전히 요구되고 있다.

본 발명은 기상 성장 탄소 나노섬유를 중합체 매트릭스에 균일하게 분산시켜 이들의 기계적 강도, 치수 안정성, 내마모성, 전기전도성 및 열전도성을 증진시키는 방법을 제공함으로써 이러한 요구를 충족시킨다. 탄소 나노섬유를 중합체 매트릭스에 균일하게 분산시키는 것은 중합체를 나노섬유를 포함하는 용매에 용해시킨 다음 용매를 증발 또는 응고시킴으로써 성취된다.

본 발명의 한 가지 양태에 따르면, 기상 성장 나노섬유를 제공하고, 나노섬유를 용매와 배합하여 용액 혼합물을 형성하고, 용액 혼합물에 중합체를 가하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성함을 포함하는, 탄소 나노섬유를 포함하는 전도성 중합체 나노복합재료의 형성방법이 제공된다. 그후, 용매를 바람직하게는 증발 또는 응고에 의해 혼합물로부터 제거한다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 당해 방법은 탄소 나노섬유, 중합체 및 용매를 배합하여 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고, 이어서 용매를 제거함을 포함할 수 있다.

본 발명에 사용되는 중합체는 바람직하게는, 폴리우레탄, 폴리이미드, 에폭시 수지, 실리콘 중합체, 및 막대형 및 사다리형 방향족 헥테로사이클릭 경질 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 용매는 바람직하게는, 디메틸 설펝사이드, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 메탄설폰산, 폴리인산 및 N,N-디메틸 아세트아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 중합체 및 중합체용 용매는 둘 다 극성인 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 탄소 나노섬유는 자가-성장 섬유(as-grown fiber), 열분해 스트리핑된 섬유 또는 열처리된 섬유를 포함할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해, 목적하는 용도에 따라, 0.001S/cm 미만 내지 20S/cm 이상으로 조절할 수 있는 전도도를 갖는 전도성 중합체 나노복합재료가 생성된다. 전도성 중합체 나노복합재료가 열처리된 탄소 나노섬유를 포함하는 경우, 나노복합재료는 20S/cm 이상의 전기전도도를 가질 수 있으며, 반면에 저농도의 자가-성장 탄소 나노섬유 또는 열분해 스트리핑된 탄소 나노섬유를 포함하는 재료는 약 10^{-6} S/cm보다 작은 전기전도도를 갖도록 조절할 수 있다.

본 발명에 의해 형성된 전도성 중합체 나노복합재료는 바람직하게는, 탄소 나노섬유의 1용적%보다 작은 전자전도성 임계점(electronic conducting percolation threshold)을 갖는다.

본 발명의 방법에 의해 형성된 중합체 나노복합재료는 전도성 페인트, 피막, 균열방지(caulk), 실란트, 접착제, 섬유, 박막, 두꺼운 시트, 튜브 및 대형 구조 부재를 형성하는 데 사용할 수 있다. 이렇게 하여 생성된 나노복합재료 중의 탄소 나노섬유는 이러한 제품에 목적하는 기계적 강도, 강성, 치수 안정성, 열전도성 및 마찰 특성(즉, 감소된 표면 마찰)을 제공하는 데 사용할 수 있다.

나노복합재료는 우주 산업, 항공 우주 산업, 전자 산업, 자동차 산업 및 화학 산업을 포함한 광범위하게 다양한 상업적 용도에 사용할 수 있다. 나노복합재료는 또한 전자기 간섭 차폐, 전자기 펄스 인가, 전기 신호 전달, 패널의 정전기 페인팅, 정전기 방전 및 전자광학 장치, 예를 들면, 광전지에 사용할 수도 있다.

따라서, 본 발명의 특성은 탄소 나노섬유가 중합체 매트릭스에 균일하게 분산되어 있는 전도성 중합체 나노복합재료를 형성하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 기타의 특성 및 잇점은 하기의 설명 및 첨부된 청구의 범위로부터 자명해질 것이다.

본 발명자들은 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체 나노복합재료가 동량의 탄소 나노섬유를 사용하여 중합체 용융 블렌딩 방법에 의해 제조된 것보다도 2배 내지 3배 더 높은 전도성을 나타낸다는 것을 밝혀냈다. 또한, 본 발명자들은 생성된 중합체 나노복합재료가 탄소 나노섬유의 1용적%보다 작은 매우 낮은 전자전도성 임계점을 나타내므로 탄소 나노섬유의 중량비가 매우 크다는 것을 밝혀냈다. 이것은 또한 본 발명의 방법이, 선행 기술의 중합체 용융 블렌딩 방법보다도, 탄소 나노섬유를 중합체 매트릭스에 균일하게 분산시키고 나노섬유의 길이 대 직경의 높은 중량비를 유지시키는 데 보다 효과적임을 나타낸다. 특히 가스켓 또는 실(seal) 구조물을 형성하기 위한 엘라스토머 중합체의 사용과 같은 적용을 위해서는, 최대로 성취 가능한 보강을 제공하도록 탄소 나노섬유의 중량비를 높게 유지시키는 것이 중요하다.

본 발명의 방법은 중합체를 탄소 나노섬유를 포함한 용매에 용해시킴으로써 중합체 매트릭스에 기상 성장 탄소 나노섬유를 균일하게 분산시킨다. 본 발명자들은 탄소 나노섬유 단독으로는 유기 용매에 잘 분산되지 않지만 중합체의 존재하에서는 매우 잘 분산됨을 밝혀냈다. 따라서, 탄소 나노섬유를 중합체 및 용매와 배합한 다음 용매를 증발 또는 응고시켜 전도성 중합체 나노복합재료를 형성한다. 용매를 제거한 후, 중합체 나노복합재료를 통상의 압출 및 성형 기법에 의해 전도성을 손상하지 않으면서 각종 형태로 더욱 가공할 수 있다.

본 발명의 방법은 탄소 나노섬유를 분산시키기 위해 저온 용액법을 사용한다는 점에서 선행 기술의 용융 블렌딩법을 능가하는 잇점을 제공한다. 당해 방법은 전형적으로 탄소 나노섬유의 중량비를 감소시켜 보강 열화를 야기하는 승온에서의 중합체 용융물의 고전단력 혼합을 필요로 하지 않는다.

또한, 생성된 중합체 나노복합재료의 기계적 특성 및 열전달 특성을, 상이한 유형 및 양의 탄소 나노섬유를 사용하여 조절할 수 있다. 예를 들면, EMI 차폐 용도에서는, 전도도가 1S/cm 이상이어야 한다. 패널의 정전기 페인팅의 경우, 목적하는 전도도는 약 10^{-4} 내지 10^{-6} S/cm이고, 정전기 방전 용도의 경우에는 10^{-8} 내지 10^{-10} S/cm이다.

본 발명에 사용하기에 바람직한 중합체로는 극성 중합체가 포함되지만, 용매에 가용성인 한, 어떠한 중합체라도 본 발명에 사용할 수 있음을 주지해야 한다. 바람직한 중합체에는 폴리우레탄, 폴리이미드, 에폭시 수지, 실리콘 중합체, 및 막대형 및 사다리형 방향족 헥테로사이클릭 경질 중합체가 포함된다. 바람직한 폴리우레탄에는 열가소성 폴리우레탄이 포함된다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 사다리형 중합체는 폴리(벤즈이미다조벤조페난트롤린)(BBL)이다. 중합체가 10중량% 이상의 농도로 존재하는 것이 바람직하지만, 중합체의 농도는 생성된 복합재료의 목적하는 특성 및 용도(예를 들면, 피복용)에 따라 달라질 수 있음을 주지해야 한다.

본 발명에 사용하기에 바람직한 용매는 극성 용매이며, 이에는 디메틸 설펝사이드, 아세톤, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸 아세트아미드, 메탄설폰산 및 폴리인산이 포함된다.

본 발명에 사용되는 탄소 나노섬유는 바람직하게는 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제6,156,256호에 따라 제조한다. 자가-성장 섬유, 열분해 스트리핑된 섬유 또는 열처리된 섬유를 포함한 몇가지 유형의 탄소 나노섬유가 본 발명에서 사용될 수 있다. 열처리된 섬유란, 나노섬유를 먼저 3,000°C까지 서서히 가열한 다음 섬유를 서서히 냉각시킴으로써 완전 흑연화시킨 것을 의미한다. 탄소 나노섬유를 열처리할 경우, 표면 화학 증착된 탄소의 정렬이 크게 증가하여 기계적 특성, 전자 특성 및 열전달 특성이 상당히 향상되는 것으로 밝혀졌다. 열처리된 탄소 나노섬유는 고도로 정렬된 열분해 흑연과 유사한 전기전도도 및 구리보다 5배 높은 열전도도를 갖는다. 열처리된 섬유는 높은 전도도와 낮은 탄소 나노섬유 부하량을 목적으로 하는 용도에 바람직하다.

본 발명의 방법은 바람직하게는, 용매 중에 탄소 나노섬유와 목적하는 중합체를 바람직하게는 밀폐된 용기 속에서 혼합함으로써 수행한다. 중합체를 첨가하기 전에 탄소 나노섬유를 용매에 분산시키는 것이 바람직하기는 하지만, 나노섬유, 중합체 및 용매를 동시에 배합할 수도 있다. 생성된 나노복합재료를 목적하는 용도에 따라 더욱 가공할 수 있다. 예를 들면, 용매의 비점보다 낮은 온도에서 용매를 증발시킴으로써 용액 혼합물로부터 캐스팅하여 재료를 박막으로 형성할 수 있다. 또는, 용액 혼합물을 필름 또는 섬유로 성형한 다음 비용매(예를 들면, 물)에 침지시켜 필름을 응고시킴으로써 용매를 응고에 의해 제거할 수 있다. 용액 혼합물을 스핀 피복법 또는 침지 피복법에 의해 박막으로 형성할 수도 있다. 용액 혼합물을 분무 또는 침착에 의해 또는 건조된 복합재료의 압출 또는 성형에 의해 두꺼운 시트 또는 패널과 같은 대형 부재로 형성할 수도 있다.

본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위해, 하기의 실시예를 참고하며, 이는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

실시예 1

밀폐 유리 용기 속에서 디메틸 설펑사이드 10g 중의 자가-성장한 탄소 나노섬유 0.2g과 열가소성 폴리우레탄 1g을 혼합하여 용액 혼합물을 제조한다. 혼합물을 자기 교반 바를 사용하여 교반한다. 핫플레이트에서 약 80℃의 온도에서 용매를 증발시켜 용액 혼합물로부터 박막을 캐스팅한다. 생성된 중합체 나노복합필름을 감압하에 80℃에서 진공 오븐에서 더욱 건조시킨다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 16.7중량% 및 11.7용적%이고 전기전도도가 0.25S/cm이다.

실시예 2

밀폐 유리 용기 속에서 디메틸 설펑사이드 10g 중의 열처리된 탄소 나노섬유 0.2g과 열가소성 폴리우레탄 1g을 혼합하여 용액 혼합물을 제조한다. 이어서, 혼합물을 자기 교반 바를 사용하여 교반한다. 핫플레이트에서 약 80℃의 온도에서 용매를 증발시켜 용액 혼합물로부터 박막을 캐스팅한다. 중합체 나노복합필름을 감압하에 80℃에서 진공 오븐에서 더욱 건조시킨다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 16.7중량% 및 10.2용적%이고 전기전도도가 5.5S/cm이다. 필름은 100% 신도(본래 길이의 2배로 신장시킴)에서 1.3S/cm의 전도도를 보유한다.

실시예 3

열가소성 폴리우레탄과 열처리된 탄소 나노섬유의 일련의 용액 혼합물을 테트라하이드로푸란(THF) 속에서 실시예 1 및 실시예 2에 기재된 방법을 사용하여 제조한다. 용매를 실온에서 증발시켜 용액 혼합물로부터 박막을 캐스팅한다. 생성된 필름의 전도도 값을 아래 표 1에 제시한다.

[표 1]

열처리된 탄소 나노섬유의 농도를 기준으로 한 폴리우레탄 나노복합필름의 전도도

나노섬유 (g)	폴리우레탄 (g)	THF(g)	중량%	용적%	전도도 (S/cm)
0.020	1.00	10.0	1.96%	1.12%	0.0038
0.040	1.00	10.0	3.85%	2.22%	0.10
0.080	1.00	10.0	7.41%	4.34%	0.54
0.120	1.00	10.0	10.7%	6.37%	1.14
0.160	1.00	10.0	13.8%	8.31%	3.93
0.200	1.00	10.0	16.7%	10.2%	4.69
0.240	1.00	10.0	19.4%	12.0%	8.70
0.280	1.00	10.0	21.9%	13.7%	16.6
0.320	1.00	10.0	24.2%	15.4%	20.8

비교 실시예 4

열처리된 탄소 나노섬유 20g과 열가소성 폴리우레탄 100g을 150℃에서 2시간 동안 하케 레오믹서(Haake Rheomixer)에서 혼합하는 용융 블렌딩법으로 나노복합재료를 제조한다. 생성된 복합재료를 열에 의해 압축하여 박막을 형성한다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 16.7중량% 및 10.2용적%이고 전기전도도가 0.0052 내지 0.0098S/cm이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, 이러한 전도도 값은 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 동일 농도의 탄소 나노섬유를 함유하는 나노복합필름보다 2 내지 3배 낮다.

실시예 5

N,N-디메틸 아세트아미드(DMAC) 중의 용액 혼합물로부터 폴리이미드/암산 및 열처리된 탄소 나노섬유로 이루어진 나노 복합재료를 제조한다. 용액 혼합물은 밀폐 유리 용기 속에서 DMAC 10.0g 중의 열처리된 탄소 나노섬유 0.202g과 폴리이미드/암산 1g을 혼합하여 제조한다. 이어서, 혼합물을 자기 교반 바를 사용하여 교반한다. 용매를 60℃에서 증발시켜 용액 혼합물로부터 박막을 제조한다. 필름을 200℃에서 2시간 동안 진공 오븐에서 더욱 건조시킨다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 16.8중량%이고 전기전도도가 1.7 내지 2.8S/cm이다.

실시예 6

DMAC 10g 중의 열처리된 탄소 나노섬유 0.302g과 폴리이미드/암산 1.0g으로 이루어진 용액 혼합물을 실시예 5에 기재된 방법을 사용하여 제조한다. 용매를 60℃에서 증발시켜 용액 혼합물을 필름으로 캐스팅한다. 필름을 200℃에서 2시간 동안 진공 오븐에서 더욱 건조시킨다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 23.2중량%이고 전기전도도가 5.1 내지 7.7S/cm이다.

실시예 7

밀폐 유리 용기 속에서 메탄설폰산 20g 중의 열처리된 탄소 나노섬유 0.02g과 폴리(벤즈이미다조벤조페난트롤린)(BBL) 0.1g을 혼합하여 용액 혼합물을 제조한다. 용액 혼합물을 자기 교반 바를 사용하여 교반한 다음 유리 슬라이드 상에서 필름으로 되도록 닥터-블레이드로 처리하고 물에 침지시켜 나노복합필름을 응고시킨다. 이어서, Y필름을 실온에서 공기건조시킨다. 필름은 탄소 나노섬유의 농도가 16.7중량%이고 전기전도도가 1.0S/cm이다.

실시예 8

에폭시 수지 11g을, 테트라하이드로푸란(THF) 46g에 예비침지시킨 열처리된 탄소 나노섬유 1g과 혼합하여 기계적 교반에 의해 균일한 혼합물을 형성한다. 이어서, 경화제 2.86g을 혼합물에 가한다. 증발에 의해 THF를 제거하고, 복합재료를 150°F에서 1시간 동안 250°F에서 1시간 동안 경화시킨다. 생성된 열경화성 복합재료는 탄소 나노섬유를 6.77중량% 함유하고 전기전도도가 0.5S/cm이다.

본 발명을 이의 바람직한 양태를 참조로 하여 상세하게 기재하였지만, 첨부된 청구의 범위에 정의된 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 수정 및 변화가 가능함이 자명하다.