



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0068052

(43) 공개일자

2016년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 9/02 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0172863

(22) 출원일자

2014년12월04일

심사청구일자

2014년12월04일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

(72) 발명자

하기룡

대구 수성구 범안로 40, 105동 107호 (범물동, 범물청아타운)

박성환

대구 서구 국채보상로 316, 117동 308호 (평리동, 평리롯데캐슬)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

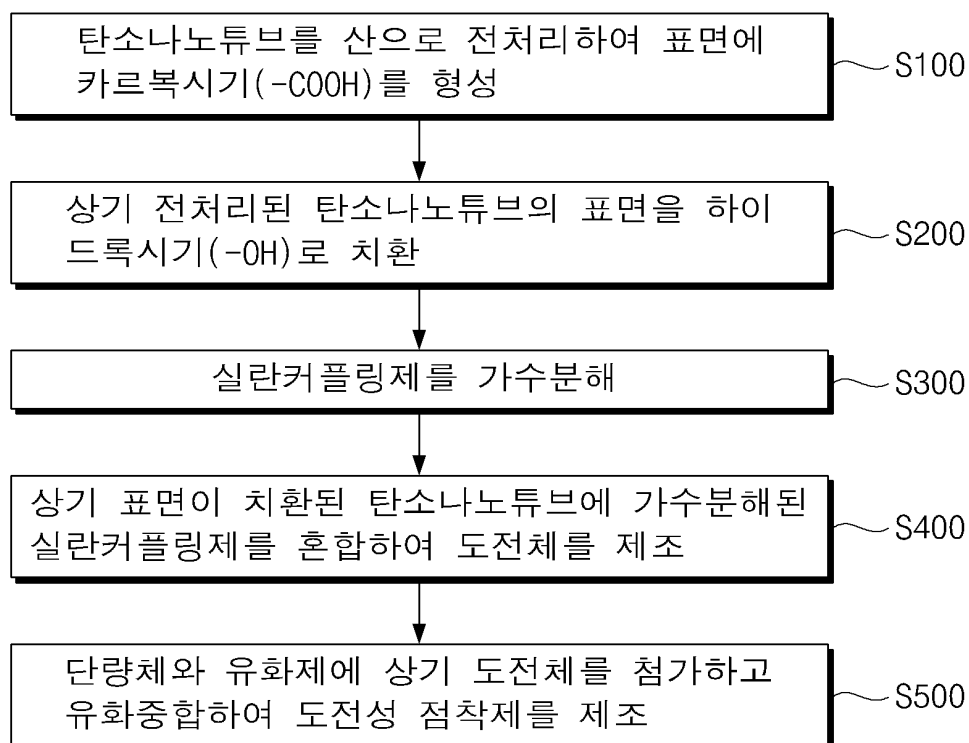
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 도전성 점착제 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 산으로 전처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 전처리된 탄소나노튜브의 표면을 하이드록시기(-OH)로 치환하는 단계(제2단계); 실란커플링제를 가수분해 하는 단계(제3단계); 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브에 가수분해된 실란커플링제를 혼합하여 도전체를 제조하는 단계(제4단계) (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



계); 및단량체와 유화제에 상기 도전체를 첨가하고 유화중합하여 도전성 점착제를 제조하는 단계(제5단계)를 포함하는 도전성 점착제 제조방법을 제공한다.

따라서 금속 또는 도전성 고분자를 대체하여 탄소나노튜브를 개질하는 경우 환경친화적인 유화중합으로 도전성 점착제를 제조할 수 있다. 탄소나노튜브를 포함하는 도전체는 첨가되는 수지와 잘 혼화되어 카본블랙 및 도전성 고분자와 같은 도전성 소재를 포함하지 않아도 도전성이 우수하여 점착물성이 증가된 도전성 수지를 제조할 수 있다

(72) 발명자

권재범

대구 서구 당산로47길 69, 8동 302호 (중리동, 중리일신아파트)

김성훈

대구 달성군 다사읍 세천북로7길 16

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013H1B8A2032183

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 유화중합을 이용한 다 기능성 고분자/CNT 나노코팅 소재 및 양산 공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2016.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 산으로 전처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계);

상기 전처리된 탄소나노튜브의 표면을 하이드록시기(-OH)로 치환하는 단계(제2단계);

실란커플링제를 가수분해 하는 단계(제3단계);

상기 표면이 치환된 탄소나노튜브에 가수분해된 실란커플링제를 혼합하여 도전체를 제조하는 단계(제4단계); 및
단량체와 유화제에 상기 도전체를 첨가하고 유화중합하여 도전성 점착제를 제조하는 단계(제5단계)를 포함하는
도전성 점착제 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1단계의 산은, 황산(H_2SO_4) : 질산(HNO_3)을 4 내지 3 : 1의 부피비로 혼합한 것을
특징으로 하는 도전성 점착제 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 제2단계에서, 전처리된 탄소나노튜브 총 100 중량부에 대하여 용매 7000 내지 7500 중
량부 및 치환제 250 내지 300 중량부로 첨가하고 반응시켜, 탄소나노튜브의 카르복시기(-COOH)를 하이드록시기(-
OH)로 치환하는 것을 특징으로 하는 도전성 점착제 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 치환제는, 싸이오닐클로라이드($SOCl_2$), 1,4-부탄디올(1,4-butandiol), 및 에틸렌 글리
콜(Ethylene glycol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 도전성 점착제 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 제3단계는, 실란커플링제 100 중량부에 대하여 에탄올 1500 내지 2000 중량부 및 중합
금지제 75 내지 100 중량부로 첨가하고 교반하여, 실란커플링제를 가수분해하는 것을 특징으로 하는 도전성 점
착제 제조방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 5에 있어서, 상기 실란커플링제는 3-메타아크릴록시프로필트리메톡시실란(3-
methacryloxypropyltrimethoxysilane; MPTMS), (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란[(3-
acryloxypropyl)trimethoxysilane], N-(3-아크릴록시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란[N-
(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], O-(메타아크릴록시에틸)-N-트리메톡시-시릴프
로필)우레탄[O-methacryloxyethyl-N-(triethoxy-silylpropyl)urethane], N-(3-메타아크릴록시-2-하이드록시프
로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란[N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], 메
타아크릴록시메틸트리메톡시실란(methacryloxymethyltriethoxysilane), 및 7-옥테닐 트리클로로실란(7-
octenyl trichlorosilane; 7-OTCS)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 도전성 점착제
제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 제4단계는, 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브 100 중량부에 대해, 상기 가수분해된 실
란커플링제 4350 내지 4650 중량부로 혼합하고 실란화반응시켜 도전체를 제조하는 것을 특징으로 하는 도전성
점착제 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 제5단계는, 단량체 유화제 1.65 내지 2 중량부 및 도전체를 0.1 내지 0.5 중량부로 혼합하고 유화중합하는 것을 특징으로 하는 도전성 점착제 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 도전성 점착제는, 도전체를 0.3 내지 0.5 중량%로 포함하는 도전성 점착제 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아크릴계 도전성 점착제 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유화중합을 이용하여 점착물성이 증진된 아크릴계 도전성 점착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 아크릴계 점착제는 경제적인 이유로 포스트 잇, 양면테이프 등의 점착물질로 다수 사용되고 있다. 아크릴계 점착제는 용제를 사용하여 제조되나 용제형 점착제의 경우 환경을 오염시키는 용제를 다량으로 사용하고 있어, 보다 환경친화적인 유화중합을 이용한 점착제가 개발되고 있다. 한편 전자 부품 혹은 전자 기기들은 수송, 보관, 조립 중 표면의 손상을 최소화하기 위하여 보호 필름을 부착하는 경우가 있으며, 상기 보호 필름은 정전기 발생에 의한 기기손상이 없도록 도전성을 부여하여야 한다. 점착제에 도전성을 부여하기 위하여 첨가하는 물질로는 카본블랙과 같은 전도성 고분자 등이 있다. 그러나 도전성 고분자는 점착제와의 혼화성이 불량하여 효과적으로 도전성을 향상시키기가 쉽지 않은 문제가 있으며, 금속 섬유, 금속 박편, 카본블랙, 흑연 등과 같은 도전성 충전제를 첨가할 수 있으나 이들 대부분 다량 첨가 시 점착력 약화나 점착제와의 혼화성 문제가 발생하여 점착물성이 감소할 뿐만 아니라 도전성 충전제의 첨가에 의해 불투명하여지고 계면결합으로 인하여 기계적 강도가 저하되는 등의 문제점이 있다.

[0003] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 대한민국 등록특허 제10-964561호에 도전성 점착제 조성물이 소개되어 있으나, 도전성 고분자를 도전성 소재를 포함했을 뿐 금속이나, 카본블랙을 대체하여 경제적이고 환경친화적인 도전성 소재를 개시하지 않았으며, 유화중합에 의하여도 용제형 점착제와 같은 전도성 및 점착물성을 가지는 점착제가 개시된 바가 없어서, 새로운 금속 섬유, 금속 박편, 카본 블랙과 같은 도전성 소재 대체하는 새로운 소재를 유화중합하여 도전성 점착제를 제조하는 방법이 매우 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 금속, 도전성 고분자 등의 도전성 소재를 대체하여 탄소나노튜브를 도전성 소재로 하고 용제를 사용하지 않아서 환경친화적이고 안전한 유화중합으로 도전성 점착제를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소나노튜브를 산으로 전처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 전처리된 탄소나노튜브의 표면을 하이드록시기(-OH)로 치환하는 단계(제2단계); 실란커플링제를 가수분해 하는 단계(제3단계); 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브에 가수분해된 실란커플링제를 혼합하여 도전체를 제조하는 단계(제4단계); 및 단량체와 유화제에 상기 도전체를 첨가하고 유화중합하여 도전성 점착제를 제조하는 단계(제5단계)를 포함하는 도전성 점착제 제조방법을 제공한다.

[0006] 또한 상기 제1단계의 산은, 황산(H_2SO_4) : 질산(HNO_3)을 4 내지 3 : 1의 부피비로 혼합할 수 있다.

[0007] 또한 상기 제2단계에서, 전처리된 탄소나노튜브 총 100 중량부에 대하여 용매 7000 내지 7500 중량부 및 치환제 250 내지 300 중량부로 첨가하고 반응시켜, 탄소나노튜브의 카르복시기(-COOH)를 하이드록시기(-OH)로 치환할 수 있다.

[0008] 여기서 상기 치환제는, 싸이오닐클로라이드($SOCl_2$), 1,4-부탄디올(1,4-butandiol), 및 에틸렌 글리콜(Ethylene

glycol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0009] 또한 상기 제3단계는, 실란커플링제 100 중량부에 대하여 에탄올 1500 내지 2000 중량부 및 중합금지제 75 내지 100 중량부로 첨가하고 교반하여, 실란커플링제를 가수분해할 수 있다.

[0010] 여기서 상기 실란커플링제는 3-메타아크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane; MPTMS), (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란[(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane], N-(3-아크릴록시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란[N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], 0-(메타아크릴록시에틸)-N-트리에톡시-시릴프로필)우레탄[0-methacryloxyethyl)-N-(triethoxy-silylpropyl)urethane], N-(3-메타아크릴록시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란[N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], 메타아크릴록시메틸트리에톡시실란(methacryloxydimethyltriethoxysilane), 및 7-옥테닐 트리클로로실란(7-octenyl trichlorosilane; 7-OTCS)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0011] 또한 상기 제4단계는, 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브 100 중량부에 대해, 상기 가수분해된 실란커플링제 4350 내지 4650 중량부로 혼합하고 실란화반응시켜 도전체를 제조할 수 있다.

[0012] 또한 상기 제5단계는, 단량체 100 중량부에 대해 유화제 1.65 내지 2 중량부 및 도전체를 0.1 내지 0.5 중량부 혼합하고 유화중합할 수 있다.

[0013] 본 발명의 구체적인 실시예에 따르면, 상기 도전성 점착제는, 도전체를 0.3 내지 0.5 중량%로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 도전성 점착제 제조방법에 의하면, 금속 또는 도전성 고분자를 대체하여 탄소나노튜브를 개질하는 경우 용제를 사용하지 않는 환경친화적인 유화중합으로 도전성 점착제를 제조할 수 있다. 개질된 탄소나노튜브를 포함하는 도전체는 첨가되는 수지와 잘 혼화되어 카본블랙 및 도전성 고분자와 같은 도전성 소재를 포함하지 않아도 도전성이 우수하여 점착물성이 증가된 도전성 수지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 공정흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 적외선분광분석 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유화중합 전후의 적외선분광분석 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 시차주사 열량측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명자는 도전성 점착제를 연구하던 중에 종래의 점착제에 첨가되는 금속 섬유, 금속 박편, 카본 블랙, 흑연 등과 같은 도전성 소재를 대체하여 탄소나노튜브를 산처리하고, 실란커플링제와 혼합하여 도전체를 제조하는 경우에 용제를 사용하는 방법보다 환경친화적인 유화중합으로 도전성 점착제를 제조할 수 있는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0017] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0018] 본 발명은 탄소나노튜브를 산으로 전처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 전처리된 탄소나노튜브의 표면을 하이드록시기(-OH)로 치환하는 단계(제2단계); 실란커플링제를 가수분해 하는 단계(제3단계); 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브에 가수분해된 실란커플링제를 혼합하여 도전체를 제조하는 단계(제4단계); 및 단량체와 유화제에 상기 도전체를 첨가하고 유화중합하여 도전성 점착제를 제조하는 단계(제5단계)를 포함하는 도전성 점착제 제조방법을 제공한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 공정흐름도이다.

[0020] 도면을 참조하면, 상기 탄소나노튜브는 그래핀을 말아서 2차원 벌집구조인 튜브형상으로 제조된 것으로서, 단위

무게당 표면적이 매우 크며, 구리와 유사한 전도성을 갖는다. 탄소나노튜브를 도전성 소재로 하는 경우에 금속 박편과 같은 도전성 소재를 대체할 수 있다.

- [0021] 상기 제1단계의 산은, 황산(H_2SO_4) : 질산(HNO_3)을 4 내지 3 : 1의 부피비로 혼합할 수 있다.
- [0022] 상기 탄소나노튜브를 황산 또는 질산만으로 전처리하는 경우보다 혼산을 사용하는 경우에 세척과 제조공정이 용이하고, 카르복시기를 효율적으로 형성할 수 있으며, 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)으로 비교하였을 때 산화된 부분의 피크가 명확하게 나타날 수 있다.
- [0023] 또한 상기 제2단계에서, 전처리된 탄소나노튜브 총 100 중량부에 대하여 용매 7000 내지 7500 중량부 및 치환제 250 내지 300 중량부로 첨가하고 반응시켜, 탄소나노튜브의 카르복시기($-COOH$)를 하이드록시기($-OH$)로 치환할 수 있다.
- [0024] 상기 반응을 진행하며 200 rpm으로 교반하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 범위 미만으로 치환제를 첨가하는 경우에는 경우에 탄소나노튜브 표면에 형성된 카르복시기 하이드록시기로 충분하게 치환할 수 없으며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 치환제가 잔류되어 치환의 효율성이 감소될 수 있다.
- [0026] 여기서 상기 치환제는, 싸이오닐클로라이드($SOCl_2$), 1,4-부탄디올(1,4-butandiol), 및 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 상기 치환제는 사슬 양 끝에 하이드록시기를 포함하고 있으며, 유사한 구조를 가지고 있어 서로 대체가 가능하다.
- [0028] 여기서 상기 전처리된 탄소나노튜브의 표면을 하이드록시기로 치환하는 경우에 산으로 전처리된 탄소나노튜브에 우선 싸이오닐클로라이드를 첨가하여 카르복시기를 하이드록시기로 치환한 이후에 다시 1,4-부탄디올을 첨가하여 치환하는 단계를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 싸이오닐클로라이드를 첨가하고 다시 1,4-부탄디올을 첨가하는 경우에는 1,4-부탄디올의 체인이 길어서 가수분해된 실란커플링제와 용이하게 실란화반응이 일어날 수 있다.
- [0030] 또한 상기 제3단계는, 실란커플링제 100 중량부에 대하여 에탄올 1500 내지 2000 중량부 및 중합금지제 75 내지 100 중량부로 첨가하고 교반하여, 실란커플링제를 가수분해할 수 있다.
- [0031] 가수분해 시 마그네틱 바(magnetic bar)를 사용하고, 에탄올이 증발하지 않도록 호일로 덮어서 가수분해할 수 있다.
- [0032] 또한 상기 실란커플링제를 1 시간 동안 200 rpm 으로 교반하여 가수분해할 수 있다.
- [0033] 여기서 상기 실란커플링제는 3-메타아크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane; MPTMS), (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란[(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane], N-(3-아크릴록시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란[N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], O-(메타아크릴록시에틸)-N-트리에톡시-시릴프로필)우레탄[O-methacryloxyethyl)-N-(triethoxy-silylpropyl)urethane], N-(3-메타아크릴록시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란[N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane], 메타아크릴록시메틸트리에톡시실란(methacryloxymethyltriethoxysilane), 및 7-옥테닐 트리클로로실란(7-octenyl trichlorosilane; 7-OTCS)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0034] 종래에는 탄소나노튜브를 MPTMS와 반응시키는 경우 MPTMS를 가수분해하더라도 중합금지제를 첨가하여 가수분해를 실시한 경우는 없다.
- [0035] 또한 상기 제4단계는, 상기 표면이 치환된 탄소나노튜브 100 중량부에 대해, 상기 가수분해된 실란커플링제 4350 내지 4650 중량부로 혼합하고 실란화반응시켜 도전체를 제조할 수 있다.
- [0036] 상기 도전체는 유화중합법으로 제조되는 수계형 점착제의 점착물성을 증가시킬 수 있다.
- [0037] 또한 상기 제5단계는, 단량체 100 중량부에 대해 유화제 1.65 내지 2 중량부 및 도전체를 0.1 내지 0.5 중량부 혼합하고 유화중합할 수 있다.

- [0038] 상기 도전체가 조건을 벗어나는 경우에는 전도성이 감소되어 전도성 점착제를 제조할 수 없다.
- [0039] 본 발명의 구체적인 실시예에 따르면, 상기 도전성 점착제는, 도전체를 0.3 내지 0.5 중량%로 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 도전성 점착제가 포함하는 도전체가 상기 범위에서 중량%가 증가함에 따라 점도, 박리강도, 전기전도성 등의 점착물성이 증가할 수 있다.
- [0041] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] <실시예 1> 도전성 점착제 제조
- [0043] 탄소나노튜브(이하'MWCNT', NC7000, Nanocyl), 산으로 전처리하기 위한 황산(Sulfuric acid; H_2SO_4 , DUKSAN), 질산(Nitric acid; HNO_3 , DUKSAN), 실란커플링제(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane; MPTMS, Tokyo Chemical Industry), 단량체인 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA, DAEJUNG), 부틸아크릴레이트(Butyl acrylate; BA, DAEJUNG), 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate; MMA, DAEJUNG), 아크릴릭 애시드(Acrylic acid; AAc, DAEJUNG)을 준비하였다.
- [0044] 또한 유화중합을 위한 유화제로 폴리에틸렌 글리콜 터트-옥틸페닐 에테르(Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether; Triton[®] 114, Sigma Aldrich) 및 소듐도데실설페이트(Sodium dodecyl sulfate; SDS, Sigma Aldrich)를 준비하였다.
- [0045] 버퍼용액으로 소듐바이카르보네이트(Sodium bicarbonate; Na_2HCO_3 , SAMCHUN)를 준비하고, 개시제로서 포테슘 퍼설페이트(Potassium persulfate; KPS, Sigma Aldrich)를 준비하였다.
- [0046] 1. 탄소나노튜브의 산처리
- [0047] 1000 ml 미디어 병에 황산(H_2SO_4) : 질산(HNO_3)이 3 : 1의 부피비로 혼합된 혼산 750 ml와 MWCNT 1.5g을 첨가하여 상온에서 샤워형(Bath type) 초음파기기로 분산시켰다. 분산 후, 진공펌프, 부흐너 깔데기(buchner funnel) 및 테프론 멤브레인 필터(teflon membrane filter; Merck Millipore R3EA06791, 필터지름: 90 mm, 기공: 5 μm)를 사용하여 진공 여과하고, 탈 이온수로 반복하여 세척한 후, 70 $^{\circ}C$ 진공오븐에서 2시간 동안 건조하여 표면에 카르복시기가 형성된 탄소나노튜브(이하'MWCNT-COOH')를 제조하였다.
- [0048] 2. 카르복시기를 하이드록시기로 치환
- [0049] MWCNT-COOH의 표면을 하이드록시기로 치환하기 위해서 250 ml 4구 둥근바닥 플라스크에 상기 산으로 전처리된 MWCNT-COOH 2.0 g과 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO) 150 ml 및 치환제 싸이오닐클로라이드($SOCl_2$) 5 ml를 첨가하고 온도계, 기계식 교반기 및 질소투입기를 설치하여, 상온에서 질소 분위기하에서 20시간 동안 교반하였다. 교반 후 디메틸폼아마이드(dimethylformamide; DMF) 10 ml와 1,4-부탄디올(1,4-butandiol; BD) 4 ml를 첨가하고 20 시간 동안 교반하며 반응을 실시하였다. 반응 후, 부흐너 깔데기, 셀룰로오스 섬유 필터 페이퍼(cellulose fiber filter paper, Advantec 10720050, 필터지름: 110 mm, 구경: 5 μm)를 사용하여 진공 여과하고, DMSO, DMF, 아세톤(acetone) 및 탈이온수로 세척하고 70 $^{\circ}C$ 진공오븐에서 2시간 동안 건조하여 표면이 하이드록시기로 치환된 탄소나노튜브(이하'MWCNT-OH')를 수득하였다.
- [0050] 3. 실란커플링제의 가수분해
- [0051] 250 ml의 비이커에 MPTMS 2.0 g, 에탄올 40 g과 중합금지제인 하이드로퀴논(hydroquinone; HQ) 0.15 g을 첨가하고 자석교반기를 사용하여 상온에서 1시간 동안 교반하여 MPTMS를 가수분해하였다.
- [0052] 4. 도전체 제조

- [0053] 500 ml 비이커형 반응조에 상기 MWCNT-OH 1.0 g과 에탄올 160 g을 넣은 후 반응조 뚜껑을 덮고 상온에서 1시간 동안 샤워형(bath type) 초음파기로 분산시켰다.
- [0054] 500 ml 비이커형 반응조에 MWCNT-OH가 분산된 상태에서 상기 250 ml 비이커에 담긴 가수분해된 MPTMS 용액을 넣고, 베스형 초음파기를 사용하여 상온에서 1시간 동안 추가적으로 초음파처리를 실시하였다. 초음파 처리 후, 500 ml 비이커형 반응조에 반응조 클램프와 4구 반응조 뚜껑을 설치하고, 온도계, 냉각기 및 기계식 교반기를 설치하여 60 ℃에서 00 rpm으로 2시간동안 교반하면서 실란화 반응을 실시하였다.
- [0055] 실란 반응후 부호너깅테기, 셀룰로오스 섬유 필터 페이퍼(cellulose fiber filter paper, Advantec 10720050, 필터지름: 110 mm, 구경: 5 μm)을 사용하여 여과한 후, 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone) 및 탈이온수를 순서대로 첨가하여 세척하고 70 ℃ 진공오븐에서 2시간 동안 건조하여 도전체(이하 'MWCNT-MPTMS')를 제조하였다.
- [0056] 5. 도전성 점착제 제조
- [0057] 600ml 비이커에 0.3 wt% MWCNT-MPTMS, 단량체로 2-EHA 106 g, n-BA 80 g, MMA 12 g, AAc 2 g을 첨가하고, 탈이온수 70 g, 유화제로 SDS 0.65 g, Triton X-114 0.3 g, 및 버퍼용액으로 소듐 바이카르보네이트(Na_2HCO_3)를 첨가한 이후에 호모지나이저(homogenizer)로 20 분간 균일하게 섞어 전유탁액(pre-emulsion)을 제조하였다.
- [0058] 1000ml 비이커형 반응조에 5구 반응조 뚜껑 클램프, 온도계, 냉각기 및 기계식 교반기를 설치하고, 탈이온수 60 g, 유화제로 SDS 1 g, Triton X-114 0.65 g 을 첨가하였다. 소듐 바이카르보네이트 0.3 g을 반응조에 넣고 오일 베스(oil bath)를 사용하여 80 ℃까지 승온시켰다.
- [0059] 승온 후 전유탁액과 탈이온수 10g으로 용해시킨 개시제 포테슘퍼설페이트 4g을 3시간 30분 동안 적하병(dropping funnel)으로 적하하였다. 미반응 단량체가 있을 수 있으므로 탈이온수 10g로 녹인 개시제 0.4g을 다시 적하하고, 1시간동안 숙성을 실시하였다.
- [0060] 숙성 후, 예열전 온도가 40℃ 이하가 되었을 때 유화중합 반응을 종결시켰다.
- [0061] **<실험예 1> 도전성 점착제의 물성**
- [0062] 실시예1에서 제조된 도전성 점착제의 물성을 조사하였다.
- [0063] 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR, Thermol scientific, Nicolet iS50)을 이용하여 도전성 점착제 구조 내 작용기를 분석하였다.
- [0064] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 적외선분광분석 그래프이다.
- [0065] 도 2의 (a)는 순수한 MWCNT의 작용기를 나타낸 그래프이고, (b)는 MWCNT-COOH, (c)는 MWCNT-OH 및 (d)는 MWCNT-MPTMS를 나타낸 그래프이다.
- [0066] 도면을 참조하면, (c)의 2972cm^{-1} , 2880cm^{-1} 의 영역은 (CH_3 -)를 나타내고 2921cm^{-1} , 2850cm^{-1} 의 영역은 (CH_2 -)를 나타내며, 1725cm^{-1} 의 영역은 C=O를 나타내어 탄소나노튜브의 표면이 하이드록시기로 치환된 것을 확인하였다.
- [0067] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유화중합 전후의 적외선분광분석 그래프이다.
- [0068] 도 3(a)는 중합전의 그래프이고, 도 3(b)는 중합후의 그래프이다. 도면을 참조하면, 중합 전, 후의 C=O 피크가 1725cm^{-1} 에서 1730cm^{-1} 으로 이동하고, C=C 의 피크가 1618cm^{-1} 에서 1640cm^{-1} 으로 이동한 스펙트럼이 관찰되었다. C=O 및 C=C의 피크가 이동 한 것으로 보아 중합이 일어난 것으로 확인되었다.
- [0069] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 시차주사 열량측정(differential scanning calorimetry; DSC) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0070] 상기 시차주사열량측정은 점착제를 70 ℃, 30분간 건조 하고, 10mg을 기준으로 질소분위기 하에서 10 ℃/분의 승온속도로 - 80 ℃내지 20 ℃의 온도범위에서 측정하였다.

- [0071] 도면을 참조하면, (a)에서 MWCNT-MPTMS가 0 중량%로 첨가된 경우와 비교하여 0.5 중량%로 첨가된 경우 유리전이온도(Tg)가 크게 증가하여 제조된 도전체(MWCNT-MPTMS)가 고분자 사이에서 가교역할을 수행한 것으로 확인되었다.
- [0072] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.
- [0073] 도 5 (a)는 $\times 20000$ 배율이고, (b)는 $\times 50000$ 배율이다.
- [0074] 도면을 참조하면, 유와중합된 수지 외부에 표면에 MWCNT-MPTMS가 노출된 것을 확인하였다.
- [0075] 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 도전성 점착제의 물성을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

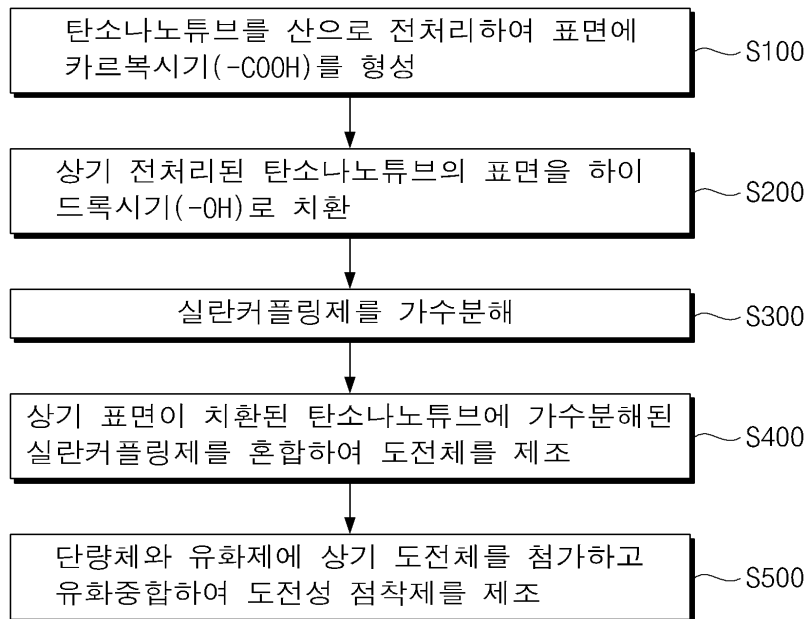
표 1

MWCNT-MPTMS 함량 (wt%)	0	0.1	0.3	0.5
점도(viscosity;cP)	600	2200	6700	13000
초기점착력(Rolling Ball Tack, mm)	200	58	60	62
박리강도(Peel strength; g _f)	295	420	730	850
전기전도도(Electrical Conductivity; S/m)	-	8.7×10^{-5}	7.5×10^{-4}	3.8×10^{-4}

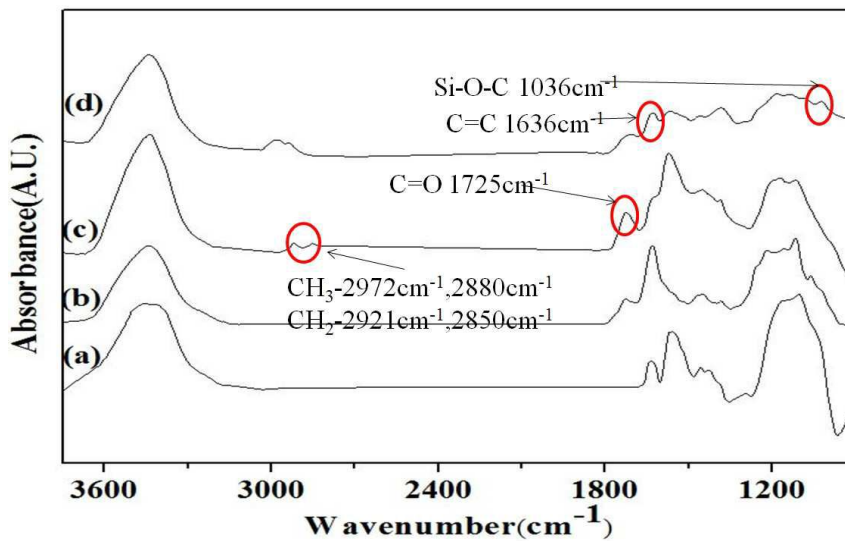
- [0077] 상기 표1에서 점도는 S64 스피들을 사용하여 20 rpm으로 측정하였다. 본 발명의 실시예에 따라 제조된 도전체(MWCNT-MPTMS)가 0.5 wt%로 포함된 경우에 점도가 크게 증가하는 것을 확인하였다.
- [0078] 감압점착제로써 점착성(tack)을 실험하기 위해 PSA 테스트를 실시하였다.
- [0079] 50 μ m 두께의 PET필름에 25 μ m로 도전성 점착제를 증착하고, 140℃에서 3 분간 건조하였다. KS T1028 규정에 따라 점착성을 실험하였다.
- [0080] 상기 점착성을 나타내는 초기점착력(Rolling Ball Tack) 정도가 MWCNT-MPTMS를 0.5 중량%로 함유하는 경우 62 mm로 나타나 감압점착제에 적당한 것으로 나타났으며, 점착 후 떼어내는 힘(Peel strength)이 580 g_f로 확인되어 점착성이 증가된 것으로 확인되었다.
- [0081] 전기전도성을 확인한 결과 MWCNT-MPTMS의 함량에 따라 3.8×10^{-4} S/m까지 증가하는 것을 확인하여 제조된 MWCNT-MPTMS 함량이 고분자 수지의 전도성에 영향을 미치는 것을 확인하였다.
- [0082] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 도전성 점착제 제조방법에 의하면 탄소나노튜브를 개질하고 실란커플링제를 사용하여 실란화반응으로 도전체를 제조할 수 있다. 상기 도전체는 탄소나노튜브에 실란커플링제가 결합함으로써, 도전성 점착제 내부의 수지 사이에서 가교역할을 수행하여, 도전성 점착제의 물성을 크게 증가시킬 수 있다.
- [0083] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

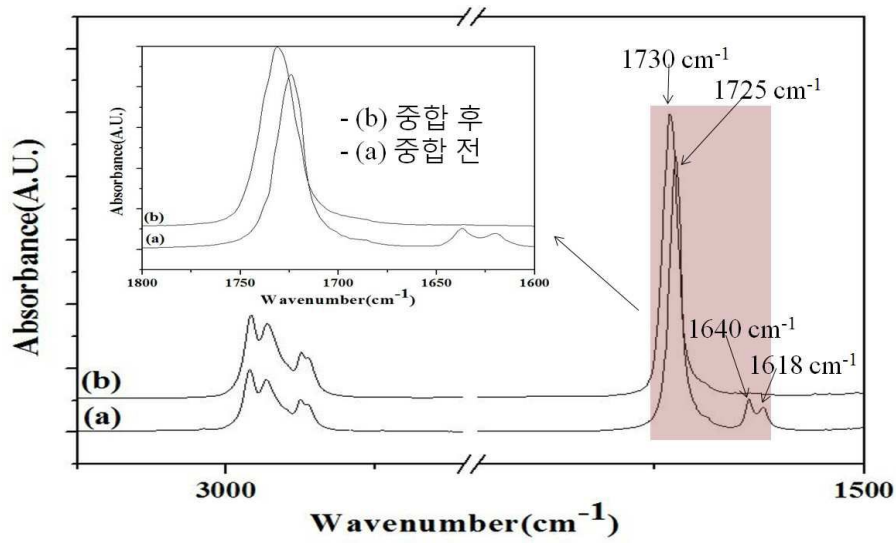
도면1



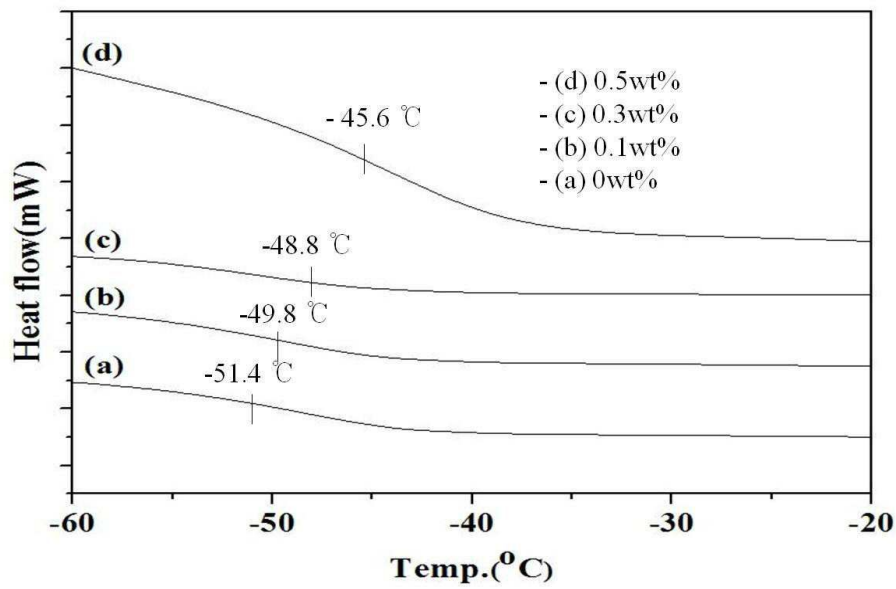
도면2



도면3



도면4



도면5

