



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0103154
(43) 공개일자 2012년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0021239

(22) 출원일자 2011년03월10일
심사청구일자 2011년03월10일

(71) 출원인
엔바로테크 주식회사
울산광역시 울주군 웅촌면 고연공단1길 16
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자
정한모
울산광역시 남구 신북로79번길 14, 롯데캐슬아파트 105동 1002호 (무거동)
김순철
경상북도 경주시 형산마을길 33 (도지동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 7 항

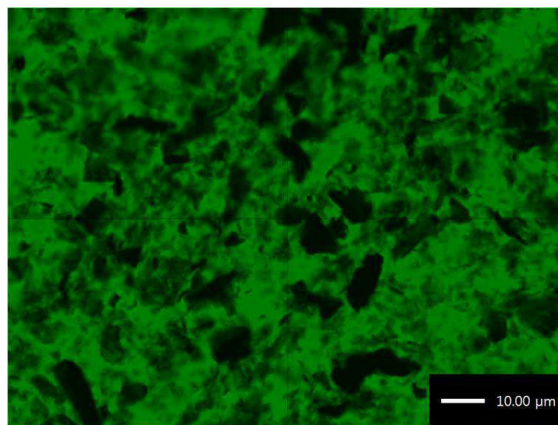
(54) 발명의 명칭 그래핀이 분산된 고분자 나노 복합재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀이 분산된 도전성 고분자 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것으로 고분자 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 15중량부의 그래핀, 그리고 그래핀을 기준으로 0.1 내지 5중량배에 해당하는 방향족 환과 이중 결합이 비편재화된 구조를 가지는 고분자 (PARVYN)로 이루어지는 고분자 나노복합재료를 제공한다.

본 발명에 의하여 그래핀을 용융상태 혹은 용해상태의 고분자와 혼합하거나, 그래핀을 단량체 및 용매에 분산시킨 후 중합하여, 도전성이 좋은 그래핀/고분자 복합재료를 경제적으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도3c



(72) 발명자

이시춘

경상북도 포항시 남구 지곡로 102, 9동 1302호 (지곡동, 낙원아파트)

신철민

울산광역시 남구 장검1길 21-59, 1007호 (무거동, 무거동삼익아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033739

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 고품질 그래펜의 제조 및 응용 기술 개발

주관기관 엔바로테크 주식회사

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

고분자 100중량부; 그래펜 분말 0.01 내지 15중량부; 및 상기 그래펜을 기준으로 0.1 내지 5중량부에 해당하는 PARVYN 화합물을 포함하는 고분자 복합재료

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래펜은 산화흑연을 열팽창시킨 평균 표면적 $200\sim 2600\text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 박리된 흑연이고 0.1 내지 10중량부의 양으로 포함되는 고분자 복합재료

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 PARVYN 화합물은 POPV, PONV, PPV, PmPV, POPV-ONV, POPV-OAV과 PONV-OAV 로 이루어지는 군에서 선택되는 고분자 복합재료

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 PARVYN 화합물은 그 반복 단위의 방향족 환은 하나 이상의 탄소 2개에서 18개의 알콕시기로 치환된 고분자 복합재료

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리카보네이트, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리메타크릴산메틸 (PMMA), 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴과 천연고분자로 이루어지는 군에서 선택되는 고분자 복합재료

청구항 6

그래펜과 PARVYN 화합물을 혼합하여 PARVYN 화합물이 담지된 그래펜을 준비하는 단계; 와 상기 PARVYN 화합물이 담지된 그래펜을 고분자 용액 또는 용융고분자에 혼합하는 단계를 포함하는 고분자 복합재료를 제조하는 방법

청구항 7

용매에 그래펜과 PARVYN 화합물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 고분자 단량체를 혼합하는 단계; 와 상기 고분자 단량체를 중합하는 단계로 이루어지는 고분자 복합재료를 제조하는 방법

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비편재화 개질을 통하여 그래펜이 효율적으로 분산된 고분자 복합재료 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 도전성을 갖는 고분자 재료는 대전 방지, 정전기 분산, 전자과 차폐 등 다양한 공업적 응용성을 갖는 재료이다. 일반적으로 고분자 재료는 절연성이므로 전기전도성을 갖는 충전제와 섞어 도전성을 부여한다. 고분자의 도전성 충전제로는 금속 섬유, 금속 박편, 카본 블랙, 흑연 등이 이용되고 있다. 도전성 충전제는 입자의 크기가 작을수록 표면적이 커지므로 동일량을 첨가하는 경우 더 높은 전도도 향상 효과를 얻을 수 있으므로 최근 나노 크기의 도전성 물질, 예를 들면, 카본나노튜브와 같은 물질들을 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 그래펜은 탄소원자가 허니컴 형상의 육각고리를 형성한 평면상의 물질이다. 2004년 이전까지만 해도 그래펜은 독립적으로 존재할 수 없는 물질로 알려져 있어 이론적 연구만이 수행되어 왔으나, 2004년 세계 최초로 맨체스터 대학의 Geim 그룹이 그래펜의 존재를 확인한 이후, 많은 연구가 이루어져 왔다. 이러한 그래펜은 층간이 느슨하게 결합되어 있는 다층 구조의 흑연에서 떼어 내어진 단층 구조와 동일하다. 그래펜은 새로운 도전성 나노

재료로 각광 받으면서 다양한 연구들이 세계적으로 행해지고 있다. 그래펜은 10^4 S/cm 수준의 높은 전도도를 가지며, 모듈러스가 1.0 TPa인 우수한 기계적 물성을 가지며, 두께 대비 가로 및 세로의 길이가 길어 표면적이 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 아주 큰 물질로 고분자 재료에 분산시키는 경우 소량의 첨가로도 전도도와 기계적 물성의 큰 향상을 얻을 수 있다.

[0004] 그래펜은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있으나, 최근 흑연을 충분히 산화시킨 산화흑연 (graphite oxide, GO)을 제조한 후 이를 순간적으로 가열하면, 산화흑연에 부착된 극성기들이 분해 소멸되면서 일부 극성기가 잔존하는 그래펜 구조로 변환되면서 이산화탄소를 발생하고, 이 층 사이에서 발생된 이산화탄소 기체의 팽창력에 의해 각 층이 대부분 박리되어 각 층이 분리된 그래펜을 얻을 수 있음이 최근에 보고되었다. 그러나 그래펜은 자기들끼리 작용하는 인력이 커 고분자 중에 효과적으로 분산하는 것이 쉽지 않으므로 적절한 방법으로 분산성을 향상시켜 이들의 첨가에 의한 복합재료의 도전성 및 기계적 물성 향상 효과를 극대화시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 고분자 매트릭스에 그래펜을 효과적으로 분산시켜 전도도와 기계적 물성의 향상을 극대화한 고분자 복합재료를 제공하기 위한 것이다. 그래펜은 자기들끼리 엉키는 성질이 강하므로 고분자 매트릭스 중에 균일하게 분산시키는 것이 쉽지 않다. 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위한 방안을 심사숙고한 결과, 방향족 환과 이중결합이 번갈아 연결되어 비편재화된 구조를 가지는 고분자 (PARVYN)를 흡착시킨 후 고분자 중에 그래펜을 분산시키면, 그래펜끼리의 응집이 최소화 되면서 고분자 중에 그래펜이 효과적으로 분산됨을 관찰하고 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 의하여, 고분자 100중량부; 그래펜 분말 0.01 내지 15중량부; 및 상기 그래펜을 기준으로 0.1 내지 5중량부에 해당하는 PARVYN 화합물을 포함하는 고분자 복합재료가 제공된다.

[0007] 또한, 본 발명에 의하여, 그래펜과 PARVYN 화합물을 혼합하여 PARVYN 화합물이 담지된 그래펜을 준비하는 단계; 와 상기 PARVYN 화합물이 담지된 그래펜을 고분자 용액 또는 용융고분자에 혼합하는 단계를 포함하는 고분자 복합재료를 제조하는 방법이 제공된다.

[0008] 또한, 본 발명에 의하여, 용매에 그래펜과 PARVYN 화합물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 고분자 단량체를 혼합하는 단계; 와 상기 고분자 단량체를 중합하는 단계로 이루어지는 고분자 복합재료를 제조하는 방법이 제공된다.

[0009] 상기 그래펜의 함량은 상기 고분자 100중량부에 대해 바람직하게는 0.1 내지 10중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5중량부이다. 그래펜의 함량이 적은 경우는 물성의 향상이 크지 않으며, 과다하게 투입하는 경우는 점도의 상승으로 성형이 쉽지 않은 단점이 있다.

[0010] 상기 고분자는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 폴리카보네이트, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 등 축합중합체, 폴리메타크릴산메틸 (PMMA), 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴 등과 같은 부가중합체, 그리고 천연고분자 등이다. 본 발명의 고분자 복합재료는 이들 고분자 이외에 안정제, 난연제 등 고분자의 성능 향상을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0011] 그래펜은 흑연의 각 층을 기계적으로 분리하는 방법, 저분자 물질들을 조합하여 제조하는 방법, 산화흑연을 만들고 이를 용매 속에 분산시켜 각 층을 분리한 후 환원하여 제조하는 방법, 산화흑연을 고온에서 열팽창시켜 각 층이 분리 환원되면서 그래펜이 형성되게 하는 방법 등으로 제조할 수 있다.

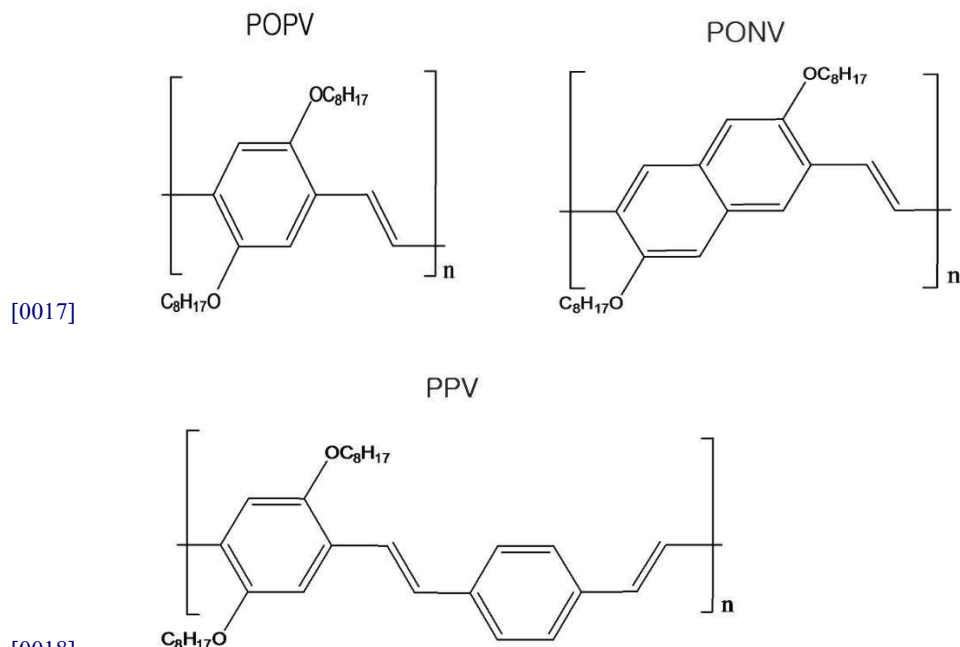
[0012] 그래펜을 공업적으로 제조하는 유력한 방법 중 하나는 산화흑연을 열팽창시켜 제조하는 것이다. 산화흑연의 열팽창에 의한 그래펜 제조는 산화흑연을 순간적으로 고온으로 가열하여 산화흑연을 구성하는 층들을 팽윤 박리시켜 제조한다. 즉, 만들어진 산화흑연을 순간적으로 비활성기체 분위기에서 300°C 이상의 고온으로 가열하면 산화에 의해 생성된 표면의 관능기들이 분해 이탈되어 생성되는 기체생성물들이 순간적으로 기화하면서 산화흑연의 각 층들이 박리되고 박리된 흑연의 각 층은 환원되어 그래펜이 만들어진다. 박리에 사용된 산화흑연의 산화 정도에 따라 박리되는 정도가 달라지며, 추가의 초음파 처리로 박리 정도를 향상시킬 수도 있다.

[0013] 본 발명에서 그래펜은 단층과 다층 그래펜의 혼합물로 평균 표면적이 $10\sim 2600\text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 $200\sim 2600\text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가진 박리된 흑연을 포함한다. 표면적이 클수록 동일량을 균일하게 분산시켰을 경우 전도도 향상효과가 크다. 이러한 그래펜은 $2\theta=26.5^\circ$ 에서의 흑연의 X-선 회절 피크, $2\theta=13^\circ$ 부근에서의 산화 흑연의 X-선 회절피크가 최소화될수록 박리 정도가 큰 것으로 판단할 수 있다.

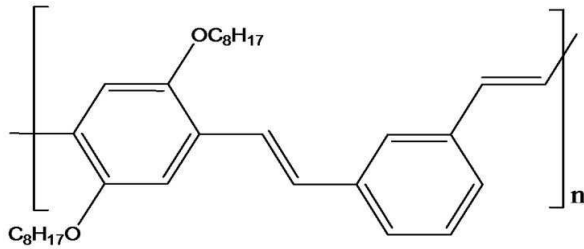
[0014] 열팽창에 의한 그래펜 제조에 사용되는 산화흑연 (graphite oxide, GO)은 흑연 분말을 질산, NaClO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , 혹은 기타 산화제들을 단독 혹은 조합하여 사용하여 산화하여 제조하며, 전기화학적 방법으로 산화시켜 제조할 수도 있다. 산화흑연 분말 중 탄소/산소의 수의 비는 $1\sim 20/1$ 범위이나 산화정도에 따라 이보다 작거나 큰 값을 가질 수도 있다. 산화흑연 분말은 보통 층간 거리가 $7\text{\AA}$ 전후이므로 광각 X-선 회절 분석에서 $2\theta=13^\circ$ 주위에서 피크를 나타내나, 산화정도와 수분의 흡수 정도에 따라 그 값들은 달라질 수 있다.

[0015] PARVYN은 방향족 환과 이중결합이 번갈아 연결된 구조를 가지는 화합물이다. 방향족 환은 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌 등 다양한 크기의 방향족 환이 가능하다. 방향족 환은 하나 이상의 알콕시기를 가질 수 있다. 이러한 알콕시기는 다양한 길이를 가질 수 있다. 다만 알콕기의 길이가 너무 짧은 경우는 그래펜의 재응집을 방해하는 효과가 감소할 수 있다. 가장 바람직하게는 반복 단위에 있는 알콕시 기 중 최소 한 개는 탄소 2개에서 18개이다. 본 발명에서 사용되는 PARVYN 화합물의 대표적인 것은, 예를 들면, poly(*p*-2,5-bis(*n*-octyloxy)phenylvinylene) (POPV), poly(2,6-bis(*n*-octyloxy)-1,5-naphthylenevinylene) (PONV), poly(*p*-phenylvinylene-co-2,5-bis(*n*-octyloxy)-*p*-phenylvinylene) (PPV), poly(*m*-phenylvinylene-co-2,5-bis(*n*-octyloxy)-*p*-phenylvinylene) (PmPV),

[0016] poly(2,5-bis(*n*-octyloxy)-1,4-phenylenevinylene-co-2,6-bis(*n*-octyloxy)-1,5-naphthylenevinylene) (POPV-ONV), poly(2,5-bis(*n*-octyloxy)-1,4-phenylenevinylene-co-2,7-bis(*n*-octyloxy)-1,6-anthracenevinylene) (POPV-OAV), poly(2,6-bis(*n*-octyloxy)-1,5-naphthalenevinylene-co-2,7-bis(*n*-octyloxy)-1,6-anthracenevinylene) (PONV-OAV) 등이 있다. 이들의 구조식은 하기와 같다.

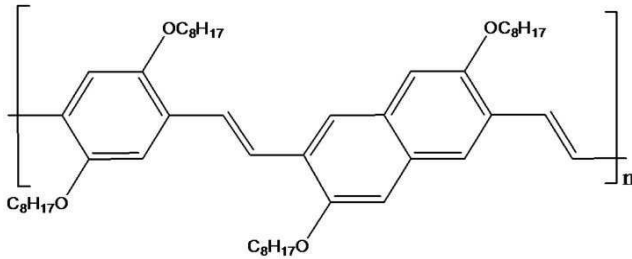


PmPV



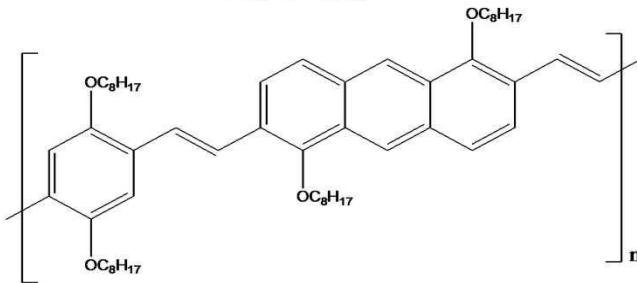
[0019]

POPV-ONV



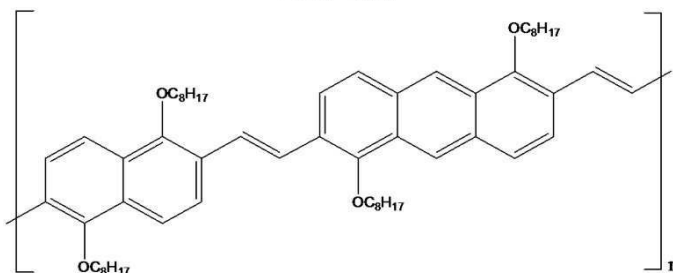
[0020]

POPV-OAV



[0021]

PONV-OAV



[0022]

[0023]

PARVYN은 그래핀의 표면에 쉽게 흡착되는 성질이 있으므로, 그래핀의 표면처리는 PARVYN과 그래핀이 효과적으로 접촉할 수 있는 조건을 제공하여 수행한다. 한 예로서 그래핀이 분산된 용매 중에 PARVYN을 함께 녹인 후 일정 시간 교반하여 PARVYN이 그래핀의 표면에 흡착되게 한다. 분산매로 사용된 용매는 휘발시켜 제거하거나, 여과하여 제거할 수 있다. 또는 용매와 함께 고분자 물질을 섞은 후 그대로, 혹은 용매를 제거한 후 제품화 할 수도 있다. PARVYN은 사용량이 적은 경우는 분산 향상 효과가 작고, 많은 경우는 복합재료의 물성이 나빠질 수 있으므로, 그래핀의 0.1 내지 5배 사용하며, 바람직하게는 0.5 내지 3배, 더욱 바람직하게는 1 내지 2배 사용하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0024]

본 발명에 의하여, 그래핀을 고분자 매트릭스에 효과적으로 분산시킴으로써 전도도, 기계적 물성 등이 향상이 극대화된 고분자 복합재료를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도1는 그래펜/PmPV 복합체의 형광 스펙트라

도2은 그래펜/PmPV 복합체의 UV 스펙트라

도3a 내지 도3c는 각각 실시예2, 3과 4에서 수득한 고분자 복합재료를 광학현미경으로 관찰한 이미지 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 하기의 실시 예에 의하여 본 발명을 예시하여 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 범위가 이러한 실시 예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[0027] 시험예

[0028] 그래펜과 PARVYN 화합물의 상호 흡착 정도를 알아보기 위해, 그래펜과 PmPV의 중량비를 달리하여 혼합 분산물을 준비하고 광학분석을 실시하였다. PmPV 1중량부에 대하여 그래펜 각각 0, 1, 2, 4, 8중량부의 그래펜을 부가한다. 또한, 그래펜 1중량부에 대하여 PmPV를 부가하지 않은 시료도 준비한다. 용매는 300중량비의 테트라하이드로푸란을 사용한다. 예를 들면, 그래펜/PmPV(1/1) 분산물의 경우 그래펜 1중량부를 300중량부의 테트라하이드로푸란 (THF)에 분산시킨 후, PmPV를 함께 녹이고 상온에서 1 시간 동안 초음파로 처리하여 그래펜 표면에 PmPV가 흡착되게 한 후, 80 °C에서 12 시간 동안 건조하여 THF를 날려보내고, 건조된 시료를 PmPV 질량의 15000 배에 해당하는 클로로포름에 분산시킨 후 Horiba Jobin Yvon사의 FluoroMax-4 Spectrofluorometer로 형광 분석한 이미지를 도1에 나타내었다. 순수한 PmPV (도1에서 0/1)에 비해 PmPV를 그래펜 표면에 흡착시킨 시료들의 경우 (2/1 ~ 8/1) 형광의 강도가 크게 감소하며, 그 정도가 그래펜의 양이 많을수록 더 뚜렷해짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PmPV가 그래펜 표면에 잘 흡착되어 PmPV 분자와 그래펜 사이에 전자 혹은 에너지 전달이 효과적으로 일어나고 있음을 보여준다.

[0029] 상기와 같이 클로로포름에 분산시킨 시료를 Varian사의 Cary 100 Spectrophotometer로 자외선 분석한 결과를 도2에 나타내었다. 순수한 PmPV는 329 nm와 410 nm에서 예리한 흡수 피크를 가지나, 그래펜의 양이 증가함에 따라 피크의 예리한 정도가 감소하면서 넓어짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 그래펜과 PmPV 사이에 강한 $\pi-\pi$ 상호작용이 존재함을 보여준다.

[0030] 산화흑연 (GO)의 제조

[0031] 1 L 플라스크에 발연질산 200 mL를 투입하고 얼음물에 담가 냉각한 후 흑연분말 (평균 입자크기 280 μm) 10 g을 교반하면서 투입한다. 이어서 85 g의 KClO_3 를 1 시간에 걸쳐 서서히 가하고, 상온에서 교반하여 흑연을 산화시킨다. 24 시간 후, 반응물을 3 L의 증류수에 부은 후, 제조된 산화흑연을 거르고, 중성이 될 때까지 세척한다. 세척된 산화흑연은 60 °C 진공 조건에서 20 시간 건조한 후 그래펜의 제조에 사용한다. 원소분석 결과 원자 조성은 $\text{C}_{10}\text{O}_{3.45}\text{H}_{1.58}$ 이었다.

[0032] 그래펜의 제조

[0033] 상기 방법으로 제조된 건조한 산화흑연을 석영관에 넣고, 질소 가스를 흘린 후 1100 °C의 전기로에 1 분간 투입하여, 흑연의 각 층이 얇은 박판 형태의 대부분 박리된 그래펜을 얻었다. 그래펜의 원자 조성은 $\text{C}_{10}\text{O}_{0.61}\text{H}_{1.01}$ 이었으며, 표면적은 513 m^2/g , 겉보기 부피는 340 cm^3/g 이었다.

[0034] 실시예 1~12

[0035] 그래펜을 300중량배의 테트라하이드로푸란 (THF)에 분산시킨 후, PmPV를 함께 녹이고 상온에서 1 시간 동안 초음파로 처리하여 그래펜 표면에 PmPV가 흡착되게 한 후, 이 분산액을 폴리카보네이트를 12 중량배의 THF에 녹인 용액과 물리적 교반으로 섞어준다. 이어서 80 °C 오븐에서 12 시간, 100 °C 진공 오븐에서 2 시간 동안 건조하여 용매인 THF를 제거한다. 이것을 260 °C에서 50 kg/cm^2 압력으로 압축 성형하여 시트 형태의 시료를 제작하였다. 이 시료의 전도도는 picoamperometer (Keithley 237)을 사용하여 두께 방향으로 측정하였다.

[0036] 표 1의 실시 예들에서 보면 그래펜을 PmPV로 처리한 경우 그래펜만을 사용한 경우에 비해 전도도가 증가함을 볼 수 있다. 즉, 실시 예 3 ~ 실시 예 6의 전도도가 실시 예 2에 비해 약 100 배 정도 증가함을 볼 수 있다. 또, 실시 예 7과 실시 예 8, 실시 예 9와 실시 예 10, 실시 예 11과 실시 예 12를 비교해 보면 PmPV 처리에 의한 전도도 향상 효과를 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 그래펜을 PmPV로 표면처리하면 분산성이 향상되어 전도도가

향상됨을 보여준다.

표 1

그래핀/폴리카보네이트 복합재료의 전도도

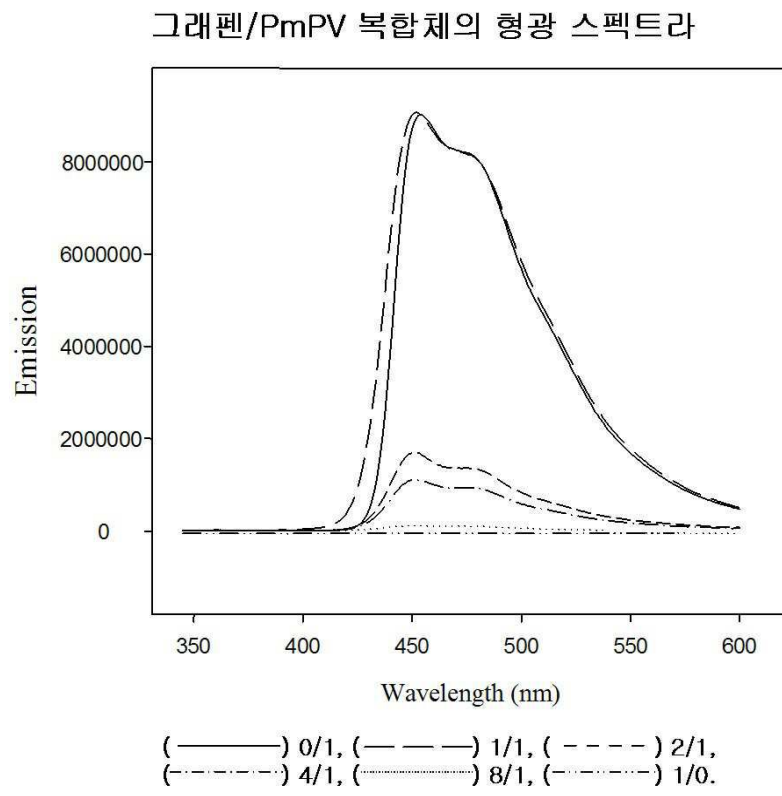
실시예	조성			전도도(S/cm)
	폴리카보네이트	그래핀	PmPV	
실시예 1	100	0	0	1.32×10^{-12}
실시예 2	100	0.50	0	2.16×10^{-10}
실시예 3	100	0.50	0.25	2.62×10^{-8}
실시예 4	100	0.50	0.50	2.77×10^{-8}
실시예 5	100	0.50	0.75	4.11×10^{-8}
실시예 6	100	0.50	1.00	8.19×10^{-8}
실시예 7	100	0.60	0	3.95×10^{-8}
실시예 8	100	0.60	0.6	6.70×10^{-6}
실시예 9	100	0.70	0	4.06×10^{-7}
실시예 10	100	0.70	0.70	3.27×10^{-5}
실시예 11	100	0.80	0	4.13×10^{-5}
실시예 12	100	0.80	0.80	1.97×10^{-4}

광학분석

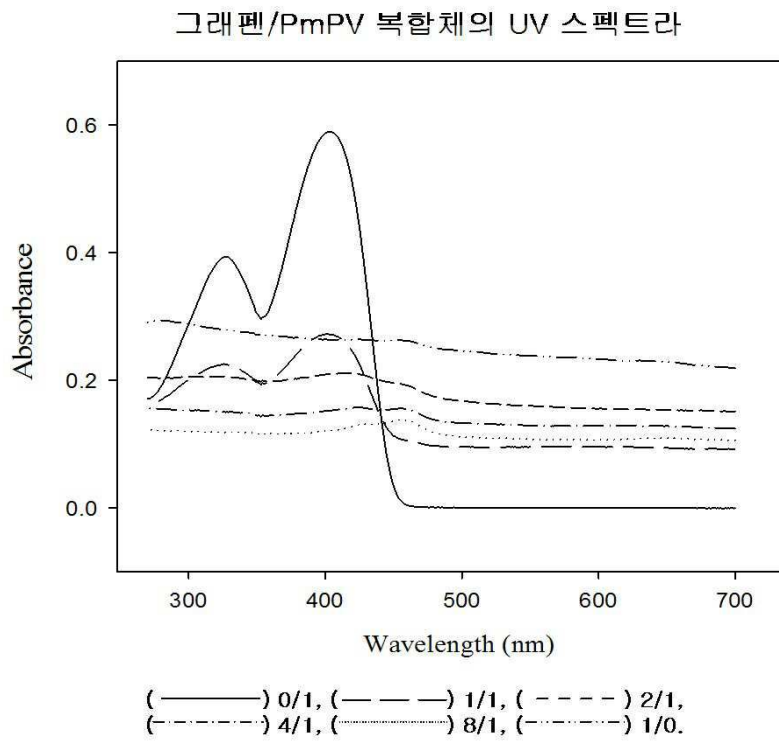
실시예2, 3과 4에서 오븐에 의하여 건조된 폴리카보네이트/그래핀 고분자 복합재료 시료를 30 μm 두께로 하여 광학현미경으로 관찰한 결과를 각각 도3a, 도3b와 도3c에 나타내었다. PmPV를 사용하지 않은 실시예 2에 비해 실시예 3, 실시예 4에서 그래핀의 분산이 향상됨을 볼 수 있다. 이 결과 역시 앞의 전도도 결과에서 보는 바와 같이 PmPV 표면처리에 의해 그래핀의 분산성이 향상되었음을 보여준다.

도면

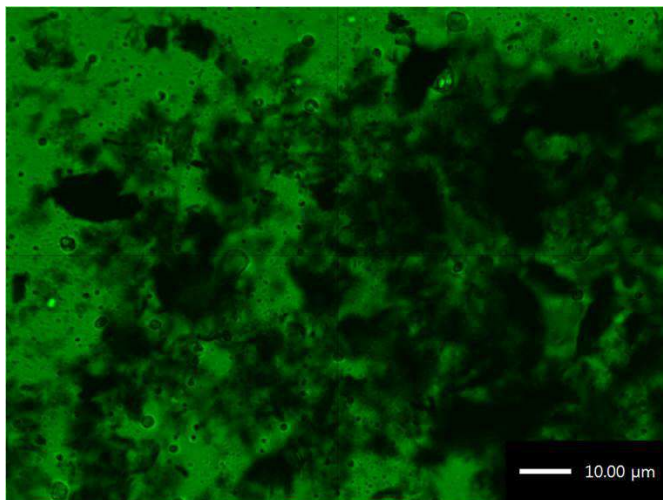
도면1



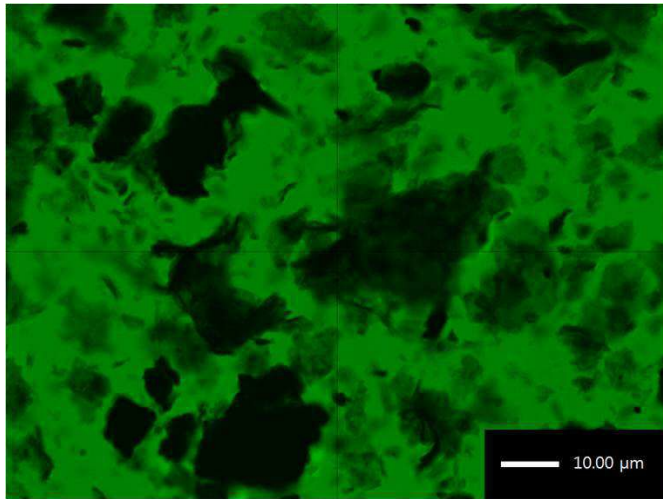
도면2



도면3a



도면3b



도면3c

