(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0121038
(43) 공개일자 2009년11월25일

(51) Int. Cl.
C08F 222/00 (2006.01) *C08F 222/06* (2006.01)
C08F 222/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0047138
(22) 출원일자 2008년05월21일
심사청구일자 2008년07월08일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울 광진구 군자동 98 세종대학교
(72) 발명자
홍성철
서울특별시 송파구 문정1동 삼성래미안아파트 123동 902호
최일호
서울특별시 동대문구 이문1동 134-75
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손창규

전체 청구항 수 : 총 12 항

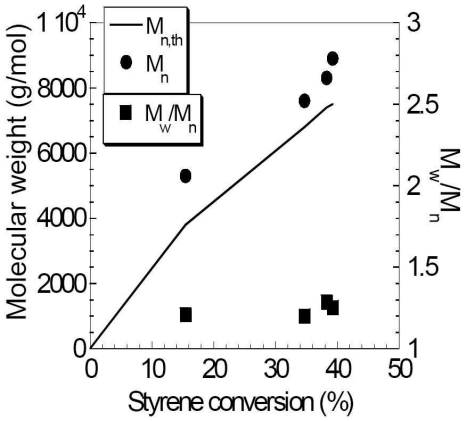
(54) 분절 공중합체 및 이를 포함한 탄소나노튜브

(57) 요 약

본 발명은 말레산 무수물-비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 2 고분자 분절로 구성된 분절 공중합체(segmented copolymer)에 관한 것이다.

본 발명에 따른 분절 공중합체는 각 고분자 분절의 길이, 분자량 및 분자량 분포 등을 소망하는 공중합체의 특성에 따라 조절하고, 제 1 고분자 분절의 일부에 특정한 치환기를 도입한 구조로 이루어져 있어서, 이러한 분절 공중합체를 이용하여 탄소나노튜브의 표면을 개질(modification)하는 경우, 탄소나노튜브 구조에 결함을 일으키지 않으면서도, 이를 포함한 용매 또는 매트릭스 상에서 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박민

서울특별시 노원구 중계동 건영APT 103-601

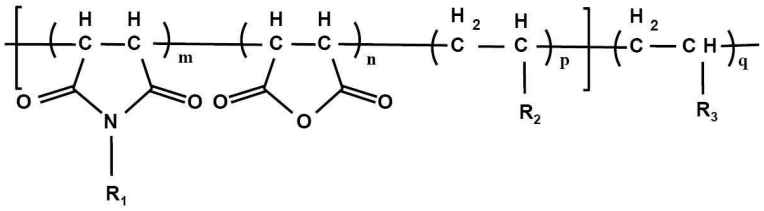
이상수

서울특별시 서초구 방배동 현대홈타운 202동 1801호

특허청구의 범위

청구항 1

말레산 무수물-비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 2 고분자 분절로 구성된 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체(segmented copolymer):



(1)

상기 식에서,

R_1은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;

m은 1 내지 50이고;

n은 0 내지 50이며;

p은 1 내지 500이며;

q는 10 내지 750이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 R_1의 다환 방향족 탄화수소기는 4개의 환으로 이루어진 파이렌(pyrene)인 것을 특징으로 하는 분절 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 R_2 및 R_3는 각각 페닐인 것을 특징으로 하는 분절 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 m은 1 내지 30이고, n은 1 내지 20, p는 5 내지 100이며, q는 20 내지 400인 것을 특징으로 하는 분절 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 분절 공중합체는 수평균분자량이 1000 내지 150000 g/mol이고, 다분산 지수(중량평균분자량/수평균분자량)가 1 내지 5 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 분절 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나에 따른 분절 공중합체로 기능화(functionalization)되어 있고, 상기 분절 공중합체의 비율은 탄소나노튜브 전체의 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브.

청구항 7

제 1 항에 따른 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브, 및 고분자 매트릭스로 이루어진 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-고분자 복합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브의 함량은 복합체 전체를 기준으로

0.01 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-고분자 복합체.

청구항 9

제 1 항에 따른 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브가 용매에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 분산용액.

청구항 10

i) 비닐기 기반의 모노머를 말레산 무수물 모노머와 공중합(copolymerization)하여 공중합체를 형성하는 단계; 및

ii) 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기를 포함하는 화합물이 상기 단계 i)의 공중합체와 반응하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 따른 분절 공중합체의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 화합물은 알킬 아민이고, 공중합체와의 반응은 이미드화(imidization) 반응인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 비닐기 기반의 모노머와 말레산 무수물의 몰 비율은 3:1 내지 1000:1인 것을 특징으로 하는 분절 공중합체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 말레산 무수물-비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 2 고분자 분절로 구성된 분절 공중합체(segmented copolymer)에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 탄소나노튜브(CNT)는 물리적, 화학적, 열적, 기계적 및 전기 전도 특성이 우수하여, 다양한 용도로의 응용을 시도하고 있는 대표적인 나노 소재이다. 탄소나노튜브는 평면표시소자, 고집적 메모리소자, 전기화학적 에너지 저장 시스템인 이차전지 및 초고용량 캐패시터(super capacitor), 수소저장 소재, 전기화학 센서, 고강도/초경량 복합재료, 정전기 제거 복합 재료, 전자파 차폐(EMI/RFI shielding) 소재 등에 응용이 가능하다. 다만, 각 산업 소재로 이용하기 위해서는 용매나 고분자 매트릭스 내에서 탄소나노튜브가 잘 분산되어야 한다.

<3> 그러나, 탄소나노튜브는 원주가 불과 수십 개의 탄소 원자로 이루어진 반면, 길이는 수 마이크로미터(㎛)에 달하기 때문에 종횡비(aspect ratio)가 매우 크고, 탄소나노튜브 사이의 인력으로 얽힘 현상이 발생하여 분산성이 낮은 바, 이러한 탄소나노튜브의 특성은 산업 재료로의 응용을 어렵게 하는 요인이 되고 있다.

<4> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 지난 몇 년간 탄소나노튜브의 분산성 및 용해도를 개선하려는 방법에 대한 연구가 활발하게 행하여져 오고 있다. 대표적으로, 탄소나노튜브의 표면을 개질하고, 기능성을 부여하는 기능화(functionalization)와 관련된 다양한 논의가 진행되고 있다.

<5> 상기 기능화 방법에는 탄소나노튜브 사이에 적절한 공간적 반발력을 제공하여 탄소나노튜브의 얽힘 등을 방지할 수 있는 고분자를 적용하는 기술이 논의되고 있으며, 다양한 기능기를 가진 고분자를 도입하는 방법 등이 그 대표적인 예이다. 이러한 고분자의 적용은 개선된 고강성, 우수한 전도 특성을 보유하고자 하는 고분자/CNT 복합체에서 특히 바람직하다.

<6> 구체적으로, 고분자를 적용하여 탄소나노튜브를 표면 처리하는 방법에는 탄소나노튜브 표면에 공유결합을 통해 부착된 개시제로부터 고분자 쇄를 성장시키거나(grafting-from process), 특이적 기능기를 부착한 고분자 쇄를 탄소나노튜브 표면에 화학반응을 통해 결합(grafting-onto process)시키는 방법 등이 있다.

<7> 그러나, 이러한 방법들은 탄소나노튜브를 구성하는 탄소의 구조적 결함을 유도해야 하는 한계가 있어 그 응용에 제한이 있고, 탄소나노튜브가 가지는 우수한 기계적 및 전기적 특성을 저하시킬 수 있는 바, 복합체의 보강 또는 전기전도 효과를 기대한 만큼 향상시키지 못할 수가 있으며, 제조시 비용 문제가 유발되고, 재생이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

<8> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 고분자와 탄소나노튜브 사이의 비공유 결합을 통해 탄소나노튜브의 표면을 처리함으로써, 탄소의 구조적 변형을 방지하는 방법이 논의되고 있으며, 예를 들어, 계면활성제를 첨가하거나 고분자로 탄소나노튜브를 감싸는 polymer wrapping 방법 등이 연구되고 있다.

<9> 이 중에서 계면활성제를 통한 표면처리는 소수성 꼬리가 나노튜브 표면에 물리 흡착(physisorption)을 하고 친수성 머리가 용매 쪽을 향하는 모양으로 정렬하는 방식으로 수용액 등 특정 용매상에서 효과적이나, 소망하는 정도의 개선된 분산성을 기대하기 어렵고, 추후 공정에서 계면활성제를 제거해야 것이 큰 문제가 될 수 있으며, 최대 분산농도도 약 1% 수준에 불과하다.

<10> 이에 비해, polymer wrapping은 탄소나노튜브의 구조적 변형을 일으키지 않으면서도 상대적으로 우수한 분산 효과를 낼 수 있다. wrapping에 사용되는 고분자와 관련하여, O'connell 등(M.J. O'connell *et.al., chem. phys. Lett*. 342, 265 (2001))은 수용성 고분자인 폴리비닐피롤리딘이 탄소나노튜브를 랩핑(wrapping)하여, 개개의 단일벽 탄소나노튜브로 분산시킬 수 있음을 보고하였고, Kumar 등(H. Guo, T.V.Sreekumar, T.Liu, M.Minus, and S Kumar, *Polymer*, in Press.)은 헬릭스 구조를 가지는 폴리아크릴로니트릴(PAN) 역시 탄소나노튜브를 랩핑할 수 있음을 밝혔다.

<11> 그러나, 지금까지의 각종 연구에도 불구하고 소정의 치환기가 도입된말레산 무수물과 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 분절 공중합체를 통한 polymer wrapping 및 이러한 분절 공중합체를 적용함으로써 종래에 비해 현저히 향상된 분산성을 유지하는 탄소나노튜브는 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

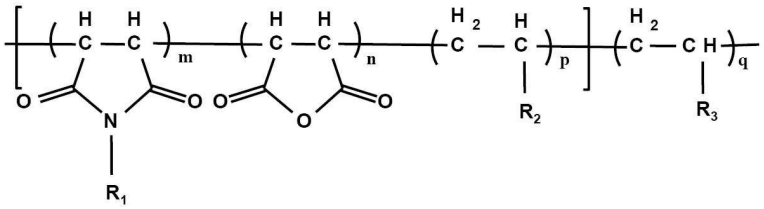
<12> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

<13> 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에,

<14> 말레산 무수물-비닐기 기반의 특정한 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 특정한 제 2 고분자 분절로 구성된 분절 공중합체 및 이를 적용한 탄소나노튜브는 용매 또는 매트릭스 상에서 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결수단

<15> 본 발명의 분절 공중합체는, 말레산 무수물-비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 1 고분자 분절과, 비닐기 기반의 구조단위로 이루어진 제 2 고분자 분절로 구성된 하기 화학식 1로 표시되는 분절 공중합체(segmented copolymer)로 정의된다.



<16> (1)

<17> 상기 식에서,

<18> R_1은 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기이고;

<19> R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며;

<20> m은 1 내지 50이고;

<21> n은 0내지 50이며;

<22> p은 1 내지 500이며;

<23> q는 10 내지 750이다.

<24> 제 1 고분자 분절에서, "말레산 무수물 - 비닐기 기반의 구조단위"는, 화학반응을 통해 소정의 치환기가 도입된 말레산 무수물의 일부와 상기 치환기가 도입되지 않은 말레산 무수물이 혼재되어 비닐기와 결합한 형태의 구조단위, 및 말레산 무수물 전부에 소정의 치환기가 도입되어 비닐기와 결합한 형태의 구조단위를 모두 포함하는 개념이다. 설명의 편의를 위하여, 본 명세서에서는 말레산 무수물 구조에서 산소 원자(O)가 질소 원자(N)으로 치환된 경우도 통칭하여 말레산 무수물로 표현한다.

<25> 따라서, 본 발명에 따른 분절 공중합체는 소망하는 특성을 발휘할 수 있도록 제 1 고분자 분절과 제 2 고분자 분절의 상대적인 길이와 크기, 도입된 치환기 및 공중합체 전체의 분자량 등을 효과적으로 제어함으로써, 이러한 분절 공중합체를 적용한 탄소나노튜브 및 이러한 탄소나노튜브를 포함한 용매상 또는 복합체 매트릭스에 동시적인 친화력을 부여할 수 있으며, 탄소나노튜브의 분산성 및 그것을 포함한 복합체의 가공성을 현저히 향상시킬 수 있다.

<26> 상기 R_1은 제 1 고분자 분절의 말레산 무수물에 도입되는 치환기로서, 다환 방향족 탄화수소기로 치환되어 있는 알킬기이며, 바람직하게는 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 C_1-C_6 알킬기일 수 있다. 본 발명에 따른 분절 공중합체를 탄소나노튜브에 적용하는 경우, 반응성이 상대적으로 큰 π 전자를 가지는 다환 방향족 탄화수소기는 탄소나노튜브의 표면과 친화성을 나타낼 수 있다.

<27> 이와 관련하여, R_1의 다환 방향족 탄화수소기는 벤젠 고리를 구성하는 탄소원자 중 2개를 공유하는 공통적인 탄소의 쌍이 하나 이상 존재하는 탄화수소 화합물이라면 크게 제한되지 않으나, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌 등일 수 있으며, 바람직하게는 4개의 환으로 이루어진 파이렌일 수 있다.

<28> R_1 치환기가 도입된 말레산 무수물의 양은 제 1 고분자 분절의 말레산 무수물 전체를 기준으로 5 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 100%일 수 있으며, 치환기가 도입된 말레산 무수물의 양이 너무 적은 경우, 소망하는 정도로 탄소나노튜브와의 친화력을 부여하기 어려울 수 있다

<29> 상기 R_2 및 R_3는 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기로서, R_2 및 R_3를 포함한 제 1 고분자 분절 및/또는 제 2 고분자 분절의 비닐기 기반 구조단위는 용매를 포함하는 탄소나노튜브 분산용액 또는 탄소나노튜브-고분자 복합체에서 용매 또는 고분자와 각각 친화성을 나타낸다.

<30> R_2 및 R_3는 서로 동일하거나 다른 치환체일 수 있으며, 본 발명에 따른 분절 공중합체를 포함한 탄소나노튜브의 분산용액 또는 복합체에서, R_2 및 R_3가 포함된 비닐기 기반 구조단위와 용매 또는 고분자와의 친화성을 강화하는 측면에서, 바람직하게는 서로 동일한 치환체일 수 있다.

<31> 여기서, R_2 및 R_3가 치환된 방향족 탄화수소기인 경우의 치환체는, 서로 독립적으로 치환되거나 비치환된 선형이나 분지형의 C_1-C_6 알킬, 치환되거나 비치환된 C_3-C_6 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 치환되거나 비치환된 C_4-C_8 아릴, 치환되거나 비치환된 C_4-C_8 헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_4-C_{10} 헤테로알리시클릭, 히드록시, 카르복시, 알콕시, 카르보닐, 아민 등으로부터 선택된 하나 또는 그 이상일 수 있다.

<32> 하나의 바람직한 예에서, R_2 및 R_3는 각각 페닐기일 수 있으며, 이 때 제 1 고분자 분절의 R_2가 결합된 비닐기 및 제 2 고분자 분절의 R_3가 결합된 비닐기는 각각 동일한 스티렌 구조일 수 있다.

<33> 상기 m, n, 및 p는 소망하는 공중합체의 특성에 따라 각 고분자 분절의 길이를 결정하는 구성 요소로 작용할 수 있으며, 앞서 정의한 바와 같이 m은 1 내지 50, n은 0 내지 50, p는 1 내지 500, q는 10 내지 750이고, 바람직하게는 m이 1 내지 30, n은 1 내지 20, p는 5 내지 100, q는 20 내지 400일 수 있다.

<34> 또한, 상기 분절 공중합체의 분자량 및 분자량 분포를 나타내는 다분산 지수와 관련하여, 수평균분자량은 1000 내지 150000 g/mol일 수 있으며, 다분산 지수(중량평균분자량/수평균분자량)는 1 내지 5 또는 그 이상일 수 있다.

<35> 이와 같이, 조절된 고분자 분절의 길이와 분절 공중합체의 분자량 및 상당히 좁은 범위의 다분산 지수

를 통해, 탄소나노튜브와 친화성을 유지할 수 있도록 말레산 무수물의 일부에 소정의 치환기를 도입하는 경우에도 치환기의 도입량과 분포를 균일하게 조절할 수 있으며, 이를 포함한 분절 공중합체가 탄소나노튜브와 효율적으로 결합할 수 있도록 함으로써, 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다.

<36> 또한, 본 발명은 상기 분절 공중합체로 기능화된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 제공한다.

<37> 즉, 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 그것의 표면을 개질하기 위해 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 C_1-C_3 알킬기가 도입된 말레산 무수물 및 비닐기로 구성된 분절 공중합체로 기능화되어 있어서, 상기 다환 방향족 탄화수소기를 통해 탄소나노튜브들 사이의 교차결합(crosslinking)을 최소화할 수 있고, 열역학적으로 안정한 고분자 결합층이 탄소나노튜브의 표면에 형성될 수 있도록 하며, 상기 비닐기를 통해 탄소나노튜브를 포함한 분산용액의 용매 또는 복합체의 매트릭스와 친화성을 유지하여, 공간적으로 안정한 층을 형성할 수 있는 바, 분산성이 개선될 수 있다.

<38> 상기 기능화는 탄소나노튜브와 제 1 고분자 분절의 말레산 무수물에 도입된 다환 방향족 탄화수소기 사이의 비공유 결합을 통해 이루어질 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 분절 공중합체는 탄소나노튜브에 구조적 결함을 일으키지 않으면서도, 탄소나노튜브의 표면을 효과적으로 랩핑하여 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다.

<39> 상기 비공유 결합은 수소 결합(hydrogen bond), 반데르발스 결합(van der Waals bond), 전하 이동(charge transfer), 쌍극자 상호작용(dipole- dipoleinteraction) 및 π 전자 상호작용(π- π stacking interaction)에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 sp^2 탄소로 구성된 탄소나노튜브의 탄소 원자와 다환 방향족 탄화수소기가 보유한 π 전자 사이의 상호작용 즉, π-π 결합일 수 있다.

<40> 상기 탄소나노튜브는 단일벽, 이중벽, 다중벽 구조의 탄소나노튜브, 다발형의 탄소나노튜브 또는 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 다중벽 구조의 탄소나노튜브일 수 있다.

<41> 상기 분절 공중합체의 비율은 탄소나노튜브 사이의 얽힘을 방지하기 위해 충분한 공간적 반발력(steric repulsion)을 제공할 수 있는 정도이면 특별히 제한되지 않으나, 탄소나노튜브 전체의 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 탄소나노튜브 전체의 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%일 수 있다.

<42> 또한, 본 발명은 상기 기능화된 탄소나노튜브, 및 고분자 매트릭스로 이루어진 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-고분자 복합체를 제공한다.

<43> 즉, 본 발명에 따른 탄소나노튜브-고분자 복합체는 분산성이 향상된 탄소나노튜브로 이루어져 있어서, 탄소나노튜브의 우수한 전기적, 열적 및 기계적 특성 등의 물리적 특성을 구현할 수 있으며, 이를 통해 탄소나노튜브를 산업 소재로 적절하게 응용할 수 있도록 한다.

<44> 상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 폴리스티렌(polystyrene)일 수 있으며, 본 발명에 따른 분절 공중합체의 꼬리 부분이 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어서 바람직하게는 이와 상응하는 구조의 폴리스티렌일 수 있다.

<45> 상기 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브의 함량은 복합체 전체를 기준으로 0.01 내지 50 중량%일 수 있으며, 본 출원에 따른 발명자는 실험을 통해 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브의 함량이 상기 범위 내인 경우, 탄소나노튜브-고분자 복합체는 개질되지 않은 탄소나노튜브만을 포함한 복합체에 비해 분산성이 매우 우수하여 전기 전도성이 현저히 상승됨을 밝혀내었으며, 이러한 결과는 하기의 실험예를 통해 입증된다.

<46> 본 발명은 또한, 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브가 용매에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 분산용액을 제공한다.

<47> 본 발명에 따른 분산용액은 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브를 포함함으로써, 소정의 용매에서 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있는 바, 종래 산업적으로 응용 가능성이 높음에도 불구하고 용매 환경에서의 응집 및 낮은 분산성으로 인해 적용에 한계가 있었던 문제점을 일거에 해결하였다.

<48> 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylforamide: DMF), 헥산(hexane), 에탄올 또는 물(탈이온수) 등일 수 있으며, 본 출원에 따른 발명자가 수행한 실험에 따르면, 적절한 분절 공중합체로 처리할 경우 상기 각각의 용매 에서 기능화탄소나노튜브의 현저한 분산성 향상 효과를 확인하였다.

<49> 더욱이, 본 발명은 i) 비닐기 기반의 모노머를 말레산 무수물 모노머와 공중합(copolymerization)하여 공중합체를 형성하는 단계; 및 ii) 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 알킬기를 포함하는 화합물이 상기 단계 i)의 공중합체와 반응하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 분절 공중합체의 제조방법을 제공한다.

<50> 종래 소정의 고분자를 탄소나노튜브에 결합하여 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고자 하는 기술의 논의에도 불구하고, 탄소나노튜브의 표면을 개질하기 위해 사용되는 고분자의 합성 방법 및 고분자를 탄소나노튜브에 적용하는 과정이 매우 까다롭다는 문제점이 있었다.

<51> 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 비교적 간단한 공정으로, 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있는 조절된 구조의 분절 공중합체를 한번에 편리하게 제조할 수 있으므로, 제조 비용의 감소 및 산업적 응용의 용이성 등에서 이점이 있다.

<52> 상기 단계 i)의 공중합체 형성 과정은 순한 조건에서 비교적 좁은 분자량 분포를 얻을 수 있는 리빙 또는 제어 라디칼 중합(living or controlled radical polymerization)일 수 있다. 구체적으로, 상기 중합은 NMP(nitroxide-mediated polymerization), ATRP(atom transfer radical polymerization) 또는 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)일 수 있으나, 바람직하게는 NMP 일 수 있으며, 상기 단계 i)의 비닐기 기반의 모노머와 말레산 무수물 모노머의 공중합에 질소 산화물을 사용할 수 있다.

<53> 경우에 따라서는, 상기 단계 i)의 말레산 무수물 모노머는 비닐기 기반의 모노머와 전하이동 복합체(charge transfer complex)를 형성할 수 있으며, 이러한 복합체는 교대 공중합(alternating copolymerization)을 유도할 수 있다.

<54> 상기 리빙 또는 제어 라디칼 중합에서, 말레산 무수물 모노머와 비닐기 기반의 모노머의 교대 특성에 의해 초기의 중합과정에서 말레산 무수물이 우선 소비될 수 있으며, 이를 통해 말레산 무수물을 포함하는 비닐기 기반의 제 1 고분자 분절을 형성할 수 있다.

<55> 또한, 상기 단계 i)에서 비닐기 기반의 모노머가 과량으로 포함되면, 말레산 무수물과 반응한 이후에도 잔존하는 비닐기 기반의 모노머를 통해 추가적인 리빙 또는 제어 라디칼 중합 과정을 거쳐 제 2 고분자 분절을 형성할 수 있다.

<56> 이와 관련하여, 상기 과량의 비닐기 기반의 모노머는 제 2 고분자 분절을 형성하기에 충분한 양이라면 특별히 제한되지 않으나, 상기 분절 공중합체의 비닐기와 말레산 무수물의 몰 비율은 3:1 내지 1000:1, 바람직하게는 5:1 내지 50:1일 수 있다.

<57> 상기 단계 ii)는 제 1 고분자 분절의 다환 방향족 탄화수소기를 포함하는 치환기가 도입된 말레산 무수물을 형성하는 과정으로, 예를 들어, 다환 방향족 탄화수소기로 치환된 C_1-C_3 알킬기를 포함하는 화합물이 상기 단계 i)의 말레산 무수물과 반응할 수 있다. 이러한 화합물은 알킬 아민, 바람직하게는 메틸 아민일 수 있으며, 이에 따라 공중합체와의 반응은 이미드화(imidization) 반응일 수 있다.

<58> 상기 단계 ii)에서, 아민 그룹을 활성화시키기 위해, 다환 방향족 탄화수소기를 포함하는 C_1-C_3 알킬 아민과 동일한 몰 수의 수산화나트륨(NaOH)을 추가적으로 첨가할 수 있다.

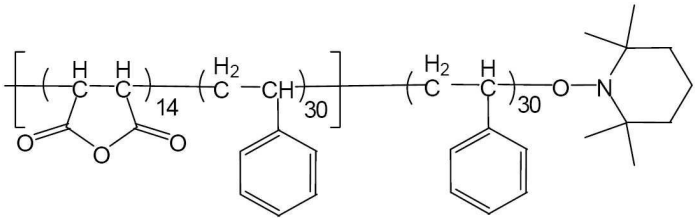
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<59> 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<60> 실시예 1: 분절 공중합체의 제조

<61> 말레산 무수물(Maleic anhydride: 2.35 g, 2.4 × 10^{-2} mol), 스티렌(30 mL, 0.26 mol), AIBN(0.143 g, 8.7 × 10^{-4} mol), TEMPO(0.33 g, 2.1 × 10^{-3} mol) 및 GC(Gas Chromatography) monitoring용 standard로 아니솔(anisole: 3 mL)을 50 mL의 Schlenk 플라스크에 넣은 다음, 3회의 Freeze-Pump-Thaw cycles을 통해 가스를 제거하였다. 여기서, [Sty] : [MA] : [AIBN] : [TEMPO] 각각의 몰비는 300 : 28 : 1 : 2.4 이었다. Oil bath에 담근 반응기를 135℃의 온도로 미리 조절하였다. Kinetic data를 결정하기 위하여, 조절된 간격으로 syringe를 통해 플라스크로부터 샘플을 채취하였다. GC(gas chromatography) 및 GPC(gel permeation chromatography) 분석을 위해, 샘플을 THF로 희석하였다. 2 시간 정도 중합한 이후에, 반응기를 Oil bath로부

터 제거하였으며, 실온으로 냉각하였다. 점착성 용액을 THF로 희석하였고, 메탄올 하의 침강 과정을 통해 고분자를 회수한 이후, 진공 하에서 60℃로 12 시간 동안 건조하였으며, 하기 화학식 2로 표시되는 poly(styrene-*co*-maleic anhydride)-*block*-polystyrene (MAS) 분절 공중합체가 생성되었다.

<62> 

(2)

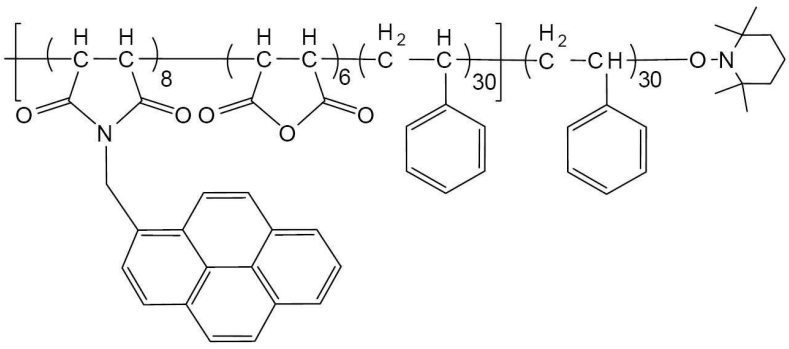
<63> 제조된 MAS의 분자량 측정 결과, 도 1에 나타난 바와 같이 수 평균 분자량은 8900 g/mol이었으며, 다분산 지수(중량평균분자량/수평균분자량)는 1.25이었다.

<64> 또한, 제조된 MAS의 확인을 위해 MAS의 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared: FT-IR spectrum) 측정 결과, 1780 cm^{-1} 및 1860 cm^{-1}에서 2 개의 carbonyl 피크가 관찰되었으며, 이를 도 2(b)에 나타내었다. 이러한 2 개의 피크는 5-membered ring cyclic anhydride에 대한 특성 피크들로서, 비대칭 또는 대칭의 carbonyl coupled stretching motion을 나타내는 것이다.

<65> NMR spectrum 결과를 도 3(a)에 나타내었으며, NMR spectrum 결과 역시, 6.3 ~7.5 및 1.0 ~ 2.3 ppm에서 각각 스티렌 모노머로부터 유도된 aromatic 및 aliphatic proton 피크가 관찰되고 있음을 고려할 때, MAS가 합성되었음을 알 수 있다.

<66> 실시예 2: 치환기가 도입된 분절 공중합체의 제조

<67> 실시예 1을 통해 제조된 분절 공중합체(1 g), 톨루엔(20 mL), 1-파이렌메틸아민 하이드로클로라이드(1-pyrenemethylamine hydrochloride: 0.37 g, 1.38×10^{-3} mol) 및 NaOH (0.06 g, 1.38×10^{-3} mol)를 소량의 에탄올에 미리 녹여, 50 mL의 Schlenk flask에 넣었다. Oil bath에 담근 반응기는 100℃의 온도로 프리셋하여, 7 시간 동안 반응시켰다. 에탄올 하의 침강 과정을 통해 고분자를 회수하고 나서, 에탄올을 이용하여 세정 공정을 반복하였다. 이러한 고상의 생성물은 진공 하에서 60℃로 12 시간 동안 건조시켰으며, 이를 통해 하기 화학식 3으로 표시되는 파이렌 기가 도입된 pyrene functionalized poly(styrene-*co*-maleic anhydride)-*block*-polystyrene (PMAS)가 제조되었다.

<68> 

(3)

<69> 제조된 PMAS와 관련하여, 적외선 분광법(FT-IR)을 통해 845 cm^{-1}의 FT-IR 스펙트럼에서 강한 ring deformation 피크 및 1550 cm^{-1}의 FT-IR 스펙트럼에서 ring stretching 피크와 같은 파이렌 특성 피크가 관찰되었으며, 각각의 결과를 도 2(a) 및 도 2(c)에 나타내었다.

<70> 이러한 결과는 NMR spectrum을 통해서도 관찰되었으며, 도 3(b)에 나타내었다. 7.3 ~ 8.2 ppm에서 파이렌으로부터 유도되는 전형적인 aromatic proton 피크가 관찰되었으며, 파이렌과 스티렌의 aromatic proton 피크간 강도비(intensity ratio)로부터, 제 1 고분자 분절의 파이렌기 수는 약 8로서, 말레산 무수물의 약 60%에 파이렌기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

<71> 또한, ultraviolet (UV) 스펙트럼을 통해 파이렌기를 도입한 PMAS를 확인하였으며, 이를 도 4에 나타내었다. 도 4(a)에 나타난 파이렌기 및 도 4(b)에 나타난 실시예 1의 MAS와 달리, 도 4(c)에 나타난 바와 같이

PMAS 특성 피크 부분이 증가됨을 관찰되었다. PMAS 피크에서 모든 파이렌 특성 피크들을 관찰할 수 있었으며, MAS의 존재를 반영하고 있는 230 및 270 nm에서의 흡광도가 증가된 피크를 확인할 수 있었다.

<72> 실시예 3: 치환기가 도입된 분절 공중합체로 개질된 탄소나노튜브(CNT)의 제조

<73> 10 mL의 THF로 실온에서 한 시간 동안 초음파 분산(ultra-sonication : bath type sonicator Branson 5510)하여, CNT(0.1 g)를 실시예 2를 통해 제조된 PMAS(1 g)로 랩핑(wrapping)하고 나서, 24시간 더 실온에서 stirring하였다. 과량의 THF를 새로 넣어 반복적으로 세정함으로써, CNT와 결합하지 않은 PMAS 유리기를 혼합물에서 제거하였다.

<74> 고상의 생성물들은 각 세정 단계에서 1시간 동안 centrifugation(14,000 r.p.m.)하여 얻었다. GPC 및 CNT-PMAS의 열중량분석(TGA: Thermo Gravimetric Analysis)결과를 확인하면서, 생성물로부터 PMAS 자유기가 검출되지 않을 때까지 세정 공정을 반복하였다. 복합체는 60℃에서 진공으로 24 시간 동안 건조시켜, 15 중량%의 PMAS를 포함하는 CNT-PMAS을 제조하였다.

<75> 각 세정 공정을 거친 이후, PMAS/CNT 복합체의 TGA 결과를 통해, PMAS에 의해 CNT의 랩핑이 효율적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<76> 첫 번째 세정 공정 이후, PMAS/CNT 복합체에서 TGA를 통해 다수의 열분해 단계가 관찰되었으며, 이는 각각 PMAS, 개질되지 않은 CNT 및 PMAS-CNT로부터 유도된 것으로 보인다. 두 번째 세정 공정 이후, 약 300°C에서의 PMAS 분해량은 훨씬 감소하였으며, 이는 세정 공정을 통해 CNT와 결합하지 않은 유리된 PMS가 효과적으로 제거되었음을 의미하는 것으로 추측된다. 세 번째 세정 공정 이후의 PMAS/CNT 복합체는 약 300℃에서 분해되는 PMAS의 비율이 더 낮았으며, 이는 3 회의 세정 공정을 통해 CNT와 결합하지 않은 유리된 PMAS가 거의 완벽하게 제거되었음을 의미하는 것으로 판단된다.

<77> 실시예 4: 치환기가 도입된 분절 공중합체로 개질된 탄소나노튜브/폴리스티렌 복합체의 제조

<78> 용액 침강법(solution-precipitation method)을 통해 PMAS-CNT/폴리스티렌 복합체 또는 개질되지 않은 CNT/polystyrene 복합체를 제조하였다. 정량된 polystyrene (0.55 g) 및 PMAS-CNT (1.3×10^{-2} g)를 20 mL에 녹이고, stirring한 다음, bath type sonicator를 이용하여 10 분 동안 초음파 분산(ultra-sonication)하였다.

<79> PMAS-CNT 또는 CNT의 함량은 CNT/polystyrene 복합체에서 2 및 5 중량%가 되도록 하였다. 이러한 복합체는 10배 과량의 메탄올 하에서, PMAS-CNT/폴리스티렌 또는 CNT/polystyrene 복합체의 침강을 통해 제조되었으며, 여과한 다음 60℃에서 진공으로 12 시간 동안 건조시켜 고상의 복합체를 제조하였다.

<80> 실험예 1: 용매에서의 분산성 확인

<81> 다양한 용매에서 실시예 3에 따른 CNT의 표면 개질이 CNT의 용해도에 미치는 효과를 관찰하였으며, 각각의 결과를 도 6에 나타내었다. 개질되지 않은 CNT는 물(탈이온수: 1), 헥산(5), 에탄올(6)에서 분산된 이후 즉각적인 침강 반응을 보였으며, THF(2) 및 DMF(4)에서는 낮은 정도의 분산 효과를 나타냈다. 톨루엔에서도 물, 헥산, 에탄올에서와 마찬가지로 개질되지 않은 CNT는 즉각적인 침강 반응을 보였다.

<82> 반면, PMAS-CNT 즉, 실시예 3에 따른 CNT는 물, 헥산, 에탄올, THF 및 DMF에서는 개질되지 않은 CNT와 비슷한 거동을 보였으나 톨루엔에서는 개질되지 않은 CNT에 비해 분산 직후 및 72 시간 이후의 관찰 결과 모두에서 현저히 향상된 분산성을 나타내었다. 이러한 결과들은 CNT를 PMAS로 표면 처리하여 톨루엔과의 혼화성(miscibility)이 개선되었기 때문이라고 추측된다.

<83> 실험예 2: PMAS-CNT/폴리스티렌 복합체의 분산성 확인

<84> (1) 복합체 필름의 외형 관찰을 통한 분산성 확인

<85> 실시예 4를 통해 제조된 PMAS-CNT/폴리스티렌 복합체에서 PMAS-CNT 또는 CNT는 PMAS-CNT 또는 CNT/폴리스티렌 복합체 전체의 2, 3 및 5 중량%가 되도록 하였다. 이후, 1.2 kg_f의 압력하에서 Tetrahedron 핫 프레스(hot press: 100℃ 등온에서 5 분 동안 가동한 다음, 185℃까지 1℃/sec의 속도로 승온하고, 5 분간 유지한 후, 80℃냉각)를 사용하여 50 ~70 ㎛ 두께의 free-standing 복합체 필름을 제조하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

<86> 우선, 복합체에서의 CNT 양과 무관하게 개질되지 않은 CNT/폴리스티렌 복합체에서 흩어진 검은 색 반점

이 관찰되었다(도 7 상단). 이는 폴리스티렌 매트릭스에서 응집된 CNT를 나타낸다. 이와 달리, PMAS-CNT/폴리스티렌 복합체는 모든 샘플에서 더욱 투명하고, 균일한 필름을 제공하였다(도 7 하단). 이는 폴리스티렌 매트릭스에서 PMAS로 표면 개질된 CNT가 향상된 분산성을 나타내고 있기 때문이다.

<87> (2) 전기 전도도 측정

<88> CNT는 고분자 복합체에서 전도성 필러로 작용하기 때문에, 폴리스티렌 매트릭스에서의 분산성 평가를 위해 복소 유전율 측정기(dielectric analyzer)를 이용하여 필름의 전기 전도도를 측정하였으며, CNT 또는 PMAS-CNT의 중량을 각각 달리하는 복합체의 전기 전도도를 표 1 및 도 8에 나타내었다.

<89> [표 1]

<90>

	전기 전도도(S/cm) (at 10^6 Hz)
2 중량% CNT/폴리스티렌	10^{-4}
2 중량% PMAS-CNT/폴리스티렌	10^{-3}
5 중량% CNT/폴리스티렌	10^{-8}
5 중량% PMAS-CNT/폴리스티렌	10^{-2}

<91> 표 1 및 도 8을 참고하면, 폴리스티렌 필름은 frequency(Hz)에 따라 일반적으로 10^{-15} S/cm ~10^{-11} S/cm 사이의 매우 낮은 전기 전도도를 나타내고 있으며, 표면이 개질되지 않은 CNT를 포함한 폴리스티렌 필름은 CNT가 5 중량%인 경우 10^6 Hz에서 전기 전도도가 10^{-8} S/cm이고, 2 중량%의 경우 10^{-4} S/cm임을 확인할 수 있었다.

<92> 이와 달리, PMAS-CNT를 포함한 폴리스티렌 필름의 전기 전도도는 2 중량% PMAS-CNT의 경우 10^6 Hz에서 10^{-3} S/cm이었고, 5 중량%의 경우 10^{-2} S/cm의 전기 전도도를 나타내었으며, 이는 표면이 개질되지 않은 CNT를 포함하는 필름에 비해 약 10 ~ 10^6배 더 높은 수치임을 확인할 수 있었다.

<93> AC 전기 전도도의 증가를 나타내는 상기 결과들을 통해, 폴리스티렌 매트릭스에서 PMAS로 표면 개질된 CNT의 분산성이 현저히 향상되었음을 명백하게 입증하고 있다.

<94> 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

산업이용 가능성

<95> 따라서, 본 발명에 따른 분절 공중합체는 소망하는 특성을 발휘할 수 있도록 각 고분자 분절의 길이, 분자량 및 분자량 분포 등을 조절함으로써, 효과적으로 제어된 균일 구조로 이루어져 있다. 또한, 본 발명에 따른 분절 공중합체를 탄소나노튜브에 적용하는 경우, 말레산 무수물에 도입된 다환 방향족 탄화수소기를 통해 탄소나노튜브 구조에 결함을 일으키지 않으면서도, 이를 포함한 용매 또는 매트릭스 상에서 탄소나노튜브의 분산성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

<96> 도 1은 본 발명에 따른 분절 공중합체의 분자량에 따른 kinetic plot을 나타낸 도면이다;

<97> 도 2는 본 발명에 따른 치환기(a), 분절 공중합체 (b) 및 치환기가 도입된 분절 공중합체 (c)의 Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다;

<98> 도 3은 본 발명에 따른 분절 공중합체 (a) 및 치환기가 도입된 분절 공중합체 (b)의 ^{1}H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다;

<99> 도 4는 본 발명에 따른 치환기 (a), 분절 공중합체 (b) 및 치환기가 도입된 분절 공중합체 (c)의 ultraviolet (UV) 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다;

<100> 도 5는 본 발명에 따른 치환기가 도입된 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브의 열중량분석(TGA:

Thermo Gravimetric Analysis) 결과를 나타낸 도면이다;

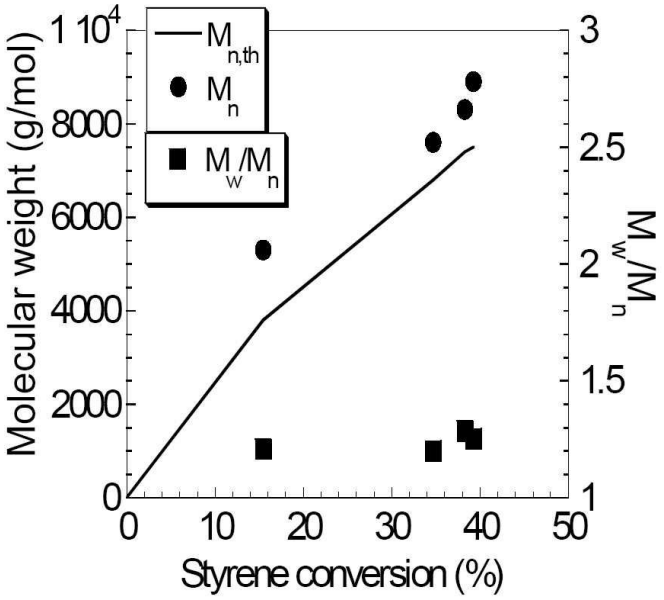
<101> 도 6은 용매에서 치환기가 도입된 분절 공중합체로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브의 분산성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다. 1 = deionized water, 2 = tetrahydrofuran, 3 = toluene, 4 = *N,N*-dimethylformamide, 5 = hexane, 6 = ethanol 을 각각 나타낸다.

<102> 도 7은 2, 3 및 5 중량%의 카본나노튜브(as-prepared CNT) 또는 치환기가 도입된 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브를 포함하는 폴리스티렌 복합체 필름을 나타낸 도면이다;

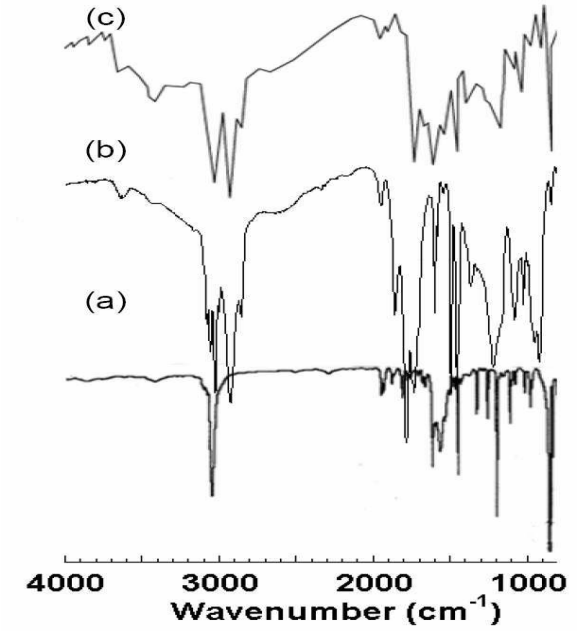
<103> 도 8은 폴리스티렌 필름 및 2 및 5 중량%의 카본나노튜브(as-prepared CNT) 또는 치환기가 도입된 분절 공중합체로 기능화된 탄소나노튜브를 포함하는 폴리스티렌 복합체 필름의 AC 전기 전도도 평가 결과를 나타낸 도면이다.

도면

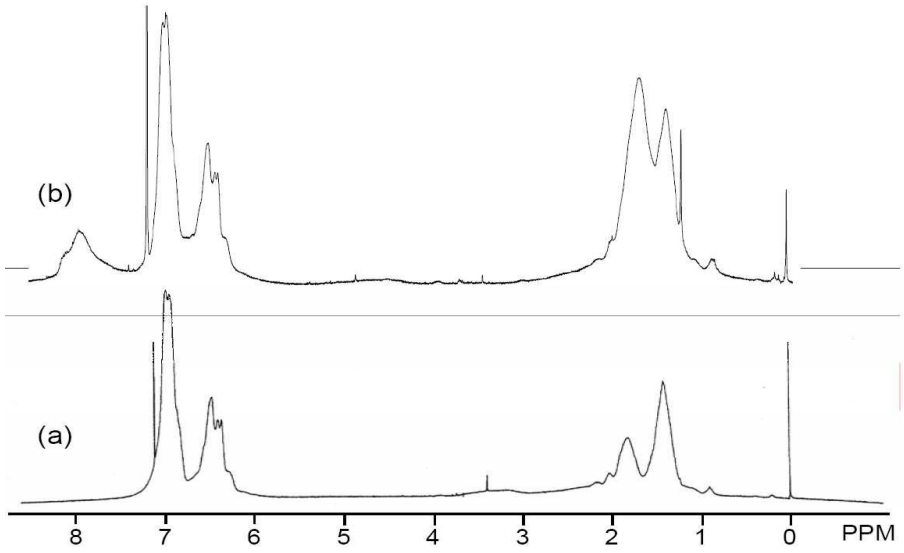
도면1



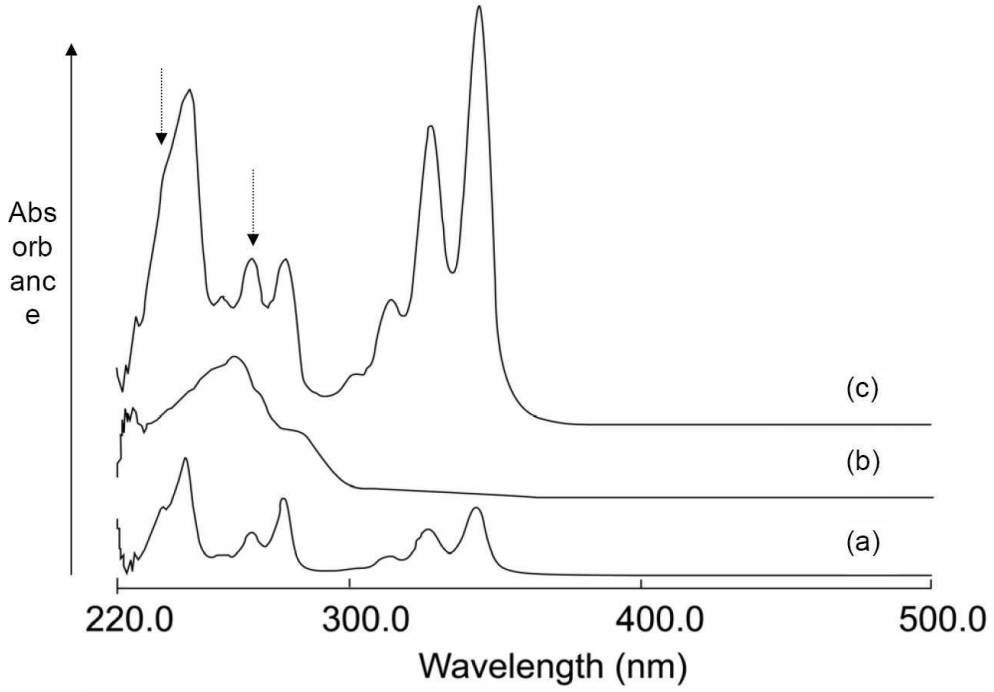
도면2



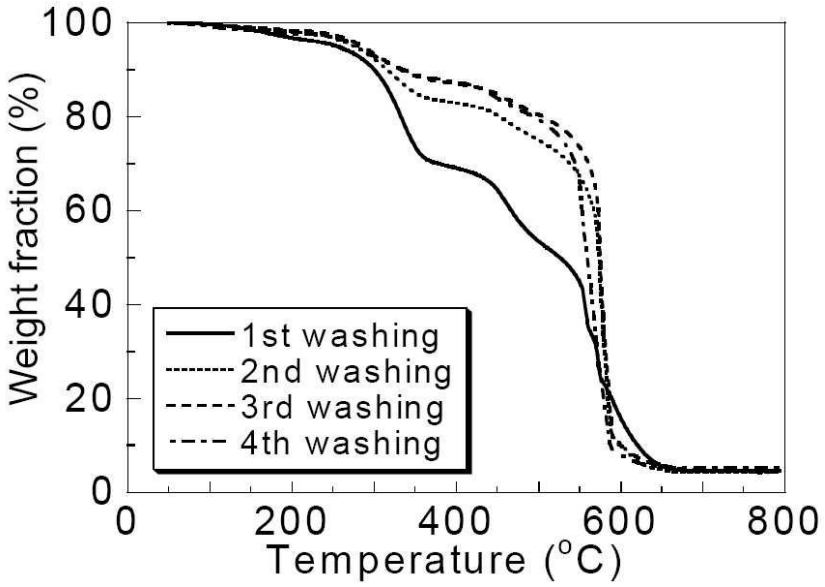
도면3



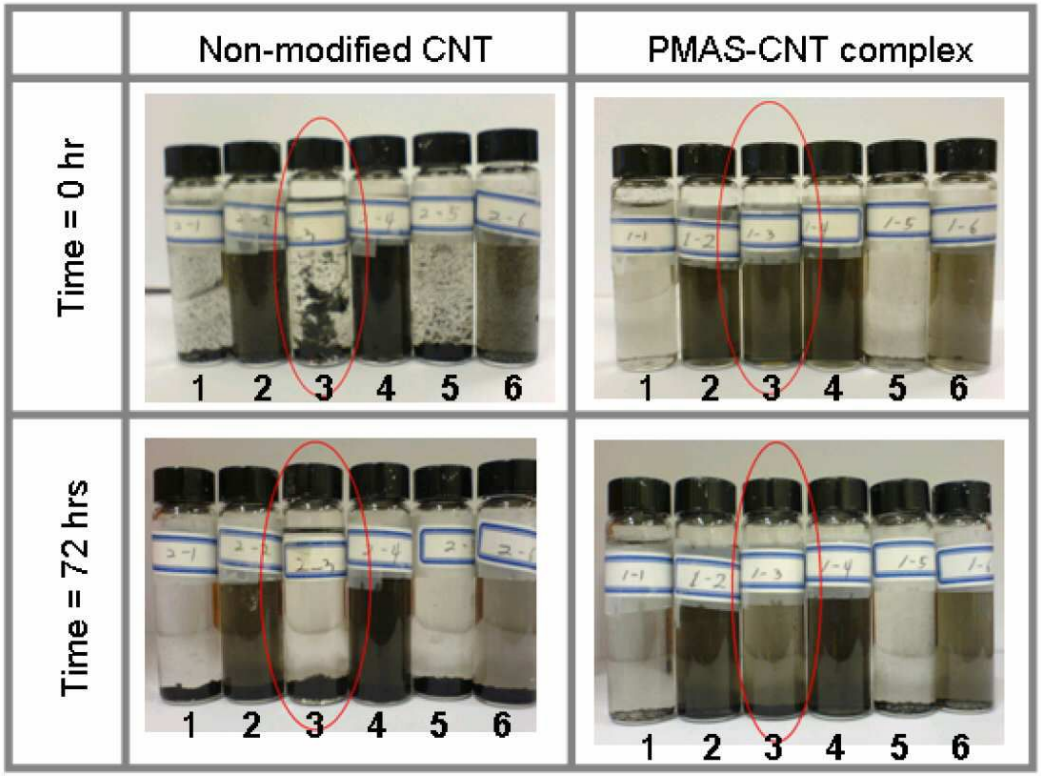
도면4


Absorbance
(c)
(b)
(a)
220.0
300.0
400.0
500.0
Wavelength (nm)

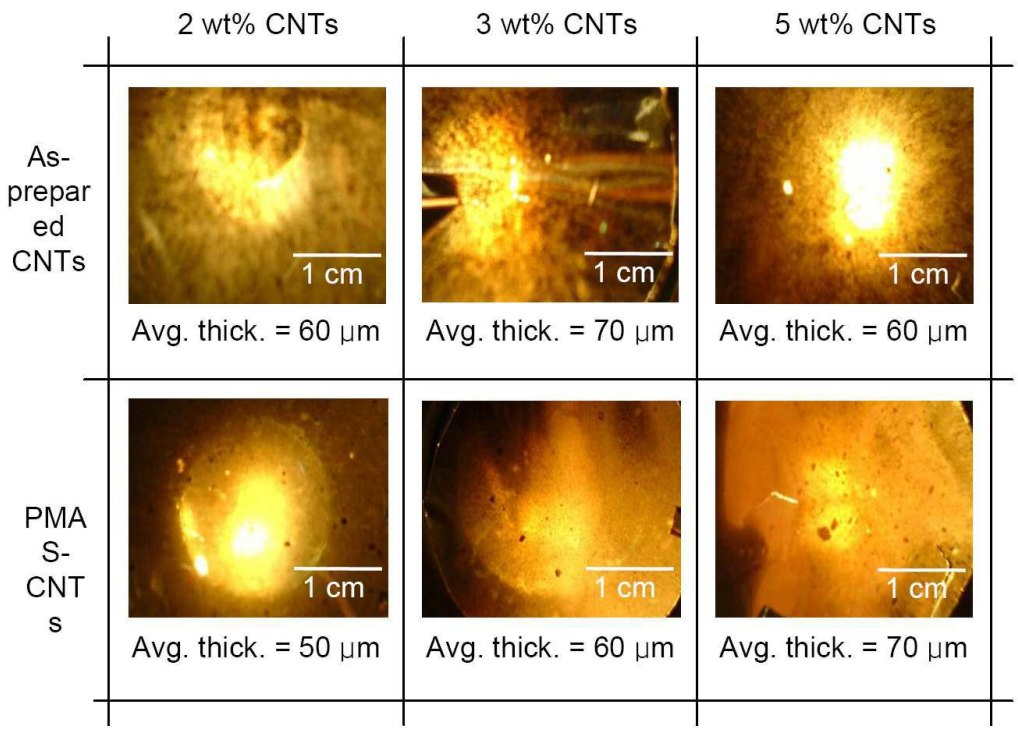
도면5


Weight fraction (%)
100
80
60
40
20
0
1st washing
2nd washing
3rd washing
4th washing
0
200
400
600
800
Temperature (°C)

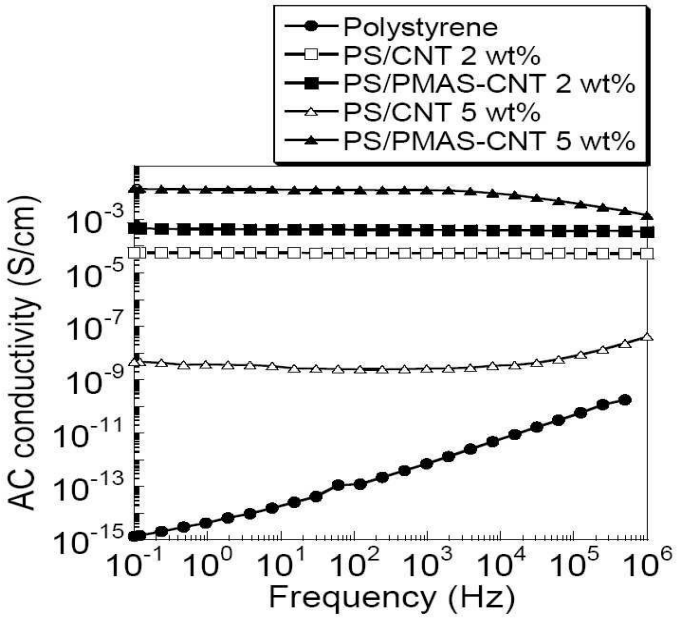
도면6


Non-modified CNT
PMAS-CNT complex
Time = 0 hr
Time = 72 hrs
1 2 3 4 5 6
1 2 3 4 5 6
1 2 3 4 5 6
1 2 3 4 5 6

도면7


2 wt% CNTs
3 wt% CNTs
5 wt% CNTs
As-prepared CNTs
PMAS-CNTs
1 cm
Avg. thick. = 60 μm
Avg. thick. = 70 μm
Avg. thick. = 60 μm
Avg. thick. = 50 μm
Avg. thick. = 60 μm
Avg. thick. = 70 μm

도면8


Polystyrene
PS/CNT 2 wt%
PS/PMAS-CNT 2 wt%
PS/CNT 5 wt%
PS/PMAS-CNT 5 wt%
AC conductivity (S/cm)
10-3
10-5
10-7
10-9
10-11
10-13
10-15
10-1 100 101 102 103 104 105 106
Frequency (Hz)