



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월29일
 (11) 등록번호 10-1741327
 (24) 등록일자 2017년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08K 3/04 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
 C08J 5/04 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
 C08L 101/12 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08K 3/04 (2013.01)
 C01B 31/022 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0122706
 (22) 출원일자 2015년08월31일
 심사청구일자 2015년08월31일
 (65) 공개번호 10-2016-0026805
 (43) 공개일자 2016년03월09일
 (30) 우선권주장
 1020140113752 2014년08월29일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003238816 A*
 JP2008285789 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
최연식
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이수민
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김애라

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 조성호

(54) 발명의 명칭 **기계적 물성이 개선된 복합재 및 이를 함유하는 성형품**

(57) 요약

열가소성 수지; 다중벽 탄소나노튜브; 및 보강재;를 포함하는 수지 조성물을 가공하여 얻어지는 복합재로서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경이 10 nm 이상이며, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 그래핀이 10 층 이상이고, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 Id/Ig 비율이 1 이하이며, 상기 복합재 내에 잔존하는 탄소나노튜브의 길이 잔존율이 40% 이상의 값을 갖는 복합재가 제공된다.

상기 열가소성 수지 함유 복합재는 전도성의 저하 없이 기계적 물성이 개선되므로 각종 성형품으로 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/04 (2013.01)

C08K 7/00 (2013.01)

C08L 101/12 (2013.01)

(72) 발명자

윤창훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최기대

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 수지;

다중벽 탄소나노튜브; 및

보강재;를 포함하는 수지 조성물을 가공하여 얻어지는 복합체로서,

상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경이 10 nm 내지 30nm이며,

상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 그래핀이 10층 내지 50층이고,

상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 Id/Ig 비율이 0.6 이상 1 이하이며,

상기 복합체 내에 잔존하는 탄소나노튜브는 하기 수학적 식 1로 정의되는 길이 잔존율이 40% 내지 99%의 값을 가지며,

상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 평균 길이가 800 nm 내지 1,000 μm 이며,

상기 복합체 내에 잔존하는 다중벽 탄소나노튜브의 평균 길이가 0.5 μm 내지 50 μm 인 복합체:

<수학적 식 1>

길이 잔존율(%) = (복합체 내에 잔존하는 CNT 중 길이가 500nm 이상인 CNT의 함량)/(복합체 내 CNT의 함량) X 100.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합체의 인장 강도가 83 MPa 이상인 것인 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합체의 인장 탄성율이 3.3 GPa 이상인 것인 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합체의 표면고유저항이 1.0×10^9 이하인 것인 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브가 다발형 또는 비번들형인 것인 복합재.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 상기 다중벽 탄소나노튜브 함량이 0.1 내지 10중량부인 것인 복합재.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 보강재가 섬유상 구조를 갖는 것인 복합재.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 보강재가 탄소 섬유, 유리 섬유, 분쇄된 유리 섬유, 아라미드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 세라믹 섬유, 아스베스토 섬유, 석고 섬유 및 금속 섬유 중 하나 이상인 것인 복합재.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 보강재의 함량이 상기 열가소성 수지 100중량부를 기준으로 0.1 내지 50중량부인 것인 복합재.

청구항 15

제1항에 있어서,

탄소계 전도성 첨가제를 더 포함하는 복합재.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 탄소계 전도성 첨가제가 카본블랙, 그래핀, 풀러렌 및 탄소나노섬유 중 하나 이상인 것인 복합재.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 탄소계 전도성 첨가제의 함량이 상기 열가소성 수지 100중량부를 기준으로 0.1 내지 30중량부인 것인 복합재.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 가공 공정이 압출 공정인 것인 복합재.

청구항 19

제1항에 따른 복합재를 가공하여 얻어지는 성형품.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 가공 공정이 압출공정, 사출공정, 또는 이들의 조합 공정인 것인 성형품.

청구항 21

제19항에 있어서,

대전 차폐체, 전기/전자 제품 하우징 또는 전기/전자 부품인 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 물성이 개선된 복합재 및 이를 함유하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지, 특히 기계적 특성, 내열성이 우수한 고성능 플라스틱은 다양한 용도에서 사용되고 있다. 예를 들면, 폴리아미드 수지나 폴리에스테르 수지는 기계적 특성과 인성의 밸런스가 우수하므로 사출 성형용을 중심으로 각종 전기/전자 부품, 기계 부품 및 자동차 부품 등의 용도에 사용되며, 폴리에스테르 수지 중에서도 폴리부틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌테레프탈레이트는 성형성, 내열성, 기계적 성질 및 내약품성이 우수하여 자동차나 전기/전자 기기의 커넥터, 릴레이, 스위치 등의 공업용 성형품의 재료로서 널리 사용되고 있다. 또한 폴리카보네이트 수지 등의 비결성성 수지는 투명성이나 치수 안정성이 우수하여 다양한 광학 재료, 전기 기기, OA 기기 및 자동차 등의 각 부품을 비롯하여 다양한 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 그러나 전기전자 부품에서는 부품의 오작동 및 오염방지를 위하여, 정전기 방지, 먼지 오염 방지 등과 같은 대전 방지성이 요구되고 있으며, 자동차 연료 펌프 부품에서도 도전성이 요구되는 등 기존의 물성에 전기 전도성 (Electrical Conductivity)이 추가적으로 요구되고 있다.

[0004] 이와 같은 전기 전도성의 부여를 위해 기존에는 계면활성제, 금속분말, 금속섬유 등을 첨가하고 있다. 그러나 이들 성분은 도전성이 낮거나, 기계적 강도를 약화시키는 등의 물성을 저하시키게 된다.

[0005] 도전성 카본블랙이 상기 수지에 도전성을 부여하는 재료로서 흔히 사용되나 높은 전기전도도를 달성하기 위해서는 많은 양의 카본 블랙이 첨가될 필요가 있으며, 용융 혼합 과정에서 카본 블랙의 구조가 분해되기도 한다. 그 결과로 인하여 수지의 가공성이 악화되고, 또한 열안정성 및 물성이 현저하게 저하되는 문제를 야기한다.

[0006] 이에 도전성 충전재의 첨가량을 줄이면서도 전도성을 향상시키고자 도전성 카본 블랙을 대신하여 탄소나노튜브를 첨가한 탄소나노튜브-수지 복합재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 우수한 전도성을 가지면서도 기계적 물성이 개선된 복합재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 우수한 전도성을 가지면서도 기계적 물성이 개선된 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0010] 열가소성 수지;

[0011] 다중벽 탄소나노튜브; 및

[0012] 보강재;를 포함하는 수지 조성물을 가공하여 얻어지는 복합재로서,

[0013] 상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경이 10 nm 이상이며,

[0014] 상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 그래핀이 10층 이상 이상이고,

- [0015] 상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 Id/Ig 비율이 1 이하의 값을 가지며,
- [0016] 상기 복합재 내에 잔존하는 탄소나노튜브는 하기 수학적 식 1로 정의되는 길이 잔존율이 40% 이상인 것인 복합재를 제공한다:
- [0017] <수학적 식 1>
- [0018] 길이 잔존율(%) = (복합재 내에 잔존하는 CNT 중 길이가 500nm 이상인 CNT의 함량)/(복합재내 CNT의 함량) X 100.
- [0019] 상기 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 상기 복합재를 포함하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 일 태양에 따른 복합재는 다중벽 탄소나노튜브 및 보강재를 포함하는 열가소성 수지를 압출 가공하여 얻어지며, 원료인 상기 다중벽 탄소나노튜브는 소정 범위의 평균 직경 및 그래핀 벽수를 가짐에 따라 가공 결과물인 상기 복합재의 전도성 및 기계적 물성을 개선하게 된다. 아울러 상기 탄소나노튜브가 낮은 범위의 Id/Ig 값을 가짐에 따라 압출 공정에서 분해되는 정도가 적어 결과물에 잔존하는 탄소나노튜브의 평균 길이가 증가되므로 열가소성 수지의 물성 변화를 억제하면서도 개선된 전도성을 나타내게 된다. 따라서 상기 복합재를 성형하여 얻어지는 성형품은 도전성 및 기계적 물성이 요구되는 다양한 부품에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0022] 일구현예에 따른 복합재는 열가소성 수지; 다중벽 탄소나노튜브; 및 보강재;를 포함하는 수지 조성물을 가공하여 얻어지는 복합재로서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경은 10 nm 이상이며, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 그래핀은 10층 이상의 범위를 가지며, 상기 가공 전 다중벽 탄소나노튜브의 Id/Ig 비율은 1 이하의 값을 가질 수 있다. 상기 복합재 내에 잔존하는 탄소나노튜브의 길이 잔존율은 40% 이상의 값을 갖는 복합재를 제공한다.
- [0023] 상기 길이 잔존율은 하기 수학적 식 1에 따라 정의할 수 있다:
- [0024] [수학적 식 1]
- [0025] 길이 잔존율(%) = (복합재 내에 잔존하는 CNT 중 길이가 500nm 이상인 CNT의 함량)/(복합재 내 CNT의 함량) X 100.
- [0026] 열가소성 수지에 탄소나노튜브 및 보강재를 가하여 기계적 물성 및 전도성을 향상시킴에 있어서는 가공 공정에서 발생하는 열가소성 수지 고유의 기계적 특성 및 상기 탄소나노튜브와 보강재의 물성 저하가 최소화되어야 한다. 그러나 압출 가공 등의 공정이 고온 및 고압을 필요로 하므로 이와 같은 과정에서 상기 원료 성분들이 뭉개지거나 절단되어 기계적 물성의 저하가 일어나게 된다.
- [0027] 본 발명에서는 이와 같은 공정상의 물성 저하가 최소화되면서도 원료 성분들 고유 특성의 저하를 최소화시켜 목적하는 전도성 및 기계적 물성 범위를 달성할 수 있는 복합재를 제공하며, 이를 위해 원료로 사용되는 상기 다중벽 탄소나노튜브의 평균 직경 및 벽수(wall number)가 소정 범위를 갖도록 할 수 있다. 그에 따라 복합재 내에 잔존하는 탄소나노튜브의 절단 등이 억제되어 길이 잔존율이 증가하게 된다.
- [0028] 상기 복합재에서 I_D/I_G 비율은 탄소나노튜브의 라만스펙트럼에서 D 피크(D 밴드) 및 G 피크(G 밴드)의 강도에 대한 상대적인 비율을 나타낸다. 일반적으로 탄소나노튜브의 라만스펙트럼은 그래파이트성 sp² 결합의 두 주요 피크, 즉 1,100 내지 1,400cm⁻¹의 높은 피크와 1,500 내지 1,700cm⁻¹의 낮은 피크로 구분된다. 1,300cm⁻¹ 근처, 예를 들어 1,350cm⁻¹의 첫 번째 피크(D-밴드)는 탄소 입자의 존재와 불완전하고 무질서한 벽의 특성을 나타내며, 1,600cm⁻¹, 예를 들어 1580cm⁻¹ 근처의 두 번째 피크(G-밴드)는 탄소-탄소 결합(C-C)의 연속 형태를 나타내는 것으로 이는 탄소나노튜브의 결정성 그래파이트 층의 특성을 나타낸다. 상기 파장값은 스펙트럼 측정에 사용된 레

이저의 파장에 따라 다소 달라질 수 있다.

- [0029] 상기 D-밴드 피크 및 G-밴드 피크의 강도 비율(Id/Ig)로 탄소나노튜브의 무질서 또는 결함 정도를 평가할 수 있는데, 이 비율이 높으면 무질서 또는 결함이 많은 것으로 평가할 수 있으며, 이 비율이 낮으면 상기 탄소나노튜브의 결함이 적고 결정화도가 높다고 평가할 수 있다. 여기서 말하는 결함이란 탄소나노튜브를 구성하는 탄소간 결합에, 불순물로서 불필요한 원자가 침입하거나, 필요한 탄소 원자가 부족하거나, 또 어긋남이 발생하거나 하는 등에 의해 발생한 탄소나노튜브 배열의 불완전한 부분, 예를 들어 격자 결함(lattice defect)을 의미하며, 이로 인해 상기 결함 부분은 외부 자극에 의해 절단이 용이하게 발생하게 된다.
- [0030] 상기 D-밴드 피크 및 G-밴드 피크의 강도는 예를 들어 라만 스펙트럼에서 X축 중심치의 높이 또는 피크 하단의 면적으로 정의할 수 있으며, 측정의 용이성을 고려하여 X축 중심치의 높이 값을 채택할 수 있다.
- [0031] 일구현예에 따르면, 원료로 사용되는 탄소나노튜브의 Id/Ig을 0.01 내지 1.0의 범위, 예를 들어 0.01 내지 0.7, 또는 0.01 내지 0.5의 범위로 한정함으로써, 결과물인 복합재 내에 잔존하는 탄소나노튜브의 평균길이를 보다 개선할 수 있다. 이와 같이 개선된 평균길이는 하기 수학적 식 1의 길이 잔존율로 표시할 수 있다.
- [0032] [수학적 식 1]
- [0033]
$$\text{길이 잔존율(\%)} = (\text{복합재 내에 잔존하는 CNT 중 길이가 500nm 이상인 CNT의 함량}) / (\text{복합재 내 CNT의 함량}) \times 100$$
- [0034] 상기 길이 잔존율이 클 경우 보다 적은 함량의 탄소나노튜브만으로 열가소성 수지의 전도성을 증가시킬 수 있으므로 상기 수지 물성의 유지에 보다 유리하다.
- [0035] 본 발명에서는 상기 열가소성 수지에 첨가되는 탄소나노튜브가 소정 직경 범위 및 소정 층수를 가지면서, 동시에 Id/Ig 값을 소정 범위로 제한하여 결함이 적고 단단한 탄소나노튜브를 선택적으로 사용함으로써 이를 압출 등의 공정에서 가공하더라도 절단되는 함량을 감소시킬 수 있게 된다. 즉 가공 과정에서 발생하는 외부 자극에 의해 절단되는 탄소나노튜브의 함량이 감소하므로 상기 길이 잔존율이 보다 증가할 수 있게 된다.
- [0036] 이와 같이 상기 길이 잔존율이 증가하면 상기 열가소성 수지의 전도성을 개선하는데 보다 유리한 구조에 해당한다. 상기 탄소나노튜브는 열가소성 수지의 매트릭스 내에서 네트워크 구조를 가지게 되는 바, 결과물 내에 잔존하는 길이가 보다 긴 탄소나노튜브는 이와 같은 네트워크의 형성에서 보다 유리하며, 그 결과 네트워크간 접촉의 빈도가 감소하므로 접촉 저항값이 줄어들어 전도성 증가에 보다 기여하게 된다.
- [0037] 일구현예에 따르면 상기 카본나노튜브의 길이 잔존율로서는 40% 이상, 예를 들어 40% 내지 99%, 혹은 40% 내지 90%, 또는 45% 내지 90%의 범위를 들 수 있다. 이와 같은 범위에서 결과물인 복합재의 전도성을 개선하면서 기계적 물성의 저하를 억제하고 동시에 가공성 등을 유지할 수 있게 된다.
- [0038] 본 발명에 사용되는 탄소나노튜브는 탄소 동소체의 일종으로 탄소 원자들이 육각형 벌집 형태로 결합되어 튜브 형태를 이루고 있으며, 그 직경이 나노미터 수준으로 극히 작은 영역의 물질을 칭한다.
- [0039] 이와 같은 탄소나노튜브는 그래핀 면이 나노미터 수준의 직경으로 둥글게 말린 형태이며, 이 그래핀 면이 말리는 각도와 형태에 따라서 특성이 서로 다른 다양한 구조를 가질 수 있다. 이 그래핀 면으로 이루어진 벽(Wall)의 개수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube:SWCNT) 또는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube:MWCNT)로 구분할 수 있다.
- [0040] 상기 다중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브와 비교하여 복합재 형성 공정에서 절단 등의 손상이 덜 발생하여 가공 후 잔존하는 길이가 더 길어지므로, 가공 결과물인 복합재의 기계적 강도 및 전기 전도도 향상에 보다 더 기여할 수 있게 된다.
- [0041] 일구현예에 따르면, 본 발명에 따른 복합재 형성시 사용되는 다중벽 탄소나노튜브는 벽을 구성하는 그래핀 면이 10층 이상이며, 예를 들어 10층 내지 50층 또는 10층 내지 30층의 범위를 가질 수 있다. 그래핀 면이 약 10층 이상인 상기 다중벽 탄소나노튜브는 복합재 형성시 기계적 강도를 보다 개선할 수 있게 된다.
- [0042] 또한, 일구현예에 따르면, 상기 본 발명에 따른 복합재 형성시 원료로서 사용되는 다중벽 탄소나노튜브는 약 10 nm 이상, 예를 들면 약 10 nm 내지 약 30nm 범위의 평균 직경을 가질 수 있다. 이와 같은 범위의 평균 직경을 갖는 다중벽 탄소나노튜브는 압출 가공 등의 가공을 거치더라도 잔존길이의 감소가 억제되므로 결과물인 복합재의 기계적 강도 및 전기 전도도의 저하를 방지할 수 있게 된다.

- [0043] 일구현예에 따르면, 원료로서 사용되는 상기 다중벽 탄소나노튜브는 그 평균 길이가 대략 500 nm 이상, 예를 들어 800 nm 내지 1,000 μm , 또는 800 nm 내지 300 μm 의 범위를 가질 수 있다. 이와 같은 범위의 평균 길이를 갖는 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 함유 복합재의 전도성을 개선하는데 보다 유리한 구조에 해당한다.
- [0044] 일구현예에 따르면, 상기 열가소성 수지 함유 복합재에 잔존하는 다중벽 카본나노튜브의 평균 길이는 0.5 μm 이상, 또는 0.6 μm 이상, 또는 0.7 μm 이상일 수 있으며, 50 μm 이하 또는 30 μm 이하, 또는 10 μm 이하일 수 있다.
- [0045] 상술한 바와 같은 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 100중량부에 대하여 약 0.1 내지 약 10중량부, 또는 약 0.1 내지 5중량부의 함량으로 사용될 수 있으며, 이 함량 내에서 상기 열가소성 수지의 고유한 기계적 물성의 저하를 최소화시키면서 전도도 등을 개선할 수 있게 된다.
- [0046] 상기 다중벽 탄소나노튜브는 다발형 또는 비번들형을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 사용하는 용어 '다발(bundle)'이란 달리 언급되지 않는 한, 복수개의 탄소나노튜브가 나란하게 배열 또는 뒤엉켜 있는, 번들(bundle) 혹은 로프(rope) 형태를 지칭한다. '비번들(non-bundle 또는 entangled) 타입'이란 이와 같은 다발 혹은 로프 형태와 같은 일정한 형상이 없는 형태를 의미한다.
- [0048] 이와 같은 다발 형태의 다중벽 탄소나노튜브는 기본적으로 복수개의 다중벽 탄소나노튜브 가닥이 서로 모여 다발을 이루고 있는 형상을 가질 수 있으며, 이들 복수개의 가닥은 직선형, 곡선형 또는 이들이 혼합되어 있는 형태를 갖는다. 또한 상기 다발 형태의 탄소나노튜브 또한 선형, 곡선형 또는 이들의 혼합 형태를 가질 수 있다.
- [0049] 일구현예에 따르면, 상기 열가소성 수지 함유 복합재의 제조시 사용되는 다발 형태의 탄소나노튜브는 비교적 높은 값의 벌크 밀도를 가지며, 이는 상기 복합재의 전도성 개선에 보다 유리할 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 벌크 밀도는 80 내지 250 kg/m^3 , 예를 들어 100 내지 220 kg/m^3 의 범위를 가질 수 있다.
- [0050] 일구현예에 따르면, 상기 복합재 형성시 사용되는 보강재는 섬유 형상을 갖는 물질을 사용할 수 있다. 이와 같은 섬유 형상의 보강재는 상기 열가소성 수지의 매트릭스 내에 포함되어 네트워크 구조를 형성할 수 있으며, 아울러 상기 다중벽 카본나노튜브의 구조체와도 엮인 구조를 가질 수 있으므로 상기 가공 결과물인 복합재의 기계적 강도를 개선할 수 있게 된다.
- [0051] 이와 같은 섬유 형상의 보강재로서는 섬유 형상을 갖는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있으며, 탄소 섬유, 유리 섬유, 분쇄된 유리 섬유, 아라미드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 세라믹 섬유, 아스베스토 섬유, 석고 섬유, 금속 섬유 등을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 탄소 섬유는 카본 계열 또는 그래파이트 계열이 사용될 수 있으며, 상기 카본 계열에 속하는 탄소섬유로는 구체적으로, 카본분말, 카본미립자, 카본블랙, 카본파이버 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로, 약 5 내지 약 15 μm 의 직경과 약 100 내지 약 900 μm 의 길이를 가진 침상 탄소섬유를 사용하는 것이 바람직하며, 종횡비(높이대 길이의 비 L/H)는 250 내지 1,600인 탄소섬유를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 섬유형상의 보강재인 유리섬유는 상업적으로 사용되는 통상적인 것으로서, 직경이 약 8 내지 약 20 μm 이고, 길이가 약 1.5 내지 8 mm인 유리섬유를 사용할 수 있다. 유리섬유의 직경이 상기 범위를 가지는 경우 우수한 충격 보강의 효과를 얻을 수 있다. 또한 유리섬유의 길이가 상기 범위를 가지는 경우 압출기 또는 사출기에 투입하는 것이 용이하며 충격보강 효과도 크게 개선될 수 있다.
- [0054] 상기 유리섬유는 단면이 원형, 타원형, 직사각형 및 두 개의 원형이 연결된 아령 모양으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다. 또한 특수 유리 섬유인 평판상 유리 섬유를 사용할 수 있으며, 이는 가로 25 내지 30 μm X 세로 5 내지 10 μm 의 면적 및 길이 2 내지 7mm로 출핑된 것이 상기 열가소성 수지 조성물의 가공성 및 표면 및 기계적 물성, 특히 굴곡 강도의 증가 측면에서 바람직하다.
- [0055] 상기 유리섬유는 상기 열가소성 수지와 반응을 막고 함침도를 향상시키기 위하여, 소정의 유리섬유 처리제로 처리할 수 있다. 상기 유리섬유의 처리는 섬유 제조시 또는 후공정에서 처리할 수 있다.
- [0056] 상기 유리섬유 처리제로는 윤활제(lubricant), 커플링제, 계면활성제 등이 사용된다. 상기 윤활제는 유리섬유 제조시 일정한 직경 두께를 갖는 양호한 스트랜드를 형성하기 위해 사용되며, 상기 커플링제는 유리섬유와 수지와 양호한 접착을 부여하는 역할을 한다. 이러한 다양한 유리섬유 처리제를 사용하는 수지와 유리섬유의 종류에 따라 적절하게 선택하여 사용하면 유리섬유 보강재료에 양호한 물성을 부여하게 된다.

- [0057] 상기 보강재는 상기 열가소성 수지 100중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 보강재가 포함되는 경우 수지 조성물 및 성형체의 기계적 강도를 개선하면서, 우수한 흐름성을 가져 우수한 가공성 및 성형성을 확보할 수 있다.
- [0058] 상기 복합재 형성을 위한 성분으로서, 상기 열가소성 수지, 다중벽 탄소나노튜브 및 보강재 외에 탄소계 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 탄소계 전도성 첨가제로서는 카본블랙, 그래핀, 탄소나노섬유, 플러렌, 탄소 나노와이어 등을 사용할 수 있다. 이들은 상기 열가소성 수지 100중량부를 기준으로 약 0.1 내지 30중량부의 함량으로 첨가될 수 있다. 이와 같은 범위에서 상기 수지 조성물의 물성 저하 없이 이들의 전도성을 보다 개선할 수 있게 된다.
- [0059] 상기 탄소계 전도성 첨가제로서 사용되는 카본블랙은 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 써멀 블랙, 케첸 블랙 등을 이용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 카본블랙의 평균 입경은 20 내지 100 μm 인 것을 사용할 수 있으며, 이와 같은 범위에서 전도성을 효율적으로 개선할 수 있다.
- [0060] 상기 탄소계 전도성 첨가제로서 사용되는 그래핀은 2차원 탄소 동소체로서, 이를 제조하는 방법에는 흑연(graphite)에서 물리적으로 그래핀 한 층을 분리하는 박리법, 흑연을 분산액에 분산시켜서 화학적으로 환원시켜 그래핀을 획득하는 화학적 산화/환원법, 탄화규소(SiC) 기판에서 고온의 열분해를 통해서 그래핀층을 얻는 열분해법, 및 화학기상증착법이 있으며, 이 중에서 화학기상증착법이 고품질의 그래핀을 합성할 수 있는 방법으로서 예시할 수 있다.
- [0061] 일구현예에 따르면, 상기 그래핀은 형상 종횡비가 0.1 이하, 그래핀 층수가 100 이하 및 비표면적인 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 그래핀은 흑연의 hcp 구조에서 탄소 (C)의 SP^2 결합의 단일 망목면을 말하며, 최근에는 복수의 층수를 가지는 그래핀 복합 층도 광의의 뜻에서 그래핀으로 분류하고 있다.
- [0062] 일구현예에 따르면, 상기 탄소계 전도성 첨가제로서 사용되는 탄소나노섬유는 높은 비표면적, 우수한 전기전도성, 흡착성 등을 가지며, 탄소를 함유하는 기체 상태의 화합물을 고온에서 분해 성장시켜 생성되는 탄소물질을 미리 제조된 금속촉매에 섬유 형태로 성장시켜 얻을 수 있다. 열 분해된 탄소들은 수 나노미터 크기의 특정한 금속촉매 면에서 흡착, 분해, 흡수, 확산, 석출의 단계를 거쳐 그래핀 층(graphene layer) 형태로 쌓여 뛰어난 결정성과 순도를 지닌 탄소나노섬유를 형성할 수 있다. 니켈, 철, 코발트 등과 같은 전이금속의 촉매입자 위에 형성된 탄소나노섬유는 직경이 나노 수준의 크기로 성장하게 되는데, 이는 다른 종류의 범용 탄소섬유의 직경이 10 μm 인 것에 비하여 100배 정도 가늘게 형성됨으로써 높은 비표면적을 가지고, 전기전도성, 흡착성 및 기계적 특성이 뛰어나므로 보다 유용하다.
- [0063] 상기 탄소나노섬유의 합성방법으로는 주로 전기 방전법, 레이저 증착법, 플라즈마 화학기상 증착법, 열화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD) 등이 있다. 탄소나노섬유의 성장에 영향을 주는 요소는 온도, 탄소 소스, 촉매, 기판의 종류 등이 있다. 이들 중에서도 기판과 촉매 입자의 확산작용 및 상호 간의 계면작용 차이는 합성한 탄소나노섬유의 모양과 미세구조에 영향을 주게 된다.
- [0064] 본 명세서에서는 사용되는 용어 "벌크 밀도"는 원료 상태에서 상기 탄소나노튜브의 겉보기 밀도를 의미하며, 탄소나노튜브의 무게를 부피로 나눈 값으로 표시할 수 있다.
- [0065] 일구현예에 따르면, 상기 열가소성 수지 함유 복합재는 난연제, 충격보강제, 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료, 무기물 첨가제 및 드립 방지제로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 그 함량은 상기 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 이들 첨가제의 구체적인 종류는 당업계에 잘 알려져 있으며, 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 예는 당업자들에 의해 적절히 선택될 수 있다.
- [0066] 일구현예에 따르면, 상기 복합재 제조에 사용되는 열가소성 수지로서는 당업계에서 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으나, 예를 들어 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리아미드 수지, 아라미드수지, 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르카보네이트 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리페닐렌 설피드 수지, 폴리설피온 수지, 폴리테트라설피온 수지, 폴리아릴렌 수지, 시클로올레핀계 수지, 폴리테트라미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리케톤 수지, 폴리테트라케톤 수지, 폴리테트라에테르케톤 수지, 폴리아릴케톤 수지, 폴리테트라니트릴 수지, 액정 수지, 폴리벤즈이미다졸 수지, 폴리파라반산 수지, 방향족 알케닐 화합물, 메타크릴산에스테르, 아크릴산에스테르, 및 시안화비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 비닐 단량체를, 중합 혹은 공중합시켜서 얻어지는 비닐계 중합체 혹은 공중합체 수지, 디엔-방향

족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 시안화비닐-디엔-방향족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 방향족 알케닐 화합물-디엔-시안화비닐-N-페닐말레이미드 공중합체 수지, 시안화비닐-(에틸렌-디엔-프로필렌(EPDM))-방향족 알케닐 화합물 공중합체 수지, 폴리올레핀, 염화비닐 수지, 염소화 염화비닐 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다. 이들 수지의 구체적인 종류는 당업계에 잘 알려져 있으며, 해당 업계의 당업자들에 의해 적절히 선택될 수 있다.

[0067] 상기 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 및 폴리(4-메틸-1-펜텐), 및 이들의 조합물이 될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 일구현예에서, 상기 폴리올레핀으로서는 폴리프로필렌 동종 중합체(예를 들어, 혼성배열(atactic) 폴리프로필렌, 동일배열(isotactic) 폴리프로필렌, 및 규칙배열(syndiotactic) 폴리프로필렌), 폴리프로필렌 공중합체(예를 들어, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적절한 폴리프로필렌 공중합체는, 이에 한정되지는 않지만, 에틸렌, 부트-1-엔(즉, 1-부텐), 및 헥스-1-엔(즉, 1-헥센)으로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체의 존재하에서 프로필렌의 중합으로부터 제조된 랜덤 공중합체를 포함한다. 이러한 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에서, 공단량체는 임의의 적절한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적으로 약 10wt% 이하(예를 들어, 약 1 내지 약 7wt%, 또는 약 1 내지 약 4.5wt%)의 양으로 존재할 수 있다.

[0068] 상기 폴리에스테르 수지로서는, 디카르복실산 성분 골격과 디올 성분 골격의 중축합체인 호모 폴리에스테르나 공중합 폴리에스테르를 말한다. 여기서 호모 폴리에스테르로서는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리-1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌디페닐레이트 등이 대표적인 것이다. 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트는 저렴하므로 매우 다방면에 걸치는 용도로 사용할 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 공중합 폴리에스테르란 다음에 예시하는 디카르복실산 골격을 갖는 성분과 디올 골격을 갖는 성분으로부터 선택되는 적어도 3개 이상의 성분으로 이루어지는 중축합체로 정의된다. 디카르복실산 골격을 갖는 성분으로서에는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐숏디카르복실산, 아디핀산, 세바신산, 다이머산, 시클로헥산디카르복실산과 그들의 에스테르 유도체 등을 들 수 있다. 글리콜 골격을 갖는 성분으로서에는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜, 2,2-비스(4'-β-히드록시에톡시페닐)프로판, 이소소르베이트, 1,4-시클로헥산디메탄올, 스피로글리콜 등을 들 수 있다.

[0069] 상기 폴리아미드 수지로서는, 나일론 수지, 나일론 공중합체 수지 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 나일론 수지로는 통상적으로 알려진 ε-카프로락탐, ω-도데카락탐 등의 락탐을 개환 중합하여 얻어진 폴리아미드-6(나일론 6); 아미노카프론산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노산에서 얻을 수 있는 나일론 중합물; 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나헥사메틸렌디아민, 메타크실렌디아민, 파라크실렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥산)메탄, 비스(4-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페리딘 등의 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민과 아디프산, 세바킨산(sebacic acid), 아젤란산(azelaic acid), 테레프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산 등의 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복시산 등의 중합으로부터 얻을 수 있는 나일론 중합체; 이들의 공중합체 또는 혼합물을 사용할 수 있다. 나일론 공중합체로는 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론 6,10)의 공중합체, 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리헥사메틸렌아디프아미드(나일론 66)의 공중합체, 폴리카프로락탐(나일론 6)과 폴리라우릴락탐(나일론 12)의 공중합체 등이 있다.

[0070] 상기 폴리카보네이트 수지는 디페놀류와 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 에스테르 또는 이들의 조합과 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 디페놀류의 구체적인 예로는, 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판('비스페놀-A'라고도 함), 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)숏폭사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산을 사용할 수 있으며, 더 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[0071] 상기 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수도 있다. 또한 상기 폴

리카보네이트 수지는 선형 폴리리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지 등을 사용할 수 있다.

- [0072] 상기 선형 폴리리카보네이트 수지로는 비스페놀-A계 폴리리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 상기 분지형 폴리리카보네이트 수지로는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 상기 다관능성 방향족 화합물은 분지형 폴리리카보네이트 수지 총량에 대하여 0.05 내지 2 몰%로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로는 이관능성 카르복실산을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 이때 상기 카보네이트로는 디페닐카보네이트 등과 같은 디알킬카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- [0073] 상기 시클로올레핀계 폴리머로서는, 노르보르넨계 중합체, 단고리의 고리형 올레핀계 중합체, 고리형 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소 중합체, 및 이들의 수소화물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 아펠 (미츠이 화학사 제조의 에틸렌-시클로올레핀 공중합체), 아톤 (JSR 사 제조의 노르보르넨계 중합체), 제오노아 (닛폰 제온사 제조의 노르보르넨계 중합체) 등을 들 수 있다.
- [0074] 일태양에 따르면, 상기 열가소성 수지 함유 복합재의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 원료의 혼합물을 단축 또는 2축의 압출기, 밴버리 믹서, 니더, 믹싱 롤 등 통상 공지의 용융 혼합기에 공급하여 대략 100 내지 500℃, 또는 200 내지 400℃의 온도에서 혼련하는 방법 등을 예로서 들 수 있다.
- [0075] 또한 원료의 혼합 순서도 특별히 제한은 없고, 상술한 열가소성 수지, 상술한 범위의 평균 길이를 갖는 카본나노튜브 및 필요에 따라 첨가제 등을 사전에 블렌드한 후, 상기 열가소성 수지의 용점 이상에 있어서, 단축 또는 2축 압출기로 균일하게 용융 혼련하는 방법, 용액 중에서 혼합한 후에 용매를 제거하는 방법 등이 사용된다. 그 중에서도 생산성의 관점에서, 단축 또는 2축 압출기로 균일하게 용융 혼련하는 방법이 바람직하고, 특히 2축 압출기를 사용하여 열가소성 수지의 용점 이상에서 균일하게 용융 혼련하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0076] 혼련 방법으로서, 열가소성 수지, 카본나노튜브를 일괄적으로 혼련하는 방법, 열가소성 수지에 카본나노튜브를 고농도로 포함하는 수지 조성물(마스터 펠릿)을 작성하고, 이어서, 규정 농도가 되도록 상기 수지 조성물, 카본나노튜브를 첨가하여 용융 혼련하는 방법(마스터 펠릿법) 등을 예시할 수 있으며, 어떠한 혼련 방법을 사용해도 된다. 이와 다른 방법으로서 카본나노튜브의 파손을 억제하기 위하여, 열가소성 수지 및 그 외에 필요한 첨가제를 압출기 측으로부터 투입하고, 카본나노튜브를 사이드 피더(side feeder)를 사용하여 압출기에 공급함으로써 복합재를 제조하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0077] 상기 압출법을 통해 펠릿 등의 형태를 갖는 복합재를 제조할 수 있다.
- [0078] 일구현예에 따르면, 상기 복합재의 제조에 사용된 원료인 탄소나노튜브의 평균 길이는 SEM (Scanning Electron Microscope) 이나 TEM (transmission electron microscope) 사진을 통해 측정할 수 있다. 즉, 이들 측정장치를 통해 원재료인 분말상의 탄소나노튜브에 대한 사진을 얻은 후, 이를 화상 분석기(image analyzer), 예를 들어 Scandium 5.1 (Olympus soft Imaging Solutions GmbH, Germany)를 통해 분석하여 평균 길이를 얻을 수 있다.
- [0079] 상기 복합재에 포함된 카본나노튜브의 경우, 수지 고형물을 유기 용매, 예를 들어 아세톤, 에탄올, n-헥산, 클로로포름, p-크실렌, 1-부탄올, 페트롤륨 에테르, 1,2,4-트리클로로벤젠, 및 도데칸 등에 소정 농도로 분산시킨 후, 이 분산액을 이용해 SEM 이나 TEM으로 측정된 결과물에 대해 상기 화상 분석기를 이용해 분석하여 평균 길이 및 분포 상태를 얻을 수 있다.
- [0080] 상기 방법을 통해 얻어진 복합재는 기계적 강도가 저하되지 않음은 물론, 생산 공정 및 2차 가공성에서 문제가 없으며, 소량의 탄소나노튜브를 첨가하면서도 충분한 전기적 특성을 가지는 탄소나노튜브-열가소성 수지 복합재가 얻어질 수 있다.
- [0081] 일구현예에 따른 상기 복합재는, 통상 공지의 사출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형, 방사 등의 임의의 방법으로 성형할 수 있고, 각종 성형품으로 가공하여 이용할 수 있다. 성형품으로서, 사출 성형품, 압출 성형품, 블로우 성형품, 필름, 시트, 섬유 등으로서 이용할 수 있다.
- [0082] 상기 필름의 제조 방법으로서, 공지의 용융 제막 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면, 단축 또는 2축의 압출기 중에서 원료 물질들을 용융시킨 후, 필름 다이로부터 압출하고, 냉각 드럼 상에서 냉각하여 미연신 필름을 작성하는 방법, 또는 이와 같이 하여 작성한 필름을 롤러식의 세로 연신 장치와 텐터(tenter)로 불리는 가로 연신 장치에 의해 적절하게 중형으로 연신되는 1축 연신법, 2축 연신법 등을 예시할 수 있다.
- [0083] 상기 섬유로서는, 미연신사, 연신사, 초연신사 등 각종 섬유로서 이용할 수 있고, 상기 수지 조성물을 사용한

섬유의 제조 방법으로서, 공지의 용융 방사 방법을 적용할 수 있고, 예를 들면, 원료인 수지 조성물로 이루어지는 칩을 단축 또는 2축의 압출기에 공급하면서 혼련하고, 그 다음으로, 압출기의 선단부에 설치한 폴리머 유선 교체기(polymer flow line switcher), 여과층 등을 거쳐 방사 돌기(spinneret)로부터 압출하고, 냉각, 연신, 열세팅을 행하는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0084] 본 발명의 복합재는 인장강도가 83 MPa 이상, 또는 95 MPa 이상, 또는 100 MPa 이상 이며, 복합재의 인장 탄성률이 3.3 GPa 이상, 또는 4 GPa 이상, 또는 5 GPa 이상이고, 표면고유저항이 $1.0 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ 이하인 것일 수 있다.

[0085] 특히, 본 발명의 복합재에 있어서는, 그 전도성이 우수하며 기계적 물성이 뛰어난 점을 살려, 대전 차폐체, 전기/전자 제품 하우징, 전기/전자 부품 등의 성형품으로 가공할 수 있다.

[0086] 일구현예에 따르면, 상기 각종 성형품은, 자동차 부품, 전기·전자 부품, 건축 부재 등 각종 용도에 이용할 수 있다. 구체적인 용도로서는, 에어 플로 미터, 에어 펌프, 자동 온도 조절 장치 하우징, 엔진 마운트, 이그니션 보빈, 이그니션 케이스, 클러치 보빈, 센서 하우징, 아이들 스피드 컨트롤 밸브, 진공 스위칭 밸브(vacuum switching valves), ECU 하우징, 진공 펌프 케이스, 인히비터 스위치, 회전 센서, 가속도 센서, 디스트리뷰터 캡, 코일 베이스, ABS용 액추에이터 케이스, 라디에이터 탱크의 탑 및 보텀, 쿨링 팬, 팬 슈라우드(fan shroud), 엔진 커버, 실린더 헤드 커버, 오일 캡, 오일 팬, 오일 필터, 연료 캡, 연료 스트레이너, 디스트리뷰터 캡, 증기 캐니스터 하우징(vapor canister housing), 에어클리너 하우징, 타이밍 벨트 커버, 브레이크 부스터 부품, 각종 케이스, 각종 튜브, 각종 탱크, 각종 호스, 각종 클립, 각종 밸브, 각종 파이프 등의 자동차용 언더 후드 부품, 토크 컨트롤 레버, 안전 벨트 부품, 레지스터 블레이드, 워셔 레버, 윈드 레귤레이터 핸들, 윈드 레귤레이터 핸들의 노브, 패싱 라이트 레버, 선바이저 브래킷, 각종 모터 하우징 등의 자동차용 내장 부품, 루프 레일, 펜더, 가니시(garnish), 범퍼, 도어 미러 스테이, 스포일러, 후드 루버, 휠 커버, 휠 캡, 그릴 에이프런 커버 프레임, 램프 반사경, 램프 베젤(lamp bezel), 도어 핸들 등의 자동차용 외장 부품, 와이어 하네스 커넥터, SMJ 커넥터-, PCB 커넥터, 도어 그로멧(door grommet) 커넥터 등 각종 자동차용 커넥터, 릴레이 케이스, 코일 보빈, 광픽업 새시, 모터 케이스, 노트북 PC 하우징 및 내부 부품, LED 디스플레이 하우징 및 내부 부품, 프린터 하우징 및 내부 부품, 휴대 전화기, 모바일 PC, 휴대형 모바일 등의 휴대용 단말기 하우징 및 내부 부품, 기록 매체(CD, DVD, PD, FDD 등) 드라이브의 하우징 및 내부 부품, 복사기의 하우징 및 내부 부품, 팩시밀리의 하우징 및 내부 부품, 파라볼라안테나 등으로 대표되는 전기·전자 부품을 예로 들 수 있다.

[0087] 또한, VTR 부품, 텔레비전 부품, 다리미, 헤어 드라이어, 전기밥솥 부품, 전자 레인지 부품, 음향 부품, 비디오 카메라, 프로젝터 등의 영상 기기 부품, 레이저 디스크(등록상표), 콤팩트 디스크(CD), CD-ROM, CD-R, CD-RW, DVD-ROM, DVD-R, DVD-RW, DVD-RAM, 블루레이 디스크 등의 광기록 매체의 기관, 조명 부품, 냉장고 부품, 에어컨 부품, 타이프라이터 부품, 워드프로세서 부품 등으로 대표되는 가정·사무 전기 제품 부품을 예로 들 수 있다.

[0088] 또한, 전자 악기, 가정용 게임기, 휴대형 게임기 등의 하우징이나 내부 부품, 각종 기어, 각종 케이스, 센서, LEP 램프, 커넥터, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스, 스위치, 코일 보빈, 컨덴서, 가변축전기(variable capacitor) 케이스, 광픽업, 발전자, 각종 단자판, 트랜스포머, 플러그, 프린트 배선판, 튜너, 스피커, 마이크로폰, 헤드폰, 소형 모터, 자기 헤드 베이스, 파워 모듈, 반도체, 액정, FDD 캐리지(FDD carriages), FDD 새시, 모터 브러시 홀더, 트랜스 부재, 코일 보빈 등의 전기·전자 부품, 혹은 와이어 하네스 커넥터, SMJ 커넥터, PCB 커넥터, 도어 그로멧 커넥터 등 각종 자동차용 커넥터로서 특히 유용하다.

[0089] 한편, 상기 성형품은 개선된 전도성을 가지므로 전자파를 흡수하여 전자파 차폐체로 사용될 수 있다. 상기 전자파 차폐체는 전자파를 흡수하여 소멸시키므로 전자파 흡수능에 있어서도 개선된 성능을 나타낸다.

[0090] 또한, 본 발명의 열가소성 수지 함유 복합재 및 이로부터 구성되는 성형품은 재생(recycle)이 가능하다. 예를 들면, 상기 복합재 및 성형품을 분쇄하고, 바람직하게는 분말상으로 만든 후, 필요에 따라 첨가제를 배합하여 얻어지는 수지 조성물은, 본 발명의 복합재와 동일하게 사용할 수 있고, 성형품으로 만들 수도 있다.

[0091] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

- [0092] <실시예>
- [0093] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분 및 첨가제는 다음과 같다.
- [0094] (a) 폴리아미드 수지
- [0095] 주식회사 LG화학의 LUMID GP-1000B를 사용하였다.
- [0096] (b) 탄소나노튜브
- [0097] 하기 표 1에 기재된 다양한 Id/Ig 비율, 평균 길이, 평균 직경 및 그래핀면 층수를 갖는 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였다.
- [0098] <실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5>
- [0099] 하기 표 1에 기재된 함량의 카본나노튜브, 유리섬유를, 그 합계량이 100중량%가 되는 함량의 폴리아미드 수지와 함께 혼합하였다. 수득된 혼합물을 이후 온도 프로파일을 280℃까지 올리면서 이축 압출기 (L/D=42, Φ=40mm)에서 압출하여 0.2mm X 0.3mm X 0.4mm의 크기를 갖는 펠렛을 제조하였다.
- [0100] 제조된 펠렛을 사출기에서 사출온도 280℃의 플랫 프로파일의 조건으로 사출하여 두께 3.2mm, 길이 12.7mm 및 도그-본(dog-bone) 형태의 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 23℃, 상대 습도 50% 하에서 48시간 동안 방치하였다.
- [0101] 상기 원료인 카본나노튜브의 다발 평균 길이 및 평균 직경은 원료인 분말상의 다중벽 카본나노튜브의 SEM 사진을 Scandium 5.1 (Olympus soft Imaging Solutions GmbH, Germany)로 분석하여 측정된 결과를 나타낸다.
- [0102] 상기 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하고 그 결과를 각각 하기 표 1에 나타내었다.
- [0103] - 인장강도 및 인장 탄성율
- [0104] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 시편을 ASTM D638 규격에 따라 3.2mm 두께를 갖는 시편의 인장강도 및 인장탄성율을 평가하였다.
- [0105] - 표면고유저항(Ω/cm)
- [0106] PINION사의 SRM-100을 사용하여 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 시편을 ASTM D257에 따라 시편의 표면 저항을 측정하였다.
- [0107] - 잔존 카본나노튜브 평균길이
- [0108] 상기 잔존 평균길이는 상기 펠렛을 클로로포름에 분산시켜 0.1g/l의 농도의 분산액을 얻은 후, 이를 통해 얻어진 TEM(Libra 120, Carl Zeiss GmbH, Germany) 이미지를 SCANDIUM 5.1 (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH)로 분석하였다.

표 1

[0109]

구분	실시예						비교예				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
유리섬유 함량 (중량%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

CNT	합량 (중량%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5
	Pristine 길이 (nm)	1500	1500	1400	1600	1800	1700	-	1500	1500	1400	1600
	Id/Ig 비율	0.8	0.6	0.8	0.8	0.8	0.6	-	1.2	0.8	0.8	0.8
	평균 직경 (nm)	10	10	20	10	20	20	-	10	5	10	5
	CNT 벽의 층수	10	10	10	20	20	20	-	10	10	5	5
	잔존 CNT 평균길이 (nm)	750	900	850	950	1250	1241	-	540	510	500	330
	길이 잔존율 (%)	50	60	61	59	69	73	-	36	34	36	21
복합재 물성	인장강도 (MPa)	108	113	108	116	131	130	104	106	102	102	101
	인장탄성율 (GPa)	5.0	5.5	5.3	5.8	6.4	6.4	4.6	4.8	4.8	4.8	4.8
	표면 고유저항 ($\Omega/\text{sq.}$)	1×10^7	1×10^6	1×10^8	1×10^7	1×10^8	1×10^8	$>1 \times 10^{14}$	1×10^{11}	1×10^{10}	1×10^{11}	1×10^{11}

[0110] 상기 표 1에 기재한 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 6에 따라 얻어지는 복합재는 가공 후 잔존길이가 길고, 우수한 인장강도 및 인장탄성율을 가지면서 개선된 전기전도성을 나타냄을 알 수 있다. 이와 달리 비교예 1 내지 5에 따라 얻어지는 복합재는 인장강도 및 인장탄성율이 전반적으로 상기 실시예 1 내지 6에서 얻어진 복합재 대비 보다 낮은 값을 나타내며, 특히 길이 잔존율이 40% 이하의 값을 나타내고 있으며, 그에 따라 표면 고유 저항이 높아 전도성이 저하되었음을 알 수 있다.

[0111] <실시예 7>

[0112] 하기 표 2에 기재된 함량의 카본나노튜브, 유리섬유 및 카본블랙을, 그 합계량이 100중량%가 되는 함량의 폴리 아미드 수지와 함께 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하여 시편을 제작하였으며, 동일한 방법으로 물성을 측정하여 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

구분		실시예 7
유리섬유 함량 (중량%)		10
카본블랙 함량 (중량%)		3
CNT	합량 (중량%)	1.5
	Pristine 길이 (nm)	1650
	Id/Ig 비율	0.6
	평균 직경 (nm)	19
	CNT 벽의 층수	20
	잔존 CNT 평균길이 (nm)	1238
	길이 잔존율 (%)	75
복합재 물성	인장강도 (MPa)	130
	인장탄성율 (GPa)	6.5
	표면고유저항 ($\Omega/\text{sq.}$)	1×10^6

[0114] 상기 표 2에 기재한 바와 같이, 상기 실시예 7의 경우, 전도성 첨가제로서 카본블랙을 더 첨가함에 따라 인장탄성율 및 전도성이 추가적으로 더 개선되었음을 알 수 있다.