



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0021056
(43) 공개일자 2009년02월27일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0085796

(22) 출원일자 2007년08월24일

심사청구일자 2007년08월24일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김우년

서울 강남구 논현동 275 동부센트레빌 101동 202호

한미선

서울 성북구 안암동1가 207번지 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

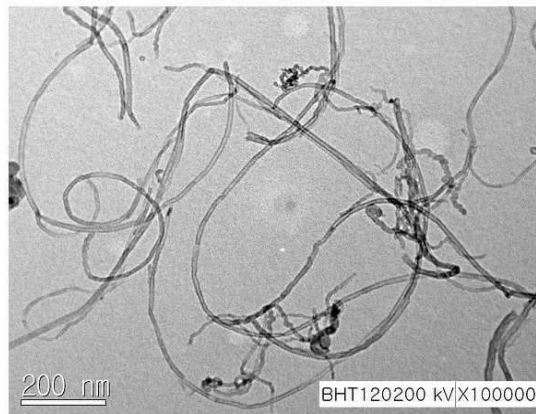
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브 전처리 방법, 이를 이용한 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법 및 고분자/탄소나노튜브 복합체

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브 전처리 방법, 이를 이용한 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법 및 고분자/탄소나노튜브 복합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브를 용매에 혼입하는 단계, 및 상기 탄소나노튜브를 상기 용매 중에서 초음파처리하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻는 단계를 포함하며, 상기 초음파처리는 혼과 배쓰 방식으로 진행된다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체는 분산성, 전기적 특성 및 유연학적 특성이 우수하다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

정지웅

서울 성북구 안암동1가 207번지 205호

이윤균

서울 성북구 안암동1가 207번지 205호

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 용매에 혼입하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 상기 용매 중에서 초음파처리하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻는 단계를 포함하며, 상기 초음파처리는 혼과 배스 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초음파처리는 혼과 배스 방식이 동시에 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 초음파처리는 20,000Hz 내지 60,000Hz의 주파수 범위에서 30 내지 180분간 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽나노튜브(MWNT) 또는 단일벽나노튜브(SWNT)인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전처리방법에 의해 얻어진 탄소나노튜브분산용액에 고분자를 혼입하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브 분산용액을 초음파처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 초음파처리는 배스 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 초음파처리는 20,000Hz 내지 60,000Hz의 주파수 범위에서 4시간 내지 8시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 고분자는 폴리카보네이트인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 중량 대비 탄소나노튜브 함량은 0.5 내지 5.0중량%인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 11

제6항의 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법에 의하여 제조된 고분자/탄소나노튜브 복합체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 탄소나노튜브의 전처리 방법, 이를 이용한 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법 및 고분자/탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 우수한 분산성, 전기적 특성 및 유변학적(rheology) 특성을 갖는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법과, 상기 전처리방법을 이용한 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 제조된 고분자/탄소나노튜브에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 Iijima가 전기방전법을 사용하여 처음 발견한 이래 국내외적으로 이 새로운 탄소물질에 대한 관심이 증대되어 많은 연구가 진행되고 있다. Iijima가 처음으로 발견한 탄소나노튜브는 강철보다 200배나 더 강한 기계적 특성, 우수한 탄성률, 진공상태에서 2800℃의 온도에서도 견디는 내열특성, 다이아몬드의 두 배에 가까운 열전도도 및 구리와 비교하여 1000배가량 높은 전류 이송 능력을 보유하고 있으므로, 소재 분야를 비롯한 모든 공학분야에서의 그 응용 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있다.
- <3> 탄소나노튜브는 통상 직경이 1 내지 100나노미터(nm)이고, 길이는 수 나노미터(nm)부터 수십 마이크로미터(μm)인, 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 탄소재료이다. 탄소나노튜브는 탄소 원자 1개가 3개의 다른 탄소 원자와 결합되어 이루어진 벌집모양의 평면형 탄소구조가 말려서 튜브모양을 하고 있다. 탄소나노튜브에는 여러가지 종류가 있는데, 그 중 나노튜브를 구성하는 벽의 개수에 따라서 다중벽 나노튜브(multi-walled nanotube, MWNT), 단일벽 나노튜브(single-walled nanotube)로 나눌 수 있다. 이 중 2개 이상의 벽으로 이루어진 나노튜브를 다중벽 나노튜브라고 하고, 1개의 벽만으로 이루어진 나노튜브를 단일벽 나노튜브라고 한다.
- <4> 이러한 탄소나노튜브가 갖는 높은 전기 전도성, 열적 안정성, 인장 강도 및 복원성 때문에, 탄소나노튜브는 다양한 복합재료의 첨가제로 활용되고 있다. 복합재료의 첨가제로 탄소나노튜브가 사용되는 경우, 탄소나노튜브의 다발이 얼마나 효과적으로 용매에 분산되어 있는지가 매우 중요한 요소이다. 고분자/탄소나노튜브 복합재료의 경우 역시 고분자 매트릭스(matrix)에 탄소나노튜브가 얼마나 효과적으로 분산되어있는 지가 매우 중요하다. 하지만, 탄소나노튜브가 갖는 긴 길이, 및 탄소나노튜브 상호 간의 강한 인력에 기인하여, 탄소나노튜브는 용매에 대하여 매우 낮은 분산도를 갖는다는 문제가 있다.
- <5> 이러한 문제를 해결하기 위한 하기의 기술이 당업계에 알려져 있다.
- <6> 1. 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4), 또는 이들의 혼합용액에 탄소나노튜브를 함침시켜 표면을 산화시킴으로써 분산시키는 방법(H. Windle et al., *Adv. Mater.*, 11, 937(1999)).
- <7> 2. 탄소나노튜브의 π -결합을 개방시킨 뒤 모노머의 고분자 반응에 탄소나노튜브가 참여할 수 있게 하는 중합 충전법(S.H. Goh et al., *Chem. Phys. Lett.*, 337, 43(2001)).
- <8> 3. 현탁액에 매트릭스인 고분자를 함께 용해시킨 뒤, 건조분말 혼합법(dry powder mixing)을 이용하여 탄소나노튜브를 분산, 배열시키는 방법(H. Daniel Wagner et al., *Comp. Sci. Tech.*, 62, 105(2002)).
- <9> 4. 소수성과 친수성을 동시에 나타내는 계면활성제를 이용하여 탄소나노튜브간의 정전기력을 감소시키고, 복합화할 때에 고분자와의 접착성을 동시에 향상시키는 방법(J. Chen et al., *J. Phys. Chem. B*, 105, 2525(2001)).
- <10> 5. 탄소나노튜브의 표면 면적(단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브)을 바꾸어 복합체를 제조하는 방법(W. J. Blau et al., *Nano Letters*, 2, 353(2004)).
- <11> 상기 기술 중 실제로 산업적으로 이용되는 기술로는 질산, 황산 또는 이들의 혼합 용액에 탄소나노튜브를 함침시켜 표면을 산화시킴으로써 탄소나노튜브를 분산시키는 기술이 있다. 이러한 기술은 미국의 Hyperion 사에 의하여 실시되고 있으며, 미국의 Hyperion사는 산 용액을 이용한 분산방법을 사용하여 나일론(nylon), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT), 폴리카보네이트(polycarbonate; PC), 폴리스틸렌(polystyrene; PS) 등의 고분자에 15-20%의 탄소나노튜브가 함유된 마스터배치(masterbatch) 형태를 제조하고 있다. 질산, 황산과 같이 강한 산을 이용하여 탄소나노튜브를 산화시켜 분산성 등을 증가시키는 원리를 살펴보

면, 질산 등과 같은 산에 의하여 탄소나노튜브의 표면은 COOH의 작용기로 치환되고, 그 결과 탄소나노튜브 상호 간의 정전기력이 극복될 수 있기 때문이다.

- <12> 하지만, 질산, 황산 등과 같은 산에 탄소나노튜브가 접촉하는 경우, 탄소나노튜브의 표면이 손상되는 문제가 발생한다. 또한, 산 용액을 제조공정에 사용하는 경우, 안전문제, 환경문제 등과 같은 다양한 문제 역시 발생한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <13> 따라서, 상기 문제를 해결하기 위한 본 발명의 제 1 과제는 탄소나노튜브의 표면을 손상시키는 산을 사용하지 않으면서, 탄소나노튜브의 분산성 등의 특성을 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브의 전처리방법을 제공하는 데 있다.
- <14> 또한, 본 발명의 제 2 과제는 탄소나노튜브가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <15> 본 발명의 제 3 과제는 분산성, 전기전도도 및 전자파차폐효과와 같은 전기적 특성, 및 점도 등의 유변학적 특성이 우수한 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <16> 상기 제 1 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는 탄소나노튜브를 용매에 혼입하는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 상기 용매 중에서 초음파처리하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻는 단계를 포함하며, 상기 초음파처리는 혼과 배쓰 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체용 탄소나노튜브의 전처리방법을 개시한다.
- <17> 상기 초음파 처리 단계에서는 혼과 배쓰 방식이 동시에 진행되고, 또한 초음파의 주파수 영역은 20,000Hz 내지 60,000Hz 범위, 초음파 처리시간은 30 내지 180분이다.
- <18> 상기 용매로는 물, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이며, 상기 탄소나노튜브는 다중벽나노튜브(MWNT) 또는 단일벽나노튜브(SWNT)이다.
- <19> 탄소나노튜브/고분자 복합체 제조방법에 관한 제 2 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는, 상기 전처리 방법에 따라 얻어진 탄소나노튜브 분산용액에 고분자를 혼입하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브 분산용액을 초음파처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법을 개시한다.
- <20> 상기 초음파처리하는 배쓰방식으로 진행되며, 초음파의 주파수 영역은 20,000Hz 내지 60,000Hz범위이고, 4시간 내지 8시간동안 진행된다.
- <21> 또한, 상기 고분자로 폴리카보네이트가 사용될 수 있는데, 이때 폴리카보네이트에 대한 탄소나노튜브의 중량%는 0.5 내지 5.0이다.
- <22> 상기 제 3과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2과제를 해결하기 위하여 제시되는 제조방법으로 제조된 탄소나노튜브/고분자 복합체를 개시한다.

효과

- <23> 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 탄소나노튜브는 분산성이 우수하면서도, 산에 의한 표면손상이 없다. 또한, 전처리된 탄소나노튜브를 함유하는 고분자/탄소나노튜브의 복합체는 전기전도도, 전자파차폐효과와 같은 전기적 특성과 점도, 저장탄성율과 같은 유변학적 특성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <24> 상기 제 1 기술적 과제를 해결하기 위하여 제시되는 탄소나노튜브의 전처리 방법은 탄소나노튜브를 용매에 혼입하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브를 상기 용매 중에서 초음파처리하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻는 단계를 포함하며, 상기 초음파처리하는 혼과 배쓰 방식이 동시에 진행되는 것을 특징으로 한다. 여기에서, "혼(horn)" 방식

이란, 초음파 발생기로부터 발생한 초음파를 증폭시키는 혼과 초음파처리 대상이 되는 용매를 직접 접촉시켜, 용매에 초음파를 직접 가하는 방식을 말한다. 이와 구별되는 "배쓰(bath)" 방식은 초음파처리의 대상용매에 직접 초음파를 가하는 대신에, 상기 대상용매 이외의 물과 같은 임의의 매질을 통하여 간접적으로 대상용매에 초음파를 가하는 방식을 말한다.

<25> 본 발명의 일 실시예에 따른 초음파 처리단계는 혼과 배쓰의 혼합방식으로 동시에 진행되며, 이때 초음파가 갖는 강한 주파수와 진동은 얹혀져 있는 탄소나노튜브를 풀리게 한다. 본 발명의 일 실시예는 혼과 배쓰 방식이 동시에 진행되는 혼합방식을 개시하고 있으며, 혼합방식으로 탄소나노튜브를 초음파처리하는 경우 혼 또는 배쓰의 단독 방식에 비하여 탄소나노튜브의 분산성이 향상된다.

<26> 상기 초음파처리단계에서 초음파의 주파수 범위는 20,000Hz 내지 60,000Hz, 바람직하게는 40,000Hz이다. 만약 20,000Hz보다 낮은 주파수인 경우, 본 발명이 의도하는 효과를 충분히 달성할 수 없고, 60,000Hz보다 높은 주파수인 경우 오히려 탄소나노튜브가 응집되는 부작용이 발생하므로, 오히려 탄소나노튜브의 분산성이 떨어지기 때문이다.

<27> 또한, 상기 초음파처리단계의 진행시간은 30분 내지 180분, 보다 바람직하게는 120분이다. 만약, 상기 범위보다 짧은 시간으로 초음파 처리단계를 진행하면, 충분한 분산효과를 기대할 수 없고, 상기 범위보다 긴 시간으로 진행하면, 응집 등과 같은 부작용이 발생하기 때문이다.

<28> 탄소나노튜브가 혼입되는 상기 용매로 물, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 톨루엔(toluene), 에탄올(ethanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이 사용될 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 전처리방법은 탄소나노튜브의 표면을 손상시키는 질산과 같은 산 용액을 용매로 사용하지 않으므로, 탄소나노튜브의 표면손상이 방지될 수 있다.

<29> 상기 탄소나노튜브로 다중벽 탄소나노튜브 또는 단일벽 탄소나노튜브 등이 있으며, 경제적인 측면에서 다중벽 탄소나노튜브가 바람직하다.

<30> 상기 제 2 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는, 상기 전처리방법에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액에 고분자를 혼입하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브 분산용액을 초음파처리하는 단계를 포함하는 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법을 개시한다. 상기 혼과 배쓰의 혼합방식으로 전처리된 탄소나노튜브는 그 분산성이 우수하고, 또한 상술한 바와 같이 고분자가 함유된 탄소나노튜브 분산용액은 다시 초음파처리되며, 이로써 고분자 내에서 탄소나노튜브가 보다 균일하게 분산된 고분자/탄소나노튜브 복합체를 얻을 수 있다.

<31> 상기 배쓰 방식의 초음파처리는 20,000Hz 내지 60,000Hz의 범위에서 진행되는데, 바람직하게는 40,000Hz이다. 상기 주파수 범위보다 낮은 주파수로 탄소나노튜브와 고분자를 초음파처리하는 경우 고분자 내에서 탄소나노튜브의 충분한 분산성을 기대하기 어렵고, 상기 범위보다 큰 주파수로 초음파처리하는 경우 탄소나노튜브의 응집 등과 같은 부작용이 발생하므로, 이 역시 충분한 분산성을 기대하기 어렵다. 또한, 초음파처리 시간 역시 4시간 내지 8시간의 범위이며, 바람직하게는 6시간이다. 만약 초음파처리시간이 4시간 미만인 경우 초음파에 의한 분산효과가 충분히 달성될 수 없고, 8시간 초과인 경우 과도한 초음파 인가로 인하여 오히려 분산성이 떨어진다.

<32> 본 발명에 사용될 수 있는 고분자의 종류는 특별히 제한되지는 않는다. 하지만, 상기 고분자는 강도 측면에서 유리한 폴리카보네이트(polycarbonate)가 바람직하며, 이 경우 폴리카보네이트 대비 탄소나노튜브의 함량은 0.5 내지 5.0중량%가 바람직하다. 만약, 탄소나노튜브의 함량이 0.5중량% 미만인 경우 탄소나노튜브의 양이 적어서 전기가 전도될 수 있는 탄소나노튜브 간 경로를 생성하지 못할 염려가 있고, 5.0중량%를 초과하는 경우 전기전도도 증가는 미미한 반면, 탄소나노튜브의 사용량만 증가시킬 염려가 있기 때문이다.

<33> 본 발명의 상기 제 3 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는, 상기 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법에 의하여 제조된 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 초음파처리의 전처리방법에 따라 제조된 탄소나노튜브는 분산성이 우수하므로, 고분자/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전기전도도, 전자파차폐효과와 같은 전기적 특성과 점도, 저장탄성율과 같은 유변학적 특성이 모두 우수하다.

<34> 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예와 그 비교예 및 시험예를 보다 상세히 설명한다. 하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의하여 제한되지 않는다.

<35> 실시예 1

- <36> 혼(horn)과 배쓰(bath) 혼합방식 초음파 처리
- <37> 실시예 1-(1)
- <38> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이10 ~ 15mm, 지름 10 ~ 20nm, 순도 97중량% 이상급)의 0.3g에 테트라하이드로푸란 300mL를 넣은 후, 50℃에서 배쓰방식인 40,000Hz의 초음파 및 혼 방식인 20,000Hz의 초음파를 탄소나노튜브에 30분간 가하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <39> 실시예 1-(2)
- <40> 탄소나노튜브를 60분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 실시예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <41> 실시예 1-(3)
- <42> 탄소나노튜브를 120분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 실시예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <43> 실시예 1-(4)
- <44> 탄소나노튜브를 180분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 실시예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <45> 비교예 1
- <46> 배쓰(bath)방식 초음파 처리
- <47> 비교예 1-(1)
- <48> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이10 ~ 15mm, 지름 10 ~ 20nm, 순도 97중량% 이상급)의 0.3g에 테트라하이드로푸란 300mL를 넣고, 50℃에서 배쓰방식인 40,000Hz의 초음파를 상기 탄소나노튜브에 30분간 가하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <49> 비교예 1-(2)
- <50> 탄소나노튜브를 60분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <51> 비교예 1-(3)
- <52> 탄소나노튜브를 120분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <53> 비교예 1-(4)
- <54> 탄소나노튜브를 180분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 1-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <55> 비교예 2
- <56> 혼(horn)방식 초음파 처리
- <57> 비교예 2-(1)
- <58> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이10 ~ 15mm, 지름 10 ~ 20nm, 순도 97중량% 이상급)의 0.3g에 테트라하이드로푸란 300mL를 넣고, 50℃에서 혼 방식인 20,000Hz의 초음파를 상기 탄소나노튜브에 30분간 가하여 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <59> 비교예 2-(2)
- <60> 탄소나노튜브를 60분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 2-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.
- <61> 비교예 2-(3)
- <62> 탄소나노튜브를 120분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 2-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여,

탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.

<63> 비교예 2-(4)

<64> 탄소나노튜브를 180분간 초음파처리한 것을 제외하고는, 비교예 2-(1)과 동일한 조건으로 전처리하여, 탄소나노튜브 분산용액을 얻었다.

<65> 비교예 3

<66> 전처리하지 않은 탄소나노튜브

<67> 다중벽 탄소나노튜브(JEIO사; 길이10 ~ 15mm, 지름 10 ~ 20nm, 순도 97중량% 이상급)의 0.3g을 전처리없이 준비하였다.

<68> 실시예 2

<69> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 제조

<70> 실시예 2-(1)

<71> 탄소나노튜브 0.3g을 함유하는 실시예 1-(1)의 탄소나노튜브 분산용액 300mL에 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g을 주입하였다. 이로써, 상기 폴리카보네이트 대비 탄소나노튜브의 함량이 3중량%가 된다. 이후 6시간 동안 60℃의 온도에서 배쓰(bath) 방식으로 40,000Hz의 초음파를 가하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 상기 과정을 거친 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 260℃에서 필름으로 제조하였다.

<72> 실시예 2-(2)

<73> 실시예 1-(2)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<74> 실시예 2-(3)

<75> 실시예 1-(3)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<76> 실시예 2-(4)

<77> 실시예 1-(4)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<78> 비교예 4

<79> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 제조

<80> 비교예 4-(1)

<81> 탄소나노튜브 0.3g을 함유하는 비교예 1-(1)의 탄소나노튜브 분산용액 300mL에 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g을 주입하였다. 이로써, 상기 폴리카보네이트 대비 탄소나노튜브의 함량은 3중량%가 된다. 이후 6시간 동안 60℃의 온도에서 배쓰방식으로 40,000Hz의 초음파를 가하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 상기 과정을 거친 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 260℃에서 필름으로 제조하였다.

<82> 비교예 4-(2)

<83> 비교예 1-(2)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 4-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<84> 비교예 4-(3)

<85> 비교예 1-(3)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 4-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<86> 비교예 4-(4)

<87> 비교예 1-(4)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 4-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<88> 비교예 5

<89> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체의 제조

<90> 비교예 5-(1)

<91> 탄소나노튜브 0.3g을 함유하는 비교예 2-(1)의 탄소나노튜브 분산용액 300mL에 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g을 주입하였다. 이로써, 상기 폴리카보네이트 대비 탄소나노튜브의 함량이 3중량%가 된다. 이후, 6시간 동안 60℃ 온도에서 배쓰방식으로 40,000Hz의 초음파를 가하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 상기 과정을 거친 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 260℃에서 필름으로 제조하였다.

<92> 비교예 5-(2)

<93> 비교예 2-(2)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 5-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<94> 비교예 5-(3)

<95> 비교예 2-(3)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 5-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<96> 비교예 5-(4)

<97> 비교예 2-(4)에 의해 얻어진 탄소나노튜브 분산용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 5-(1)과 동일한 조건으로 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

<98> 비교예 6

<99> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체의 제조

<100> 초음파처리되지 않은 비교예 3의 탄소나노튜브 0.3g을 테트라하이드로퓨란 300mL에 혼입시킨 후, 폴리카보네이트(LG화학 제조; PC 201 15; 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃) 9.7g을 다시 주입하였다. 이로써, 상기 폴리카보네이트 대비 탄소나노튜브의 함량은 3중량%가 된다. 이후, 6시간 동안 60℃의 온도에서 배쓰방식으로 40,000Hz의 초음파를 가하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 상기 과정을 거친 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 260℃에서 필름으로 제조하였다.

<101> 시험예 1

<102> 다중벽탄소나노튜브의 형태학 분석 시험

<103> 실시예 1-(3), 비교예 1-(3), 비교예 2-(3), 비교예 3의 탄소나노튜브 각각을 투과전자현미경(TEM; JEM-2000EX/T)으로 촬영하고, 그 결과를 도 1a 내지 1d에 나타내었다.

<104> 도 1a 내지 1d를 참조하면, 혼과 배쓰 혼합방식의 초음파로 전처리된 실시예 1의 탄소나노튜브(도 1a)는 혼과 배쓰 방식 중 어느 하나만으로 전처리된 비교예 1, 2 및 전처리되지 않은 비교예 3의 탄소나노튜브(도 1b 내지 도 1d)보다 탄소나노튜브 상호 간의 거리가 더 균일하고 일정하게 유지된다는 점이 확인된다. 즉, 형태학적 분석 결과 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3의 순서로 탄소나노튜브의 분산성이 우수하였는데, 이는 초음파의 형태에 따라 탄소나노튜브가 물리적으로 응집하거나 얹히는 것이 방해되고, 그 결과 탄소나노튜브의 반데르발스 인력이 공간에서 크게 일어날 수 없기 때문이다. 이러한 초음파처리 방식 중 혼과 배쓰의 혼합방식인 실시예 1의 탄소나노튜브가 가장 우수한 분산성을 갖는 것이 도 1a를 통하여 확인된다.

<105> 시험예 2

<106> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체의 전기전도도 시험

<107> 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 각각을 80℃에서 12시간 동안 건조한 후, 260℃에서 열간 압착(hot press)하여 필름 상태의 시편을 제작한 후, 상기 시편의 표면에 도전성 그라파이트 페인트(graphite paint)로 4개의 박형 금편(thin gold wires; 99%순도이며 0.05mm두께)을 붙여, 4-프로

브 방법(4-probe method)에 의해 전기전도도를 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<108> 도 2를 참조하면, 혼 또는 배스 방식의 초음파 처리 중 어느 하나만을 선택하여 전처리한 비교예 4, 5의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체에 비하여, 혼과 배스 방식 둘 다를 모두 선택하여 동시에 초음파처리한 탄소나노튜브를 포함하는 실시예 2의 복합체가 보다 우수한 전기전도도를 갖는다는 점을 알 수 있다. 또한, 초음파 적용시간에 따른 전기전도도를 살펴보면, 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 모두 다 30분 내지 180분동안 초음파를 가하였을 때 높은 전기전도도를 가지는데, 특히 120분 동안 초음파를 가하였을 때, 가장 높은 전기전도도를 갖는다. 그 이유를 살펴보면, 전기전도도를 나타내기 위해서는 탄소나노튜브 상호 간에 연결되어 전기가 전도될 수 있는 탄소나노튜브의 경로(pathway)가 생성되어야 하지만, 30분 미만으로 초음파 처리하는 경우 초음파에 의한 탄소나노튜브의 분산성이 충분히 달성되지 못하게 되므로 전자경로의 생성이 충분하지 않고, 180분 이상인 경우 과도한 초음파의 인가로 인해 오히려 탄소나노튜브가 응집되므로, 탄소나노튜브의 경로가 충분히 생성될 수 없기 때문이다.

<109> 시험예 3

<110> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체의 전자파차폐효과

<111> 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5, 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 각각을 80℃에서 12시간 동안 건조한 후, 260℃에서 열간 압착(hot press)을 하여 필름 상태의 시편을 제작한 후, 상기 시편을 2-포트 플랜지 동축선 홀더(2-ports flanged coaxial line holder)에 장착시키고 주파수 1-12GHz 범위내에서, 벡터 네트워크 분석방법(HP 8719E vector network analyzer; VNA)에 의하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정하고, 그 결과를 도 3a 내지 3c에 나타내었다.

<112> 도 3a는 실시예 2와 비교예 6의 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다. 도 3a를 참조하면, 혼과 배스방식에 의하여 전처리공정을 거친 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체는 전처리를 거치지 않은 비교예 6의 복합체에 비하여 현저하게 우수한 전자파차폐효과를 갖는다는 점을 확인할 수 있다. 또한 실시예 2의 복합체를 120 분간 초음파처리한 경우(실시예 2-(3)) 다른 초음파 적용시간에 비하여 우수한 전자파차폐효과를 갖는다는 점을 알 수 있는데, 이는 상기 시험예 2의 전기전도도 특성과도 일치하는 부분이다. 이로써, 전기전도도 특성은 전자파차폐효과와도 비례한다는 점을 확인할 수 있다.

<113> 도 3b는 비교예 4와 비교예 6의 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다. 도 3b를 참조하면, 초음파처리를 거친 비교예 4의 복합체가 초음파처리를 거치지 않은 비교예 6의 복합체에 비하여 우수한 전자파차폐효과를 갖는다는 점을 알 수 있다. 하지만, 실시예 2의 복합체에 대한 도 3a의 측정치(>10dB)와 비교하여 볼 때, 비교예 4의 복합체는 낮은 전자파차폐효과를 보여준다. 특히, 휴대전화 등과 같이 전자기기로부터 발생하는 전자파의 주파수 영역인 1 내지 3GHz 범위에서 실시예 2의 복합체가 전자파차폐효과는 비교예 4의 복합체가 갖는 전자파차폐효과에 비하여 명백히 우수하다.

<114> 도 3c는 비교예 5와 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다. 도 3c를 참조하면, 초음파를 가한 비교예 5의 복합체가 비교예 6의 복합체가 갖는 전자파차폐효과보다 우수한 전자파차폐효과를 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 2의 복합체에 대한 도 3a의 측정치와 비교하여 볼 때, 비교예 5, 6의 전자파차폐효과는 매우 낮다는 점 역시 확인할 수 있다.

<115> 도 3a 내지 3c를 통하여, 초음파로 전처리된 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체는 전자파차폐효과에 있어 그 편차가 주파수에 상관없이 1 내지 3dB 이내인 점을 알 수 있는데, 이것은 복합체 내에 탄소나노튜브 일정하게 분산되어 있다는 점을 의미한다. 특히, 실시예 2의 복합체가 갖는 전자파차폐효과가 가장 높았는데, 이를 통하여 실시예 2의 복합체가 갖는 분산성이 가장 우수하다는 점을 확인할 수 있다. 반면, 분산성이 가장 낮은 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체는 낮은 전자파차폐효과를 가지며, 그 편차 역시 크게 나타났다.

<116> 시험예 4

<117> 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체의 형태학 분석 시험

<118> 실시예 2-(3), 비교예 4-(3), 비교예 5-(3), 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 각각을 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 촬영하고, 그 결과를 도 4a 내지 4d에 나타내었다.

<119> 도 4a 내지 4d를 참조하면, 고분자 매트릭스(여기에서는 폴리카보네이트)상에서, 실시예 2-(3)의 탄소나노튜브(도 4a)가 다른 복합체(도 4b 내지 도 4d)에 비하여 보다 균일하게 분산된 점을 알 수 있다. 투과전자

현미경에 의한 탄소나노튜브의 형태 분석결과(도 1)와 마찬가지로, 복합체 매트릭스 상의 탄소나노튜브가 갖는 분산성 역시 실시예 2-(3), 비교예 4-(3), 비교예 5-(3), 비교예 6의 순서로 우수하다는 점을 확인할 수 있다.

<120> 시험예5

<121> 고분자/탄소나노튜브 복합체의 유변학 특성 시험

<122> 실시예 2-(3), 비교예 4-(3), 비교예 5-(3), 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체 각각이 갖는 유변학적 특성을 어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템(ARES; Advanced Rheometric Expansion System)으로 측정하였다. 여기에서, 유변학적 특성은 복합체가 갖는 저장탄성율과 점도에 관한 것으로서, 260℃, 건조 질소 조건하에서, 0.1 내지 100rad/s까지의 주파수 범위(frequency sweep)에서 복합체가 갖는 저장탄성율과 점도를 측정하고, 그 결과를 도 5 및 6에 나타내었다.

<123> 도 5를 참조하면, 실시예 2-(3)의 복합체가 갖는 저장탄성율이 비교예 4-(3), 비교예 5-(3) 및 비교예 6의 복합체가 갖는 저장탄성율에 비하여 높다는 점을 알 수 있다. 또한, 도 6을 참조하면, 실시예 2-(3)의 복합체가 갖는 점도는 다른 비교예들의 복합체가 갖는 점도에 비하여 높다는 점을 알 수 있다.

<124> 이와 같이 실시예 2-(3)의 복합체가 갖는 유변학적 특성이 우수한 이유는 탄소나노튜브 상호 간의 연결에 따라 형성되는 네트워크구조에 있다. 즉, 전처리하지 않은 경우, 탄소나노튜브의 분산성이 약해지고, 그 결과 탄소나노튜브가 얹히고 응집되므로 충분한 네트워크 구조를 고르게 생성하기 위해서는 보다 많은 양의 탄소나노튜브가 필요하게 된다. 하지만, 초음파로 동일한 양의 탄소나노튜브를 전처리하는 경우, 상술한 바와 같이 초음파에 의하여 탄소나노튜브의 분산성이 향상되고, 그 결과 전처리하지 않은 경우에 비하여 보다 조밀하고, 우수한 탄소나노튜브의 네트워크를 구성하게 된다. 특히, 상술한 바와 같이 혼과 배스 혼합방식으로 전처리한 실시예 2-(3)의 복합체에서 탄소나노튜브의 분산성이 가장 우수하므로, 이에 따라 탄소나노튜브의 네트워크 역시 가장 우수하다는 점을 알 수 있다. 그 결과, 실시예 2-(3)의 탄소나노튜브가 갖는 조밀한 네트워크 구조는 폴리카보네이트와 같은 고분자의 거동을 어렵게 하고, 이는 높은 점도, 저장탄성율 등과 같이 향상된 유변학적 특성으로 나타난다.

도면의 간단한 설명

<125> 도 1a는 혼과 배스 방식의 초음파로 처리된 실시예 1-(3)의 다중벽 탄소나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

<126> 도 1b는 배스 방식의 초음파로 처리된 비교예 1-(3)의 다중벽 탄소나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

<127> 도 1c는 혼 방식의 초음파로 처리된 비교예 2-(3)의 다중벽 탄소나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

<128> 도 1d는 초음파로 처리되지 않은 비교예 3의 다중벽 탄소나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

<129> 도 2는 본 발명의 실시예 2와 비교예 4, 5의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전기전도도를 측정한 그래프이다.

<130> 도 3a는 본 발명의 실시예 2와 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다.

<131> 도 3b는 비교예 4와 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다.

<132> 도 3c는 비교예 5와 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정한 그래프이다.

<133> 도 4a는 혼과 배스 방식으로 초음파처리된 탄소나노튜브를 포함하는 본 발명의 실시예 2-(3)의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 결과이다.

<134> 도 4b는 배스 방식으로 처리된 탄소나노튜브를 포함하는 비교예 4-(3)의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 결과이다.

<135> 도 4c는 혼 방식으로 처리된 탄소나노튜브를 포함하는 비교예 5-(3)의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를

전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 결과이다.

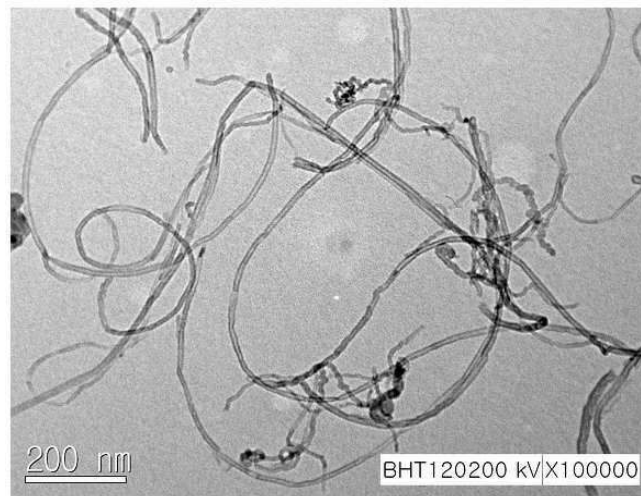
<136> 도 4d는 초음파처리되지 않은 탄소나노튜브를 포함하는 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 결과이다.

<137> 도 5는 실시예 2-(3), 비교예 4-(3), 비교예 5-(3) 및 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 저장탄성율을 나타낸 그래프이다.

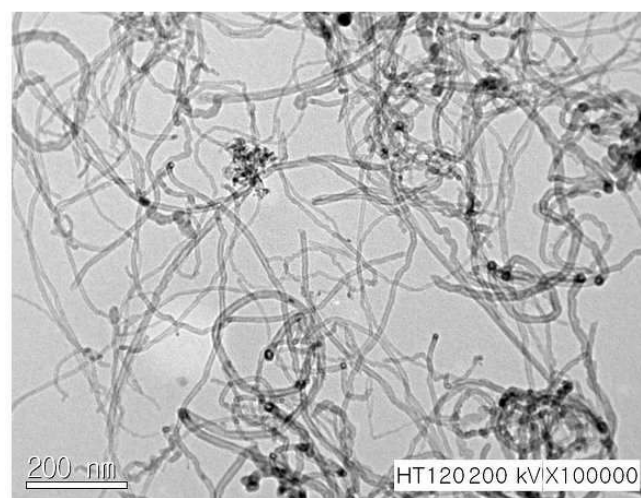
<138> 도 6는 실시예 2-(3), 비교예 4-(3), 비교예 5-(3) 및 비교예 6의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합체가 갖는 점도를 나타낸 그래프이다.

도면

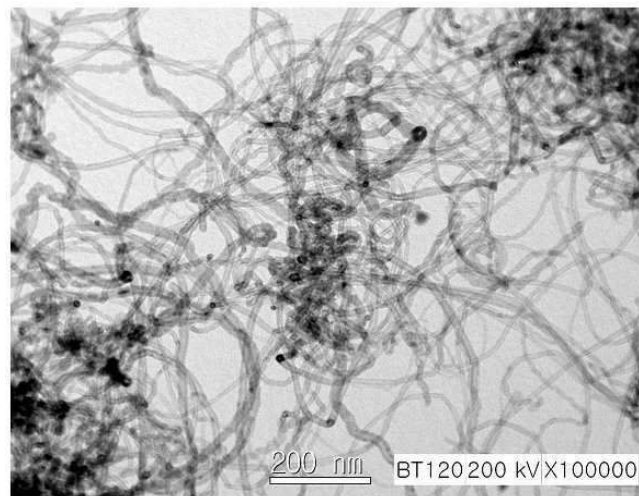
도면1a



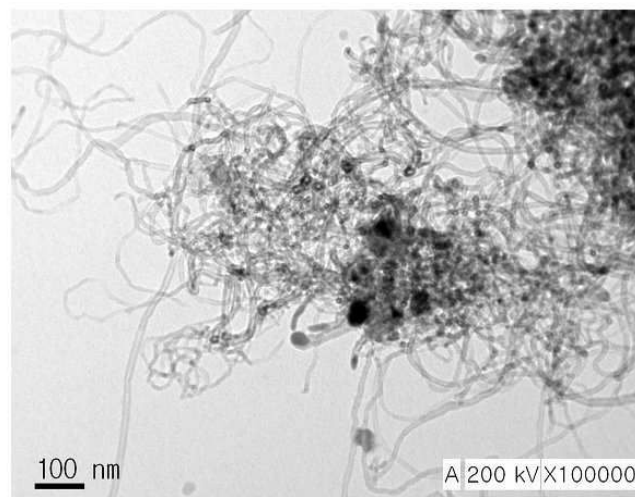
도면1b



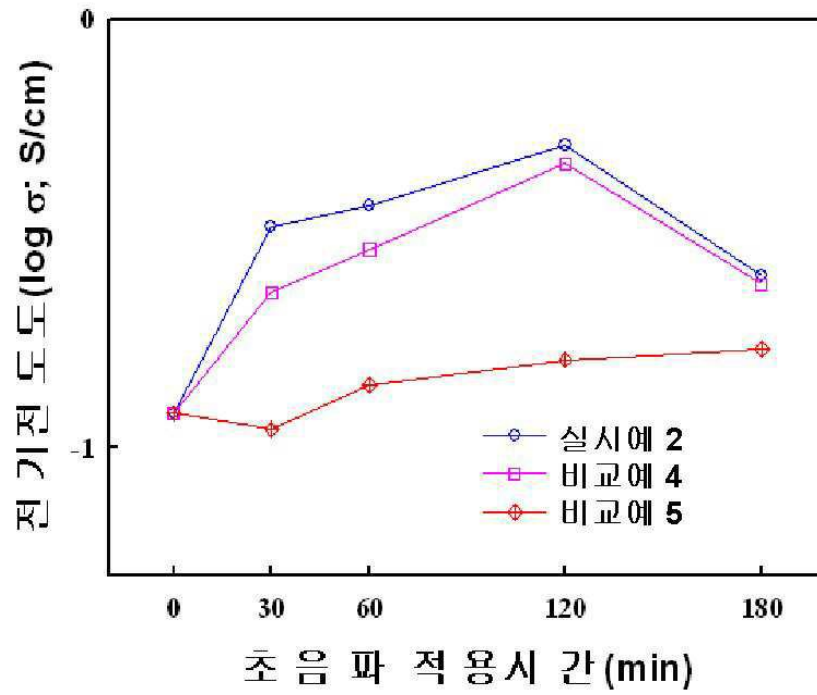
도면1c



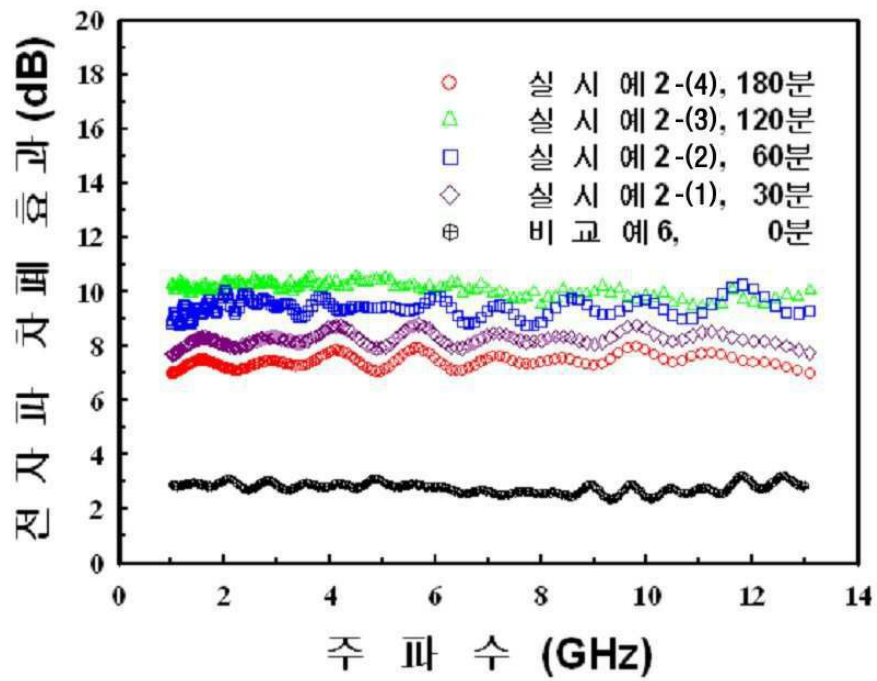
도면1d



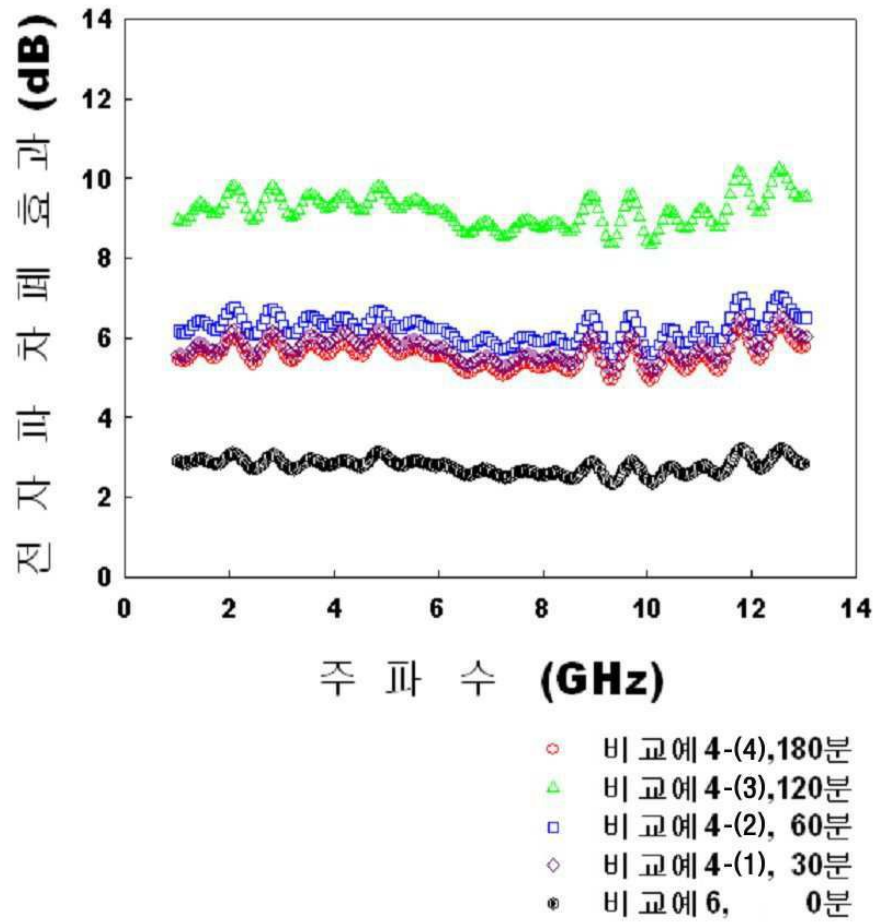
도면2



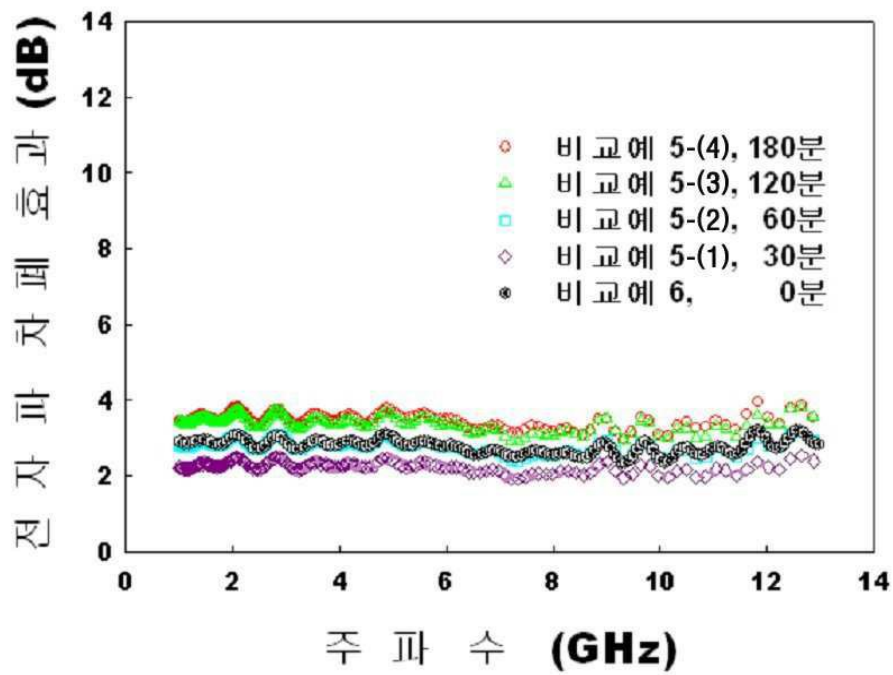
도면3a



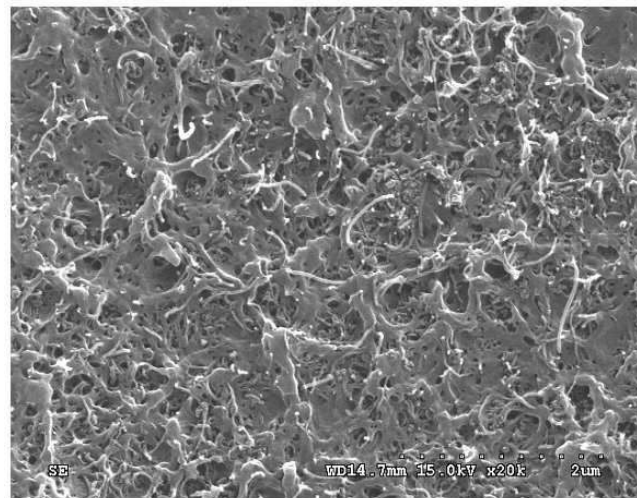
도면3b



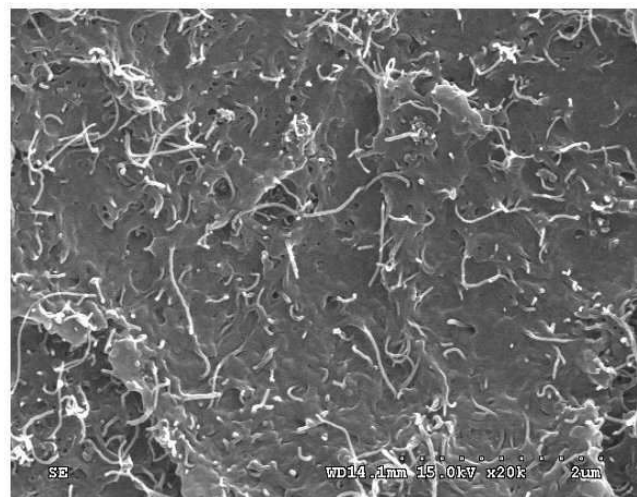
도면3c



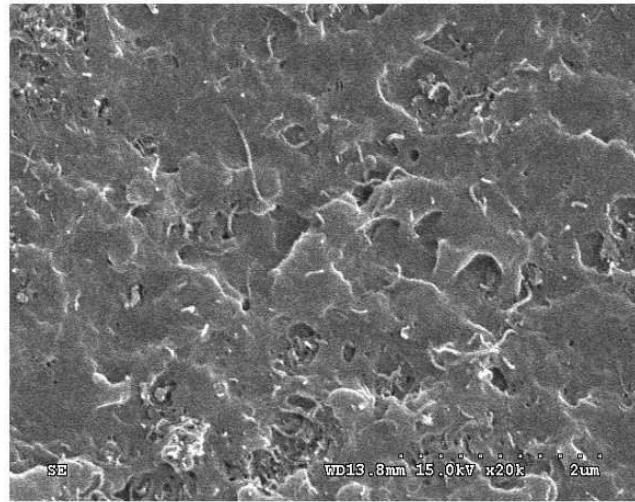
도면4a



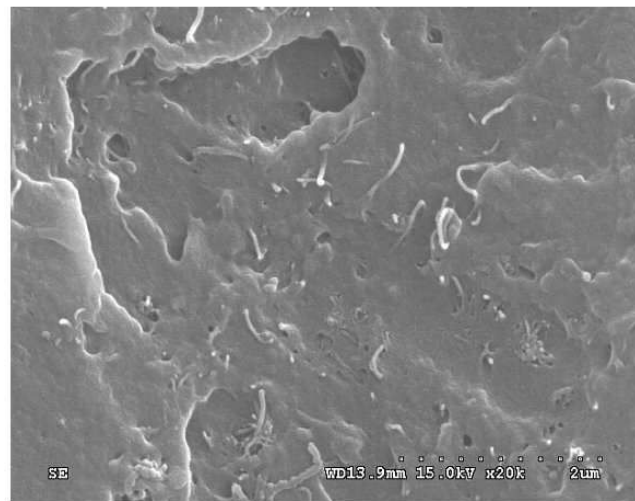
도면4b



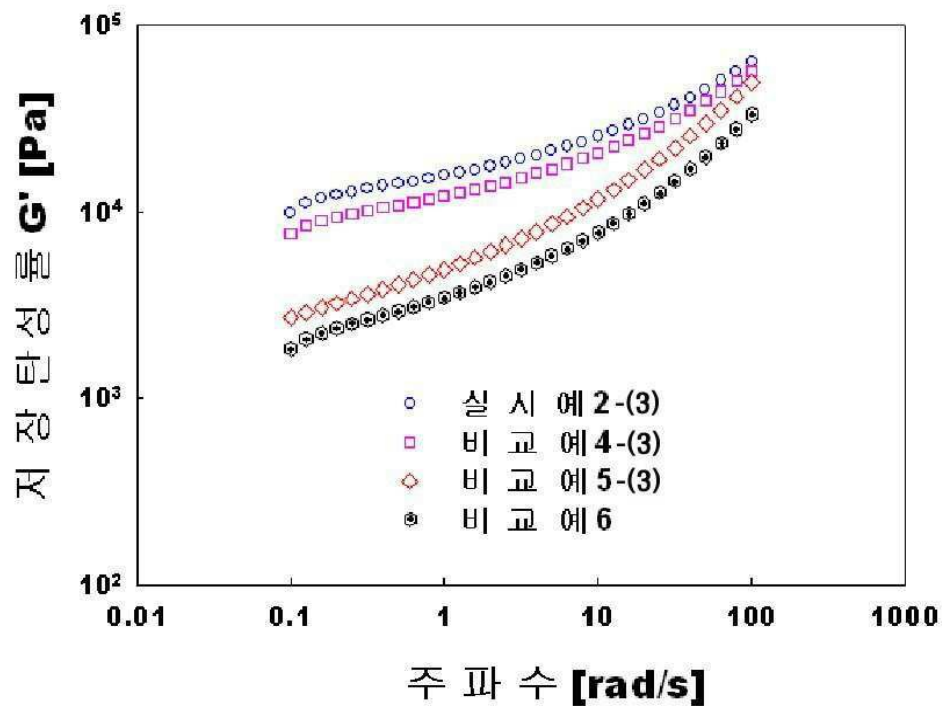
도면4c



도면4d



도면5



도면6

