

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067587

(43) 공개일자 2025년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/08 (2006.01) C01B 32/194 (2017.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08K 7/22 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 9/08 (2013.01)

C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2023-0153859

(22) 출원일자 2023년11월08일

심사청구일자 2023년11월08일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

주식회사 제이엠씨

울산광역시 울주군 온산읍 이진로 71

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)

진형준

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동신시가자아파트13단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

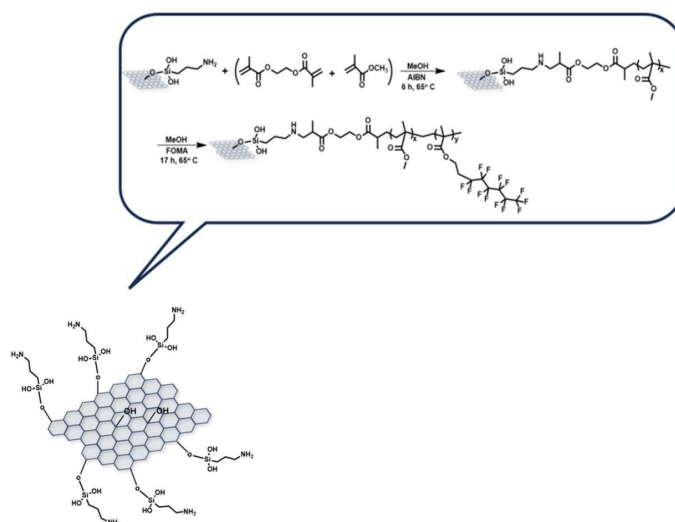
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 불소화 산화그래핀 및 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 기지재인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 보강재인 불소화 산화그래핀을 사용하면 상기 기지재 내에서 상기 불소화 산화그래핀이 분산 안정성을 가질 수 있다. 또한, 열전도성, 전기전도성 및 내화학성이 단일 PTFE 소재보다 우수할 수 있다

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08K 3/042 (2017.05)

C08K 7/22 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

H01B 1/24 (2013.01)

(72) 발명자

신상민

서울특별시 마포구 마포대로11길 84, 4동 1511호
(공덕동, 현대아파트)

정원식

서울특별시 강서구 공항대로75길 17, 103동 1101호
(염창동, 염창한화꿈에그린아파트)

강태충

경기도 고양시 일산동구 강송로 33, 101동 208호
(백석동, 일산 요진 와이시티)

서영일

부산광역시 남구 용호로231번길 62, 103동 801호
(용호동, 롯데캐슬아인스)

허진

부산광역시 수영구 좌수영로 204, 202동 801호 (망
미동, 센텀수영강변2차e-편한세상)

김대성

울산광역시 남구 월평로21번길 19, 709호 (신정동,
울산신정 행복주택)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711184732
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

산화그래핀을 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane, APS)와 반응시켜 제1 표면개질 산화그래핀을 제조하는 제1 단계;

상기 APS를 양쪽 말단에 비닐기를 구비하는 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)와 반응시켜 제2 표면 개질 산화그래핀을 제조하는 제2 단계; 및

상기 EGDMA와 결합하도록 불소 단량체를 중합하여 불소화 산화그래핀을 제조하는 제3 단계;를 포함하는, 불소화 산화그래핀 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서 상기 산화그래핀과 상기 APS를 30 내지 70 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 혼합하는 것인, 불소화 산화그래핀 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA)를 추가하여 반응시키는 것인, 불소화 산화그래핀 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 불소 단량체는 퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 헥사플루오로프로필렌(TFP), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르(PPVE), 퍼플루오로에틸비닐에테르(PEVE), 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)에서 이루어진 그룹에서 하나 이상을 포함하는, 불소화 산화그래핀 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 중합은 40 내지 80 °C에서 4 내지 8 시간 동안 수행하는 것인, 불소화 산화그래핀 제조방법.

청구항 6

제1항에 내지 제5항 중 선택된 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 불소화 산화그래핀.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불소화 산화그래핀은 라만 분광법에 의해 측정된 D 밴드 및 G 밴드의 강도비(I_D/I_G)는 1.5 내지 2.0인, 불소화 산화그래핀.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 불소화 산화그래핀은 불소를 1 내지 5 원자비로 포함하는, 불소화 산화그래핀.

청구항 9

제6항에 따른 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자를 혼합시켜 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 압력을 가하여 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합은 상기 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자를 100 : 0.1 내지 3.0의 중량비로 혼합하는 것인, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 압력은 5 내지 20 MPa에서 10 분 내지 1 시간 동안 수행하는 것인, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 소결체를 제조하는 단계 이후에,

상기 소결체를 핫 프레싱(hot pressing)하여 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하는 단계;를 추가 포함하는, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 핫 프레싱은 200 내지 350 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 수행하는 것인, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 선택된 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 열전도도는 0.55 내지 0.7 W/mK인, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 전기전도도는 11.0 내지 13.5 logΩ인, 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소화 산화그래핀 및 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 복합재료는 단일 소재의 물성 한계를 극복하고 이종 소재 간 시너지 효과를 획득하기 위해 화학적 또는 물리적 방법으로 고분자를 기반으로 혼성화된 소재이다. 고분자 복합재료는 고분자 기지재와 기능성을 부여하거나 물성을 향상시키는 보강재로 구성이 된다. 기지재는 보강재의 사이를 채우고 결합을 형성하여 응력을 전달하고 외부로부터 보강재를 보호한다. 기지재로 사용되는 고분자 수지에는 에폭시(epoxy) 수지, 페놀 수지(phenolic resin), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등이 포함되고, 보강재로는 그래핀(graphene), 탄소 나노튜브(CNT)등의 소재가 큰 관심을 받고 있다.

[0003] 기지재로 사용되는 고분자 중 PTFE는 융점이 327 ℃에 이르는 결정성 고분자로서 매우 낮은 마찰계수를 가지고 있으며, 화학적으로 매우 안정하고 흡습성 또한 작은 재료이다. 따라서 강산이나 유기용제 등 화학적 침해성이 매우 강한 물질을 이용하는 화학 반응기 또는 반도체 공정 장비의 코팅소재 등으로 중요하게 사용되고 있다. 하지만 PTFE 단독으로 사용되는 경우, 소재 자체의 열전도가 낮아 PTFE 코팅을 통한 가열과 냉각 시 오랜 시간이 소요되며, 또한 정전기의 축적이 쉬워 공정의 안전성이 위협받는 상황이 발생하게 된다. 이러한 이유로 탄소 소재를 보강재로 사용하여 PTFE 복합재료를 구성하는 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 그래핀은 탄소원자들이 6각형 모양으로 배열된 2차원적 판상의 물질로 기계적 특성이 우수하며 화학적으로 안정하고 전기 및 열전도율 또한 높다. 따라서 내화학성이 우수한 PTFE 수지에 전기 및 열전도성이 뛰어난 그래핀을 보강재로 사용하여 PTFE-그래핀 복합소재를 제조하게 되면 소재 간 시너지를 획득할 수 있을 것으로 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1297316호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 불소화 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 불소화 산화그래핀 제조방법에 의해 제조된 불소화 산화그래핀을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조방법에 의해 제조된 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화그래핀을 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane, APS)와 반응시켜 제1 표면개질 산화그래핀을 제조하는 제1 단계; 상기 APS를 양쪽 말단에 비닐기를 구비하는 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트(ethylene glycol di-methacrylate, EGDMA)와 반응시켜 제2 표면 개질 산화그래핀을 제조하는 제2 단계; 및 상기 EGDMA와 결합하도록 불소 단량체를 중합하여 불소화 산화그래핀을 제조하는 제3 단계;를 포함하는, 불소화 산화그래핀 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 불소화 산화그래핀 제조방법에 의해 제조된 불소화 산화그래핀을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자를 혼합시켜 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 압력을 가하여 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 의해 제조된 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 기지재인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 보강재인 불소화 산화그래핀을 사용하면 상기

기지재 내에서 상기 불소화 산화그래핀이 분산 안정성을 가질 수 있다. 또한, 열전도성, 전기전도성 및 내화학성이 단일 PTFE 소재보다 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015]

- 도 1은 본 발명에 따른 불소화 산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 대한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 대한 순서도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 제조예의 제1 표면개질된 산화그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 불소화 그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2의 불소화 그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 3의 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 대한 모식도이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 라만분광법(raman spectroscopy) 측정 결과 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열중량분석 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 실시예의 전계방사형 투과전자현미경(EDX-TEM) 이미지이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 불소계 용제 내에서의 분산 안정성을 평가한 이미지이다.
- 도 13은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열전도도 측정 결과이다.
- 도 14는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전기전도도 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0017]

제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0018]

본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019]

한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0021]

도 1은 본 발명의 불소화 산화그래핀의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 불소화 산화그래핀의 제조방법은 산화그래핀을 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane, APS)와 반응시켜 제1 표면개질 산화그래핀을 제조하는 제1 단계(S110); 상기 APS를 양쪽 말단에 비닐기를 구비하는 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)와 반응시켜 제2 표면 개질 산화그래핀을 제조하는 제2 단계(S120); 및 상기 EGDMA와 결합하도록 불소 단량체를 중합하여 불소화 산화그래핀을 제조하는 제3 단계(S130);를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 제1 단계(S110)에 있어서, 상기 산화그래핀과 APS를 약 30 내지 70 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 혼합할 수 있다. 일 실시예로, 상기 혼합은 약 50 °C에서 1 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0024] 상기 제1 단계(S110)에서 상기 산화그래핀은 APS에 의해 표면이 개질될 수 있다. 예를 들면, 상기 APS는 상기 산화그래핀 표면의 하이드록시(-OH)와 반응하여 상기 산화그래핀 표면에 결합될 수 있다.
- [0025] 상기 제2 단계(S120)에 있어서, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA)를 추가하여 반응시킬 수 있다. 상기 MMA는 상기 산화그래핀 표면에 수식된 APS와 반응하여 상기 산화그래핀에 결합될 수 있다.
- [0026] 상기 제3 단계(S130)에 있어서, 상기 불소 단량체는 퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 헥사플루오로프로필렌(TFP), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르(PPVE), 퍼플루오로에틸비닐에테르(PEVE), 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)에서 이루어진 그룹에서 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다. 일 실시예로, 상기 불소 단량체는 FOMA를 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 중합은 약 40 내지 80 °C에서 약 4 내지 8 시간 동안 수행할 수 있다. 일 실시예로, 상기 중합은 약 65 °C에서 6 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0028] 상기 제3 단계(S130)에서 상기 불소 단량체는 중합하여 불소고분자가 형성될 수 있고, 상기 불소 고분자와 상기 제2 표면개질 산화그래핀이 반응하여 결합할 수 있다.
- [0030] 상기 불소화 산화그래핀의 제조방법에 따라 제조된 불소화 산화그래핀은 표면에 불소고분자가 결합할 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 불소화 산화그래핀의 라만 분광법에 의해 측정된 D 밴드 및 G 밴드의 강도비(I_D/I_G)는 약 1.5 내지 2.0일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 불소화 산화그래핀은 불소를 1 내지 5 원자비로 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0034] 도 2는 본 발명의 불소화 산화그래핀의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0035] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법은 상기 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자를 혼합시켜 혼합물을 제조하는 단계(S140); 및 상기 혼합물에 압력을 가하여 소결체를 제조하는 단계(S150);를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 혼합물을 제조하는 단계(S140)에 있어서, 상기 혼합은 상기 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자를 100 : 0.1 내지 3.0의 중량비로 혼합할 수 있다. 일 실시예로, 상기 불소화 산화그래핀 및 불소계 고분자의 중량비는 100 : 0.25 내지 2.5 일 수 있다.
- [0037] 상기 소결체를 제조하는 단계(S150)에 있어서, 상기 압력은 약 5 내지 20 MPa에서 10 분 내지 1 시간 동안 수행할 수 있다. 일 실시예로, 상기 압력은 약 10 MPa에서 30 분 동안 수행할 수 있다.
- [0038] 상기 소결체를 제조하는 단계(S150) 이후에, 상기 소결체를 핫 프레싱(hot pressing)하여 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하는 단계;를 추가 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 핫 프레싱은 약 200 내지 350 °C에서 약 30 분 내지 2 시간 동안 수행할 수 있다. 일 실시예로, 핫 프레싱을 약 270 °C에서 약 60 분 동안 수행할 수 있다.

- [0040] 상기 핫 프레싱을 통해 불소화 산화그래핀 및 고분자의 결합이 향상될 수 있다.
- [0042] 상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 따라 제조된 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재는 기지재로 고분자를 포함할 수 있고, 보강제로 상기 불소화 산화그래핀을 포함할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 있어서, 상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 열전도도는 약 0.55 내지 0.7 W/mK일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0044] 일 실시예에 있어서, 상기 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 전기전도도는 약 11.0 내지 13.5 logΩ일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0046] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0048] <제조예 1>
- [0049] 도 3은 본 발명에 따른 제조예의 제1 표면개질된 산화그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다. 도 3을 참조하여 제1 표면개질된 산화그래핀을 제조하였다.
- [0050] 약 100 cm³ 1구 둥근 플라스크에 산화그래핀 수분산액(water dispersion, 약 10 cm³)과 메탄올 약 10 cm³을 투입하고 30분 동안 초음파 처리한다. 이후 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane, APS, 약 0.1 g)을 첨가하여 약 50 ℃에서 1시간 동안 교반하여 제1 반응 용액을 제조하였다. 상기 제1 반응 용액을 필터를 통해 거르고 필터 위에 남은 잔여물을 수득하였다. 상기 잔여물을 정제수와 메탈올로 여러 번 세척하여 최종적으로 갈색 고체의 제1 표면개질된 산화그래핀을 수득하였다.
- [0051] IR [(KBR): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3400, 1725, 1627, 1400, 1227, 1115, 1035, 695
- [0053] <실시예 1> 불소화 산화그래핀 제조
- [0054] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 불소화 산화그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다. 도 4를 참조하여 불소화 산화그래핀을 제조하였다.
- [0055] 약 100 cm³ 1구 둥근 플라스크에 메탄올 10 cm³를 넣고 상기 제조예 1에서 제조한 제1 표면개질된 산화그래핀을 약 0.1 g 투입한 후, 30분 동안 초음파 처리하고 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA, 약 0.35 g), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol di-methacrylate, EGDMA, 약 0.019 g) 및 2,2-아조비스소부티로니트릴(2,2-azobisisobutyronitrile, AIBN, 약 0.02 g)을 추가 첨가하고 약 65 ℃에서 6 시간 동안 교반하여 제2 반응 용액을 제조하였다. 상기 제2 반응 용액에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate, FOMA, 0.45 g)를 추가한 후 약 65 ℃에서 17 시간 동안 교반하여 반응물을 형성하였다. 원심분리기를 이용하여 상기 반응물을 수득하고 아세톤 및 톨루엔에 침전시키는 과정을 3 회 반복한 뒤, 진공오븐에 넣고 약 12 시간 건조하여, 검정색 고체상인 불소화 산화그래핀을 제조하였다.
- [0056] IR [(KBR): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3400, 1725, 1627, 1400, 1236, 1213, 1155, 1035, 695
- [0058] <실시예 2> 불소화 산화그래핀 제조
- [0059] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2의 불소화 산화그래핀의 제조방법에 대한 모식도이다. 도 5를 참조하여 불소화 산화그래핀을 제조하였다.
- [0060] 약 100 cm³ 1구 둥근 플라스크에 메탄올 10 cm³를 넣고 상기 제조예 1에서 제조한 제1 표면개질된 산화그래핀을

약 0.1 g 투입한 후, 30분 동안 초음파 처리하고 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA, 약 0.55 g)를 추가로 첨가하여 약 65 °C에서 6 시간 동안 교반하여 제3 반응 용액을 제조하였다. 상기 제3 반응 용액에 2,2-아조비스소부티로니트릴(2,2-azobisisobutyronitrile, AIBN, 약 0.02 g) 및 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate, FOMA, 약 0.45 g)를 추가한 후 다시 약 65 °C에서 17 시간 동안 교반하여 반응물을 형성하였다. 원심분리기를 이용하여 상기 반응물을 수득하고 아세톤 및 톨루엔에 침전시키는 과정을 3회 반복한 뒤, 진공오븐에 넣고 약 12 시간 건조하여, 검정색 고체상인 불소화 산화그래핀을 제조하였다.

[0061] IR [(KBR): $\nu_{\max}$, (cm^{-1})] 3400, 1725, 1627, 1580, 1400, 1213, 1155, 1035, 695

[0063] <실시예 3> 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조

[0064] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 3의 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재의 제조방법에 대한 모식도이다. 도 6을 참조하여 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하였다.

[0065] 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 및 상기 실시예 1 에서 제조한 불소화 산화그래핀을 100 : 0.25 중량비가 되도록 계량한 후 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 금속제 몰드(mold)에 넣고 약 10 MPa에서 30 분 동안 압력을 가한 뒤, 약 270 °C에서 60 분 동안 핫 프레스싱(hot pressing)을 수행하여 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하였다.

[0067] <실시예 4> 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조

[0068] 상기 실시예 3에서 상기 PTFE 및 불소화 산화그래핀을 100 : 0.5 중량비가 되도록 계량한 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하였다.

[0070] <실시예 5> 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조

[0071] 상기 실시예 3에서 상기 PTFE 및 불소화 산화그래핀을 100 : 1 중량비가 되도록 계량한 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하였다.

[0073] <실시예 6> 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 제조

[0074] 상기 실시예 3에서 상기 PTFE 및 불소화 산화그래핀을 100 : 2.5 중량비가 되도록 계량한 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재를 제조하였다.

[0076] <비교예 1>

[0077] 상용 산화그래핀(JMC)을 사용하였다.

[0079] <비교예 2>

[0080] 상기 실시예 3에서 상기 불소화 산화그래핀을 사용하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 불소화 고분자 소재를 제조하였다.

[0082] <실험예 1> 불소화 산화그래핀 특성 평가

[0083] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼이다. 도 6에서 실시예 1은 C-N(1400 cm^{-1}), Si-O-Si(1050 cm^{-1}), CF_2 비대칭 신축 진동(1236 cm^{-1}), CF_2 대칭 신축 진동(1155 cm^{-1}), C-O-C (1150 cm^{-1})

¹), CF₃ (1213 cm⁻¹)의 피크(peak)를 가진 것을 확인하였다. 실시예 2는 N-H(1580 cm⁻¹), C-N(1400 cm⁻¹), Si-O-Si(1050 cm⁻¹), CF₂ 대칭 신축 진동(1155 cm⁻¹), C-O-C(1150 cm⁻¹), CF₃(1213 cm⁻¹) 피크를 가진 것을 확인하였다.

[0084] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 라만분광법(raman spectroscopy) 측정 결과 그래프이다. G 밴드는 1600 내지 1700 cm⁻¹의 피크로, 탄소 원자의 평면 내 진동에 의한 피크이다. D 밴드는 1250 내지 1300 cm⁻¹의 피크로, 산화그래핀의 구조적 결함이나 불규칙성에 의한 피크이다. G 밴드 강도(I_G) 및 D 밴드 강도(I_D)의 강도비(I_D/I_G)에 따라 산화그래핀의 구조적 결함 정도를 알 수 있다. 비교예 1, 제조예 1 및 실시예 1의 I_D/I_G는 각각 1.49, 1.69 및 1.83으로 확인하였다. 이를 통해, 실시예 1의 산화그래핀의 표면이 개질된 것을 확인하였다.

[0085] 도 9은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열중량분석 그래프이다. 비교예 1은 약 200 °C에서 산소작용기의 탈리로 인해 중량 감소가 발생하였고, 제조예 1 및 실시예 1은 표면에 결합된 유기물질로 인해 더 낮은 온도에서 중량이 감소하였다. 약 500 °C에서 비교예 1은 약 60 %의 중량 감소를 보였고, 제조예 1은 약 40 %, 실시예 1은 약 50 %의 중량 감소를 보였다.

[0086] 도 10는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 비교예 1은 넓은 시트(sheet) 형상이 관찰되었고, 실시예 1은 표면에 많은 유기 물질이 있는 것을 확인하였다.

[0087] 도 11은 본 발명에 따른 실시예의 전계방사형 투과전자현미경(EDX-TEM) 이미지이다. 표 1은 실시예 1의 에너지 분산 X선 분광기(EDS)결과이다. 표 1 및 도 11을 통해 실시예 1은 산화그래핀 표면에 FOMA가 화학적으로 결합되었음을 확인하였다.

표 1

원소	중량비(%)	원자비(%)
탄소	72.45	79.17
질소	3.20	3.00
산소	15.75	12.92
불소	3.98	2.75
규소	4.61	2.16

[0090] 도 12는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 불소계 용제 내에서의 분산 안정성을 평가한 이미지이다. 불소계 용제(Novec-7500, 3M) 3 cm에 각각 비교예 1, 제조예 1 및 실시예 1을 약 10 mg을 첨가하여 30분간 초음파처리를 하였다. 비교예 1은 상기 불소계 용제에서 분산 직 후에 바로 가라앉았다. 제조예 1은 분산 직 후에는 상기 불소계 용제에 분산되어 있었으나 분산 약 60 분 후에는 완전히 가라앉았다. 실시예 1 및 실시예 2는 분산 약 60 분 후에도 계속 분산성을 유지하였다.

[0092] <실험예 2> 불소화 고분자-산화그래핀 복합 소재 특성 평가

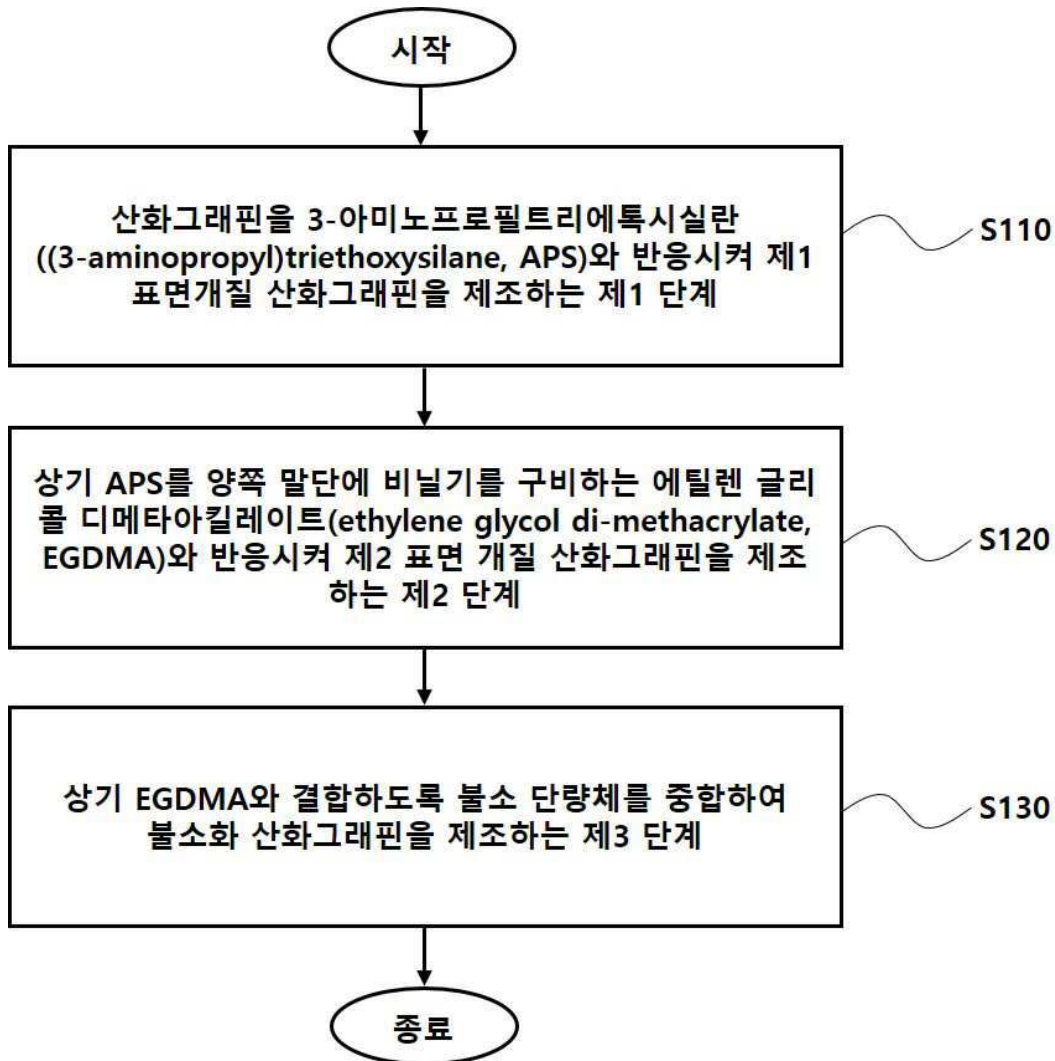
[0093] 도 13은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열전도도 측정 결과이다. 상기 열전도도는 열전도율 측정기(TRIDENT-MTPS, C-THERM, Canada)를 사용하여 측정하였다. 실시예 6은 비교예 2와 비교하여 열전도도가 1.28배 증가하였다.

[0094] 도 14는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전기전도도 측정 결과이다. 상기 전기전도도는 저항 측정기(LORESTA-GP, Mitsubishi, Japan)를 사용하여 측정하였다. 실시예 6은 비교예 2보다 전기전도도가 약 220배 증가하였다.

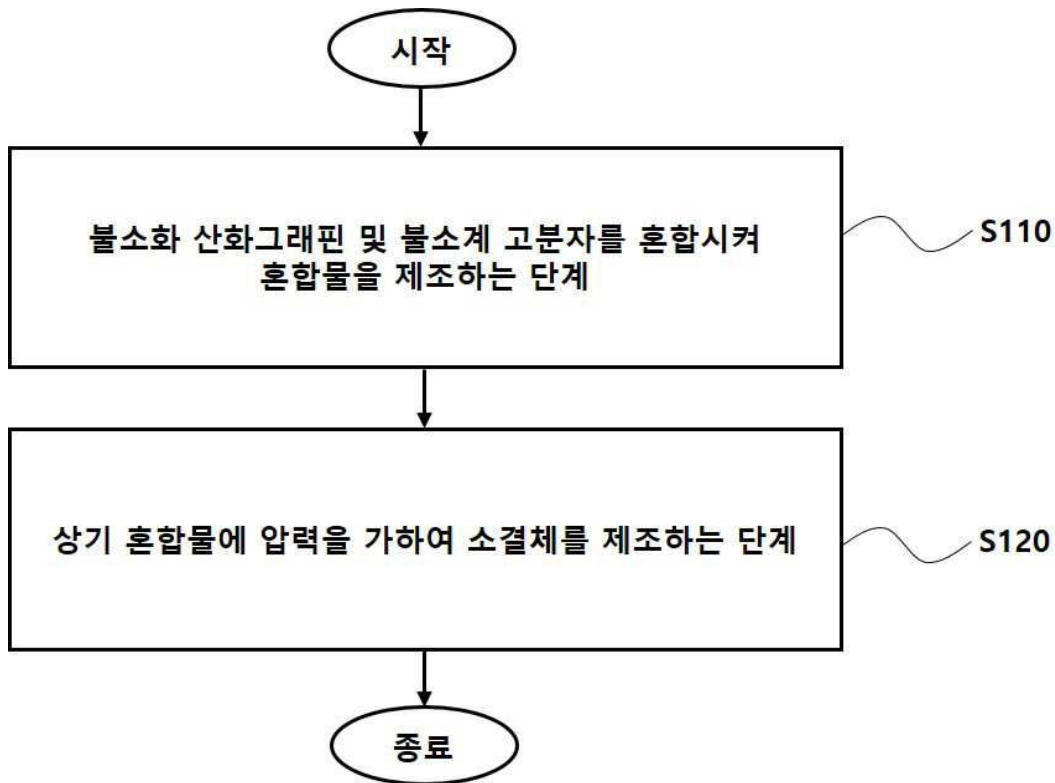
[0096] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

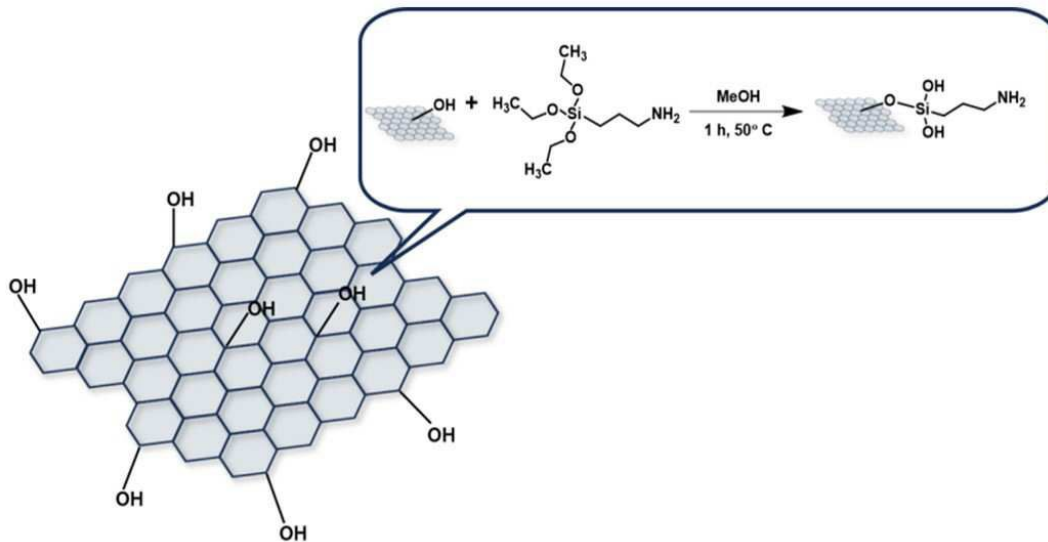
도면1



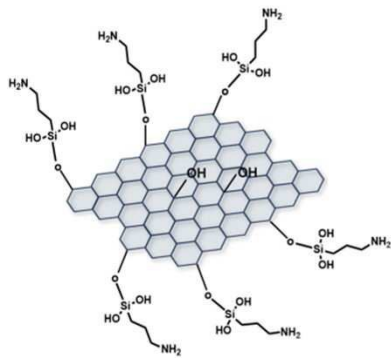
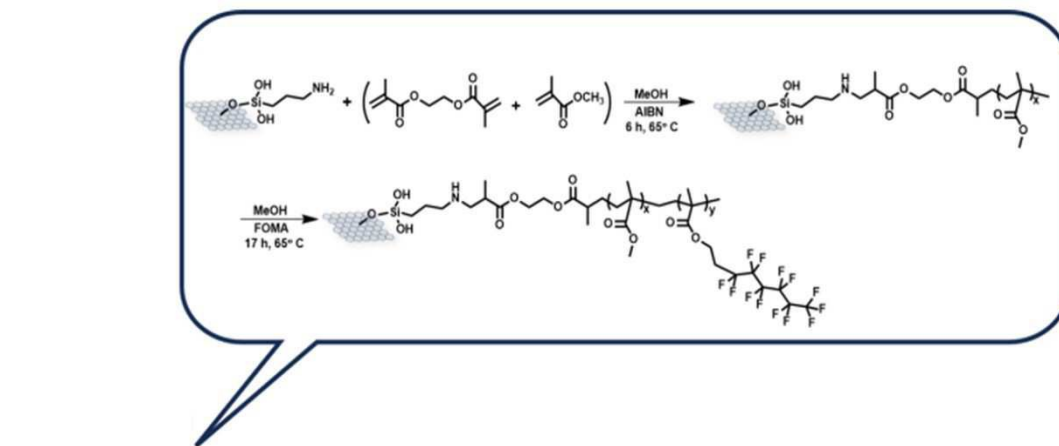
도면2



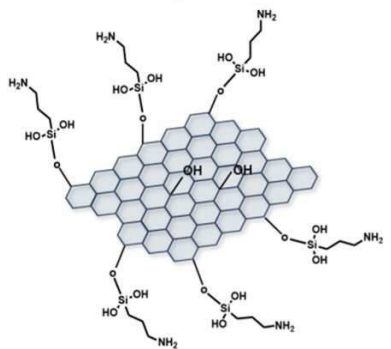
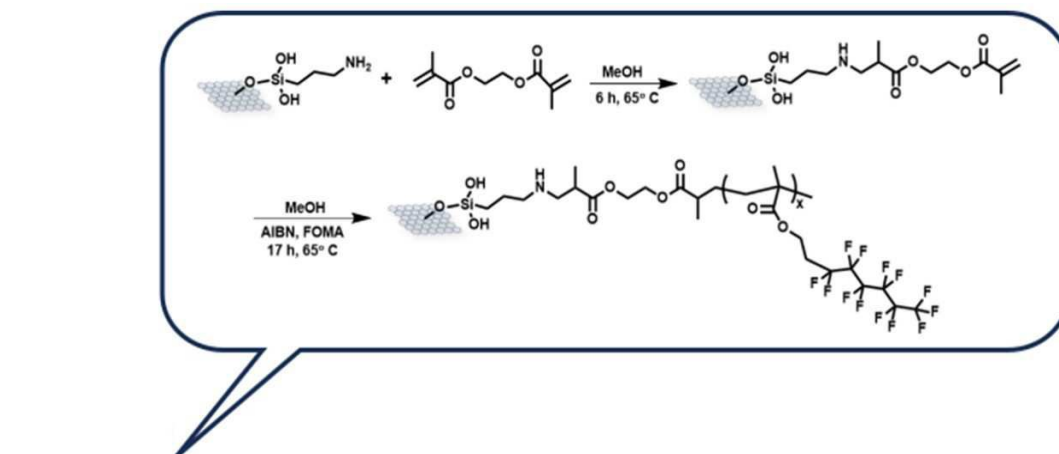
도면3



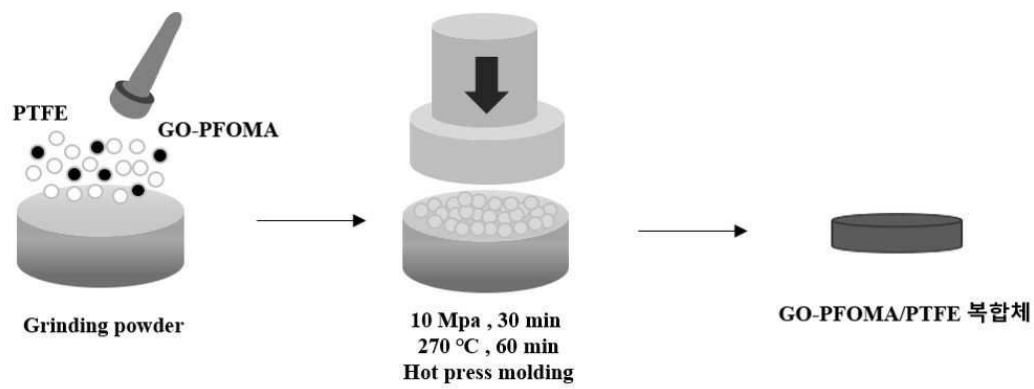
도면4



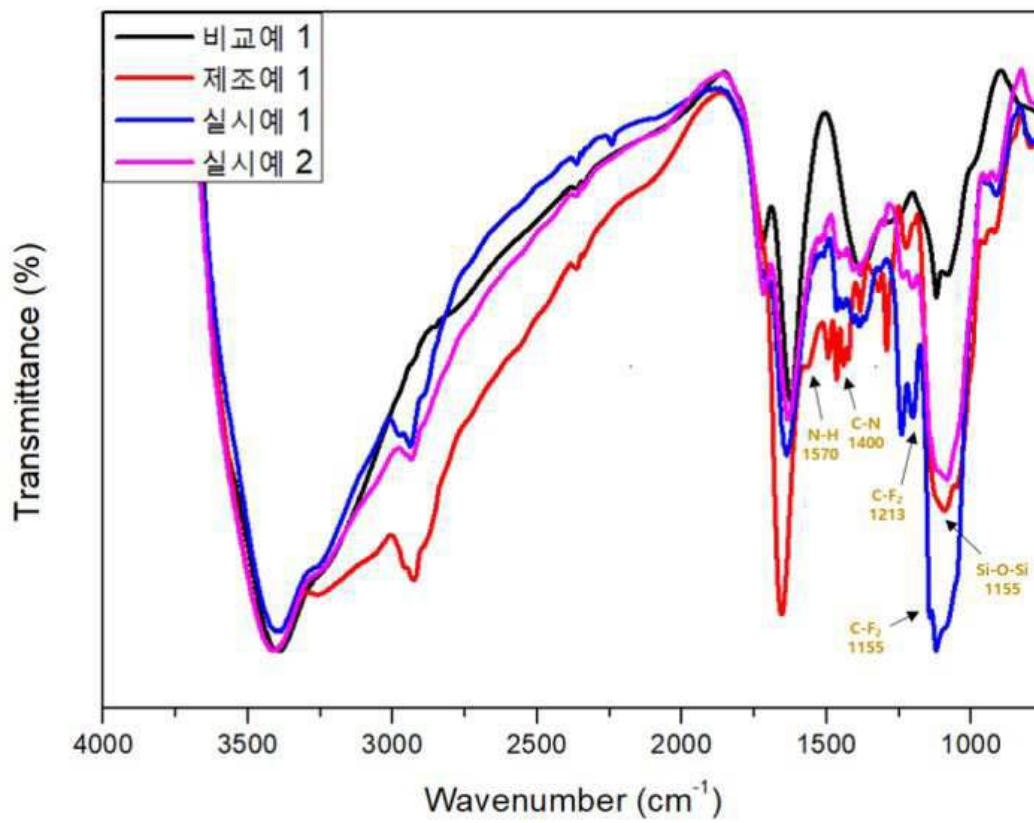
도면5



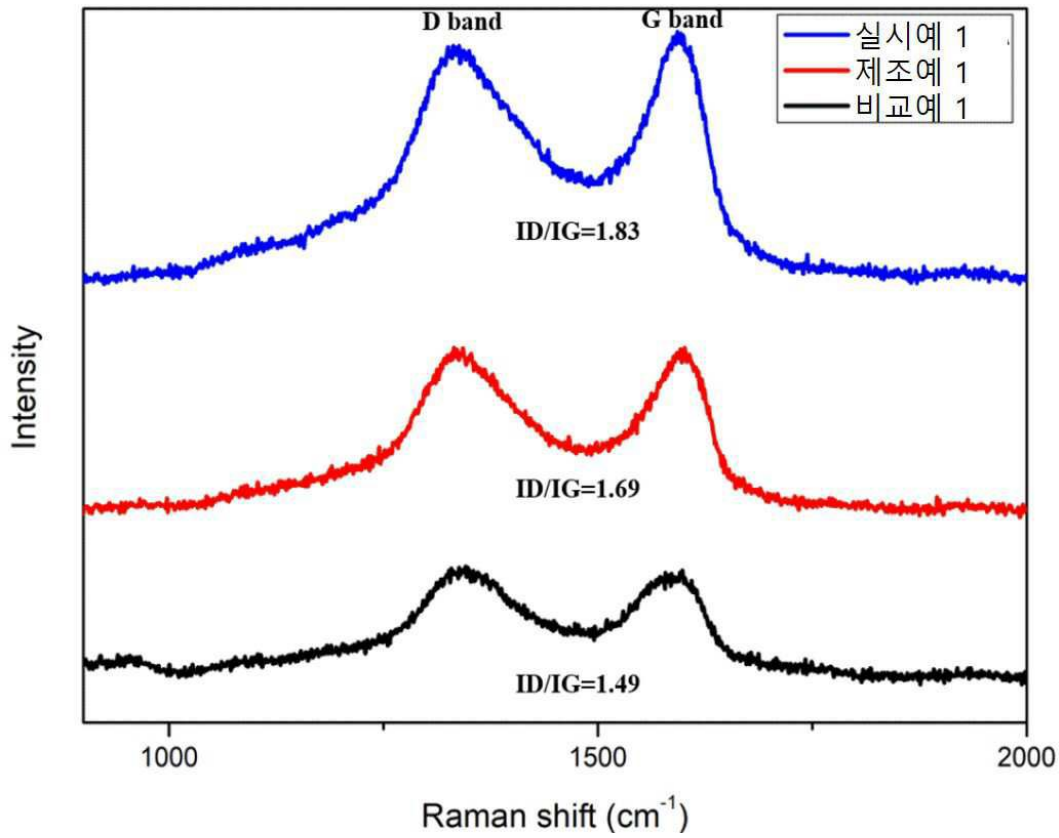
도면6



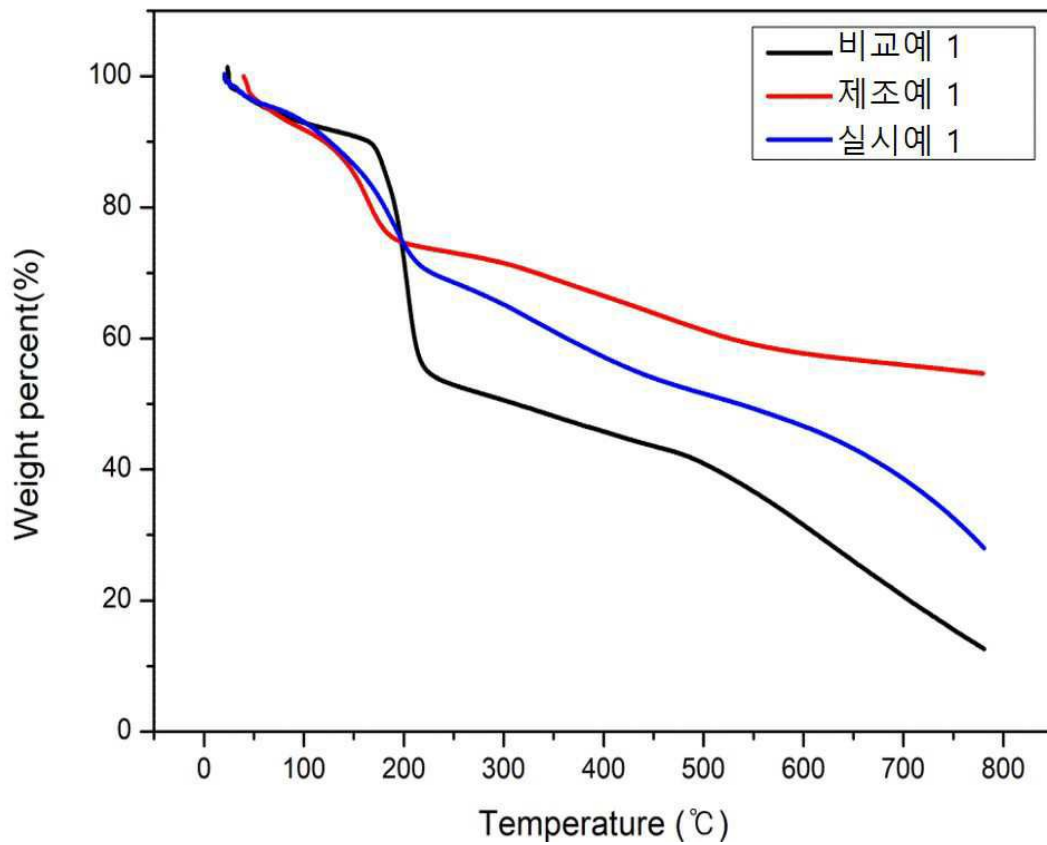
도면7



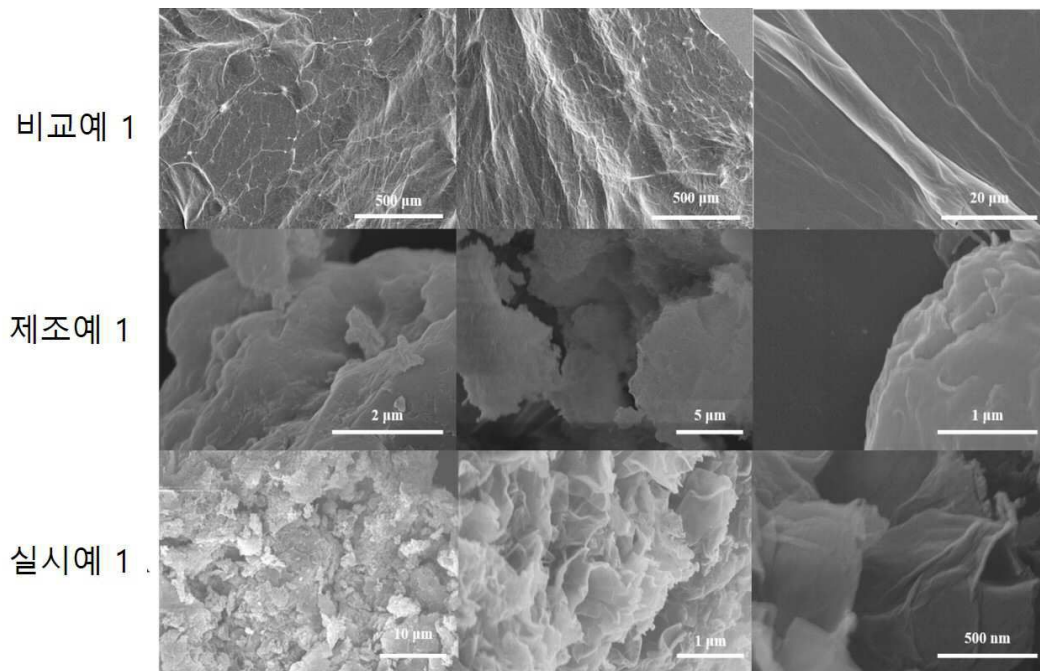
도면8



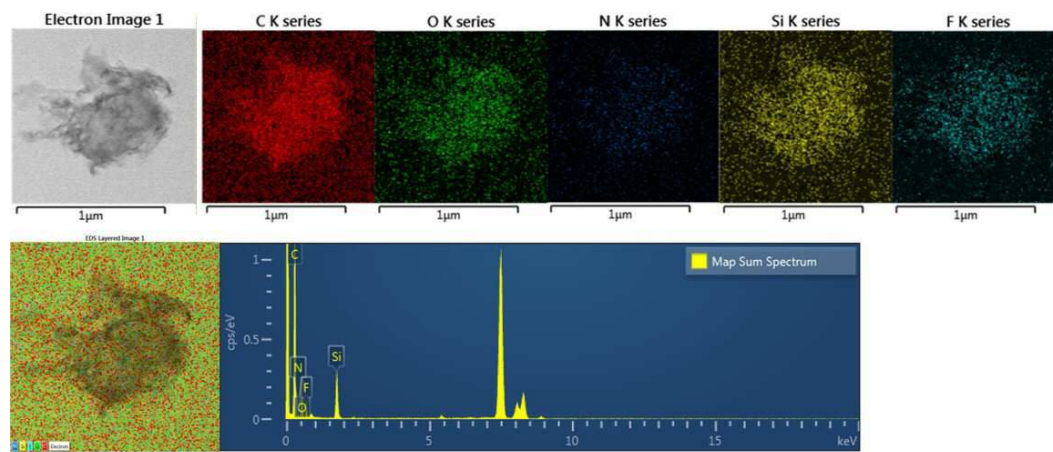
도면9



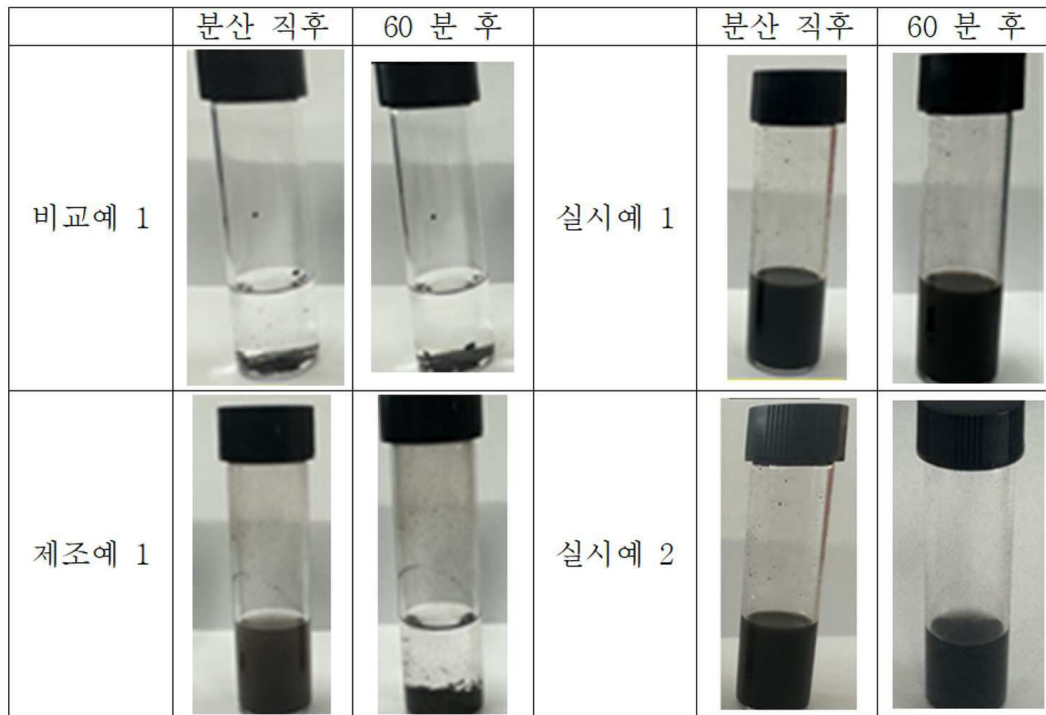
도면10



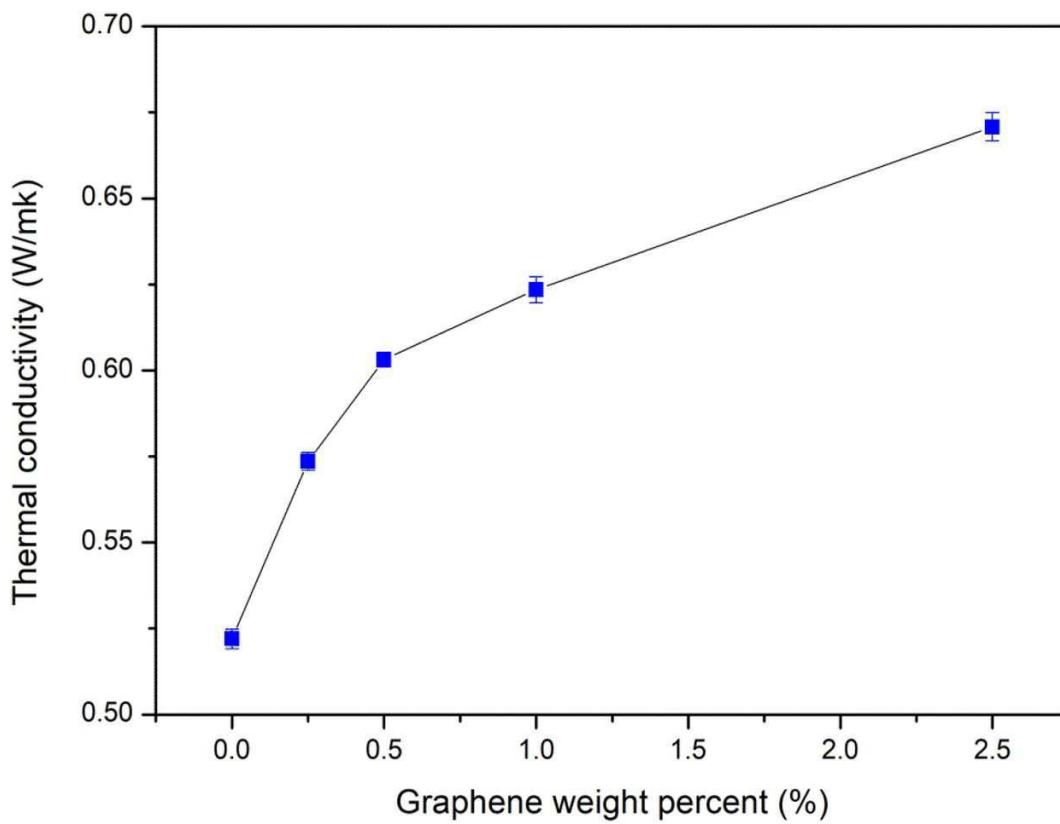
도면11



도면12



도면13



도면14

