



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0086854
(43) 공개일자 2010년08월02일

(51) Int. Cl.

C08K 3/04 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0006294

(22) 출원일자 2009년01월23일

심사청구일자 2009년01월23일

(71) 출원인

주식회사 카본나노텍

경북 포항시 남구 효자동 산32 포항산업과학연구
원 창업보육센터

(72) 발명자

손규용

경상북도 울진군 울진읍 고성리 32

이영민

부산광역시 북구 덕천3동 794-9번지 2통 2반

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

허성원, 서동현, 장기석

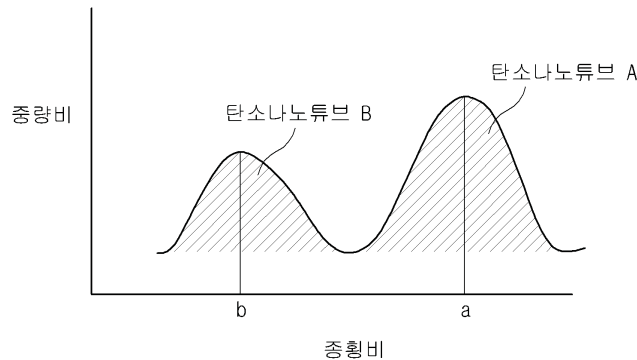
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 고분자 복합재 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합재 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고분자 복합재는 탄소나노튜브를 포함하며, 상기 탄소나노튜브는 종횡비에 대한 종량비의 분포 그래프가 적어도 두 개의 산 모양을 가지는 것을 특징으로 한다. 이에 의해 기계적 물성 및 전기적 특성이 모두 우수한 고분자 복합재가 제공된다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이승엽

경상북도 영덕군 남정면 부흥리 201-16

강홍원

경상북도 포항시 북구 용흥동 366 우방아파트 115
동 101호

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 포함하는 고분자 복합재에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 중형비에 대한 중량비의 분포 그래프가 적어도 두 개의 산 모양을 가지는 고분자 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래프는 두 개의 산 모양을 가지고,

어느 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 중형비는 10 내지 65이고,

다른 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 중형비는 130 내지 10000인 것을 특징으로 하는 고분자 복합재.

청구항 3

제2항에 있어서,

어느 하나의 산에 해당하는 탄소나노튜브는 다른 하나의 산에 해당하는 탄소나노튜브의 0.1배 내지 10배의 중량%를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래프는 두 개의 산 모양을 가지고,

어느 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 중형비는 다른 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 중형비의 2배 내지 1000배인 것을 특징으로 하는 고분자 복합재.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 두 개의 산 모양 중 낮은 중형비의 산에 탄소나노튜브는 표면이 개질되어 있는 것을 특징으로 하는 고분자 복합재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합재.

청구항 7

탄소나노튜브를 포함하는 고분자 복합재에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 중형비가 10 내지 65인 제1탄소나노튜브와 중형비가 130 내지 10000인 제2탄소나노튜브를 포함하며,

상기 탄소나노튜브에서 상기 제1탄소나노튜브와 제2탄소나노튜브는 80중량%이상이며,

상기 제1탄소나노튜브는 상기 제2탄소나노튜브의 0.1 배 내지 10배의 중량%를 가지는 고분자 복합재.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1탄소나노튜브는 표면이 개질되어 있는 것을 특징으로 하는 고분자 복합재.

청구항 9

평균 종횡비가 10 내지 65인 제1탄소나노튜브를 준비하는 단계;

평균 종횡비가 130 내지 10000인 제2탄소나노튜브를 준비하는 단계;

상기 제1탄소나노튜브, 상기 제2탄소나노튜브 및 고분자수지를 용융하여 혼련하는 단계를 포함하며,

혼련 시 상기 제1탄소나노튜브는 상기 제2탄소나노튜브의 0.1 배 내지 10배의 중량%를 가지는 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서

상기 제1탄소나노튜브는 볼밀링 등의 기계적 교반과정을 거쳐 준비되는 것을 특징으로 하는 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서

상기 제1탄소나노튜브의 표면개질은 열처리, 산처리 및 기능화처리 중 적어도 어느 하나의처리를 거쳐 준비되는 것을 특징으로 하는 고분자 복합재의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브의 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성이 알려진 이후 탄소나노튜브를 첨가제로 사용하여 기존 재료, 대표적으로 고분자 수지와 금속의 물성을 높이려는 시도가 많이 진행되고 있다.

[0003] 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 복합재의 전기적 특성을 향상시키기 위해서는 종횡비가 큰 탄소나노튜브를 사용하는 것이 유리하다. 그러나 종횡비가 크면 탄소나노튜브간의 반데르발스 결합력에 의해 탄소나노튜브의 분산성이 저하된다.

[0004] 저하된 분산성은 고분자 복합재의 기계적 물성을 악화시키는데, 이는 탄소나노튜브가 뭉쳐져 있는 부분과 존재하지 않는 부분에 있어 지역간 물성차가 존재하기 때문이다. 동시에 전기적 특성에 있어서도 저항이 큰 부분과 작은 부분이 불규칙하게 생성됨으로 인해 전체적인 복합재의 전기적 활용이 곤란하다.

[0005] 이를 해결하기 위해 탄소나노튜브 표면의 결합을 생성하는 표면 처리 기술이 도입되었다. 그러나, 표면 결합을 생성하는 과정은 탄소나노튜브의 길이를 짧게 하는 과정을 동반하기에 탄소나노튜브의 고유 특성인 높은 종횡비를 저하시킨다. 종횡비가 작은 탄소나노튜브는 나노튜브간 접점을 연결하기 어려워 전기적 네트워크를 형성하기 곤란한 문제가 있다. 반면, 길이가 짧은 탄소나노튜브를 사용하면 고분자와의 상용성은 증가하여 고분자 복합재의 기계적 물성은 향상된다.

[0006] 한편, 고분자 수지 관련 산업계는 압출 후 사출성형 공정을 주로 사용한다. 대량생산에 용이하기 때문이다. 하지만 고분자 복합재를 종방향으로 길게 당기는 과정이 포함되는 사출 공정은 탄소나노튜브를 끊어버리는 결과를 초래한다. 따라서 표면처리된 탄소나노튜브를 사용하는 사출공정에서 탄소나노튜브의 종횡비는 더욱 감소되어 고분자 복합재의 전기적 특성은 더욱 크게 훼손된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 탄소나노튜브를 사용하는 고분자 복합체에 있어, 탄소나노튜브의 분산성이 좋아 기계적 물성이 향상 되면서 탄소나노튜브로 인한 전기적 특성도 우수한 고분자 복합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0008] 상기 본 발명의 목적은 탄소나노튜브를 포함하는 고분자 복합체에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 종횡비에 대한 중량비의 분포 그래프가 적어도 두 개의 산 모양을 가지는 것에 의해 달성된다.
- [0009] 상기 그래프는 두 개의 산 모양을 가지고, 어느 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 종횡비는 10 내지 65이고, 다른 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 종횡비는 130 내지 10000일 수 있다.
- [0010] 어느 하나의 산에 해당하는 탄소나노튜브는 다른 하나의 산에 해당하는 탄소나노튜브의 0.1배 내지 10배의 중량 %를 가질 수 있다.
- [0011] 상기 그래프는 두 개의 산 모양을 가지고, 어느 하나의 산의 꼭지점에 해당하는 종횡비는 다른 하나의 산의 꼭 지점에 해당하는 종횡비의 2배 내지 1000배일 수 있다.
- [0012] 상기 두 개의 산 모양 중 낮은 종횡비의 산에 탄소나노튜브는 표면이 개질되어 있을 수 있다.
- [0013] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나 를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 본 발명의 목적은 탄소나노튜브를 포함하는 고분자 복합체에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 종횡비가 10 내지 65인 제1탄소나노튜브와 종횡비가 130 내지 10000인 제2탄소나노튜브를 포함하며, 상기 탄소나노튜브에서 상기 제1탄소나노튜브와 및 제2탄소나노튜브는 80중량%이상이며, 상기 제1탄소나노튜브는 상기 제2탄소나노튜브 의 0.1 배 내지 10배의 중량%를 가지는 것에 의해서도 달성된다.
- [0015] 상기 제1탄소나노튜브는 표면이 개질되어 있을 수 있다.
- [0016] 상기 본 발명의 목적은 평균 종횡비가 10 내지 65인 제1탄소나노튜브를 준비하는 단계; 평균 종횡비가 130 내 지 10000인 제2탄소나노튜브를 준비하는 단계; 상기 제1탄소나노튜브, 상기 제2탄소나노튜브 및 고분자수지를 용융하여 혼련하는 단계를 포함하며, 혼련 시 상기 제1탄소나노튜브는 상기 제2탄소나노튜브의 0.1 배 내지 10 배의 중량%를 가지는 고분자 복합체의 제조방법에 의하여 달성된다.
- [0017] 상기 제1탄소나노튜브는 볼밀링 등의 기계적 교반과정을 거쳐 준비될 수 있다.
- [0018] 상기 제1탄소나노튜브의 표면개질은 열처리, 산처리 및 기능화처리 중 적어도 어느 하나의처리를 거쳐 준비될 수 있다.

효 과

[0019] 이상의 본 발명에 따르면 기계적 물성과 전기적 특성이 우수한 고분자 복합체 및 그 제조방법이 제공된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명에 따른 고분자 복합체는 도 1과 같이 종횡비가 큰 탄소나노튜브(이하 탄소나노튜브A, 제2탄소나노튜브 브)와 종횡비가 작은 탄소나노튜브(이하 탄소나노튜브 B, 제1탄소나노튜브)를 함께 사용한다.
- [0021] 이에 의해 종횡비가 작은 탄소나노튜브 B의 우수한 분산성 및 종횡비가 큰 탄소나노튜브 A의 전기적 특성이 동 시에 발현된다.
- [0022] 따라서 도 2와 같이 사출공정을 거쳐도 탄소나노튜브의 파열을 방지할 수 있어 사출 이전의 전기적 네트워크를 유지할 수 있다. 전기적 네트워크는 도 3과 같이 주로 종횡비가 큰 탄소나노튜브를 중심으로 이루어진다. 도 3 에서 점으로 표시한 부분은 전기적 접점이 이루어지는 위치이다.
- [0023] 탄소나노튜브 A 및 탄소나노튜브 B는 각각 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나를 포함하여 이루어 질 수 있다.

- [0024] 탄소나노튜브 B는 중형비가 큰 탄소나노튜브를 표면개질하고 불밀링 등의 기계적 교반처리를 함으로써 얻을 수도 있다. 특히 탄소나노튜브 B는 탄소나노튜브 A로부터 얻어질 수도 있다. 표면개질의 방법은 통상의 산처리, 열처리 방법 그리고 카르복실기나 아민기, 실란기 등의 작용기를 붙이는 기능화 처리를 포함할 수 있다.
- [0025] 일실시예에서 고분자 복합재 내에 포함되어 있는 탄소나노튜브를 중형비에 따른 중량비로 나타내면 도 4와 같은 분포 그래프를 얻을 수 있다.
- [0026] 도 4에서 어떤 특정한 중형비에 해당하는 중량비는 전체 탄소나노튜브에서 그 중형비에 해당하는 탄소나노튜브가 차지하는 중량비를 나타낸다.
- [0027] 도 4의 그래프를 보면 2개의 산이 있다. 비교적 높은 중형비를 가지며 중형비 a에서 꼭지점을 가지는 산은 탄소나노튜브 A에 해당한다. 비교적 낮은 중형비를 가지며 중형비 b에서 꼭지점을 가지는 산은 탄소나노튜브 B에 해당한다.
- [0028] 중형비 a/중형비 b는 2 내지 1000일 수 있다. 구체적으로, 중형비 a는 130 내지 1000 또는 130 내지 10000이며, 중형비 b는 10 내지 65일 수 있다.
- [0029] 다른 실시예에서 탄소나노튜브 A의 중형비는 130 내지 1000 또는 130 내지 10000일 수 있으며, 탄소나노튜브 B의 중형비는 10 내지 65일 수 있다. 또 다른 실시예에서 탄소나노튜브 A의 평균중형비는 130 내지 1000 또는 130 내지 10000이고, 탄소나노튜브 B의 평균중형비는 10 내지 65일 수 있다. 본 발명에서 평균중형비는 무게평균이 아닌 수평균 중형비이다.
- [0030] 탄소나노튜브A가 너무 길면 불균일한 분산에 따른 기계적 물성 저하가 나타날 수 있으며, 반면, 탄소나노튜브 B가 너무 짧으면 전기적 네트워크 형성을 위해 탄소나노튜브의 총합량이 과도하게 높아져야 하는 문제가 발생한다.
- [0031] 중형비-중량비의 그래프는 다양하게 변형될 수 있는데, 산 모양을 이루는 탄소나노튜브 A 및 탄소나노튜브 B는 전체 탄소나노튜브의 80중량%이상 100중량%일 수 있다. 중형비-중량비 그래프에서 서로 구별되는 산이 2개 이상 있다면 본 발명에 해당하며, 각 산에는 솔더가 형성되어 있을 수도 있다. 중형비-중량비 그래프에서 서로 구별되는 산이 2개 이상 있다는 것은 제조과정에서 서로 구별되는 중형비를 가지는 탄소나노튜브를 2종류 이상 사용한 것을 의미한다.
- [0032] 두 탄소나노튜브의 상대량은 탄소나노튜브의 성상에 따라 달라진다. 그러나 탄소나노튜브A가 너무 많으면 복합재 내 탄소나노튜브의 불균일한 분산에 따른 기계적 물성 저하가 나타날 수 있다. 반면, 탄소나노튜브 B가 너무 많으면 전기적 네트워크 형성을 위해 탄소나노튜브의 총합량이 과도하게 높아져야 하는 문제가 발생한다.
- [0033] 그러나 탄소나노튜브 A와 탄소나노튜브 B의 중량비는 탄소나노튜브 고유의 성상에 따라, 또한 기계적 물성 및 전기적 특성 중 어느 것을 우선시할 것인가 등에 따라 당업자에 의하여 용이하게 결정될 수 있으므로, 특별히 제한되지 않는다. 탄소나노튜브 A/탄소나노튜브 B의 중량비는 0.1 내지 10일 수 있다.
- [0034] 한편, 이상 설명한 탄소나노튜브의 중형비-중량비 그래프는 다양한 형태를 가질 수 있다. 도 5를 보면 그래프는 3개의 산을 가지고 있으며, 도 6을 보면 그래프는 탄소나노튜브 B가 탄소나노튜브 A보다 큰 중량비를 가지고 있으며, 산 간의 구분이 도 4보다 분명하지 않다.
- [0035] 이하 고분자 복합재의 제조방법을 설명한다.
- [0036] 먼저, 중형비가 큰 탄소나노튜브 A 및 중형비가 작은 탄소나노튜브 B를 준비한다. 탄소나노튜브 A의 평균 중형비는 130 내지 10000이고, 탄소나노튜브 B의 평균 중형비는 10 내지 65일 수 있다.
- [0037] 이후 탄소나노튜브 A, 탄소나노튜브 B 및 고분자 수지를 용융하여 혼합시킨다.
- [0038] 탄소나노튜브와 고분자 수지의 혼합과정은, 예를 들면, 인텐시브 인터널 믹서(intensive internal mixer), 압출기(extruder)와 같은 통상적인 혼합장치를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0039] 탄소나노튜브와 고분자의 혼합과정에 있어, 탄소나노튜브의 총합량은 작을수록 바람직하다. 그러나 총합량이 너무 적으면 제조된 복합재의 전기적 물성이 불충분할 수 있고, 너무 크면 복합재의 기계적 물성의 저하를 초래할 수 있다. 탄소나노튜브의 함량은 0.1~20중량%일 수 있으며, 바람직하게는 0.1~10중량%일 수 있다. 이때 고분자는 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌 옥사이드, 액정 폴리머, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리비닐화 불소 또는 폴리올레핀을 포함하며 상기 폴리머가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0040] 이하 본 발명을 실험결과를 통해 상세히 설명한다.

[0041] 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2

[0042] 삼양사의 폴리카보네이트 3017PJ를 기재로 하고, 평균 중형비가 150인 탄소나노튜브 A와 평균 중형비가 50인 표면개질된 탄소나노튜브 B의 상대 중량비를 달리하여 실험하였다.

[0043] 탄소나노튜브와 고분자 수지의 혼합과정은 압출기(twin screw extruder)를 사용하였으며, 압출과정에서 180?로 가열하여 만들어진 펠렛을 150?, 3000 psi 하에서 2.4mm 두께의 시편으로 사출성형함으로써, 고강도 전기전도성 복합재를 제조하였다.

[0044] 각 실험의 조성은 표1에 요약하였으며, 탄소나노튜브의 총합량은 복합재의 3중량% 였으며, [표1]의 조성비는 사용된 탄소나노튜브의 중량비를 나타낸 것이다.

[0045] [표 1]

구분	조성비	
	탄소나노튜브 A	탄소나노튜브 B
실시예 1	7	3
실시예 2	5	5
실시예 3	3	7
비교예 1	10	0
비교예 2	0	10

[0047] 물성평가

[0048] 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻은 고분자 복합재에 대하여 전기전도도, 인장강도, 충격강도를 평가하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 전기전도도는 4점 탐침법에 의하여 측정하였고, 인장강도는 ASTM D638, 충격강도는 ASTM D256에 의하여 측정되었다.

[0049] [표 2]

구분	표면저항 [Ω/cm^2]	인장강도 [kgf/cm^2]	충격강도 [$\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$]
실시예1	10^4	510	7.50
실시예2	10^5	570	8.10
실시예3	10^8	610	9.05
비교예1	10^7	90	4.10
비교예2	10^{10}	650	9.18

[0051] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 고분자 복합재는 $10^4 \sim 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 의 비교적 낮은 표면저항을 가지는데, 이러한 수치는 전자파차폐 및 정전기방지를 위한 요구치를 충분히 만족시킬 정도의 표면저항을 가지고 있다.

[0052] 중형비가 다른 두 가지 탄소나노튜브를 함께 사용한 실시예 1 내지 실시예 3의 고분자 복합재는 표면저항이 작은 값을 갖고 우수한 기계적 물성을 나타내고 있다.

[0053] 탄소나노튜브 A만을 사용한 비교예 1의 고분자 복합재와 중형비가 작고 표면개질된 탄소나노튜브 B를 사용한 비교예 2를 살펴보면 다음과 같다.

[0054] 비교예 1은 상대적으로 전기전도도가 우수하지만 인장강도와 충격강도 등 기계적 물성은 열악한 것으로 나타났다. 이는 중형비가 작은 탄소나노튜브에 비해 중형비가 큰 탄소나노튜브의 전기적 네트워크 형성이 용이하나, 낮은 분산성으로 인해 기계적 물성이 저하된 것으로 추정된다.

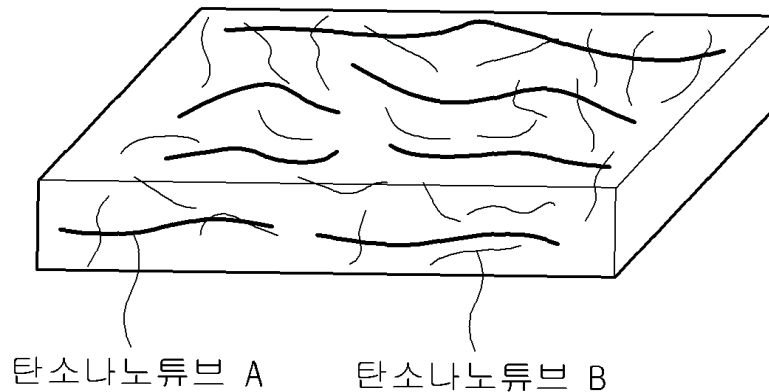
- [0055] 이에 반해 비교예 2는 중형비가 작고 표면개질된 탄소나노튜브가 복합재에서 높은 분산성을 보임과 동시에 향상된 고분자와의 상용성에 의해 우수한 기계적 물성을 보이나, 전기적 네트워크를 형성하기에는 부적합함을 보여준다.
- [0056] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 중형비가 다른 탄소나노튜브를 이용함으로써 기계적 물성까지 향상시킨 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합재를 제조할 수 있는 효과가 있으며, 이는 압출 및 사출 공정을 거쳐 탄소나노튜브 A의 중형비가 다소 감소되어도 마찬가지로 효과가 예상된다.
- [0057] 또한, 본 발명은 중형비가 작은 탄소나노튜브가 복합재 내에서 거시적으로 고르게 분산되기에 기계적 물성의 균질성을 가져올 수 있다는 점과 표면처리된 탄소나노튜브가 고분자 수지와의 상용성이 증대되기에 기계적 물성의 증대를 가져올 수 있다는 점에서 고분자 복합재의 기계적 물성을 균일하게 향상시킬 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명은 고분자 수지 내 탄소나노튜브의 균일한 분산을 위한 혼합과정을 단축시킬 수 있어 이에 필요한 공정비용을 줄일 수 있는 효과가 있다. 또한 서로 다른 중형비의 탄소나노튜브를 사용함으로써 고분자 수지 내 탄소나노튜브의 미시적, 거시적 분산성을 높일 수 있는 효과가 있다.
- [0059] 또한, 본 발명은 탄소나노튜브의 중형비가 작을 때는 전기적 네트워크 형성을 위해 필요한 탄소나노튜브의 함량이 증대하나, 서로 다른 중형비의 탄소나노튜브를 사용함으로써 적은 양의 탄소나노튜브 만으로 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있는 기술적, 경제적 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 이용한 고분자 복합재 개념도이고,
- [0061] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합재의 개념도로서 사출공정 이전과 이후의 모습이고,
- [0062] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합재에서 전기적 연결을 설명하기 위한 도면이고,
- [0063] 도 4 내지 도 6은 본 발명에 따른 고분자 복합재에서 탄소나노튜브의 중형비-중량비를 나타낸 그래프이다.

도면

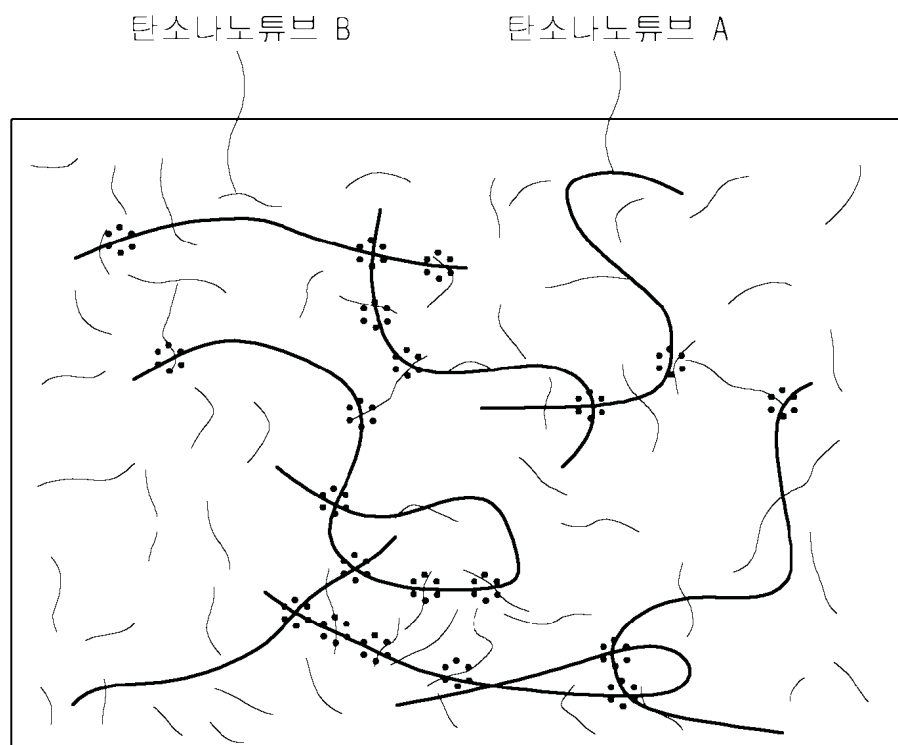
도면1



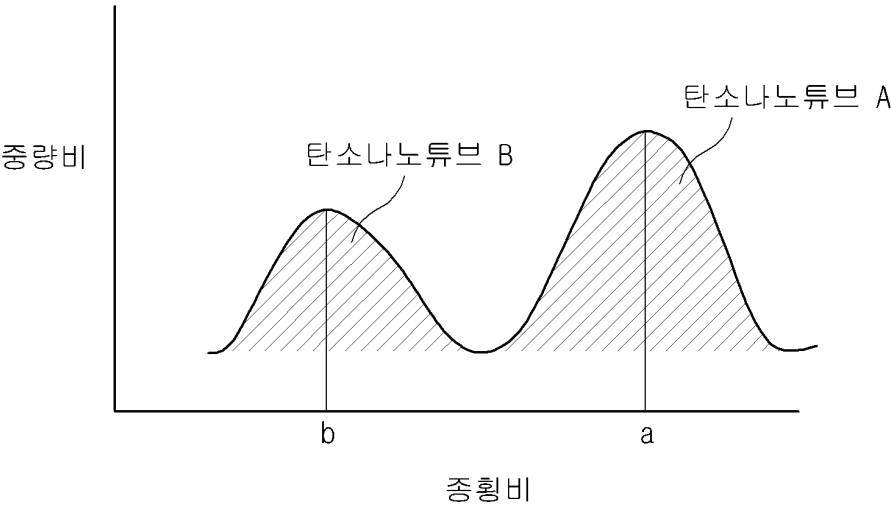
도면2



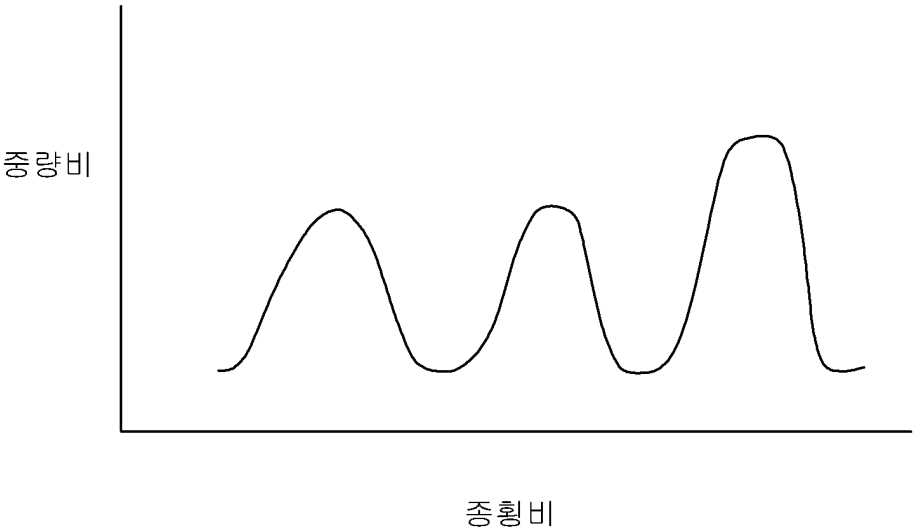
도면3



도면4



도면5



도면6

