



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0103172
(43) 공개일자 2010년09월27일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0021649

(22) 출원일자 2009년03월13일

심사청구일자 2009년03월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김우년

서울 강남구 논현동 275 동부센트레빌 101동 202호

이윤균

서울특별시 도봉구 방학2동

한미선

서울 성북구 안암동1가 207번지 205호

(74) 대리인

특허법인충현

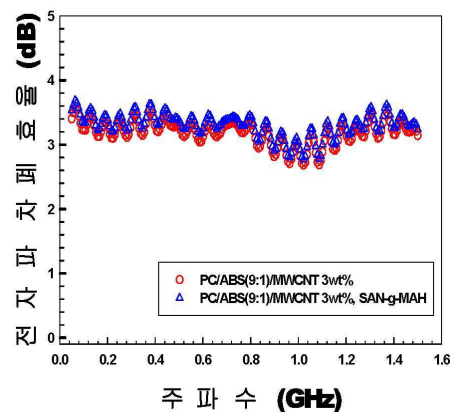
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 전기적 특성이 뛰어난 고분자/탄소나노튜브 복합체와 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 수지 내에 탄소나노튜브가 분산된 고분자/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 폴리카보네이트, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 및 탄소나노튜브를 포함한다. 이때, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 상용성을 증가시켜 복합체의 물성을 향상시킨다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체 제조방법은 상기 조성물들을 이축 압출기로 성형하여 이루어지며, 이에 따라 제조된 고분자/탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브의 분산성이 향상되어 전기적 특성이 우수하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 0502DG20084

부처명 산업자원부

연구관리전문기관

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 Color 구현 전자파 차폐 외장재용 CNT 합성/구조제어 및 정제기술

기여율

주관기관 (주)엘지화학

연구기간 2008년 08월 01일 ~ 2009년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카보네이트;

폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체;

말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체; 및

탄소나노튜브;를 포함하고,

상기 폴리카보네이트와 상기 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 중량비는 9:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 전체 복합체 대비 3 내지 8중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 전체 복합체 대비 0.5 내지 5중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 공중합비는 15:30:55인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브 또는 단일벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체.

청구항 6

9:1 내지 8:1의 중량비를 가지는 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 전체 대비 3 내지 8중량부의 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 및 전체 대비 0.5 내지 5중량부의 탄소나노튜브를 이축 압출기에 공급하는 단계; 및

상기 이축 압출기로 용융압출하는 단계;를 포함하고,

상기 이축 압출기는 호퍼에서 노즐까지의 거리가 소정의 구간으로 분류되고, 각 구간의 온도가 230℃ 내지 280℃로 설정되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 소정의 구간은 6개의 구간으로 이루어지고, 각 구간의 온도는 호퍼에서 노즐 방향으로 각각 230℃, 260℃, 280℃, 280℃, 280℃ 및 280℃로 설정되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 이축 압출기는 동방향 이축 압출기인 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 이축 압출기는 내경이 11mm이고, 스크류의 길이/스크류의 지름이 40이며, 50rpm으로 작동되는 것을 특징으로 하는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기적 특성이 뛰어난 고분자/탄소나노튜브 복합체와 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 상용성이 낮은 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체 블렌드에 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체를 혼합하여 상용성을 높이고, 탄소나노튜브를 혼합하여 전기적 특성을 향상시킨 고분자/탄소나노튜브 복합체와, 이축 압출기를 이용하여 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브(carbon nano tube)는 1991년에 발견된 이래 종래의 물질에서 볼 수 없었던 물리화화학적 특성에 의해 다양한 응용 분야에서 우수한 특성을 보이고 있다. 특히, 탄소나노튜브는 종래의 전도성 재료에 비하여 우수한 기계적 특성과 전기적 특성을 보이고 있으며, 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 탄소나노튜브는 이와 같이 높은 전기 전도성, 열적 안정성 및 기계적 강도로 인하여 다양한 복합재료의 성분으로 활용되고 있다. 하지만 탄소나노튜브가 갖는 긴 길이 및 탄소나노튜브 상호 간의 강한 인력에 기인하여, 탄소나노튜브는 고분자 재료 내에서 낮은 분산도를 가지므로 그 응용성 및 생산성 면에서 한계를 가지고 있다.

[0004] 탄소나노튜브의 이러한 분산성 문제를 해결하기 위한 방법 중 하나는 질산, 황산 또는 이들의 혼합 용액과 같은 산 수용액에 탄소나노튜브를 침지시켜 표면을 산화시킴으로써 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키는 것이다. 탄소나노튜브를 산처리 하면, 탄소나노튜브의 표면에 카르복시기의 작용기가 형성되어 탄소나노튜브 상호 간의 정전기적 인력을 극복할 수 있으므로 분산성이 향상되는 것이다. 다만 이러한 산처리는 탄소나노튜브의 표면을 손상시켜 탄소나노튜브의 물성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 또한, 산처리 공정은 작업의 안전성 문제와 오염물의 처리문제와 같은 환경문제를 수반하므로 또 다른 문제점을 야기시키고 있다.

[0005] 폴리카보네이트(polycarbonate)는 엔지니어링 플라스틱의 일종으로 투명하면서도 기계적 강도 및 충격강도가 뛰어난 뿐만 아니라, 높은 내열성을 가지고 있어 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만 이러한 폴리카보네이트는 성형온도가 높고 용융점도가 비교적 높아 성형 시에 어려움이 있다. 또한, 내약품성이 취약하며 수분에 의하여 가수분해 될 수 있다는 단점이 있다. 반면에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer)는 내약품성과 가공성이 우수한 특성을 가지고 있다. 따라서, 이러한 폴리카보네이트의 단점을 해결하고, 범용수지인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 기계적 물성과 내열성을 동시에 향상시키려는 목적으로 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 복합체의 개발에 대한 노력이 계속되어 왔다.

[0006] 그러나 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체는 상용성이 적어서 혼합물의 계면에 고분자 들끼리 뭉쳐있게 되어 혼합 사용이 불가능하고, 제품으로 제조 시에 그 물성이 매우 불량하여 그 사용이 제한되어 왔다. 따라서, 상용성이 개선되고 카본나노튜브의 분산성이 향상된 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 복합체의 개발에 대한 시장의 요구는 점점 더 커지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 첫 번째 과제는 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 상용성을 향상시켜 전

기적 특성이 개선된 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 두 번째 과제는 상기와 같이 전기적 특성이 향상된 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0009] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리카보네이트, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 및 탄소나노튜브를 포함하는 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 이때, 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 중량비는 9:1 내지 8:1인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 의하면, 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체를 전체 복합체 대비 3 내지 8중량부로 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브를 전체 복합체 대비 0.5 내지 5중량부로 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 공중합비가 15:30:55일 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명의 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브 또는 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0014] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체와 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체와 탄소나노튜브를 이축 압출기에 공급하는 단계와, 이축 압출기로 용융압출하는 단계를 포함하는 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다. 이때 이축 압출기는 호퍼에서 노즐까지의 거리가 소정의 구간으로 분류되고 각 구간의 온도가 230℃ 내지 280℃로 설정되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 의하면, 본 발명은 상기 호퍼에서 노즐까지의 구간이 6개의 구간으로 이루어지고, 각 구간의 온도는 호퍼에서 노즐 방향으로 각각 230℃, 260℃, 280℃, 280℃, 280℃ 및 280℃로 설정될 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 이축 압출기가 동방향 이축 압출기일 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 이축 압출기의 내경이 11mm이고, 스크류의 길이/스크류의 지름이 40이며, 50rpm으로 작동될 수 있다.

효과

[0018] 본 발명에 따른 고분자/탄소나노튜브 복합체는 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체가 상용 화제로 사용되어, 기계적 강도가 뛰어나고 내열성이 높은 폴리카보네이트의 성질을 유지하면서도, 내약품성이 향상되고 공정성이 우수한 특성을 가진다. 또한, 산처리를 하지 않아 표면 손상이 적은 탄소나노튜브가 고분자 내에 고르게 분산되어 있어 전기전도도나 전자파 차폐효과와 같은 전기적 특성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 아래에서 본 발명은 실시예를 기초로 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명된다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

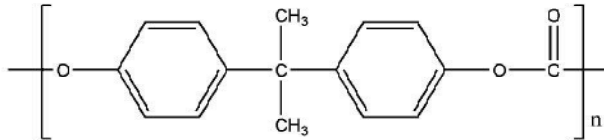
[0020] 본 발명은 폴리카보네이트, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체(styrene-acrylonitrile graft maleic anhydride) 및 탄소나노튜브를 포함하는 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체에서 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 폴리카보네이트에 부족한 내약품성과 공정성을 부여하는 역할을 한다. 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체 상호 간의 상용성을 높이는 역할을 한다. 또한 카본나노튜브는 전도성 입자로서 복합체 전체가 전도성을 가지도록 하고, 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다.

[0021] 폴리카보네이트는 기계적 강도 및 충격강도가 뛰어나고 높은 내열성을 가지고 있지만 용융점도가 비교적 높아 성형이 어렵고 내약품성이 취약하다. 본 발명에서는 폴리카보네이트에 내약품성과 가공성이 우수한 아크릴로니

트릴-부타디엔-스티렌 공중합체를 혼합시켜 복합체의 내약품성과 가공성을 향상시킨다. 복합체에서 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 중량비는 9:1 내지 8:1인 것이 바람직하다. 폴리카보네이트의 중량비가 너무 높으면 복합체의 내약품성과 가공성이 낮아 복합체의 가공이 어렵고 응용분야가 제한될 수 있으며, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 중량비가 너무 높으면 복합체의 기계적 특성이 저하되어 내구성이 낮아질 수 있다.

[0022] 폴리카보네이트는 하기 구조식 1로 표시되고, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 하기 구조식 2로 표시된다.

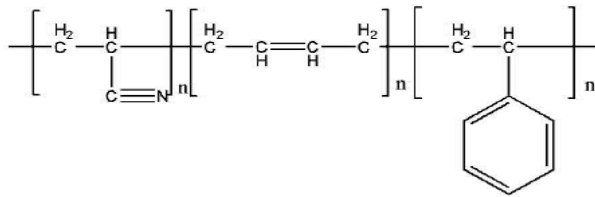
[0023] 구조식 1



[0024]

[0025] n은 정수

[0026] 구조식 2



[0027]

[0028] (n은 정수)

[0029] 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 한쪽 측면에 벤젠고리가 위치해 있어 전체적으로 비대칭 형상을 하고 있으며, 이로 인하여 전자가 한쪽으로 치우치는 경향을 나타내게 되어 비교적 극성이 크다. 폴리카보네이트는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체에 비해 전자가 고르게 분포하는 경향을 나타내게 되므로 상대적으로 극성이 작다. 일반적으로 극성의 차이가 큰 두 가지 물질은 자기들끼리의 상호작용이 다른 물질과의 상호작용보다 크므로, 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 균일하게 혼합되기 어려워 상용성이 낮다. 이러한 낮은 상용성은 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 복합체 제조 시 두 가지 고분자의 계면에 빈 공간이 형성되는 원인이 된다. 두 가지 고분자의 계면에 빈 공간이 형성되면, 탄소나노튜브가 고분자내에 전도성 필러로 첨가될 때 탄소나노튜브끼리의 연결고리를 형성하는 것을 방해하게 되고 결과적으로 전기적 물성이 저하된다.

[0030] 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체를 주쇄(backbone)로 하고, 말레산 무수물이 그래프트(graft)로 주쇄에 결합한 그래프트 중합체이다. 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 분자 내에 극성 차이가 큰 부분이 공존하므로 고분자의 블렌드 시 상용성을 높여준다. 본 발명에서 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체는 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 상용성을 높여 고분자 사이의 빈 공간의 비율을 줄이고, 결과적으로 전기전도도 향상을 위한 탄소나노튜브의 연결 고리 형성을 돕는다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체에는 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체가 전체 복합체 대비 3 내지 8중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체가 3중량부 미만으로 포함되면 상용성이 낮아 고분자 사이에 빈 공간이 형성될 수 있고, 8중량부를 초과하여 포함되면 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 특성에 의한 복합체의 기계적 특성과 내약품성 및 가공성이 낮아진다.

[0031] 탄소나노튜브는 전도성 입자로서 복합체에 전도성을 부여한다. 전도성이 부여된 복합체는 전자파 차폐 성질을

가지고 가공도 용이하므로 핸드폰 케이스와 같은 다양한 분야에 응용이 가능하다. 또한 탄소나노튜브가 포함된 복합체는 기계적 강도도 향상된다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 전체 복합체 대비 0.5 내지 5중량부의 탄소나노튜브를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브가 0.5중량부 미만으로 포함되면 탄소나노튜브간 상호연결 부분이 적어 복합체의 전기전도도가 낮아지고, 5중량부를 초과하여 포함되면 탄소나노튜브의 분산성이 낮아져 복합체의 전체적인 물성이 저하될 수 있다. 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체에는 다중벽 탄소나노튜브와 단일벽 탄소나노튜브가 모두 사용될 수 있으며, 경제적인 측면에서 다중벽 탄소나노튜브가 사용되는 것이 더 바람직하다.

[0032] 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체에 포함되는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 공중합비는 15:30:55인 것이 바람직하다. 이러한 공중합비에서 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 내약품성 및 가공성이 뛰어나고, 폴리카보네이트와의 상용성도 높다.

[0033] 본 발명의 고분자/탄소나노튜브 복합체는 폴리카보네이트, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 및 탄소나노튜브를 이축 압출기에 공급하는 단계와, 이축 압출기로 용융압출하는 단계를 포함한다. 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위해 일반적으로 수행되는 산 처리는 탄소나노튜브의 표면을 손상시켜 물성을 저하시킨다. 본 발명에서는 탄소나노튜브를 산처리하지 않고 이축 압출기를 이용하여 고분자 내에 탄소나노튜브를 분산시키는 것을 특징으로 한다.

[0034] 압출기는 원료가 공급되는 호퍼, 공급된 원료를 용융혼합하고 이동시키는 스크류 및 용융혼합된 원료를 일정 형상으로 배출시키는 노즐로 이루어진다. 본 발명에서는 압출기로 이축 압출기가 사용되고, 호퍼에서 노즐까지의 거리가 소정의 구간으로 분류되며, 각 구간의 온도는 230℃ 내지 280℃로 설정되는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위는 블렌드되는 고분자들의 용융 온도를 고려하여 설정된 것이다. 본 발명의 이축 압출기는 산처리되지 않은 탄소나노튜브가 고분자 내에 균일하게 분산될 수 있는 조건에서 가동되어야 한다. 바람직하게 본 발명의 이축 압출기는 호퍼에서 노즐까지의 거리가 6개의 구간으로 이루어지고, 각 구간의 온도는 호퍼에서 노즐 방향으로 각각 230℃, 260℃, 280℃, 280℃, 280℃ 및 280℃로 설정되는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브가 포함된 고분자 재료가 공급되는 초기 구간에서는 온도를 서서히 높게 되고, 노즐 쪽에 가까운 4개의 구간은 모든 고분자가 용융되고 일정한 점도를 가지는 온도인 280℃로 유지하여 용융액 속에 탄소나노튜브가 분산될 충분한 시간적 여유를 주는 것이 중요하다. 본 발명의 이축 압출기는 동방향 이축 압출기일 수 있으며, 이 경우 탄소나노튜브의 효과적인 혼합과 분산이 이루어질 수 있다. 또한 탄소나노튜브의 균일한 분산을 위하여 이축 압출기의 기하학적 설계도 중요한데, 본 발명에서는 이축 압출기의 내경이 11mm이고, 스크류의 길이/스크류의 지름이 40이 되도록 하였으며, 스크류는 50rpm으로 작동되도록 하였다.

[0035] 상기와 같은 용융블렌드를 거쳐 제조된 고분자/탄소나노튜브 복합체는 우수한 기계적 강도, 내약품성 및 가공성을 가져 폴리카보네이트와 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체의 장점을 모두 가지고 있고, 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체에 의한 상용성 증가로 탄소나노튜브에 의한 전기적 특성 향상 효과가 극대화될 수 있다.

[0036] 이하, 첨부된 도면 및 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0037] 실시예 1

[0038] 80℃의 진공 오븐에서 폴리카보네이트(grade: PC 201 15, 수평균분자량 11,000, 중량평균분자량 30,000, 유리전이온도 156.6℃, LG Chem. LTD., 이하에서 'PC'라 한다), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)(grade: XR 401, 중량평균분자량 50,000~250,000, 유리전이온도 105℃, LG Chem. LTD., 이하에서 'ABS'라 한다), 다중벽 탄소나노튜브(길이 10~15nm, 지름 10~20nm, 순도 97중량% 이상급, JEIO Co., 이하에서 'MWCNT'라 한다) 및 말레산 무수물 그래프트 스티렌 아크릴로니트릴(이하에서 'SAN-g-MAH'라 한다)을 각각 24시간 동안 건조하였다. 건조된 PC 44.55g, ABS 10g(PC:ABS≒8:2), MWCNT 0.5g 및 SAN-g-MAH 2.5g을 드라이 믹싱한 후, 동방향 이축 압출기(Co-rotating twin screw extruder)에 주입하여 50rpm의 속도로 용융압출(melt mixing)하여 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 이때, 동방향 이축 압출기는 내경 11mm, (스크류의 길이)/(스크류의 지름)이 40인 것을 사용하였으며, 호퍼로부터 노즐방향으로 230℃ ~ 260℃ ~ 280℃ ~ 280℃ ~ 280℃ ~ 280℃로 온도를 설정하였다.

- [0039] 실시예 2
- [0040] PC의 중량이 43.65g이고, ABS의 중량이 4.85g(PC:ABS=9:1)이며, MWCNT의 중량이 1.5g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0041] 실시예 3
- [0042] PC의 중량이 42.75g이고, ABS의 중량이 4.75g이며, MWCNT의 중량이 2.5g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0043] 실시예 4
- [0044] PC의 중량이 39.6g이고, ABS의 중량이 9.9g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0045] 실시예 5
- [0046] PC의 중량이 38.8g이고, ABS의 중량이 9.7g이며, MWCNT의 중량이 1.5g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0047] 실시예 6
- [0048] PC의 중량이 38g이고, ABS의 중량이 9.5g이며, MWCNT의 중량이 2.5g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0049] 비교예 1
- [0050] PC의 중량이 45g이고, ABS의 중량이 5g이며, MWCNT가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0051] 비교예 2
- [0052] PC의 중량이 40g이고, ABS의 중량이 10g이며, MWCNT가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0053] 비교예 3
- [0054] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0055] 비교예 4
- [0056] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0057] 비교예 5

- [0058] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3와 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0059] 비교예 6
- [0060] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0061] 비교예 7
- [0062] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0063] 비교예 8
- [0064] SAN-g-MAH가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 6와 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0065] 비교예 9
- [0066] SAN-g-MAH이 포함되지 않은 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0067] 비교예 10
- [0068] SAN-g-MAH이 포함되지 않은 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0069] 비교예 11
- [0070] PC의 중량이 50g인 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0071] 비교예 12
- [0072] PC의 중량이 50g이고, MWCNT의 중량이 1.5g이며, ABS가 포함되어 있지 아니한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0073] 비교예 13
- [0074] PC의 중량이 50g이고, MWCNT의 중량이 2.5g이며, ABS가 포함되어 있지 아니한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0075] 비교예 14
- [0076] ABS의 중량이 50g이고, MWCNT의 중량이 0.5g이며, PC가 포함되어 있지 아니한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [0077] 비교예 15
- [0078] ABS의 중량이 50g이고, MWCNT의 중량이 1.5g이며, PC가 포함되어 있지 아니한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

[0079] 비교예 16

[0080] ABS의 중량이 50g이고, MWCNT의 중량이 2.5g이며, PC가 포함되어 있지 아니한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

[0081] 평가예

[0082] 1. 전기전도도 측정

[0083] 고분자/탄소나노튜브 복합체 각각을 80℃에서 12시간 동안 건조한 후, 260℃에서 열간 압착(hot press)하여 필름상태의 시편을 제작한 후, 상기 시편의 표면에 도전성 그래파이트 페인트(graphite paint)로 4개의 박형 금편(thin gold wires; 99% 순도이며 0.05mm두께)을 붙여, 4-프로브 방법(4-probe method)에 의해 전기전도도를 측정하고, 그 결과를 아래의 표 1과 표 2에 나타내었다.

표 1

MWCNT 함량 고분자 종류	SAN-g-MAH	전기전도도 (S/cm)			전자파 차폐효율 (dB)		
		1중량%	3중량%	5중량%	1중량%	3중량%	5중량%
PC	0중량%	1.30×10^{-3}	1.72×10^{-1}	3.08×10^{-1}	0.98	3.93	7.29
ABS	0중량%	3.17×10^{-3}	3.25×10^{-2}	1.35×10^{-1}	0.72	3.09	5.14
PC/ABS	0중량%	1.58×10^{-3}	1.18×10^{-1}	2.41×10^{-1}	0.56	2.82	5.40
PC/ABS	5중량%	2.74×10^{-3}	1.70×10^{-1}	3.34×10^{-1}	0.71	2.92	6.82

[0084]

표 2

MWCNT 함량 고분자 종류	SAN-g-MAH	전기전도도 (S/cm)			전자파 차폐효율 (dB)		
		1중량%	3중량%	5중량%	1중량%	3중량%	5중량%
PC	0중량%	1.30×10^{-3}	1.72×10^{-1}	3.08×10^{-1}	0.98	3.93	7.29
ABS	0중량%	3.17×10^{-3}	3.25×10^{-2}	1.35×10^{-1}	0.72	3.09	5.14
PC/ABS	0중량%	8.19×10^{-4}	5.35×10^{-2}	1.65×10^{-1}	0.51	0.77	4.58
PC/ABS	5중량%	1.27×10^{-3}	9.81×10^{-2}	1.73×10^{-1}	0.55	2.18	4.70

[0085]

[0086] 표 1과 표 2는 각각 PC:ABS의 함량비가 약 9:1 및 약 8:2에서 MWCNT의 함량에 따른 전기전도도를 보여주고 있다. 그 결과를 보면 순수한 PC에 MWCNT를 첨가한 복합체의 전기전도도가 순수한 ABS에 MWCNT를 첨가한 복합체의 전기전도도보다 대체적으로 높았다. PC/ABS에 MWCNT가 포함된 복합체의 경우는 각각의 순수한 고분자에

MWCNT가 포함된 경우의 중간 정도의 전기전도도를 나타내었는데, 여기에 SAN-g-MAH가 포함된 경우(실시에 2, 실시에 5)는 포함되지 않은 경우(비교예 4와 비교예 7)에 비하여 전기전도도가 증가하였다.

[0087] 2. 전자파차폐 측정

[0088] 고분자/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 0.05~1.5GHz 범위 내에서, 벡터 네트워크 분석방법(HP 8719E vector network analyzer; VNA)에 의하여 고분자/탄소나노튜브 복합체가 갖는 전자파차폐효과를 측정하고, 그 결과를 도 1과 도 2에 나타내었다.

[0089] 도 1과 도 2는 각각 PC:ABS의 함량비가 약 9:1 및 약 8:2에서 MWCNT가 3 중량% 포함된 폴리머/탄소나노튜브 복합체의 전자파차폐 효율을 나타낸 그래프이다. 표 1과 표 2를 바탕으로 도 1과 도 2를 참조하면 전기전도도의 결과와 같이 순수한 PC에 MWCNT를 첨가한 것이 가장 우수한 전자파 차폐 효율을 보였고 순수한 ABS에 MWCNT를 첨가한 것이 가장 낮은 전자파 차폐 효율을 나타내고 있다. PC와 ABS를 블렌딩하는 과정에 MWCNT를 첨가한 경우는 PC와 ABS의 상용성이 좋지 않기 때문인지 전자파 차폐 효율이 오히려 순수한 ABS에 MWCNT를 첨가한 것보다 낮은 수치를 보여주고 있다. 하지만 SAN-g-MAH를 상용화제로서 첨가한 경우에는 순수한 PC에 MWCNT를 첨가한 복합체의 결과보다는 수치가 작지만 상당히 이에 근접한 전자파 차폐 효율을 나타내었다. 즉 상용화제의 첨가로서 두 고분자의 단점을 보완하는 동시에 우수한 전자파 차폐 효율을 얻을 수 있다.

[0090] 3. 전자투과현미경 관찰

[0091] 고분자/탄소나노튜브 복합체 각각을 80℃에서 12시간 동안 건조한 후, 260℃에서 열간 압착(hot press)을 하여 필름 상태의 시편을 제작한 후, 마이크로 톱을 이용하여 투과전자현미경 시편을 제작하였다. 투과전자현미경 시편 준비 시에 다이아몬드 나이프를 사용하였으며 그 두께는 100nm 정도이다.

[0092] 도 3과 도 4는 비교예 2와 비교예 10에 해당하는 PC/ABS 블렌드의 투과전자현미경(HR-TEM) 사진이고, 도 5와 도 6은 실시에 1과 비교예 3에 해당하는 PC/ABS/MWCNT의 투과전자현미경사진이다. 그리고 도 7과 도 8은 실시에 2와 비교예 4에 해당하는 PC/ABS/MWCNT의 투과전자현미경사진이다.

[0093] 먼저 도 3과 도 4를 참조하면 PC/ABS 블렌드에서 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가한 경우 분산상인 ABS의 직경이 1.3 μ m에서 0.5 μ m로 감소된 것을 확인할 수 있다. 이것으로 SAN-g-MAH이 PC/ABS 블렌드에서 상용화제로의 역할을 하는 것을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 도 5와 도 6, 도 7과 도 8을 보면 PC/ABS 블렌드에 MWCNT를 첨가할 경우 PC/ABS의 함량비가 9:1 및 8:2 경우 모두 SAN-g-MAH를 첨가함으로써 카본나노튜브의 분산성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 PC와 ABS 상호 간의 상용성의 증가를 통해서 MWCNT의 분산성이 증가되었음을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 SAN-g-MAH의 첨가로 인하여 상용성이 증가되는 것을 알 수 있고, 이러한 상용성의 증가가 PC/ABS 블렌드에서 MWCNT의 분산성을 증가시킨다는 것을 알 수 있다.

[0094] 이상의 결과를 종합해보면, 본 발명에 따른 고분자/카본나노튜브 복합체는 PC와 ABS의 블렌드를 통하여 우수한 기계적 강도, 내약품성 및 가공성을 가짐과 동시에 MWCNT의 첨가로 인하여 전기적 특성을 부여함으로써 전자파 차폐의 효과도 가지게 되었다는 것을 알 수 있다. 또한 SAN-g-MAH의 첨가를 통해 PC와 ABS 사이의 상용성을 증가시킴으로써 MWCNT의 분산성을 향상시켜 더 높은 차폐효과를 가질 수 있음을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0095] 도 1 및 도 2는 각각 폴리카보네이트:폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)의 함량비가 약 9:1 및 약 8:2에서 탄소나노튜브가 3 중량% 포함된 폴리머/탄소나노튜브 복합체의 전자파차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0096] 도 3과 도 4는 비교예 2와 비교예 10에 해당하는 폴리카보네이트/폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 블렌드의 투과전자현미경 사진이다.

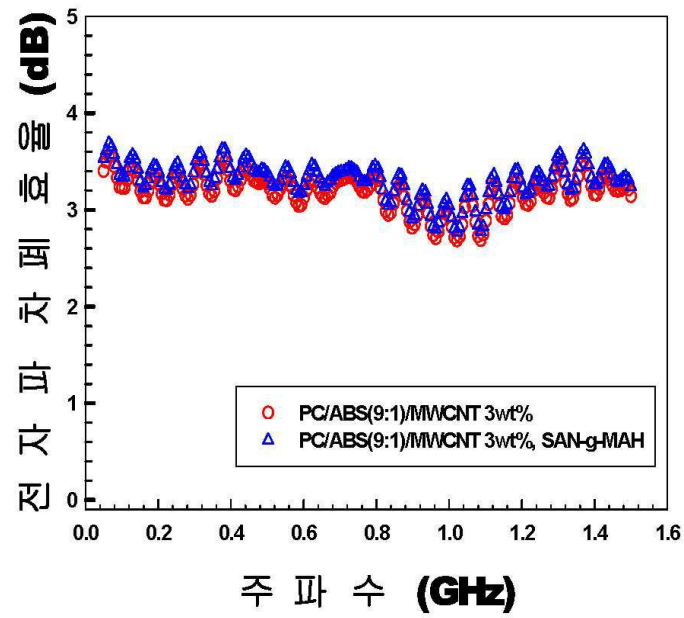
[0097] 도 5와 도 6은 실시에 1과 비교예 3에 해당하는 폴리카보네이트/폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)/카본나노튜브의 투과전자현미경사진이다.

[0098] 도 7과 도 8은 실시에 2와 비교예 4에 해당하는 폴리카보네이트/폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)/카본나

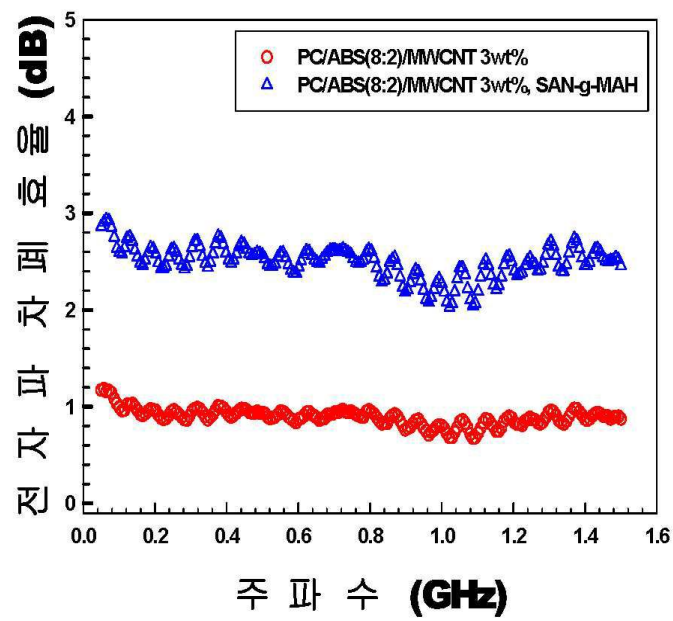
노튜브의 투과전자현미경사진이다.

도면

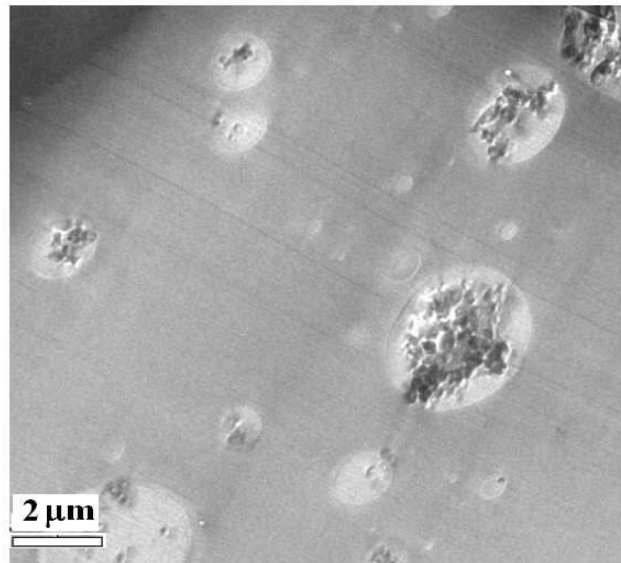
도면1



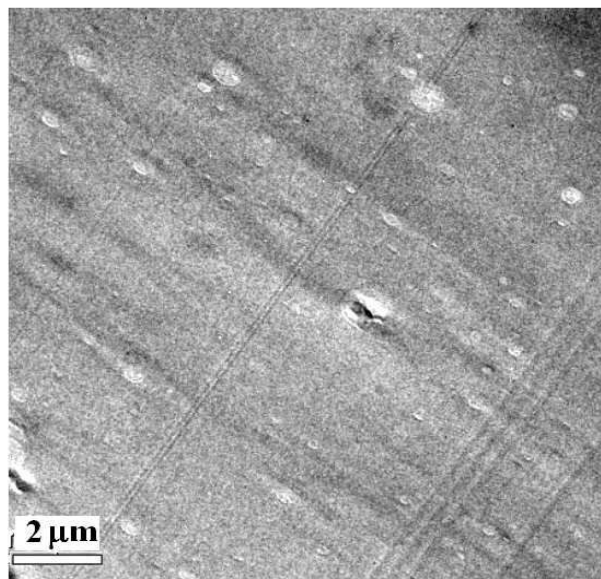
도면2



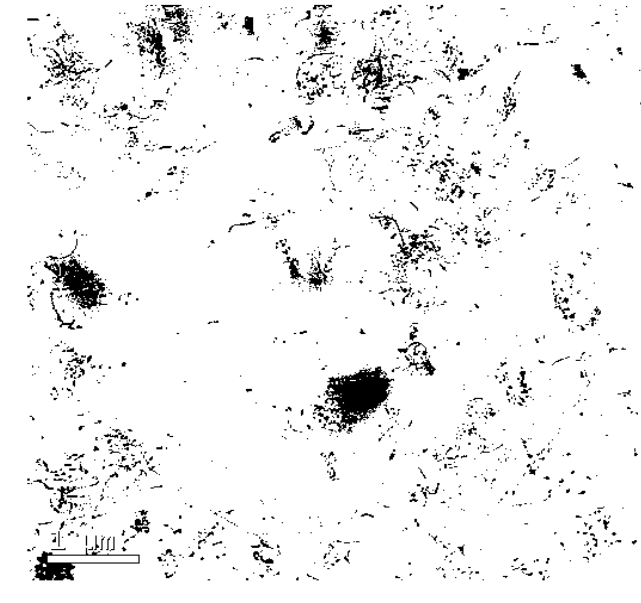
도면3



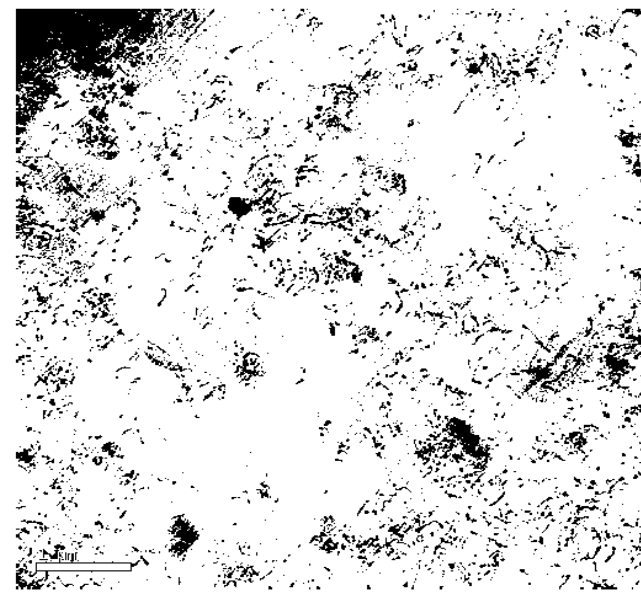
도면4



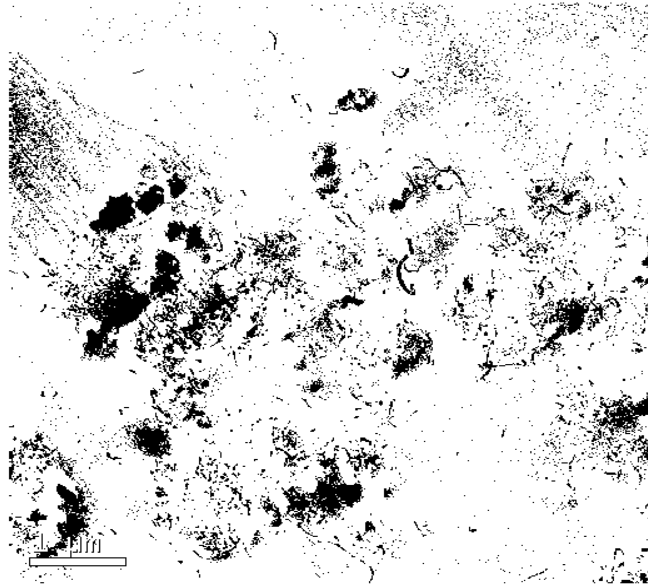
도면5



도면6



도면7



도면8

