

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 3일 (03.12.2015)



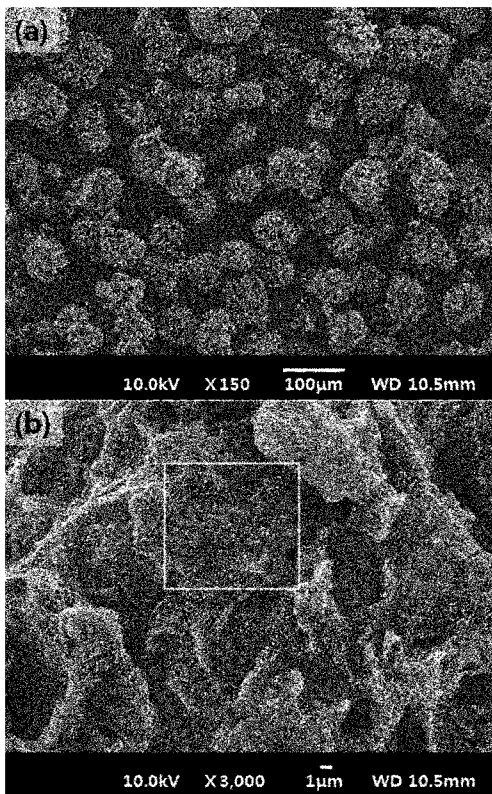
(10) 국제공개번호
WO 2015/182829 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/12 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008595
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 16일 (16.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0063009 2014년 5월 26일 (26.05.2014) KR
- (71) 출원인: 울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) [KR/KR]; 680-749 울산시 남구 대학로 93, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 정한모 (JEONG, Han Mo); 680-812 울산시 남구 신북로 79 번길 14 105 동 1002 호(무거동, 롯데캐슬 아파트), Ulsan (KR). 다오트렁딩 (DAO, Trung Dung); 680-749 울산시 남구 대학로 93 19 호관 618 호(무거동, 울산대학교), Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 135-936 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GRAPHENE-POLYMER COMPOSITE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a graphene-polymer composite and a method for preparing the same. The present invention can enhance the dispersion force of graphene without separately using a surfactant or a dispersion stabilizer and minimize the transformation of carbon-carbon double bonds that are delocalized on the surface of the graphene, by using graphene having a surface to which n ($0.2 \leq n \leq 60$) hydrophilic groups on the basis of 100 graphene carbon atoms are introduced, when the graphene-polymer composite is prepared. Therefore, the prepared graphene-polymer composite has excellent electrical conductivity even though it contains a small amount of graphene, and thus can be favorably used in various fields requiring electrical conductivity.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 그래핀-고분자 복합체의 제조 시 그래핀 탄소 원자 100 개에 대하여 $0.2 \leq n \leq 60$ 개의 친수성기가 표면에 도입된 그래핀을 사용함으로써, 별도의 계면안정제, 분산안정제 등의 사용하지 않고 그래핀의 분산력을 향상시킬 있을 뿐만 아니라, 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형을 최소화할 수 있다. 이에 따라, 제조되는 그래핀-고분자 복합체는 소량의 그래핀을 함유하여도 전기 전도성이 우수하므로, 전기 전도성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 고분자 코어; 및 양쪽성 그래핀을 함유하는 셸로 구성되어 전기 전도성이 우수한 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 그래핀(graphene)은 우수한 물성을 갖는 새로운 나노소재로서, 최근 여러 분야에서 이를 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구체적으로, 그래핀은 1 TPa의 모듈러스, 10^6 S/cm의 전기전도도, 5000 W/m·K의 열전도도, 2600 m²/g의 넓은 표면적 등의 뛰어난 물성을 가져 다양한 분야에서 응용될 수 있는 잠재력이 우수하다. 2004년 이전까지만 해도 그래핀은 독립적으로 존재할 수 없는 물질로 알려져 있어 이론적 연구만이 수행되어 왔으나, 2004년 세계 최초로 맨체스터 대학의 Geim 그룹이 그래핀의 존재를 확인한 이후, 그래핀은 새로운 도전성 나노재료로 각광받으면서 다양한 연구들이 세계적으로 행해지고 있다.

[4]

- [5] 최근, 이러한 그래핀의 우수한 물성을 이용하기 위하여 그래핀을 고분자와 혼합하여 제조되는 복합체들이 개발되고 있다. 상기 복합체는 그래핀에 의해 다양한 물성이 구현될 뿐만 아니라, 사용되는 용도에 따라 그 구조를 적절히 조절함으로써 원하는 물성을 극대화할 수 있으므로 신소재로서 각광받고 있다. 구조 조절을 통한 물성제어를 예를 들면, 기계적 강도가 요구되는 소재의 경우, 고분자 매트릭스에 그래핀을 분산시켜 그래핀과 고분자의 계면 면적을 극대화함으로써 계면에서의 그래핀과 고분자 사이의 상호작용을 최적화하여 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다. 또한, 전기 전도성이 요구되는 소재의 경우, 고분자 매트릭스에 그래핀의 응집에 의해서 도전채널이 형성되도록 고분자 입자에 그래핀이 코팅된 구조를 갖는 것이 소량의 그래핀을 사용하더라도 보다 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있다.

[6]

- [7] 그러나, 이러한 이점에도 불구하고 흑연계 물질들은 고분자 내에서 균일하게 분산되지 않고 응집하여 고유의 물성을 구현되지 않으므로, 상용화가 늦어지고 있다. 이에 따라 흑연계, 특히 그래핀의 분산성 및 상용성을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 최근 그 결과들이 속속 발표되고 있다.

[8]

먼저, 대한민국 공개특허 제2013-0125388호는 표면에 복수개의 작용기를 포함하는 산화그래핀 또는 산화흑연을 중합반응의 촉매로서 사용하여 고분자

매트릭스 내에 산화그래핀이 분산된 구조의 복합체를 제시하고 있다.

- [9] 다음으로, 대한민국 공개특허 제2010-0109258호는 이온성 관능기로 개질된 고분자 미립자와 표면에 이온성 관능기로 개질된 그래핀을 이온결합시켜 고분자 미립자를 그래핀으로 코팅시킨 전기 전도성 입자를 제시하고 있다.

- [10] 다음으로, "Graphene Attached on Microsphere Surface for Thermally Conductive Composite Material, Jae-Yong Choi, et.al., Clean Technology, Vol.19, No.3, 243"은 마이크로플루이드(microfluidic)으로 균일한 미립자를 제조하는데 있어 수분산을 통하여 계면안정제가 도입된 그래핀 용액을 연속상(water phase)으로 사용하여 표면에 그래핀이 분포된 폴리메틸메타크릴레이트 미립자를 제조하는 기술을 제시하고 있다.

- [11] 그러나, 앞서 설명한 바와 같이, 전기 전도성 면에서 고분자 매트릭스에 그래핀이 분산된 구조는 고분자 코어를 그래핀이 코팅한 구조의 복합체에 비하여 그 물성이 떨어지며, 산화그래핀 역시 환원된 그래핀과 대비하여 전기 전도성이 낮은 문제가 있다. 또한, 그래핀의 분산력을 향상시키기 위하여 그래핀 표면에 친수성을 갖도록 개질하는 경우, 별도의 반응점을 추가하기 위하여 그래핀 고유의 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형이 수반되며, 이로 인하여 그래핀 고유의 물성이 감소되어 고분자 복합체에 구현되는 물성이 미미할 수 있다. 아울러, 계면안정제 또는 분산안정제를 사용하는 경우, 최종적으로 제조되는 고분자 복합체 표면에 잔류하여 그래핀에 의해 구현되는 물성이 저하될 수 있는 문제가 있다.

- [12] 따라서, 전기 전도성이 우수한 그래핀-고분자 복합체를 제조하기 위하여 그래핀의 분산력을 향상시키기 위해 수행되는 그래핀의 표면 개질, 및 안정제 사용에 따른 그래핀 고유의 물성 저하를 최소화하여 우수한 물성을 구현할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 목적은 그래핀 고유의 물성이 저하되지 않아 전기 전도도가 우수한 그래핀-고분자 복합체를 제공하는데 있다.

- [15] 본 발명의 다른 목적은 그래핀의 분산력을 향상시키기 위한 안정제의 사용 없이 수행되는 상기 그래핀-고분자 복합체의 제조방법을 제공하는데 있다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 상기 목적을 달성하기 위하여,
 [18] 본 발명은 일실시예에서,
 [19] 고분자 코어; 및
 [20] 양쪽성 그래핀으로 구성되는 셀을 포함하고,

[21] 상기 양쪽성 그래핀은 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 하기 수학적 1을 만족하는 n 개의 친수성기를 포함하는 그래핀-고분자 복합체를 제공한다:

[22] [수학적 1]

[23] $0.2 \leq n \leq 60$.

[24]

[25] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[26] 비닐계 단량체, 개시제 및 양쪽성 그래핀을 포함하는 혼합물의 중합반응을 수행하여 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 상기 그래핀-고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는, 코어인 고분자를 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 $0.2 \leq n \leq 60$ 개의 친수성기가 표면에 도입된 양쪽성 그래핀으로 코팅시킨 구조를 가져 그래핀 고유의 물성저하가 없으며, 소량의 그래핀을 함유하여도 우수한 전기 전도성이 구현되므로, 전기 전도성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[29]

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 셀을 구성하는 양쪽성 그래핀을 얻기 위해 수행되는 개질 반응을 도시한 이미지이다;

[31] 도 2는 본 발명에 따른 하나의 실시예에서 제조되는 그래핀-고분자 복합체를 주사전자현미경(SEM) 분석한 이미지이다: 이때, (a)는 150 배율의 이미지이고, (b)는 3,000 배율의 이미지이다.

[32]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[34] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[35] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[36] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

- [37] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [38]
- [39] 본 발명에서, "phr"란, 코어인 고분자 또는 중합반응에 사용된 단량체를 기준으로 하여, 100 중량부당 사용되는 양쪽성 그래핀의 함량(Parts per Hundred Resin)을 의미한다.
- [40] 또한, 본 발명에서 "안정제"란, 물을 분산 매질로 하여 수행되는 중합반응에 있어서, 중합에 사용되는 단량체 또는 제조되는 중합체가 액적, 미립자 등의 형상을 안정적으로 유지할 수 있도록 첨가되는 첨가제를 의미한다. 구체적으로 상기 안정제로는 예를 들면, 반응용매와 유기 단량체의 에멀전을 안정적으로 형성하기 위하여 유화중합 반응에서 사용되는 유화제 또는 계면활성제; 반응용매 내에서 유기 단량체의 액적을 안정적으로 형성하기 위하여 현탁중합 반응에서 사용되는 분산제; 또는 중합에 의해 형성되는 미립자가 분산매 내에서 응집하는 것을 방지하기 위하여 분산중합 반응에서 사용되는 입자 안정제 등을 들 수 있다.
- [41] 나아가, 본 발명에서 "양쪽성"이란, 한 분자 또는 하나의 입자 내에서 친수성과 소수성; 또는 친수성과 친유성을 동시에 나타내는 것을 의미한다. 예를 들면, 본 발명에 따른 "양쪽성 그래핀"은 소수성인 그래핀에 COO^- 또는 SO_3^- 을 도입하여 친수성을 부여함으로써 소수성 및 친수성이 모두 구현된 그래핀을 말한다.
- [42]
- [43] 본 발명은 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [44] 그래핀(graphene)은 뛰어난 물성을 가져 최근 다양한 분야에서 관심을 받고 있는 소재이다. 그러나, 이러한 이점에도 불구하고 흑연계 물질들은 고분자 내에 잘 분산되지 않고 응집되어 원하는 물성이 효과적으로 구현되지 않으므로 실질적인 상용화가 늦어지고 있다. 현재까지 이를 개선하기 위한 많은 연구들이 진행되었으며, 그 결과로서 그래핀 표면을 개질하여 수분산성을 향상시키거나 안정제를 사용하여 그래핀의 분산을 제어하는 기술 등이 발표되었다. 그러나, 그래핀을 개질하는 경우, 표면에 별도의 반응점이 요구되므로 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형이 수반되고, 안정제를 사용하는 경우, 최종적으로 제조되는 복합체 내에 안정제가 잔류할 수 있으므로 복합체에 구현되는 그래핀 고유의 물성이 저하되는 문제가 있다.
- [45] 이에, 본 발명은 그래핀 고유의 물성 저하를 최소화하여 전기 전도성이 우수한 그래핀-고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제안한다.
- [46] 본 발명은, 그래핀-고분자 복합체의 제조 시 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 $0.2 \leq n \leq 60$ 개의 친수성기가 표면에 도입된 그래핀을 사용함으로써, 계면안정제, 분산안정제 등을 사용하지 않고 그래핀의 분산력을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형을 최소화할 수

있다. 이에 따라 제조되는 그래핀-고분자 복합체는 소량의 그래핀을 함유하여도 전기 전도성이 우수하므로, 전기 전도성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[47]

[48] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[49]

[50] 본 발명은 일실시예에서, 고분자 코어; 및

[51] 양쪽성 그래핀(graphene)으로 구성되는 셸을 포함하고,

[52] 상기 양쪽성 그래핀은 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 하기 수학적 1을 만족하는 n 개의 친수성기를 포함하는 그래핀-고분자 복합체를 제공한다:

[53] [수학적 1]

[54] $0.2 \leq n \leq 60$.

[55] 상기 그래핀-고분자 복합체는 고분자 코어와 이를 코팅하고 있는 양쪽성 그래핀으로 구성되는 셸을 포함할 수 있다. 여기서, 셸을 이루는 상기 그래핀은 표면에 친수성기가 도입되어 양쪽성을 갖는 것일 수 있다. 그래핀 표면에 친수성기를 도입하기 위하여 종래 수행되었던 기술들은 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합을 변형시키므로, 그래핀 고유의 물성이 저하될 수 있다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 양쪽성 그래핀은 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합을 변형시키지 않고, 그래핀 표면에 잔존하는 반응성기, 구체적으로는 그래핀 표면에 잔류하는 에폭시기를 이용하여 표면 개질한 것으로, 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 0.2 내지 60개의 친수성기가 도입될 수 있다. 보다 구체적으로는 0.2 내지 40개; 0.2 내지 30개; 또는 0.2 내지 20개의 친수성기가 도입될 수 있다. 상기 친수성기의 도입량은 상기 범위 내에서 그래핀 표면의 비편재화된 탄소-탄소 이중결합을 변형을 방지하여 그래핀 고유의 물성을 유지시킬 수 있으며, 그래핀 표면에 부여되는 친수성과 그래핀 자체의 소수성 비율을 효과적으로 제어하여 양쪽성을 가질 수 있다.

[56]

[57] 이때, 본 발명에 따른 상기 친수성기는, 그래핀의 표면에 친수성을 유도할 수 있는 치환기라면 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로는 $\text{COO}^- \text{M}^+$ 및 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ + 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 M 은 H; Li, Na, K, Rb, Cs 등의 알칼리 금속; 또는 4차 아민일 수 있다.

[58]

[59] 또한, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체에 있어서, 셸을 구성하는 그래핀의 함량은 코어인 고분자 입자의 수분산을 안정시키면서 전기 전도성을 향상시킬 수 있는 양이라면 특별히 제한되는 것은 아니라, 구체적으로는 고분자 코어에 대하여 0.1 내지 10 phr일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.1 내지 8 phr; 0.2 내지 6 phr; 또는 0.3 내지 5 phr일 수 있다.

[60]

- [61] 나아가, 본 발명에 따른 상기 그래핀-고분자 복합체는,
 [62] 고분자 코어에 대한 그래핀(graphene)의 함량이 1 phr인 그래핀-고분자 복합체에 대하여,
 [63] 전기 전도도(L) 평가 시, 하기 수학적 2를 만족할 수 있다:
 [64] [수학적 2]
 [65] $L \geq 1.0 \times 10^{-8}$
 [66] 여기서, 상기 전기 전도도(L)의 단위는 S/cm이다.
 [67] 하나의 실시예에서, 양쪽성 그래핀의 함량이 고분자 코어에 대하여 0.3 내지 5.0 phr인 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 전기 전도도를 평가하였다. 그 결과, 고분자 코어에 대한 그래핀의 함량이 1 phr인 그래핀-고분자 복합체의 경우, 전기 전도도는 8.43×10^{-4} S/cm인 것으로 확인되었다. 또한, 코어로서 사용된 순수한 폴리메틸메타크릴레이트의 전기 전도도는 1.75×10^{-12} S/cm으로 전기 전도성이 현저히 낮은 반면, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 양쪽성 그래핀의 함유량에 따라 5.39×10^{-5} 내지 1.57×10^{-1} S/cm의 전기 전도도를 나타내므로, 순수한 폴리메틸메타크릴레이트와 대비하여 3.1×10^7 내지 9.0×10^{10} 배 우수한 전기 전도성을 갖는 것을 확인할 수 있다(실험예 2 참조).
- [68] 이로부터, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 양쪽성 그래핀을 고분자 코어에 대하여 0.1 내지 10.0 phr의 소량을 포함하여도 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있으며, 양쪽성 그래핀의 함량이 고분자 코어에 대하여 1 phr인 그래핀-고분자 복합체의 전기 전도도는 1.0×10^{-8} S/cm 이상, 구체적으로는 1.0×10^{-5} S/cm 이상, 보다 구체적으로는 1.0×10^{-4} S/cm 이상 또는 4.0×10^{-4} S/cm 이상인 것을 알 수 있다.
- [69]
 [70] 아울러, 본 발명에 따른 상기 고분자 코어는, 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 예를 들면, 메틸아크릴레이트(methylacrylate, MA), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA), 부틸아크릴레이트(butylacrylate, BA), 메틸메타크릴레이트(methylmetacrylate, MMA), 에틸메타크릴레이트(ethylmetacrylate, EMA), 부틸메타크릴레이트(butylmetacrylate, BMA), 2-에틸헥실메타크릴레이트(2-ethylhexylmetacrylate, EHMA), 글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA), 스티렌(styrene), 알파-메틸스티렌(α -methylstyrene), 염화비닐(vinylchloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 등의 비닐계 단량체를 1종 이상 사용하여 중합되는 고분자일 수 있다.
- [71] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 $0.2 \leq n \leq 60$ 개의 친수성기가 표면에 도입된 양쪽성 그래핀을 포함하여 전기 전도성이 우수하므로, 절연성인 비닐계 중합체를 코어로서 사용하여도 우수한

전기 전도성을 나타낼 수 있다.

[72]

[73] 또한, 본 발명은 일실시에에서,

[74] 비닐계 단량체, 개시제 및 양쪽성 그래핀을 포함하는 혼합물의 중합반응을 수행하여 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[75] 보다 구체적으로 예를 들면, 비닐계 단량체인 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA), 개시제인 2,2-아조비스이소부티로니트릴(2,2-azobisisobutyronitrile, AIBN) 및 양쪽성 그래핀을 물에 혼합할 수 있다. 그 후, 상기 혼합물을 55 내지 85°C에서 중합하고, 중합에 의해 형성되는 분말을 여과 및 세척한 다음, 건조시켜 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체를 제조할 수 있다.

[76]

[77] 이때, 본 발명에 따른 상기 중합반응은, 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합일 수 있다.

[78]

본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법은 양쪽성 그래핀을 사용함으로써, 별도의 안정제 사용 없이도 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합을 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양쪽성 그래핀은 친수성 및 소수성(친유성과 동일)의 비율이 적절히 제어되어 중합반응의 반응용매로서 사용되는 물 내에서 소수성인 단량체가 안정적으로 미립자 또는 액적으로 존재할 수 있게 하는 "피커링 안정화제(Pickering Stabilizer)"의 역할을 수행한다. 상기 "피커링 안정화제(Pickering Stabilizer)"란 극성이 달라 서로 섞이지 않는 두 액체(예를 들면, 물과 기름 등)가 혼합된 혼합물에 분산된 마이크로 혹은 나노미터 크기의 고체 입자를 말하는데, 이때, 상기 고체 입자는 에멀전 입자의 합일(coalescence)을 방지하기 위하여 물리적으로 안정화시키는 기능을 갖는다. 즉, 본 발명에 따른 양쪽성 그래핀은 코어인 고분자의 중합반응에서 단량체와 분산 매질인 물의 계면에 위치하여 단량체가 미립자를 형성하여 중합할 수 있도록 안정화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법은 양쪽성 그래핀을 사용함으로써 별도의 안정제를 사용하지 않고도 수행 가능하므로, 종래 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 시, 잔류하는 안정제가 존재하지 않아 그래핀 본연의 물성 저하를 최소화할 수 있다.

[79]

또한, 이렇게 제조되는 그래핀-고분자 복합체는, 중합된 고분자를 코어로 하여 양쪽성 그래핀(graphene)이 셀을 구성하는 구조를 가질 수 있으며, 양쪽성 그래핀(graphene) 중 일부는 중합방식에 따라, 또는 양쪽성 그래핀(graphene)의 소수성 정도에 따라 코어인 고분자와 함께 복합체 내부에 존재할 수도 있다.

[80]

[81] 한편, 본 발명에 따른 상기 양쪽성 그래핀은 친수성기를 함유하는 화합물로 표면 개질된 것일 수 있다.

- [82] 보다 구체적으로, 상기 양쪽성 그래핀은 상업적으로 구입할 수 있는 흑연 분말을 산화시키고, 이를 다시 환원하여 그래핀을 제조한 다음, 제조된 그래핀을 친수성기를 함유하는 화합물로 표면 개질하여 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 양쪽성 그래핀은 환원된 그래핀에 잔류하는 산소를 포함하는 관능기, 즉 에폭시기를 활용할 수 있으므로 개질 시, 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형 없이 그래핀 고유의 물성 저하를 최소화할 수 있으며, 친수성 및 소수성의 정도를 적절하게 제어할 수 있다.
- [83]
- [84] 이때, 상기 흑연 분말을 산화시키는 방법으로는 예를 들면, NaClO_3 , KClO_3 , KMnO_4 등의 산화제를 단독 또는 혼합하여 사용하거나, 또는 전기화학적 방법으로 산화시킬 수 있다. 이렇게 제조되는 산화흑연 분말은 탄소와 산소의 원소 비율이 1 내지 20:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 산화흑연 분말은 층간 거리가 약 7 Å이므로, X선 회절 분석에서 관찰되는 피크의 2θ 는 약 $13\pm 1^\circ$ 일 수 있으며, 산화흑연 분말의 산화 정도 및 수분 흡수 정도에 따라 오차가 발생할 수 있다.
- [85] 아울러, 상기 산화흑연을 환원하는 방법으로는 예를 들면, 비활성 기체 하에서 순간적으로 300°C 이상의 고온 열처리하여 산화흑연을 구성하는 층들을 환원하고 팽윤 박리시키는 열 환원법; 또는 산화흑연을 액체 매질에 분산시키고 하이드라진(hydrazine) 등의 환원제로 환원시키는 화학적 환원법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [86]
- [87] 나아가, 본 발명에 따른 상기 양쪽성 그래핀은 상기 산화흑연을 환원하여 제조된 그래핀을,
- [88] $\text{COO}^- \text{M}^+$ 및 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 중 어느 하나 이상의 친수성기; 및
- [89] 하나의 아민기를 포함하고,
- [90] 상기 친수성기의 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs 또는 4차 아민인 친수성기를 함유하는 화합물로 개질하여 제조할 수 있다.
- [91] 구체적으로, 도 1을 참조하면 산화흑연을 환원하여 제조되는 소수성인 그래핀은 표면에 에폭시기가 잔류할 수 있다. 따라서, 그래핀 표면에 잔류하는 에폭시기와, 친수성기인 SO_3^- 기 및 하나의 아민기를 포함하는 화합물, 예를 들면 2-아미노에탄술폰산와 같은 화합물을 반응시켜 그래핀의 표면을 개질함으로써, 양쪽성 그래핀을 제조할 수 있다.
- [92] 이때, 그래핀 표면에 잔류하는 에폭시기와 반응하는 상기 화합물에 있어서, 친수성기인 COO^- 또는 SO_3^- 은 소수성인 그래핀에 친수성을 부여하는 기능을 수행할 수 있다. 또한, 상기 친수성기를 함유하는 화합물의 아민기는 그래핀 표면에 잔존하는 에폭시기와 반응하여 그래핀의 표면을 개질하는 기능을 수행할 수 있다. 여기서, 상기 아민기가 2 이상인 경우, 에폭시기와 반응하고 남은 여분의 아민기가 또 다른 그래핀의 에폭시기와 반응하여 가교시킬 수

있으므로 아민기가 하나인 화합물을 사용할 수 있다.

[93]

[94] 또한, 본 발명에 따른 상기 양쪽성 그래핀은, 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 하기 수학적 식 1을 만족하는 n 개의 친수성기를 포함할 수 있다:

[95] [수학적 식 1]

[96] $0.2 \leq n \leq 60$.

[97] 본 발명에 따른 상기 양쪽성 그래핀은 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 0.2 내지 60개, 보다 구체적으로는 0.2 내지 40개; 0.2 내지 30개; 또는 0.2 내지 20개의 친수성기가 도입될 수 있다. 상기 양쪽성 그래핀은 탄소 원자 100개에 대하여 상기 범위 내의 친수성기를 도입함으로써, 개질된 그래핀의 친수성 및 친유성을 효율적으로 제어할 수 있으며, 이에 따라 코어인 고분자의 중합 시, "피커링 안정화제(Pickering Stabilizer)"의 역할을 수행할 수 있다.

[98]

[99] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 그래핀(graphene)의 혼합량은, 중합되어 코어를 형성하는 고분자 입자의 수분산을 안정화시키고 전기 전도성을 향상시킬 수 있는 양이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 비닐계 단량체에 대하여 0.1 내지 10 phr일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.1 내지 8 phr; 0.2 내지 6 phr; 또는 0.3 내지 5 phr일 수 있다.

[100] 하나의 실시예에서, 양쪽성 그래핀의 함량이 고분자 코어에 대하여 0.3 내지 5.0 phr인 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 전기 전도도를 평가하였다. 그 결과, 코어로서 사용된 순수한 폴리메틸메타크릴레이트의 전기 전도도는 $1.75 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 으로 전기 전도성이 현저히 낮은 반면, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 5.39×10^{-5} 내지 $1.57 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 의 전기 전도도를 나타내므로, 순수한 폴리메틸메타크릴레이트와 대비하여 3.1×10^7 내지 9.0×10^{10} 배 우수한 전기 전도성을 갖는 것을 확인할 수 있다(실험예 2 참조).

[101] 이로부터, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 양쪽성 그래핀을 고분자 코어에 대하여 0.1 내지 10.0 phr의 소량을 포함하여도 우수한 전기 전도성을 구현하는 것을 알 수 있다.

[102]

[103] 또한, 본 발명에 따른 상기 그래핀-고분자 복합체의 제조방법에 따라 제조되는 그래핀-고분자 복합체의 크기는, 0.01 내지 10,000 μm 일 수 있다. 구체적으로는 0.01 내지 1000 μm , 0.1 내지 500 μm , 0.1 내지 250 μm 또는 1 내지 250 μm 일 수 있다.

[104] 하나의 실시예에서, 양쪽성 그래핀의 함량이 고분자 코어에 대하여 0.3 내지 5.0 phr인 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 입도를 측정하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 입도는 약 56.9 내지 226.1 μm 이고, 그래핀-고분자 복합체 제조 시 양쪽성 그래핀의 첨가량이 증가함에 따라

제조되는 복합체의 입도가 감소하는 경향을 갖는 것을 확인할 수 있다(실험예 1 참조). 이는 안정제의 첨가량이 증가함에 따라 제조되는 중합체의 입도가 감소하는 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합의 경향으로, 본 발명에 따른 제조방법은 별도의 안정화제를 사용하지 않아도 양쪽성 그래핀을 사용함으로써, 안정적으로 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합을 수행할 수 있음을 의미한다.

[105]

[106] 본 발명에 따른 상기 비닐계 단량체는 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 예를 들면, 메틸아크릴레이트(methylacrylate, MA), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA), 부틸아크릴레이트(butylacrylate, BA), 메틸메타크릴레이트(methylmetacrylate, MMA), 에틸메타크릴레이트(ethylmetacrylate, EMA), 부틸메타크릴레이트(butylmetacrylate, BMA), 2-에틸헥실메타크릴레이트(2-ethylhexylmetacrylate, EHMA), 글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA), 스티렌(styrene), 알파-메틸스티렌(α -methylstyrene), 염화비닐(vinylchloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 등을 사용할 수 있다.

[107]

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[109] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[110]

[111] **제조예 1. 술폰산기로 개질된 양쪽성 그래핀의 제조**

[112] 단계 1: 그래핀(graphene)의 제조

[113] 1100°C, 질소 분위기 하에서, 평균 입자크기가 280 μm 인 흑연을 1분간 팽창시켰다. 그 후, 팽창된 흑연(10 g)을 교반기 및 온도계가 도입된 1000 mL 반응조에 발연질산(200 mL)과 함께 주입하고, 0°C를 유지하면서 교반하였다. 교반을 수행하면서 염소산 칼륨(85 g)을 1시간에 걸쳐 천천히 투입하고, 상온에서 24시간 교반하면서 흑연을 산화시켰다. 산화된 흑연을 여과하고, 여액의 pH가 6이 되도록 증류수로 세척하였다. 세척된 산화흑연은 100°C, 진공 하에서 1일간 건조시키고, 건조된 산화흑연을 석영관에 투입하였다. 그런 다음, 질소 가스를 주입하고 1100°C의 전기로에 1분간 열 처리하여 산화흑연의 각 층이 대부분 얇은 박판 형태로 박리된 그래핀(graphene)을 얻었다. 이때, 제조된 그래핀의 평균 입자 크기는 8.4 μm 이고, 원자 조성은 $\text{C}_{10}\text{O}_{0.86}\text{H}_{0.65}$ 였다.

[114]

[115] 단계 2: 술폰산기로 개질된 양쪽성 그래핀의 제조

[116] 2-아미노에탄술폰산(20.0 g, 0.16 mol)과 수산화칼륨(KOH, 9.0 g, 0.16 mol)을 물(35 g)에 용해시킨 후, 30분 동안 교반하였다. 그 후, 상기 단계 1에서 제조된 그래핀(1 g)을 아세톤(150 mL)에 투입하고 1시간 동안 초음파 처리(sonication)하여 아세톤에 그래핀을 분산시켰다. 그래핀이 분산된 분산액과 2-아미노에탄술폰산이 용해된 상기 용액을 혼합하여 1시간 동안 교반하고, 혼합용액을 20분 동안 초음파 처리한 다음, 60°C에서 2일간 교반하여 용액 내의 그래핀을 표면 개질하였다. 개질이 완료되면, 혼합용액을 여과하여 그래핀을 분리하고, 분리된 그래핀을 뜨거운 물과 혼합된 아세톤으로 세척하였다. 그 후, 60°C, 진공 하에서 1일간 건조하여 친수성기인 술폰산기로 개질된 양쪽성 그래핀을 제조하였다. 이때, 개질된 양쪽성 그래핀의 평균 입자 크기는 8.4 μm 이고, 원자 조성은 $\text{C}_{10}\text{O}_{1.03}\text{H}_{1.21}\text{N}_{0.14}\text{S}_{0.13}$ 이었다.

[117]

[118] 제조예 2. 카르복실기로 개질된 양쪽성 그래핀의 제조

[119] 상기 제조예 1의 단계 2에서 2-아미노에탄술폰산을 사용하는 대신에 6-아미노카프론산(21.0 g, 0.16 mol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하여 카르복실기로 개질된 양쪽성 그래핀을 제조하였다.

[120]

[121] 실시예 1 내지 실시예 6.

[122] 제조예 1에서 제조된 그래핀을 물(150 g)에 첨가하고 1시간 동안 초음파 처리하여 그래핀을 분산시킨 후, 비닐계 단량체인 메틸메타크릴레이트(MMA, 10 g)와 개시제인 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN, 0.15 g)이 혼합된 용액을, 그래핀이 분산된 분산액에 첨가하고, 2000 rpm의 속도로 5분간 교반하였다. 이때, 그래핀의 혼합량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 단량체에 대하여 0.3 내지 5.0 phr로 혼합되었다. 그 후, 70°C로 승온하고, 승온된 온도를 유지하면서 300 rpm으로 1일간 현탁중합 반응을 수행하였다. 반응이 완료되면 혼합액을 여과하여 그래핀이 코팅된 고분자 분말을 분리하고, 분리된 분말을 90°C, 진공 하에서 1일간 건조하여 본 발명에 따른 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 분말을 제조하였다.

[123] 표 1

[Table 1]

	그래핀 혼합량 (phr)
실시예 1	0.3
실시예 2	0.5
실시예 3	1.0
실시예 4	2.0
실시예 5	3.0
실시예 6	5.0

[124]

[125] **비교예 1 내지 비교예 7.**

[126] 상기 제조예 1에서 제조된 그래핀을 아세톤(100 g)에 첨가하고, 1시간 동안 초음파 처리하여 그래핀을 분산시켰다. 그 후, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, 10g)를 아세톤(250 g)에 녹인 용액을 상기 분산액에 첨가하고, 교반하여 혼합한 후, 아세톤을 제거하여 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 분말을 제조하였다. 이때, 그래핀의 혼합량은 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 비닐계 단량체에 대하여 0.0 내지 5.0 phr로 혼합되었다.

[127] 표 2

[Table 2]

	그래핀 혼합량 (phr)
비교예 1	0.0
비교예 2	0.3
비교예 3	0.5
비교예 4	1.0
비교예 5	2.0
비교예 6	3.0
비교예 7	5.0

[128]

[129] **실험예 1. 그래핀-고분자 복합체의 형태 평가**

[130] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 형태를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[131]

[132] 상기 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조된 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 분말을 대상으로 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였으며, 분석된

결과 중 실시예 5에서 제조된 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 분석 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 입도 측정기(Mastersizer Hydro 2000MU, Malvern)를 이용하여 실시예에서 제조된 상기 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 분말의 입도를 측정하였으며, 측정된 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[133]

[134] 도 2 및 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 양쪽성 그래핀이 코어인 폴리메틸메타크릴레이트를 코팅하여 셀을 이루는 입자 형태를 가지며, 별도의 안정제를 사용하지 않고도 현탁중합 반응에 의해 안정적으로 제조되는 것을 알 수 있다.

[135] 보다 구체적으로, 도 2를 참조하면 도 2의 (a)는 실시예 5에서 제조된 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 150 배율로 주사전자현미경 분석한 것으로, 상기 복합체는 표면이 거친 구형의 입자인 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 도 2의 (b)는 상기 (a)를 20배 확대한 것(3,000 배율)으로서, 개질된 양쪽성 그래핀은 폴리메틸메타크릴레이트를 코팅하여 셀을 형성하고 있으며, (b)의 표시된 부분과 같이 일부 박리된 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[136] 표 3

[Table 3]

	중합률(%)	입도 (μm)
실시예 1	86.4	226.1
실시예 2	90.8	168.1
실시예 3	94.4	165.6
실시예 4	87.4	129.9
실시예 5	96.6	107.8
실시예 6	93.8	56.9

[137]

[138] 또한, 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체는 첨가되는 양쪽성 그래핀의 혼합량에 상관없이 약 85% 이상의 우수한 수율로 중합반응이 수행되며, 입도는 중합 반응 시 메틸메타크릴레이트와 혼합되는 양쪽성 그래핀의 혼합량이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 분산 안정제의 양이 증가함에 따라 제조되는 고분자의 입도가 감소하는 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합의 반응경향과 일치하는 것이다. 즉, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법은 개질된 양쪽성 그래핀이 고분자를 코팅하여 셀을 이룸과 동시에, 중합반응에서 "피커링 안정화제"의 역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

[139] 이로부터, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법은 개질된 양쪽성

그래핀을 사용하여 복합체를 사용하여 제조함으로써, 별도의 안정제를 사용하지 않고도 안정적으로 중합반응을 수행할 수 있으며, 이렇게 제조되는 복합체는 표면에 개질된 양쪽성 그래핀이 코팅되어 셀을 이루는 고분자 입자의 형태를 갖는 것을 알 수 있다.

[140]

[141] 실험예 2. 그래핀-고분자 복합체의 제조방법에 따른 전기적 물성 평가

[142] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법에 따른 전기적 물성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[143]

[144] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 입자를 130°C, 10 MPa의 압력 조건으로 압축 성형하여 시트 형태(3.0 cm X 3.0 cm X 100 μ m)의 시편을 제조하였다. 또한, 실시예 2 내지 실시예 6, 및 비교예 1 내지 비교예 7에서 제조된 그래핀-폴리메틸메타크릴레이트 복합체 입자를 상기와 동일한 방법으로 압축 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 4 탐침법(four-point probe method)을 이용한 전기 전도도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[145] 표 4

[Table 4]

	그래핀 혼합량 (phr)	전기 전도도 (S/cm)
실시예 1	0.3	5.39×10^{-5}
실시예 2	0.5	2.24×10^{-4}
실시예 3	1.0	8.43×10^{-4}
실시예 4	2.0	1.14×10^{-2}
실시예 5	3.0	4.10×10^{-2}
실시예 6	5.0	1.57×10^{-1}
비교예 1	0	1.75×10^{-12}
비교예 2	0.3	2.10×10^{-12}
비교예 3	0.5	1.87×10^{-12}
비교예 4	1.0	2.69×10^{-12}
비교예 5	2.0	2.79×10^{-12}
비교예 6	3.0	3.79×10^{-8}
비교예 7	5.0	1.00×10^{-6}

[146]

[147] 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 우수한 전기

전도성을 나타내는 것을 알 수 있다.

- [148] 보다 구체적으로, 비교예 1에서 제조된 순수한 폴리메틸메타크릴레이트의 전기 전도도는 절연성으로, 전기 전도도가 $1.75 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 인 것으로 확인되었다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조된 복합체는 폴리메틸메타크릴레이트 제조 시, 개질된 양쪽성 그래핀을 첨가하여 폴리메틸메타크릴레이트 표면에 그래핀 셀을 형성함으로써, 전기 전도도가 3.1×10^7 내지 9.0×10^{10} 배 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 2 내지 비교예 7에서 폴리아크릴레이트와 양쪽성 그래핀을 혼합하여 제조되는 복합체의 경우, 1.2 내지 5.7×10^5 배 향상되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 단량체와 양쪽성 그래핀 혼합물의 중합을 수행하여 복합체를 제조하는 경우(실시예의 경우), 중합된 폴리아크릴레이트와 양쪽성 그래핀을 혼합하여 복합체를 제조하는 경우(비교예의 경우)와 대비하여 전기 전도도가 약 5.4×10 내지 7.5×10^{10} 배 더 높은 것을 알 수 있다.

- [149] 이로부터, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는 단량체와 양쪽성 그래핀의 혼합물로부터 중합을 수행함으로써 중합된 고분자와 양쪽성 그래핀을 혼합하여 제조되는 복합체와 대비하여 현저히 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[150]

- [151] 따라서, 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체의 제조방법은, 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 $0.2 \leq n \leq 60$ 개의 친수성기가 표면에 도입된 그래핀을 사용함으로써, 별도의 계면안정제, 분산안정제 등의 사용하지 않고 그래핀의 분산력을 향상시킬 있을 뿐만 아니라, 그래핀 표면에 비편재화된 탄소-탄소 이중결합의 변형을 최소화할 수 있다. 이에 따라, 제조되는 그래핀-고분자 복합체는 소량의 그래핀을 함유하여도 전기 전도성이 우수하므로, 전기 전도성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[152]

산업상 이용가능성

- [153] 본 발명에 따른 그래핀-고분자 복합체는, 그래핀 고유의 물성저하가 적어 소량의 그래핀을 함유하여도 우수한 전기 전도성이 구현되므로, 전기 전도성이 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

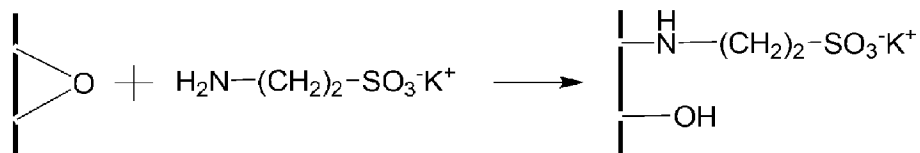
청구범위

- [청구항 1] 고분자 코어; 및
양쪽성 그래핀(graphene)으로 구성되는 셀을 포함하고,
상기 양쪽성 그래핀은 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 하기
수학식 1을 만족하는 n개의 친수성기를 표면에 포함하는
그래핀-고분자 복합체:
[수학식 1]
 $0.2 \leq n \leq 60$.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
친수성기는, $\text{COO}^- \text{M}^+$ 및 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 중 어느 하나 이상을 포함하고,
상기 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs 또는 4차 아민인 그래핀-고분자
복합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
양쪽성 그래핀의 함량은, 고분자 코어에 대하여 0.1 내지 10 phr인
그래핀-고분자 복합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
고분자 코어에 대한 양쪽성 그래핀의 함량이 1 phr인
그래핀-고분자 복합체에 대하여,
전기 전도도(L) 평가 시, 하기 수학식 2를 만족하는 그래핀-고분자
복합체:
[수학식 2]
 $L \geq 1.0 \times 10^{-8}$
여기서, 상기 전기 전도도(L)의 단위는 S/cm이다.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
고분자 코어는, 메틸아크릴레이트(methylacrylate, MA),
에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA),
부틸아크릴레이트(butylacrylate, BA),
메틸메타크릴레이트(methylmetacrylate, MMA),
에틸메타크릴레이트(ethylmetacrylate, EMA),
부틸메타크릴레이트(butylmetacrylate, BMA),
2-에틸헥실메타크릴레이트(2-ethylhexylmetacrylate, EHMA),
글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA),
스티렌(styrene) 알파-메틸스티렌(α -methylstyrene),
염화비닐(vinylchloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride),
에틸렌(ethylene) 및 프로필렌(propylene)으로 이루어진 군으로부터
선택되는 1종 이상의 비닐계 단량체가 중합된 것을 특징으로 하는
그래핀-고분자 복합체.

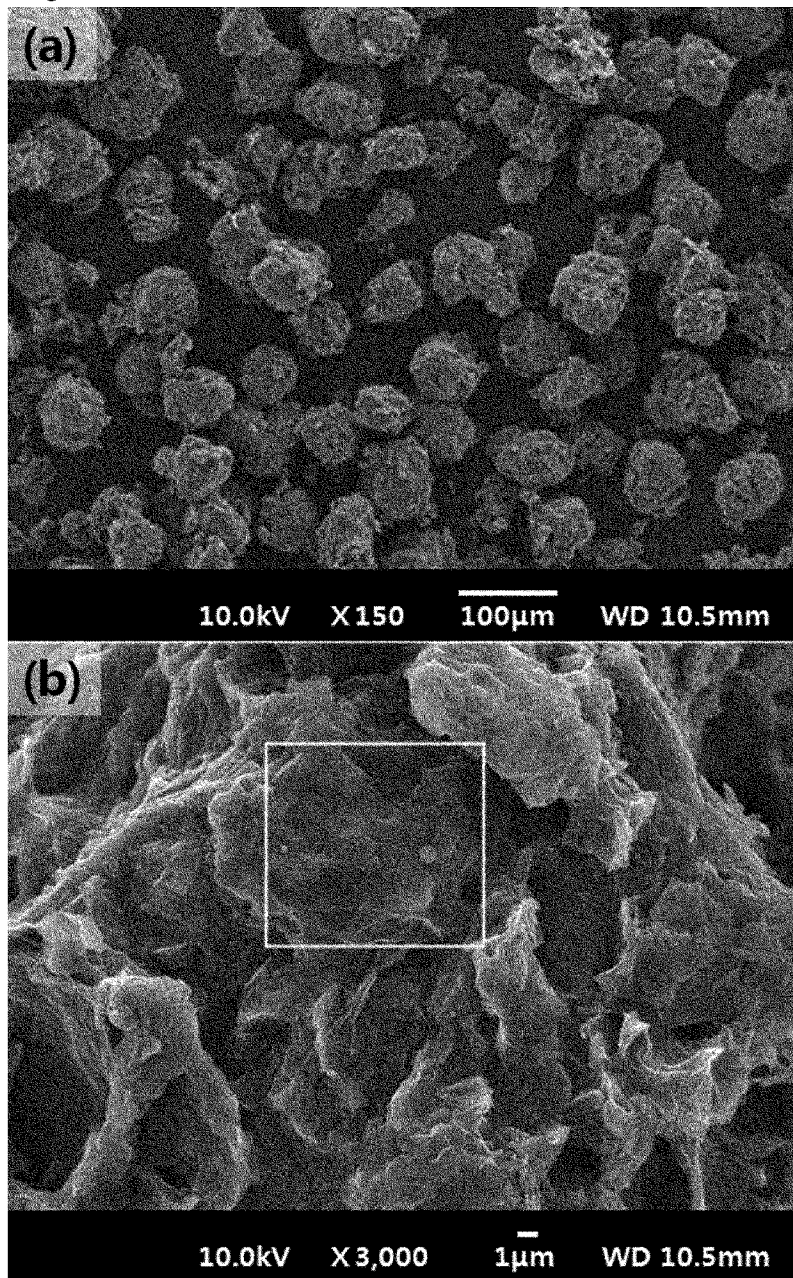
- [청구항 6] 비닐계 단량체, 개시제 및 양쪽성 그래핀을 포함하는 혼합물의 중합반응을 수행하여 그래핀-고분자 복합체를 제조하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
양쪽성 그래핀은, 그래핀 탄소 원자 100개에 대하여 하기 수학식 1을 만족하는 n개의 친수성기를 표면에 포함하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법:
[수학식 1]
 $0.2 \leq n \leq 60$.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
양쪽성 그래핀은, 친수성기를 함유하는 화합물로 표면 개질된 것을 특징으로 하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
친수성기를 함유하는 화합물은,
COO-M⁺ 및 SO₃-M⁺ 중 어느 하나 이상의 친수성기; 및
하나의 아민기를 포함하고,
상기 친수성기의 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs 또는 4차 아민인
그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
중합반응은, 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합인 것을 특징으로 하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제6항에 있어서,
양쪽성 그래핀의 혼합량은, 비닐계 단량체에 대하여 0.1 내지 10 phr인 것을 특징으로 하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제6항에 있어서,
그래핀-고분자 복합체의 크기는, 0.01 내지 10,000 μm인 것을 특징으로 하는 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제6항에 있어서,
비닐계 단량체는 메틸아크릴레이트(methylacrylate, MA),
에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA),
부틸아크릴레이트(butylacrylate, BA),
메틸메타크릴레이트(methylmetacrylate, MMA),
에틸메타크릴레이트(ethylmetacrylate, EMA),
부틸메타크릴레이트(butylmetacrylate, BMA),
2-에틸헥실메타크릴레이트(2-ethylhexylmetacrylate, EHMA),
글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA),
스티렌(styrene) 알파-메틸스티렌(α-methylstyrene),
염화비닐(vinylchloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride),

에틸렌(ethylene) 및 프로필렌(propylene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 그래핀-고분자 복합체의 제조방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008595**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/12; C08L 33/08; C08K 3/00; H01B 1/12; H01B 1/24; H01B 1/04; C08J 3/20; C08K 3/04; C01B 31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphene, conductivity, amphiphilic, composite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIAOHUI SONG, et al. PS Colloidal Particles Stabilized by Graphene Oxide Langmuir 2011, 27(3), 30 December 2010 See pages 1186-1188	1,2,6-8,10
Y		3-5,9,11-13
Y	KR 10-1029734 B1 (LION CHEMTECH CO., LTD.) 18 April 2011 See pages 4-6, table 2	3-5,11,13
Y	KR 10-2010-0127575 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 December 2010 See pages 7-10	5,9,12,13
A	KR 10-1051781 B1 (LION CHEMTECH CO., LTD.) 26 July 2011 See the entire document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 FEBRUARY 2015 (06.02.2015)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2015 (12.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1029734 B1	18/04/2011	NONE	
KR 10-2010-0127575 A	06/12/2010	JP 2010-245022 A JP 5075180 B2 KR 10-1018334 B1 US 2010-0247892 A1 US 8178201 B2	28/10/2010 14/11/2012 04/03/2011 30/09/2010 15/05/2012
KR 10-1051781 B1	26/07/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/12; C08L 33/08; C08K 3/00; H01B 1/12; H01B 1/24; H01B 1/04; C08J 3/20; C08K 3/04; C01B 31/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: graphene, conductivity, amphiphilic, composite

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	XIAOHUI SONG, et al. PS Colloidal Particles Stabilized by Graphene Oxide Langmuir 2011, 27(3), 2010.12.30, 페이지 1186-1188 참조	1,2,6-8,10
Y		3-5,9,11-13
Y	KR 10-1029734 B1 (주식회사 라이온켄텍) 2011.04.18 페이지 4-6, 표2 참조	3-5,11,13
Y	KR 10-2010-0127575 A (한국과학기술연구원) 2010.12.06 페이지 7-10 참조	5,9,12,13
A	KR 10-1051781 B1 (주식회사 라이온켄텍) 2011.07.26 문헌전체 참조	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 06일 (06.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 12일 (12.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

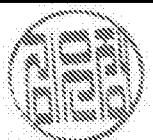
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

김은정

전화번호 +042 481 8165



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1029734 B1	2011/04/18	없음	
KR 10-2010-0127575 A	2010/12/06	JP 2010-245022 A JP 5075180 B2 KR 10-1018334 B1 US 2010-0247892 A1 US 8178201 B2	2010/10/28 2012/11/14 2011/03/04 2010/09/30 2012/05/15
KR 10-1051781 B1	2011/07/26	없음	