

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08K 3/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월23일 10-0592527 2006년06월15일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-0002686	(65) 공개번호	10-2003-0062482
(22) 출원일자	2002년01월17일	(43) 공개일자	2003년07월28일

(73) 특허권자	(주)케이에이치 케미컬 서울 송파구 방이동 191-12 한마을 빌딩 4층
(72) 발명자	김영남 서울 송파구 방이동 215 코오롱아파트 101-208
(74) 대리인	특허법인코리아나

심사관 : 정진성

(54) 탄소나노튜브를 강화제로 포함하는 고무 조성물 및 이의제조방법

요약

본 발명은 NR(natural rubber), SBR(styrene-butadien rubber)나 BR(polybutadien rubber)과 같은 합성고무 또는 천연 고무 등에 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 (GNF, Graphitic Nano-Fiber)를 강화제로서 포함하는 고무 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 탄소나노튜브 또는 GNF가 가지고 있는 물리적, 기계적 특성을 고무에 적용함으로써 카본블랙이나 실리콘을 강화제로 사용하는 기존의 고무제품보다 훨씬 더 향상된 기계, 물리, 화학적 특성을 갖는 고무제품을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 (GNF, Graphitic Nano-Fiber)를 강화제로서 포함하는 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 탄소나노튜브나 GNF 혹은 탄소나노튜브나 GNF와 기존에 고무의 강화제로 사용되는 카본블랙이나 실리콘이 혼합되어 있는 것을 강화제(reinforcement)로 사용하여 기존의 제품보다 기계적, 물리적, 전기적 혹은 화학적 특성이 훨씬 향상된 고무 조성물을 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 고무 조성물에 관한 것이다.

기존의 고무제품은 인장강도나 내구성 등을 향상시키는 강화제로 카본블랙이나 실리콘 (silane compound)을 이용하여 합성하고 있다. 그러나 카본블랙과 기본적인 구조에서 동소체인 탄소나노튜브는 강도는 카본블랙과 비교가 되지 않을 뿐만 아니라 동일한 무게일 때 강철이 지니는 인장강도의 100배에 달하는 것으로 알려져 있고, 고탄성, 고전도성 등 매우 우수한 물성을 지니고 있다.

탄소나노튜브는, 하나의 탄소 원자에 이웃하는 세 개의 탄소 원자가 결합되어 있으며, 이러한 탄소 원자간의 결합에 의해서 육각 환형이 이루어지고, 이들이 벌집형태로 반복된 평면이 말려 원통형 튜브를 이룬 물질이다.

이러한 탄소 나노 튜브는 직경이 수십 A 내지 수십 nm이며, 그 길이는 직경의 수 십 배에서, 수 천 배가 넘는다. 탄소 나노 튜브 합성에 관한 많은 연구가 이루어 지고 있는 것은, 이와 같은 형상학 적인 특성과 화학적 결합에서 비롯되는 우수한 열적, 기계적, 전기적 특성 때문이다. 위와 같은 특성을 이용할 경우, 기존 소재로는 기술적 한계에 부딪혔던 많은 제품들을 개발해 낼 수 있을 뿐만 아니라, 이미 개발된 제품에 지금까지는 나타나지 않았던 특성을 부여할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 특히 고분자와 복합구조(composite)를 이룰 경우 인장강도는 물론 전기적 특성 화학적 특성 등 원하는 성질을 극대화 할 수 있다. 특히 고분자의 취약한 성질인 인장강도, 탄성, 전기적 특성, 내구성 등을 향상시키는데 크게 기여할 것으로 기대된다 [Erik T. Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, Composites Science and Technology 61(2001) 1899-1912].

탄소나노튜브를 강화제로 사용하는 고분자 합성물로는 폴리스티렌에 무게비로 단지 1중량%의 탄소나노튜브를 첨가할 경우 인장강도(tensile stress)가 25%가량 증가하고 탄성강도 (elastic stiffness)는 36-42%로 크게 증가함을 보고하였다 [Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Applied Physics Letters 2000;76(20):2868-2870].

R. Andrews와 Y. Chen등은 petroleum pitch fiber에 단일벽 나노튜브 (single wall nanotube)를 강화제로 사용할 수 있음을 보고하였다. 그들에 의하면 무게비로 1중량%의 탄소나노튜브가 강화제로 사용되어도 인장강도, 탄성계수, 전기전도도가 비약적으로 증가함을 입증하였고, 5중량%의 단일벽 나노튜브를 강화제로 사용하였을 경우, 90%의 인장강도의 향상과 150%의 탄성계수의 증가, 340%의 전기전도도의 증가를 보고하였다. 특히 이들은 petroleum pitch의 방향족 특성이 나노튜브의 방향족 성질과 같으므로 결합력이 우수할 것으로 예측하였다 [R. Andrews, et al., Applied Physics Letters 75(1999) 1329-1331].

이처럼 매우 소량의 탄소나노튜브를 첨가하여 복합구조체를 합성하더라도 고분자 자체가 지니는 물성을 극대화 할 수 있지만, 위와 같은 연구결과들은 탄소나노튜브의 순도가 99%이상의 매우 고순도를 이용하여 실험하였다. 이는 고분자의 강화제(reinforcement)로 사용하는 탄소나노튜브의 순도가 낮을 경우 탄소나노튜브의 합성시 발생하는 카본블랙이 오히려 강도를 낮추는 결과를 초래하기 때문이다. 따라서 소량의 탄소나노튜브를 강화제로 첨가하더라도 고순도의 탄소나노튜브로 인해서 복합재료의 값은 비싸지게 된다. 또한 포화탄소로 이루어진 고분자의 경우 탄소나노튜브와 친화력이 떨어져서 원하는 강도를 얻는데도 한계가 있을 것으로 생각된다.

그러나 고무의 경우 대개 불포화탄소로 이루어져 있어서 카본블랙이나 탄소나노튜브와 친화력이 우수할 뿐만 아니라 순도가 낮은 탄소나노튜브와 카본블랙이 혼합되어 있는 것과 합성을 하더라도 기존의 카본블랙만을 이용하는 고무보다 훨씬 인장강도와 내마모성, 내구성이 뛰어난 새로운 복합고무를 합성할 수 있다. 따라서 비싼 값의 고순도 탄소나노튜브를 이용하지 않고 상대적으로 값이 싼 낮은 순도의 탄소나노튜브/카본블랙 혼합체를 이용하여 기존의 제품보다 강한 제품을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 이는 다양한 탄소나노튜브 합성법들 중 고순도의 탄소나노튜브를 합성할 수 있다고 알려진 아크 방전법, 레이저 기화법, CVD (chemical vapor deposition)법, 촉매적 합성법, 플라즈마 합성법등을 사용하지 않고, 촉매를 이용하여 기존의 카본블랙 생산 공정에서 열적으로 합성한 상대적으로 낮은 순도의 값싼 탄소나노튜브나 GNF를 이용할 수 있다는 장점이 있다. 이는 기존의 고무제품과 비교하여 생산원가를 크게 높이지 않고도 탄소나노튜브를 강화제로 사용하는 고무합성재료를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

이와 같이 탄소나노튜브나 GNF를 강화제로 사용하여 합성한 고무의 복합구조재료는 기존의 고무제품이 사용되는 곳은 물론 전자과 차폐재료 등 새로운 분야에서도 다양하게 사용될 수 있을 것이다. 특히 NR (Natural Rubber), SBR (Styrene Butadien Rubber), BR (polyButadien Rubber)등과 같은 합성고무 (synthetic rubber)에 탄소나노튜브나 GNF를 강화제로 사용하면 기존의 타이어보다 인장강도의 향상, 고탄성, 내마모성 등을 유도할 수 있을 것으로 기대된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자는 고무의 특정한 물성을 향상시키기 위한 보강제로서 전통적으로 사용되고 있는 카본블랙 또는 실리콘의 일정 부분 혹은 전체를 탄소나노튜브 또는 GNF (Graphitic Nano-Fiber)로 대체함으로써 기존의 고무제품보다 향상된 인장강도나 전기적 특성, 내마모성, 고탄성 등의 물성이 향상된 고무를 합성할 수 있음을 발견하였으며, 아울러 고무에 탄소나노튜브 혹은 GNF의 분산도를 향상시키는 합성방법을 개발하고자 하였다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 (GNF)를 강화제로서 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

본 발명에 따르면, 상기 고무 조성물은 고무복합체이거나 복합구조를 가질 수도 있다.

본 발명에 따라 카본블랙 또는 실리콘 보강제의 전체 혹은 일정부분을 탄소나노튜브나 GNF로 대체함으로써 기존의 고무 제품보다 향상된 인장강도나 전기적 특성, 내마모성, 고탄성 등의 물성이 향상된 고무 조성물이 제공된다.

본 발명에 있어서, 고무의 종류는 특별히 한정되지 아니하나, 예를 들면, 천연고무, 디엔계 중합체 또는 공중합체 기재의 합성고무 (예. 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리이소프렌고 고무 등), 니트릴고무, 실리콘 고무, 네오프렌 고무, 부틸 고무, 티오콜 (Thiokol) (폴리아킬렌술파이드), 우레탄 (폴리에스테르 및 폴리에테르) 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에피클로로히드린 고무, 에피클로로히드린-에틸렌 옥사이드 고무, 클로로술포네이트화-폴리에틸렌 (Hypalon) 고무, 폴리아크릴레이트 고무, 불소 고무로 구성된 군에서 선택되는 고무 또는 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.

본 발명에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버의 종류도 특별히 한정되지 아니하며, 모든 종류의 단일벽 탄소나노튜브 (single wall carbon nanotube), 모든 종류의 다중벽 탄소나노튜브 (multi wall carbon nanotube), 모든 종류의 GNF, 및 이들의 혼합물 또는 화합물 등을 언급할 수 있다. 탄소나노튜브 또는 GNF의 형태에 있어서도 나선형, 일직선형, 가지모양의 형태 등 고무의 특정한 물성을 향상시키는데 요구되는 나노튜브라면 특별히 한정되지 아니한다.

또한 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버를 고무의 강화제로 사용 시에 특정한 물성을 향상시키거나 고무와의 친화도 등을 향상시키기 위해서 탄소나노튜브에 H, B, N, O, F, Si, P, S, Cl을 포함시키거나, 전이금속 또는 전이금속화합물, 알칼리금속 중에서 적어도 하나 이상을 포함시키거나 이들과 반응시킬 수도 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버는 기존 공지의 방법으로 제조할 수 있지만, 본 출원인에 의한 한국특허출원 제2001-43659호 (출원일 2001년 7월 20일)에 기재된 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버의 제조방법에 따라 제조할 수 있다.

본 발명의 하나의 바람직한 태양에 따르면, 고무에 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 (GNF)의 더욱 균일한 분산을 위한 개선책들을 포함하는 방법도 본 발명의 범주에 포함된다. 고무 내에 탄소나노튜브 등의 첨가제의 균일한 분산은 탄소나노튜브가 갖는 특유의 향상된 물성을 고무 조성물과 같은 복합구조에 더욱 잘 발현시킬 수 있게 한다.

예를 들면, 계면활성제를 포함시킴으로써 탄소나노튜브나 GNF가 좀더 균일하게 고무에 분포되게 할 수 있다. Gong 등은 에폭시 수지에 탄소나노튜브를 강화제로 사용할 때 비이온계의 계면활성제를 이용하였는데, 그들에 의하면 계면활성제는 나노튜브를 고분자에 고무 분포하게 해 주며 고분자와 나노튜브간의 결합력 향상에도 도움을 준다고 보고하였다 [X. Gong, et al., Chemistry of Materials 12(2000), 1049-1052].

계면활성제의 이와 같은 역할은 탄소나노튜브나 GNF를 고무에 고무 분산시킬 때도 나타날 수 있으며, 이때 사용하는 계면활성제는 양이온계, 음이온계, 비이온계 등 탄소나노튜브나 GNF를 고무에 균일하게 분포시키고 결합력을 향상시켜서 물성을 좋게 하는 것이면 어느 것이든 특별히 한정되지는 아니한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 계면활성제 뿐만 아니라 스테아르산 또는 지방산 등을 포함시킬 수도 있다.

본 발명에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 고무의 양을 기준으로 0.1-150중량%, 바람직하게는 0.2-120중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-100중량%의 양으로 사용된다.

이러한 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 전통적으로 강화제로서 사용되는 카본블랙 또는 실리콘 합성물과의 혼합물 혹은 화합물의 형태로 사용될 수도 있다. 이때, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)의 양은 카본블랙 혹은 실리콘 합성물, 혹은 이 둘의 혼합물의 양을 기준으로 0.1-99.9중량%, 바람직하게는 0.1-99중량%, 더욱 바람직하게는 0.5-90중량%이나, 필요에 따라 50중량% 이하의 양으로도 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, NR (Natural Rubber), BR (Butadien Rubber), SBR (Styren Butadien Rubber) 등 타이어의 소재로 사용되는 합성 고무에 탄소나노튜브를 강화제로 사용하여 합성한 고무를 타이어의 소재로 사용할 경우 많은 이점을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 하나의 변법에 따르면, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버를 보강제로서 포함하는 고무 조성물을 이용한 타이어 및 타이어의 제조방법이 청구된다.

일반적으로, 고무의 수요 중에서 타이어의 합성에 사용되는 양이 가장 많을 뿐더러 고무에 탄소나노튜브를 강화제로 사용할 경우 기대되는 인장강도 (tensile stress)의 증가나 탄성의 증가, 내마모성의 향상 등 기존의 타이어보다 훨씬 강한 타이어를 합성할 수 있음을 실제로 발견하였다. 또한 탄소나노튜브는 탄성강도나 전기전도도가 좋을 뿐만 아니라, 더욱 적은 양으로 바라는 물성을 달성할 수 있기 때문에, 기존의 카본블랙을 강화제로 하는 고무 합성물보다 다양한 용도에 적용가능하며, 새로운 용도로 사용할 수도 있다.

[실시예]

본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 설명되지만, 이들로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

고무의 원료는 NR (Natural Rubber)를 사용하였고, 일반적으로 타이어에 사용되는 고무를 합성하는데 첨가되는 물질들을 사용하였다.

탄소나노튜브를 강화제로 사용하였을 때의 합성고무의 물성을 테스트하기 위해서 사용한 첨가제와 양은 다음과 같다. 강화제로 사용된 탄소나노튜브는 평균직경 60nm의 다중벽 탄소나노튜브이고 고무(NR)의 양을 기준으로 5중량%, 카본블랙은 45중량%, 원소 황의 함량은 2중량%, Zinc oxide는 4중량%, 가속제(accelerator)는 0.4중량% 등 일반적으로 타이어에 사용되는 고무를 합성하는데 포함되는 기본적인 조성으로 하였으며, 가황공정 (vulcanization)은 150℃에서 30분간 수행하였다.

이때 얻어진 합성고무의 인장강도는 32.1Mpa이었고, stress at 300% strain은 29.7MPa이었다. 이는 탄소나노튜브를 카본블랙과 혼합하여 사용할 때가 카본블랙만을 사용할 때보다 인장강도는 약 35%, stress at 300% strain은 약 37%의 증가량을 보인다.

비교예 1

고무의 원료는 NR (Natural Rubber)를 사용하였고, 일반적으로 타이어에 사용되는 고무를 합성하는데 첨가되는 물질들을 사용하였다.

강화제로 사용된 카본블랙은 입자크기 32nm의 N-330을 고무 (NR)의 양을 기준으로 50중량%, 원소 황의 함량은 2중량%, Zinc oxide는 4중량%, 가속제는 0.4중량% 등, 실시예 1의 실험조건 중에서 탄소나노튜브를 사용하지 않는 것을 제외하고는 동일한 조성으로 하였으며, 가황공정은 150℃에서 30분간 수행하였다.

이때 얻어진 합성고무의 인장강도는 23.8Mpa이었고, stress at 300% strain은 21.7MPa이었다.

실시예 2

탄소나노튜브를 강화제로 사용하였을 때의 합성고무의 물성을 테스트하기 위해서 사용한 첨가제와 양은 다음과 같다.

강화제로 사용된 탄소나노튜브는 평균직경 60nm의 다중벽 탄소나노튜브이고 고무(NR)의 양을 기준으로 5중량%, 실리콘은 25중량%, 원소 황의 함량은 2중량%, Zinc oxide는 4중량%, 가속제는 0.4중량% 등 하기 비교예 2의 실험조건 중에서 5중량%의 카본블랙이 탄소나노튜브로 대체된 것 이외에는 동일한 조성으로 하였으며, 가황공정은 150℃에서 30분간 수행하였다.

이때 얻어진 합성고무의 인장강도는 29.6Mpa이었고, stress at 300% strain은 27.5MPa이었다. 이는 탄소나노튜브를 실리콘과 혼합하여 사용할 때가 실리콘을 사용할 때보다 인장강도는 약 32%, stress at 300% strain은 약 41%의 증가량을 보인다.

비교예 2

이번에는 강화제로 실리콘을 사용했을 때 강화제로 탄소나노튜브가 강화제로 일부 대체되었을 때의 물성변화를 관찰하였다.

고무의 원료는 NR(Natural Rubber)를 사용하였고, 일반적으로 타이어에 사용되는 고무를 합성하는데 첨가된 물질은 다음과 같다. 강화제로 사용된 실리콘은 입자크기 20nm로 고무(NR)의 양을 기준으로 30중량%, 원소 황의 함량은 2중량%, Zinc oxide는 4중량%, 가속제는 0.4중량%등 일반적으로 타이어에 사용되는 고무를 합성하는데 포함되는 기본적인 조성으로 하였으며, 가황공정은 150℃에서 30분간 수행하였다.

이때 얻어진 합성고무의 인장강도는 22.5Mpa이었고, stress at 300% strain은 19.5MPa이었다.

위의 실시예를 보면 고무의 강화제로 사용되는 카본블랙이나 실리콘을 탄소나노튜브로 소량만을 대체해도 인장강도를 획기적으로 개선할 수 있음을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 고무의 강화제로 사용되는 카본블랙이나 실리콘의 일정부분 혹은 모두를 탄소나노튜브나 GNF로 대체하여 복합고무를 합성함으로써, 기존의 제품보다 인장강도는 물론 탄성력과 구조변형이나 파괴에 강한 재료를 합성할 수 있다.

특히 타이어에 적용할 경우 기존의 카본블랙이나 실리콘을 강화제로 사용하였을 때 보다 기계적 특성이 우수한 제품을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)를 강화제로서 포함하는 고무 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 고무는 천연고무, 디엔계 중합체 또는 공중합체 기재의 합성고무 (예. 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리이소프렌고 고무 등), 니트릴고무, 실리콘 고무, 네오프렌 고무, 부틸 고무, 티오클 (Thiokol) (폴리알킬렌술파이드), 우레탄 (폴리에스테르 및 폴리에테르) 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에피클로로히드린 고무, 에피클로로히드린-에틸렌 옥사이드 고무, 클로로술포네이트화-폴리에틸렌 (Hypalon) 고무, 폴리아크릴레이트 고무, 불소 고무로 구성된 군에서 선택되는 고무 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, GNF (Graphitic Nano-Fiber), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 일직선형 (straight), 나선형 (helical), 가지모양형 (branched), 또는 이들의 혼합형태를 나타내거나 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 5.

제 3 및 4항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 H, B, N, O, F, Si, P, S, Cl 등의 성분과 전이금속 혹은 전이금속 화합물, 알칼리 금속 중에서 적어도 하나 이상을 포함하고 있는 것임을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 계면활성제, 스테아르산 또는 지방산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 계면활성제는 양이온계, 음이온계, 비이온계, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)는 고무의 양을 기준으로 0.1-150중량%인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)가 카본블랙 또는 실리콘 합성물과 함께 혼합물의 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF)의 양은 카본블랙 혹은 실리콘 합성물, 혹은 이들의 혼합물의 양을 기준으로 0.1-99.9중량%인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 11.

제 1 항에 따른 고무 조성물을 이용한 자동차 타이어.