



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월24일

(11) 등록번호 10-2435617

(24) 등록일자 2022년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/00 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/005 (2021.05)
C01B 32/19 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2017-7004891

(22) 출원일자(국제) 2015년07월29일

심사청구일자 2020년07월28일

(85) 번역문제출일자 2017년02월21일

(65) 공개번호 10-2017-0039205

(43) 공개일자 2017년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/042623

(87) 국제공개번호 WO 2016/018995

국제공개일자 2016년02월04일

(30) 우선권주장

62/030,799 2014년07월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100117684 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 권요은

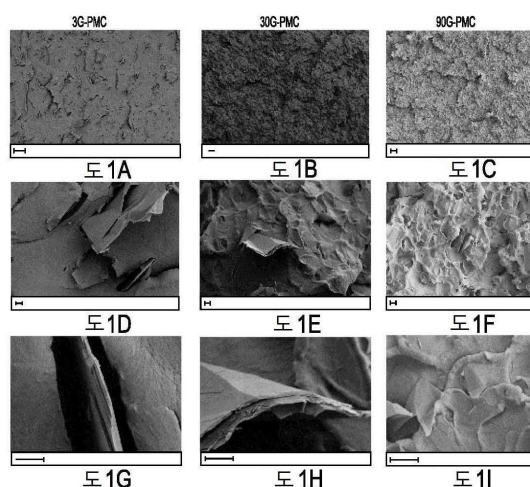
(54) 발명의 명칭 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체

(57) 요약

그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는, 흑연 마이크로 입자, 단일-층 그래핀 나노입자, 다 중층 그래핀 나노입자 그리고 이들의 두개 또는 그 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 입자의 총 복합 중량이 약 10% 내지 약 50% 범위인 열가소성 고분자 매트릭스 복합체에 본질적으로(essentially) 균일한 분포를 포함하는 그래핀-강

(뒷면에 계속)

대표도



화 고분자 매트릭스 복합체로서, 적어도 50중량% 입자가 c-축 방향에 따른 두께가 50나노미터 미만인 단일-층 및 /또는 다중-층 그래핀 나노입자를 포함한다.

그래핀-강화 고분자 복합체는 (a) 매트릭스 고분자들 하나 또는 그 이상을 포함하는 용융된 열가소성 고분자 상 내로 흑연 마이크로 입자들을 분산시키는 단계; 그리고 (b) 최소한 50%의 흑연이 매트릭스 고분자가 c-축 방향으로 50 나노미터 두께 미만인 단일-층 및 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되어 박리될 때까지, 매트릭스 고분자들이 흑연을 매 이벤트마다 연속적으로 전단할 수 있도록, 용융된 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08L 77/02 (2013.01)

C08L 77/10 (2013.01)

C01B 2204/02 (2013.01)

C01B 2204/04 (2013.01)

C01B 2204/32 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02014062226 A1*

KR1020140080456 A

KR1020130102552 A

US20110114189 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(72) 발명자

키어, 버나드

미국 뉴저지 08889 화이트하우스 스테이션 캠프벨스
브룩 로드 10

헨드릭스, 저스틴

미국 워싱턴 디씨 20019 채플린 스트리트 엔이
1211

치우, 고든

미국 뉴저지 07902 서밋 606 메이플 스트리트 61

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체로서,

상기 복합체는, 흑연 마이크로 입자, 단일-층 그래핀 나노입자, 다중-층 그래핀 나노입자, 및 이들의 두개 이상의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 입자로서 상기 복합체 총 중량의 30 중량% 내지 50 중량%인 상기 입자의 열가소성 고분자 매트릭스 내 본질적으로 균일한 분포를 포함하고,

상기 입자의 적어도 50 중량%가, c-축 방향에 따른 두께가 50 나노미터 미만이 되도록 상기 열가소성 고분자 내에서 기계적으로 박리된 단일-층 및/또는 다중-층 그래핀 나노입자를 포함하는 것이고; 상기 열가소성 고분자는 지방족 폴리아미드, 세미(semi)-방향족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리글리콜 산, 폴락트-글리콜릭 산 공중합체(PLGA, polylactic-glycolic acid copolymers), 및 이들의 두개 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는, 다중-층 그래핀 시트의 a-축과 b-축에 의해 정의되는 기저면을 가로질러 형성된 균열을 갖는 찢어진 다중-층 그래핀 시트를 포함하고,

상기 열가소성 중합체 내에서 기계적으로 박리된 상기 단일-층 및/또는 다중-층 그래핀 나노입자에 상기 열가소성 중합체 사슬이 직접 공유 결합되고, 상기 열가소성 중합체 내에서 기계적으로 박리된 상기 단일-층 및/또는 다중-층 그래핀 나노입자에 의해 상기 열가소성 중합체 사슬이 가교결합되는 것인 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체를 제공하기 위해, 상기 찢어진 다중-층 그래핀 시트의 균열은, 용융된 하나 이상의 상기 열가소성 중합체와 가교결합하는 반응성 자유 라디칼 결합 부위를 포함하는 반응성 모서리를 추가로 포함하는 것인,

그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 지방족 폴리아미드가 폴리아미드-6,6; 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-6 (나일론-6); 폴리아미드-11 (나일론-11), 그리고 폴리아미드-12 (나일론-12)로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 지방족 폴리아미드가 폴리아미드-6,6인 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 세미(semi)-방향족 폴리아미드가 폴리프탈아미드인 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 방향족 폴리아미드가 파라(para)-아라미드인 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 10

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 박리된 그래핀 나노입자들의 계면화학 물성을 변형시키기 위해서 상기 흑연에 다른 원소가 도핑된 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 11

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 팽창 흑연인 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 12

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 강화 복합체의 강도(strength)와 강직도(stiffness)를 증가시키기 위해 상기 고분자 매트릭스와 결합하도록 상기 분산된 흑연의 계면화학 물성 또는 나노구조가 개질되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 13

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 나노입자의 정렬 방향이 상기 고분자 매트릭스 상(phase)의 1차원, 2차원 또는 3 차원의 보강을 얻기 위해 사용되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 14

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시트의 가장자리에 반응 결합부가 있는 탄소 원자를 가지는 단일-층 또는 다중-층 그래핀 시트에 의해 분자간 가교결합된 고분자 사슬을 포함하는 것을 특징으로 하는, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 15

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체로부터 제조되는 자동차, 항공기, 선박 또는 항공우주 부품.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 부품이 엔진 부품인 것임을 특징으로 하는, 부품.

청구항 17

제1항, 제4항, 제5항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합체가 하기 단계들을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것이고:

(a) 상기 매트릭스 고분자들 하나 이상을 포함하는 용융된 열가소성 고분자 상(phase) 내로 상기 흑연 마이크로 입자들을 분산시키는 단계; 및

(b) 상기 용융 고분자 상에 연속적인 전단 변형 이벤트(shear strain events)를 가함으로써 상기 용융 고분자 상 내의 전단 스트레스(shear stress)가 상기 흑연 마이크로 입자들의 층간 전단 강도(Interlayer Shear Strength, ISS)와 같거나 그 이상이 되도록 하여, 상기 c-축 방향의 두께가 10 나노미터 미만의 단일-층 및 다중-층 그래핀 나노입자의 분산을 형성하도록 상기 흑연이 적어도 부분적으로 박리될 때까지 상기 용융 고분자 상이 상기 각 이벤트 마다 상기 흑연을 연속적으로 박리시키는 단계;

여기서, 상기 흑연 마이크로 입자의 적어도 50 중량%가 c-축 방향의 두께가 1.0 미크론 내지 1000 미크론 범위인 다중-층 흑연 입자로 구성되는 것인,

그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 흑연 입자가, 흑연을 함유하는 광물을 밀리미터 크기로 분쇄하고, 밀리미터 크기의 입자들을 마이크로 크기로 감소시키고, 상기 흑연을 함유하는 광물로부터 마이크로 사이즈의 흑연 입자들을 추출함으로써 제조되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 흑연 입자가, 세로축 방향 홈을 갖는 연장형 혼합장치 또는 나선형 홈을 갖는 연장형 혼합장치를 구비한 단일 스크류 압출기를 사용하여 상기 용융된 고분자 상 내로 분산되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

청구항 20

제19항에 있어서, 흑연 물질의 박리를 유도하고, 상기 열가소성 고분자 매트릭스에 단일-층 또는 다중-층 그래핀 나노입자가 본질적으로 균일한 분산을 형성하도록, 상기 그래핀 함유 용융된 고분자 상이 반복적으로 압출되는 것인, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2014년 7월 30일에 출원된 미국 특허 가출원 제 62/030,799호의 우선권을 주장하며, 그것의 개시 내용 전체가 참조문헌으로서 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 발명은, 고-결정성(well-crystallized) 흑연 입자를 함유하는 고분자 복합체를 다양한 상업적 용도를 갖는 복합체로서, 나노-두께로 분산된 단일-층 또는 다중-층 그래핀 입자로 변형시키기 위한 고효율 혼합 방법에 의해 생성되는 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고분자 복합체는, 전통적으로 금속과 같은 다른 소재가 사용되어 오던 넓은 영역에 사용이 점차 증가되고 있다. 고분자들은 다수의 바람직한 물리적 물성들을 지니며, 경량이고, 값이 저렴하다. 또한, 많은 고분자 물질들은 다양한 형태와 종류로 만들어질 수 있으며, 그것들이 만들어지는 형상에서 상당한 유연성(flexibility)을 보이며, 코팅, 분산, 압출과 성형 수지, 페이스트, 분말 등으로 사용될 수 있다.

[0004] 고분자 복합체가 사용되는 것이 바람직한 다양한 용도들이 있으며, 그 용도들은 금속에 필적하는 강도를 지닌 물성(strength properties)을 요구한다. 그러나, 상당수의 고분자 물질들이 본질적으로 이러한 많은 용도에 충분한 강인성을 가지지 못한다.

[0005] 그래핀은, 원자 하나 두께의 시트에 촘촘하게 밀집되어 구성되는 6각형의 구조에 원자가 배치되는 순수한 탄소로 구성되는 물질이다. 이 구조는 흑연, 대형 플러렌, 나노-튜브 등을 포함하는 많은 탄소 기반 물질의 물성들을 이해하기 위한 기본구조이다 (예를 들면, 탄소 나노 튜브는 보통 나노-미터 크기의 원통으로 둘둘 말린 그래핀 시트로 인식된다). 그래핀은 sp^2 결합 탄소 원자들로 이루어진 한 장의 평면 시트이다. 그래핀은 그 시트가 한정된 크기이고, 다른 원소들이 감소 없는(non-vanishing) 화학양론적인 비율로 단부에 결합될 수 있기 때문에, 탄소의 동소체(allotrope)는 아니다.

[0006] 고분자들을 강화하기 위해 사용될 때, 그래핀은 그 어떠한 형태이든지 균열 진행을 억제함으로써 고분자 강인성을 증가시킨다. 그래핀은 또한 전기전도율과 열전도율을 제공하기 위하여 고분자 그리고 다른 복합체들에 첨가될 수 있다. 그래핀의 열전도율은 그래핀을 전자기기와 레이저를 위한 열 관리 (예, 평면 열 분산)을 위한 이상적인 첨가물이 되도록 한다. 탄소 섬유-강화 고분자 매트릭스 복합체(CF-PMCs)의 일부 상업적인 활용은, 특히, 항공기와 항공우주 시스템, 자동차 시스템 및 차량, 전자기기, 정부 국방/안보, 압력 용기 및 원자력 반응로 등을 포함한다.

[0007] 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체들(G-PMCs)을 효과적으로 생산하기 위한 저비용 방법의 발전은 매우 느리게 진행되고 있다. 현재, 실제 활용 가능한 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체들(G-PMCs)의 발달을 저해하는 일

부 난제는, 재료비가 높고 현재 사용되는 화학적 그리고/또는 대규모 상업 생산을 위한 기계적 조작성이 비실용적이라는 점을 포함한다. 따라서, 증가된 강직도(stiffness)와 강도(strength), 높은 전기/열 전도성, 그리고 시각적 투명도 유지를 포함하는 많은 물성상 장점을 제공하는, 대량 상업 생산에 적합한 지-피엠씨(G-PMC)를 저비용 방법으로 생산하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 개시 내용은, 용융된 열가소성 고분자 매트릭스 내에 분산되는 고-결정성(well-crystallized) 흑연 입자들의 원 위치(*in situ*) 박리를 포함하는 고분자 가공 방법에 의해 제조되는, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체(G-PMC)를 제공한다. 흑연-고분자 혼합물의 압출은, 흑연을 전단하여 그래핀 시트를 박리하고 벌크 고분자의 기계적 물성을 향상시킨다.
- [0009] 본 발명의 하나의 실시예는, 흑연 마이크로 입자들, 단일-층 그래핀 나노입자들, 다중-층 그래핀 나노입자들, 및 이들의 두개 또는 그 이상의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 입자의 열가소성 고분자 매트릭스 내 본질적으로 균일한 분포를 포함하는, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체에 관한 것으로서, 상기 입자는 상기 복합체 총 중량의 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 35 중량% 범위이고, 상기 입자의 적어도 50 중량%가 c-축 방향에 따른 두께가 50 나노미터 미만인 단일-층 및/또는 다중-층 그래핀 나노입자를 포함하는 것이고; 상기 열가소성 고분자는, 폴리아미드, 에이비에스(ABS) 고분자, 폴리아크릴로폴리니트릴, 폴리락트산, 폴리글리콜 산, 그리고 이들의 두개 또는 그 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 하나의 실시예에서, 열가소성 고분자는 폴리아미드를 포함한다. 바람직한 하나의 실시예에서, 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미(semi)-방향족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 그리고 이들의 두개 또는 그 이상의 조합을 포함하는 군에서 선택된다. 바람직한 하나의 실시예에서 폴리아미드는 폴리아미드-6,6; 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-6 (나일론-6); 폴리아미드-11 (나일론-11); 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 다른 나일론들을 포함하는 군에서 선택되는 지방족 폴리아미드이다. 특별히 바람직한 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이다.
- [0010] 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체의 또 다른 실시예에서, 폴리아미드는 세미(semi)-방향족 폴리아미드이다. 또 다른 실시예에서는, 폴리아미드는 방향족 폴리아미드이며, 또한 아라미드로도 알려져 있다.
- [0011] 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 최종 복합체에 바람직한 물성을 제공하기 위한 추가적인 성분도 포함한다. 하나의 실시예에서, 박리된 그래핀 나노-입자들의 계면화학 물성을 변형시키기 위해서, 흑연에 다른 원소가 도핑될 수 있다. 그래핀 강화 복합체의 강도와 강직도를 증가시키기 위해, 고분자 매트릭스와 결합하도록, 분산된 흑연의 계면화학 물성 또는 나노 구조를 개질 할 수 있다. 하나의 실시예에서, 그래핀 나노입자의 정렬 방향은, 고분자 매트릭스 상의 1차원, 2차원, 또는 3차원의 보강을 얻기 위해 사용된다. 하나의 실시예에서, 고분자 사슬은 상기 시트의 가장자리에 반응 결합부가 있는 탄소 원자를 갖는 단일-층 또는 다중-층 그래핀 시트에 의해 분자간 가교결합되었다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합물은 충전제, 염료(dye), 색소(pigments), 이형제, 가공 보조제, 탄소 섬유, 전기 전도성을 향상시키는 화합물, 그리고 열 전도성을 향상시키는 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 최소한 하나의 첨가물이 추가로 포함된다.
- [0012] 하나의 실시예에서, 흑연은 팽창 흑연이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 실시예는, 상기에서 설명한 바와 같이, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체로 만들어지는 자동차, 항공기, 선박, 또는 항공우주 부품에 대한 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 실시예는, 상기 설명한 바와 같이, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체에 대한 것이며, 상기 복합체는:
- [0015] (a) 상기 매트릭스 고분자들 하나 또는 그 이상을 포함하는 용융된 열가소성 고분자 상 내로 흑연 마이크로 입자들을 분산시키는 단계; 그리고
- [0016] (b) 최소한 50%의 흑연이 매트릭스 고분자가 c-축 방향으로 50 나노미터 두께 미만인 단일-층 및 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되어 박리될 때까지, 매트릭스 고분자들이 흑연을 각 이벤트마다 연속적으로 전단할 수 있도록, 용융된 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가하는 단계
- [0017] 를 포함하는 것들을 특징으로 하는 방법에 의해 제조된다.

[0018] 하나의 실시예에서, 흑연 입자들은, 흑연-함유 광물을 밀리-미터 크기로 분쇄하고, 밀리미터 크기의 입자들을 마이크로-크기의 크기로 감소시키고, 흑연-함유 광물에서 마이크로-사이즈의 흑연 입자들을 추출함으로써 제조된다. 하나의 실시예에서, 흑연 입자들은, 세로 축 방향 홈을 갖는 연장형 혼합장치 또는 나선형 홈을 갖는 연장형 혼합장치가 있는 단일 스크류 압출기를 사용하여 용융된 고분자 상 내로 분산된다. 하나의 실시예에서, 그래핀-함유 용융된 고분자 상은, 흑연 물질의 박리를 유도하고, 상기 열가소성 고분자 매트릭스 내에 단일-층 또는 다중-층 그래핀 나노입자가 본질적으로(essentially) 균일한 분산을 형성하도록, 반복적으로 압출된다.

[0019] 몇몇 구체적인 실시예에서, 열가소성 고분자는, 폴리에테르에테르-케톤, 폴리에테르-케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌 설파이드, 폴리에테르-이미드, 폴리 비닐리덴 플루오르화물, 폴리술폰, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르 또는 옥시드, 폴리아미드, 지방족 열가소성 폴리에테르, 지방족 폴리술폰, 열-가소성 폴리아미드, 액정 고분자, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌 (고-밀도 폴리에틸렌을 포함하여), 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌 및 폴리메틸 메타크릴산과 같은 아크릴릭스, 폴리아크릴로니트릴, 폴리락트 산(PLA), 폴리글리콜 산(PGA), 폴리락트-글리콜 산 공중합체(PLGA), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 공중합체, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리옥시메틸렌 플라스틱, 폴리아릴에테르 케톤, 폴리염화비닐, 및 이들의 두개 또는 그 이상의 혼합물에서 선택된다.

[0020] 구체적인 실시예들에서, 열가소성 고분자는 폴리아미드, 폴리스티렌 (PS), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리락트 산 (PLA), 폴리글리콜 산(PGA), 및 폴리락트-글리콜 산 공중합체(PLGA)로 이루어지는 군에서 선택된다. 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미(semi)-지방족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드를 포함한다. 지방족 폴리아미드는 방향족 잔기를 함유하지 아니한다. 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6, 폴리아미드-6 (나일론-6), 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-11 (나일론-11), 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 그 밖의 나일론으로 이루어지는 군에서 선택된다. 특별히 바람직한 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이며, 이것은 헥사메틸렌디아민 그리고 아디프 산으로부터 유도된다. 또 다른 유용한 지방족 폴리아미드는 PA-6이며, 나일론-6으로도 알려져 있으며, 이것은 폴리카프로락탐이다. 세미 (Semi)-방향족 폴리아미드는 지방족 및 방향족 잔기의 혼합물을 함유하며, 예를 들어, 지방족 디아민 및 방향족 이염기산으로부터 유도된다. 세미(semi)-방향족 폴리아미드는 PA-6T와 같은 폴리프탈아미드일 수 있으며, 이것은 헥사메틸렌디아민 그리고 테레프탈 산으로부터 유도된다. 아라미드로 알려진 방향족 폴리아미드는, 방향족 잔기를 함유하며, 예를 들어, 방향족 다이아민과 방향족 다이에시드(diacid)에서 유도될 수 있다. 방향족 폴리아미드는 파라(para)-페닐렌디아민 및 테레프탈 산에서 유래되는 폴리아미드와 같이, 파라(para)-아라미드일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 본 명세서에서 개시된 원 위치(*in-situ*) 박리 방법에 따라, 3분간, 30분간, 및 90분간의 혼합시간에서의 폴리선폰 내에서 박리된 2% 흑연의 형태학적 분석을 나타낸다.

도 2는, 원 위치(*in-situ*) 박리 방법에 따라, 다양한 축소 비율과 확대 비율에서의, 90G-PMC의 현미경 사진을 나타낸다.

도 3은 (a) 10 μ m 비례 및 1,000배, (b) 10 μ m 비례 및 5000배, (c) 1 μ m 비례 및 10,000배, 및 (d) 1 μ m 비례 및 50,000 배에서의 SMG_PEEK_90의 형태를 나타낸다.

도 4는 다양한 압출 사이클 이후, 흑연 PA-6,6 복합체의 모듈러스(modulus)를 나타낸다.

도 5는 다양한 압출 사이클 이후, 흑연 PA-6,6 복합체의 최대 스트레스를 나타낸다.

도 6은 다양한 압출 사이클 이후, 흑연 PA-6,6 복합체의 충격 에너지(impact energy)를 나타낸다.

도 7은 다양한 압출 사이클 이후, 사출 성형된 흑연 PA-6,6의 충격 강도를 나타낸다.

도 8은 사이클 5회 이후, 흑연 PA-6,6 복합체의 단계/가장자리에서의 접합을 나타낸다.

도 9는 그래핀에 PA-6,6의 접합/결합을 나타낸다.

도 10은 PA-6,6, 사이클 3, 복합체, 및 폴리아미드에 의해 가능한 표면 모드에서 35%의 흑연의 그래핀 표면에 균열의 존재를 나타낸다. 결정성 흑연은 FESEM 현미경 사진에서와 같이 매끈한 표면을 가진다.

도 11은 상대적으로 높은 가속 전압에서 ((a)에 대하여 5KX에서 10kV, (b)에 대하여 30KX에서 10kV) PA-6,6, 사이클 1회, 복합체에서 35% 흑연의 투과 영상을 나타낸다.

도 12는 10KX에서 5kV로 PA-6,6, 사이클 3회, 복합체에서 35% 흑연의 투과 영상을 나타낸다.

도 13은 5K X에서 5kV(a), 4kV(b) 3kV(c) 및 2kV(d)로 에서 PA-6,6, 사이클 1회, 복합체에서 35%흑연의 투과 영상을 나타낸다.

5,000V (a), 4,000V (b), 3,000V (c) 및 2,000V (d)에서 PA-6,6, 사이클 1회, 복합체 내의 35% 흑연의 투과 영상을 나타낸다.

도 14는 G-PA66 Type I 시편의 SEM 현미경 사진을 나타내며, 고분자 매트릭스 (a)-(d)에서 그래핀 플레이크의 우수한(good) 분포를 나타내며, (e)에서 투명한 그래핀 플레이크를 나타낸다.

도 15는 G-PA66 TypeV 시편의 SE 현미경 사진을 나타내며, 고분자 매트릭스 (a)-(d)에서 그래핀 플레이크의 우수한(good) 분포와 (e) 및 (f) 에서 투명한 그래핀 플레이크를 보여준다.

도 16은 Type I PA66과 G-PA66 시편에 대한 장력(tensile) 측정 결과 그래프를 보여준다: (a) 모듈러스, (b) 항복점의 스트레스(stress)와 % 스트레인(strain), 그리고 (c) 파단점의 스트레스(stress)와 % 스트레인(strain).

도 17은 Type V PA66과 G-PA66 시편에 대한 장력 측정 결과 그래프를 보여준다: (a) 모듈러스, (b) 항복점의 스트레스와 % 스트레인, 그리고 (c) 파단점의 스트레스와 % 스트레인.

도 18은 연속 공정을 사용하여 제작되는 G-PA66과 PA66의 너치 아이조드(notched Izod) 충격 저항(impact resistance)을 나타낸다.

도 19는 여러 비율에서의 G-PEEK의 형태를 보여주는 SEM 현미경 사진이다.

도 20은 PEEK 및 G-PEEK의 Type I 시편에 대한 장력 측정 결과의 그래프를 보여준다: (a) 모듈러스, (b) 항복점의 스트레스와 % 스트레인, 그리고 (c) 파단점의 스트레스와 % 스트레인.

도 21은 PEEK 및 G-PEEK 에 대한 너치 아이조드 충격 저항을 나타낸다.

도 22는 폴리스티렌 (PS)와 비교한 것으로, G-PS 시편에 대한 굴곡 모듈러스의 그래프를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서의 개시 내용에 있어서, 설명되는 특정 시스템이나 방법론 또는 프로토콜은 변형될 수 있기 때문에, 이들만으로 한정되지는 아니한다. 본 명세서에서 사용되는 전문 용어는 오로지 본 발명의 특정 형태 또는 실시 예를 설명하기 위한 목적인 것이며 그 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 “하나의(a)”, “하나의(a)” 그리고 “그, 상기(the)” 라는 단수의 표시는, 문맥상 달리 명시적으로 설명하지 아니하는 한, 복수의 의미(plural reference)를 포함한다. 달리 정의되지 아니하는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 용어와 과학적 용어는 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 언급한 모든 간행물은 참조 문헌으로서 인용하는 것이다. 본 명세서에서 언급하는 모든 크기는 오로지 예를 들기 위한 것이며, 본 발명이 다음에서 언급하는 규모와 특정 크기를 갖는 구조로만 제한되는 것은 아니다. 본 명세서의 어느 내용도 본 명세서에 기재된 실시예들이 전 발명에 의한 개시 내용을 앞서는 것이 없다는 것을 인정하는 것으로 해석되어서는 아니된다. 본 명세서에서 사용되는 “포함하는(comprising)” 의 의미는 “포함(including)하기는 하지만 이들로 제한되지는 아니함” 을 의미한다.

[0024] 본 발명의 목적을 위하여, 다음의 용어(들)는, 각 의미가 다음에 나타낸 바와 같다:

[0025] "그래핀"이라는 용어는, 벤젠 고리 구조에 뺑뺑하게 채워진 탄소 원자의 단일 층을 이룬 것을 지칭한다. 그래핀이라는 단어가 단독으로 사용되는 경우에는, 다중-층 그래핀, 그래핀 플레이크, 그래핀 플레이트렛, 및 소수-층 그래핀, 또는 순수하고 오염되지 아니한 형태의 단일-층 그래핀을 지칭할 수 있다.

[0026] 본 발명은, 나노-분산된 단일-층 또는 다중-층 그래핀 입자 내로, 고-결정성 그래핀 입자를 함유하는 고분자 복합체를 변형시키기 위한 고효율 혼합 방법을 제공한다. 상기 방법은, 회분식(batch) 혼합기 또는 높은 전단 변형율을 반복적으로 가해주는 압출기에서 컴파운딩 함으로써, 흑연 층을 원 위치(*in situ*)에서 박리하는 것을 포

함한다. 이들 양 방법들에 있어서, 보다 오랜 혼합 시간은 고분자 매트릭스 복합체(PMC)내에서 흑연이 그래핀 나노입자로 보다 잘 박리되도록 하여준다. 본 방법은, 저 비용으로 G-PMC를 생산할 수 있도록 하여 다양한 물성 향상을 나타내며, 이것은 특정 강직도와 강도의 증가, 전기적/열적 전도성 향상, 그리고 시각적 투명성의 유지와 같은 기계적 물성의 향상을 포함한다. 아울러, 이러한 물성들은 아래(*vide infra*)에 설명되는 프로세스의 개량에 의해 조율될 수 있다.

[0027] 그래핀-강화 고분자들은 경량 배터리를 위한 전극으로 사용될 수 있다. 또 다른 용도로서는 복합체 보트 선체, 항공기, 항공우주 시스템, 수송 자동차, 경량 방호복 (차량용 또는 개인용 방호복), 압력용기, 원자력 반응로, 스프레이 코팅, 3-D 프린팅을 위한 고분자 분말, 전자기기 터치 스크린을 위한 투명한 전극, 등을 포함한다. 1 내지 2중량% 그래핀을 고분자 매트릭스에 추가하면, 전기 전도성을 부여하면서, 동시에 시각적 투명성을 유지하여, 태양광 패널, 플랫폼-패널 디스플레이, 및 병원에서의 정전 방전 제어에 활용할 수 있게 된다.

[0028] 회분식 혼합 공정 또는 단일 스크류 압출 동안 반복되는 컴파운딩은 최초의 흑연-입자 분산을 개별 그래핀 나노입자가 균일한 나노-분산으로 연속적으로 전환하는데 사용된다. 몇 가지 예를 들면, 공정 중에는, 불활성 기체 또는 진공이 사용될 수 있다. 상기 방법은 본 명세서에서 “화학적” 박리와 구분하기 위하여 “기계적” 박리로 설명되며, 본 발명의 주된 요지이다. 기계적 방법의 이점은 고-전단 혼합동안 오염물질 없는 그래핀-고분자 접점이 생성되어, 우수한 접점 접착 또는 결합을 보장한다는 점이다. 원 위치(*in situ*) 박리의 또 다른 이점은, 그래핀 플레이크를 고분자 매트릭스 상 내로 균일하게 분산시키는 작업의 필요를 없게 한다는 점 뿐만 아니라, 그래핀 플레이크가 생성되는 것을 회피하며, 또한 그래핀 플레이크를 다루는 것을 회피할 수 있게 한다는 점이다. 좀 더 탁월하게 혼합할수록 더 섬세한(*finer*) 복합체 구조를 생성하며, 우수한 분자 분산이 이루어지게 된다.

[0029] 원 위치 (*in situ*) 전단 변형 이벤트의 횟수와 시간에 따라서, 상기 방법은 순수하고 오염되지 않은 형태의 단일-층 그래핀 또는 소수-층 그래핀, 그래핀 플레이트릿(platelet), 그래핀 플레이크, 다중-층 그래핀을 제공한다. 플레이트릿(platelet)은 다이아몬드와 같은 강직도(*stiffness*)를 가지며 고분자 강화를 위해 사용된다. 그래핀은 그 어떠한 형태로든지 고분자 강화로서 균열의 전파를 억제함으로써 고분자 강인성(*toughness*)을 증가시킨다. 그래핀은 전기 전도성 및 열 전도성을 제공하기 위하여 고분자 및 다른 복합체에 첨가물로 사용될 수 있다. 그래핀의 열 전도성은 그것이 전자 기기와 레이저의 열 관리를 위한 첨가제가 되기에 적합하게 한다.

[0030] 그래핀의 원료 물질인 흑연은, 평면 구조로 구성되며, 그 내부에서 각 층마다 탄소 원자가 육각형 격자모양으로 배치되어 있다. 상기 평면 층은, “a” 축 및 “b” 축, 그리고 “a” 축과 “b” 축으로 정의되는 평면에 직각을 이루는 “c” 축을 갖는 것으로 정의된다. 본 발명의 방법으로 생성되는 그래핀 입자들은, “c” 축 거리에 의하여 분할되는 상기 “a” 또는 “b” 축 거리로 정의되는 중형비를 가진다. 본 발명의 나노입자에 대한 중형비 값(*value*)은 25:1 이상이며 일반적으로 50:1 내지 1000:1의 범위이다.

[0031] 상기 그래핀은, 있는 그대로(*as-is*) G-PMC 로 사용되기에 적합한 그래핀-고분자 혼합물을 생성할 수 있으며, G-PMC는 연속되는 제조(*fabrication*) 공정을 위한 통상적인 공정을 통하여 펠릿(*pellet*)화 될 수 있다. 다른 방법으로서, 펠릿화 될 수도 있고 또 그렇게 되어 그래핀을 고분자 복합체에 강화제로서 첨가하는 데 사용될 수 있도록 하는 그래핀-고분자 마스터배치(*masterbatch*)를 제공하기 위하여, 처음부터 고농도의 흑연이 사용되기도 한다. 또 다른 방법으로서, 본질적으로 순수한 그래핀 입자로 제공되기 위해, 예를 들어, 연소 또는 선별적 용해에 의해, 고분자로부터 그래핀이 분리될 수 있다.

[0032] 그래핀이 흑연에서 박리되도록, 충분한 전단 변형(*shear strain*)을 가할 수 있는, 본질적으로 불활성인 그 어떤 고분자들이든지, 본 발명의 방법에 사용될 수 있다고 이해되어야 한다. 그러한 고분자들의 예는, 이들로만 제한되는 것은 아니지만, 폴리테트라에테르케톤 (PEEK), 폴리테트라케톤 (PEK), 폴리페닐렌설파이드 (PPS), 폴리에틸렌 황화물 (PES), 폴리에테르이미드 (PEI), 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 폴리술폰 (PSU), 폴리카보네이트 (PC), 폴리페닐렌에테르, 방향족 열가소성 폴리에스테르, 방향족 폴리설폰, 열가소성 폴리이미드, 액체 결정 고분자, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌, 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리스티렌 (PS), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA)와 같은 아크릴, 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 공중합체 및 이와 유사한 것들, 초-고-분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE), 폴리테트라플루오로-에틸렌 (PTFE/테플론®), 폴리아미드 (PA), 폴리락트 산 (PLA), 폴리글리콜 산 (PGA), 폴리락트-글리콜 산 공중합체 (PLGA), 폴리페닐렌 옥사이드 (PPO), 폴리옥시메틸렌수지 (POM/아세탈), 폴리아릴에테르 케톤, 폴리염화비닐 (PVC), 이들의 혼합물 등이다. 고용용점을 갖는 고분자, 무정형 고분자 뿐만 아니라 흑연 표면을 적실 수 있는 고분자들도 본 발명의 방법에 따라 사용될 수 있다. 폴리락트 산(PLA)은 카이랄(*chiral*)이나 라세믹(*racemic*)으로 사용될 수 있다.

- [0033] 특정 실시예에서, 열가소성 고분자는, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 고분자, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트 산 (PLA), 폴리카보네이트 산 (PGA), 및 폴리카보네이트-글리콜릭 산 고중합체 (PLGA)를 포함하는 군에서 선택된다. 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미-방향족 폴리아미드, 및 방향족 폴리아미드를 포함한다. 지방족 폴리아미드는 방향족 잔기를 함유하지 아니한다. 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6 (나일론-6,6), 폴리아미드-6 (나일론-6), 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-11 (나일론-11), 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 다른 나일론들을 포함하는 군에서 선택된다. 나일론은 지방족 디아민 및 지방족 다이에시드에서 유도되는 지방족 폴리아미드 군으로 잘 알려져 있다. 또 다른 방법으로서, 나일론으로도 분류되는 다른 폴리아미드는, 예를 들어 카프로락탐에서 유도되는 나일론-6 (PA-6, 폴리카프로락탐)처럼, 락탐의 고리 열림 중합 반응으로 유도되는 것이다. 특별히 바람직한 실시예는, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이며, 이것은 헥사메틸렌디아민 및 아디프 산에서 유도된다. 세미-방향족 폴리아미드는 지방족 잔기 및 방향족 잔기의 혼합물을 함유하며, 예를 들어, 지방족 디아민 및 지방족 다이에시드로부터 유도된다. 세미-방향족 폴리아미드는 PA-6T와 같은 폴리카보네이트-아미드일 수 있으며, 이것은 헥사메틸렌디아민 및 테레프탈 산으로부터 유도된다. 아라미드로도 알려져 있는 방향족 폴리아미드는 방향족 잔기를 함유하며, 예를 들어, 방향족 디아민 및 방향족 다이에시드에서 유도될 수 있다. 방향족 폴리아미드는, 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈 산에서 유도되는 것들과 같은 파라-아라미드일 수 있다. 후자의 대표는 케블라(KEVLAR®)를 포함한다.
- [0034] 본 발명에 따른 그래핀-강화 고분자들은 일반적으로, 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 35 중량% 범위의 그래핀을 함유한다. 보다 일반적으로, 고분자들은 약 25 중량% 내지 약 45 중량% 범위의 그래핀을 함유한다. 하나의 바람직한 실시예는 35 중량% 그래핀을 함유한다. 고분자 마스터배치는 일반적으로 약 30 내지 약 60 중량% 그래핀을 함유하며, 보다 일반적으로 약 20 내지 약 50 중량% 그래핀 범위의 그래핀을 함유한다.
- [0035] 상대적으로 고농도(예, 약 20%)의 고-결정성 흑연을 함유하는 고흑연 농도의 광물을 사용하는 것은, 사실상 고갈되지 아니하는 원료를 저비용으로 사용하는 것이다. 하기 논의되는 바와 같이, 광물에서 흑연 입자를 추출하는 것은 비용 효율적인 방법으로 달성될 수 있다. 순도가 높고 이례적일 정도로 투명한 합성 흑연(예, 열분해 흑연)도 동일한 목적으로 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명에서, 회분식 혼합 또는 압출 컴파운딩-유도 박리 공정은 라미네이트를 입힌 복합체를 생성하며, 이들에서 그래핀 나노입자들이 상대적으로 넓은 영역에 활용될 수 있다. 그러한 라미네이트를 입힌 복합체들은 특정한 용도를 위해 선호될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 목적을 위하여, 흑연 마이크로-입자는, 격자구조의 c 축 방향에 따른 두께가 1.0 내지 1000 마이크로미터 범위의 다중-층 흑연 결정을 포함하는 최소 50%의 흑연으로 정의된다. 일반적으로 75%의 흑연은 두께가 100 마이크로미터 내지 750 마이크로미터 범위의 결정을 포함한다. 팽창 흑연도 사용될 수 있다. 팽창 흑연은 천연 플레이크 흑연에 결정 격자 평면을 분리함으로써 만들어지며, 따라서, 예를 들어, 크롬산이 담긴 그릇에 그리고 농축된 황산에 연이어 플레이크 흑연을 담금으로써 흑연을 팽창시킨다. 현 발명의 사용에 적합한 팽창 흑연은, MESOGRAF와 같이 이중층 레벨에 열린 모서리를 가진 팽창 흑연을 포함한다.
- [0037] 고분자 매트릭스 내의 기계적 흑연 박리는, 고분자 매트릭스 내에서 다중-층 또는 단일-층 그래핀 나노입자로 그래핀 마이크로 입자를 기계적으로 박리하기 위하여 고 전단 변형(shear strain) 이벤트를 반복적으로 가하는 고분자 가공 기술에 의하여 달성된다.
- [0038] 전단 변형(shear strain) 이벤트를 연속적으로 가한다는 것은, 실질적으로 동일한 시간 간격에 걸쳐 낮은 전단 변형율과 높은 전단 변형율을 용융된 고분자에 교대로 가함으로써, 용융된 고분자 내에 있는 흑연 입자에, 전단 변형율에 연동되는 낮은 전단력과 높은 전단력을 일련으로 가하는 것으로 정의된다. 높은 전단 변형율과 낮은 전단 변형율은, 처음의 높은 전단 변형율이 적어도 그 다음의 낮은 전단 변형율보다 적어도 두 배 이상인 것으로 정의된다. 처음의 전단 변형율은 초당 100 내지 10,000 sec^{-1} 의 범위이다. 박리된 그래핀 나노입자를 형성하기 위하여는, 높은 전단 변형 펄스(pulse)와 낮은 전단 변형 펄스(pulse)가 적어도 1,000내지 10,000,000의 교대 펄스(pulse)로 용융된 고분자에 가해진다. 그래핀 입자 내로 흑연 입자를 박리하는데 요구되는 교대 펄스(pulse)의 횟수는 본 방법 공정 시의 최초의 흑연 입자의 크기에 따라 달라지는데, 즉, 그래핀을 얻기 위한 최초의 흑연 입자 크기가 작을수록, 최초 흑연 입자가 큰 경우보다 더 작은 횟수의 교대의 펄스를 필요로 한다. 이러한 사항은, 본 명세서에 따라, 이 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 과도한 실험을 하지 아니하고서도 쉽게 알아낼 수 있다.

- [0039] 고-전단 혼합 후에, 그래핀 플레이크는, 용융된 고분자 내에 균일하게 분산되며, 임의로 배향되어, 높은 배향비 (high aspect ratio)를 나타낸다. 그래핀의 배향은 다수의 또 다른 방법에 의해 달성될 수 있다. 종래기술인 드로잉(drawing), 롤링(rolling) 및 압출법은 PMC 섬유, 필라멘트, 리본, 시트, 또는 기타 다른 길다란 형상체 내에 그래핀을 방향성 있게 정렬하는 것에 사용될 수 있다. G-PMC를 제조하고 물성을 부여하는 본 방법은:
- [0040] 1. 광물 자원에서 결정성 흑연 입자 추출;
- [0041] 2. 추출된 흑연 입자를 고분자 매트릭스 상에 혼합하고, 흑연-함유 고분자를 고효율 혼합/박리 공정을 통하여 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체(G-PMC)로 전환;
- [0042] 3. 기계적 박리의 정도를 검사하기 위한 형태학적 분석 그리고 다중-층 그래핀과 그래핀 나노입자를 분포; 그리고
- [0043] 4. 기계적 박리 기능으로서 다중-층 그래핀 또는 그래핀 결정 크기를 검사하기 위한 엑스레이 회절 분석.
- [0044] 을 포함하는 네 가지 주요 단계로 구성된다.
- [0045] 고결정 흑연은, 아래에 설명되는 바와 같이, 다중 단계 공정을 통하여 흑연 광석에서 추출될 수 있다.
- [0046] 1. 분쇄 : 광산의 흑연 원광을 굴착하여(drilled) 얻는 로드(rod)는 바이스(vice) 내에 위치되어 분쇄될 수 있다.
- [0047] 2. 제분 : 모르탈(mortar)이나 폐슬(pestle)로 분쇄된 흑연 원광을 제분한다.
- [0048] 3. 크기 축소 : 제분된 흑연 원광은 1-밀리미터 크기의 체(sieve)로 쳐서 크기를 감소시킨다. 여과망을 통과하지 않는 큰 조각들은 모르탈(mortar)이나 폐슬(pestle)로 제분하여, 1밀리미터 메쉬 크기로 다시 감소될 수 있다. 결국, 모든 물질이 1 밀리미터 메쉬 크기를 통과하도록 하여 흑연 원광 분말을 얻는다.
- [0049] 4. 물을 이용한 밀도차 분리 : 1밀리미터 크기의 분말을 물로 채워진 컬럼(column)에 넣고, 밀도가 보다 높은 고형 부분과 밀도가 낮은 부분이 명백하게 분리될 때까지 교반한다. 흑연은 물의 밀도(1 g/cm^3)와 비슷하며, 반면에 실리콘은 밀도가 물보다 높다(2.33 g/cm^3). 최상층 물질들은 물과 함께 사이펀으로 분리하여 건조시킨다. 이렇게 건조된 분말 흑연은 분리된 광물 흑연(Separated Mineral Graphite, SMG)으로 지칭된다.
- [0050] 상업적인 공정에서는, 매우 거대한 분쇄기와 그라인딩 기계로 수톤량의 혼합된 분말을 생산할 수 있고, 표준 부양 방법에 의해서 이것으로부터 흑연 성분을 분리할 수 있다.
- [0051] 따라서, 본 발명의 한가지 실시예는, 원 위치(*in situ*) 박리 방법으로 G-PMC를 제조하는 방법에 대한 것이다. 이 방법에서, 마이크로-크기의 결정성 흑연 입자들과 균일하게 섞인 고분자를, 고분자가 흑연 입자들에 부착되는 온도에서, 회분식 혼합 또는 압출 동안, 컴파운딩 공정을 반복적으로 가한다. 일반적인 고분자들은 컴파운딩 온도에서 100 cps 를 초과하는 열 점도 (흑연 없이)를 가진다. 컴파운딩 온도는 고분자에 따라 달라지며, 범위가 상온(상온에서 녹는 고분자에 대해)과 600°C 사이일 수 있다. 전형적인 컴파운딩 온도는 180°C 내지 400°C 사이의 범위이다.
- [0052] 하나의 실시예로서, 압출 컴파운딩 장비가 미합중국 특허 제 6,962,431호에 설명되어 있으며, 그 개시의 내용은, 세로 축 방향 흐름을 갖는 연장형 혼합기 또는 나선형 축방향 흐름을 갖는 연장형 혼합기로 알려져 있으며, 컴파운딩 섹션과 함께, 본 명세서에 참조로 인용된다. 컴파운딩 섹션은 고분자와 흑연의 흐름을 신장시키는 기능을 하고, 뒤이어, 재료 폴딩(folding)과 스트레칭(stretching)이 반복된다. 이것은 우수한 분산 혼합을 달성하여, 결과적으로, 분산된 그래핀 나노입자 내로 흑연 입자의 점진적인(progressive) 박리를 유발한다. 회분식(batch) 믹서들 역시 이에 상응하는 혼합 장치들을 갖출 수 있다. 또 다른 실시예에서, 복합체가 사출 성형됨에 따라, 재료를 컴파운딩하기 위한 목적으로, 표준 스크류를 컴파운딩 스크류로 교체하도록, 표준형 사출 성형기를 변형시킨다. 그러한 장비는 미합중국 출원 제 US 2013/0072627 에 개시되어 있으며, 그 개시 내용 전부를 본 명세서에 참조사항으로 인용한다.
- [0053] 따라서, 각 컴파운딩 공정의 효과는, 그래핀 층을 하나씩 하나씩 벗겨서 원래의 흑연 입자들이 점진적으로 매우 많은 그래핀 나노입자들로 변화되는 것이다. 이러한 공정정들을 적절하게 진행한 후에, 마지막 결과는 고분자 매트릭스 상에 균일하게 분산된 그래핀 나노입자들이다. 컴파운딩 장비를 통하여 더 오랜 혼합 시간 또는 더 많은 공정을 거치면, 더 작은 흑연 입자가 만들어지고, 고분자 매트릭스 내에서의 그래핀 나노입자로서의 박리가 심

화된다; 그러나, 전단 이벤트는 고분자를 분해(degrade)할 만큼 지속되어서는 아니된다.

[0054] 그래핀 나노입자들의 농도가, 다수-단계의(multi-pass) 압출이 진행되는 동안 증가하기 때문에, 고분자/그래핀 접점의 증가로 인한 영향에 기인하여, 고분자 매트릭스 점도가 증가된다. 복합체의 구조를 지속적으로 개선시키기 위해서는, 복합체의 점도 상승을 보완하기 위해, 압출 변수가 조정된다.

[0055] 미합중국 특허 제 6,962,431 호에 기재된 혼합기를 사용하여, 원하는 만큼의 많은 단계로 복합체 재료를 넣어주는 자동화된 압출 시스템이 사용될 수 있고, 이 시스템에는 압출기 입구로 흐름을 되돌려주는 재-순환 스트림(stream) 장치가 있다. 그래핀-강화 PMC 공정은, 직접적이고 그래핀 입자를 다루지(handling) 않기 때문에, 제조 비용이 낮다.

[0056] 흑연을 다중-층 그래핀 그리고/또는 단일-층 그래핀으로 기계적으로 박리하기 위해서는, 처리과정 동안 고분자에서 발생하는 전단 변형율이, 흑연의 두 층간을 분리시키는데 요구되는 임계 스트레스, 또는 층간 전단 강도(ISS)보다 더 큰 전단력을 그래핀 입자 내에 발생시켜야만 한다. 고분자 내에서의 전단 변형율은 고분자의 종류 및 혼합기의 구조, 가공온도, 및 분당 회전 속도(RPM)를 포함하는 가공 매개변수에 의해 통제된다.

[0057] 특정 고분자에 요구되는 가공 온도와 속도(RPM)는, 일정한 온도에서, 전단 변형율($\dot{\gamma}$)을 식 1에서 나타낸 것처럼 RPM에 따라 선형관계를 가지므로, 고분자 유변학적 데이터에 의해 결정될 수 있다. 혼합기의 구조는 로터(rotor) 반지름r, 그리고 로터(rotor)와 베럴(barrel) 사이 공간인 Δr 로 나타낸다.

수학식 1

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2\pi}{\Delta r} \right) \left(\frac{RPM}{60} \right)$$

[0058]

[0059] 특정 고분자에서 측정된 세 가지의 서로 다른 온도에서의 고분자의 유변학적 데이터는, 전단 스트레스 로그값 대 전단 변형률의 로그값의 그래프로 나타낸다. 흑연의 ISS는 0.2 MPa와 7 GPa 범위이지만, 새로운 방법은 0.14GPa에서 ISS를 측정한다. 따라서, 처리과정 중에 고분자 매트릭스에서 흑연을 기계적으로 박리하려면, 일정 온도에서 당해 고분자에 대하여 측정되는 전단 스트레스 로그값 대비 전단 변형률 로그값 그래프로부터, 요구되는 처리온도, 전단 변형률 및 RPM이 결정되도록 하여, 고분자 내의 전단 스트레스가 흑연의 ISS와 같거나 더 크도록 하여야 한다. 전형적인 처리 조건에서, 고분자들은, 접촉 테이프의 접촉면처럼 작용하는 충분한 표면 에너지를 가지고 있어서, 용융된 고분자와 흑연 입자 사이에서 전단 스트레스를 공유할 수 있게 된다.

[0060] 따라서, 본 발명의 한 실시예는, 단일-층 및/또는 다중-층 그래핀 나노입자로 c축 방향에 따른 두께가 50나노미터 미만인 최소 50 중량%의 입자들로, 흑연 마이크로 입자들, 단일-층 그래핀 나노입자들, 다중-층 그래핀 나노입자들, 그리고 이들의 두께 또는 그 이상의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는, 입자의 총 복합 중량이 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 35 중량% 범위인, 열가소성 고분자 매트릭스 내에서, 본질적으로(essentially) 균일한 분포를 포함하는, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체에 대한 것이다; 그리고 열가소성 고분자는, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리페닐렌 설퍼이드 고밀도폴리에틸렌, 에이비에스(ABS) 고분자, 폴리아크릴로니트릴, 폴리락트 산, 폴리글리콜 산, 폴리글리콜 산 공중합체 (PLGA), 그리고 이들의 두께 또는 그 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0061] 하나의 실시예에 따르면, 본 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 흑연과 그래핀 입자들의 총 복합 중량이 약 1 내지 약 45% 의 범위로 본질적으로 균일한 분포로 이루어진다. 또 다른 실시예에서 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 흑연과 그래핀 입자의 총 복합 중량이 약 3 내지 약 40%의 범위이다. 또 다른 실시예에서 그래핀-강화 고분자 매트릭스는 흑연과 그래핀 입자의 총 복합 중량이 약 5 내지 약 35%의 범위이다. 또 다른 실시예에서 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 흑연과 그래핀 입자의 총 복합 중량이 약 7 내지 약 30%의 범위이다.

[0062] 본 명세서에서 정의되는 바와 같이, “본질적으로 균일한”은 용융된 열가소성 고분자 상을 통하여 훌륭하게 분산된(well-distributed) 그래핀 입자들을 의미하며, 복합물의 개개의 부분 시편이 약 10 중량%의 평균값 내에서, 바람직하게는 약 5 중량%의 평균값 내에서, 더욱 바람직하게는 약 중량 1%의 평균값 내에서 동일한 그

래핀 양을 함유하도록 하기 위함이다. 열가소성 고분자들은 전단 변형을 받으며 흑연으로부터 그래핀을 박리하기에 충분한 종류와 등급이다. 하나의 실시예에서, 열가소성 고분자는 폴리아미드를 포함한다. 바람직한 하나의 실시예에서, 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미(semi)-방향족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 및 이들의 두개 또는 그 이상의 조합에서 선택된다. 하나의 바람직한 실시예에서, 폴리아미드는, 폴리아미드-6,6; 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-6 (나일론-6); 폴리아미드-11 (나일론-11); 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 다른 나일론들을 포함하는 군에서 선택되는 지방족 폴리아미드이다. 특별히 바람직한 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이며, PA-6,6 또는 나일론-6,6으로도 알려져 있으며, 헥사메틸렌디아민 그리고 아디프 산으로부터 유도된다. 또 다른 유용한 폴리아미드는 PA-6이며, 나일론-6으로도 알려져 있으며, 이것은 폴리카프로락탐이다.

[0063] 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체의 또 다른 실시예에서, 폴리아미드는 세미-방향족 폴리아미드이다. 하나의 바람직한 실시예에서 세미-방향족 폴리아미드는 헥사메틸렌디아민 그리고 테레프탈 산에서 유도되는 PA-6T와 같은 폴리프탈-아미드다.

[0064] 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체의 또 다른 실시예에서, 폴리아미드는 방향족 폴리아미드이며, 아라미드로도 알려져 있다. 하나의 바람직한 실시예에서, 방향족 폴리아미드는 파라(para)-페닐렌디아민 및 테레프탈 산에서 유도되는 케블라(KEVLAR®)와 같은 파라-아라미드이다.

[0065] 상기 설명한 바와 같이, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체의 하나의 실시예에서, 흑연은, 박리된 그래핀 나노입자들의 계면화학 물성을 변형시키기 위해서, 다른 원소가 도핑될 수 있다. 바람직하게, 상기 흑연은 팽창(expanded) 흑연이다. 특별히 그리고 바람직하게, 그래핀-강화 복합체의 강도와 강직도를 증가시킴을 목적으로 고분자 매트릭스와 결합시키기 위하여, 분산된 흑연의 계면화학 물성과 나노구조는 변형될 수 있다. 하나의 실시예에서, 그래핀 나노입자의 정렬 방향은 고분자 매트릭스 상을 일-, 이-, 삼-차원으로 강화시키기 위해 사용된다. 하나의 실시예에서, 고분자 사슬은, 상기 시트의 가장자리에 반응 결합부가 있는 탄소 원자를 가지는 단일-층 또는 다중-층 그래핀 시트에 의해, 분자간 가교결합되었다.

[0066] 본 발명의 하나의 실시예에서, 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는, 충전제, 염료(dye), 색소(pigments), 이형제, 가공 보조제, 탄소 섬유, 전기 전도성을 향상시키는 화합물, 그리고 열 전도성을 향상시키는 화합물에서 선택되는 최소한 하나의 첨가물도 추가로 포함한다.

[0067] 본 발명의 또 다른 실시예는, 상기 설명한 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체로 만들어지는 자동차, 항공기, 선박, 또는 항공우주 부품에 대한 것이다. 하나의 실시예에서, 상기 부품은 엔진 부품이다.

[0068] 본 발명의 또 다른 실시예는, 상기 설명한 바와 같이, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체에 관한 것이며, 복합체는:

[0069] (a) 상기 매트릭스 고분자들 하나 또는 그 이상을 포함하는 용융된 열가소성 고분자 상 내로 흑연 마이크로 입자들을 분산시키는 단계;

[0070] 그리고

[0071] (b) 최소한 50%의 흑연이 매트릭스 고분자가 c-축 방향으로 50 나노미터 두께 미만인 단일-층 및 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되어 박리될 때까지, 매트릭스 고분자들이 흑연을 매 이벤트마다 연속적으로 전단할 수 있도록, 용융된 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가하는 단계.

[0072] 를 포함하는 것임을 특징으로 하는 방법에 의해 제조된다.

[0073] 하나의 실시예에서, 흑연 입자들은, 흑연-함유 광물을 밀리-미터 크기로 분쇄하기, 밀리-미터 크기의 입자들을 마이크로-크기의 크기로 감소시키기, 및 흑연-함유 광물에서 마이크로-사이즈의 흑연 입자들을 추출하기로 제조된다. 하나의 실시예에서, 흑연 입자들은, 세로 축 방향 홈을 갖는 연장형 혼합장치 또는 나선형 홈을 갖는 연장형 혼합장치가 있는 단일 스크류 압출기를 사용하여 용융된 고분자 상 내로 분산된다. 하나의 실시예에서, 그래핀을 함유하는 용융된 고분자 상은, 흑연 물질의 박리를 유도하고, 상기 열가소성 고분자 매트릭스에 단일-층 또는 다중-층 그래핀 나노입자가 본질적으로(essentially) 균일한 분산을 형성하도록 반복적으로 압출된다.

[0074] 또 다른 실시예에서, 가교-결합된 G-PMC는, 하나 또는 그 이상의 용융된 열가소성 고분자를 포함하는 용융된 열가소성 고분자 상 내로 흑연 마이크로 입자들을 분산시키는 과정을 포함하는 방법에 의해 형성된다. 실시예들에

서 설명한 바와 같이, 용융된 고분자 상에 연속적인 전단 변형 이벤트를 가하여, 각 이벤트 마다 용융된 고분자 상이 낮은 레벨의 그래핀 층의 두께를 얻을 때까지, 다중-층 그래핀 시트가 찢어져서 상기 열가소성 고분자와 반응하여 가교결합하는 반응성 모서리(reactive edge)를 생성한다.

[0075] 따라서, 활성화된 그래핀은 기저면을 가로지르는 그래핀 파쇄로 형성되며, 작용기화(functionalization)를 위해 화학적으로 불안정한 다른 작용기에 부착하거나 상기 매트릭스에 가교결합하기 위한 잠재적 부위(site)를 제공한다. 따라서, 상기 가교결합은 산소를 제외한 조건 하에 이루어지며, 바람직하게는 불활성 대기 또는 진공 조건 하에서, 상기 반응성 모서리가 산화하지 않거나 또는 달리 반응하지 않도록 한다. 그래핀과 상기 매트릭스 사이에 공유결합을 형성시킴으로써 상기 복합체의 강도를 증가시킨다. 본 발명의 방법에 사용되어 가교결합되는 고분자는, 자외(UV)선에 의해 분해되는(degradation) 고분자를 포함한다. 이것은, 예를 들면, 폴리스티렌과 같은 벤젠 링을 갖는 방향족, 폴리프로필렌 등과 같이 3차(tertiary) 탄소를 함유하는 고분자, 폴리(알킬렌 옥사이드) 등과 같이 산소 주쇄를 함유하는 고분자들을 포함한다.

[0076] 또 다른 실시예에서, 가교-결합된 G-PMC 는 호스트(host) 고분자에 강화제로 기능하기 위하여, 입자로 분쇄되고, 비-가교-결합 호스트(host) 고분자와 함께 블렌딩 될 수 있다. 상기 비-가교-결합 고분자는 두 고분자 종류 사이에 사슬 얽힘으로 인하여 가교-결합 고분자의 물성을 획득한다. 따라서 본 발명은, 고 강도 복합체를 형성하기 위해 다른 고분자들과 혼합될 수 있는 특정한 형태로, 본 발명의 가교-결합된 고분자가 추가로 포함된다. 하나의 실시예에서, 가교-결합된 폴리스티렌 그리고 본 발명의 폴리메타크릴산 메틸(PMMA) 입자들은 호스트(host)고분자를 위한 강화제로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 복합체는, 본 발명의 가교-결합된 고분자 입자들의 중량에 의해 약 1 내지 약 75% 의 범위로 강화된 호스트 열가소성 고분자들을 포함한다. 하나의 실시예에서, 상기 호스트 고분자들은, 가교-결합된 고분자 입자의 약 10 내지 약 50%의 범위로 중량에 의해 강인화된다.

[0077] 특정 실시예에서, 열가소성 호스트 고분자는 방향족 고분자이다. 여기에서 정의되는 "방향족"이라는 용어는, 선택적으로는 링커(linker)를 거치거나, 고분자 주쇄에 치환된 것 또는 주쇄의 일부이거나 방향족 잔기를 포함하는 고분자를 의미한다. 링커는 선형 또는 분지의 알킬렌기를 포함하며, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 선형 또는 분지의 헥테로 알킬렌기 즉, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$,

[0078] $-OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-OCH(CH_3)-$,

[0079] $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-NRCH_2-$, $-CH_2NR-$, 등과 같은 것들이며, 여기에서 헥테로 원자는 산소, 질소, 황을 포함하는 군에서 선택되며, R은 수소와 저급 알킬에서 선택된다. 링커는 또한 $-O-$, $-NR-$, $-S-$ 와 같은 헥테로 원자 일 수 있다. 링커는 황을 함유하는 경우, 황 원자는 선택적으로 산화될 수 있다. 방향족 잔기는 페닐과 같은 단일 고리, 인돌 나프틸, 안트라센 등과 같은 다중 고리, 그리고 선택적으로는 아미노, NHR, NR_2 , 할로젠, 니트로, 시아노, 알킬티오, 알콕시, 알킬, 할로알킬, 상기에서 정의되는 R인 CO_2R , 그리고 이들의 두개 또는 이상의 조합들로 치환된 것들이다. 방향족 잔기는 헥테로아릴기 일 수도 있으며, 이것은 산소, 질소 및 유황을 포함하는 군에서 선택되는 헥테로 원자 하나 내지 세개로 구성되며, 상기 설명된 바와 같이 선택적으로 치환될 수 있다. 방향족 고분자는 페닐기 군을 바람직하게 포함하며, 상기에서 설명한 바와 같이, 고분자 주쇄의 부분 또는 주쇄 상에 치환기로서 선택적으로 치환되며, 후자는 상기 설명된 바와 같이 링커를 통하여 선택적으로 치환된다. 특정 실시예에서, 선택적으로 치환되는 페닐기 군은, 선택적으로 치환된 페닐렌 군으로서 고분자 주쇄 내에 함유되어 있다. 다른 특정 실시예에서, 상기 선택적으로 치환된 페닐기 군은, 고분자 주쇄 상에 치환기이며, 상기 설명된 바와 같이, 링커를 통해 선택적으로 연결된다.

[0080] 열가소성 호스트 고분자들의 예는, 이들로만 제한되는 것은 아니지만, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에틸렌 황화물(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리술폰(Psu), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌에테르, 방향족 열가소성 폴리에스테르, 방향족 폴리설폰, 열가소성 폴리이미드, 액체 결정 고분자, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌, 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS) 공중합체 및 이와 유사한 것들, 초-고-분자-량 폴리에틸렌(UHMWPE), 폴리테트라플루오로-에틸렌(PTFE/테프론®), 폴리이미드(PA), 폴리락트 산(PLA), 폴리글리콜 산(PGA), 폴리락트-글리콜 산 공중합체(PLGA), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리옥시메틸렌수지(POM/아세탈), 폴리이미드, 폴리아릴에테르 케톤, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴 및 이들의 혼합물 등이다. 열가소성 호스트 고분자와 가교-결합된 고분자가 동일한 고분자 종류일 때, 가교-결합된 고분자 입자들은, 고분자 조성물에 도입되기에(introduce) 바람직

한 정도로 농축된 마스터배치이다.

- [0081] 특정 실시예에서, 열가소성 호스트 고분자는, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리페닐렌 설파이드, 고밀도 폴리에틸렌, 아크릴로나이트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 고분자, 폴리아크릴로니트릴, 폴리락트 산 (PLA), 폴리글리콜 산 (PGA), 및 폴리락트-글리콜릭 산 공중합체(PLGA)를 포함하는 군에서 선택된다. 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미-방향족 폴리아미드, 그리고 방향족 폴리아미드를 포함한다. 지방족 폴리아미드는 방향족 잔기를 포함하지 아니한다. 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는, 폴리아미드-6,6 (나일론-6,6), 폴리아미드-6 (나일론-6), 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-11 (나일론-11), 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 다른 나일론들을 포함하는 군에서 선택된다. 나일론은 지방족 디아민 및 지방족 다이에시드에서 유도되는 지방족 폴리아미드로 잘 알려진 군이다. 다른 방법으로서, 다른 폴리아미드는, 카프로락탐에서 유도되는 나일론-6(PA-6, 폴리카프로락탐)과 같이 락탐의 고리열림 중합반응으로 유도되는 나일론으로도 분류된다. 특별히 바람직한 실시예에서 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이며, 이것은 헥사메틸렌디아민 및 아디프 산으로부터 유도된다. 세미-방향족 폴리아미드는 지방족 잔기와 방향족 잔기의 혼합물을 함유하며, 예를 들어, 지방족 디아민 및 방향족 다이에시드에서 유도될 수 있다. 세미-방향족 폴리아미드는 PA-6T와 같은 폴리프탈-아미드 일 수 있으며, 이것은 헥사메틸렌디아민 및 테레프탈 산으로부터 유도된다. 방향족 폴리아미드는, 아라미드로도 알려져 있으며, 방향족 잔기를 함유하며, 예를 들어, 방향족 디아민 및 방향족 다이에시드로부터 유도될 수 있다. 방향족 폴리아미드는 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈 산에서 유도된 것들과 같이 파라-아라미드가 일 수 있다. 후자의 대표는 케블라(KEVLAR®)를 포함한다.
- [0082] 하나의 실시예에서, G-PMC는 용융된 열가소성 고분자 상 내로 흑연 마이크로 입자들을 분산시킴으로써, 그리고 최소한 50%의 흑연이 매트릭스 고분자가 c-축 방향으로 50 나노미터 두께 미만인 단일-층 및 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되어 박리될 때까지, 매 이벤트로 매트릭스 고분자들이 흑연을 연속적으로 전단할 수 있도록, 용융된 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가함으로써, 형성된다.
- [0083] 또 다른 실시예에서, c-축 방향의 두께가 10 나노미터 미만인 단일-층 그리고 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되도록 최소한 90%의 흑연이 전단되어 분산될 때까지, 상기 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가한다. 또 다른 실시예에서는, c-축 방향의 두께가 10 나노미터 미만인 단일-층 그리고 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되도록 최소한 80%의 흑연이 전단되어 분산될 때까지 상기 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가한다. 또 다른 실시예에서는, c-축 방향의 두께가 10 나노미터 미만인 단일-층 그리고 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되도록 최소한 75%의 흑연이 전단되어 분산될 때까지 상기 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가한다. 또 다른 실시예에서는, c-축 방향의 두께가 10 나노미터 미만인 단일-층 그리고 다중-층 그래핀 나노입자의 용융된 고분자 상 내에 분산되도록 최소한 60%의 흑연이 전단되어 분산될 때까지 상기 고분자 상으로 전단 변형 이벤트를 연속적으로 가한다.
- [0084] 또 다른 실시예에서, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤 (PEK), 폴리페닐렌설파이드 (PPS), 폴리에틸렌 황화물(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌에테르, 방향족 열가소성 폴리에스테르, 열가소성 폴리이미드, 액체 결정 고분자, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌, 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌, 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 아크릴로나이트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 공중합체 및 이와 유사한 것들, 초-고-분자-량 폴리에틸렌 (UHMWPE), 폴리테트라플루오로-에틸렌 (PTFE/테프론®), 폴리아미드(PA), 폴리락트 산(PLA), 폴리글리콜 산(PGA), 폴리락트-글리콜 산 공중합체(PLGA), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리옥시메틸렌수지(POM/아세탈), 폴리아릴에테르 케톤, 폴리염화비닐(PVC), 및 이들의 혼합물 등으로 구성되는 군에서 선택되는 고분자들과 가교-결합된 흑연으로 구성된다.
- [0085] 특정 실시예에서, 열가소성 고분자는 폴리아미드, 아크릴로나이트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리스티렌 (PS), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리락트 산 (PLA), 폴리글리콜 산(PGA), 및 폴리락트-글리콜 산 공중합체(PLGA)로 이루어지는 군에서 선택된다. 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 세미-방향족 폴리아미드, 그리고 방향족 폴리아미드를 포함한다. 지방족 폴리아미드는 방향족 잔기를 함유하지 아니한다. 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6 (나일론-6,6), 폴리아미드-6 (나일론-6), 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-11 (나일론-11), 폴리아미드-12 (나일론-12) 및 그 밖의 나일론으로 이루어지는 군에서 선택된다. 나일론은 지방족 디아민

및 지방족 다이에시드에서 유도되는, 잘 알려진 종류의 지방족 폴리아미드이다.

[0086] 또 다른 방법으로서, 나일론으로도 분류되는 또 다른 폴리아미드는, 예를 들어 카프로락탐에서 유도되는 나일론-6 (PA-6, 폴리카프로락탐)처럼, 락탐(lactam)의 고리열림 중합반응으로 유도된다. 특별히 바람직한 하나의 실시예에서, 지방족 폴리아미드는 폴리아미드-6,6이며, 이것은 헥사메틸렌디아민 그리고 아디프 산으로부터 유도된다. 세미-방향족 폴리아미드는 지방족 및 방향족 잔기의 혼합물을 함유하며, 예를들어, 지방족 디아민 그리고 방향족 다이에시드에서 유도될 수 있다. 세미-방향족 폴리아미드는 PA-6T와 같은 폴리프탈-아미드가 될 수 있으며, 이것은 헥사메틸렌디아민 그리고 테레프탈 산으로부터 유도된다. 아라미드로도 알려져 있는 방향족 폴리아미드는 방향족 잔기를 함유하며, 예를들어, 방향족 디아민 및 방향족 다이에시드에서 유도될 수 있다. 방향족 폴리아미드는 파라-페닐렌디아민 그리고 테레프탈 산에서 유도되는 것들과 같은 파라-아라미드가 될 수 있다. 후자의 대표는 케블라(KEVLAR®)를 포함한다.

[0087] 또 다른 실시예들에서, 상기 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 폴리아미드가 가교-결합된 흑연을 포함한다. 바람직하게는, 상기 폴리아미드는, 지방족 또는 세미-방향족 폴리아미드이다. 더욱이 바람직하게는, 상기 폴리아미드는, 폴리아미드-6,6; 폴리아미드-6 (나일론-6); 폴리아미드-6,9; 폴리아미드-6,10; 폴리아미드-6,12; 폴리아미드-4,6; 폴리아미드-11 (나일론-11), 폴리아미드-12 (나일론-12), 그리고 다른 나일론들; 특별히 PA-6,6 (나일론-6,6)로 이루어진 군에서 선택되는 지방족 폴리아미드이다. 바람직하게는, 그래핀-강화 고분자 매트릭스 복합체는 그래핀의 원 위치(*in situ*) 박리 이전에 약 35% 흑연을 함유한다. 본 방법으로 가교-결합된 폴리아미드는 매우 높은 특정 강도를 나타내며, 자동차, 항공, 선박, 그리고 본발명의 폴리아미드와 가교결합되어 제조되는 항공 우주 부품을 포함하여, 기계적 물성 또는 고열성의 소실 없이 금속 부품을 대체시킬 수 있다. 예를들어, 가교-결합된 폴리아미드는 그것의 고융점과 크리프 저항 때문에 피스톤, 밸브, 캠 축, 터보차저 등과 같은 엔진 부품으로 사용될 수 있다. 본 발명의 가교-결합된 폴리아미드로, 각각의 날(blade)을 포함하여, 터빈의 회전하는 부분과 터보차저의 압축기 부품을 만들어내는 것은, 결과로 달성되는 중량 감소로 인하여, 터보차저 낙후(lag)를 감소시킬 것이다. 또 다른 장점들은, 본 발명의 가교-결합된 폴리아미드로, 터빈의 회전하는 부분과 제트 엔진의 압축기를 만들어낼 수 있다는 점이다.

[0088] [실시예]

[0089] 본 발명은 다음의 실시예들을 통하여 추가로 설명되지만, 이들은 어떠한 경우라도 제한적으로 해석되어서는 아니된다.

[0090] 재료

[0091] 분리된 광물 흑연 (“SMG”)을 얻기 위해, 가공하지 않은 흑연이 토양에서 채광되고, 가루로 분쇄되고, 부유시켜 분리시켰다.

[0092] 실시예 1. 그래핀-강화 폴리설펜(G-PSU)의 제조

[0093] 하나의 실시예에서, 10그램 용량의 소규모 연장형 혼합기를 사용하여 SMG 2%와 폴리설펜 Udel P-1700(PSU)을 332°C (630°F)의 진공상태에서 3분, 30분, 90분 동안 컴파운딩 시켰다. 상기 방법은 아래에 서술된다. 물성측정(characterization)을 위해 각 시간 경과별로 채취한 시편은 각각 3G-PMC, 30G-PMC, 90G-PMC라고 표시하였다.

[0094] 1. PSU 9.8그램을 혼합기에 첨가하고 용융시켰다.

[0095] 2. SMG 0.2그램은 용융된 PSU에 넣고 혼합시켰다.

[0096] 3. 3분 동안 혼합한 후에, 혼합기에서 G-PMC 3그램을 압출하고 물성 분석을 위해 수집하였다.

[0098] 4. PSU에 2%의 SMG를 섞은 3그램을 혼합기에 넣고 혼합시켰다.

[0099] 5. 30분 동안 혼합 시킨 후에, G-PMC 3그램을 혼합기에서 압출하고 물성 분석을 위해 수집 하였다.

[0101] 6. PSU에 2%의 SMG 3그램을 혼합기에 넣고 혼합시켰다.

[0102] 7. 90분간 혼합한 후에, G-PMC 3그램을 혼합기에서 압출하고 물성 분석을 위해 수집 하였다.

[0104] 실시예 2. 형태학적 분석

[0105] 옥스포드(Oxford EDS)가 장착된 Zeiss Sigma사의 Field Emission 주사 전자 현미경(FESEM)을 사용하여 다중-층의 그래핀 또는 그래핀 나노입자들의 기계적인 박리의 정도와 이러한 입자들의 두께를 측정하였다. 3kV의 가속 전압과 대략 8.5 mm의 작동거리가 관찰에 사용되었다. 관찰에 앞서, 3G-PMC, 30G-PMC, 90G-PMC의 각 샘플로부터 얻은 시편에 너치(notch)를 내고, 평평한 균열 표면을 생성시키기 위해 극저온에서 파쇄시키고, 최소 24시간 동안 진공 상태에 두고 금으로 코팅한 후, 진공상태에서 보관하였다.

[0106] 형태학적 결과

[0107] 세가지 다른 수준(확대율)에서, 3G-PMC, 30G-PMC, 및 90G-PMC 각각의 시편의 형태를 도 1에 표시하였다. PSU 매트릭스 내에서, (a-c)는, 20 μm 비례와 1,000X확대율로, 매 혼합시에 PSU 내에서의 다중-층 그래핀 또는 그래핀이 훌륭하게 분산됨을 나타낸다. (d-f)에서는, 1 μm 비례와 10,000X 확대율, 그리고 (g-i)에서는, 1 μm 비례와 50,000X 확대율로 흑연이 기계적으로 박리됨을 나타낸다. (d-i)에서는, 그래핀 나노입자들과 고분자 매트릭스 사이의 훌륭한 접합 뿐만 아니라 다중-층 그래핀 또는 그래핀의 마이크로 폴딩이 명백하게 나타난다. 가장 긴 시간 동안 혼합되고 가장 반복적인 전단에 노출된 90G-PMC 시편은, 우수한 기계적인 박리와 가장 작은 크기의 결정을 나타내었다. 도 2에서 보이는 것처럼, 기계적인 박리는 90G-PMC 시편에서 그래핀 나노입자 두께를 8.29 nm로 감소시켰다.

[0108] 실시예 3. X-선 회절 분석 (XRD)

[0109] 3G-PMC, 30G-PMC, 90G-PMC 각 시편의 XRD 분석은 네 단계를 포함한다: (1) 시편 준비 (2) 회절 패턴 획득 (3) 프로파일 피팅, 그리고 (4) 데비-슈errer(Debye-Scherrer) 방정식에 따라 (D)평면을 벗어난 결정 크기 계산.

[0110] 1. XRD 분석을 위한 시편은, 3G-PMC, 30G-PMC, 및 90G-PMC 각 시편의 얇은 필름을 230°C, 5500 psi 2분 이상 압착하여 준비하였다. 각 시편은 가열된 큰 압판을 가진 카버(Carver) 일축 성형기를 사용하여 압출하기 전에, 알루미늄 시트 사이에 위치시켰다.

[0111] 2. 압착 필름의 회절 패턴은, 스텝 사이즈가 0.02° 2 θ , 입사 슬릿 두께는 4° - 70° 2 θ 에서 0.3 mm이고, 시편 체인저(changer)를 가지는 필립스사의 XPert 분말 디프랙토미터(Xpert)를 40kV와 45mA에서 사용하여 획득하였다.

[0112] 3. 회절 패턴은 최고점 조정에 앞서 배경 편집이나 프로파일 수정 없이 WinPLOTR 분말 회절 그래픽 툴에 업로드 되었다. 단일 최고점 조정은 26° - 27.5° 범위의 2 θ 에서 적용되었으며, 가성 Voigt(pseudo-Voigt) 기능을 사용하였고, 국제적인 반높이 너비 FWHM(full width at half maximum), 국제적인 에타(eta) (proportion of Lorentz), 그리고 선형 기초배경을 고려하였다. 프로파일의 단일 최고점 조정은 관련 최고점의 반높이 너비(FWHM)를 제공하였다.

[0113] 판상을 벗어나는 결정 평균 크기(D) (때때로 c-축 방향으로 지칭되고 누적된 그래핀 층의 숫자에 비례한다)는, λ 가 X선 파장, 비례상수 K는 0.89이며, β 는 FWHM 라디안(radian)값이며, θ 는 회절 각인, 데비-슈errer(Debye-Scherrer) 방정식과 (002) FWHM 값을 사용하여 계산된다. D-축간도 계산된다.

수학식 2

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0114]

[0115] X-ray 회절 결과

[0116] 다중-층 그래핀 또는 그래핀 나노입자들의 결정 두께(D)를 제공하기 위해서, 3G-PMC, 30G-PMC, 90G-PMC에 대하여 X-ray 회절 패턴으로부터 얻어진 d-층간(d-spacing) 결과치와 FWHM에 데비-슈errer(Debye-Scherrer) 방정식이 적용되었다. XRD 결과와 결정 두께는 표 1에 나타내었다. 3G-PMC, 30G-PMC, 및 90G-PMC시편에 대해, 결정 두께

는 각각 40nm, 31nm, 23nm이며; FWHM는 각각 0.202° , 0.257° , 0.353° 이며; d-층간 (d-spacing)은 각각 3.361nm, 3.353nm, 3.387nm이다. FWHM는 혼합 시간에 따라 증가되고, 결정 두께는 혼합 시간에 따라 감소되었으며, 이것은 혼합 시간이 길어질수록 다중-층 그래핀 또는 그래핀으로의 기계적 박리가 발생하는 중이며 향상되는 중임을 나타낸다. 결정 크기의 감소는 FWHM의 효과이다.

표 1

[0117] 3분, 30분, 90분 동안 혼합된 PSU 시편에서 박리된 각 2% 흑연으로부터 얻어진 평균적인 XRD 결과에 적용된 데비-쉐러(Debye-Scherrer) 방정식

시편	혼합시간 (min)	(d 002) (nm)	FWHM (degrees)	c축 방향의 평균 D-결정 두께(mm)
3G-PMC	3	0.3361	0.202	40
30G-PMC	30	0.3353	0.257	31
90G-PMC	90	0.3387	0.353	23

[0118] 실시예 4. 그래핀 개질

[0119] 고분자 가공 장치에서의 반복적인 전단 변형 행위의 결과인, 다중-층 그래핀 또는 그래핀으로의 기계적 박리는, 다양한 화학 반응이 발생할 수 있는 기회를 제공하는 1차 그리고 2차 불포화 결합을 발생시키며, 이것은 G-PMC물성 향상을 달성하기 위해서 활용된다. 이것은 1차 그리고 2차의 불포화 결합이 산소와 공유 결합을 하게 되고 일반적으로 그래핀 산화물이 환원된 다음에도 이들 위치에 남게 되는, 그래핀 산화물을 제조하는 종래의 기술을 뛰어 넘는 진보를 나타낸다.

[0120] 예를 들면, 고분자 매트릭스에 다중-층 그래핀 또는 그래핀 나노입자로부터 이러한 불포화 결합들을 공유 결합 시켜주는 화학 반응들은, G-PMC에 우수한 기계적 물성을 제공한다. 다른 방법으로서, 또는 금, 은, 구리 등과 같은 전도성 금속을 배위 결합시킴으로써 또는 그래핀 나노입자들 가장자리에서 화학적으로 적절한 밴드 갭 (band gap) 물질들을 연결함으로써, 전기 전도성이 향상될 수 있다. 그래핀 강화 중합체는 전기적 전도성을 부여하거나 증가시키기 위해 고분자들 또는 다른 복합체에 첨가될 수도 있다.

[0121] 상기 결합은, 촉매 지지체로써 사용되는 그래핀-강화 고분자들과, 촉매제를 제공하기 위해, 백금(platinum) 및 팔라듐(palladium)과 같은 금속들과 배위 결합될 수도 있다. 기능화된 그래핀의 또 다른 형태들은 미합중국 특허 제 8,096,353에 개시되어있고, 본 명세서에서 참조 문헌으로서 인용된다. 본 발명의 방법은, 반응들이 단일 용기 반응성 컴파운딩을 통한 박리 진행 동안, 원 위치(in situ)에서의 기능화 반응들이 이루어지기 때문에, 특히 유리하다.

[0122] 기계적 박리를 통하여, 랜드캐슬 압출 시스템(Randcastle Extrusion System)의 소용량 연장형 믹서(Small Scale Extension Mixer)에서, 반복적인 전단 작용을 사용하여, G-PMC내로 PSU와 용융 배합된 2% 흑연을 성공적으로 전환시켰다. 전단력을 증가시키기 위한 기계 변형, 예를 들어, 회전 속도를 증가시키기 위한 더 큰 직경의 혼합 부품을 사용함으로써 및/또는 혼합 부품과 실린더 벽 사이의 공간을 최소화함으로써, 결과가 개선될 수 있다.

[0123] 실시예 5. 개량형 랜드캐슬 압출 시스템의 소용량 연장형 믹서.

[0124] 더 높은 전단속도를 제공하기 위하여, 현존하는 소용량 회분식 믹서의 디자인을 개량할 수 있고, 이것은 결국 고분자 매트릭스 내로 흑연이 보다 우수하게 기계적 박리되도록 한다. 전단율은, $\dot{\gamma}$, 은 식 1에 따라 계산되었고, r은 툴링(tooling) 반지름이고, Δr 은 컴파운딩을 위한 공차이다. 기계적 변형들은, 최대 달성할 수 있는 전단율에 따라, 표 2에 나열되었다. 새롭게 개량된 믹서는 현재 믹서 최대 전단율의 22배이며, 더 짧은 시간 내에 고분자 매트릭스 내 흑연의 향상된 기계적 박리를 제공할 것이다. 다시 말하면, 결정 크기, D는 더 효율적인 시간 내에 더 작은 크기로 감소될 수 있다.

표 2

[0125] 향상된 기계적 박리를 제공하기 위한 랜드캐슬 압출 시스템의 소용량 연장형 믹서의 개량

	현행 랜드캐슬 믹서	개량된 랜드캐슬 믹서
틀링 반경 (inches)	0.5	1
컴파운딩 클리어런스, Dr (in)	0.04	0.01
최고RPM	100	360
최고 전단율 (sec^{-1})	133	2900

[0126] 개량된 단일 스크류 압출기:

[0127] 랜드캐슬은, G-PMC를 제조할 수 있도록, 다중-층 그래핀 또는 그래핀 내로 흑연의 기계적인 박리를 용이하게 하여 압출 성형기의 스크류를 개량하여 왔다.

[0128] 실시예 6A. 그래핀-강화 PEEK (G-PEEK)

[0129] PEEK는 1.3의 비중(specific gravity), 3 g/10 min의 용융 흐름(400°C, 2.16 kg), 150°C의 유리 전이 온도, 및 340°C의 용융점을 가진다. 인장 모듈러스 및 강도는 각각, 3.5 GPa 및 95 MPa이다. 본 실시예에서 xG-PMC를 생성하기에 앞서, SMG 및 PEEK를 각각, 100°C 및 150°C에서 대략 12시간 동안 건조하였다.

[0130] 본 실시예에서는, 아래의 단계에 따라, SMG를 질소 기류하(blanket)에서 360° C (680° F) 및 100 RPM에서 10-그램 용량을 갖는 랜드캐슬 마이크로 회분식 믹서를 사용하여 PEEK와 혼합하였다.

[0131] PEEK_3 - 대조용 시편으로 만들기 위해, PEEK10 그램을 믹서에 추가하였다. 3분간의 혼합 후, PEEK를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주고, 2.6 그램을 더 이상의 물질이 흐르지 않을 때까지 압출시켰다.

[0132] SMG-PEEK_3 -- 2-98% SMG-PEEK의 중량 조성비를 생성하기 위해, 2.4g의 PEEK 및 0.2g의 SMG를 믹서에 추가하였다. 3분 혼합 후, G-PMC를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주고 더 이상 물질이 흐르지 않을 때까지 1.96그램을 압출하였다.

[0133] SMG-PEEK_30 -- 2-98 중량 % 조성비를 유지하기 위해, 1.92g의 PEEK 및 0.04g의 SMG를 믹서에 추가하였다. 30분 혼합 후, G-PMC를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주고, 더 이상 물질이 흐르지 않을 때까지 0.94그램을 압출하였다.

[0134] SMG-PEEK_90 -- 2-98 중량 % 조성비를 유지하기 위해, 0.92 g의 PEEK 및 0.02g의 SMG를 믹서에 추가하였다. 90분 혼합 후, G-PMC를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주었지만, 그러나, 더 이상 물질이 흐르지 아니하였다.

[0135] 실험을 종료하고 믹서를 열었다. 육안으로 관찰하면, 상기 G-PMC는 표준적인 용융 고분자로 보이지는 않았지만, 오히려 고무와 같은, 섬유상 형태이었다.

[0136] 실시예 6B. 그래핀-강화 PEEK (G-PEEK)

[0137] 본 실시예에서, SMG 및 PEEK는, 질소 블랭킷 하에서 360° C 680° F) 및 30RPM으로 100-그램 용량의 랜드캐슬 마이크로 회분식 믹서를 사용하여 다음의 단계에 따라 처리되었다.

[0138] PEEK_90 -- 대조용 시편으로 만들기 위해, PEEK 100g을 믹서에 투입하였다. 90분 동안 혼합 후, PEEK를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주고, 더 이상 물질이 흐르지 않을 때까지 28.5g을 압출하였다.

[0139] SMG-PEEK_25 -- 2 내지 98 % SMG-PEEK 조성비를 만들기 위해, 98g의 PEEK 및 2g의 SMG를 믹서에 투입하였다. 25분 동안 혼합 후, G-PMC를 압출로 유출할 수 있도록 포트를 열어 주고, 더 이상 물질이 흐르지 않을 때까지 5.1g을 압출하였다.

[0140] 그래핀-강화 PEEK의 물성

[0141] 아래와 같이, 물성 검사에 사용된 시편은 표3에 나타내었다:

표 3

[0142] 물성 검사에 사용된 시편

시편	Description	회분식 믹서(Capacity)	그래프 색상
PEEK_3	3분간 혼합된 대조용	10 g	녹색
PEEK_90	90분간 혼합된 대조용	100 g	보라색
SMG-PEEK_3	3분간 혼합된 조성물	10 g	주황색
SMG-PEEK_30	30분간 혼합된 조성물	10 g	파란색
SMG-PEEK_90	90분간 혼합된 조성물	10 g	빨강색

[0143] 형태학

[0144] 옥스포드 EDS가 있는 Zeiss Sigma사의 Field Emission 주사전자현미경 ("FESEM")을 사용하여 xG-PMC의 형태를 관찰하였다. 3kV의 가속 전압 및 약 8.5mm의 작동 거리에서 관찰하였다. 관찰에 앞서, 시편은 평판 분쇄 표면을 만들기 위해 너치를 내어 극저온에서 파쇄하였고, 적어도 24시간 동안 진공 상태에 보관하였다가, 금으로 코팅하고, 진공에 저장하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, SMG-PEEK_90의 형태는 (a) 10 μ m 크기 및 1,000배 확대 (b) 10 μ m 크기 및 5,000배 확대, (c) 1 μ m 크기 및 10,000배 확대, 및 (d) 1 μ m 크기 및 50,000배 확대하여 관찰하였다.

[0145] 열 분석

[0146] 시편의 열적 특성을 텍사스 인스트루먼트사의 Q1000 미분주사열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 각각의 시편은 10 $^{\circ}$ C/min에서 0-400 $^{\circ}$ C 범위에서 가열/냉각/가열 주기에 노출되었다. 초기 가열 스캔을 위한 유리 전이 온도(Tg) 및 녹는점(Tm)은 도 3에 나타내었다. Tg는 PEEK_3에 대해 152 $^{\circ}$ C에서 SMG-PEEK_90에 대해 154로 증가하지만, 그러나, 이러한 증가는 상당하지 아니하였다. Tm은 시편 PEEK_3, SMG-PEEK_3, 및 SMG-PEEK_30가 거의 338 $^{\circ}$ C에서 일정하지만, SMG-PEEK_90은 331.7 $^{\circ}$ C로 상당히 감소되었다. 델타 H는 PEEK_3, SMG-PEEK_3, 및 SMG-PEEK_30 시편이 유사하고, 초기 냉각 및 재가열 스캔 사이에서 변화하며, 116-140 J/g 사이의 범위이었다. 그러나, SMG-PEEK_90의 델타 H는 초기 냉각 및 재가열 스캔에 대하여 100J/g 정도 훨씬 낮고 지속적이다. 다른 시편에 비해, SMG-PEEK_90 시편용 PEEK의 용해 열의 주목할 만한 차이점은 형태에 있어서의 주요한 차이점이다. 더욱이, 초기 냉각 및 SMG-PEEK_90 시편의 재가열 스캔 사이에서 지속적인 결합(fusion) 열은, 그래핀과 PEEK 매트릭스 사이의 가교결합의 존재를 입증한다.

[0147] 평행 판 유변학(Parallel Plate Rheology)

[0148] 텍사스 인스트루먼트사의 AR 2000을 평행 판 모드로, 1.0% 전단에서, 100-0.01Hz 와 360 $^{\circ}$ C의 온도에서 주파수 스위치를 수행하였다. 시편 SMG-PEEK_30, SMG-PEEK_3, 및 PEEK_3를 테스트하였다. 시편 SMG-PEEK_30, SMG-PEEK_3, 및 PEEK_3의 탄젠트 델타 및 상기 G' 및 G''를 측정하였다. 탄젠트 델타는 상기 G'/G'와 동등하다. 이러한 유변학 데이터는, 아래의 표 4에 나타난 바와 같이, 시편의 형태에 관한 정보를 제공한다. 열경화성 수지의 졸/겔 전이 온도, 또는 "겔 포인트"는 탄젠트 델타=1, 또는 오히려 G'=G''때 발생한다. SMG-PEEK_3 및 PEEK_3시편은 상기 G''가 G'보다 더 크고, 액체와 같은 거동을 나타낸다. 대조적으로, SMG-PEEK_30시편은 G'가 G''보다 더 크고, 좀 더 탄력적이거나 고체와 같은 거동을 나타낸다. 더욱이, 탄젠트 델타는 1보다 작고 SMG-PEEK_30의 전체적인 주파수 범위에 걸쳐 거의 일정함을 유지하고, SMG-PEEK_30은 어느 정도의 가교결합이 이루어졌음을 나타낸다.

표 4

[0149] 유변학 데이터 및 졸/겔 전이점

상태	형태	Tan δ	전단파 상실계수	시편 거동
액체	"졸 상태"	>1	G'' > G'	PEEK_3 SMG-PEEK_3
겔 포인트	가교결합의 시작	=1	G' = G''	
겔 상태	가교결합을 함유하는 고체상 시편	<1	G' > G''	SMG-PEEK_30

[0150] 용해(Dissolution)

- [0151] 약간 겹쳐진 열가소성 수지는 용매에 놓여 있을 경우, 고분자의 구조 및 용매에 따라 흡수 팽윤을 통해 부풀어 오른다. 원래의 모양은 보존되고, 부풀어진 겹은 플라스틱 특징보다 더 탄성을 나타낸다. 열가소성 고분자의 가교결합은 일반적으로 1) 과산화물, 2) 물에 의해 가교결합되어 그라프트된(grafted) 실란 공정, 3) 전자 빔 방사능, 및 4) UV 광에 의해 이루어진다.
- [0152] 실시예 6C. 가교-결합된 그래핀-강화 PEEK (G-PEEK)
- [0153] 본 실시예에서, 프리 라디칼을 생성시키는 그래핀 조각들의 분열로 인하여 기계적 박리가 진행 동안, SMG 및 PEEK 사이에서 가교결합이 유도되었다. SMG-PEEK XG-PMC에서 가교결합의 존재를 확인하기 위해, 다음과 같은 단계에 따라, 황산에 순수한 PEEK, PEEK_3, PEEK_90, SMG-PEEK_3, SMG-PEEK_30, 및 SMG-PEEK_90 시편을 담가두는 용해법을 실시하였다.
- [0154] 각 시편으로부터 10mg 시편을 제조하였다;
- [0155] 각 시편을 95 내지 98% w/w 황산 (A300S500 Fisher Scientific) 20mL와 함께 테스트 튜브에 넣었다;
- [0156] 상기 용액을 5분간 흔들었다;
- [0157] 각 테스트 튜브는 테플론(Teflon®) 테이프로 실링(seal)하였다;
- [0158] 0시간, 24시간, 48시간, 그리고 72 시간 경과 시에 각 시편의 사진을 찍었다.
- [0159] 육안으로 관찰 시, PEEK 시편들은 모두 24시간 이내에 황산에 용해되었고, 오직 SMG-PEEK_90 시편만이 72시간 후에 황산에 남아 있었다. SMG-PEEK_90 시편은 열가소성 수지와 유사한 용매에 놓였을 경우 가교결합되고 팽윤되었다. SMG-PEEK_30 시편은 24시간 후에도 황산에 남아 있었지만 48시간 경과 전에 용해되었다. SMG-PEEK_30이 가교결합되었음을 다른 데이터들이 제시하고 있기 때문에, 가교결합 되었는지 여부를 판단하기 위한 별도의 시험이 요구되었다.
- [0160] 실시예 7. 그래핀-강화 폴리아미드-6,6 (G-PA66)
- [0161] 재료 공정
- [0162] 지속적 공정으로, 채광되는 자원에서 나오는 고-결정화 흑연 (45메쉬)은 G-PA66를 형성하기 위해, PA66에 35 중량%로 첨가되어, 277° C에서 용융된 고분자에서 박리하였다. 용융-공정에 앞서, 흑연과 PA66은 각각 300° C 와 85° C에서 밤새 건조하였다; 순수한 PA66도 대조군으로서 가공 되었다. 장력 시편과 충격 시편은 ASTM D 638 Type I과 ASTM D 256 규격에 따라서, 각각 생산되었다. G-PA66의 ASTM D 638 Type V 장력 시편도, 유사한 회분 식 공정 과정을 이용하여 제작되었으며, 이 제작 방식은 박리와 혼합도 향상시킨다.
- [0163] 재료 물성 측정
- [0164] PA66 및 G-PA66 시편의 미세구조를 옥스포드 EDS가 있는 Zeiss Sigma사의 Field Emission 주사전자현미경 (FESEM)을 사용하여 관찰하였다. 시편은 극저온 파쇄로 준비되었으며; 하나의 파쇄 표면은 금(5 nm)로 코팅된 스퍼터(sputter)였으며, 뒷 표면은 코팅하지 아니하였다.
- [0165] 인장강도는, Type I 및 Type V 시편에 대하여 ASTM D638에 따라, MTS QTest/25 Universal 측정기를 사용하여 측정하였다. 아이조드 충격 물성은, ASTM D256에 따라, 평균 충격 속도 3.47 m/sec로, Instron Dynatup POE 2000 충격 측정기를 사용하여 측정하였다; 각 시편에 대하여 동일한 추(pendulum) 중량을 사용하였다. 모든 케이스에서, 시편당 최소 10개의 시편의 충격 강도를 측정하였다.
- [0166] 형태
- [0167] G-PA66 Type I 시편의 형태는 도 14에 여러 비율로(즉, 확대율) 나타내었다. (a)와 (b)에서는, PA66 내의 그래핀 플레이크의 균일한 분포가 명백하며, (c)와 (d)에서는 그래핀 플레이크와 PA66 매트릭스 사이의 훌륭한 접착을 보여준다. (e)는 투명한 그래핀 플레이크를 보여준다. G-PA66 Type V 시편의 형태는, 도 15에, 여러 비율로(즉, 확대율) 나타내었다. 다시 한번, (a)와 (b)에서는, PA66 내의 그래핀 플레이크의 훌륭한 분포와 접착이 명백하며; (d)-(f)에서는 투명한 플레이크의 실시예들을 보여준다.
- [0168] 인장 강도
- [0169] 도 16은, 혼합 공정을 계속적으로 사용하여 형성되는 Type I PA66 및 G-PA66 인장 시편에 대한, 모듈러스, 항복점의 스트레스와 % 스트레인, 그리고 파단점의 스트레스와 % 스트레인을 나타낸다. 상기 모듈러스는 PA66에 그

래핀을 첨가함으로써 3.2 GPa 에서 7.9 GPa로 상당히 증가한다. 항복점 스트레스 및 파단점 스트레스는 모두 약간 감소한다. 상기 항복점 % 변형 및 파단점 % 변형은 상당히 감소하다. 도 17은, 회분식 혼합 공정을 사용하여 형성되는 Type V PA66 및 G-PA66 장력 시편이 유사하다는 결과를 보여준다. 상기 모듈러스는 PA66에 그래핀을 첨가함으로써 2.4 GPa 에서 13.0 GPa 로 상당히 증가한다. 그래핀을 추가하면, 항복점의 스트레스 및 파단점의 스트레스 모두는 약 50 MPa 에서 60 MPa 이상으로 증가한다.

[0170] 상기 항복점의 % 스트레인 및 파단점의 % 스트레인은 상당히 감소한다.

[0171] 충격 물성

[0172] 연속 공정으로 제작된 PA66 및 G-PA66에 대한 너치 아이조드 충격 시험 결과를 도 18에 나타내었다. 모든 시편은 충격 시험에서 완전히 파쇄된다.

[0173] 그래핀-강화 PEEK와의 비교

[0174] 상기와 동일하게 연속되는 용융-공정 방법을 사용하여, G-PEEK 복합체를 형성하기 위해, 용융된 폴리에테르에테르 케톤 (PEEK) 내에서 35%의 흑연을 박리하였다. 순수한 PEEK는 대조군으로서 가공하였다. 흑연과 PEEK는 각각 300° C 와 160° C에서 밤새 건조하였으며, 370 내지 390 ° C에서 가공하였다. 장력 시편과 충격 시편은 ASTM D 638 Type I과 ASTM D 256 규격에 따라서, 각각 제작된다. 장력과 충격물성은 각각 ASTM D 638 및 ASTM D 256에 따라서, PEEK 및 G-PEEK를 위해 측정되었다.

[0175] 극저온 파쇄 후, G-PEEK 시편의 미세구조는 도 19에서 여러 비율로 (즉, 증가하는 확대율) 나타내었다. PEEK에서 그래핀의 우수한 분포와 방향성은 명백하다. 도 20은 PEEK와 G-PEEK에 대하여, 상응하는 장력 모듈러스, 항복점의 스트레스 및 % 스트레인, 파단점의 스트레스 및 % 스트레인을 나타낸다. PEEK에 그래핀을 첨가하면, 상기 모듈러스는 3.99 GPa 에서 18.54 GPa로 상당히 증가하며, 항복점 스트레스는 87 에서 101 MPa로 증가한다. 파단점 스트레스는 101 MPa로 일정하게 유지된다. 섬유-강화 복합체와 마찬가지로, 상기 항복점 %스트레인과 파단점 % 스트레인은 상당히 감소한다. 도 21은 PEEK 및 G-PEEK 에 대하여 너치 아이조드 충격 시험 결과를 보여준다. 모든 시편은 완전하게 파쇄된다. PEEK에 그래핀을 첨가함으로써, 충격 저항이 385 J/m 에서 331 J/m 로 약간 감소한다.

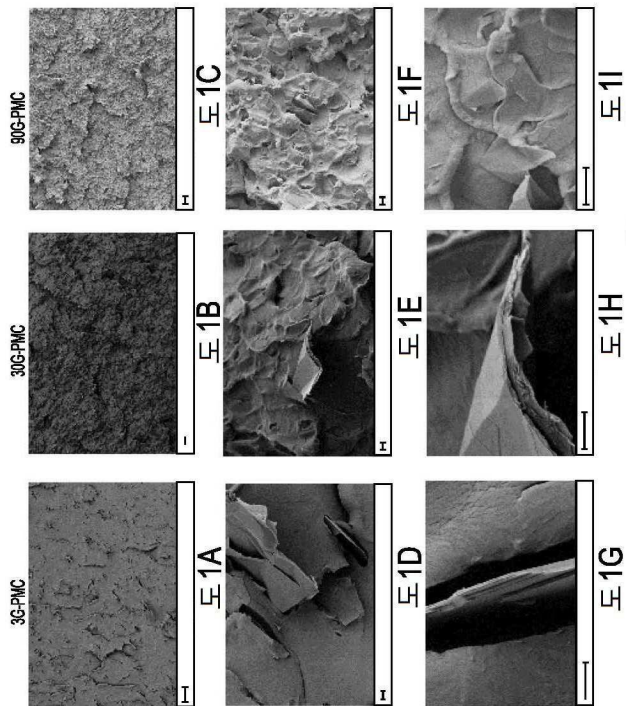
[0176] 실시예 8. 그래핀-강화 폴리스티렌 (G-PS)

[0177] 가공 시작하기 전에, 고순도 탄소 플레이크와 PS는, 흡수된 물을 전부 제거하기 위해, 각각 300 ° C 와 70 ° C 에서 10 내지 12 시간 동안 오븐에서 건조하였다. 상기 구성 요소를 흑연:PS가 35:65 중량%의 비율로 건조-혼합하고, 뒤이어 216 ° C에서 용융시켰으며, 이 공정은 상기된 바와 같이 그래핀 나노-플레이크 강화 고분자 복합체를 제공하기 위하여, 용융된 고분자 내에서 흑연을 박리하는 것이다. ASTM Type 1 시편을 G-PS 복합체에서 제작하였다. 동일한 방법을 사용하여, 순수한 PS 시편이 비교를 위해 제작하였다. ASTM D 790에 따라 굴곡 속의 기계적 물성이 측정되었다. 상기 PS 및 G-PS의 굴곡 모듈러스는 도 22에 나타내었으며, 순수한 PS와 비교했을 때, 그래핀 나노-플레이크 강화 폴리스티렌(G-PS)에 대한 모듈러스가 상당히 증가함을 보여준다.

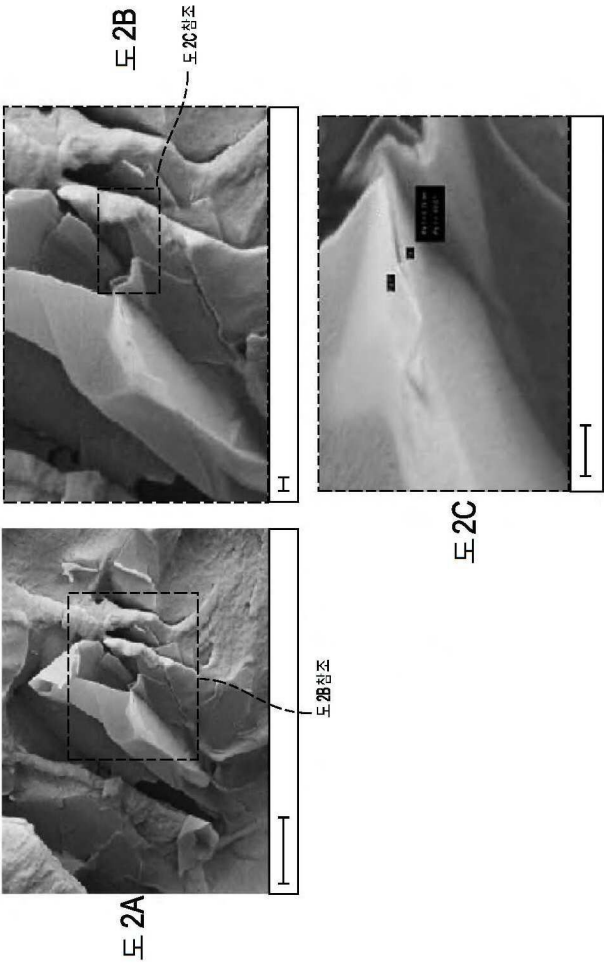
[0178] 이상의 실시예들과 설명은, 청구범위에서 정의된 바와 같은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것으로 받아들여져야 한다. 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 이상에서 설명한 특징들의 다양한 변화와 조합은 청구범위에 명시된 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 실시될 수 있다. 그러한 변화는 본 발명의 진정한 요지 (spirit)와 범위로부터 벗어난 것으로 간주되지 아니하며, 그러한 모든 변화는 다음의 청구항의 범위 이내에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

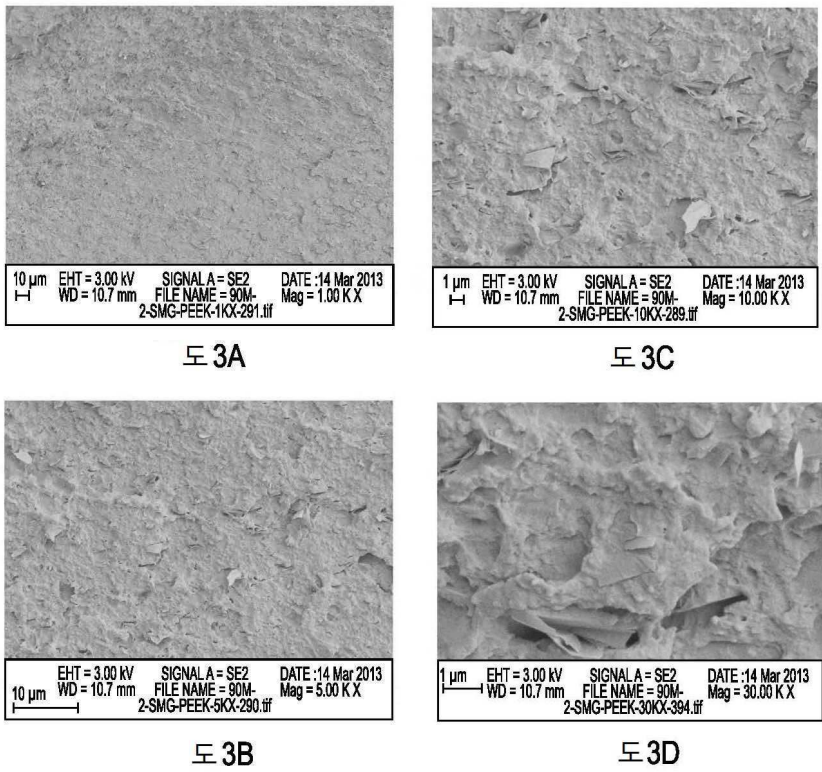
도면1



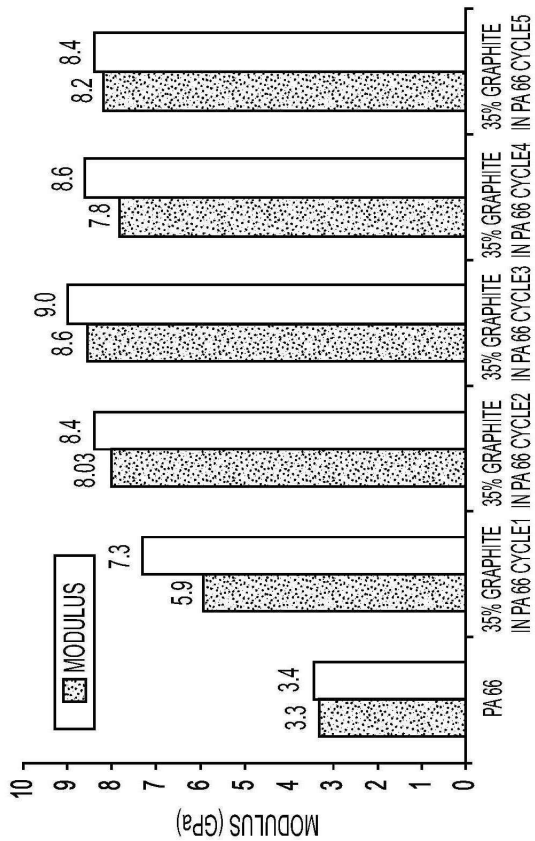
도면2



도면3

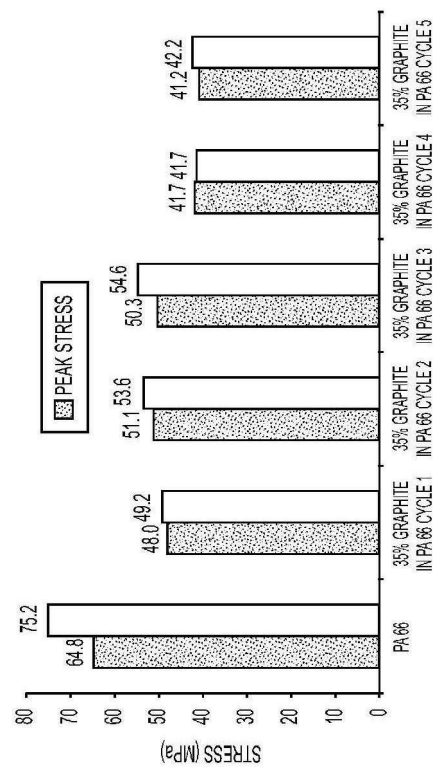


도면4



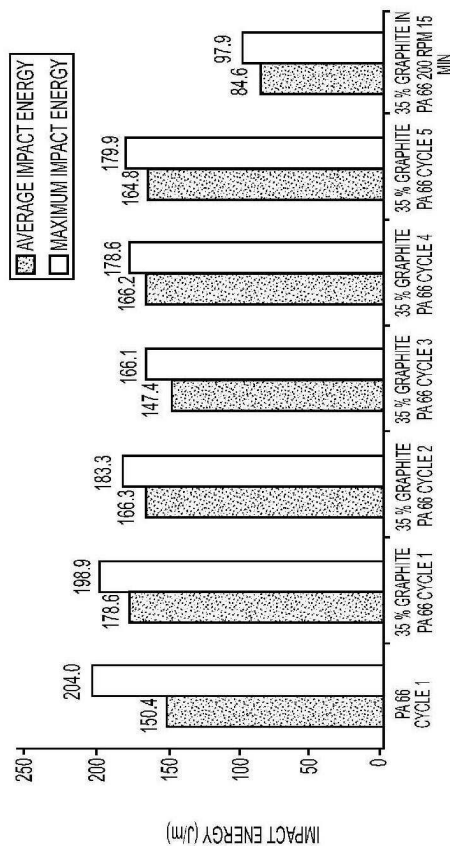
도 4

도면5



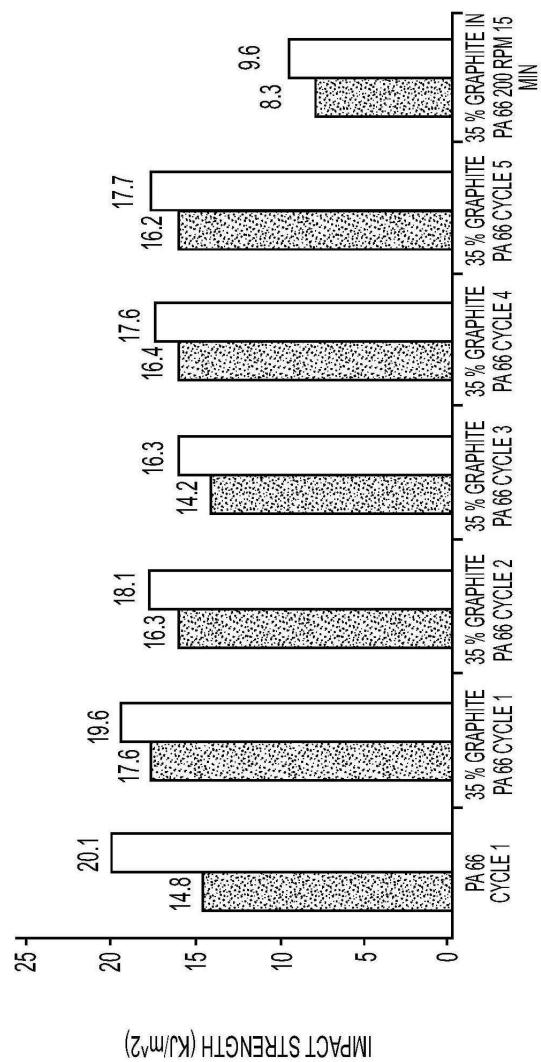
도 5

도면6



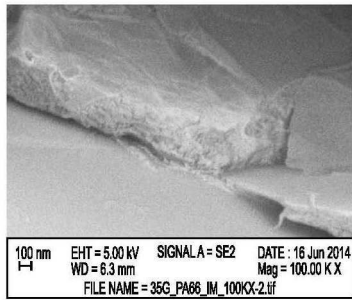
도 6

도면7

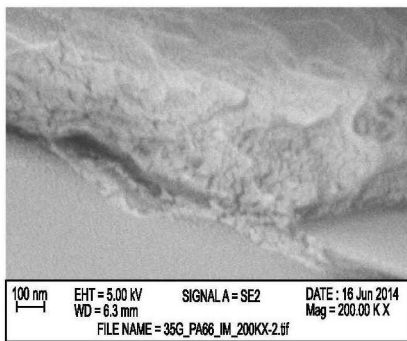


도 7

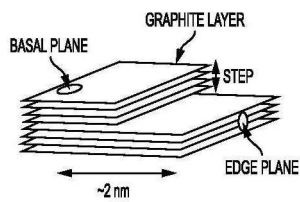
도면8



도 8A



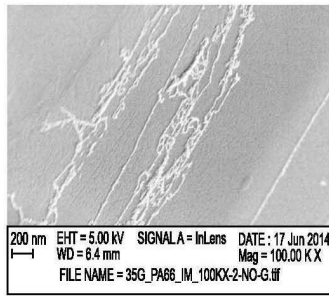
도 8B



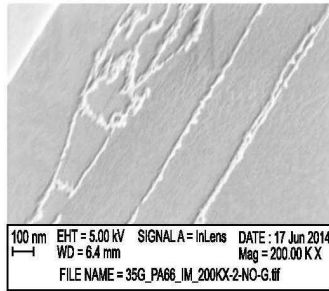
도 8C

도면9

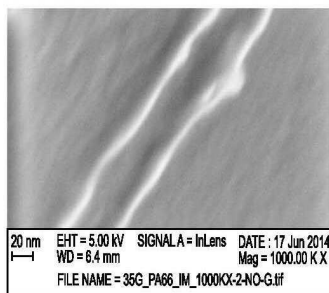
도 9A



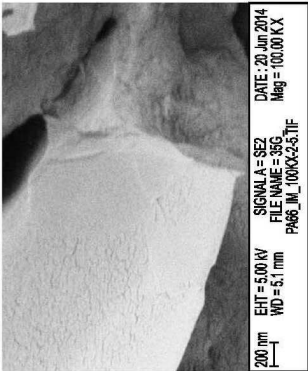
도 9B



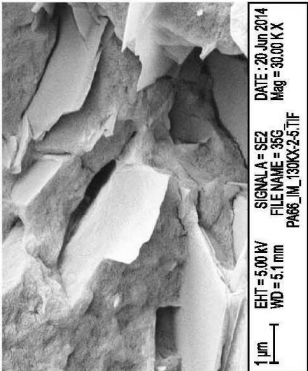
도 9C



도면10

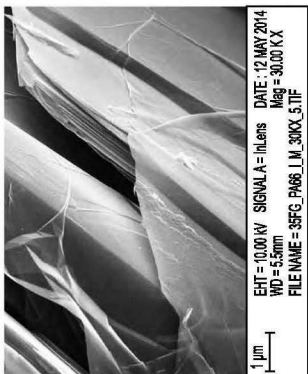


도 10B

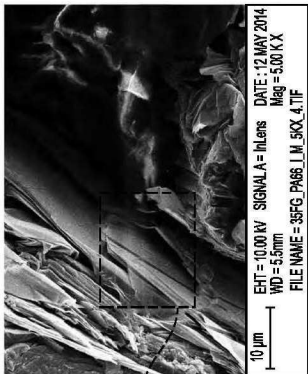


도 10A

도면11



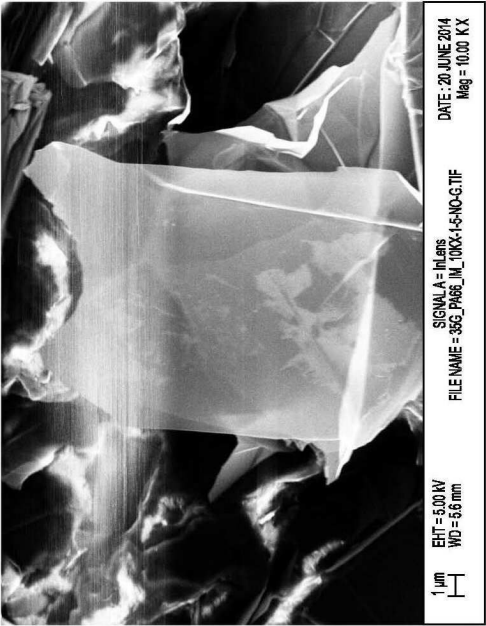
도 11B



도 11A

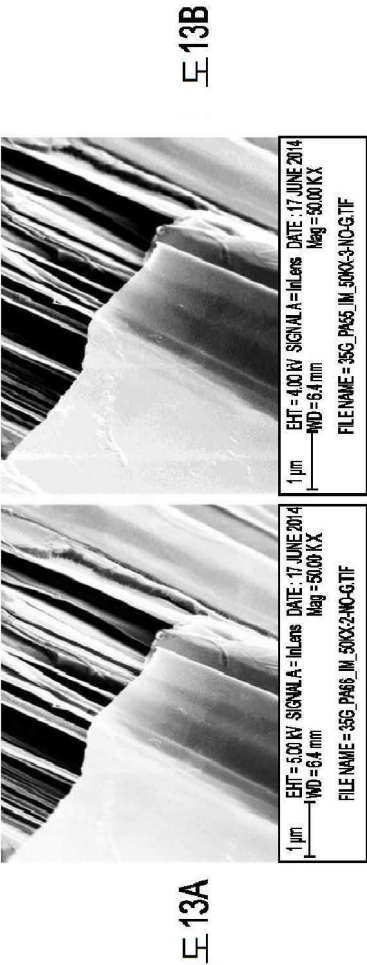
도 11B 참조

도면12

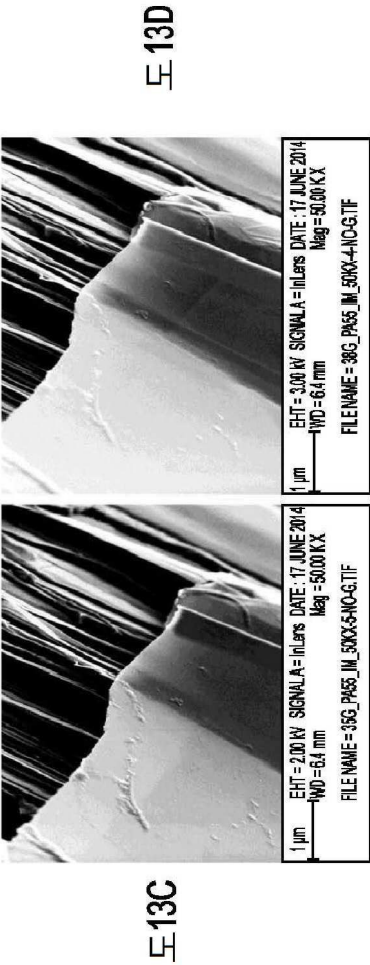


도 12

도면13

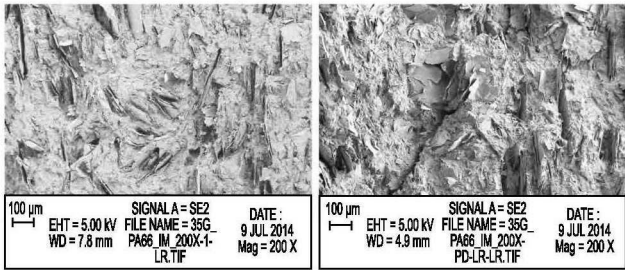


도 13B



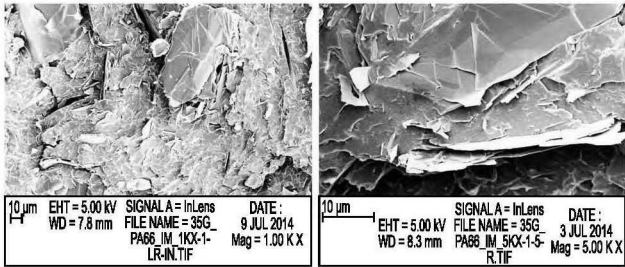
도 13D

도면14



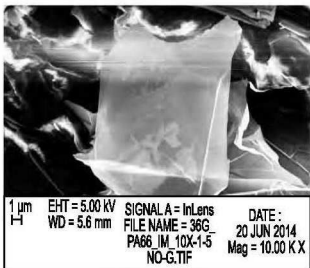
도 14A

도 14B



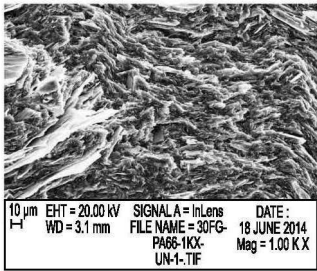
도 14C

도 14D

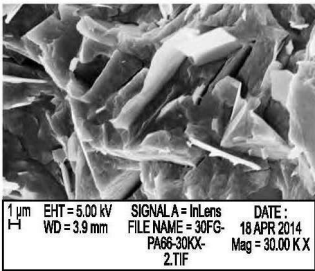


도 14E

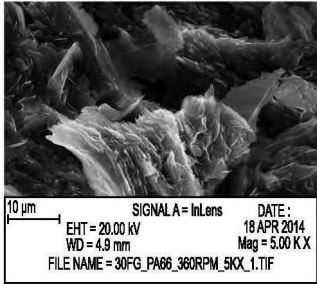
도면15



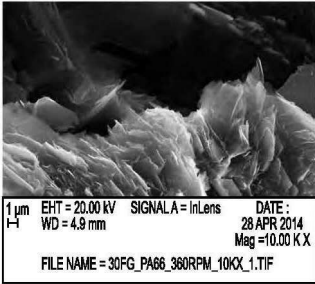
도 15A



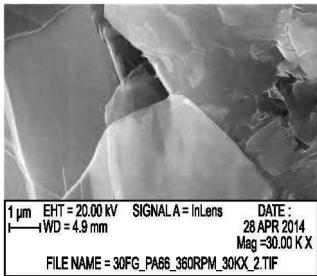
도 15B



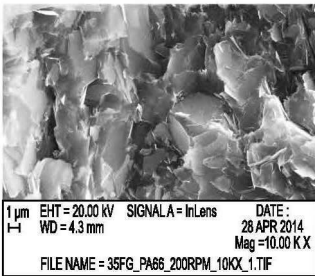
도 15C



도 15D

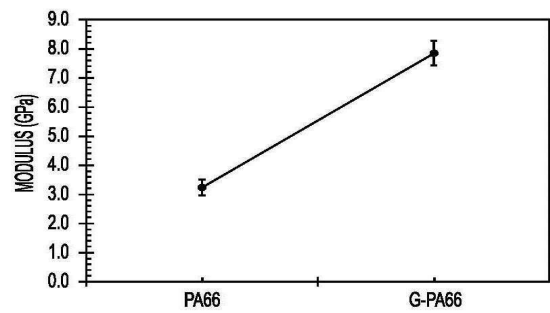


도 15E

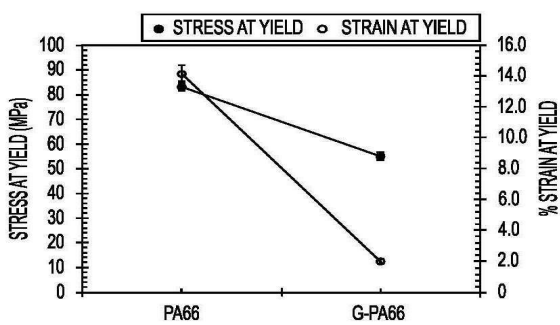


도 15F

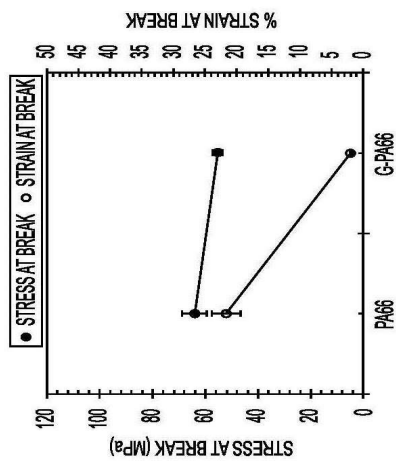
도면16



도 16A

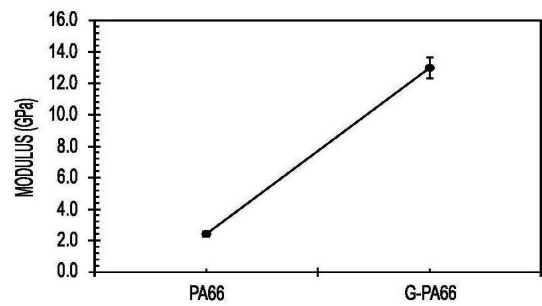


도 16B

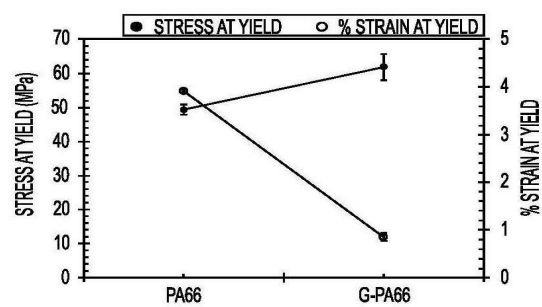


도 16C

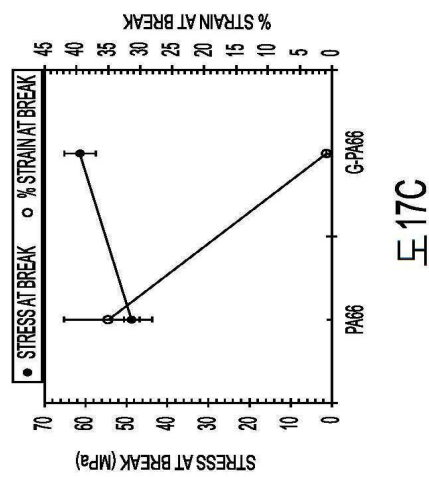
도면17



도 17A

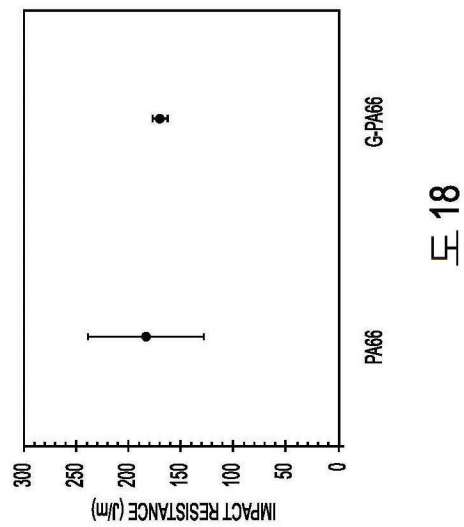


도 17B

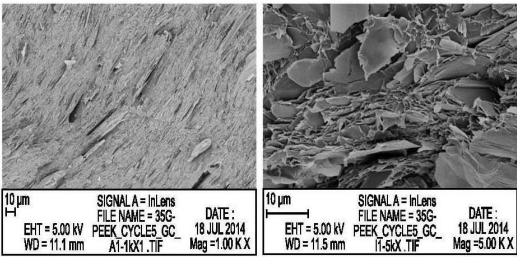


도17C

도면18

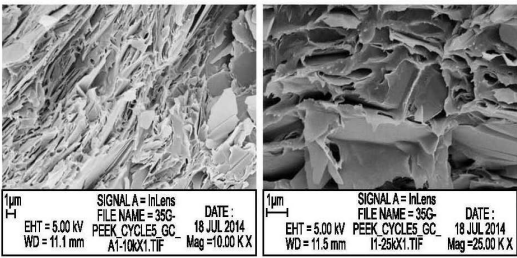


도면19



도 19A

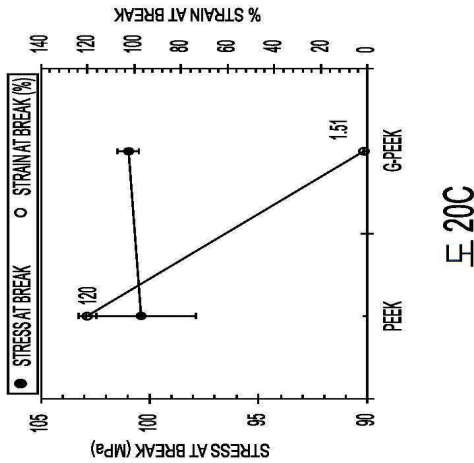
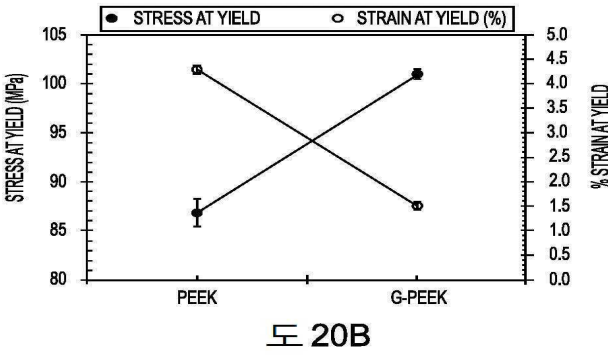
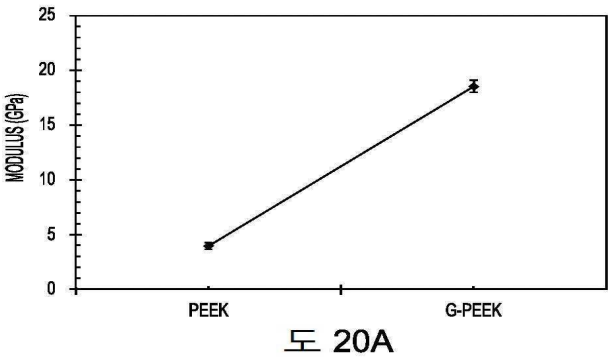
도 19B



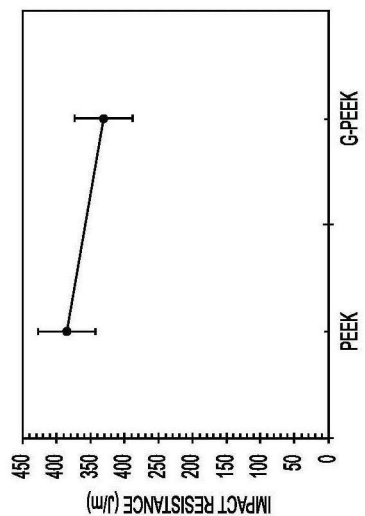
도 19C

도 19D

도면20

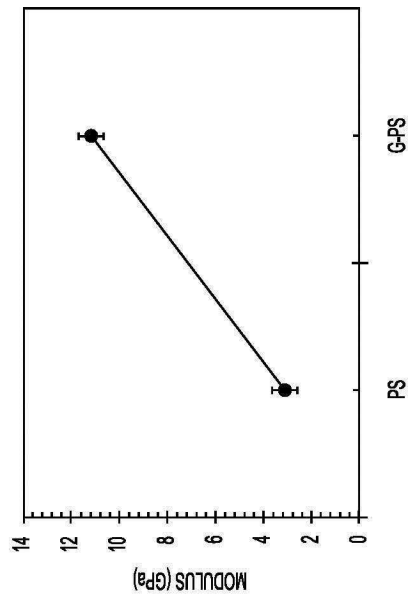


도면21



도 21

도면22



도 22