



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0019721
(43) 공개일자 2017년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/04 (2013.01)
C01B 31/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0113917
(22) 출원일자 2015년08월12일
심사청구일자 2015년08월12일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박이순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

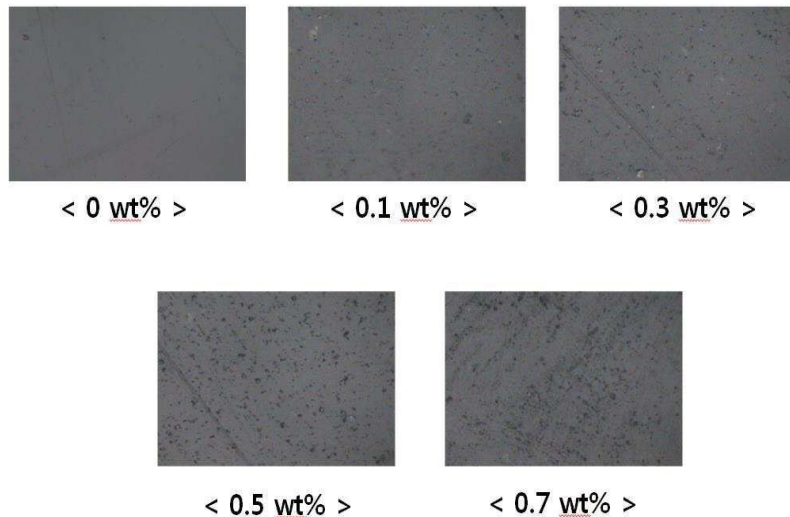
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 및 이의 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계; 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;를 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계;
상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계; 및
상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;
를 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계;는,
그래파이트를 준비하는 단계; 및
상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계;
를 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 그래파이트(graphite)는 나노 크기의 그래파이트로서, 입경이 50 내지 1,000nm 인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드는 전체 수용액 100중량%에 대해, 0.1 내지 3중량% 포함되는 것인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 초강산(super acid)은 황산(sulfuric acid), 메탄술폰산(methanesulfonic acid), 또는 이들의 조합을 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,
상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는

단계; 이후에,

상기 그래핀 옥사이드 수용액을 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 수득하는 단계; 및

상기 그래핀 옥사이드 분말을 용매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계;

를 더 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계; 이후에,

상기 그래핀 옥사이드 수용액의 용매를 치환하여 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계;

를 더 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계; 이후에,

상기 그래핀 옥사이드 수용액을 그래핀 수용액으로 환원시킨 후, 용매를 치환하여 그래핀 분산액을 제조하는 단계;

를 더 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 환원은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화 암모늄(NH₄OH), 수소화붕소나트륨(NaBH₄), 히드라진(N₂H₄), 히드리오딘(HI), 또는 이들의 조합을 환원제로 사용하여 이루어지는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 10

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 증류수, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크틸로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 또는 이들의 조합인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계;는,

폴리아믹산 중합용 유기용매에 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 분산시키는 단계; 및

상기 그래핀 옥사이드 분산액이 분산된 폴리아믹산 중합용 유기용매에 디안하이드라이드(dianhydride) 화합물과 디아민(diamine) 화합물을 녹인 후 축합 중합(in-situ condensation polymerization)시키는 단계;

를 포함하는 것인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;는, 상기 혼합액을 가열하여, 상기 혼합액 내 용매를 제거하는 단계;를 포함하며,

상기 복합재료 내 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 0초과 및 3wt% 이하인 것인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;에서,

상기 복합재료 내 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 0초과 및 3wt% 이하인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량은 0초과 및 3wt% 이하인, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 sp^2 결합에 의한 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한층의 두께를 가지는 반금속성 나노물질로 구조적, 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라, 전기 및 열전도도가 우수하고 일함수가 낮은 특징을 갖고 있어 탄소나노튜브와 마찬가지로 투명전도성 코팅, 전자소자, 센서, 슈퍼커패시터, 전지, 태양 전지, 방열소재, 스마트 윈도우 소재, 트랜지스터 등에 응용이 가능한 재료로 알려져 있다. 이러한 응용을 위해서 그래핀의 대량 생산이 필요한 실정이다.

[0004] 일반적으로, 그래핀의 제조방법은 화학증기증착법에 의해 구리판이나 촉매 기질로부터 그래핀을 직접 성장시키는 방법과, 그래파이트를 산화시켜 분리한 산화그래핀을 제조한 후에 이를 환원제나 열처리를 통해 환원함으로써 환원그래핀을 제조하는 방법이 있다.

- [0005] 화학증기증착법은 대면적에 적용이 어렵고 특히 유리면에 대면적으로 전이 시키기 어려운 단점이 있어, 흑연으로부터 산화 그래파이트를 제조하고 환원하는 환원그래핀법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0006] 현재의 산화 환원 공정에 따르면 각 산화 및 환원 단계 등의 여러 공정이 필요하므로 그래핀의 제조에 많은 시간이 소요되고 있다.
- [0007] 한편, 그래핀과 고분자의 복합 필름을 제조할 때 주로 고분자 용액에 그래핀을 분산하고 있는데, 이는 우수한 분산성을 가지지 못하므로 보다 효율적인 그래핀-고분자 복합 필름 형성 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 구현예는, 간단하고 신속하며, 우수한 분산 특성을 가지는 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계; 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리 아믹산 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;를 포함하는, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계; 는, 그래파이트를 준비하는 단계; 및 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 그래파이트(graphite)는 나노 크기의 그래파이트로서, 입경이 50 내지 1,000nm 일 수 있다.
- [0014] 상기 초강산(super acid)은 황산(sulfuric acid), 메탄술포산(methanesulfonic acid), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 수득하는 단계; 및 상기 그래핀 옥사이드 분말을 용매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액의 용매를 치환하여 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 그래핀 수용액으로 환원시킨 후, 용매를 치환하여 그래핀 분산액을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 환원은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화 암모늄(NH₄OH), 수소화붕소나트륨(NaBH₄), 히드라진(N₂H₄), 히드리오딘(HI), 또는 이들의 조합을 환원제로 사용하여 이루어질 수 있다.
- [0019] 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 증류수, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 헥산, 사이클로헥산, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아nil린, 디메틸설폭사이드, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0020] 상기 그래핀 옥사이드 분산액 및 상기 그래핀 분산액은 호모게나이저(homogenizer), 초음파기, 고압균질기, 또는 이들의 조합을 사용하여 형성된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계;는, 폴리아믹산 중합용 유기용매에 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 분산시키는 단계; 및 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 분산된 폴리아믹산 중합용 유기용매에 디안하이드라이드(dianhydride) 화합물과 디아민(diamine) 화합물을 녹인 후 축합 중합(in-situ

condensation polymerization)시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

- [0022] 상기 디안하이드라이드(dianhydride) 화합물은 벤조페논 테트라카복실릭 다이엔하이드라이드(Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride, BTDA), 피로멜리틱 다이엔하이드라이드(Pyromellitic Dianhydride, PMDA), 비페닐테트라카복실릭 다이엔하이드라이드(4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride, BPDA), 헥사플루오로 아이소피릴리덴 다이프탈릭엔하이드라이드(4,4'-Hexafluoroisopylidene Diphthalic Anhydride, FDPA), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 디아민(diamine) 화합물은 옥시디아닐린(oxydianiline, ODA), 다이아미노다이페닐 메탄(4,4'-Diaminodiphenyl Methane, MDA), 헥사플루오로프로필리덴 다이아민(4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride, BPDA), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;는, 상기 혼합물을 가열하여, 상기 혼합물 내 용매를 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;는, 용매 캐스팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 스핀 코팅, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있다.
- [0026] 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;에서, 상기 복합재료 내 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 0초과 및 3wt% 이하일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 구현에는, 전술한 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법에 따라 제조된, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 제공한다.
- [0029] 상기 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료는 필름 또는 섬유 형태일 수 있다.
- [0030] 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량은 0초과 및 3wt% 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 간단하고 신속하며, 우수한 분산 특성을 가지는 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 실험에 3에서 나노 그래파이트를 이용하여 제조된 필름의 그래핀 옥사이드 중량에 따른 분산 특성을 광학현미경 측정 사진으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 실험에 3에서 마이크론 그래파이트를 이용하여 제조된 필름의 그래핀 옥사이드 중량에 따른 분산 특성을 광학현미경 측정 사진으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0036] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0038] 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계(S1); 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계(S2); 및 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계(S3);를 포함하는 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0039] 먼저, 본 발명의 일 구현예에서, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계(S1);는, 그래파이트를 준비하는 단계

(S11); 및 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계(S12);를 포함할 수 있다.

- [0040] 여기에서, 상기 그래파이트는 플레이크(flake) 그래파이트, 팽창(expanded) 그래파이트, 나노(nano) 그래파이트, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 나노(nano) 그래파이트 인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 상기 나노 그래파이트의 입경이 50 내지 1,000nm 인 것이 바람직하다. 상기 나노 그래파이트의 입경이 상기 범위 인 경우 산화과정에서 그래파이트 층 사이의 산화작용이 용이하여, 좀 더 많은 작용기가 붙어 있게 되어 그래핀 옥사이드의 수율이 높은 이점이 있다.
- [0041] 본 명세서에서의 입경은, 측정 단위 내 존재하는 구형 물질의 평균 지름을 의미한다. 만약 물질이 비구형일 경우, 상기 비구형 물질을 구형으로 근사하여 계산한 구의 지름을 의미한다.
- [0043] 이 때, 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계(S12);는, 분말 상태의 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 정제하여 제조된 그래파이트 옥사이드를 박리하여 그래핀 옥사이드를 형성하는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 초강산은 예컨대, 황산(sulfuric acid), 메탄술폰산(methanesulfonic acid), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 산처리하는 스타우덴마이어법(L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481-1499, 1898), 험머스법(W. Hummers 외 1명, J. Am. Chem. Soc., 80, 1339, 1958), 브로디법(B. C. Brodie, Ann. Chim. Phys., 59, 466-472, 1860)과, 보다 효과적인 그래파이트의 산화와 박리를 위해 수정된 방법들이 알려져 있고, 본 발명 또한 상기 방법들을 이용한다.
- [0045] 일례로, 본 발명의 일 구현예에서, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계(S1);는, 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계(S12); 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 수득하는 단계(S13a); 및 상기 그래핀 옥사이드 분말을 용매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계(S14a);를 더 포함할 수 있다.
- [0046] 다른 예로서, 본 발명의 일 구현예에서, 그래핀 옥사이드 분산액을 준비하는 단계(S1);는, 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계(S12); 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액의 용매를 치환하여 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계(S13b);를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 보다 구체적으로, 이는 전술한 바와 같이 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 건조하여 건조된 상태의 그래핀 옥사이드로 변환시키지 않고, 상기 그래핀 옥사이드 수용액의 용매인 물을 폴리아믹산 중합 용매인 유기용매로 치환하고, 원심 분리를 하는 방법을 수 차례 반복하여, 상기 유기용매에 분산시킨 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 것이다.
- [0048] 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 건조하는 경우, 그래핀 옥사이드를 건조하는 단계에서 파이-파이(π - π) 결합 인력이 강한 그래핀 옥사이드 층들이 다시 다층 결합된 상태를 이루므로 다음 단계인 유기용매에서 초음파 분산 등의 방법으로 분산시켜도 잘 분리(exfoliation)된 그래핀 옥사이드로 분산시키기 어려운 반면, 상기 그래핀 옥사이드 수용액의 용매인 물을 폴리아믹산 중합 용매인 유기용매로 치환하는 경우에는 그래핀 옥사이드 수용액에서 잘 분리(exfoliation)된 그래핀 옥사이드 분산 상태가 용매의 존재 하에서 건조되는 상태가 없이 용매 치환이 이루어짐으로써, 최종 폴리아믹산 중합 용매에 잘 분산된 그래핀 옥사이드 분산액을 얻을 수 있는 이점이 있다. 여기에서, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 증류수, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 헥산, 사이클로헥산, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 그래핀 옥사이드 분산액은 호모게나이저(homogenizer), 초음파기, 고압균질기, 또는 이들의 조합을 사용하여 형성된 것일 수 있다.
- [0050] 또 다른 예로서, 본 발명의 일 구현예에서, 그래핀 분산액을 준비하는 단계(S2);는, 상기 그래파이트를 초강산(super acid)을 이용하여 산처리한 후, 세척하여 그래핀 옥사이드 수용액을 수득하는 단계(S12); 이후에, 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 그래핀 수용액으로 환원시킨 후, 용매를 치환하여 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하는 단계(S13c);를 더 포함할 수 있다.

- [0051] 여기에서, 상기 환원은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화 암모늄(NH₄OH), 수소화붕소나트륨(NaBH₄), 히드라진(N₂H₄), 히드리오딘(HI), 또는 이들의 조합을 환원제로 사용하여 이루어질 수 있다.
- [0052] 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 증류수, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 헥산, 사이클로헥산, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 그래핀 분산액은 호모게나이저(homogenizer), 초음파기, 고압균질기, 또는 이들의 조합을 사용하여 형성된 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 포함된 폴리아믹산 혼합액을 제조하는 단계(S2);는, 폴리아믹산 중합용 유기용매에 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 분산시키는 단계(S21); 및 상기 그래핀 옥사이드 분산액이 분산된 폴리아믹산 중합용 유기용매에 디안하이드라이드(dianhydride) 화합물과 디아민(diamine) 화합물을 녹인 후 축합 중합(in-situ condensation polymerization)시키는 단계(S22);를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계(S3);는, 상기 혼합물을 가열하여, 상기 혼합물 내 용매를 제거하는 단계(S31);를 포함할 수 있다.
- [0056] 여기에서, 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;는, 용매 캐스팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 스핀 코팅, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있다.
- [0057] 이 때, 상기 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 수득하는 단계;에서, 상기 혼합액 내 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 0초과 및 3wt% 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.7wt% 인 것이 바람직하다. 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 상기 범위인 경우, 얻어지는 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 중 필름 및 섬유 형태의 복합재료의 기계적, 광학적 물성이 우수할 뿐만 아니라, 그 물성이 안정되고 균일한 이점이 있다.
- [0059] 발명의 다른 구현예는, 전술한 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조방법에 따라 제조된 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 제공한다.
- [0060] 이 때, 상기 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료는 필름 또는 섬유 형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 또한, 상기 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 내, 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량은 0초과 및 3wt% 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.7wt% 인 것이 바람직하다. 상기 폴리이미드에 대한 상기 그래핀의 함량이 상기 범위인 경우 필름, 리본, 및 섬유 형태 복합재료의 기계적, 광학적 물성이 우수할 뿐만 아니라 그 물성이 안정되고 균일한 이점이 있다. 이는, 두께가 얇은 필름이나, 섬유 형태의 복합재료는 그래핀 옥사이드 또는/및 그래핀 강화재(reinforcing filler) 입자가 표면으로 돌출될 확률이 증가하여, 그 함량이 최소화되고 균일하게 분산되는 것이 중요하기 때문이다.
- [0063] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] **제조예**
- [0066] **제조예 1: 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 분산액의 제조**
- [0067] 아래 [표 1]에 개시된 여러 종류의 그래파이트(graphite) 1g을 질산나트륨(sodium nitrate) 0.5g, 및 황산(sulfuric acid) 23ml와 함께 250ml 비커에 각각 넣고, 0℃에서 15분 간 기계식 교반기(mechanical stirrer)로 교반하였다.
- [0068] 이 후, 과망간산칼륨(potassium permanganate) 3g을 넣고, 15분 간 냉각시킨 다음, 다시 1시간 동안 교반하였다.

- [0069] 이후, 온도를 35℃가 되도록 하여 30분 간 유지한 다음, 46ml의 물을 10분 간 넣고, 140ml의 따뜻한 물로 희석시킨다.
- [0070] 그리고, 잔존하는 망간 이온을 제거하기 위해 5ml의 H₂O₂(30wt%)를 넣고, 세척을 위해 7.5ml의 염산을 3분 간 천천히 넣어준다.
- [0071] 다음, pH 7이 될 때까지 탈이온수로 수회 여과 세척하여 그래핀 옥사이드 분산액을 생성하였다.
- [0072] 이 때, 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 60℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여, 그래핀 옥사이드 분말을 얻은 후 각 그래파이트로 제조된 그래핀 옥사이드의 수율을 비교하였다.

표 1

[0074]

원료	1단계			2단계	3단계	4단계	5단계	6단계	그래핀 옥사이드			
	Graphite (g)	NaNO ₃ (g)	H ₂ SO ₄ (ml)	KMnO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	H ₂ O (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	HCl (ml)	수득량(g)	수율 (%)		
마이크로 그래파이트	1	0.5	23	3	46	140	5	7.5	1.10	110		
나노 그래파이트									1.68	168		
반응 시간 (min)	15			60	10	-	-	3				
반응 온도 (℃)	0			35								

- [0076] [표 1]을 참조하면, 험머스(W. Hummers)법으로 그래핀 옥사이드를 제조할 경우 초기 그래파이트 원료 대비 그래파이트 옥사이드의 중량(수율)이 늘어 났는데 이는 그래파이트에 OH, COOH 등 산화성 작용기가 추가됨에 따라 중량 증가를 수반하기 때문이다.
- [0077] 또한, 1 내지 1,000μm 크기 범위의 마이크로 그래파이트(삼정 C&G사 제품)를 사용한 경우의 그래핀 옥사이드 수율보다, 1 내지 1,000nm의 나노 그래파이트를 사용한 그래핀 옥사이드의 수율이 더 높게 측정되었다. 이는 나노 그래파이트의 사이즈가 작아 산화 과정에서 그래파이트 층 사이와, 가장 자리의 산화 작용이 용이하며, 좀 더 많은 작용기가 붙게 되어 수율이 높게 나타나기 때문이다. 이에, 그래핀 옥사이드 분산액을 제조할 때 분산성이 높을 것으로 유추할 수 있다.
- [0078] 상기 제조된 그래핀 옥사이드 수용액을 원심 분리하여 그래핀 옥사이드를 회수한 다음, 건조하여 분말 상태로 만들고, 이를 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에 넣고 초음파 처리하여, 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 제조하였다.

[0080] 제조예 2: 연속법 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 분산액의 제조

- [0081] 아래 [표 2]에 제시된 두 종류의 그래파이트(graphite)를 제조예 1과 동일한 방법으로, pH 7이 될 때까지 탈이온수로 수회 여과 세척하였다. 이후, 제조예 1과 달리 물을 용매로 한 그래핀 옥사이드 분산액을 제조한 후, 상기 분산액을 건조시키지 않고 연속적으로 원심 분리하여 상등액의 물을 일부 제거하였다. 이후, 상기 제거된 물의 양 만큼 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 용매를 더하고 다시 이를 반복하여 용매가 99.9% 이상의 NMP로 치환된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 제조하였다. 그래핀 옥사이드의 농도는 상기 분산액의 일부를 채취하여 건조하고, 무게를 재어 결정하였다.

표 2

원료	1단계			2단계	3단계	4단계	5단계	6단계	그래핀 옥사이드 농도 (mg/ml)
	Graphite (g)	NaNO ₃ (g)	H ₂ SO ₄ (ml)	KMnO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	H ₂ O (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	HCl (ml)	
마이크로 그래 파이트	1	0.5	23	3	46	140	5	7.5	1.63
나노 그래파이 트									2.46
반응 시간 (min)	15			60	10	-	-	3	
반응 온도 (°C)	0				35				

상기 [표 2]를 참조하면, 그래파이트 옥사이드 농도(수율)가 [표 1]보다 증가하였는데, 이는 제조예 1의 경우 물을 용매로 한 그래파이트 현탁액을 건조하는 과정에서 그래핀의 상하 평탄 부와 가장자리 부에서 산화성 작용기가 분해되어 떨어져 나감에 의한 것으로 유추되었다.

또한, 1 내지 1,000nm 크기 범위의 나노 그래파이트 원료를 사용하여 얻어진 그래핀 옥사이드의 경우, 1 내지 1,000 μ m 크기 범위의 마이크로 그래파이트 원료를 사용한 경우 보다 수율이 높게 나타났는데, 이는 상기 제조예 1의 경우와 같이 유추할 수 있다.

따라서 연속법 그래핀 옥사이드 분산액 제조 공정을 통해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 사용하여 폴리아미드산/NMP 혼합액을 만들고, 이로부터 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 제조할 경우, 그래핀 옥사이드의 분산성 향상을 통한 기계적, 광학적 물성 향상을 예측할 수 있다.

제조예 3: 초강산법 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 분산액의 제조

나노 그래파이트 1.0g을 60ml의 초강산인 메탄술폰산(methanesulfonic acid)에 넣은 후, 저전력 배스타입 초음파를 이용해서 2시간 동안 박리(exfoliation)를 위한 반응을 실시하였다.

상기 반응물을 3,000rpm의 속도로 원심 분리하여 상등액을 제거하였다. 또한, 상기 반응물에서 상등액이 제거된 후, 잔류하는 침전액을 제조예 2와 동일한 방법으로 pH 7이 되도록 탈이온수로 수회 세척하였다.

이후, 원심 분리 공정을 이용하여 물을 NMP 용매로 교환하여, 용매가 NMP로 치환된 형태의 초강산법 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 제조하였다. 또한, 나노 그래핀 옥사이드의 농도는 상기 분산액의 일부를 채취하여 건조하고, 무게를 잰 결과 2.05mg/ml로 나타났다.

제조예 4: 그래핀 옥사이드-폴리아미드산 혼합액의 제조

300 ml의 레진캐틀(resin kettle)에 제조예 1 내지 제조예 3의 방법으로 수득된 나노 그래핀 옥사이드/NMP 분산액 38ml를 첨가하고, 폴리아미드산 단량체의 하나인 무수물 벤조페논 테트라카복실릭 다이엔하이드라이드(Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride, BTDA) 9.67g (30mmol)와, NMP(N-메틸-2-피롤리돈, N-Methyl-2-pyrrolidone) 용매 88.82g을 사용하여 1시간 동안 질소 기류 하에서 교반하였다.

BTDA가 다 녹으면 제2의 단량체인 아로마틱 디아민(oxydianiline, ODA) 6.01g (30 mmol)을 레진캐틀에 넣은 다음, 상온에서 24시간 동안 인-시투 축합 중합(in-situ polycondensation)하였다.

그 결과, 점성이 있는 그래핀 옥사이드-폴리아미드산 혼합액을 제조하였으며 상기 폴리아미드산 고분자의 농도는 약 11 wt% 이었다.

제조예 5: 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료의 제조

- [0100] 상기 제조예 4를 통해 수득한 나노 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 이용하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료를 제조할 수 있다. 이에, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0101] 먼저, 필름 캐스팅용 유리 기판 및 상기 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 60° C 오븐에서 20분 간 예열 한 후, 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 유리 기판에 붓고 바코팅 하였다.
- [0102] 이후, 코팅된 유리 기판을 전기로에 투입한 다음, 하기 표 3에 개시된 승온 프로파일에 따라 열처리 하였다.
- [0103] 그 결과, NMP 용매를 제거함과 동시에 폴리아믹산을 폴리이미드로 이미드화 함으로서, 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 제조하였다.

표 3

[0105]	열처리 온도	온도 [°C]	80	120	150	200	250
		시간 [min]	15	60	60	60	120

[0107] **실시에 및 비교예**

[0108] **실시예 1**

- [0109] 실시예 1은 상기 제조예 1에 의해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 상기 제조예 4에 의한 인-시튜 축합 중합 방법을 이용하여, 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조하였다.
- [0110] 상기 제조된 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조예 5에 개시된 방법을 통해 유리기판 상에 바코팅한 다음, 오븐에서 열처리하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 수득하였다.

[0112] **실시예 2**

- [0113] 실시예 2는 상기 제조예 2에 의해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 상기 제조예 4에 의한 인-시튜 축합 중합 방법을 이용하여, 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조하였다.
- [0114] 상기 제조된 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조예 5에 개시된 방법을 통해 유리기판 상에 바코팅한 다음, 오븐에서 열처리하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 수득하였다.

[0116] **실시예 3**

- [0117] 실시예 3은 상기 제조예 3에 의해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 상기 제조예 4에 의한 인-시튜 축합 중합 방법을 이용하여, 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조하였다.
- [0118] 상기 제조된 그래핀 옥사이드-폴리아믹산 혼합액을 제조예 5에 개시된 방법을 통해 유리기판 상에 바코팅한 다음, 오븐에서 열처리하여 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 수득하였다.

[0120] **비교예 1**

- [0121] 비교예 1은 그래핀 옥사이드를 포함하지 않는 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0123] **비교예 2**

- [0124] 비교예 2는 험머스 방법으로 그래핀 옥사이드 수용액을 제조하고, 상기 그래핀 옥사이드 수용액을 원심 분리 후 건조하여 NMP 용매에 재분산시킨 형태인, 상기 제조예 1에 의해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 이용하였다.

[0125] 상기 제조예 1에 의해 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 그래핀을 포함하지 않는 폴리아미산에 기계적으로 교반하여, 그래핀 옥사이드-폴리아미산 혼합액을 제조하였다.

[0126] 더해서, 필름 캐스팅법을 통해 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 제조하였으나, 그래핀을 포함하지 않는 폴리이미드 자체 필름과 유사한 물성을 나타내어 복합재료 필름의 특성이 거의 없음을 볼 수 있다.

[0128] 실험예

[0129] 실험예 1: 실시예 및 비교예의 기계적 물성 평가

[0130] 상기와 같이 수득된 실시예 및 비교예를 이용하여, 필름의 기계적 물성을 평가하였다. 상기 필름의 기계적 물성은 Instron 사(미국)의 UTM 장비를 사용하여 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 4와 같다.

표 4

[0132] GO-PI 복합필름	두께 [μm]	인장강도 [Mpa]	탄성계수 [Mpa]	연신율 [%]
비교예 1	40	113	3730	6.4
비교예 2	40	114	3740	4.5
실시예 1	40	118	3780	4.8
실시예 2	40	120	3890	5.0
실시예 3	40	135	4110	6.1

[0134] 상기 표 4에 개시된 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 필름은 비교예 1 및 2의 필름보다 인장강도 및 연신율의 기계적 물성이 우수함을 알 수 있다.

[0135] 보다 구체적으로, 상기 기계적 물성은 실시예 1보다 실시예 2가 더 우수함을 알 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 실시예 2보다 실시예 3의 기계적 물성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0136] 이는 험머스법으로 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 이용하여 필름을 제조한 실시예 1 및 2보다 제조예 3의 초강산법으로 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 이용하여 필름을 제조한 실시예 3의 기계적 물성이 더 우수함을 의미한다.

[0138] 실험예 2: 그래파이트 원료의 평균 입경에 따른 기계적 물성 평가

[0139] 실험예 2는 그래핀 옥사이드를 얻는 원재료인 그래파이트 입경에 따른 필름의 기계적 물성을 평가한 것이다.

[0140] 보다 구체적으로, 상기 제조예 3의 방법으로 수득된 그래핀 옥사이드/NMP 분산액을 이용하되, 상기 분산액 제조 시 1 내지 1,000nm 크기 범위의 나노 그래파이트 또는 1 내지 1,000 μm 크기 범위의 마이크론 그래파이트를 이용하여 분산액을 제조하였다.

[0141] 이후, 제조예 4의 인-시투 축합중합 방법으로 그래핀 옥사이드-폴리아미산 혼합액을 제조한 후, 제조예 5의 방법으로 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름을 수득하였다.

[0142] 상기 그래파이트 크기가 상이한 분산액을 이용하여 제조된 필름의 기계적 물성은 Instron 사(미국)의 UTM 장비를 사용하여 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 5와 같다.

표 5

GO-PI 복합필름	그래핀 옥사이드 [wt%]	두께 [μm]	인장강도 [Mpa]	탄성계수 [Mpa]	연신율 [%]
Nano film-1	Nano 0.1	40	135	4110	6.1
Nano film-2	Nano 0.3	40	221	7000	4.68
Nano film-3	Nano 0.5	40	290	9300	4.91
Nano film-4	Nano 0.7	40	328	11600	4.47
Micro film-1	Micro 0.1	40	120	3890	5.0
Micro film-2	Micro 0.3	40	177	6800	4.26
Micro film-3	Micro 0.5	40	243	8000	3.64
Micro film-4	Micro 0.7	40	283	9250	3.52

상기 표 5에 개시된 바와 같이, 나노 크기의 그래파이트를 원료로 하여 얻은 나노 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름이 마이크론 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합재료 필름보다 물성이 우수함을 알 수 있다.

보다 더 구체적으로, 상기 나노 그래파이트의 평균 입경이 50 내지 1,000nm 일 때 물성이 더 우수한 것을 확인하였다. 이는 산화 과정에서 그래파이트 층 사이의 산화 작용이 용이하므로 수율이 높아지기 때문이다.

실험예 3: 그래핀 옥사이드의 분산 특성 평가

실험예 3은 그래핀 옥사이드의 분산 특성을 평가한 것이다.

보다 구체적으로, 실험예 2에서 개시한 필름을 이용하여, 상기 나노 단위의 그래핀 옥사이드 중량 또는 마이크론 단위의 그래핀 옥사이드 중량에 따라 분산 특성을 평가하였다.

상기 크기 및 중량이 상이한 분산액을 이용하여 제조된 필름의 분산 특성은 Olympus사(일본)의 STM6-F10-2 광학현미경을 사용하여 평가하였으며, 그 결과는 도 1에 개시된 바와 같다.

도 1은 상기 실험예 3에서 나노 그래파이트를 이용하여 제조된 필름의 그래핀 옥사이드 중량에 따른 분산 특성을 광학현미경 측정 사진으로 나타낸 것이다.

도 2는 기 실험예 3에서 마이크론 그래파이트를 이용하여 제조된 필름의 그래핀 옥사이드 중량에 따른 분산 특성을 광학현미경 측정 사진으로 나타낸 것이다.

상기 도 1을 참조하면, 나노 그래파이트를 사용하여 제조된 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합필름의 경우, 상기 필름 내 그래핀 옥사이드의 분율이 증가할수록 폴리이미드 매트릭스 상의 그래핀 옥사이드 부분이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

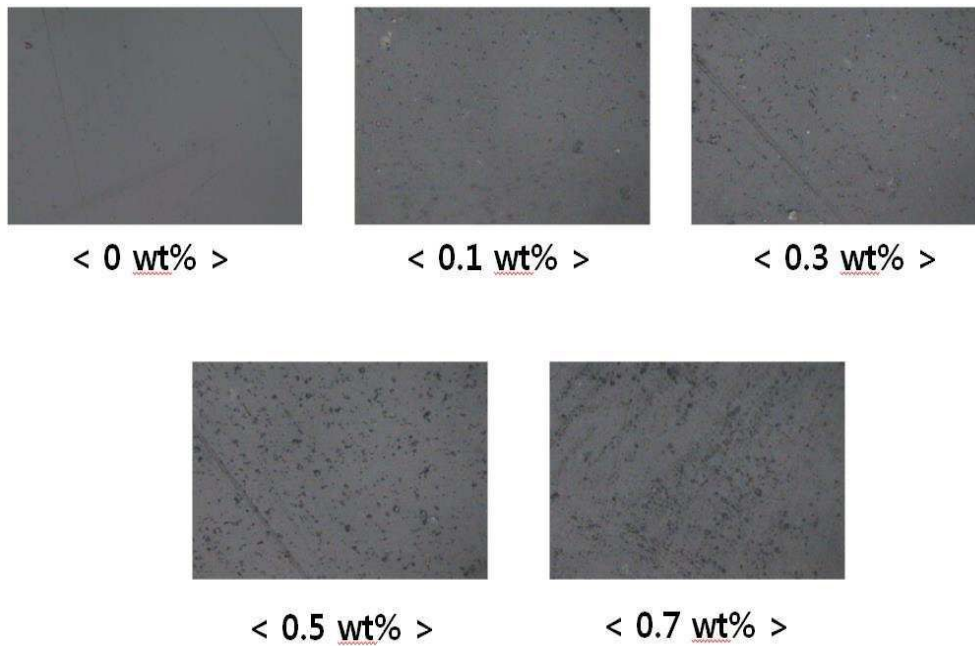
반면, 도 2의 마이크론 그래파이트를 사용하여 제조된 그래핀 옥사이드-폴리이미드 복합필름의 경우, 그래핀 옥사이드가 응집된 부분이 증가하는 형태를 확인할 수 있다. 더해서, 상기 응집된 그래핀 옥사이드의 크기가 증가

함을 볼 수 있다. 상기 응집된 그래핀 옥사이드가 기계적 물성 측정 시 약점으로 작용하므로, 나노 크기의 그래파이트를 사용하여 필름을 제조하는 경우보다 기계적 물성이 떨어질 수 있다.

[0161] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2

