



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월21일
(11) 등록번호 10-0879755
(24) 등록일자 2009년01월14일

(51) Int. Cl.⁹

C08J 3/14 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08G 64/40 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0099740

(22) 출원일자 2007년10월04일

심사청구일자 2007년10월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP01158042 A*

JP61138602 A

US4110529 B

WO2004072159 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

진형준

서울 양천구 신정6동 신시가지아파트 13단지
1305동 206호

정리라

경기 부천시 소사구 범박동 현대홈타운 503동
1903호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 유호일

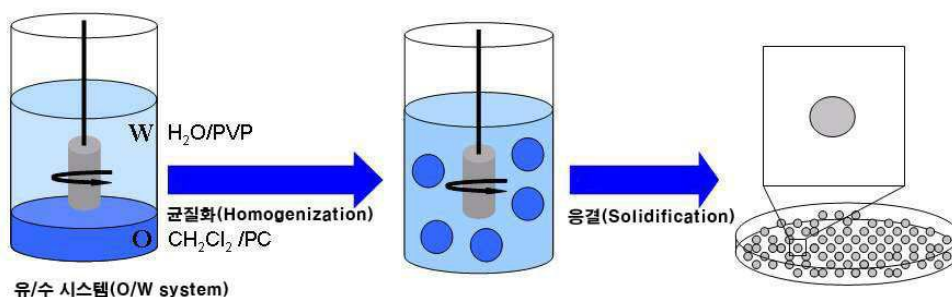
(54) 폴리카보네이트 구형 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 구형의 폴리카보네이트(Polycarbonate) 입자와 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 수용액상과 유기상의 2상(相) 용액을 균질기를 사용하여 안정한 에멀전으로 만든 후 세척과 건조를 통해 구형의 입자를 만드는 방법으로, 수용액상 또는 유기상에 탄소나노튜브를 분산시킴으로써 구형의 폴리카보네이트 입자의 표면 또는 내부에 위치 선택적으로 탄소나노튜브를 도입할 수 있다는 것을 특징으로 한다.

이를 위하여 본 발명은, 안정제를 포함하는 수용액상과 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 마이크로 크기의 구형의 폴리카보네이트 입자를 제조하는 방법을 제공한다. 또한 안정제를 포함하는 수용액상과 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 단계를 포함하고, 상기에서 탄소나노튜브는 수용액상 또는 유기상에 분산되는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박원일

경기 남양주시 도농동 부영아파트 311동 201호

권순민

경기 남양주시 지금동 391-38 2/6

김훈식

인천 남구 용현동 163-5

특허청구의 범위

청구항 1

구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법에 있어서,

안정제를 포함하는 수용액상에 탄소나노튜브를 분산시키는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 분산시킨 수용액상과 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자는 탄소나노튜브가 폴리카보네이트의 표면에 위치하는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 질산 또는 황산으로 산처리하여 수용액상에 분산되는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법.

청구항 3

구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법에 있어서,

폴리카보네이트가 용해된 유기상에 탄소나노튜브를 분산시키는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 분산시킨 유기상과 안정제를 포함하는 수용액상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자는 탄소나노튜브가 폴리카보네이트의 내부에 위치하는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 금속촉매와 알킬 할라이드를 이용하여 알킬기를 도입하여 유기상에 분산되는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

탄소나노튜브가 구형의 폴리카보네이트 입자의 내부 또는 표면에 위치하고, 입자의 크기는 0.5~3 μm 이고, 전기 전도도는 $7.19 \times 10^{-13} \sim 5.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 인 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 구형의 폴리카보네이트 입자와 입자의 표면 및 내부에 탄소나노튜브가 위치 선택적으로 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 수용액상과 유기상의 2상(相) 용액을 균질기를 사용하여 에멀전 상태로 제조하게 되는데, 이 때 수용액상에 녹아있는 계면 안정제인 폴리비닐피롤리돈에 의해 유기상의 폴리카보네이트가 안정한 마이크로 에멀전의 형태로 존재하게 된다. 제조된 에멀전은 유기 용매를 세척과 건조 과정을 통해 제거함으로써 구형의 폴리카보네이트 입자로 얻어지게 된다. 또한 본 발명은 상기 폴리카보네이트 입자의 제조 과정 중에 유기상 또는 수용액상에 탄소나노튜브를 분산

시킴으로써 구형의 폴리카보네이트의 표면 또는 내부에 위치 선택적으로 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조할 수 있다는 것을 특징으로 한다.

- <2> 본 발명에 따른 구형의 입자는 균질기를 사용한 상분리 방법을 통해 제조된다. 상분리를 이용한 입자의 제조방법은 간단하고 빠르며, 중합과정에서 구형 입자의 형태로 제조할 수 없는 폴리카보네이트와 같은 고분자의 경우에도 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

배경 기술

- <3> 폴리카보네이트는 1956년 독일의 바이엘(Bayer)사에서 처음으로 제조된 고분자 수지로서 일반적으로 비스페놀 A와 포스겐의 반응으로 생성되는 폴리카탄산에스테르이다. 폴리카보네이트는 엔지니어링플라스틱의 일종으로, 투명성이 높고 열에 안정하며 기계적강도(인장강도 820 Kg/cm², 충격치 900 cm/cm²)가 특히 우수한 특성을 가진다. 현재 공업적 규모로 생산되고 있는 폴리카보네이트 수지는 솔벤트법에 의해 제조되고 있는데, 솔벤트법은 비스페놀A를 산소 결합제 및 용제의 존재 하에서 염화카르보닐과 반응시켜서 폴리카보네이트를 만든다. 산소 결합제로서 피리딘 혹은 가성알칼리가 사용되며 용제로서는 염화메틸렌, 클로로벤젠, 자일렌 등을 사용한다. 또한 축중합반응을 촉진시키기 위해서 트리에틸아민과 같은 제 3 아민 또는 그 염을 가하는 것도 있고 평균분자량을 조절하기 위해 t-부틸페놀과 같은 정지제도 사용된다. 게다가 히드로설파이드와 같은 산화방지제를 소량 첨가하는 것도 있다. 반응은 통상 20~30℃의 온도에서 행해진다. 염화카르보닐을 불어 넣으면 곧 용제 중에 -CCOCl과 같은 말단기를 갖는 저분자량의 폴리머가 얻어진다. 이것을 알칼리와 접촉시키면서 오랫동안 강하게 섞어주면 최초에 생성된 저분자량의 것은 점차로 고분자의 폴리카보네이트로 축중합 하여 최후에는 도프(dope)상 또는 입상이 된다.
- <4> 폴리카보네이트는 실리콘과 함께 내마모성 코팅(coating), 충격 보강용 대체 유리창, 은행, 대사관, 감옥의 방호창, 내마모성이 요구되는 군용 항공기나 버스의 창문, 광고판, 자판기의 패널(Panel) 등에 사용되고 있을 뿐만 아니라, ABS, 폴리에스테르(polyester, PBT 또는 PET), SMA(styrene maleic anhydride), MPPO(modified Polyphenylene Oxide) 등과 혼합하여 자동차의 전조등 시스템(lighting System), 계기판 및 부품 등 내충격성, 내열성 및 저온 유연성이 요구되는 자동차의 내외장재 등에 사용되고 있다. 특히, 자동차 범퍼(bumper)용 소재로서 GEP사(GE plastics)의 제노이(Xenoy, 폴리카보네이트/PBT), 헥스트사(Hoechst Celanese)의 반달(Vandal), 바이엘사(Bayer)의 마크로블렌드(Makroblend, 폴리카보네이트/PET), 다우사(Dow)의 사브레(SABRE, 폴리카보네이트/PET) 등이 시장을 점유하고 있다. 또한 내열성, 전기 절연성, 내충격성, 강도 및 투명성이 요구되는 가정용 전기기구/공구의 하우징(housing) 및 커버(cover)와 광섬유 케이블선(cable line)의 연결관 등으로 사용되고 있으며, 자동차용 계기판, 막 스위치(membrane switch) 등으로 활용되기도 한다.
- <5> 폴리카보네이트에 대한 향후 전망에 대한 예측은 연 10%의 성장률을 이룰 것으로 보며, 새로운 용도 및 재료 개발, 성형 가공 기술만이 고부가 수지로 존재할 수 있는 열쇠가 된다. 여러 등급의 폴리카보네이트 제조에 있어서 말단기나 구조의 변화를 통해 단점을 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 말단기로는 주로 페놀기와 p-tert-부틸페놀기가 사용되거나 큐밀(cumyl) 페놀이 쓰이기도 하며(GE Plastics), 이러한 폴리카보네이트는 말단기가 거의 완벽하게 반응하기 때문에 여타 상업용 폴리카보네이트보다 우수한 열안정성을 갖고 있다. 또한 UV 안정성을 높이기 위한 할로젠 말단기, 이형성 향상을 위한 지방산류의 말단기 등이 연구되고 있다. 구조의 변화를 통해 단점을 보완하기 위한 연구는 주로 비스페놀의 구조를 바꿈으로써 이루어지는데 여기에는 비스페놀의 이소프로필리딘을 크기가 작은 탄화수소 류 및 극성기로 치환하거나 비스페놀의 페놀의 수소 대신에 메틸기 혹은 극성기를 치환 가능한 위치에 일부 또는 전부 치환하는 방법이 있다. 또한, 폴리스티렌(poly styrene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), SAN(Styrene acrylonitrile), SMA(styrene maleic anhydride) 등 저가의 범용 수지와 폴리카보네이트를 혼합함으로써 성형성을 높이고 가격은 낮추려는 노력이 많이 시도되고 있다. 이러한 고분자 복합 재료 중 현재 상업화된 것으로는 테트라메틸 비스페놀 A-폴리카보네이트(tetramethyl bisphenol-A polycarbonate, TMPC), 테트라브로모 폴리카보네이트(tetrabromo polycarbonate, TBPC), 테트라클로로 폴리카보네이트(tetrachloro polycarbonate, TCPC) 등이 난연형 폴리카보네이트로 사용되고 있다.
- <6> 한국 공개특허 제2006-0007723호에서는 폴리카보네이트와 폴리스티렌 또는 스티렌계 공중합체의 혼합물을 용융 혼련할 때 탄소나노튜브를 첨가함으로써 서로 다른 고분자들 간의 상용성을 증진시켜 상구조가 안정하며 기계적 성능이 우수한 향상된 폴리카보네이트/스티렌계 공중합체 수지조성물에 관한 발명이 기술되어 있다. 이는 고분자 매트릭스 내부에 탄소나노튜브를 복합화 하였을 때 복합체의 기계적 물성을 향상시킨 것이다. 그러나 고분자 매트릭스 표면 또는 내부에 위치 선택적으로 탄소나노튜브를 도입하는 기술은 기재되어 있지 않다.
- <7> 한국 공개특허 제1995-0005885호에서는 폴리카보네이트 입상체 및 그 제조방법에 관한 발명이 선행되었다. 종래

의 회수방법의 경우보다 건조성이 좋은 폴리카보네이트 입상체의 제조를 위하여 유기용매하에 폴리카보네이트 용액의 교반을 통하여 고분자 입상체를 제조 하였다. 하지만 2상(相)이 아닌 유기상 내에서의 낮은 교반속도를 이용한 제조 방법이기 때문에 입상체들간의 응집현상에 의한 수 mm 단위의 불규칙적인 응집체가 생겨 크기가 균일하지 않다는 단점을 가지고 있다.

<8> 그러나 균일한 크기의 마이크론 단위의 구형 입자상을 가지는 폴리카보네이트의 성형 가공하는 기술에 대해서 다룬 연구는 현재까지 없는 상태이다. 그 이유는 유화중합법, 분산중합법, 현탁중합법을 통해 입자상으로 중합되어지는 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트와 달리, 폴리카보네이트는 앞서 기술한 바와 같이 도프(dope)상으로 중합되기 때문에 마이크론 단위의 입자 형태로 가공하는 것이 쉽지 않기 때문이다.

<9> 구형의 입자상의 고분자는 여러 용도로 사용되어질 수 있다. 예를 들어 지안펜 등(Jianfen. J. et al.)은 폴리 설파이드 매트릭스 내 폴리스티렌 입자를 강화제로 사용하여 보고한 바가 있다(J. Mater. Sci. 1999, 34, 4719). 균일한 크기의 가교된 폴리스티렌 입자를 제조하고, 이를 폴리 설파이드 연속상에 보강제로서 혼합하여 복합 필름을 제조하였다. 이때 복합 필름에 일정 농도 이상의 폴리스티렌 입자가 첨가되면, 입자간의 밀집이 일어나 네트워크 구조를 이루게 되며 이와 같은 구조를 바탕으로 복합 필름내부에서 물리적 가교 역할을 하여 제조된 복합 필름의 기계적 물성을 향상시킬 수 있었다.

<10> 탄소나노튜브는 이지마(Iijima)가 1991년에 처음 발견한 이후 독특한 구조 및 뛰어난 기계적 · 전기적 물성으로 인하여 주요 연구 분야의 하나로 되어 왔다. 탄소나노튜브는 이론과 실험적인 연구에서 평면 형태의 흑연(graphite in-plane)과 비슷하게 약 1000 GPa의 매우 높은 영률을 가지는 것으로 알려졌다. 그러므로 탄소나노튜브가 첨가된 고분자 복합재료는 고강도 및 저중량의 물성을 가지게 되고 그리고 이러한 특성으로 인하여 군용과 항공 재료로 적용될 수 있는 가능성을 가지는 것으로 알려져 왔다. 기계적인 특성과 함께 탄소나노튜브의 또 다른 뛰어난 특성인 전기적 특성은 비전도성 고분자에 전기 전도도를 부여하는데 사용될 수 있고 이로 인하여 전자기 차폐 효과를 향상시킬 수 있다는 이점을 가진다. 이러한 탄소나노튜브의 우수한 물성을 때문에 오늘날 여러 고분자와의 복합재료를 제조하여 기존의 고분자가 가지는 기계적 · 전기적 특성을 더욱 향상시키려는 노력들이 많이 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<11> 본 발명의 목적은 마이크로에멀전을 제조하고, 이로부터 균일한 크기의 구형의 폴리카보네이트 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<12> 이를 위하여 본 발명에서는 수용액상과 유기상의 2상(相) 용액을 균질기를 사용하여 안정한 에멀전으로 만든 후 세척과 건조를 통해 폴리카보네이트 구형입자를 제조하고, 수용액상 또는 유기상에 탄소나노튜브를 분산시킴으로써 구형의 폴리카보네이트 입자의 표면 또는 내부에 위치 선택적으로 탄소나노튜브를 도입하여 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조한다.

효 과

<13> 본 발명에서 제조된 마이크로미터 크기의 폴리카보네이트 입자는 구형을 형태를 지녔을 뿐만 아니라 균일한 크기를 가지므로 폴리카보네이트 본래의 우수한 물성을 바탕으로 고분자 복합 재료의 보강제나 충전제 등 다양한 역할을 할 수 있다. 또한 탄소나노튜브를 폴리카보네이트 입자 내부 또는 표면에 위치 선택적으로 도입함으로써 최종 생성되는 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합입자의 기계적, 전기적 물성을 향상 시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<14> 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 안정제를 포함하는 수용액상과 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 마이크로 크기의 구형의 폴리카보네이트 입자를 제조하는 방법을 제공한다.

<15> 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 구형의 폴리카보네이트 입자의 크기는 0.5~3 μ m인 것을 특징으로 한다.

- <16> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 안정제를 포함하는 수용액상과 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 균질하게 혼합하여 형성된 에멀전으로부터 상분리에 의해 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 단계를 포함하고, 상기에서 탄소나노튜브는 수용액상 또는 유기상에 분산되는 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법을 제공한다.
- <17> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 질산 또는 황산으로 산처리하여 수용액상에 분산되는 것을 특징으로 한다.
- <18> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 금속촉매와 알킬 할라이드를 이용하여 알킬기를 도입하여 유기상에 분산되는 것을 특징으로 한다.
- <19> 본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 상기 탄소나노튜브가 구형 폴리카보네이트 입자의 내부 또는 표면에 위치하고, 크기는 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 이고, 전기 전도도는 $7.19\times 10^{-13} \sim 5.1\times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 인 것을 특징으로 하는 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제공한다.
- <20> 이하 첨부된 도면에 의해 본 발명을 상세히 설명한다.
- <21> 도 1은 구형의 폴리카보네이트 입자의 제조방법을 나타낸 모식도로서, (A) 안정제가 용해된 수용액상과 유기용매에 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 제조하는 단계; (B) 9:1의 비율(부피비)의 수용액상과 유기상의 2상(相) 용액을 균질기를 사용하여 안정한 에멀전을 제조하는 단계; (C) 제조된 에멀전의 세척 및 건조 과정을 통해 구형의 폴리카보네이트 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- <22> 도 2는 구형의 폴리카보네이트 입자의 표면에 탄소나노튜브를 도입하는 방법을 나타낸 제조방법의 모식도로서, (A) 안정제가 용해된 수용액상과 유기용매에 폴리카보네이트가 용해된 유기상을 제조하는 단계; (B) 탄소나노튜브를 질산과 황산의 강산으로 산처리하는 단계; (C) 안정제를 사용하여 산처리된 탄소나노튜브를 수용액상에 분산시키는 단계; (D) 제조된 수용액상과 유기상을 9:1의 비율로 균질기를 사용하여 안정한 에멀전으로 제조하는 단계; (E) 제조된 에멀전의 세척 및 건조 과정을 통해 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트 복합 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- <23> 도 3은 구형의 폴리카보네이트 입자 내부에 탄소나노튜브를 도입하기 위한 제조방법의 모식도로서, (A) 안정제가 용해된 수용액상을 제조하는 단계; (B) 금속 촉매와 알킬 할라이드를 사용하여 탄소나노튜브에 알킬기를 도입하는 단계; (C) 알킬기가 도입된 탄소나노튜브를 폴리카보네이트가 녹아있는 유기용매(유기상)에 분산시키는 단계; (D) 제조된 수용액상과 유기상을 9:1의 비율로 균질기를 사용하여 안정한 에멀전으로 만드는 단계; (E) 제조된 에멀전의 세척 및 건조 과정을 통해 입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트 복합 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- <24> 상기 도 1 내지 도 3에 따라 제조된 에멀전에 있어서, 수용액상과 유기상의 비율이 80:20~95:5인 것이 바람직하다.
- <25> 안정제로는 에멀전 안정제 및 탄소나노튜브를 수용액상에 분산시키기 위한 안정제로써 폴리비닐피롤리돈과 같은 고분자를 이용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서는 통상적으로 유화중합의 에멀전 안정제로 쓰이며, 동시에 탄소나노튜브의 수용액상 분산제로 널리 알려져 있는 폴리비닐피롤리돈을 안정제로 사용하였고, 3~6 wt%가 수용액상에 포함되어 있으며, 필요에 따라 폴리비닐알코올과 같은 다양한 종류의 고분자 안정제를 사용할 수 있다.
- <26> 유기 용매로는 염화메틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠 등의 유기 용매를 비롯하여 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 용매를 사용할 수 있으며, 이들을 단독 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에서는 염화메틸렌이 바람직하게 사용된다. 염화메틸렌은 폴리카보네이트의 대표적인 용매이며, 물과의 혼화성이 낮아 폴리카보네이트 에멀전을 이루기에 용이하다.
- <27> 본 발명에 따라 제조된 에멀전에 포함된 탄소나노튜브의 함량은 0.01~0.05 wt% 것이 바람직하다. 이는 최종적으로 제조된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 물성이 향상이 기대되면서 탄소나노튜브의 분산성 문제가 발생하지 않는 탄소나노튜브의 함량이다.
- <28> 상기 유기상은 염화메틸렌을 연속상으로 3~6 wt%의 폴리카보네이트를 포함한다.
- <29> 탄소나노튜브의 전처리 과정으로서, 수용액상에 분산시키기 위하여 하기의 방법으로 산처리를 실시한다. 금속촉매와 같은 탄소나노튜브의 불순물을 제거하고 카르복실 그룹을 도입하기 위해 질산과 황산의 3:1 혼합 용액에

서 12시간 동안 60°C 에서 처리하였고, 유기상에 분산시키기 위한 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 도데실 설페이트를 암모늄과 마그네슘 촉매하에 탄소나노튜브와 반응시켜 다중벽 탄소나노튜브 표면에 도데실기를 도입한다. 산 처리된 MWCNT의 순도를 열무게 분석 장비로 측정한 결과 순도가 99% 이상이 되는 것으로 나타났다.

<30> 유기상에 분산시키기 위하여 금속촉매와 알킬 할라이드를 사용하여 탄소나노튜브에 알킬기를 도입한다. 알킬기를 도입하는 방법은 F. Liang et. al. 에 의하여 2004년 보고된 방법을 채택하였다. 먼저 20mg의 다중벽 탄소나노튜브를 삼구 둥근바닥 플라스크(three-neck round-bottom flask)에 준비하고 여기에 60mL의 NH₃를 첨가한다. 여기에 231mg의 리튬 금속조각을 첨가하고 6.4 mmol의 알킬 이오다이드(alkyl iodide)를 첨가한 후 저으면서(stirring) 12시간 동안 천천히 증발 시킨다. 반응 종료시 얼음 조(ice bath)에 플라스크를 담근 후, 10mL의 메탄올과 20mL의 증류수를 차례대로 첨가한다. 이후 산성화(acidification)를 위하여 10% 염산을 첨가하고, 반응 잔류물의 제거를 위해 hex산을 첨가하고 뒤이어 물과 에탄올을 차례로 첨가한 후, 0.2 μm PTFE(Polyterafluoroethylene) 막 필터를 이용하여 세척하고, 진공 오븐(80°C)에서 12시간 동안 건조한다.

<31> 또한 탄소나노튜브의 안전한 분산을 위하여 수용액상과 유기상에서 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수도 있다. 본 발명에서는 28 kHz 및 600W 조건에서 발생한 초음파를 이용하여 처리하였다.

<32> 아래에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

<33> 실시 예

<34> **실시 예 1(구형의 폴리카보네이트 입자의 제조)**

<35> 1. 수용액상과 유기상의 준비 및 균질기를 이용한 에멀전의 제조

<36> 폴리카보네이트입자를 제조하기 위하여 균질기를 사용한 혼합을 통하여 수용액상과 유기상의 상분리를 통한 마이크로에멀전 방법을 이용한다.

<37> 먼저 10mL의 증류수에 안정제로서 4wt%의 폴리비닐피롤리돈을 용해시켜서 수용액상을 제조한다. 다음으로 용매로서 10mL의 염화메틸렌에 4wt%의 폴리카보네이트를 상온에서 저으면서 용해시켜서 유기상을 제조한다. 제조된 수용액상과 유기상을 9:1의 부피비로 준비하여 20000 Rpm으로 2분간 균질기를 이용하여 혼합하여 에멀전을 제조한다. 제조된 에멀전 방울은 상분리에 의해 마이크로 크기의 방울을 형성하는데, 이때 수용액상에 용해된 안정제에 의하여 안정화 된다.

<38> 2. 세척 및 폴리카보네이트 입자 제조

<39> 제조된 마이크로 에멀전은 방울에 용매인 염화메틸렌을 포함하기 때문에 고체상의 폴리카보네이트 입자를 제조하기 위하여 용매를 제거하는 세척 과정이 필요하다. 염화메틸렌을 제거하기 위하여 염화메틸렌과는 혼화성이 있고 폴리카보네이트는 녹이지 않는 메탄올을 사용하여 강하게 저으면서(stirring) 충분히 세척한다. 또한 수용액상에 포함된 안정제인 폴리비닐피롤리돈을 완벽하게 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 다시 한번 충분히 세척한다. 얻어진 폴리카보네이트 입자는 특성 분석을 위해 상온에서 24시간동안 건조 시킨 후, 진공 하에서 24시간 동안 건조한다.

<40> 이와 같은 본 발명에 따른 구형의 폴리카보네이트 입자의 제조 방법에 관한 모식도를 도 1로 제시하였다.

<41> **실시 예 2(입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자 제조)**

<42> 도 2에서와 같이 폴리카보네이트 입자의 표면에 탄소나노튜브를 도입하기 위해서 산처리된 탄소나노튜브를 폴리비닐피롤리돈이 녹아있는 수용액상에 분산시켰다. 탄소나노튜브는 금속 촉매와 같은 불순물을 제거하고 카르복실 그룹을 도입하기 위해 질산과 황산의 3:1 혼합 용액 에서 12시간 동안 60 °C에서 처리하였다. 10mL의 증류수에 0.03wt%의 산처리된 탄소나노튜브와 이를 분산시키기 위한 안정제로서 폴리비닐피롤리돈을 4wt% 첨가하고, 2 시간 동안 초음파 처리를 통하여 안전한 탄소나노튜브 분산 수용액을 얻었다. 이후 균질기를 사용한 상기와 동일한 방법으로 폴리카보네이트 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하였다.

<43> **실시 예 3(입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자 제조)**

<44> 도 3과 같이 폴리카보네이트 입자 내부에 탄소나노튜브를 도입하기 위하여 알킬기가 도입된 탄소나노튜브를 유

기상에 분산시켰다. 그 방법은 리앙 등(F. Liang et. al.)에 의하여 2004년 Nano Letter에 보고된 방법과 동일하게 실시하였다. 20mg의 탄소나노튜브에 60mL의 암모니아수와 함께 231mg의 리튬 금속조각을 첨가하고, 6.4mmol의 알킬 이오다이드(alkyl iodide)를 첨가한 후 교반을 하면서 12시간 동안 천천히 증발 시킨다. 반응 종료시 얼음 조(ice bath)에 담근 후, 10mL의 메탄올과 20mL의 증류수를 차례대로 첨가한다. 이후 산성화(acidification)를 위하여 10% 염산을 첨가하고, 반응 잔류물의 제거를 위해 핵산과 물, 에탄올을 차례로 첨가한 후, 0.2 μ m PTFE(Polyterafluoroethylene) 막 필터를 이용하여 세척하고, 진공 오븐(80℃)에서 12시간 동안 건조한다. 알킬기가 도입된 탄소나노튜브는 2시간의 초음파 처리를 통하여 폴리카보네이트가 녹아있는 유기상에 안정하게 분산되었다. 탄소나노튜브가 포함된 유기상은 폴리비닐피롤리돈이 녹아있는 수용액상과 함께 균질기를 사용하여 상기와 동일한 과정을 거쳐 폴리카보네이트 입자 내부에 탄소나노튜브 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 얻을 수 있다.

<45>

<46> **실시 예 4(폴리카보네이트 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 특성분석)**

<47> 전계방출 주사전자현미경 (S-4300, 히타치사, 일본)을 사용하여 폴리카보네이트 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 표면 특성을 관찰하였다. 주사전자현미경 사진은 알루미늄 SEM 원판 위에 시료를 올려 고정시키고 백금 코팅을 한 후 촬영하였다. 측정은 15 kV의 가속전압과 6 mm의 작동 거리 조건에서 수행되었다. 고분해능 투과전자현미경은 필립스 (Philips) CM 200 장비를 사용하였고 120 kV의 가속전압 조건에서 측정하였다. 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 단면을 관찰하기 위하여 시료를 에폭시 몰딩한 후, 초박절편기를 이용하여 매우 얇은 박편의 형태로 제조 하였으며, 이 때 형성된 작은 박편을 탄소로 코팅된 300 메쉬(mesh)의 구리 그리드(Cu grid) 위에서 놓고 관찰하였다. 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 전기 전도도는 사탐침 방법(four-probe method)으로 측정하였다. 산처리된 탄소나노튜브의 순도와 입자 제조 과정 후 최종적으로 입자의 표면 및 내부에 도입된 탄소나노튜브의 함량은 열무게 분석장비를 이용하여 측정되었다. 열무게 분석 곡선은 질소 분위기 하에서 20℃/min 속도로 600℃ 까지 온도를 올려서 측정되었다.

<48> **구형의 폴리카보네이트 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합재료의 표면 특성과 도입된 탄소나노튜브의 위치**

<49> 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자는 수용액상 및 유기기상에 분산된 탄소나노튜브가 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 표면 및 내부에 위치 선택적으로 도입되었다.

<50> 도 4는 실시 예 1의 구형의 폴리카보네이트 입자의 주사전자현미경 사진이다. 폴리카보네이트 입자는 구형이며, 0.5~3 μ m의 균일한 크기를 가지고 매끄러운 표면을 지닌다.

<51> 도 5는 실시 예 2의 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 주사전자현미경 사진으로서, 순수한 폴리카보네이트 입자와 마찬가지로 구형이며, 0.5~3 μ m의 균일한 크기를 가진다. 사진의 밝은 부분은 높은 전도도를 나타내는 탄소나노튜브로 인한 것이며 폴리카보네이트 입자 표면에 탄소나노튜브가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 구형의 폴리카보네이트 입자 표면에 위치한 탄소나노튜브가 네트워크 구조를 이루는 것을 확인 할 수 있었으며, 이를 바탕으로 제조된 복합체의 전기 전도도의 향상을 예상 할 수 있다.

<52> 도 6은 실시 예 3의 입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 주사전자현미경 사진으로서, 입자의 형태는 구형이며, 0.5~3 μ m의 균일한 크기를 가진다. 하지만 탄소나노튜브가 입자 내부에 위치하기 때문에 수용액상에 분산된 경우와 비교할 때 상대적으로 표면에 나타나는 탄소나노튜브의 양이 적은 것을 확인할 수 있으며, 표면에서 드러난 탄소나노튜브의 경우에도 상당부분이 폴리카보네이트 입자 속에 묻혀있는 모습을 확인할 수 있다.

<53> 본 발명에서 제시한 바와 같이 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 내부 및 표면에 도입된 탄소나노튜브를 확인하기 위하여 투과전자 현미경을 사용하여 복합 입자의 단면을 관찰 하였다. 도 7로 제시된 투과전자현미경 사진은 탄소나노튜브 분산 수용액을 사용한 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 단면으로서, 구형의 입자 표면에 흡착되어 있는 탄소나노튜브의 모습을 확인할 수 있다.

<54> 도 8은 유기상의 탄소나노튜브 분산을 통한 입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자로서, 구형의 입자 내부에 검은색의 튜브(섬유상)의 물질인 탄소나노튜브가 위치한 것을 확인 할 수 있다.

<55> **폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합재료의 전기적 특성**

- <56> 입자의 제조 과정 후 최종적으로 입자의 표면 및 내부에 도입된 탄소나노튜브의 함량은 열무게 분석장비를 이용하여 측정되었다. 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 표면과 내부에 도입된 탄소나노튜브의 함량은 각각 7.0 wt%와 1.0 wt%로 나타났다.
- <57> 다수의 탄소나노튜브가 입자 표면에 위치함에 따라 전기가 흐르기 용이한 형태를 가지게 되며, 5.1×10^{-2} S/cm의 높은 전기 전도성을 나타내었다.
- <58> 반면, 폴리카보네이트 입자의 내부에 탄소나노튜브가 위치하게 되면 전기의 흐름이 폴리카보네이트에 의해 차단되기 때문에 상대적으로 낮은 7.19×10^{-13} S/cm의 전기 전도성을 나타내었다.
- <59> 상기에서 제시된 실시 예는 예시적인 것으로 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위에서 제시된 실시 예에 대한 다양한 변형 및 수정 발명을 만들 수 있을 것이다. 이러한 변형 및 수정 발명에 의하여 본 발명의 범위는 제한되지 않는다.

산업이용 가능성

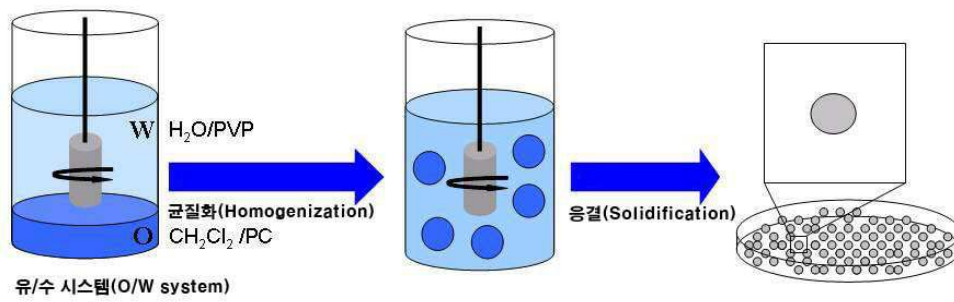
- <60> 본 발명은 균질기를 사용하는 2상(相) 용액의 혼합 과정을 통하여 구형의 폴리카보네이트 입자 및 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자를 제조하는 방법을 제공함으로써, 종래에 구형으로 성형이 어려웠던 폴리카보네이트를 간단하고 효율적인 방법을 통하여 구형의 입자로 제조할 수 있다. 또한 수용액상 및 유기상에 탄소나노튜브를 분산시킴으로써 구형의 폴리카보네이트 입자의 표면 및 내부에 탄소나노튜브를 위치 선택적으로 도입할 수 있다. 이러한 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 제조 방법은 용도에 따라 다른 물성을 요구하는 폴리카보네이트의 활용분야에 있어 폭넓게 적용될 수 있을 것이다. 예를 들어 우수한 전기전도도를 요구하는 활용 분야에 이용하기 위해서는 표면에 탄소나노튜브를 도입하는 방법을 선택할 수 있으며, 물성 향상을 요구하는 활용 분야에 이용하기 위해서는 입자 내부에 탄소나노튜브를 도입하는 방법을 선택할 수 있다. 또한, 이 두 가지 모두의 물성을 모두 취하기 위해서는 상술한 폴리카보네이트/탄소나노튜브 복합 입자의 두 가지 제조 방법을 복합하여 제조할 수 있을 것이다. 그리고 탄소나노튜브를 수용액상 또는 유기상에 분산시키는 방법을 사용함으로써 넓은 함량 범위의 탄소나노튜브를 도입할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

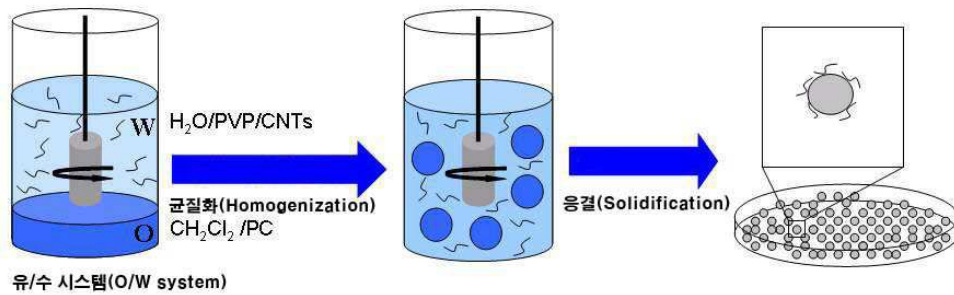
- <61> 도 1은 본 발명에 따른 구형의 폴리카보네이트 입자의 제조 과정을 나타낸 모식도이다.
- <62> 도 2는 본 발명에 따른 구형의 폴리카보네이트 입자 표면에 탄소나노튜브를 도입하는 과정을 나타낸 모식도이다.
- <63> 도 3은 본 발명에 따른 구형 폴리카보네이트 입자의 내부에 탄소나노튜브를 도입하는 과정을 나타낸 모식도이다.
- <64> 도 4는 본 발명에 따른 구형의 폴리카보네이트 입자의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <65> 도 5는 본 발명에 따른 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 입자의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <66> 도 6은 본 발명에 따른 입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 입자의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <67> 도 7은 본 발명에 따른 입자 표면에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 입자의 단면을 보여주는 투과 전자 현미경 사진이다.
- <68> 도 8은 본 발명에 따른 입자 내부에 탄소나노튜브가 도입된 구형의 폴리카보네이트/탄소나노튜브 입자의 단면을 보여주는 투과 전자 현미경 사진이다.

도면

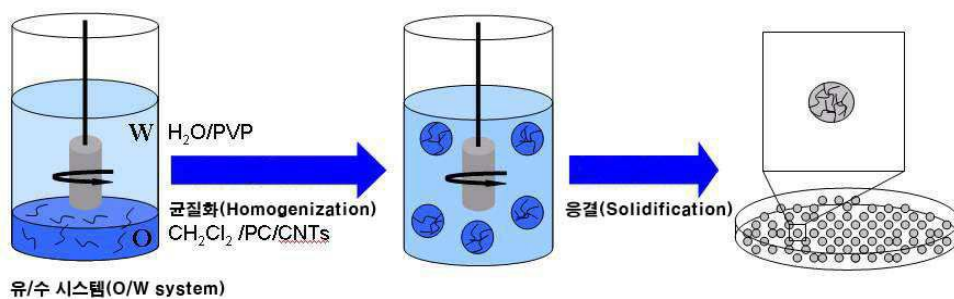
도면1



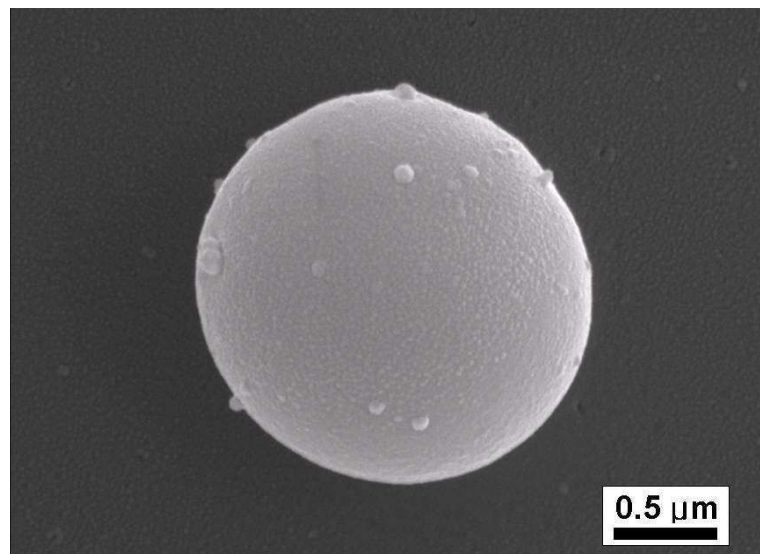
도면2



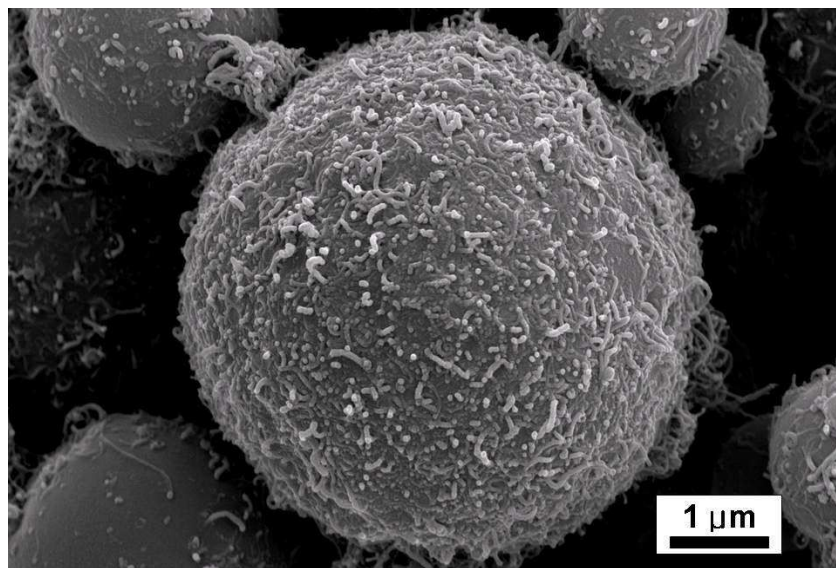
도면3



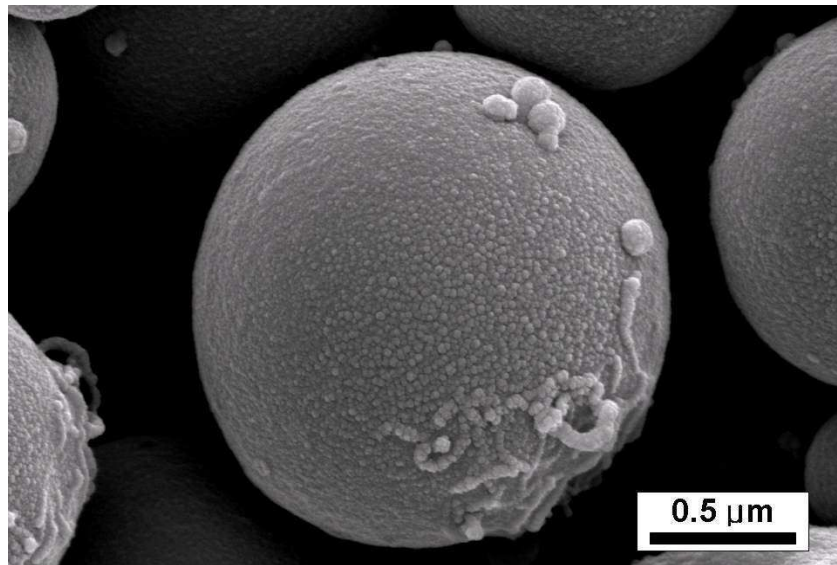
도면4



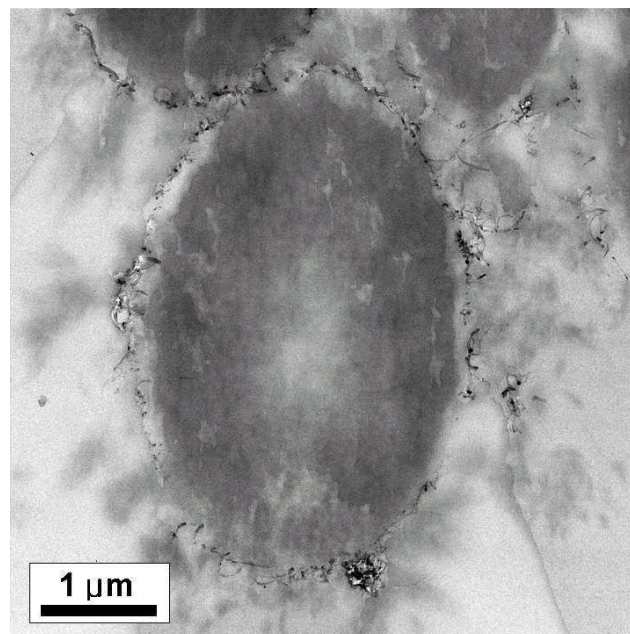
도면5



도면6



도면7



도면8

