



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월16일

(11) 등록번호 10-1919495

(24) 등록일자 2018년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/74 (2006.01) D06M 10/02 (2006.01)
D06M 15/59 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D06M 11/74 (2013.01)
D06M 10/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0136348

(22) 출원일자 2017년10월20일

심사청구일자 2017년10월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2014009104 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박영빈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조범곤

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

전용준

전체 청구항 수 : 총 14 항

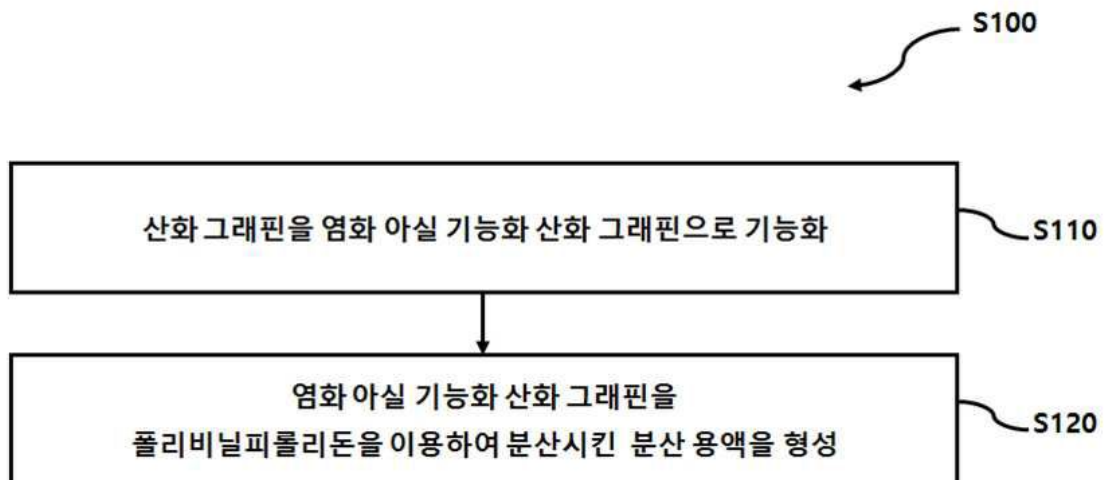
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법, 이를 이용하여 형성한 나일론 중간재 및 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재

(57) 요약

본 발명은, 분산성과 분산 안정성을 증가시킬 수 있는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법은, 산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계; 및 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

D06M 15/59 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150118744 A

KR1020150074481 A

J. NANOSCI. NANOTECHNOL, VOL. 14, NO. 8,
5703-5707

COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 59,
1813-1823

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048631

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발

연구과제명 산화그래핀 기반 고분산/고농도 전도성 그래핀-고분자 중간재 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계; 및

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 분산 용액을 형성하는 단계는,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 유기 용매에 첨가하고 초음파 처리하는 단계; 및

상기 유기 용매에 폴리비닐피롤리돈을 첨가하고 교반하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 하이드록시기(OH)와 상기 폴리비닐피롤리돈 사이의 수소 결합에 의하여 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하게 하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 층과 층 사이에 입체 반발력을 유도시켜서 상기 분산 용액을 형성하는 단계를 포함하는,

염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유기 용매는, 디클로로메탄, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 에틸렌글리콜, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, n-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 테트라히드로푸란, 자일렌, 및 헥산 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 상기 분산 용액 전체에 대하여 0.1 mg/ml 내지 3 mg/ml의 농도를 가지는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 폴리비닐피롤리돈은 상기 분산 용액 전체에 대하여 0.1 mg/ml 내지 30 mg/ml의 농도를 가지는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 초음파 처리하는 단계는, 제1 시간 동안 온(on) 및 제2 시간 동안 오프(off)의 주기의 펄스를 이용하여 수행되고, 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행되는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 분산 용액을 형성하는 단계에서, 상기 교반은 1분 내지 60분 동안, 100 rpm 내지 500 rpm의 교반 속도로, 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행되는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 기능화하는 단계는,

산화 그래핀, 염화 티오닐, 및 디메틸포름아미드를 예비 교반하여 혼합 용액을 형성하는 단계;

상기 혼합 용액을 초음파 처리하는 단계;

상기 혼합 용액을 농축 교반하는 단계;

상기 혼합 용액을 진공 여과하여 여과물을 추출하는 단계; 및

상기 여과물을 세정하고 건조하는 단계;

를 포함하는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 혼합 용액을 형성하는 단계에서, 상기 혼합 용액은, 300 mg 내지 500 mg의 산화 그래핀, 100 ml 내지 300 ml의 염화 티오닐 및 5 ml 내지 15 ml의 디메틸포름아미드를 혼합하여 형성하는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법.

청구항 10

디클로로메탄 용매;

상기 디클로로메탄 용매 내에 분산된 염화 아실 기능화 산화 그래핀; 및

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀에 부착된 폴리비닐피롤리돈을 포함하고,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 하이드록시기(OH)와 상기 폴리비닐피롤리돈 사이의 수소 결합에 의하여 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하게 하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 층과 층 사이에 입체 반발력을 유도시키기는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액.

청구항 11

산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계;

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 디클로로메탄 용매 내에 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계;

상기 분산 용액에 염화아디포일을 첨가하여 제1 용액을 형성하는 단계;

헥사메틸렌디아민과 수산화나트륨을 탈이온수 용매 내에 포함하는 제2 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 혼합하여 나일론 중간재를 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 분산 용액을 형성하는 단계는,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 상기 디클로로메탄 용매에 첨가하고 초음파 처리하는 단계; 및

상기 디클로로메탄 용매에 상기 폴리비닐피롤리돈을 첨가하고 교반하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 하이드록시기(OH)와 상기 폴리비닐피롤리돈 사이의 수소 결합에 의하여 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하게 하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 층과 층 사이에 입체 반발력을 유도시켜서 상기 분산 용액을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 나일론 중간재는, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합된, 나일론 중간재의 형성 방법.

청구항 12

나일론 6,6 단위체의 아민기와 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합되고,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 하이드록시기(OH)와 상기 폴리비닐피롤리돈 사이의 수소 결합에 의하여 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하게 하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 층과 층 사이에 입체 반발력을 유도시키기는, 나일론 중간재.

청구항 13

섬유; 및

상기 섬유의 외측에 코팅되고, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합된 나일론 중간재를 포함하고,

상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 하이드록시기(OH)와 상기 폴리비닐피롤리돈 사이의 수소 결합에 의하여 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하게 하여, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 층과 층 사이에 입체 반발력을 유도시키기는, 섬유 복합재.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 섬유는 탄소, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르이미드, 및 폴리아미드이미드 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 섬유 복합재.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 나일론 6,6 단위체와 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 무작위로 배열되는, 섬유 복합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법, 이를 이용하여 형성한 나일론 중간재 및 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 물질은 이제 현대 생활에 항상 존재하는 성분이 되었다. 종래에 노동 및 또는 에너지 집약형 공정을 이용하여 금속 및 그 밖의 고중량 물질로부터 제조되었던 제품이, 이제는 상대적으로 저렴하고 보다 신속하게, 적은 에너지를 투입하여 제조될 수 있다. 자동차 기술, 의학 기술, 정보 기술, 및 헬스 케어는 고분자 물질을 매우 흔하게 이용하는 공업의 몇 가지 예에 불과하다. 고분자 물질을 이용하여 소자를 제조하는 경우, 일반적으로 금속이나 그 밖의 구조 물질로부터 제조된 동등한 물품보다 가벼운 물품이 만들어진다. 그러나, 중량을 감소시키면 일반적으로 강도가 감소하게 된다. 강도가 감소된다는 것은, 허용될 수 없을 정도의 좌굴(buckling), 파괴, 또는 변형 없이는 비틀림(torsion), 전단력, 압축력, 압력 또는 기타 힘을 견딜 수 있는 능력이 감소된다는 것일 수 있다.

[0003] 이러한 고분자 물질의 한계를 극복하기 위하여 나노 복합물이 제안되고 있다. 나노 복합물은 고분자 매트릭스 내에 나노 필러가 분산되어 형성되는 것이 일반적이다. 나노 필러는 수 나노 미터 크기의 길이를 가지는 새로운 개념의 필러이다. 이러한 나노 복합물은 경량화, 다기능화, 특성 개선 및 저비용과 같은 장점을 제공할 수 있다. 나노 복합물에서는 나노 필러의 분산성과 분산 안정성을 증가시키는 것이 매우 중요한 과제가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국특허공개번호 제10-2014-0034802호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 분산성과 분산 안정성을 증가시킬 수 있는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액을 이용하여 형성한 나일론 중간재 및 그 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재를 제공하는 것이다.
- [0008] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법은, 산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계; 및 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 분산 용액을 형성하는 단계는, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 유기 용매에 첨가하고 초음파 처리하는 단계; 및 상기 유기 용매에 폴리비닐피롤리돈을 첨가하고 교반하여 상기 분산 용액을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는, 디클로로메탄, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 에틸렌글리콜, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, n-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 테트라히드로푸란, 자일렌, 및 헥산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 상기 분산 용액 전체에 대하여 0.1 mg/ml 내지 3 mg/ml의 농도를 가질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 폴리비닐피롤리돈은 상기 분산 용액 전체에 대하여 0.1 mg/ml 내지 30 mg/ml의 농도를 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 초음파 처리하는 단계는, 제1 시간 동안 온(on) 및 제2 시간 동안 오프(off)의 주기의 펄스를 이용하여 수행되고, 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 분산 용액을 형성하는 단계에서, 상기 교반은 1분 내지 60분 동안, 100 rpm 내지 500 rpm의 교반 속도로, 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 기능화하는 단계는, 산화 그래핀, 염화 티오닐, 및 디메틸포름아미드를 예비 교반하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 용액을 초음파 처리하는 단계; 상기 혼합 용액을 농축 교반하는 단계; 상기 혼합 용액을 진공 여과하여 여과물을 추출하는 단계; 및 상기 여과물을 세정하고 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합 용액을 형성하는 단계에서, 상기 혼합 용액은, 300 mg 내지 500 mg의 산화 그래핀, 100 ml 내지 300 ml의 염화 티오닐 및 5 ml 내지 15 ml의 디메틸포름아미드를 혼합하여 형성할 수 있다.
- [0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액은, 디클로로메탄 용매; 상기 디클로로메탄 용매 내에 분산된 염화 아실 기능화 산화 그래핀; 및 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀에 부착된 폴리비닐피롤리돈;을 포함한다.
- [0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 나일론 중간재의 형성 방법은, 산화 그래핀을

염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계; 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 디클로로메탄 용매 내에 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계; 상기 분산 용액에 염화아디포일을 첨가하여 제1 용액을 형성하는 단계; 헥사메틸렌디아민과 수산화나트륨을 탈이온수 용매 내에 포함하는 제2 용액을 형성하는 단계; 및 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 혼합하여 나일론 중간재를 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 나일론 중간재는, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합된다.

[0020] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 나일론 중간재는, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합된다.

[0021] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 섬유 복합체는, 섬유; 및 상기 섬유의 외측에 코팅되고, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COC1 기가 축합 반응으로 결합된 나일론 중간재;를 포함한다.

[0022] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 섬유는 탄소, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르 에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르이미드, 및 폴리아미드이미드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 나일론 6,6 단위체와 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 무작위로 배열될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 기술적 사상에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법은, 산화 그래핀의 강화 효과를 높이려면 우선적으로 분산성을 확보해야 하므로 산화 그래핀의 염화 아실 기능화, 폴리비닐피롤리돈과 같은 분산제 첨가 등으로 디클로로메탄에 대한 고농도의 산화 그래핀 분산성과 분산안정성을 확보할 수 있다. 또한, 자외선 흡수강도는 폴리비닐피롤리돈 첨가로 2배 증가되었고, 산화 그래핀 기능화에 의해 1.3배 내지 1.7배 증가되었으며, 분산안정성 또한 5주 이상 유지됨을 확인하였다.

[0025] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 다양한 그래핀의 공유 결합 기능화를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 산화 그래핀을 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계를 설명하는 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 나타내는 사진이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계를 설명하는 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 분산 원리를 나타내는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 형성 후 5주 후의 분산 상태를 나타내는 사진들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 시간에 따른 분산안정성 지수를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 파장에 따른 흡수도를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 흡수 강도를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 형성 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 도 11의 나일론 중간재의 형성 방법을 화학 반응식으로 설명하는 모식도이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재를 나타내는 사진이다.

도 14은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 인장 시편 제조 방법을 나타낸 사진들이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 표 1의 나일론 중간재의 인장 특성을 나타내는 그래프이다.

도 16는 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 인장 강도와 인장 탄성율의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재를 형성하는 방식을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0028] 최근, 탄소는 버키볼과 같은 구형 입자, 탄소나노튜브와 같은 파이프형 입자 및 그래핀과 같은 시트형 입자들의 매우 많은 동소체를 형성할 수 있음을 발견하였다. 이러한 탄소 동소체들을 이용하는 경우, 구조체 특성의 향상을 도모할 수 있고, 특히 인성(toughness) 증가에 매우 유리하다. 이 중에서 그래핀은 탄소나노튜브에 비하여 그래핀은 상대적으로 높은 표면적($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), 파괴응력(약 125 GPa), 열전도도(5000 W/m K), 및 전기전도도($15000\sim 20000 \text{ S/m}$)를 가진다. 따라서, 그래핀을 적용하는 경우 다양한 특성의 개선을 도모할 수 있다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 다양한 그래핀의 공유 결합 기능화를 나타내는 개략도이다.

[0030] 도 1을 참조하면, 다양한 그래핀의 공유 결합 기능화(covalent functionalization)가 나타나 있다. ①은 NaBH_4 , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ 또는 N_2H_4 를 이용한 산화 그래핀의 환원을 나타낸다. ②는 디아조늄(diazonium, ArN_2X)을 통한 환원된 산화 그래핀의 공유 결합 표면 기능화를 나타낸다. ③은 아지드화 나트륨(sodium azide) 반응의 기능화를 나타낸다. ④는 LiAlH_4 를 이용한 아지드화 산화 그래핀의 환원을 나타내며, 그 결과로 아미노 기능화 산화 그래핀이 형성된다. ⑤는 클릭 화학(click chemistry)를 통한 아지드화 산화 그래핀의 기능화를 나타낸다 ($\text{R-C}\equiv\text{CH}/\text{CuSO}_4$). ⑥은 산화 그래핀의 COOH 와 알킬 아민 사이의 아실화(acylation)에 의한 긴 알킬 체인(1. SOCl_2 , 2. RNH_2)을 가지는 산화 그래핀의 변형을 나타낸다. ⑦은 산화 그래핀의 COOH 와 알킬 아민의 ROH 사이의 DCC 화학 또는 아실화에 의한 에스터화 반응(esterification)을 나타낸다. ⑧은 산화 그래핀의 에폭시기와 아민 종료 유기 분자(RNH_2)의 아민기 사이의 친핵성(nucleophilic) 고리 개방(ring-opening) 반응을 나타낸다. ⑨는 유기 이소시아나염(isocyanate)을 이용한 산화 그래핀의 처리로서, 아미드 또는 카보메이트 에스터(RNCO)의 형성을 통한 모서리 카보닐 및 표면 히드록실 기능화 그룹의 유도체를 형성하는 것을 나타낸다. 이 중에서, 본 발명의 기술적 사상은 ⑥과 관련이 있다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.

[0033] 도 2를 참조하면, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법(S100)은, 산화 그래핀(graphene oxide, GO)을 염화 아실 기능화 산화 그래핀(acyl chloride-functionalized graphene oxide, AGO)으로 기능화하는 단계(S110); 및 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하

는 단계(S120);를 포함한다.

- [0034] 상기 분산 용액은 디클로로메탄 용매; 상기 디클로로메탄 용매 내에 분산된 염화 아실 기능화 산화 그래핀; 및 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀에 부착된 폴리비닐피롤리돈;을 포함하는, 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액이다.
- [0035] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 산화 그래핀을 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계(S110)를 설명하는 흐름도이다.
- [0036] 상기 산화 그래핀을 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계(S110)는, 산화 그래핀, 염화 티오닐(thionyl chloride, SOCl_2), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)를 예비 교반하여 혼합 용액을 형성하는 단계(S111); 상기 혼합 용액을 초음파 처리하는 단계(S112); 상기 혼합 용액을 농축 교반하는 단계(S113); 상기 혼합 용액을 진공 여과하여 여과물을 추출하는 단계(S114); 및 상기 여과물을 세정하고 건조하는 단계(S115)를 포함한다.
- [0037] 상기 예비 교반하여 혼합 용액을 형성하는 단계(S111)에서, 상기 혼합 용액은, 예를 들어 300 mg 내지 500 mg의 산화 그래핀, 100 ml 내지 300 ml의 염화 티오닐 및 5 ml 내지 15 ml의 디메틸포름아미드를 혼합하여 형성할 수 있다. 또한, 예를 들어 산화 그래핀 400 mg, 염화 티오닐 200 ml 및 디메틸포름아미드 10 ml를 혼합하여 상기 혼합 용액을 형성할 수 있다. 상기 예비 교반하여 혼합 용액을 형성하는 단계(S111)에서, 상기 예비 교반은 마그네틱 교반기를 이용하여 수행할 수 있고, 예를 들어 1분 내지 30분 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 15분 동안 수행될 수 있다. 상기 예비 교반은 예를 들어 100 rpm 내지 500 rpm의 교반 속도로 수행될 수 있고, 예를 들어 300 rpm으로 수행될 수 있다. 상기 교반은 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0038] 상기 초음파 처리하는 단계(S112)는 상기 혼합 용액의 균질성을 더욱 확보하기 위하여 수행되는 것으로서, 예를 들어 1분 내지 120분 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 50분 동안 수행될 수 있다. 상기 초음파 처리하는 단계(S112)는 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0039] 상기 농축 교반하는 단계(S113)는 30℃ 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있고, 예를 들어 60℃에서 수행될 수 있다. 상기 농축 교반하는 단계(S113)는 예를 들어 1분 내지 24 시간 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 농축 교반하는 단계(S113) 동안에 상기 산화 그래핀이 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 변환된다.
- [0040] 상기 혼합 용액을 진공 여과하여 여과물을 추출하는 단계(S114)는 0.45 μm 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 막을 사용하여 수행될 수 있고, 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 여과물은 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 포함한다.
- [0041] 상기 여과물을 세정하고 건조하는 단계(S115)는, 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)을 이용하여 세정할 수 있다. 상기 여과물을 세정하고 건조하는 단계(S115)는 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0042] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 나타내는 사진이다.
- [0043] 도 4를 참조하면, 염화 아실 기능화 산화 그래핀이 흑색으로 나타나 있다. 백색 물질은 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 필터를 나타낸다.
- [0044] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계(S120)를 설명하는 흐름도이다.
- [0045] 도 5를 참조하면, 상기 분산 용액을 형성하는 단계(S120)는, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 유기 용매에 첨가하고 초음파 처리하는 단계(S121); 및 상기 유기 용매에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 첨가하고 교반하여 상기 분산 용액을 형성하는 단계(S122);를 포함한다.
- [0046] 상기 유기 용매는, 예를 들어 디클로로메탄(dichloromethane, DCM), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(methanol), 1-프로판올(1-rpopanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), n-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone,

NMP), 피리딘(pyridine), 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF), 자일렌(o-xylene), 및 헥산(n-hexane), 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 모노머 용매일 수 있으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 예를 들어, 상기 유기 용매는 디클로로메탄일 수 있다. 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀 0.066g (0.1 wt%), 및 상기 폴리비닐피롤리돈 0.68g (1 wt%)을 상기 디클로로메탄 50 ml에 첨가할 수 있다. 그러나, 이러한 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀 및 상기 폴리비닐피롤리돈의 농도는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 상기 분산 용액 전체에 대하여 예를 들어 0.1 mg/ml 내지 3 mg/ml의 농도를 가질 수 있고, 예를 들어 1.32 mg/ml의 농도를 가질 수 있다. 상기 폴리비닐피롤리돈은 상기 분산 용액 전체에 대하여 예를 들어 0.1 mg/ml 내지 30 mg/ml의 농도를 가질 수 있고, 예를 들어 13.6 mg/ml의 농도를 가질 수 있다.
- [0048] 상기 초음파 처리하는 단계(S121)는, 제1 시간 동안 온(on) 및 제2 시간 동안 오프(off)의 주기의 펄스를 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 3초 온(on) 및 2초 오프(off)의 주기의 펄스를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 초음파 처리하는 단계(S121)는, 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0049] 상기 분산 용액을 형성하는 단계(S122)에서, 마그네틱 교반기를 이용하여 상기 교반을 수행할 수 있고, 예를 들어 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 30분 동안 수행될 수 있다. 상기 교반은 예를 들어 100 rpm 내지 500 rpm의 교반 속도로 수행될 수 있고, 예를 들어 300 rpm으로 수행될 수 있다. 상기 교반은 상온에서 수행될 수 있고, 예를 들어 20℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0050] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 있어서, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 분산 원리를 나타내는 개략도이다.
- [0051] 도 6을 참조하면, 염화 티오닐을 이용하여 산화 그래핀에서 친핵성 치환반응을 발생시켜, 카르복실기(COOH)를 대체하여 산화 그래핀의 표면에 적색 원으로 표시된 바와 같이 염화아실(acyl chloride, COCl) 기능기를 결합시켜, 이에 따라 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 형성할 수 있다. 그러나, 산화 그래핀 또는 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 층과 층 사이에 반데르발스 힘이 작용하여 서로 엉겨 붙어 응집되기 쉽다. 따라서, 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 첨가되면, 적색으로 나타난 바와 같이 상기 산화 그래핀의 표면을 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅하고, 이에 따라 입체 반발력(steric repulsion)이 유도되어 엉겨 붙지 않고 안정된 분산 상태를 유지할 수 있다. 또한 이러한 폴리비닐피롤리돈은 염화 아실 기능화 산화 그래핀과 수지 간의 하중 전달을 용이하게 하며, 침투 네트워크(percolating network)를 형성하여 구조체의 열전도도와 전기전도도의 향상을 제공할 수 있다.
- [0053] 이하에서는 일 실시예로서, 본 발명의 기술적 사상에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법을 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액에 대하여 예시적으로 설명하기로 한다.
- [0054] 산화 그래핀 400 mg, 염화 티오닐 200 ml 및 디메틸포름아미드 10 ml를 혼합하여 상온에서 300rpm 으로 15분 동안 교반하여 혼합 용액을 형성하였다. 상기 혼합 용액을 상온에서 50분 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 60℃에서 12 시간 동안 농축 교반하여, 산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 변환시켰다. 상기 혼합 용액을 상온 및 진공에서 0.45 μm 폴리테트라 플루오로에틸렌 막을 이용하여 여과하여 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 포함한 여과물을 추출하였다. 상기 여과물을 테트라히드로푸란을 이용하여 상온에서 세정하고 건조시켜 고형의 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 형성하였다.
- [0055] 이어서, 상기 고형의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 0.066g을 디클로로메탄 50 ml 에 첨가하고, 3초 온(on) 및 2초 오프(off)의 주기로서 상온에서 초음파 처리하였다. 이어서, 폴리비닐피롤리돈 0.68g을 더 첨가하고 상온에서 300rpm 으로 30분 동안 교반하여 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액을 형성하였다.
- [0056] 비교예로서, 산화그래핀과 디클로로메탄을 혼합한 비교예1, 염화 아실 기능화 산화 그래핀과 디클로로메탄을 혼합한 비교예2, 산화그래핀, 폴리비닐피롤리돈, 및 디클로로메탄을 혼합한 비교예3을 준비하였다. 상기 비교예들의 함량과 형성 방법은 본 발명의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액과 실질적으로 동일하다.
- [0058] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 형성 후 5주 후의 분산 상태를 나타내는 사진들이다.
- [0059] 도 7을 참조하면, 비교예1 및 비교예2는 폴리비닐피롤리돈을 첨가하지 않은 경우로서, 침전물이 많이 분리되어 있는 것으로 보아 분산이 제대로 유지되지 않음을 알 수 있다. 비교예3과 실시예는 폴리비닐피롤리돈을 첨가한

경우로서, 비교예3의 산화 그래핀이나 실시예의 염화 아실 기능화 산화 그래핀 경우 모두 분산이 안정적으로 유지됨을 알 수 있다. 본 실시예에서 용매로서 사용한 디클로로메탄은 산화 그래핀에 대하여 매우 낮은 용해도를 가지므로, 산화 그래핀의 균일한 분산 및 분산 안정성이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나, 폴리비닐피롤리돈을 첨가함에 따라 산화 그래핀의 응집과 침전을 방지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0060] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 시간에 따른 분산안정성 지수를 나타내는 그래프이다.

[0061] 도 8을 참조하면, 분산안정성 지수(Turbiscan Stability Index, TSI)는 분산안정성 측정장비인 터비스칸(Turbiscan)을 이용하여 측정하였으며, 기울기가 작을수록 분산 안정성이 높음을 의미한다. 모든 경우에 시간이 증가됨에 따라 분산안정성 지수가 증가되는 경향을 나타내었다. 이는 시간이 증가됨에 따라 입자들이 응집하여 응집체 간의 거리가 멀어지므로 투과율이 증가되고 이에 따라 분산안정성 지수가 증가된다. 그러나, 비교예들과 비교하여 실시예는 하기와 같이 다른 특성을 보이고 있다.

[0062] 비교예1과 비교예2는 폴리비닐피롤리돈을 첨가하지 않은 경우로서, 시간이 지남에 따라 분산안정성 지수가 크게 증가되고, 상대적으로 큰 기울기를 나타내므로 분산 안정성이 낮음을 알 수 있다. 반면, 비교예3과 실시예는 폴리비닐피롤리돈을 첨가한 경우로서, 시간이 지남에 따라 분산안정성 지수가 약간 증가되고, 상대적으로 작은 기울기를 나타내므로 분산 안정성이 높음을 알 수 있다. 특히, 실시예의 경우가 가장 작은 기울기를 나타내어 가장 우수한 분산 안정성을 가짐을 알 수 있다. 이는 분산제인 폴리비닐피롤리돈을 첨가함에 따라 분산안정성의 값과 기울기가 감소하며, 그 이유는 상기 폴리비닐피롤리돈에 의하여 입자의 응집이 감소되어 용매에 대한 분산안정성이 증가됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 도 6을 참조하여 설명한 이론적 근거와 도 7의 실험 결과와 잘 일치한다.

[0063] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 파장에 따른 흡수도를 나타내는 그래프이다.

[0064] 도 9를 참조하면, 실시예는 400 nm의 파장에서 4.3 정도의 가장 높은 흡수도 수치를 가지며, 폴리비닐피롤리돈이 첨가되지 않는 경우(비교예2)는 1.3 정도의 흡수도 수치를 가진다. 또한, 400 nm 내지 800 nm 파장 범위에서 실시예가 비교예들에 비하여 높은 흡수도를 나타낸다. 흡수도가 높을수록 용액 내에 분산이 더 균일하게 형성됨을 의미하므로, 실시예의 분산이 가장 우수하다고 분석된다. 참고로, 산화 그래핀의 경우에는 폴리비닐피롤리돈의 첨가에 따라 비교예1의 1.2에서 비교예 3의 1.7로 흡수도가 소폭 증가한다. 따라서, 폴리비닐피롤리돈의 첨가에 따른 분산성 증가 효과는 산화 그래핀 보다 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 경우가 더 두드러짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리비닐피롤리돈과 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 상호 작용으로 그래핀간 박리가 용이하게 발생한 것으로 분석된다.

[0065] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액 형성 방법에 따라 형성한 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액의 흡수 강도를 나타내는 그래프이다.

[0066] 도 10을 참조하면, 폴리비닐피롤리돈의 첨가에 따라 산화 그래핀 및 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 흡수강도가 증가됨을 알 수 있다. 또한, 실시예의 경우가 가장 큰 흡수 강도를 나타내었다. 따라서, 실시예의 경우 분산성이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0067] 본 실시예에서는 폴리비닐피롤리돈 13.6 mg/ml 에서 염화 아실 기능화 산화 그래핀 1.32 mg/ml 의 농도로 디클로로메탄 용매 내에 성공적으로 분산시켰다. 참고로, 디클로로메탄 용매는 산화 그래핀의 용해도는 0.21 μ g/ml 으로서, 분산성이 현저히 낮은 용매이다.

[0069] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 염화 아실 기능화 산화 그래핀 분산 용액을 이용하여 형성한 나일론 중간재를 설명하기로 한다.

[0070] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 형성 방법(S200)을 도시하는 흐름도이다.

[0071] 도 11을 참조하면, 나일론 중간재의 형성 방법(S200)은, 산화 그래핀을 염화 아실 기능화 산화 그래핀으로 기능화하는 단계(S210); 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀을 폴리비닐피롤리돈을 이용하여 디클로로메탄 용매 내에 분산시킨 분산 용액을 형성하는 단계(S220); 상기 분산 용액에 염화아디포일(adipoyl chloride)을 첨가하여 제1 용액을 형성하는 단계(S230); 헥사메틸렌디아민(hexamethylene diamine)과 수산화나트륨(NaOH)을 탈이온수 용매 내에 포함하는 제2 용액을 형성하는 단계(S240); 및 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 혼합하여 나일론 중간재를 형성하는 단계(S250);를 포함한다.

- [0072] 나일론 중간재를 형성하는 단계(S250)에서, 상기 제2 용액은 상기 제1 용액의 표면에 드롭(drop)하면서 혼합한다. 이러한 혼합에 의한 계면중합반응으로 나일론 6,6 기반 나일론 중간재가 형성된다. 여기에서, 상기 나일론 중간재는 통상적인 나일론 합성 시의 조건 하에서, 예를 들어 온도, 농도 등과 같은 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0073] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 도 11의 나일론 중간재의 형성 방법을 화학 반응식으로 설명하는 모식도이다.
- [0074] 도 12를 참조하면, 상기 제1 용액 내의 염화아디포일과 상기 제2 용액 내의 헥사메틸렌디아민이 탈수 결합하여 나일론 6,6 단위체를 형성한다. 상기 나일론 6,6 단위체에 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀과 상기 폴리비닐피롤리돈이 결합한다. 구체적으로, 상기 폴리비닐피롤리돈은 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀에 코팅되고, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 상기 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COCl 기가 축합 반응으로 결합된다. 또한, 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 수소 결합으로 결합될 수 있다.
- [0075] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재를 나타내는 사진이다.
- [0076] 도 13을 참조하면, 도 11의 나일론 중간재의 형성 방법에 의하여 형성하였고, 상기 용액 내에서 화학반응하여 형성된 나일론을 끌어올려 감아말은 상태의 나일론 중간재가 도시되어 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 나일론 중간재 형성방법을 이용하여 나일론 중간재를 성공적으로 형성할 수 있음을 증명하였다. 이러한 나일론 중간재에서 산화 그래핀은 나노 필러의 기능을 수행할 수 있다.
- [0077] 상술한 나일론 중간재의 인장 특성을 평가하기 위하여, 하기의 방법으로 인장 시편을 제조하였다.
- [0078] 본 발명의 실시예에 따른 나일론 중간재를 트리플루오로 아세트산(trifluoroacetic acid)과 아세톤이 1:1의 부피비로 혼합된 용매에 녹인 후, 상온에서 용매를 증발시키는 용해 주조법을 사용하여 인장 시편을 제조하였다. 참고로, 트리플루오로 아세트산과 아세톤은 강한 수소결합으로 매우 안정한 용액상태를 유지하였다. 비교예로서, 나일론 6,6과 산화 그래핀을 포함하는 나일론 6,6을 또한 제조하였다. 하기의 설명에서, "나일론 6,6"은 염화 아실 기능화 산화 그래핀 또는 산화 그래핀을 포함하지 않는 시편(비교예4)이고, "나일론 6,6/GO"는 산화 그래핀과 나일론 6,6을 포함하는 시편(비교예5)이고, "나일론 6,6/AGO"는 본 발명의 일실시예에 따라 염화 아실 기능화 산화 그래핀과 나일론 6,6(실시예)을 포함하는 시편을 의미한다.
- [0079] 도 14은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 인장 시편 제조 방법을 나타낸 사진들이다.
- [0080] 도 14를 참조하면, (a)는 상술한 바와 같이, 트리플루오로 아세트산과 아세톤의 혼합 용매에 용해된 나일론 6,6/AGO 용액이고, (b)는 용해 주조법을 수행한 후에 고형화된 나일론 6,6/AGO 필름이고, (c)는 인장 실험을 위하여 상기 나일론 6,6/AGO 필름으로부터 절취된 인장 시편이다. 상기 인장 시편의 치수는 가로 5 mm, 세로 30 mm, 및 두께 0.03 μm 이었다. 상기 나일론 6,6과 상기 나일론 6,6/GO에 대한 인장 시편도 동일한 과정과 치수를 가졌다.
- [0081] 인장 실험은 DMA Q800 TA 장비를 사용하였고, 상온 및 변형율 모드에서 수행하였다. 선 하중은 0.001N 이었고, 초기 변형은 10 μm , 변형율 속도는 100 $\mu\text{m}/\text{분}$ 이었다.
- [0082] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 인장 특성을 나타내는 표이다. 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 표 1의 나일론 중간재의 인장 특성을 나타내는 그래프이다.

표 1

시편 종류	인장강도(MPa)	인장강성(GPa)	인장변형률(%)
나일론 6,6 (비교예4)	0.7	0.01	1.7
나일론 6,6/GO (비교예5)	1.0	0.25	0.4
나일론 6,6/AGO (실시예)	2.3	0.37	0.9

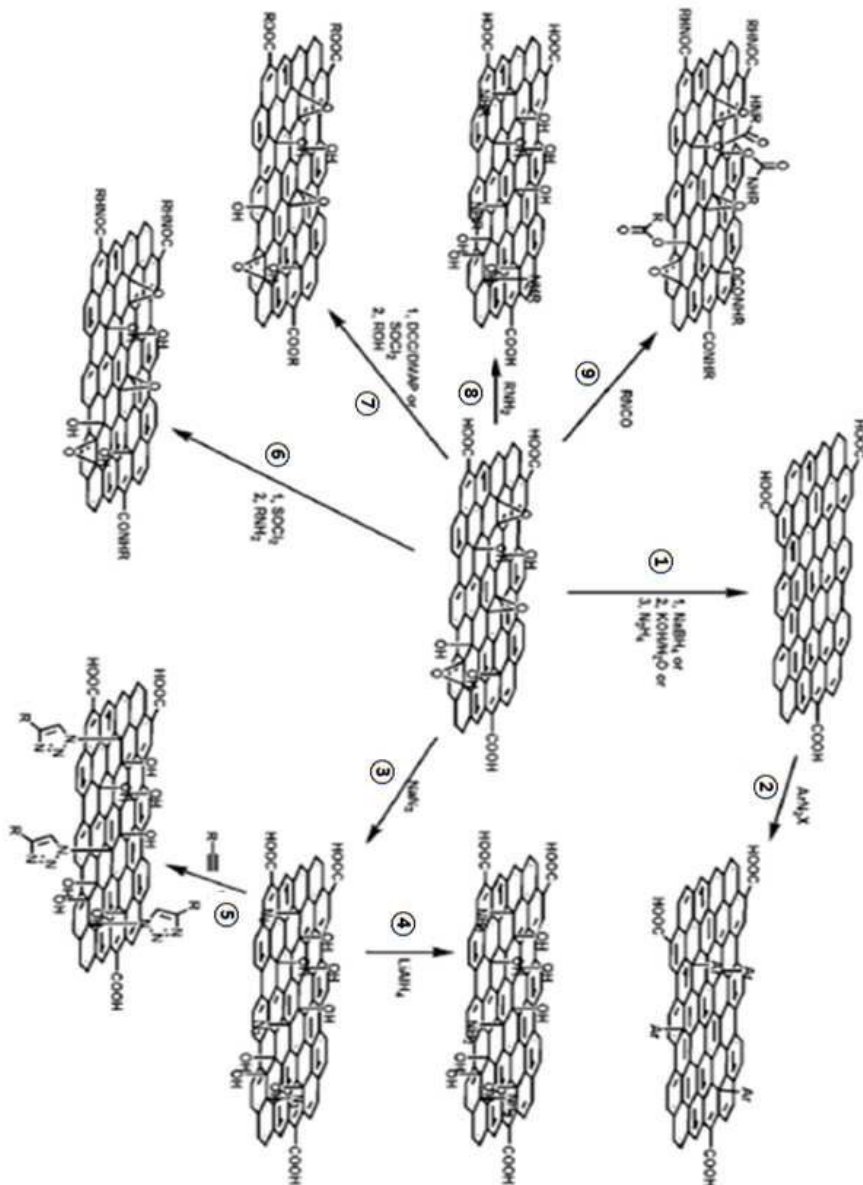
- [0085] 표 1 및 도 15을 참조하면, 실시예인 나일론 6,6/AGO가 나일론 6,6 이나 나일론 6,6/GO에 비하여 인장 강도와 인장 강성이 높게 나타났다. 인장 강도의 경우, 상기 나일론 6,6/AGO는 상기 나일론 6,6에 비하여 3.3배 증가되었고, 나일론 6,6/GO에 비하여 2.3배 증가되었다. 인장 강성의 경우, 상기 나일론 6,6/AGO는 상기 나일론 6,6에 비하여 37배 증가되었고, 나일론 6,6/GO에 비하여 1.5배 증가되었다. 변형율의 경우 상기 나일론

6,6/AGO는 나일론 6,6에 비하여는 낮았으나, 나일론 6,6/GO에 비하여는 높게 나타났다.

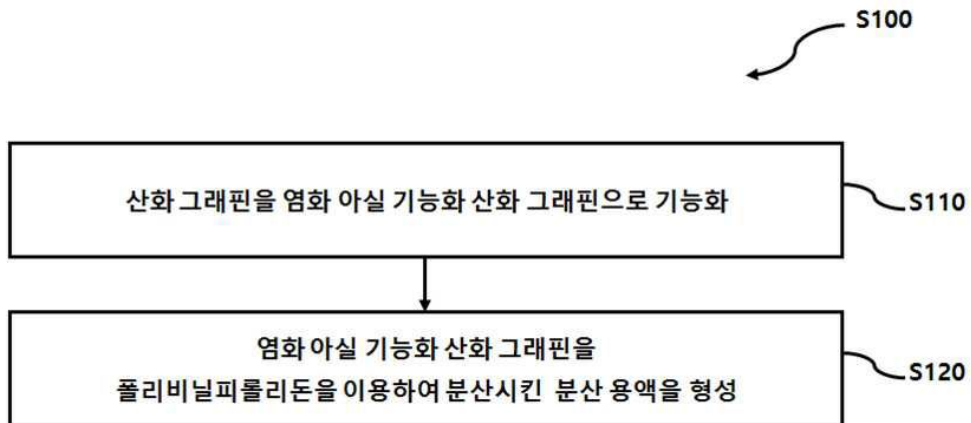
- [0086] 도 16는 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재의 인장 강도와 인장 탄성율의 관계를 나타내는 그래프이다.
- [0087] 도 16을 참조하면, 본 발명의 실시예인 나일론 6,6/AGO는 높은 인장 강도를 가지면서도 우수한 인장 강성을 보유하고 있음을 알 수 있다.
- [0089] 상술한 바와 같은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재는 복합재를 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 일반적으로, 고분자 수지는 탄소섬유강화플라스틱을 구성하는 하나의 요소로서 섬유를 지지하여 일정한 형태를 유지할 수 있게 하며 각 섬유에 작용하는 물리적 요인들을 전달하여 복합재료의 기계적, 열적 특성을 향상시키는 역할을 한다. 특히 고분자 수지와 탄소섬유를 일정한 비율로 미리 함침시켜 놓은 프리프레그가 중간재로 널리 사용되고 있다. 고분자 수지의 특성에 따라 복합재료의 내충격성, 내화학성, 열적성질, 수분 흡수도 등이 크게 좌우되므로 수지의 특성에 따라 탄소섬유복합열경화성 수지(CFRTS)와 탄소섬유복합열가소성 수지 (CFRTP)로 분류할 수 있으며, 최근에는 다양한 열가소성 수지를 사용한 복합재료가 연구 개발되고 있다. 이하에서는 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0090] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 중간재가 코팅된 섬유 복합재(20)를 형성하는 방식을 나타내는 개략도이다.
- [0091] 도 17을 참조하면, 섬유 복합재(20)는 내부에 위치하는 섬유(22)와 섬유(22)의 외측에 코팅되고, 나일론 6,6 단위체의 아민기와 폴리비닐피롤리돈이 코팅된 염화 아실 기능화 산화 그래핀의 COCl 기가 축합 반응으로 결합된 나일론 중간재(24)를 포함한다. 상기 나일론 6,6 단위체와 상기 염화 아실 기능화 산화 그래핀은 일정한 방향성을 가지지 않고 무작위로 배열되어 위치하게 되어, 강화 효과를 제공할 수 있다.
- [0092] 섬유(22)는 다양한 섬유일 수 있고, 예를 들어 탄소 섬유일 수 있다. 또한, 섬유(22)는 예를 들어 열가소성 섬유일 수 있고, 예를 들어 폴리아미드(polyamide), 폴리에스테르(polyester), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK), 폴리에테르케톤케톤(polyether ketone ketone, PEKK), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리에테르이미드(polyether imide, PEI), 및 폴리아미드이미드(Polyamide imide, PAI) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0093] 롤(11)에 감긴 섬유(22)가 화살표 방향으로 이동하면서 반응기(13) 내에 인입된다. 반응기(13)는 염화 아실 기능화 산화 그래핀, 폴리비닐피롤리돈, 디클로로메탄 및 염화아디포일을 포함하는 제1 용액(15)과 헥사메틸렌디아민, 수산화나트륨, 탈이온수를 포함하는 제2 용액(17)으로 채워져 있다. 제1 용액(15)과 제2 용액(17)의 나일론 합성 반응에 의하여 나일론 중간재(24)가 형성된다. 나일론 중간재(24)는 형성과 동시에 섬유(22)의 표면을 코팅하게 되어 섬유 복합재(20)를 형성한다.
- [0095] 본 발명에서는, 열가소성 수지인 나일론 6,6를 계면중합반응으로 합성함과 동시에 탄소나노재료인 산화그래핀을 염화 아실 기능화시켜 고분산, 고농도로 나일론 6,6와 결합된 산화그래핀-나일론 6,6 중간재를 생산할 수 있다. 또한, 탄소 섬유를 계면중합 간 통과시키면 계면강화된 나일론 6,6/탄소섬유/산화그래핀 중간재를 생산할 수 있으며, 이는 프리프레그 주요기술인 건식 필라멘트 윈도우용 투우 프리프레그로 활용 가능하다. 추가적으로, 산화그래핀뿐만 아니라 탄소나노튜브를 함께 하이브리드 필러로 분산시켜 고강도, 고기능성의 프리프레그를 제작하는 것도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0096] 이러한 프리프레그를 직조하면 시트 형상의 프리프레그도 제작가능하므로, 탄소섬유 제조 라인을 보유하고 있는 프리프레그 제조 업체와 탄소섬유 생산 기반이 없는 고성능 기능성 수지를 적용한 중간재 제조 업체에 공급이 가능하다.
- [0097] 이러한 섬유 복합재는 부가가치 증가에 기여할 수 있다. 일반적으로, 전구체를 탄소소재로 제조할 경우에는, 부가가치가 10배에서 20배로 증가하며, 탄소소재를 복합소재화 시 최소 30배에서 최대 250배의 고부가가치 실현 가능하다. 또한 섬유 복합재는 항공 부품, 자동차 부품, 산업기계 부품, 압력 용기, 풍력 블레이드, 골프채, 낚시대, 등 다양한 분야에 적용될 수 있다. 특히, 종전에는 스포츠레저용 프리프레그의 연구가 주로 이루어졌으나, 최근에는 산업용 내열 프리 프레그, 자동차용 고강도 프리프레그, 탄소나노튜브가 첨가된 기능성 프리프레그가 연구 개발 중이다.
- [0098] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

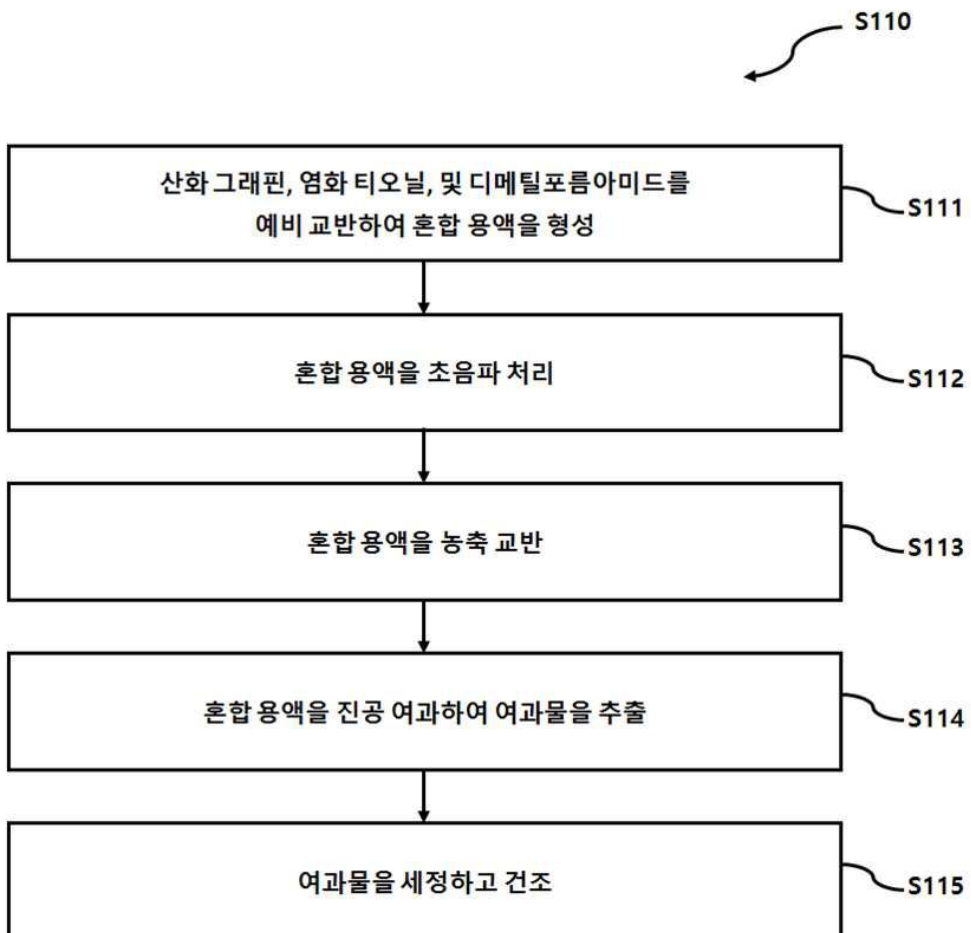
도면1



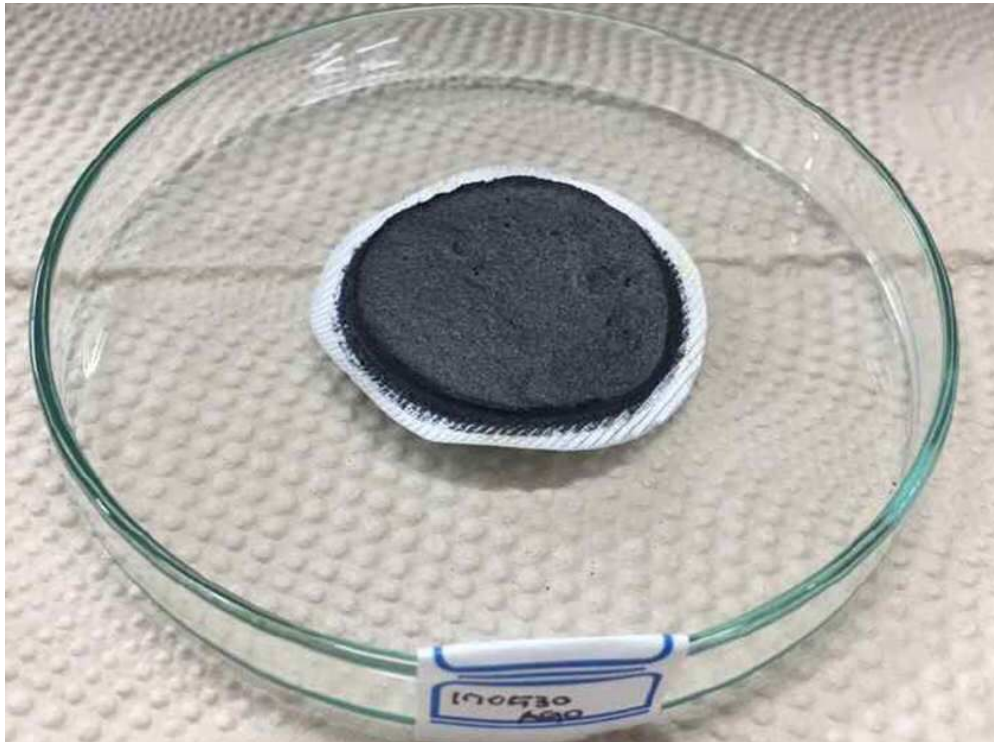
도면2



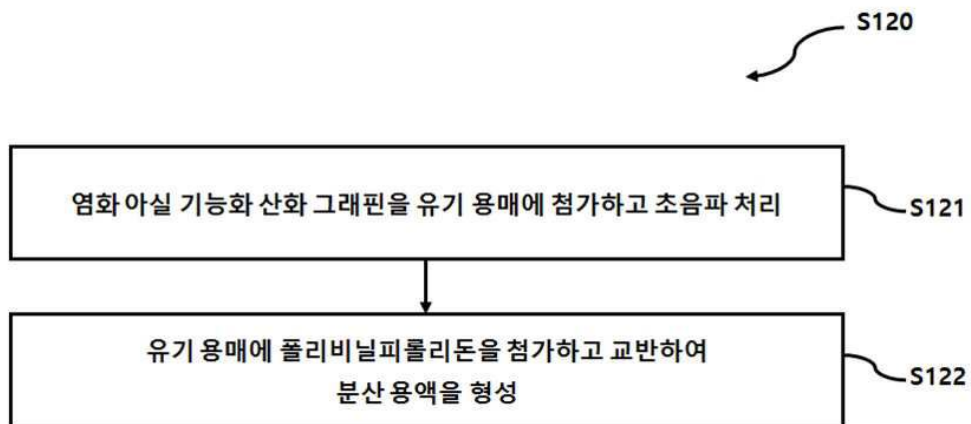
도면3



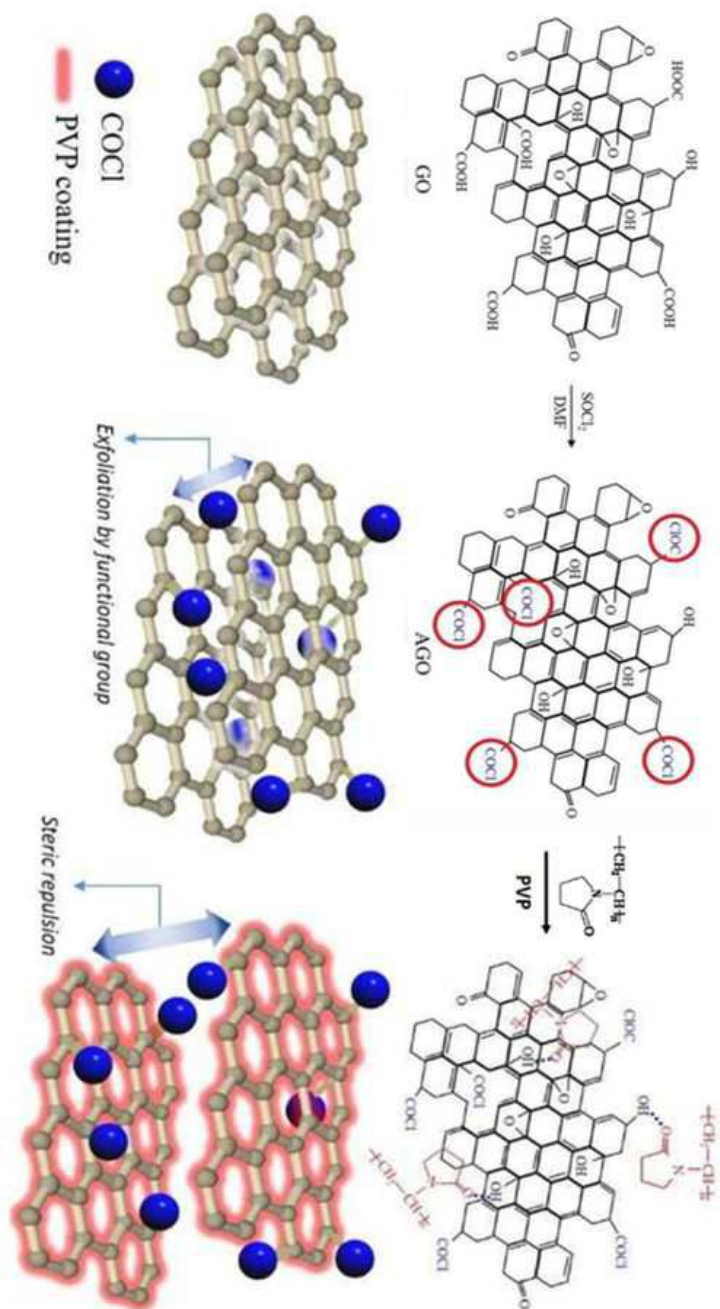
도면4



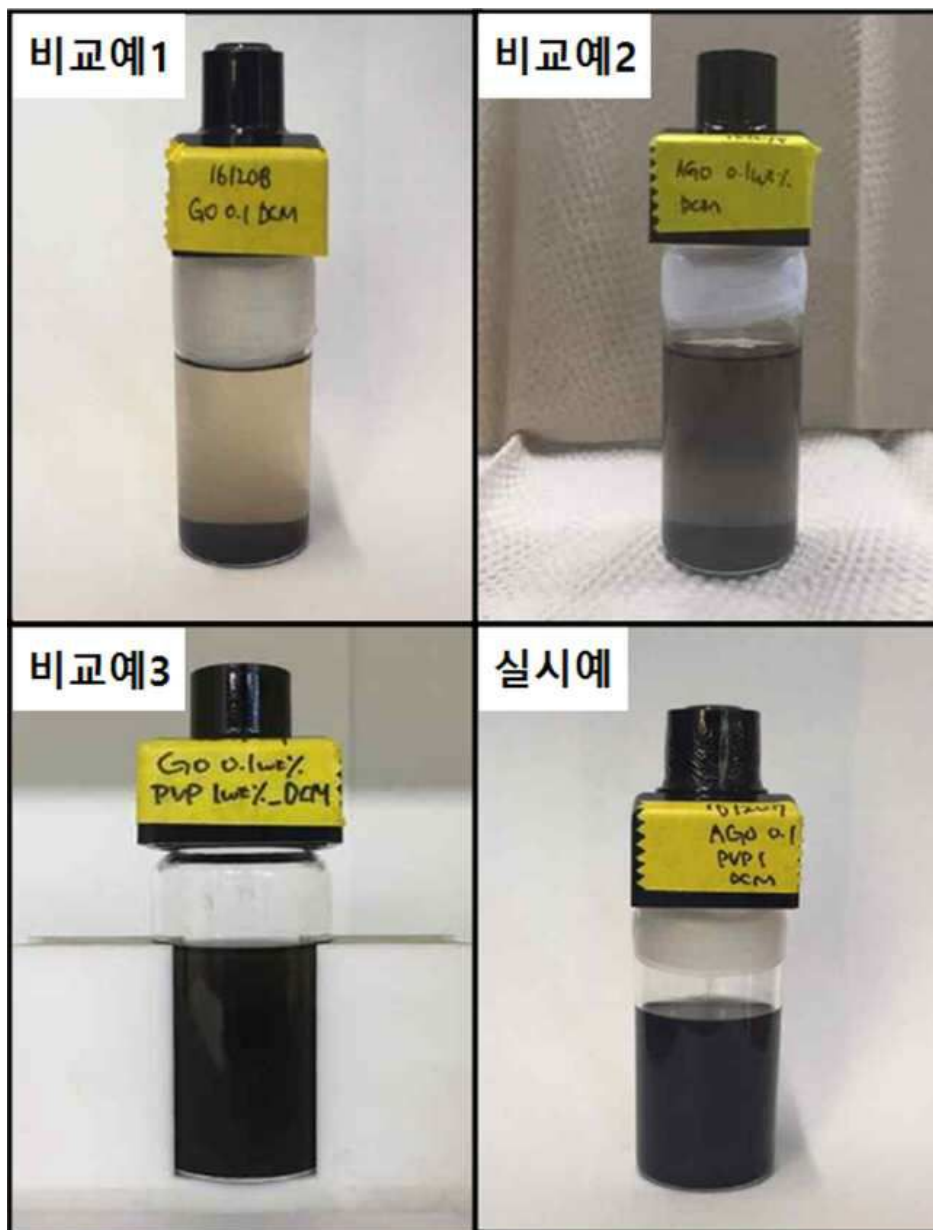
도면5



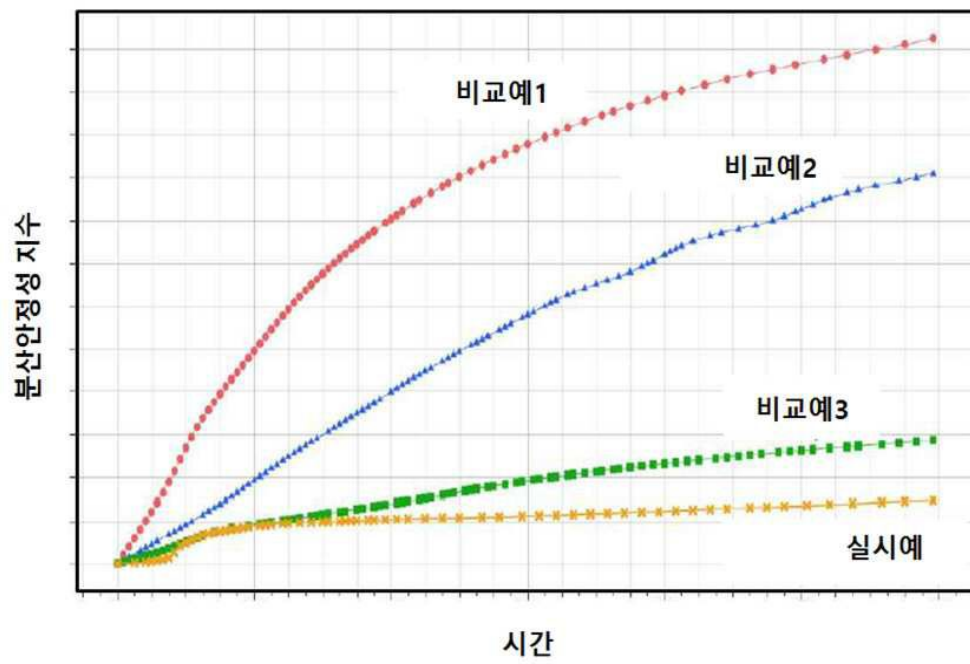
도면6



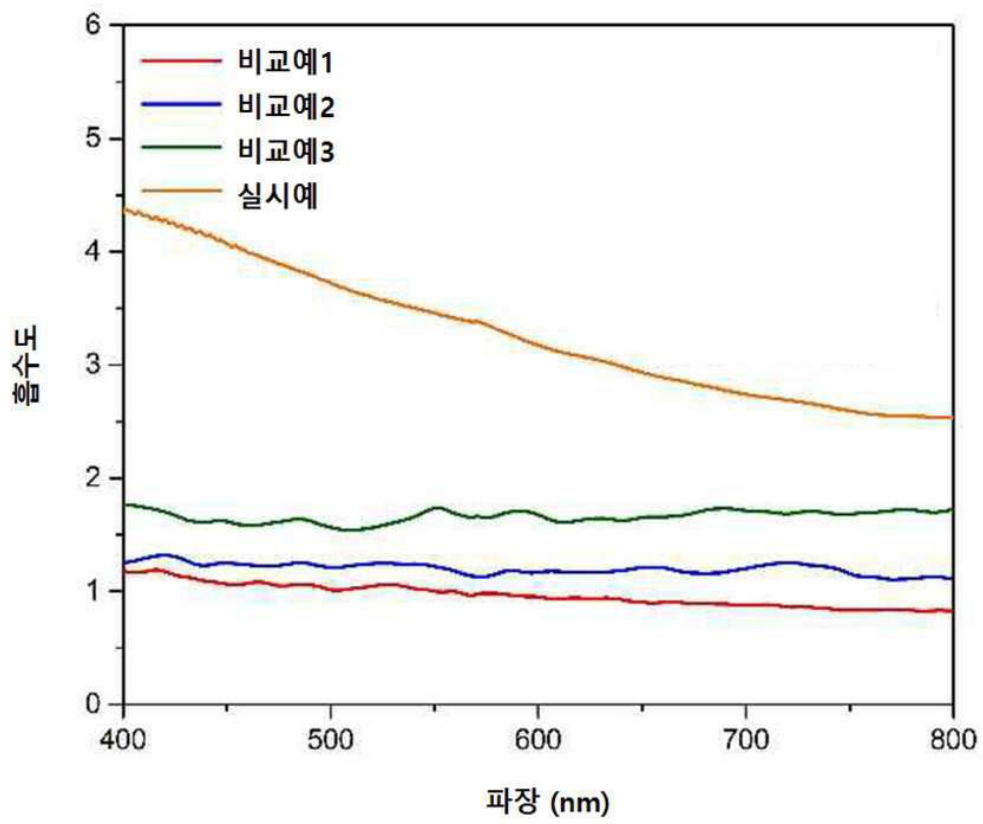
도면7



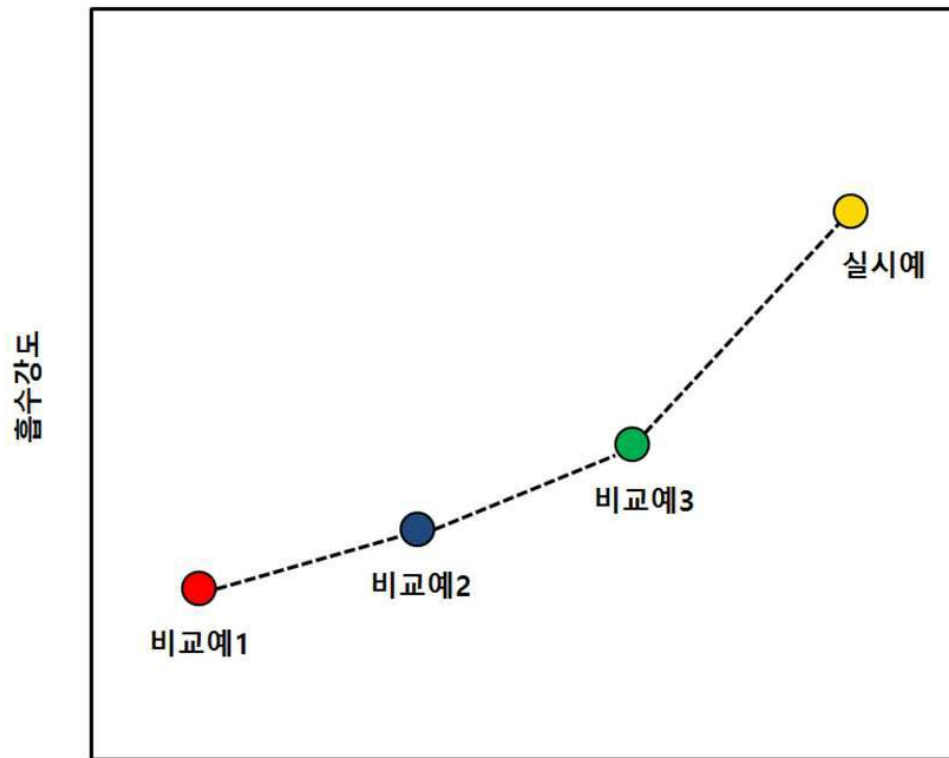
도면8



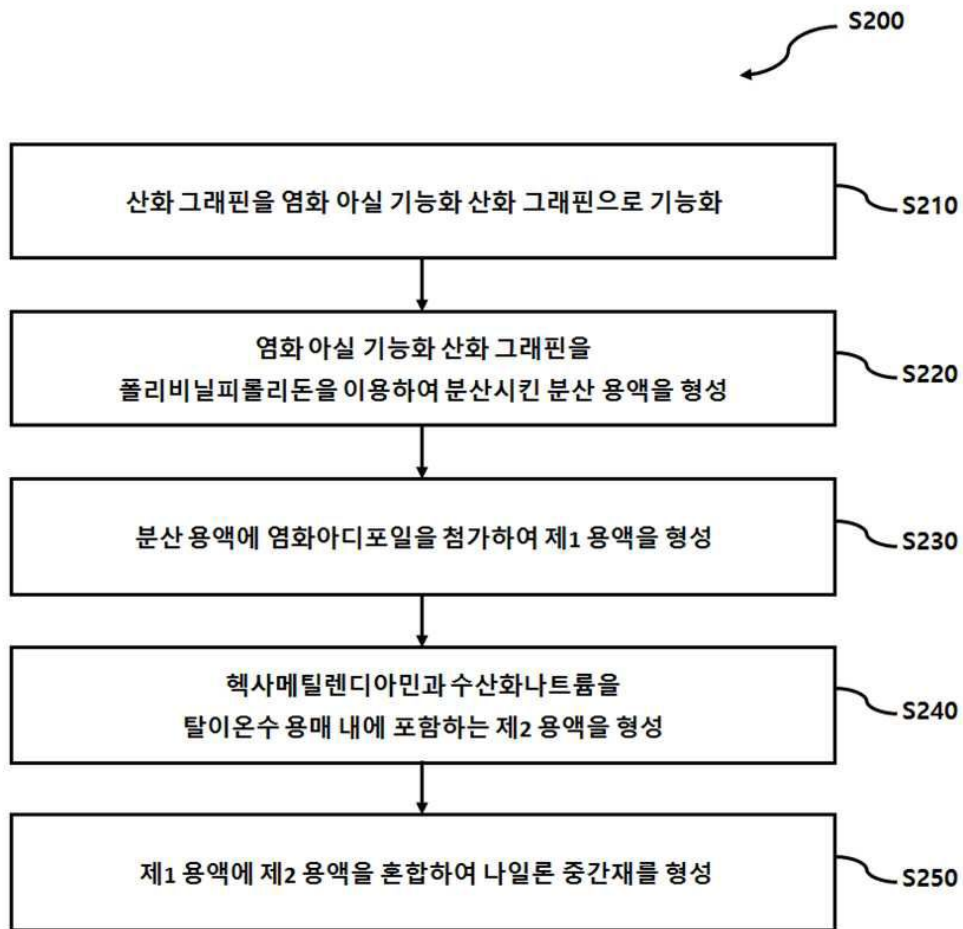
도면9



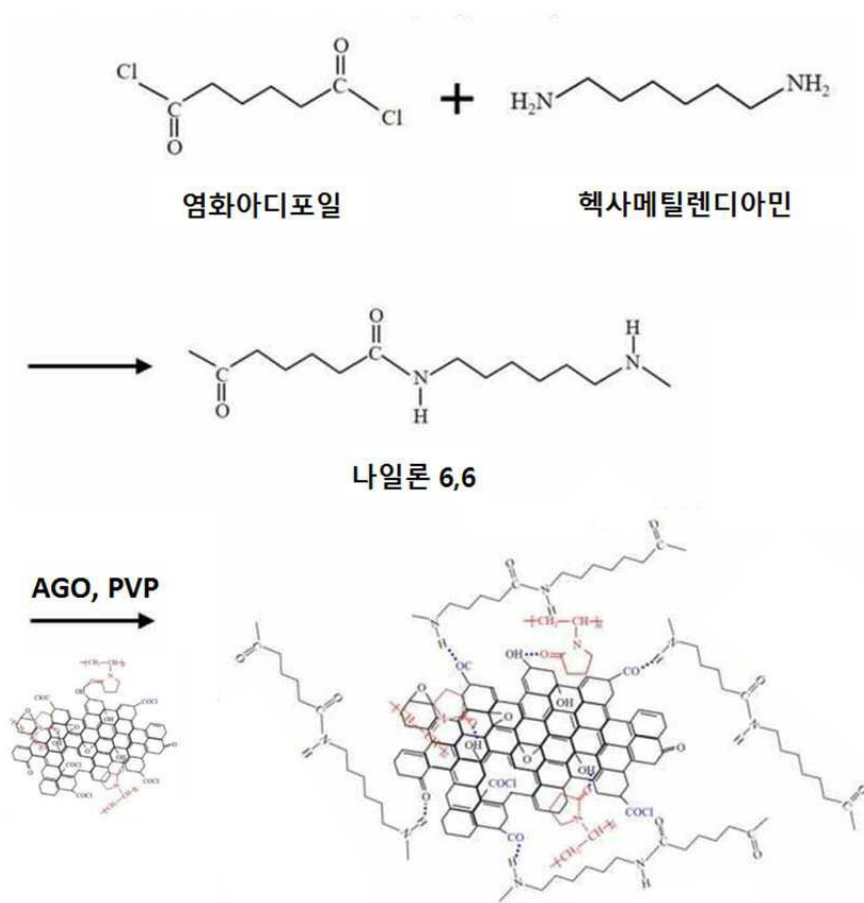
도면10



도면11



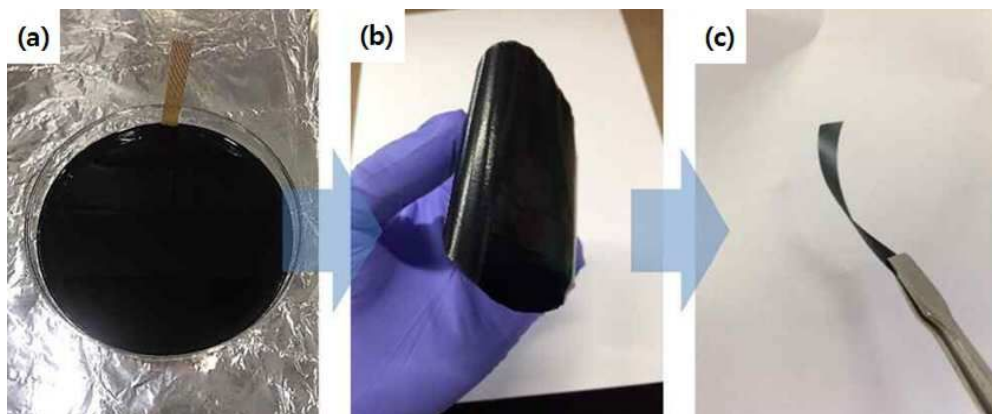
도면12



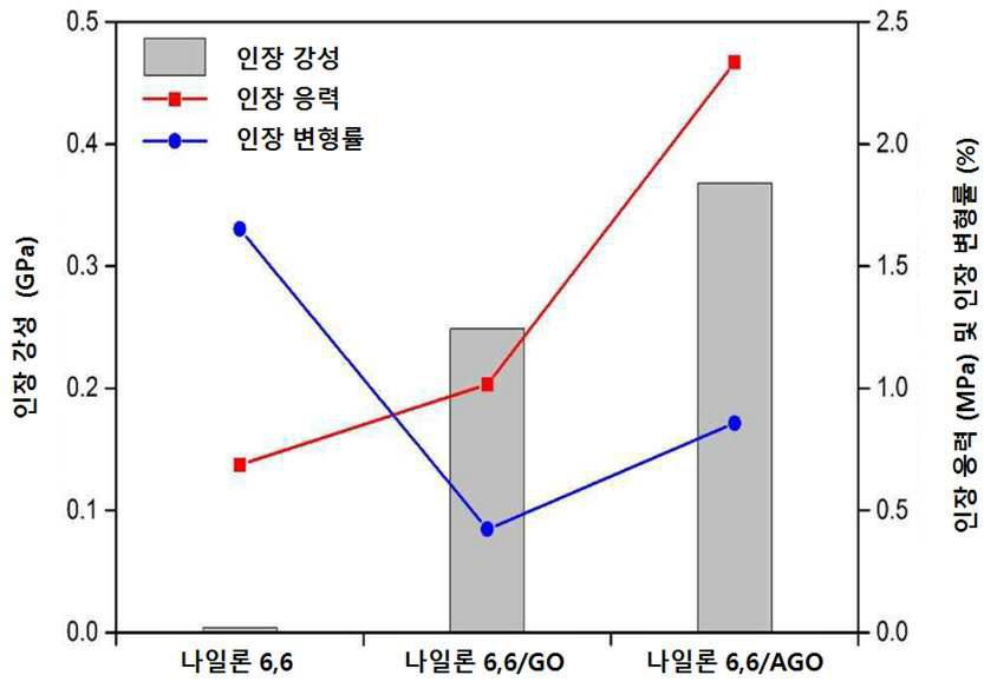
도면13



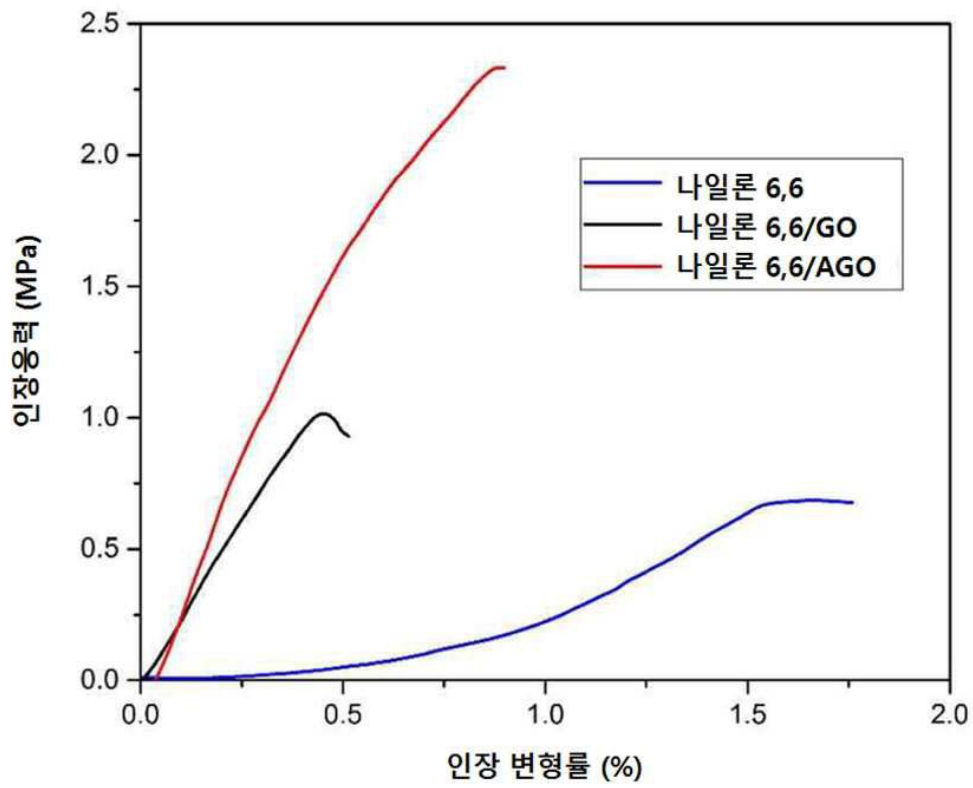
도면14



도면15



도면16



도면17

