

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0040449 (43) 공개일자 2017년04월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)	
(52) CPC특허분류 C01B 31/043 (2013.01) C08J 5/18 (2013.01)	(72) 발명자 이민의 인천광역시 동구 화수로 38 1동 1210호 (송현동, 동부아파트) 이슬비 경기도 고양시 덕양구 행당로 34-20 101동 2001호 (행신동, 행신벽산아파트) 진형준 서울특별시 양천구 목동동로 100 (신정동, 목동13단지아파트) 1305동 206호	
(21) 출원번호 10-2015-0139375 (22) 출원일자 2015년10월02일 심사청구일자 2015년10월02일	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 6 항

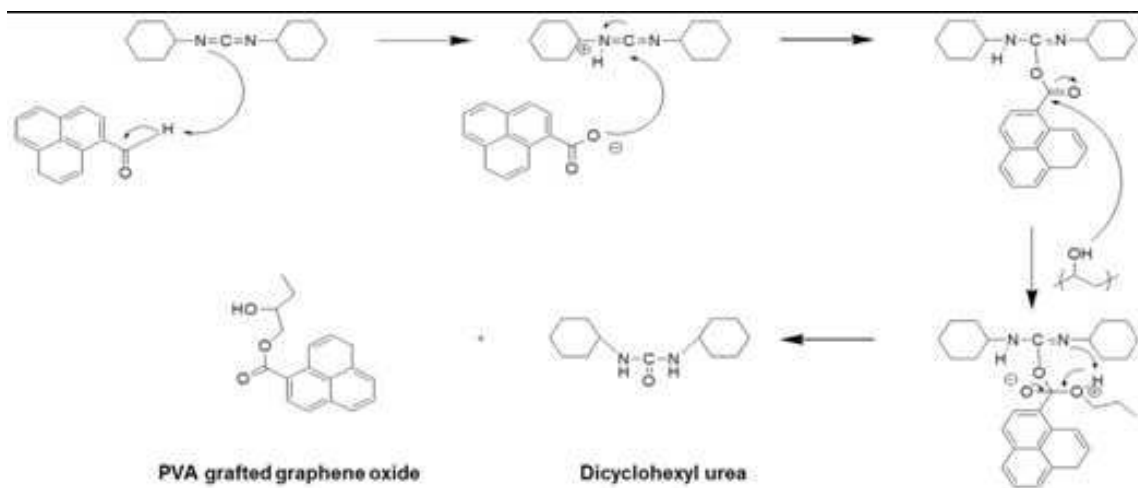
(54) 발명의 명칭 폴리비닐알콜 그래프팅 그래핀 이용한 가스차단막 고분자 복합필름 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 차폐특성이 우수한 고분자물질인 폴리비닐알콜과 탄소소재인 그래핀 옥사이드의 복합화를 통하여 우수한 차폐특성을 갖는 가스 배리어 필름을 제조하는 방법 및 이에 의하여 얻어지는 폴리비닐알콜이 그래프팅된 그래핀을 이용한 가스 배리어 필름에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 의하면, 그래프팅 효과로 인하여 GO와 PVA매트릭스 간의 상용성이 증가하였고, 이로 인해 PVA 매트릭스 안에서 균일한 분산을 이룬 기체가 뒤틀린 경로로 투과됨에 따라 차폐특성이 향상되는 것을 확인하였다.

구체적으로, 550 nm 파장수를 기준으로 하였을 때, 본 발명에 의한 PVA/PVA-grafted GO 배리어 필름은 GO의 함량 0.1, 0.2, 0.3 wt%에 따라 각각 90.1%, 85.4%, 83.8%의 가시광선 투과율을 나타내었고, 산소투과율은 각각 0.984, 0.245, 0.025 cc/m²·day 수치로 측정되어 PVA/GO 단순 복합화 배리어 필름보다 차폐특성이 우수해진 것을 확인하였다.

(52) CPC특허분류

C08K 9/04 (2013.01)

C08L 29/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044366

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그래핀 소재 부품기술개발사업

연구과제명 기체/수증기(10-6 cc(g)m2day)급 차단 그래핀 복합필름제조 및 포장, 태양전지, 디스플레이 상용화기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주) 상보

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A2A10008534

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 (후속지원)나노구조화된 바이오소재 기반 고에너지 탄소 전극의 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계; 및
- (2) 상기 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계;를 포함하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계의 용매는,

디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 용액인 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계의 그래프팅 반응물질은,

N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)와 4-dimethylaminopyridine(DMAP)인 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계는,

3일간 50℃에서 반응이 이루어지는 것을 특징으로 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조방법.

청구항 5

제1항의 제조방법으로 제조된 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드 (PVA-grafted GO)를 폴리비닐알코올 수용액에 녹여 코팅액을 만들고,

상기 코팅액을 용매캐스팅법을 통해 필름으로 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드 복합체(PVA/PVA-grafted GO) 필름의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매캐스팅법은,

상기 코팅액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름 위에 용매 캐스팅하여 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드 복합체(PVA/PVA-grafted GO) 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 차폐특성이 우수한 고분자물질인 폴리비닐알코올과 탄소소재인 그래핀 옥사이드의 복합화를 통하여 우수한 차폐특성을 갖는 가스 배리어 필름을 제조하는 방법 및 이에 의하여 얻어지는 폴리비닐알코올이 그래프팅된 그래핀을 이용한 가스 배리어 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가스배리어 필름은 작게는 포장재부터 크게는 디스플레이까지 다양한 범위를 갖는 상업적인 제품에 응용되고 있다. 가스배리어 필름은 통상 산소나 수분을 차단하는 역할을 함으로써 제품의 성능이나 수명을 보호하는 필름을 통칭한다. 기체 차단특성은 기재필름에 증착 또는 코팅 등의 표면처리나 적층과 같은 2차 가공공정을 통해 기체 차단성을 부여하거나 기재 필름 원료 자체의 기능화 또는 하이브리드화를 통해 그 특성을 구현한다.

[0003] 이전의 가스배리어 필름은 유리, 세라믹 및 금속과 같은 재료를 사용하여 가스를 완벽히 차단시키는 용도로 많이 사용되었다. 그러나 이러한 재료들은 가스배리어 필름으로 원자재의 높은 가격뿐만 아니라 기술적인 수준의 이유로 배리어 필름으로의 응용에는 한계가 있다. 예를 들어, 스마트시계나 스마트밴드와 같은 웨어러블 디바이스(wearable device)는 자체적으로 유연성(flexibility)이 요구되기 때문에 이러한 응용 제품에 차폐 특성을 부여하기 위한 재료로써 금속이 나무기물을 사용하는 것은 한계가 있다. 따라서 재생원료로써 친환경적이며 포장재와 같이 유연한 종이형태로 제조가 가능한 고분자가 가스배리어 필름재료로써 많은 주목을 받고 있다.

[0004] 최근 고분자 매트릭스 안에 응용재료를 나노 플레이트 형태로 분산시켜 복합화함으로써 보다 높은 차폐특성을 지닌 필름 제조 연구가 활발히 진행되고 있다. Poly(vinyl alcohol) (PVA)은 우수한 조막성을 가지는 고분자로 가스차단 레진으로 사용이 된다. 특히, 여러 고분자중에서 PVA는 cohesive energy density(CED)가 높은 편에 속하는 고분자이다. CED는 고분자 사슬끼리 가교된 정도를 수치적으로 표현하고 고분자 극성의 정도를 말한다. 따라서 높은 CED값의 고분자는 고분자 사슬과 사슬 사이 공간이 좁아 산소와 같은 작은 분자단위체가 투과 되기가 어렵다. 그러나 다습한 환경에 존재하는 높은 극성을 지닌 수증기 같은 경우는 이 규칙에 적용되지 않는다. PVA와 같은 극성 고분자는 고분자 사슬간의 가교된 형태로 이루어져 있기 때문에 가스 차단 특성은 우수하지만 하이드록시기(hydroxyl groups)로 인해 상대적으로 내수성이 취약하다는 단점을 가진다. 또한, 용융온도와 열분해 온도의 차이가 크지 않아 용융가공이 어렵다. PVA 고분자를 이용하여 가스배리어 필름으로 제조할 시 주로 용매 캐스팅법이 사용되며 용매는 일반적으로 물을 사용한다. 현재 PVA 필름의 응용에서 가장 큰 시장을 형성하고 있는 분야는 투명 포장용 필름이다. PVA 필름은 PE(polyethylene)나 OPP(Oriented polypropylene)필름에 비해 원가는 비싸지만 상대적으로 투명성, 광택성을 띄는 특성은 다른 고분자 필름 제품보다 우수하다. 또한 원료 자체가 인체에 무해하며 앞서 언급한 바와 같이 유기용매가 아닌 물을 용매로 사용하기 때문에 가공에 있어서 친환경적이며 PVA의 분자량의 분포, 비누화정도, 가지화도, 입체규칙성 등의 특성을 조절함으로써 온도 조건의 제약 없이 필름제조가 용이하다.

[0005] PVA 필름은 포장용필름, 수용성필름, 이형필름 등의 용도에는 응용이 용이하지만 최근 급성장하고 있는 디스플레이용 필름 용도로 사용하기에는 차폐 특성에 한계가 있다. 이러한 한계점을 개선하고자 다양한 금속박막, 고분자, 나노입자를 복합화하여 요구수준을 달성하고자 다양하고 폭넓은 시도가 이루어지고 있는데 그 중에서 graphene이 주목을 받고 있다.

[0006] Graphene은 2차원의 원자단위의 얇은 탄소골격을 이룬 구조로 gas와 같은 작은 분자단위 투과를 막는 차폐효과뿐만 아니라 높은 비표면적($2,600 \text{ m}^2/\text{g}$), 전기적 ($15,000 \text{ cm}^2/\text{V s}$), 기계적 (1060 GPa 이상), 열적 (약 3000 W/m K) 물성 등이 우수한 소재로 알려져 있다. 이러한 뛰어난 물성을 바탕으로 고분자와의 복합화를 통해 필름, 배터리 및 커패시터 전극 등 다양한 제품에 응용할 수 있는 잠재적 가능성에 주목을 받고 있다. 그러나 현재 graphene의 생산량은 매우 적고, 대량의 순수한 graphene을 합성하는 것은 어려워 연구의 한계점을 지닌다. 게

다가, graphene sheet 간의 반데르발스(Van der Waals) 힘이 매우 강하기 때문에 대부분의 고분자와의 상용성이 떨어진다는 단점을 지닌다.

[0007] 이와는 다르게, graphite부터 산화된 구조로 표면에 에폭사이드기(epoxide groups), 하이드록시기(hydroxyl groups) 및 표면 모서리에는 카르보닐기(carbonyl groups), 카르복실기(carboxyl groups)를 지닌 graphene oxide(GO)는 graphene의 대체재료로 사용이 되고 앞서 언급된 단점을 보완할 수 있는 재료로 각광받는다. GO는 산화된 graphene sheet로 구성되어 있고 순수한 graphene보다 반데르발스 힘이 약한 특징을 지닌다. Graphene과 비교하여, GO는 상대적으로 약한 반데르발스힘 때문에 여러 고분자와 섞이기가 용이하고 자체적으로 지닌 다양한 친수성기로 인해 물에서도 우수한 분산을 갖는 특징을 지니고 있다.

[0008] 물성 향상을 위한 graphene/고분자 복합화와 관련된 실험 결과들은 이미 보고된 바가 있다. 하지만, 배리어 필름 제조를 목적으로 graphene/고분자 복합화를 이루는 방법은 물성 향상을 위한 복합화와는 상이한 차이가 있다. 차폐 특성을 향상시키기 위한 복합화는, 고분자 매트릭스 내에 graphene이 균일한 분산이 되어 뒤튼린 경로를 형성하여, 가스와 같은 작은 분자단위가 투과되기가 어렵게 하고, 이를 통해 투과시간을 지연시킬 수 있는 것이다. 그리고 고분자 매트릭스 내에 균일한 분산을 이루기 위해서는 graphene과 고분자 매트릭스 간의 수소결합력을 향상시키는 것이 무엇보다 중요하다. 그렇기에 graphene보다는 GO를 사용하는 것이 유리한데, 또한 GO만으로 고분자 매트릭스에서 균일한 분산을 이루는 것은 쉽지 않다.

[0009] 본 발명자들은, 고분자 매트릭스 안에서 균일한 분산을 이루기 위한 방법으로, esterification 반응을 통한 그래프팅 기법(grafting modification)을 적용하여 PVA 사슬과 GO표면의 작용기간의 수소결합력을 향상시켰다. PVA 매트릭스(고분자매트릭스) 안에서 GO표면에 PVA 사슬이 존재한다면 GO 분산력은 보다 향상될 것이고 PVA 사슬과 매트릭스 간의 상호흡착력에 따른 상용성이 증가될 것이므로, 이러한 esterification 반응을 통한 그래프팅의 효과(grafting effects)는 차폐특성 뿐만 아니라 기계적, 열적 물성에도 영향을 미치게 된다. 추가로, 용액 공정법을 이용하여 PVA/GO 복합체 코팅액을 제조하고 용매 캐스팅법으로 필름을 제조하여 본 발명을 완성하였다. 그래프팅 효과에 대해 알아보기 위해서는, PVA/GO복합체와 PVA/PVA-grafted GO복합체 형태로 나누어 차폐특성을 비교 하여 개선된 것을 확인하였다.

[0010] 관련 종래 기술의 예로는 대한민국 특허공개번호 제10-2012-0014483호(발명의 명칭 : 그래핀이 분산된 고분자 복합 재료 및 이의 제조 방법)가 있다. 이 발명은 고분자 인산과 오산화인을 함유하는 반응 매질 중에서 단량체 및 흑연을 반응시킴으로써, 상기 흑연을 이루는 그래핀들 간의 결합을, 상기 단량체가 축합 중합되어 형성된 고분자와 그래핀 간의 공유 결합으로 치환시켜 고분자가 그래프팅된 그래핀을 제조하는 방법 및 이를 이용하여 얻는 필름의 제조방법에 대한 것인데, 그래핀을 그대로 사용하여 제조방법이 복잡하고 그래핀 자체의 물성의 유지에만 주목한 한계점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 폴리비닐알콜과 그래핀 옥사이드의 복합체를 용이하게 제조하고 가스 차단막 필름에 요구되는 차폐특성을 향상시키는 방법을 제공하여 종래의 문제점을 해결하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계; 및 (2) 상기 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알콜을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅시키는 단계;를 포함하는 폴리비닐알콜과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조방법을 제공한다.

[0013] 상기 (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계의 용매는, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 용액인 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알콜을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅시키는 단계의 그래프팅 반응물질은, N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)와 4-dimethylaminopyridine(DMAP)인 것을 특징으로 한다.

- [0015] 상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계는, 3일간 50℃에서 반응이 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한 본 발명은 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)를 폴리비닐알코올 수용액에 녹여 코팅액을 만들고, 상기 코팅액을 용매캐스팅법을 통해 필름으로 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드 복합체(PVA/PVA-grafted GO) 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 상기 용매캐스팅법은, 상기 코팅액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름 위에 용매 캐스팅하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 의하면, 그래프팅 효과로 인하여 GO와 PVA매트릭스 간의 상용성이 증가하였고, 이로 인해 PVA 매트릭스 안에서 균일한 분산을 이룬 기체가 뒤뜰린 경로로 투과됨에 따라 차폐특성이 향상되는 것을 확인하였다.
- [0019] 구체적으로, 550 nm 파장수를 기준으로 하였을 때, 본 발명에 의한 PVA/PVA-grafted GO 배리어 필름은 GO의 함량 0.1, 0.2, 0.3 wt%에 따라 각각 90.1%, 85.4%, 83.8%의 가시광선 투과율을 나타내었고, 산소투과율은 각각 0.984, 0.245, 0.025 cc/m² · day 수치로 측정되어 PVA/GO 단순 복합화 배리어 필름보다 차폐특성이 우수해진 것을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드를 합성하기 위한 개념도.
- 도 2는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드를 합성하여 그래핀 옥사이드의 구조가 어떻게 변하는지 보이는 개념도.
- 도 3은 제조된 그래핀 옥사이드의 TEM 사진.
- 도 4는 (a) 그래파이트 및 (b) 그래핀 옥사이드의 XRD 결과 그래프.
- 도 5는 (a) 그래파이트 및 (b) 그래핀 옥사이드의 Raman spectrum 그래프.
- 도 6은 (a) 그래핀 옥사이드 및 (b) 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드의 FT-IR 그래프.
- 도 7은 (a) 그래핀 옥사이드 및 (b) 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드의 XPS 그래프.
- 도 8은 GO, PVA, PVA-grafted GO 각각의 온도 변화에 따른 질량변화를 보이는 그래프.
- 도 9는 (a) PVA/GO 복합체 배리어 필름과 (b) PVA/PVA-grafted GO 복합체 배리어 필름의 표면을 관찰한 사진.
- 도 10은 함량별로 제조된 배리어 필름에 대한 가시광선 투과 모습을 보이는 사진.
- 도 11은 함량별로 제조된 배리어 필름에 대한 가시광선 파장별 투과 모습을 보이는 그래프.
- 도 12는 PVA/GO 배리어필름 PVA/PVA-그래프팅된 GO 배리어필름의 산소투과율을 비교한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0022] 일 관점에서 본 발명은, (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계; 및 (2) 상기 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계;를 포함하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 상기 (1) 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시키는 단계의 용매는, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 용액일 수 있다.
- [0024] 상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계의 그래프팅 반응물질은, N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)와 4-

dimethylaminopyridine(DMAP)일 수 있다.

[0025] 상기 (2) 그래핀 옥사이드가 분산된 용매에 그래프팅 반응물질과 폴리비닐알코올을 넣고 혼합하여 그래핀 옥사이드를 그래프팅 시키는 단계는, 3일간 50℃에서 반응이 이루어지는 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명은 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드(PVA-grafted GO)를 폴리비닐알코올 수용액에 녹여 코팅액을 만들고, 상기 코팅액을 용매캐스팅법을 통해 필름으로 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리비닐알코올과 그래프팅된 그래핀 옥사이드 복합체(PVA/PVA-grafted GO) 필름의 제조방법을 제공한다.

[0027] 상기 용매캐스팅법은, 상기 코팅액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름 위에 용매 캐스팅하여 제조하는 것일 수 있다.

[0028] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 그 구성 및 작용을 설명한다. 이 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0029]

[0030] 실험예 1. Graphene oxide 제조

[0031] Graphite와 PVA(Mw=22,000)는 각각 Sigma-Aldrich(USA)사와 JUNSEI(Japan)사에서 구입한 것을 정제과정 없이 사용하였다.

[0032] Graphite 파우더로부터 험머스 방법(hummers method)을 이용해 GO를 제조하였다. 먼저 소듐 나이트레이트(sodium nitrate) 0.5 g을 황산수용액(sulfuric acid solution, H₂SO₄, Sigma-Aldrich, USA) 70ml에 10분간 충분히 교반을 시킨 뒤 1 g의 graphite 파우더를 넣어 준다. 혼합이 충분히 이루어진 후에, 3 g의 KMnO₄를 혼합된 용액에 넣어준 뒤 28 kHz의 진동수와 600 W의 전압으로 ultrasonication(Kodo Technical research, Korea)을 통해 15분간 충분히 초음파 처리를 해주고 다시 90분간 상온에서 교반을 시켰다. 증류수 600 ml와 10% 과산화수소(hydrogen peroxide, H₂O₂)로 함께 섞어준 용액을 교반이 완료된 혼합 용액에 서서히 부어 주었다. 약 3시간 후에, 혼합용액은 남아 있는 금속이온을 제거하기 위해 10% 염산 수용액(hydrochloric acid solution, HCl, Sigma-Aldrich, USA)을 이용해 3회 이상의 충분한 정제과정을 거쳤다. 얻어진 최종 샘플에서 남아 있는 산과 염을 제거하기 위해 증류수로 충분한 정제과정을 거친 뒤 60℃의 진공 오븐에서 하루 동안 충분히 진공 건조 시켰다. 더욱 순도 높은 GO를 얻기 위해 건조된 GO파우더를 증류수에 분산을 시킨 후 액체 질소에 얼리고 -50℃, 0.045 mbar 조건으로 약 72시간 동안 lyophilizer (LP3, Jouan, France)을 통해 동결건조를 시켜 주었다. 최종적으로 낮은 밀도를 갖는 고순도 GO를 얻었다.

[0033] (도 3)은 hummers method를 통해 제조된 GO의 TEM 사진을 보여 주고 있다. 초음파 처리에 따른 박리가 이뤄져 graphene sheet가 여러장으로 분산이 된 것으로 보인다. 또한, bright-field에 따라 표면과 모서리 부분이 수십 층의 nanosheet 구조로 이뤄진 것을 확인할 수 있다.

[0034]

[0035] 실험예 2. PVA-grafted GO합성

[0036] 사용된 그래프팅 반응물질은 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC, 순도 99%)와 4-dimethylaminopyridine(DMAP)이며 각각 Sigma-Aldrich사와 TCI사에서 구입한 것을 정제과정 없이 사용하였다.

[0037] 실험예 1에서 제조된, 동결 건조가 완료된 GO파우더 50 mg을 3-neck 플라스크에 담긴 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO, anhydrous > 99.9%) 20ml 용매에 넣어 30분 동안의 초음파 처리를 통해 충분한 박리 및 분산을 시켜 주었다. 분산된 용액에 산소를 충분히 제거하고 질소 분위기 상태로 치환한 뒤, 5 g의 DCC 및 0.5 g의 DMAP을 넣어준 뒤 약 10분간 충분히 교반을 하였다. 그리고 DMSO 용매에 미리 녹여둔 PVA(100 mg/ml, 5ml)를 주사기로 앞서 만든 혼합용액에 투입한 뒤 3일간 50℃ 상태를 유지한 채 반응기에서 반응을 진행하였다. (도 1)과 (도 2)의 반응을 마친 혼합용액을 용매치환법을 이용하여 1000 ml의 메탄올(volume ratio = 1:10)에 부어 5분간 강하게 교반을 시킨 뒤 파우더를 침전시켜 얻었다. 소량의 남아 있는 DMSO 용매와 미반응 물질들을 제거하기 위해 9500 rpm, 4℃를 유지한 채 30분간 centrifuge(Jouan, MR 23i)로 원심분리와 여과를 거쳤다. 얻어진 파우더 샘플은 80℃ 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 PVA-grafted GO 파우더를 얻었다.

[0038]

[0039]

실험예 3. PVA/PVA-grafted GO복합체 및 필름 제조

[0040]

PVA수용액을 제조하기 위해 증류수 20 ml에 PVA 파우더를 2g을 넣고 90℃를 유지한 채 30분간 교반을 시켜 녹였다. 실험예 2에서 제조된 PVA-grafted GO 25mg을 PVA 수용액에 첨가하여 30분간 충분히 교반을 시켰다. 박막 두께가 약 수 마이크로 이하 수준의 메쉬바(mesh bar)를 바코터(bar coater)에 장착시킨 후 PVA/PVA-grafted GO 복합체로 복합화된 코팅액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름 위에 용매 캐스팅 하였다. 캐스팅이 완료된 배리어 필름은 30℃ 진공 오븐에서 약 4시간 동안 건조시켰다.

[0041]

[0042]

실험예 4. PVA/PVA-grafted GO복합체의 특성분석

[0043]

Graphite와 GO의 구조는 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku DMAX 2500), 라만분광기(Raman spectroscopy, Jobin Yvon, excitation wavelength=514 nm, France)로 확인하였다. 실험예 3에서 제조된 PVA/PVA-grafted GO 배리어 필름 모폴로지를 관찰하기 위해 전계 방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FESEM, S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 또한 적외선분광분석(Fouriertransform infrared spectroscopy, FT-IR, VERTEX 80v, Bruker Optics, Germany)과 광전자분광기(X-ray photoelectronspectroscopy, XPS, PHI, 5700 ESCA)를 통해 PVA와 GO 간의 구조를 관찰하였다. Grafting modification에 의해 GO에 도입된 PVA의 함량을 알아보기 위해 질소분위기 하에 20~700℃ 범위의 온도와 승온 온도 10℃/min를 기준으로 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA, Q50, TAinstruments, UK) 측정을 하였다. 제조된 필름의 투명도는 가시광선분광광도계(Agilent 8453 UV-visible spectrophotometer, Agilent Technologies, Germany)로 파장수 380~750 nm 범위 내에서 측정하였다. 제조된 배리어 필름의 GO의 함량에 따른 차폐 특성을 비교하기 위해 10x10 cm의 필름 사이즈에 맞춰 산소투과도분석기(Oxygen permeation analyzer, OXTRAN2/21 10x Module, OTR, MOCON, USA) 측정을 하였다.

[0044]

(도 4)의 XRD 결과에서는 graphite와 GO에서 확인된 graphite피크 (002)는 격자간의 간격 0.34 nm 값을 나타내는 약 26.4°로 나타났다. 또한 GO는 graphite와 비교하여 피크의 세기가 감소되었는데 이는 다양한 작용기 도입과 격자간의 박리가 일어남을 나타낸다. (도 5)는 raman spectrum에서 graphite에 비해 GO의 D 피크의 세기가 증가하고 G 피크의 세기가 상대적으로 감소함을 보여준다. XRD결과를 통해서도 알 수 있었듯이 산화가 진행됨에 따라 graphite에 다양한 작용기가 생성되면서 격자간의 간격이 벌어짐으로 인한 defect를 통해 확인할 수 있었다.

[0045]

제조된 GO와 PVA-grafted GO의 FT-IR 분석결과를 (도 6)에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼을 통해, 3000~3500 cm⁻¹에서 두 샘플 간에 공통적으로 나타나는 작용기는 하이드록시기(-OH)이다. FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 하이드록시기를 통해 수소결합력의 증가를 나타내는 증거로 크게 2가지로 설명할 수 있다. 첫째는 하이드록시기 피크가 낮은 파장수로 이동되는 것과 둘째는 피크 모양이 덜 날카로워지고 다소 부드러운 형태를 띠는 것으로 보여준다. PVA-grafted GO의 -OH 피크 경우, GO보다 낮은 파장수로 이동하는데 이는 GO와 PVA 매트릭스 간의 상용성 증가로 PVA 사슬 간 수소결합의 세기가 증가함을 보였기 때문이다. 따라서, 낮은 파장수로 이동하는 현상은 수소결합 세기의 증가함을 뜻한다. 그래프팅기법을 통해 PVA-grafted GO 표면 모서리에 카르보닐기(C=O) 피크가 증가한 것을 볼 수 있었고, PVA 사슬에서 발견되는 각각의 symmetric, asymmetric(-CH₂-)에 해당되는 2845, 2940 cm⁻¹가 존재하였다. 또한 XPS 각각의 (도 7) (a) GO와 (도 7) (b) PVA-grafted GO의 C 1s에서 공통적으로 C-C(284.6 eV), C-O(285.8 eV), C=O(287.6 eV)와 C(O)O(288.9 eV) 피크를 확인하였다. 특히, figure 5(b) PVA-grafted GO 경우 GO에서 발견할 수 없었던 COOR(289.0 eV) 피크를 나타냈다. 이는 esterification 반응을 통해 PVA 사슬이 GO의 카르복실기에 도입됨에 따라 확인할 수 있었다.

[0046]

그래프팅 기법을 통해 PVA사슬이 GO에 도입량을 정량적인 수치를 TGA를 통해 알 수 있었다. (도 8)은 GO, PVA, PVA-grafted GO 각각의 온도에 따른 degradation 현상을 나타냈다. GO의 경우, 180℃에서 질량 손실을 나타내는데 수분을 포함한 GO의 여러 친수성기가 손실되는 것을 보였고 700℃에서 초기 중량의 약 37 wt%가 남았다. 질소 분위기 상태에서 PVA의 경우는 250~350℃ 사이에 분해가 일어나며 700℃에서 초기 중량의 약 4 wt%만이 남았고 PVA-grafted GO 경우 700℃에서 초기 중량의 약 37 wt%가 남았다. 앞서 GO와 PVA의 질량 손실을 견주어 PVA-grafted GO의 PVA 함량을 계산하면, 전체 중량의 약 38 wt%로 계산할 수 있었으며 GO에 도입된 PVA양을 짐

작할 수 있었다.

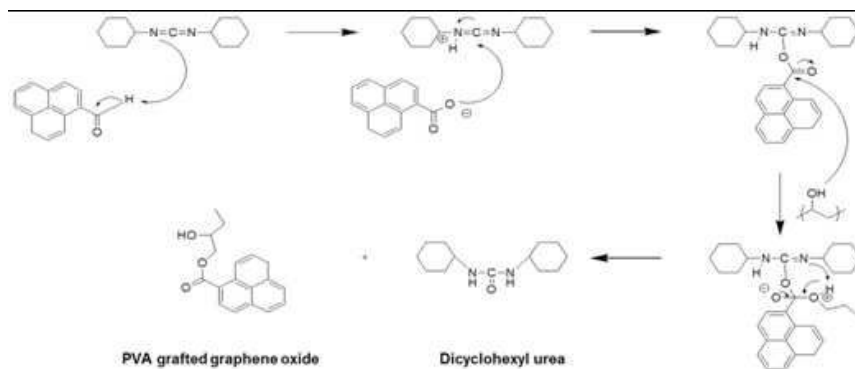
[0047] (도 9)는 (a) PVA/GO 복합체 배리어 필름과 (b) PVA/PVA-grafted GO 복합체 배리어 필름의 표면을 관찰하였다. 두 샘플 간의 상이한 차이는 크게 없었으나 PVA/GO 복합체 배리어 필름은 PVA 매트릭스 안에 GO간의 aggregation으로 인해 다소 뭉쳐져 있는 형태를 보였고 이는 균일한 분산을 이루지 못했다. 그러나 PVA-grafted GO 복합체 배리어 필름 경우 그래프팅 효과로 인하여 GO와 PVA매트릭스 간의 상용성 증가함에 따라 뭉쳐져 있는 모습이 덜하였고 이는 매트릭스 안에 균일한 분산을 이룬 것을 알 수 있었다. SEM 사진을 통해 실험에 앞서 가설로 내세웠던 그래프팅 효과로 인해 고분자 매트릭스 안에서 상용성 증가를 기대했던 부분을 보였고 균일한 분산으로 인해 차폐 특성도 증가할 것이라는 점을 뒷받침해 줬다.

[0048] (도 10)과 (도 11)은 각각 함량별로 제조된 배리어 필름과 그에 따른 가시광선 투과율을 나타내었다. 보다 상대적인 수치를 나타내기 위해 측정결과를 평균으로 계산하였다. 550 nm 파장수를 기준으로, PVA/PVA-grafted GO 배리어 필름은 GO의 함량 0.1, 0.2, 0.3 wt%에 따라 각각 90.1%, 85.4%, 83.8%를 나타냈고 순수한 PET 필름 경우 92.2%를 보였다. (도 11) 배리어 필름의 차폐 특성은 상대습도0%, 23℃ 기준으로 산소투과율을 측정하였다. (도 12) PVA/GO 배리어필름 경우 GO의 함량 0.1, 0.2, 0.3 wt%에 따라 1.415, 0.908, 0.227 $\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 을 보였다. 결과적으로, GO의 함량 증가에 따라 차폐 특성은 우수해지나 투명도에서는 성능이 떨어지는 경향을 보였다. 이와는 다르게 PVA/PVA-grafted GO 배리어 필름의 경우 동일한 함량별로 측정한 결과, 각각 0.984, 0.245, 0.025 $\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 수치의 산소투과율을 나타냈다. 산소투과율을 비교하여 알 수 있었던 것은 동일한 함량임에도 불구하고 그래프팅 효과로 상용성 증가와 수소결합력의 세기가 강해짐에 따라 PVA 매트릭스 안에서 GO가 균일한 분산을 이루어 기체가 뒤틀린 경로로 투과됨에 따라 차폐특성이 향상된 것을 알 수 있었다.

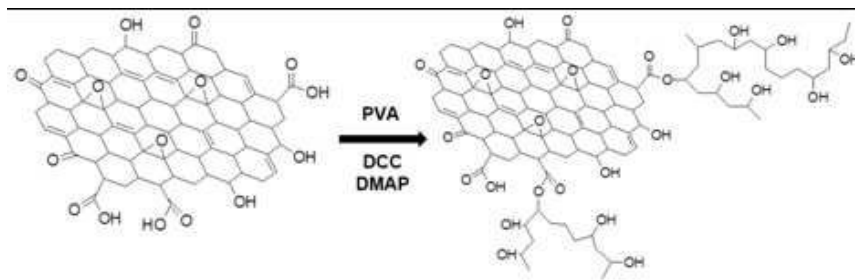
[0049] PVA/PVA-grafted GO 배리어필름은 용액공정법을 통해 코팅액을 제조하고 용매캐스팅법을 통해 필름 위에 도포하였다. 이렇게 제조된 배리어필름은 PVA 매트릭스 안에 GO가 균일한 분산을 이뤄 배리어필름으로써 차폐특성이 우수해짐을 보였다. 또한, 그래프팅 기법을 통해 적은 함량의 GO를 가지고 산소투과율을 낮출 수 있었고, 특히 0.3 wt%의 PVA-grafted GO 배리어필름은 0.025 $\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 산소투과율과 83.8%의 가시광선 투과율을 보여 앞으로 제품에 배리어필름으로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면

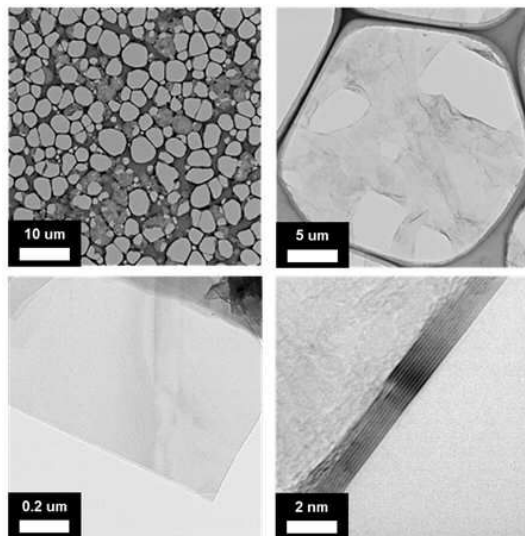
도면1



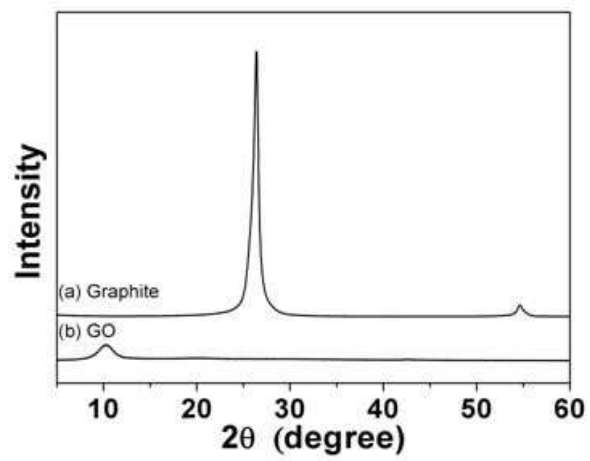
도면2



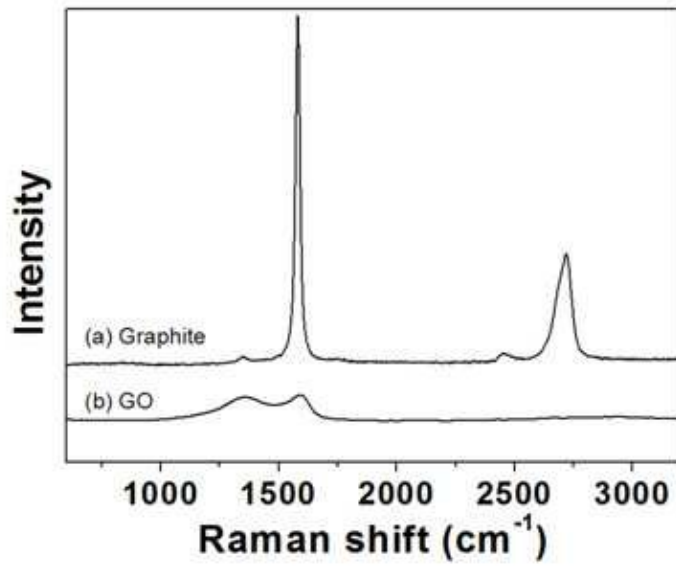
도면3



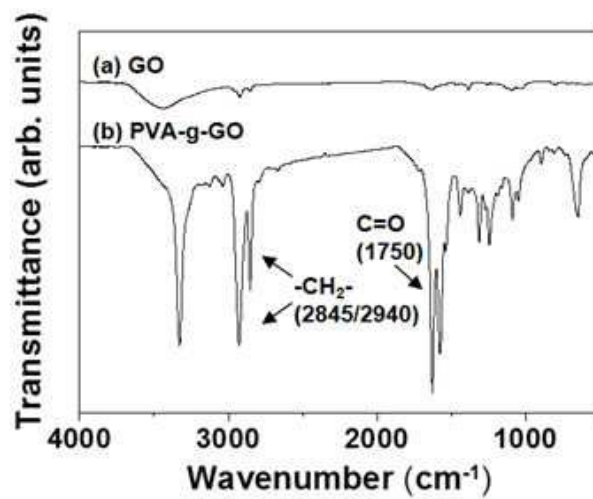
도면4



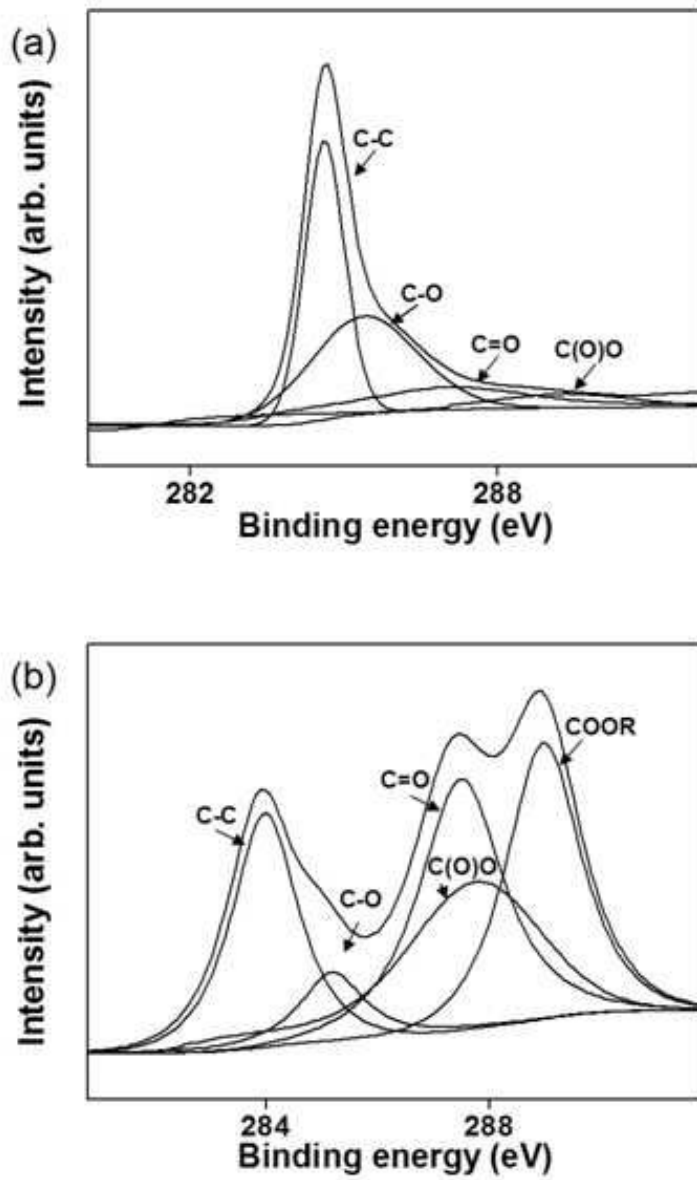
도면5



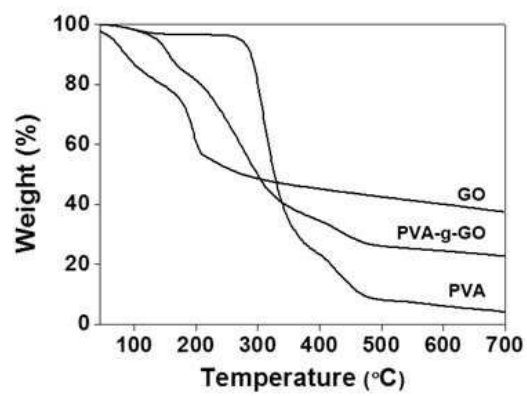
도면6



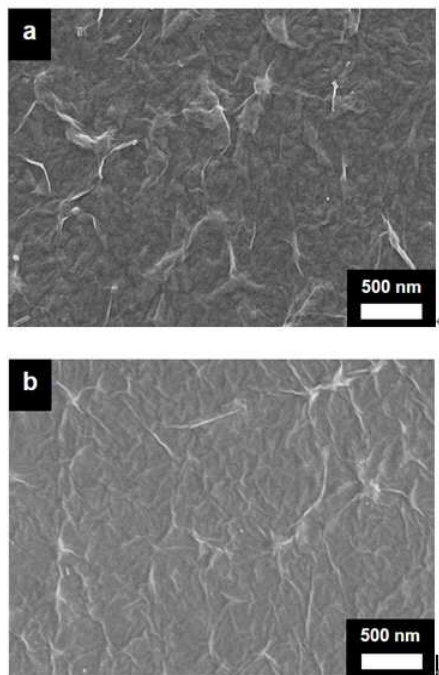
도면7



도면8



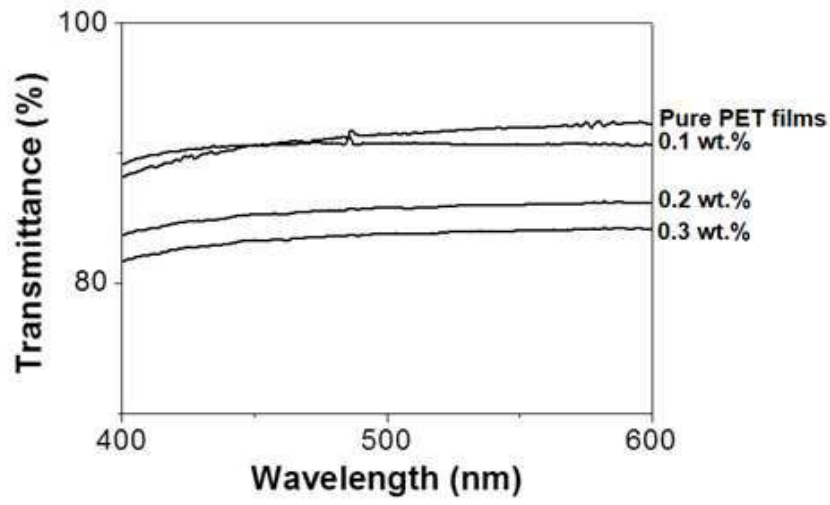
도면9



도면10



도면11



도면12

