



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0095596
(43) 공개일자 2011년08월25일

(51) Int. Cl.

B01J 13/02 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) *H05K 9/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0015151

(22) 출원일자 2010년02월19일

심사청구일자 2010년02월19일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전 유성구 궁동 220 충남대학교

(72) 발명자

김형일

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호

이영석

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 503동 1101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

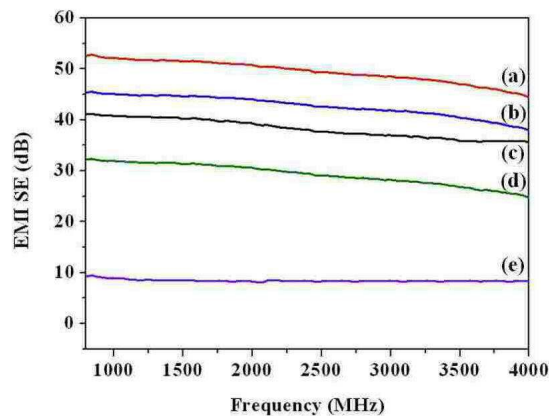
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 전자파 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자파 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 함산소불소화합물로 친수성기로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 전자파 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법으로, 상기 전자파 차폐용 마이크로캡슐은 기존의 다중벽 탄소나노튜브의 응집현상에 따른 3차원적 네트워크 구조형성의 방해로 야기되는 분산성을 근본적으로 해결할 수 있고, 전기전도성이 요구되는 전자파 차단 플라스틱, 전도성 섬유, 전도성 필름 및 시트 또는 내열성이 요구되는 기계부품 등으로 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

진동휘

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동
1804호

윤주미

대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101동 1004호

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

오애리

경상남도 통영시 정량동 한창마운트 1301호

한민희

대전광역시 동구 용운동 주공아파트 140동 303호

김연이

경상북도 칠곡군 약목면 복성5리 822-15

전소녀

대전광역시 대덕구 중리동 영진상록아파트 202동
210호

특허청구의 범위

청구항 1

함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 폴리비닐알콜, 전자과 감응성인 비닐계단량체, 가교제, 및 용매를 혼합하여 마이크로캡슐 전구체 용액을 제조하고, 상기 마이크로캡슐 전구체 용액을 증합 및 가교 후 건조하여 마이크로캡슐을 제조하는 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 다중벽 탄소나노튜브를 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스를 이용하여 반응기내 총 압력이 0.1 내지 5.0 bar에서 1 내지 30분 동안 처리하여 제조되는 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 친수성으로 개질화하는 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스는 불소와 산소 가스의 혼합비율이 5 내지 15 : 85 내지 95 부피비인 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 마이크로캡슐 전구체 용액은 용매 100 중량부에 대하여, 함산소불소화(oxyfluorination)하여 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브 0.01 내지 1.0 중량부, 폴리비닐알콜 0.5 내지 5.0 중량부, 전자과 감응성인 비닐계단량체 0.5 내지 5.0 중량부, 가교제 1 내지 5 중량부를 혼합하여 제조되는 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 폴리비닐알콜은 분자량이 5000 내지 200000인 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 비닐계 단량체는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 메타크릴아미드(methacrylamide), 하이드록시에틸메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 그리시딜아크릴레이트(glycidyl acrylate), 시나믹 산(cinnamic acid), 비닐피롤리돈(vinylpyrrolidone) 및 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)에서 선택되는 1종 이상인 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde;GA) 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(ethyleneglycoldimethacrylate;EGDMA) 혼합물인 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 중합 및 가교 반응 조건은 상온에서 10분 내지 1시간 교반 후, 산소를 제거하여 상온 내지 50 내지 100℃로 1시간 내지 3시간 동안 반응하여 제조되는 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항에 따른 제조방법으로 제조되는 전자파 차폐용 마이크로캡슐.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 전자기술의 진보, 특히 디지털 기술의 발전에 따른 각종 전기 전자제품의 증가와 개발은 이들로부터 끊임 없이 방출되는 불필요한 전자파가 인체에 직접적인 영향을 미쳐 장해를 일으키거나 디지털 기기의 오작동을 유발하여 산업기기의 오작동을 일으켜 산업재해를 유발할 수도 있으며 생체리듬의 불균형을 가져와 가임 여성들의 유산 및 기형아 출산과 혈액암, 뇌암 등 여러가지 질병들을 유발시킬 수 있다고 보고되고 알려져 있다.

[0003] 전자파 차폐는 전자파 발생영역과 그 주위의 2개의 전자영역사이에 금속판이나 섬유상 도전체재료로 만든 보호재를 두어 한쪽에 속한 전자가 다른 쪽에 영향을 미치는 것을 방지하는 것을 말한다. 전자파 차폐는 외부에서 입사되는 전자파 간섭(EMI, electromagnetic interference)의 차폐를 의미하며 전자파를 표면에서 반사시키거나 흡수시켜 내부로 투과하는 것을 방지하는 것이다. 차폐에 의한 전기전자 기기의 보호능력을 차폐효율(SE, shielding effectiveness)이라 하며 전자파의 감쇄율을 의미하는 것으로 decibel(dB)로 표시한다. 차폐 재료에 전자파가 입사되면 반사, 회절, 흡수, 투과현상이 나타나며 이때 차폐효과의 총계를 차폐효율이라 한다. 보통 0 내지 10 dB은 차폐효과가 거의 없다고 판정되며, 10 내지 30 dB은 최소한도의 차폐효과, 30 내지 60 dB은 평균적인 차폐효과, 60 내지 90 dB은 평균 이상, 90 dB 이상의 차폐효율은 초정밀 전자통신 기기나 군사용 목적을 위한 최고 기술에 의한 차폐효과를 의미한다.

[0004] 현대인들에게 제 4의 공해로 떠오르고 있는 이러한 전자파는 크게 전기장과 자기장으로 분류되는데 전기장은 전압의 세기에 그리고 자기장은 전류의 크기에 비례하여 발생된다. 이제까지 전자파 차폐 재료로는 전기전도도와 유전상수 값이 큰 전형적인 금속인 은, 구리, 니켈, 알루미늄 등이 사용되어 왔다. 하지만 이러한 금속은 무겁고 차폐물질로써 사용하고자 할 때 그 가공성이 나쁘고 부식이 된다는 문제가 있어 이러한 금속소재를 대체할 수 있는 새로운 소재를 찾고자 연구가 되어져 왔는데 그것 중의 하나가 바로 전도성 고분자이다.

[0005] 상기 전도성 고분자는 고분자 물질로써 금속재료에 비하여 상대적으로 더 우수한 성질인 경량성과 유연성, 가공성 등을 가지는 동시에 전기적 측면에서는 금속이 가지고 있는 전도성과 유사한 정도의 전기전도성을 보여주고 있어 그의 상업적 응용가치를 인정받고 있다.

[0006] 그러나, 이러한 전도성 고분자들의 전기적 특성을 응용하여 투명전극, 전자파 차폐 소재, 플렉시블 전극, 대전 방지 소재의 응용 가능성은 있으나, 각종 용매에 불용성을 지녀 가공이 어렵고 열적 안정성이 열악하여 상업화하는데 문제점을 가지고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명자들은 금속재료로 제조된 전자파 차폐 물질의 한계점인 높은 무게와 부식성 및 전도성 고분자들의 가공의 문제점을 해결하려고 노력한 결과, 전자파 차폐효율을 가진 차폐용 마이크로캡슐을 제조하고, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 본 발명의 목적은 합산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 전자파 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 보다 상세하게는 할산소불소화법에 의해 친수성기로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 향상된 분산성으로 전자과 차폐효율이 향상된 전자과 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이며 과장되어 도시될 수 있다.

[0011] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0012] 본 발명은 전자과 차폐용 마이크로캡슐 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 전자과 차폐용 마이크로캡슐은 할산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 친수성으로 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 것이 특징이고, 상기 다중벽 탄소나노튜브에 따른 분산성의 향상 및 전자과 차폐 특성을 가지는 것이 특징이다.

[0014] 또한, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 그 표면에 C-OOH 작용기를 도입시켜 표면처리된 것이 특징이다.

[0015] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 할산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브와 폴리비닐알콜, 전자과 감응성인 비닐계단량체, 가교제, 및 용매를 혼합하여 마이크로캡슐 전구체 용액을 제조하고, 상기 마이크로캡슐 전구체 용액을 중합 및 가교 후 건조하여 마이크로캡슐을 제조하는 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 할산소불소화(oxyfluorination) 처리는 다중벽 탄소나노튜브를 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스를 이용하여 반응기내 총 압력이 0.1 내지 5.0 bar에서 1 내지 30분 동안 처리하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 불소 가스는 삼불화질소(NF₃), 사불화탄소(CF₄), 삼불화탄소(CHF₃), 팔불화삼탄소(C₃F₈) 및 팔불화사탄소(C₄F₈)에서 선택되는 하나 이상인 것이고, 상기 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스는 불소와 산소 가스의 혼합 비율이 5 내지 15 : 85 내지 95 부피비로 혼합하여 사용한다.

[0019] 본 발명의 할산소불소화 처리에 사용하는 불소 가스는 반응성이 커서 강하게 결합되어 있는 탄소결합의 일부를 끊어 산소와 결합할 수 있는 라디칼을 형성시켜주고, 산소 가스는 이에 결합하여 다중벽 탄소나노튜브 표면에 산소를 포함하는 관능기를 결합시킴으로써 친수성을 부여하는 역할을 한다.

[0020] 상기의 다중벽 탄소나노튜브는 표면의 친수성 관능기로 인해 기존의 다중벽 탄소나노튜브의 단점인 분산성을 향상시킬 수 있다는 장점을 갖게 된다. 이 할산소불소화 처리는 불소 가스의 확산에 의한 표면처리로 겔, 필름 및 섬유 등의 어떠한 형태라도 표면처리가 가능하고, 상온 이하의 저진공 하(10⁻¹ torr)에서 장치를 운전하므로 표면처리 장치 역시 비교적 간단하며, 불소 가스와 고분자 표면의 탄화수소기가 자발적으로 반응함으로써 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매가 필요하지 않다는 장점을 가지고 있다.

[0021] 본 발명은 상기 할산소불소화 처리에 있어서, 상기 반응기내 총 압력은 불소 가스 및 산소 가스의 압력비가 중요한 의미를 가지며, 상기 불소 가스 및 산소 가스의 압력비에 의해 기능성 심물질의 방출 속도를 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0022] 보다 상세하게는 할산소불소화 처리로, 산소 가스의 압력과 불소 가스의 압력 비를 7:3, 5:5 및 3:7의 비율로 각각 처리하여 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 다중벽 탄소나노튜브의 분산성을 평가한 결과, 산소 가스 : 불소 가스 비율 중 산소 가스의 비가 높아질수록 투과도가 낮아짐을 확인할 수 있었고, 응집현상이 감소함과 동시에 분산성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 도 3 및 4를 참조한다.

[0023] 상기의 분산성의 향상은 본 발명의 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 전기전도성을 향상시키는 것으로, 보다 상세하게 부도체의 전기적인 특성을 나타내는 유전율을 조사한 결과, 물리·화학적 특성이 우수하게 개선된 본 발명의 다중벽 탄소나노튜브의 사용 시, 보다 뛰어난 전기전도성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이는 본 발명의 할산소불소화(oxyfluorination) 처리 시 산소 가스 : 불소 가스 비율 중 산소 가스의 비가 높아질수록 유

전율이 증가되는 것을 확인한 결과이다. 도 6 및 도 7을 참조한다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 다중벽 탄소나노튜브의 손상 없이 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 친수성으로 개질화하여, 기존의 다중벽 탄소나노튜브의 응집현상에 따른 3차원적 네트워크 구조형성을 방해로 야기되는 분산성 저해문제를 근본적으로 해결한 것으로 본 발명에서는 중요한 의미를 가진다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 마이크로캡슐 전구체 용액은 용매 100 중량부에 대하여, 함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브 0.01 내지 1.0 중량부, 폴리비닐알콜 0.5 내지 5.0 중량부, 전자과 감응성인 비닐계단량체 0.5 내지 5.0 중량부, 가교제 1 내지 5 중량부를 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 다중벽 탄소나노튜브의 함유량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1.0 중량부를 함유하는 것을 특징으로 한다. 상기 함유량이 0.01 중량부 미만이면 내열성의 향상이나 표면저항 등과 같은 전기적 특성 및 열적 특성의 개선효과가 전혀 없으며, 반대로 1.0 중량부를 초과하더라도 전기적 특성 및 열적 특성에 있어서 추가적인 개선효과를 더 이상 나타내는 것이 아니므로 바람직하지 않다.
- [0027] 상기 폴리비닐알콜은 분자량이 5000 내지 200000인 것으로, 보다 바람직하게는 31000 내지 50000인 것이 생체에 적합하고, 반응성이 좋으며 기계적 강도를 높이는데 좋다.
- [0028] 또한, 상기 비닐계 단량체는 전자과 감응을 나타낼 수 있는 단량체로써 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 메타크릴아미드(methacryl amide), 하이드록시에틸메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 그리시딜아크릴레이트(glycidyl acrylate), 시나믹 산(cinnamic acid), 비닐피롤리돈(vinylpyrrolidone) 및 메틸메타크릴레이트(methyl meta acrylate)에서 선택되는 1종 이상인 것을 사용하며, 바람직하게는 pKa가 3 내지 6이 바람직하며 보다 구체적인 예시로 pKa가 4.7인 아크릴산을 사용한다.
- [0029] 본 발명은 폴리비닐알콜과 아크릴산의 침투성 폴리머 네트워크(interpenetrating polymer network, IPN)형태를 만들어 주기 위하여 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde;GA) 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(ethyleneglycoldimethacrylate;EGDMA)의 혼합물인 것을 사용한다.
- [0030] 상기 침투성 폴리머 네트워크라 하면, 분자규모에서는 적어도 부분적으로 교차되지만 공유결합이 아니고 화학결합이 깨지기 전까지는 분리되지 않는 2개 이상의 그물구조를 갖는 고분자를 의미한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 함산소불소화 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 전자과 차폐용 마이크로캡슐은 폴리비닐알콜에 해당하는 폴리머전구체와 아크릴산에 해당하는 비닐계 단량체가 침투성 폴리머 네트워크(interpenetrating polymer network, IPN)형태로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 중합 및 가교 반응 조건은 상온에서 10분 내지 1시간 교반 후, 산소를 제거하여 상온 내지 50 내지 100℃로 1시간 내지 3시간 동안 반응하여 전자과 차폐용 마이크로캡슐을 제조한다.
- [0033] 상기 중합은 자유라디칼중합방법을 이용하며, 50 내지 100℃에서 1시간 내지 3시간 동안 반응시키는 것이 본 발명의 물성을 효과적으로 나타낼 수 있다.
- [0034] 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 전자과 차폐용 마이크로캡슐을 제공한다.
- [0035] 본 발명의 전자과 차폐용 마이크로캡슐은 전기전도성이 요구되는 전자과 차단 플라스틱, 전도성 섬유, 전도성 필름 및 시트 또는 내열성이 요구되는 기계부품 등으로 이용 가능한 새로운 형태의 폴리머 복합체인 것이 특징이다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 제조방법은 함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 기존의 다중벽 탄소나노튜브의 응집현상에 따른 3차원적 네트워크 구조형성을 방해로 야기되는 분산성의 저해문제를 근본적으로 해결할 수 있는 장점이 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 전자과 차폐용 마이크로캡슐은 전기전도성이 요구되는 전자과 차단 플라스틱, 전도성 섬유, 전도성 필름 및 시트 또는 내열성이 요구되는 기계부품 등으로 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에 있어서, 함산소불소화 처리된 다중벽 탄소나노튜브의 표면을 XPS로 분석한 결과를 보여주는

것이고,

도 2는 본 발명에 있어서, 함산소불소화 처리된 다중벽 탄소나노튜브의 작용기를 FT-IR을 통해 분석한 결과를 보여주는 것이며,

도 3은 본 발명에 있어서, 함산소불소화로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브의 시간변화에 따른 분산성을 분광광도계로 측정한 결과이고,

도 4는 본 발명에 있어서, 함산소불소화로 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브의 분산성의 변화를 1일(a) 및 4일(b)에 관찰한 결과를 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명에 따른 전자차 차폐용 마이크로캡슐의 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 나타낸 사진이며,

(a: 실시예 1, b: 실시예 2, c: 실시예 3, d: 비교예 1)

도 6은 본 발명에 따른 전자차 차폐용 마이크로캡슐의 유전율을 조사한 결과이고,

(a, a': 실시예 1, b, b': 실시예 2, c, c': 실시예 3, d, d': 비교예 1, e, e': 탄소나노튜브 미함유 마이크로캡슐)

도 7은 본 발명에 따른 전자차 차폐용 마이크로캡슐의 투과율을 조사한 결과이며,

(a, a': 실시예 1, b, b': 실시예 2, c, c': 실시예 3, d, d': 비교예 1, e, e': 탄소나노튜브 미함유 마이크로캡슐)

도 8은 본 발명에 따른 전자차 차폐용 마이크로캡슐의 전자차 차폐효율을 조사한 결과이고,

(a: 실시예 1, b: 실시예 2, c: 실시예 3, d: 비교예 1, e: 탄소나노튜브 미함유 마이크로캡슐)

도 9는 본 발명의 전자차 차폐용 마이크로캡슐의 전자차 차폐효율에 있어서, 반사와 흡수를 조사한 결과를 나타낸 것이다.

(a: 실시예 1, b: 실시예 2, c: 실시예 3, d: 비교예 1, e: 탄소나노튜브 미함유 마이크로캡슐)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0040] [제조예 1] 함산소불소화(산소 가스:불소 가스=7:3)하여 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브의 제조

[0041] 함산소불소화법(oxyfluorination)을 이용하여 표면에 친수성 관능기가 도입된 다중벽 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 다중벽 탄소나노튜브를 불소화장비를 사용하여 표면처리를 하였다. 함산소불소화 반응의 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계로 다중벽 탄소나노튜브를 상온, 10^{-6} torr에서 30분 동안 처리하였다.

[0042] 함산소불소화 처리는 불소 가스와 산소 가스를 10 : 90 부피비로 혼합한 혼합가스를 이용하고, 상기 혼합가스의 총 압력이 1.0 bar로, 산소 가스 압력과 불소가스 압력의 비는 7 : 3의 조건에서 5분간 실시하였다.

[0043] 상기와 같은 과정을 통하여 함산소불소화법에 의하여 표면이 C-OOH의 친수성 관능기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0044] [제조예 2] 함산소불소화(산소 가스:불소 가스=5:5)하여 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브의 제조

[0045] 상기 제조예 1의 제조과정은 동일하고, 산소 가스 압력과 불소 가스 압력의 비가 5 : 5의 비율로 함산소불소화 처리과정으로 함산소불소화법에 의하여 표면이 C-OOH의 친수성 관능기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0046] [제조예 3] 함산소불소화(산소 가스:불소 가스=3:7)하여 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브의 제조

[0047] 상기 제조예 1의 제조과정은 동일하고, 산소 가스 압력과 불소 가스 압력의 비가 3 : 7의 비율로 함산소불소화 처리과정으로 함산소불소화법에 의하여 표면이 C-OOH의 친수성 관능기로 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0048] 상기 제조예 1 내지 3에서 제조된 합산소불소화 처리된 다중벽 탄소나노튜브의 명명을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

합산소불소화조건	다중벽 탄소나노튜브
무처리	Pristine CNT
제조예 1	OF73C
제조예 2	OF55C
제조예 3	OF37C

[0049]

[실시예 1] 전자파 차폐용 마이크로캡슐 제조

[0051] 마이크로캡슐 전구체용액을 제조하기 위하여 중량평균분자량 42,000인 폴리비닐알콜(PVA, aldrich chemical co.)과 증류수의 무게비를 1 : 9 가 되도록 혼합하여 폴리비닐알콜 수용액을 제조하였다.

[0052] 또한, 아크릴산(acrylic acid)과 증류수의 무게비를 1 : 4 가 되도록 혼합하여 아크릴산 수용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 폴리비닐알콜 수용액 20 ml와 아크릴산 수용액 10 ml을 혼합하고, 상기 혼합물에 용매인 n-헥산 100 ml와 유화제인 스팬 80을 6 ml 넣은 후, 상기 제조예 1의 다중벽 탄소나노튜브를 0.1 g 첨가해 혼합하였다.

[0053] 또 다른 용기에 용매인 n-헥산 100 ml을 넣고 폴리비닐알콜의 가교제로 글루타르알데하이드 수용액(glutaric dialdehyde, 25 중량% solution in water, aldrich chemical co.) 1 ml와 아크릴산의 가교제인 에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(ethyleneglycoldimethacrylate, 98%) 1 ml을 혼합하고 유화제인 스팬 80을 6 ml 넣어 교반하였다.

[0054] 상기 만들어진 두 용기의 혼합물을 반응기에 넣고 열 개시제인 1 %의 과황산칼륨(potassium persulfate) 수용액 20 ml을 혼합한 후, 상온에서 30분 동안 교반하였다. 상기 교반한 용액에 질소 기체를 20분 동안 흘려주어 산소를 제거하고, 65℃에서 2시간 동안 1500 rpm으로 교반하여 자유라디칼 중합방법으로 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[0055] 상기 제조된 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 정제하기 위해 석유에테르(petroleum ether)와 증류수를 이용하여 여러 번 세척한 후 50℃의 진공 조건에서 n-헥산 용매를 증발시켰다.

[0056] 상기와 같은 과정을 통하여 전자파 차폐용 마이크로캡슐내의 다중벽 탄소나노튜브의 분산성을 향상시킨 마이크로캡슐을 수득하였다.

[실시예 2]

[0058] 상기 실시예 1의 제조과정은 동일하고, 상기 제조예 2의 다중벽 탄소나노튜브를 사용하여 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[실시예 3]

[표 2] pH 감응 약물전달용 마이크로캡슐의 제조 조건과 명명

구분	다중벽 탄소나노튜브	마이크로캡슐
비교예 1	무처리(Pristine CNT)	OM00
실시예 1	제조예 1(OF73C)	OM73
실시예 2	제조예 2(OF55C)	OM55
실시예 3	제조예 3(OF37C)	OM37

[0060]

[0061] 상기 실시예 1의 제조과정은 동일하고, 상기 제조예 3의 다중벽 탄소나노튜브를 사용하여 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[비교예 1]

[0063] 상기 실시예 1의 제조과정은 동일하고, 함산소불소화 처리과정을 생략한 다중벽 탄소나노튜브를 사용하여 전자과 차폐용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[0064] 상기 비교예 1, 실시예 1 내지 실시예 3에서 사용된 함산소불소화 처리를 생략한 다중벽 탄소나노튜브와 상기 함산소불소화 처리된 다중벽 탄소나노튜브가 사용된 전자과 차폐용 마이크로캡슐의 명명을 하기 표 2에 나타내었다.

[0065] **[시험예 1] 함산소불소화 처리에 따른 다중벽 탄소나노튜브 표면의 화학조성 조사**

[0066] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브의 함산소불소화를 이용한 친수성 관능기 도입에 따른 표면의 화학조성변화를 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Thermo Electron Co., MultiLab 2000)를 통하여 조사하였다.

[0067] 화학조성변화는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 사용된 각각의 다중벽 탄소나노튜브의 화학결합에서 친수성으로 변환된 정도를 탄소량, 산소량 및 불소의 양을 통해서 조사하였고, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었으며, 각 원소별 관련 화학결합에너지 값을 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3] XPS를 이용한 C1s, F1s, O1s의 화학결합에너지

C1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
C(1)	284.5	Aliphatic non-functionalized sp^2 or sp^3 C
C(2)	285.9	C-O
C(3)	286.7	C=O
C(4)	287.7	Semi-ionic C-F bond
C(5)	289.3	Covalent C-F bond
C(6)	292.8	Perfluorinated C-F bond

F1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
F(1)	686.7	Semi-ionically bound fluorine (C-CF)
F(2)	687.7	Covalent CF
F(3)	689.52	Perfluorinated CF bonding

O1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
O(1)	531.2	Carbon Oxygen double bond
O(2)	532.5	Carbon Oxygen single bond

[0068]

[0069] 그 결과 도 1 및 상기 표 3에서도 확인할 수 있듯이, 함산소불소화에서 산소 가스 압력의 비율이 전체가스 압력의 30%(제조예 3)에서 70%(제조예 1)로 갈수록 F1s의 피크가 낮아진 것을 볼 수 있고, 반대로 O1s 피크가 높아진 것을 볼 수 있었다.

[0070] 또한, 이에 부합하여 함산소불소화에서 산소 가스의 비율이 높아질수록 C1s 피크에서 C-O 결합을 나타내는 285.9 eV 결합에너지 값과 C=O 결합을 나타내는 286.7 eV 결합에너지 값이 높아지는 것을 확인하였고, 상기의 결과로부터 실시예 1에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브의 표면 작용기가 친수성으로 가장 많이 개질되었음을 확인할 수 있었다.

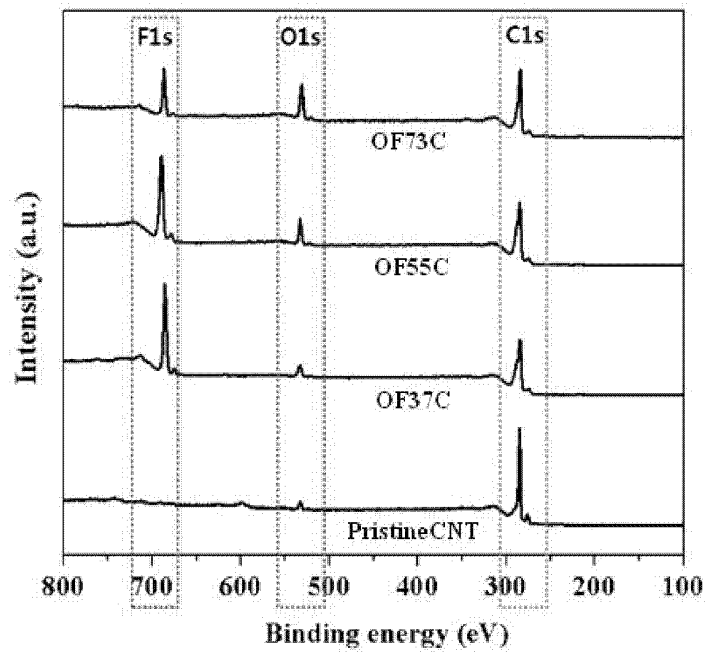
[0071] **[시험예 2] 함산소불소화 처리에 따른 작용기 도입 조사**

[0072] 함산소불소화 처리에 따른 작용기 도입을 조사하기 위하여, 상기 실시예 내지 3 및 비교예 1에 사용된 다중벽 탄소나노튜브를 적외선 분광기[FT-IR(Fourier transform spectroscopy)]로 관찰하였다.

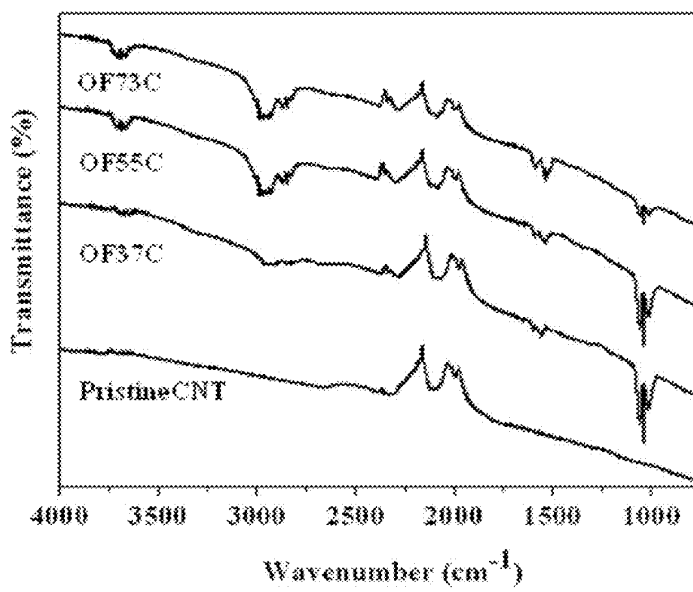
- [0073] 그 결과, 도 2와 같이 합산소불소화에 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력 비가 높아질수록 3600cm^{-1} 과 1632cm^{-1} 의 하이드록실그룹과 카보닐그룹의 피크가 더 크게 나타남을 보였으며, 1030cm^{-1} 과 1160cm^{-1} 의 C-F 결합과 C-F₂ 결합의 피크가 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 상기의 결과로부터 합산소불소화에 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력의 비율에 따라 도입되는 작용기가 달라짐을 관찰하였다.
- [0074] **[시험예 3] 합산소불소화 처리에 따른 다중벽 탄소나노튜브의 분산성 평가**
- [0075] 합산소불소화 처리에 따른 다중벽 탄소나노튜브의 분산성을 조사하기 위하여, 폴리비닐알콜 수용액에 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 사용된 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하고 1시간 동안 초음파 처리를 하여 4일 동안 635 nm에서 분광광도계(UV spectrophotometer)로 측정하였다.
- [0076] 그 결과, 도 3과 같이 무처리한 다중벽 탄소나노튜브 보다 합산소불소화 처리를 한 다중벽 탄소나노튜브의 투과도가 낮은 것을 관찰할 수 있었으며, 합산소불소화 처리를 한 다중벽 탄소나노튜브 중에서도 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력이 증가할수록 투과도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이로써 합산소불소화에 사용된 산소 가스의 압력이 증가할수록 분산성이 커짐을 관찰하였다.
- [0077] 또한 도 4에서도 확인할 수 있듯이, 상기 도 3의 분광광도계 측정결과와 같이 시간이 경과함에 따라 분산성의 차이가 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 즉, 무처리한 다중벽 탄소나노튜브 보다 합산소불소화 처리한 다중벽 탄소나노튜브의 분산성이 높은 것을 관찰할 수 있었으며, 합산소불소화 처리한 다중벽 탄소나노튜브 중에서도 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력이 증가할수록 분산성이 높아짐을 확인할 수 있었다.
- [0078] **[시험예 4] 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 표면관찰**
- [0079] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과, 도 5에서 볼 수 있듯이 합산소불소화에 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력 비율이 높아질수록 마이크로캡슐의 표면이 매끄럽게 잘 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- [0080] **[시험예 5] 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 유전율 및 투과율 조사**
- [0081] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 유전율과 투과율을 측정하기 위해 분석시료를 제조하였다. 분석 시료는 파라핀과 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전자파 차폐용 마이크로캡슐을 혼합하고, 펀칭머신을 이용하여 큰 원의 지름이 7 mm이고 작은 원의 지름이 3 mm, 높이가 1 mm인 가운데가 빈 원통형의 분석시료를 제조하였다. 네트워크, 분석기(Agilent, E5071A)를 이용하여 ASTM D-4935-99법에 800 MHz - 4GHz의 주파수에서 측정하였다.
- [0082] 그 결과 도 6과 7에서도 확인할 수 있듯이, 전자파 차폐용 마이크로캡슐에 사용된 제조예 1 내지 제조예 3의 다중벽 탄소나노튜브를 사용한 마이크로캡슐의 유전율 및 투과율 증가에 기인한 것으로, 이는 상기 탄소나노튜브의 합산소불소화 처리시 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력이 증가할수록 유전율과 투과율이 높게 나타남을 확인한 결과이기도 하다.
- [0083] **[시험예 6] 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 전자파 차폐효율 조사**
- [0084] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 전자파 차폐효율(electromagnetic interference shielding efficiency)을 상기 시험예 5의 방법과 동일한 방법으로 시행하고 S-parameters로 계산하여 측정하였다.
- [0085] 그 결과 도 8에서 볼 수 있듯이 전자파 차폐용 마이크로캡슐의 전자파 차폐효율은 전자파 차폐용 마이크로캡슐에 사용된 제조예 1 내지 제조예 3의 다중벽 탄소나노튜브의 전자파 차폐효율에 기인한 것으로, 이는 상기 다중벽 탄소나노튜브의 합산소불소화 처리시 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력비율 중 산소 가스의 압력비가 증가할수록 전자파 차폐효율이 높아짐을 확인한 결과이기도 하다.
- [0086] 또한, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 합산소불소화 처리시 사용된 산소 가스: 불소 가스의 압력 비율 중 산소 가스의 압력비가 증가할수록 전자파 차폐효율의 반사와 흡수 중 흡수의 백분율이 증가 또한 도 9의 결과에서도 확인할 수 있었다.

도면

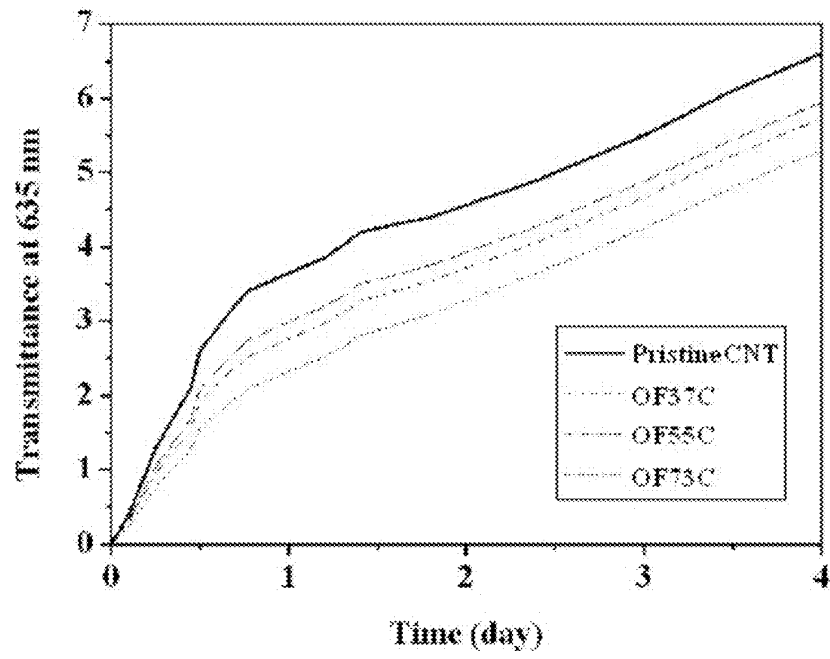
도면1



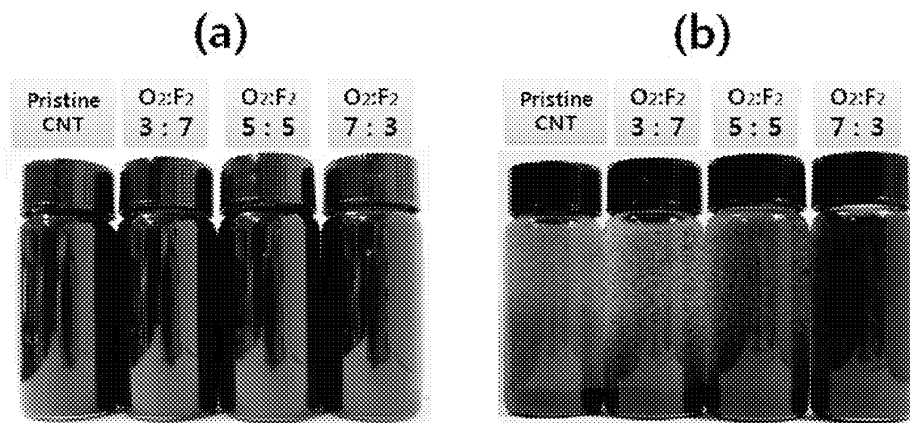
도면2



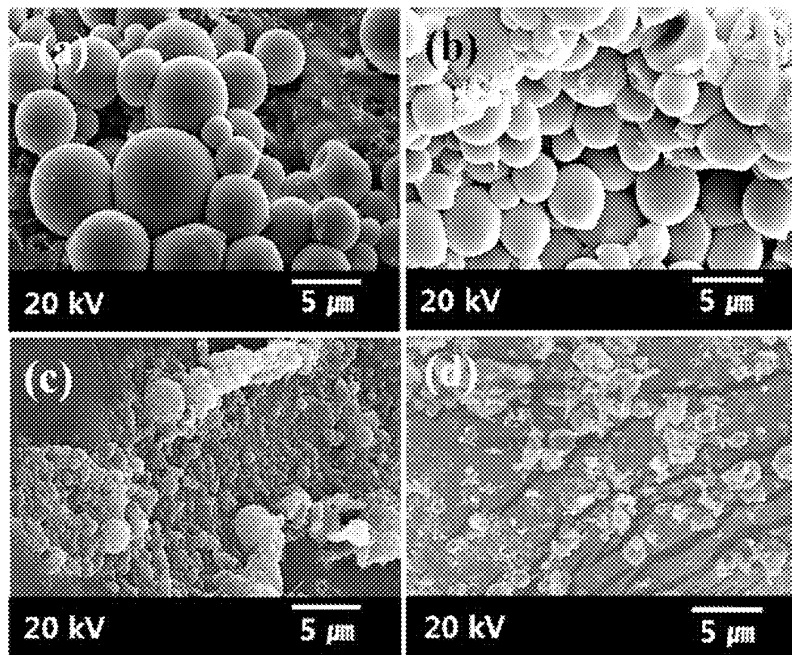
도면3



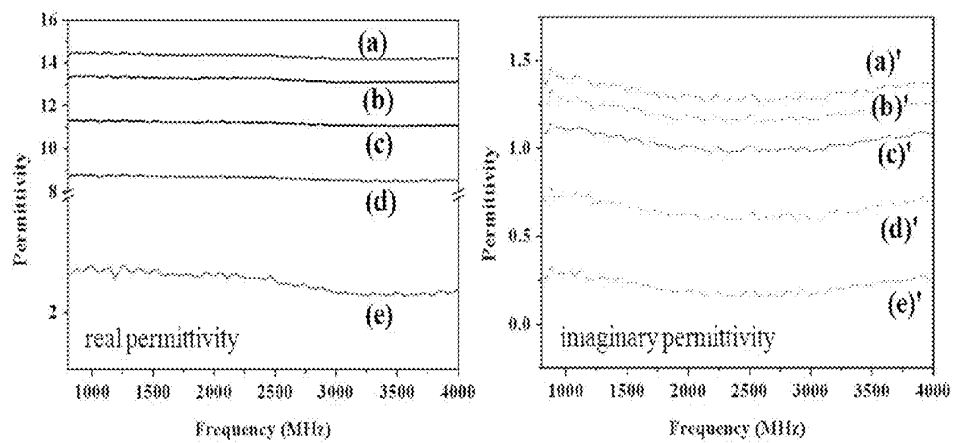
도면4



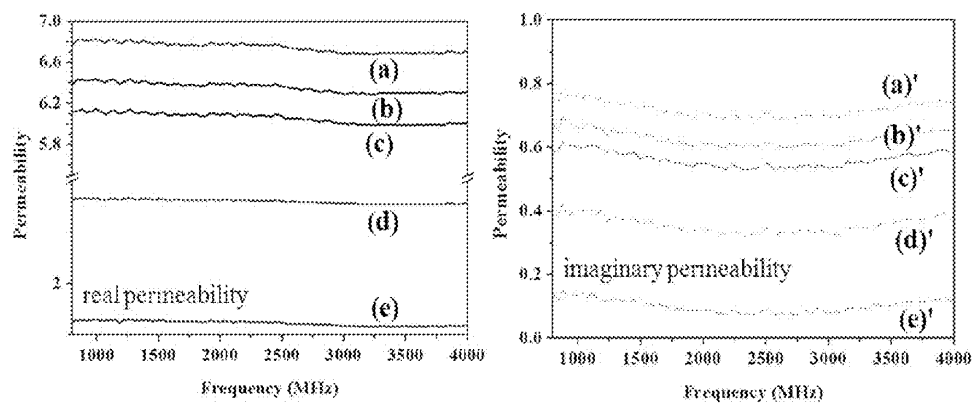
도면5



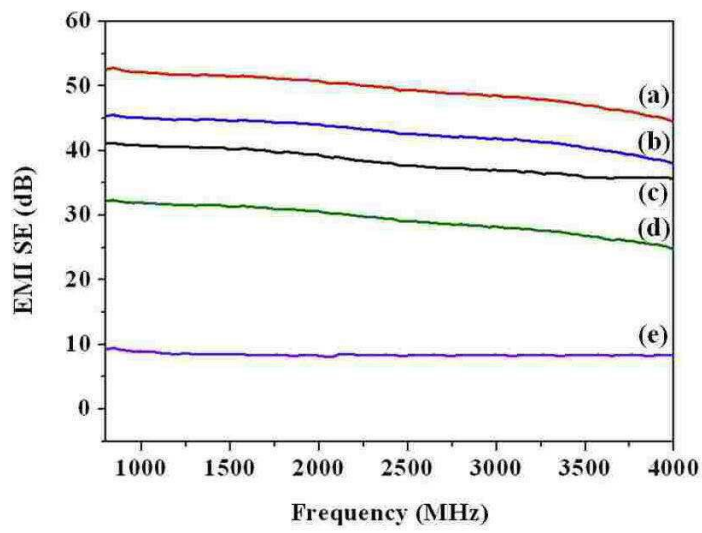
도면6



도면7



도면8



도면9

