

나노복합체 소재의 생성방법 및 절연소재

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 여철현
(ANALY@reseat.re.kr)

1. 개요

- 이 발명은 나노크기인 ZnO가 폴리머 소재에 고도로 분포된 우수한 열전도도를 가진 나노복합 소재, 이 나노복합체 소재의 생성방법 및 이 소재를 포함하는 절연성소재와 관련된다. 나노복합체는 폴리머종류의 강성도, 경도, 파괴인성, 열전도도 및 광 효과와 같은 성질들을 개선하는 방법으로서 지대한 관심을 집중시킨다.
- 고전적인 문제는 폴리머 매트릭스의 내부에 나노 상을 어떻게 조절하고 분산시켜야 하는 것이다. 미리 합성된 나노입자들의 사용이 통상적이지만 전형적으로 응집, 높은 점성 및 한정된 하중 분율과 관련된다. 최근 실리카 나노입자들은 에폭시수지의 존재에서 직접 성장될 수 있어서 그것으로 이들 문제를 피한다는 것이 알려졌다. 여기에 이 발명가들은 결정성 산화물 나노입자들, 특별히 ZnO의 제자리 성장에 기초된 조성을 발명했다.
- 교차 결합한 수지에서 나노입자들의 제자리 합성에 대한 이 새로운 연구방법은 결정성 산화물의 종류에 대하여 적절하며 다양한 형태들을 발생하기 위해 가능성을 갖는다. 이 제자리 연구방법은 성형성을 희생시키지 않고 계층적 구조(hierarchical structure)를 생성하도록 다른 충전제들로 삽입에 특히 적합하다.

2. 기술 현황

- 열경화성 폴리머와 에폭시는 특히 접착제, 표면코팅, 캡슐화 소재, 복합체, 주형소재, 전기적 충화제 등으로 광범위하게 사용된다. 그것들은 우수한 역학적·전기적 성질, 낮은 축소, 많은 금속에 우수한 접착 및 용

매와 화학내성을 나타낸다. 수지는 고도로 교차결합된 삼차원적 네트워크를 생성하도록 연속적 교차결합 반응을 할 수 있게 하는 가공처리 동안 활성 화학기능성을 유지한다.

- 이 경화공정 뒤에 에폭시 수지는 경질, 비 용융 및 경직 소재가 된다. 그러한 수지는 대단히 흥미로운 성질을 가질지라도 그들의 성질과 기술적 응용을 위한 적합성을 개선하기 위한 상당한 영역이 존재한다. 그들의 성질을 개선하기 위하여 무기 나노 충전제를 주입하는 에폭시 기초된 나노복합체의 제조에 최근 지대한 관심이 있게 된다.
- 근년에 나노구조로 된 유기 무기 혼성체, 또는 폴리머 나노복합체는 기초연구의 관점과 광범위한 잠재적 응용들로부터 상당한 관심을 끌었다. 복합체 소재는 유기와 무기상의 두 가지 다른 성분들의 결합의 결과물이다. 성분들의 적어도 한 가지는 nm차수의 크기를 가질 때 나노복합체 소재가 얻어진다. 나노복합체들은 그들 각각 종래의 복합체들에 관한 성질들을 일반적으로 개선했다.
- 유기 무기 소재들의 한 가지 중요한 예는 폴리머 나노복합체이며 그것은 무기 나노충전제의 주입결과물이다. 그것들은 유연성과 우수한 가공성 유기폴리머와 높은 열 안정성, 화학적 내성 및 열전도도의 무기소재의 이점들을 겸비한다. 폴리머 매트릭스에서 나노입자 크기, 형태, 크기 분포, 결정구조 및 분산균일성의 조절은 소재의 최종 성질을 결정하는 주된 인자들이 되었다.
- 무기 나노입자를 폴리머 매트릭스에 주입하기 위하여 *ex situ* 방법 또는 제자리(*in situ*)방법으로 분류될 수 있는 몇 가지 방법들이 개발되었다. *ex situ* 방법은 아주 다양하게 이용할 수 있는 나노입자들과 그것의 적합성 때문에 단연 가장 일반적이고 폴리머 매트릭스로 미리 합성된 나노입자의 분산을 포함한다.
- 많은 수지시스템은 다양한 소자들, 특히 마이크론 크기의 입자성 물질들로 충전된다. 더욱더 충전제의 첨가는 입자 입자 상호작용, 충전제 입자들을 적시는 부적당한 수지 및 높은 점성에 의해 제한된다. 여기에 제자리 생성된 나노입자들을 사용하여 계층적 구조가 생성될 수 있고,

그것에 의해 나노입자들은 수지를 채우고, 그것은 마이크론 척도 입자들에 의해 계층적 구조자체에 채워진다.

- 제자리방법은 낮은 점성과 가공성을 유지하며, 한편으로 다른 길이척도는 패킹밀도를 증가시킨다. 이 결과는 충전제 함량의 증가이고 그 위에 결합하는 입자들의 비 선형 이점들이 된다. 충전된 수지시스템의 열전도도는 제자리 나노입자들을 첨가에서 단순히 증대된 충전제의 하중분율보다 더 많이 증대된다. 이는 충전된 수지시스템이 보통 성능을 제한하는 더욱 큰 입자들간의 열전달을 증강시키기 때문이다.
- 추가적으로 제자리방법은 수지내부에서 다른 입자들에 코팅을 조립하는 방법을 제공한다. 예를 들면 탄소 나노튜브는 수지시스템에서 분산될 수 있고, 제자리 합성이 일어날 때 이 나노튜브는 새로 생성된 충전제 소재에서 코팅되며 전기적으로 절연장벽 또는 포논 짝지음 층과 같은 유용한 기능을 제공한다.

3. 발명의 내용



- 현재의 방법은 교차 결합할 수 있는 사전폴리머에서 ZnO 나노입자들을 생성하기 위하여 알킬과/또는 알킬아연 알콕사이드 아연전구체를 사용했다. 광범위한 가능한 기들은 똑같거나 또는 다른 R 기를 가진 화학식 ZnR_2 , $Zn(OR)_2$, 또는 $ZnR(OR')$ 로 사용되었다. 유사하게 디아미드 아연, 알킬아연 알콕사이드, 알킬아연아미드 및 알킬아연 싸이올레이트(thiolate)도 사용된다.
- 놀랍게도 일부러 이중 작용기가 아닌 한, 이들 자체 반응성 화합물은 본질적으로 에폭시와 같은 교차결합하는 수지에서 기능성과 반응하지 않고 제자리 ZnO 나노입자들을 제조한다. 온건한 조건들에서 현저하게 결정성 나노입자들을 얻을 수 있다. 그 결과물은 원래 수지의 교차결합하는 성능을 유지하는 잘 분포된 결정성 ZnO 입자들을 포함하는 나노복합체 사전 폴리머시스템이다.
- 따라서 적당한 가공 뒤에 수지시스템은 경화될 수 있으며 증강된 성질을 갖는 견고한 나노복합체수지를 생성한다. 더욱이 아연리간드의 선

택은 비 공유결합효과를 통하거나, 아니면 ZnO상과 매트릭스 간에 공유로 결합할 수 있는 일부러 이중 작용기 리간드의 사용으로 입자와 매트릭스 간의 상호작용을 개질할 기회를 제공한다. 이중 작용기분자는 수지에, 또는 ZnO 전구체에 첨가될 수 있다.

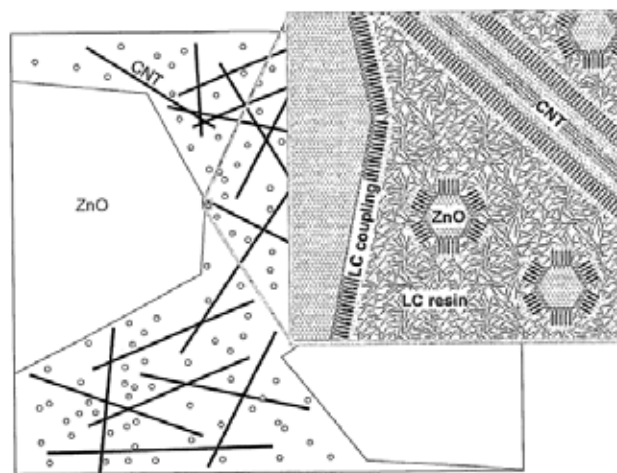
- 그러한 반응은 일반적으로 수지가 반응성이 될 것이지만 최종적인 성질들을 개선하기 위해 수지와 나노입자 간에 강한 직접결합을 형성할 것이다. 적당한 에폭시수지들은 글리시딜과 비 글리시딜 시스템 모두를 포함한다. 글리시딜 에폭시들은 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 및 글리시딜 아민과 같이 더욱 분류된다. 모든 그들 중 비스페놀 A의 디 글리시딜 에테르(DGEBA)는 광범위하게 사용되었고 그것은 전형적인 공업용 에폭시수지이다.
- 비 글리시딜 에폭시들은 지방족이거나 아니면 사이클로 지방족 에폭시수지들이다. 경화제는 아민, 포리아마이드, 페놀수지, 무수물, 이소시아산염 및 폴리머 캡탄을 포함한다. 다른 적절한 폴리머수지시스템은 아크릴수지(폴리부틸아크릴산염), 스티렌수지(폴리스티렌), 폴리탄산염수지, 폴리에스테르수지, 페닐렌수지, 싸이오펜수지 등을 포함한다.
- 연구방법은 나노복합체의 제조에 대하여 각 성분이 단일 용기에 연속적으로 첨가될 수 있는 까닭에 독특한 “일 뿔(one-pot)”해법을 제공한다. 계층적 복합체의 제작은 이 “일 뿔”방법을 사용하여 쉽게 이루어진다. 만약 마이크로입자와 나노입자의 결합이 필요하다면 나노입자들은 위에서 설명된 바와 같이 제자리 발생될 수 있다.
- 점성은 낮게 남아 있으므로 추가적인 마이크로 충전제들은 종래의 방법으로 연속적으로 첨가될 수 있다. 대신으로 만약 제자리 코팅이 필요하다면 코팅될 입자들은 나노입자 전구체 이전에 수지에 첨가된다. 이 경우에 코팅되는 입자들은 그들의 표면이 석출되는 나노입자들과 적합성이 되도록 제조되어야만 하며, 산화물 코팅을 위하여 표면은 최대 균질성을 위하여 가능한 한 극성이어야 한다.
- 제자리 입자는 다음에 반응이 진행되는 동안 제2 입자에 핵생성되거나 또는 그것과 회합될 것이며, 계층적 구조를 생성한다. 복합체 계층적

구조들은 이들 방법을 결합하여 단일 펫에서 합성될 수 있다. 이 산화물합성화학은 다른 나노입자 또는 탄소나노튜브에 코팅을 발생하도록 응용될 수도 있다.

4. 발명의 상세설명

- 이 발명은 또한 전기적으로 절연거동을 유지하면서 수지시스템의 열전도도를 어떻게 개선하는가의 도전에 대한 응답이다. 고전적인 연구방법은 열적으로 전도성소재로 수지시스템을 채우는 것이다. ZnO는 수지의 열전도도보다 약 300배 더 큰 60W/m/K의 전도도를 가진, 보통 사용되는 충전제이다. 이 접근방법은 어느 정도 잘 작동되지만 첨가할 수 있는 충전제의 양, 쉽게 이용할 수 있는 소재들의 열전도도 및 계면 열저항의 세 가지 인자들에 의해 제한된다.

<그림 1> 계층적 목표구조의 개략도



- 이 발명의 목적은 <그림 1>에 개략적으로 나타낸 바와 같이 새로운 형태의 계층적 구조에 대한 합성방법을 알아내는 것이다. 이 구조는 그들 대부분 흥미롭고 그들 자체로서 잠재적으로 유용한 다양한 새로운 특징들을 겸비한다. 더욱이 전체적으로 계층적 구조는 복합체 공학기술에서 새로운 개발을 나타내며, 그것에 의해 많은 다른 길이 척도들은 이 경우 단일 단계로 복잡한 구조의 제조를 허용하는 화학적 방법을 사용하여 동시에 조절된다.
- 구조의 개개 성분들에서 종래의 마이크론 척도 ZnO는 값싸고 열전도

도의 쉽게 이용할 수 있는 증가를 제공하도록 규정되었다. ZnO의 하중 분율은 수지시스템에 ZnO 나노입자들을 첨가함에 의해 상당히 증가될 수 있다. 수지내부에서 아노입자들을 제자리 합성하는 것이 의도되었고 결국 잘 분산된 안정한 소재들이 된다.

- 이 방법론은 비결정성 실리카 나노입자들에 대하여만 시범설명되었다. 그렇지만 그것은 대단히 효과적으로 보이고 결국 가공성을 방해하지 않고 기본성질들의 개선이 된다. 나노 크기 ZnO의 존재는 그것의 크기에 의한 열전도도에 더욱더 효과를 나타내는 가능성을 갖는다. 수지의 나노 가둠은 그것의 강성도와 유리전이온도를 상승시킨다.
- 매트릭스의 바탕 열전도도의 어떤 관련된 증가는 불연속적인 복합체의 전체적 성질에 대하여 극도로 중요하다. 이 증가는 강한 공유결합인 ZnO 표면과 수지매트릭스 간의 결합을 필요로 한다. 이상적으로 산화물과 폴리머 간의 결합체는 견고한 액체결정성 특성을 가진다.
- 개개의 탄소나노튜브는 특별히 강도, 강성도, 및 열전도도의 뛰어난 성질들을 갖는다. 실제로 그것들은 다이아몬드의 열전도도보다도 더욱더 높은 어떤 소재의 최고 전도도를 축 방향으로 갖는다. 비록 이론적인 기대치는 보다 더 높지만, 최고 측정된 열전도도는 3300W/m/K이다. 물론 탄소 나노튜브는 개선된 내마모성, 방염제 및 강도와 같은 매트릭스에 대한 다른 이점들을 발생할 수 있다.
- 다른 한편 그들은 효과적인 침투추출 현상을 통해서 보통 전기전도도를 발생한다. 과대한 전기전도도를 피하기 위하여 ZnO의 절연코팅은 제자리 나노입자 합성과 동일한 화학을 사용하여 자세히 설명되었다. 이 코팅은 나노튜브들과 매트릭스 간에 결합 층을 제공하게 했다.
- 광범위한 합성방법들은 산화물 나노입자들 특히 ZnO의 합성을 위하여 존재하며 그들은 물리적 방법 또는 화학적 방법으로 부류될 수 있다. 금속산화물들 중 ZnO는 그것의 독특한 광학적, 전자적 및 열전도도 성질들 때문에 특별한 공학기술적 관심을 야기시켰다. ZnO는 300K에서 3.37eV의 광대 띠 간격과 상온에서 60meV의 큰 엑시톤 결합에너지를 가진 반도체 소재이다.

- ZnO는 UV레이저, 태양전지, 고감도 화학기체, DNA서열센서, 휘발성 유기화합물센서, 투명전도성 필름 및 다른 것들 중 전극을 위한 소재 등과 같은 광범위한 응용들에 적용될 수 있다. ZnO 나노입자들은 자외선 광을 흡수하는 그들 능력 때문에 화장품과 의료 응용들에서도 연구되었다.
- 화학적 방법은 특별히 ZnO 나노입자들의 형태와 크기를 조절하기 위하여 나노소재들의 제조에 더욱 편리하고, 선택된 전구체는 성장을 조절하는 데 중요한 역할을 한다. 전형적으로 ZnO 입자들은 LiOH 또는 NaOH와 같은 알칼리성 수산화물과 복분해반응으로 아연 염들로부터 제조되는데, $Zn(OH)_2$ 가 생성되고 그것은 알코올의 존재에서 탈수공정 뒤에 계속해서 ZnO로 축합된다.
- 계층적 구조들은 널리 알려지지 않았고, 특히 제자리 반응으로 발생된 계층적 구조들이 알려지지 않았다. 이 특허는 열경화성 교차 결합수지 시스템과 적합성인 금속산화물 전구체로서 유기금속착화합물을 사용하여 줄 겔 공정으로 금속산화물 나노입자 폴리머 복합체를 제조하는 새로운 제자리방법을 설명했다.
- 이 발명은 적어도 하나의 유기금속 아연 전구체와 열경화성 에폭시수지를 사용하여 나노복합체들의 제조에 대한 방법과 관련된다. 이 방법은 제자리 제조방법의 이점들 즉 단순성, 우수한 분산 및 고 하중 분율을 취하며 그들을 새로운 소재 시스템들로 확장된다. 이 방법은 본질적으로 상호간에 고도로 반응성이지만, 수지매트릭스 시스템과는 그렇지 않은 산화물 전구체들을 사용하여 결국 온건한 조건들에서 나노복합체 수지시스템이 생성된다.
- 이전의 제자리 반응들과 달라서 이 새 방법은 용매가 없거나 또는 오직 작은 양의 첨가로 진행될 수 있다. 그런 용매는 고가일 수 있고 완전히 제거하는 것이 곤란할 수 있으며 및 그들 사용은 환경적 영향들을 갖는다. 현재의 경우에 제자리 ZnO의 제조는 오직 휘발성 무해한 부산물, 아주 단순화된 정제 및 실제적응용을 제공한다. 따라서 이 방법은 광범위한 폴리머들 및 기능성들과 적합성이 될 수 있다.

5. 효과 및 응용

- ZnO 나노입자들은 열 증기 상 산화, 열 증기운송과 축합(TVTC), CVD 등의 물리적 방법이 사용되지만 결정성 나노입자들을 얻기 위하여 고온이 사용된다. 제자리 나노입자 폴리머 제조가 요구될 때에는 이 고온은 유기성분과 모순되기 때문에 침전, 졸 겔, 미세에멀션, 용매열/수열 반응 등의 화학적 방법은 나노입자들이 더욱 저온에서 제조되는 이점을 갖는다.
- ZnO 나노입자들이 교차 결합된 에폭시수지에 분산된 나노복합소재를 생성하는 방법은 그러한 성분들의 결합에만 제한되지 않고 유사한 효과는 다른 열가소성수지가 사용될 때도 확대될 수 있다. 나노크기인 ZnO가 폴리머소재에 고도로 분산된 나노복합체소재는 열전도도 등에 관련된 기능을 나타낼 수 있고, 이 나노복합체소재는 HV 모터에 필요한 고절연성과 고 열전도도를 가진 최적소재이다.
- 계층적 구조들은 충전제 폴리머시스템들의 성질들을 개선하는 하중 분율과 다른 길이척도들에서 충전제들간 추가적 상승작용들을 증가시킨다. 일 펫 제조방법론은 복합체 기능성 구조들을 발생하는데 대한 놀랄만한 단순, 실제 및 효율적 방법을 제공하며 이 연구방법의 진가는 탐구하도록 남아 있지만 대단히 유망하다.

출처 : TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, "THE IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND MEDICINE, "NANOCOMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING NANOCOMPOSITE MATERIAL, AND INSULATING MATERIAL", WO2010026668, pp.1~44.

<전문가 제언>

- 이 발명은 ZnO 나노입자들이 교차결합된 폴리머 소재에 분산된 나노복합체 소재와 관련된다. 나노복합체 소재는 10nm 또는 더 작은 평균 입도를 갖는 ZnO 나노입자들을 생성하기 위해서 유기전구체를 열경화성 폴리머수지에 분산시키고 유기전구체를 제자리 열분해, 가수분해 및 산화의 영향에서 생성된다. 이 나노복합체 소재는 전기절연성과 열전도도의 면에서 우수하다.
- 이 발명은 전기적으로 절연거동을 유지하면서 수지시스템의 열전도도를 어떻게 개선하는가의 도전에 대한 응답이다. 고전적인 접근방법은 열적으로 전도성소재로 수지시스템을 채우는 것이다. ZnO는 수지의 열전도도보다 약 300배 이상 더 큰 60W/m/K의 전도도를 가진 보통 사용되는 충전제이다. 이 접근방법은 어느 정도 잘 작동되지만, 첨가할 수 있는 충전제의 양, 쉽게 이용할 수 있는 소재들의 열전도도 및 계면 열저항의 세 가지 인자들에 의해 제한된다.
- 이 발명목적은 새로운 형태의 계층적 구조에 대한 합성방법을 알아내는 것이다. 이 구조는 그들 대부분 흥미롭고 자체로서 잠재적으로 유용한 다양한 새로운 특징들을 검비한다. 더욱이 전체적인 계층적 구조는 복합체 공학기술에서 새로운 개발을 나타내며 그것에 의해 많은 다른 길이 척도들은 이 경우 단일 단계로 복잡한 구조를 제조하게 하는 화학적 방법을 사용하여 동시에 조절된다.
- 나노복합체의 제조에서 각성분이 단일 용기에 연속적으로 첨가될 수 있는 독특한 “일 뿔(one-pot)” 해법을 사용하여 계층적 복합체의 제작은 쉽게 이루어진다. 이 새로운 제작 해법으로 ZnO 나노입자들이 교차결합된 폴리머 소재에 분산된 결정성 나노복합체 소재의 제작은 한국에서는 연구개발이나 발명시도된 바 없다.
- ZnO 나노복합소재를 생성하는 방법은 다른 열가소성수지가 사용될 때도 확대될 수 있다. 이 나노복합체소재는 열전도도에 관련된 고성능기능, HV 모터에 필요한 고전기절연성과 고 열전도도의 최적소재 등으로 산업적 고부가가치가 기대되며 이 분야의 연구개발과 발명이 시급하다.